

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA COM HABILITAÇÕES EM QUÍMICA  
TECNOLÓGICA E LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**AMANDA ZORZI GUEMBAROSKI  
MILENE KLENK**

**EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES DA MISTURA CO<sub>2</sub> +  
ETANOL**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO 2**

**CURITIBA  
2012**

**AMANDA ZORZI GUEMBAROSKI**

**MILENE KLENK**

**EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES DA MISTURA CO<sub>2</sub> +  
ETANOL**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Graduação em Química com Habilitações em Química Tecnológica e Licenciatura em Química. Do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção dos títulos de Bacharel e Licenciado.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Fernando dos Santos Rossi (LACIT)

Co-orientadores: Prof. Dr. João Batista Floriano (DAQBI) e Prof. Dr. Rigoberto Eleazar Melgarejo Morales (LACIT)

**CURITIBA  
2012**

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por estar sempre presente em nossas vidas.

Aos nossos pais e irmãos, por serem pessoas tão maravilhosas e pelo apoio durante todo o nosso trajeto e vida escolar.

Aos amores que sempre nos incentivaram na realização dos nossos projetos pessoais.

Aos amigos que nos apoiaram durante essa etapa, nos estimulando e compartilhando conosco as alegrias e desafios.

Aos nossos orientadores: Professor Luciano Fernando dos Santos Rossi, Professor João Batista Floriano e Professor Rigoberto Eleazar Melgarejo Morales, agradecemos pela oportunidade, orientação, ensinamentos, paciência, apoio e amizade.

Aos professores Papa Matar Ndiaye e Marcos Lúcio Corazza pela colaboração, esclarecimentos e disposição em sempre ajudar, principalmente com realização da parte experimental deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Cinética e Termodinâmica pela ajuda, apoio e esclarecimentos.

E a todas as pessoas que de uma forma ou de outra, contribuíram à sua maneira na realização e conclusão deste trabalho.

Ao LACIT e DAQBI pela estrutura fornecida e à Petrobrás pelo apoio financeiro.

**“Se você não quer ser esquecido,  
escreva coisas que valham a pena  
serem lidas ou faça coisas que  
valham a pena escrever a respeito.”**

*Benjamin Franklin*

## RESUMO

GUEMBAROSKI, Amanda Zorzi e KLENK, Milene. **Equilíbrio de Fases a Altas Pressões da Mistura CO<sub>2</sub> + Etanol**. 2012. 88 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

A análise de equilíbrio de fases de misturas é de fundamental importância para a realização de estudos futuros com base na prevenção da formação de hidratos. Esta análise permite minimizar os riscos e maximizar a produtividade, quesitos importantes para o Brasil durante a exploração do Pré-Sal. A metodologia utilizada para a determinação da transição de fases do sistema CO<sub>2</sub> + etanol foi baseada no método estático sintético visual, sendo validada comparativamente à dados da literatura. Foram determinadas curvas de transição de fases para o sistema CO<sub>2</sub> supercrítico + etanol. A modelagem termodinâmica foi uma importante ferramenta para a obtenção de dados de fugacidade dos componentes para cada composição do sistema em diferentes temperaturas.

**Palavras-chave:** Equilíbrio de Fases. Dióxido de Carbono. Etanol. Célula de Equilíbrio de Fases. Modelagem Termodinâmica.

## ABSTRACT

GUEMBAROSKI, Amanda Zorzi e KLENK, Milene. **Phase equilibrium at high pressures of CO<sub>2</sub> + Ethanol mixture**. 2012. 88 pages. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

The analysis of phase equilibrium of mixtures is important for future studies based on the prevention of hydrates formation. This approach allows minimize risk and maximize productivity, important questions to Brazil during the pre-salt exploration. The methodology used for determining the phase transition system CO<sub>2</sub> + ethanol was the synthetic static visual method. The results were compared with the literature. It were determined curves of phase transition for system supercritical CO<sub>2</sub> + ethanol. The thermodynamic modeling allowed obtaining data of fugacity for each composition of the system at different temperatures.

**Keywords:** Phase Equilibrium. Carbon Dioxide. Ethanol. Phase Equilibrium Cell. Thermodynamics Modeling.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Diagramas de fases P-T para misturas binárias (ESPINOSA, 2001).....	26
Figura 2: Esquemático do equipamento utilizado.....	44
Figura 3: Imagem do pistão montado e em partes.....	45
Figura 4: Vista geral da unidade .....	47
Figura 5: Detalhe da célula de equilíbrio com destaque para a iluminação do sistema pela janela lateral, linha de alimentação de dióxido de carbono e termopar .....	48
Figura 6: Montagem da Célula de Equilíbrio .....	50
Figura 7: Vista da célula de equilíbrio de fases no início do experimento .....	55
Figura 8: Vista da célula de equilíbrio de fases ao atingir um sistema monofásico .....	56
Figura 9: Vista da célula de equilíbrio de fases no momento da transição líquido – vapor .....	56
Figura 10: Vista da célula de equilíbrio de fases durante a transição líquido-vapor .....	57
Figura 11: Vista da célula de equilíbrio de fases durante a transição vapor-líquido. em (a) observa-se a formação de líquido na parte inferior da célula e em (b) observa-se o turvamento da solução .....	58
Figura 12: Vista da célula de equilíbrio de fases durante a transição fluido - líquido .....	58
Figura 13: Vista da célula de equilíbrio de fases durante a transição fluido – vapor .....	59
Figura 14: Curvas de transição de fase (pressão em função da composição de dióxido de carbono) para diferentes temperaturas.....	59
Figura 15: Curvas da pressão em função da temperatura para diferentes composições de dióxido de carbono.....	60
Figura 16: Comparação entre os dados obtidos por simulação e dados experimentais para 313,3 K .....	61
Figura 17: Comparação entre os dados obtidos por simulação e dados experimentais para 333,0 K .....	61
Figura 18: Comparação entre os dados obtidos por simulação e dados experimentais para 353,3 K .....	62

Figura 19: Comparação das Curvas de Pressão em Função da Fração Mássica para 313,3 K.....	63
Figura 20: Comparação das Curvas de Pressão em Função da Fração Molar para 313,3 K.....	63
Figura 21: Comparação das Curvas de Pressão em Função da Fração Mássica para 323,2 K.....	64
Figura 22: Comparação das Curvas de Pressão em Função da Fração Mássica para 323,2 K.....	64
Figura 23: Comparação das Curvas de Pressão em Função da Fração Molar para 333,0 K.....	65
Figura 24: Comparação das Curvas de Pressão em Função da Fração Molar para 343,1 K.....	65
Figura 25: Comparação das Curvas de Pressão em Função da Fração Molar para 353,3 K.....	66
Figura 26: Comparação das Curvas de Pressão em Função da Fração Molar para 363,5 K.....	66
Figura 27: Curvas simuladas de Fugacidade em relação à fração molar a 304,1 K .....	67
Figura 28: Curvas simuladas de Fugacidade em relação à fração molar a 313,3 K .....	68
Figura 29: Curvas simuladas de Fugacidade em relação à fração molar a 333,0 K .....	68
Figura 30: Curvas simuladas de Fugacidade em relação à fração molar a 353,3 K .....	69
Figura 31: Comparação dos dados de fugacidade com as pressões medidas a 313,3 K.....	70
Figura 32: Comparação dos dados de fugacidade com as pressões medidas a 333,0 K.....	70
Figura 33: Comparação dos dados de fugacidade com as pressões medidas a 353,3 K.....	71
Fluxograma 1: Metodologia do cálculo de fugacidade para substâncias simples.....	53
Fluxograma 2: Cálculo de Fugacidade para misturas binárias .....	54

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados do equilíbrio líquido-vapor da mistura CO <sub>2</sub> -etanol .....	20
Tabela 2. Relações PVT variando os termos u e $\omega$ .....	31
Tabela 3: Exemplos de regras de misturas dependentes da composição para o cálculo dos parâmetros cruzados.....	33
Tabela 4: Parâmetros de Interação binária utilizados para cálculo da fugacidade de misturas.....	54
Tabela 5: Parâmetros utilizados para a simulação de transição de fases pelo Thermolab, sendo T <sub>c</sub> a temperatura crítica, p <sub>c</sub> a pressão crítica, V <sub>c</sub> o volume crítico e $\omega$ o fator acêntrico dos componentes.....	54
Tabela 6: Resultados experimentais para 0,32 de fração molar de dióxido de carbono .....	86
Tabela 7: Resultados experimentais para 0,41 de fração molar de dióxido de carbono .....	86
Tabela 8: Resultados experimentais para 0,51 de fração molar de dióxido de carbono .....	86
Tabela 9: Resultados experimentais para 0,61 de fração molar de dióxido de carbono .....	87
Tabela 10: Resultados experimentais para 0,71 de fração molar de dióxido de carbono .....	87
Tabela 11: Resultados experimentais para 0,81 de fração molar de dióxido de carbono .....	87
Tabela 12: Resultados experimentais para 0,90 de fração molar de dióxido de carbono .....	87
Tabela 13: Resultados experimentais para 0,95 de fração molar de dióxido de carbono .....	88

## LISTA DE SIMBOLOS

$G$	Energia de Gibbs total
$\mu$	Potencial químico
$n$	Quantidade de matéria
$T$	Temperatura
$P$	Pressão
$\bar{S}$	Entropia molar
$\bar{V}$	Volume molar
$\bar{G}$	Energia de Gibbs molar
$n_c$	Número de componentes
$R$	Constante universal dos gases
$f$	Fugacidade
$\phi$	Coefficiente de fugacidade
$x$	Fração molar da fase líquida
$V$	Volume
$Z$	Fator de compressibilidade
$a$	Parâmetro de van der Waals referente as forças de atração molecular
$b$	Parâmetro de van der Waals referente ao volume
$\alpha$	Parâmetro da relação PVT
$u$	Termo da relação PVT
$\omega$	Termo da relação PVT - fator acêntrico
$k$	Parâmetro de interação
$m$	Termo para cálculo dos parâmetros cruzados
$l$	Termo para cálculo dos parâmetros cruzados
$y$	Fração molar da fase vapor
$w$	Fração molar de alimentação flash
$L$	Quantidade de líquido
$F$	Quantidade de vapor
$Q$	Vazão total
$K_{eq}$	Constante de equilíbrio de vaporização
$\gamma$	Coefficiente de atividade
$H$	Entalpia
$\Lambda$	Termo que relaciona a <i>fração molar local</i> a <i>fração molar bulk</i>
$\nu$	Número de subgrupos em uma molécula

$\lambda$	Parâmetro da equação de Wilson
$g$	Energia livre de Gibbs
$\tau$	Parâmetro da Equação de NRTL
$\Omega$	Função dependente da temperatura
$q$	Parâmetro de área superficial
$\theta$	Fração de área
$I$	Termo da equação UNIQUAC
$r$	Parâmetro de volume

### Sobrescritos

$l$	Fase líquida
$v$	Fase vapor
$^0$	No estado de referência (padrão)
A	Referente ao termo “ $a$ ” da regra de mistura
B	Referente ao termo “ $b$ ” da regra de mistura
E	Excesso

### Subscritos

$i, j, k$	Componentes
$c$	Propriedades no estado crítico

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
1.1	DELIMITAÇÃO DO TEMA .....	14
1.2	PROBLEMAS .....	14
1.3	JUSTIFICATIVAS .....	15
1.4	OBJETIVOS.....	15
1.4.1	Objetivo Geral.....	15
1.4.2	Objetivos Específicos.....	16
1.5	ESTRUTURA DO TRABALHO .....	16
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>17</b>
2.1	ESTADO DA ARTE.....	17
2.2	MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA A OBTENÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR A ALTAS PRESSÕES .....	22
2.2.1	Métodos Sintéticos .....	23
2.2.1.1	<i>Métodos visuais</i> .....	23
2.2.2	Análise do Comportamento PVT .....	24
2.3	EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES .....	24
2.3.1	Diagrama de Fases .....	25
2.3.2	Condições de Equilíbrio de Fases .....	26
2.3.3	Cálculo do Coeficiente de Fugacidade .....	28
2.3.3.1	<i>Relações PVT para substâncias puras</i> .....	29
2.3.3.2	<i>Equilíbrio de fases em sistemas multicomponentes</i> " .....	32
2.3.3.2.1	Cálculo do Fator de Compressibilidade.....	32
2.3.3.2.2	Regra de Mistura de van der Waals .....	32
2.3.3.2.3	Modificações da Regra de Mistura de van der Waals .....	33
2.3.3.2.4	Cálculo da Constante de Equilíbrio .....	34
2.3.3.2.5	Cálculo das Composições de Equilíbrio – Cálculo Flash .....	34
2.3.3.2.6	Modelagem termodinâmica para o cálculo de atividade.....	36
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>43</b>
3.1	MATERIAIS .....	43
3.2	MEDIDAS DOS DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES .....	43
3.2.1	Método Visual .....	43
3.2.2	Aparato Experimental .....	44

3.2.2.1	Montagem do Módulo.....	48
3.2.3	Procedimento Experimental.....	49
3.2.3.1	Considerações sobre a metodologia .....	52
3.3	MÉTODO DE ANÁLISE DE DADOS .....	53
3.3.1	Substâncias Puras.....	53
3.3.2	Misturas .....	53
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>55</b>
4.1	MEDIDAS EXPERIMENTAIS .....	55
4.1.1	Validação do Experimento.....	62
4.2	FUGACIDADE .....	67
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>72</b>
<b>6</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>73</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>74</b>
<b>8</b>	<b>ANEXO A .....</b>	<b>79</b>
<b>9</b>	<b>ANEXO B .....</b>	<b>80</b>
<b>10</b>	<b>ANEXO C .....</b>	<b>86</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA

O setor de energia demanda um constante aperfeiçoamento tecnológico devido às inovações do setor. Apesar da grande relevância das diversas fontes alternativas de energia, o petróleo ainda corresponde ao maior percentual de utilização da matriz energética nacional, correspondendo a 38% (EIP GERADORES, 2012).

Neste cenário, o Brasil está com novas perspectivas posteriormente às descobertas de novos campos petrolíferos, necessitando de exploração em campos complexos, como por exemplo: lâminas de água profundas e ultraprofundas e reservatórios cobertos por zonas de sal.

As operações em lâminas de água cada vez mais profundas geram uma série de complicações operacionais que podem comprometer a eficiência da exploração. Dentre essas dificuldades, a deposição orgânica, de n-parafinas e de compostos de asfalto, a formação de hidratos e a deposição de incrustantes tem se revelado como de fundamental importância para a pesquisa industrial e acadêmica (ANDRADE, 2009).

Na etapa de perfuração, utilizam-se fluidos compostos por grandes quantidades de água que ao interagirem com gases de baixa massa molecular, associados a condições adequadas de temperatura e de pressão, ocasionam a formação de cristais de hidratos.

## 1.2 PROBLEMAS

Hidratos são compostos sólidos que se formam em ambiente aquoso quando gases de baixa massa molecular provenientes de uma fase de hidrocarbonetos entram em contato com a água (contida nos fluidos de perfuração) sob condições de alta pressão e baixa temperatura.

A formação de hidratos ocorre quando a água conforma-se de modo a formar um retículo cristalino, através de pontes de hidrogênio, estabilizado a partir do englobamento de uma molécula, geralmente gasosa (BAPTISTA, 2007).

As conseqüências relativas à formação dos hidratos são a perda de produtividade, o maior consumo energético, os danos causados em equipamentos e o comprometimento da segurança das atividades.

### 1.3 JUSTIFICATIVAS

O Laboratório de Ciências Térmicas - LACIT- da UTFPR desenvolve projetos de pesquisa e desenvolvimento tecnológico na área de perfuração e produção de petróleo em águas profundas e ultraprofundas, em conjunto com o CENPES (Centro de Pesquisa da Petrobrás).

O problema da formação de hidratos na extração de petróleo e em linhas de transporte de petróleo é um tema inserido nesse contexto, e através de conhecimentos sobre esse fenômeno, buscam-se metodologias que o minimizem.

Uma das formas de se prever a formação dos hidratos é através das constantes de equilíbrio líquido-vapor. Essa forma utiliza equações que correlacionam principalmente pressão, temperatura e volume, mas também funções secundárias como fugacidade – no caso de misturas gasosas – ou atividade – no caso de misturas líquidas. Pode-se também obter os dados pelo método experimental, utilizando-se de um modelo de equilíbrio de fases a altas pressões.

Um modelo que simula as condições para a formação de hidratos foi desenvolvido por Rossi (1990), que obteve resultados precisos e satisfatórios ao serem comparados com dados da literatura.

Antes de se trabalhar com um equilíbrio de formação e dissociação de hidratos de forma experimental faz-se necessário um estudo inicial sobre equilíbrios de fases a altas pressões e sobre o procedimento de utilização do módulo a altas pressões.

Por isso, este trabalho visa obter dados experimentais de equilíbrio de fases mais simples e conhecidos, com ênfase no aprendizado sobre a utilização do equipamento e na obtenção de dados.

### 1.4 OBJETIVOS

#### 1.4.1 Objetivo Geral

O presente trabalho objetiva a instalação de um módulo de equilíbrio de fases, aprendizagem e treinamento quanto ao procedimento e metodologia para a medida de parâmetros termofísicos, obtenção de dados experimentais de equilíbrio de fases e construção do diagrama de fases da mistura CO<sub>2</sub>-etanol.

### 1.4.2 Objetivos Específicos

1º Através de uma metodologia baseada na aquisição de dados de uma célula de Equilíbrio de Fases, pretende-se determinar os parâmetros termofísicos, como a temperatura, a pressão e o volume.

2º Os parâmetros termofísicos medidos serão correlacionados a fim de se obter os dados de fugacidade e atividade para a mistura CO<sub>2</sub>-etanol.

3º Obter diagramas de fases de pressão em função da composição molar para diferentes temperaturas e diagramas de pressão em função da temperatura para a mistura CO<sub>2</sub>-etanol.

4º Comparar resultados já validados da literatura com os dados obtidos experimentalmente a fim de confirmar a confiabilidade dos dados

### 1.5 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está estruturado da seguinte forma:

No capítulo 1 apresenta-se a delimitação do tema, a apresentação da contextualização e problemas, as justificativas, os objetivos e a estrutura do trabalho.

No capítulo 2 é apresentado o estado da arte, onde podem ser obtidas informações atualizadas da literatura sobre estudos de equilíbrio de fases para o sistema de interesse. Também a Revisão Bibliográfica, onde se descreve minuciosamente a teoria de equilíbrio de fases e os cálculos para tal.

No capítulo 3 estão apresentados os equipamentos utilizados e materiais, bem como a metodologia de aquisição de dados experimentais no módulo de equilíbrio de fases, sua análise e obtenção de dados termodinâmicos a partir de modelagem além de relatar a experiência da instalação e realização do procedimento para a obtenção dos dados de transição de fases.

O capítulo 4 apresenta os resultados experimentais obtidos e as modelagens para o cálculo indireto de fugacidade, bem como a validação do procedimento experimental através de comparação com dados da literatura.

Por fim, o capítulo 5 apresenta as conclusões obtidas ao longo deste trabalho.

O capítulo 6 apresenta sugestões para trabalhos futuros.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ESTADO DA ARTE

Os dados de equilíbrio de fases a alta pressão são utilizados em um grande número de processos industriais, e dentre eles na simulação de reservatórios de petróleo. Informações experimentais sobre dados de equilíbrio são de grande importância, para a implementação de modelos termodinâmicos que possam ser usados para calcular o comportamento das fases de uma mistura (CHRISTOV e DOHRN, 2002).

A correlação entre o equilíbrio de fases e a termodinâmica foi estabelecida a mais de um século por J. W. Gibbs (PRAUSNITZ, LICHTENTHALER e AZEVEDO, 1999). No campo experimental, dados de equilíbrio de fases vêm sendo obtidos, de forma a fornecer maiores informações sobre esse fenômeno, melhorando, com isso, a capacidade de representação dos processos.

De acordo com Yan *et al.* (1991, apud NASCIMENTO, 2005, p. 19) a obtenção desses dados pode ser feita em células de equilíbrio, e as aplicações práticas dos resultados experimentais podem ser feitas de três maneiras:

- Uso direto para a modelagem matemática e cálculos de projeto de processos;
- Uso para montar modelos teóricos para prever e calcular propriedades de interesse;
- Os dados podem ser usados para desenvolver e/ ou melhorar métodos já desenvolvidos, e assim, alcançar uma maior eficiência.

Existem frequentes estudos de equilíbrio de fases a alta pressão devido à sua ampla aplicação em processos industriais. Para o projeto e a otimização de processos químicos de alta pressão e operações de separação, as informações de equilíbrio de fases e solubilidades a alta pressão são essenciais. Na simulação de reservatórios de petróleo, recuperação avançada de petróleo, na captura de carbono e armazenagem, no transporte e armazenamento de gás natural de refrigeração, nos ciclos da bomba de calor e no estudo de processos geológicos são outros exemplos que necessitam destes dados. O interesse em aplicações novas e antigas de fluidos supercríticos como a extração, a formação de partículas de impregnação, e tingimento, limpeza, a reação, a cromatografia de moldagem por injeção e extrusão, e fabricação de chips eletrônicos, bem como o interesse em líquidos iônicos e

solventes "verdes", levou a um aumento no número de publicações sobre equilíbrios de fase a alta pressão (DOHRN, PEPER e FONSECA, 2010).

Medições de equilíbrio líquido-vapor a alta pressão para sistemas dióxido de carbono e álcool são importantes na extração supercrítica de compostos termicamente lábeis, desidratação de álcoois utilizando dióxido de carbono supercrítico, e extração de produtos naturais utilizando solventes perto do ponto crítico (CHRISTOV e DOHRN, 2002). Os álcoois de baixa massa molecular estão entre os mais importantes compostos em processos de separação. Eles são usados para controlar a polaridade de um solvente fluido supercrítico (SFC) em aplicações de extração e são também usados como modificadores SFC para cromatografia. O dióxido de carbono tem mostrado ser o mais importante fluido supercrítico para esses processos, porque é mais barato, não tóxico, não inflamável, e tem uma baixa temperatura crítica, de 304,25 K (SECUIANU *et al.*, 2008).

Encontram-se na literatura dados experimentais para o equilíbrio de fases entre CO<sub>2</sub> e etanol em diversas temperaturas. Por este motivo este equilíbrio é muitas vezes utilizado como base para testes preliminares, validação de experimentos e modelos teórico-computacionais, conforme descrito a seguir:

A mistura etanol – dióxido de carbono (50% em massa), à 25 °C, foi utilizada por Mehl *et al.* (2000) para a validação de testes experimentais por se tratar de um sistema de fácil identificação visual da transição de fases líquido-vapor e por apresentar dados na literatura. Nesse trabalho foi comparado o método acústico e o visual. Já Polishuk *et al.* (2001) utilizaram a mistura etanol-CO<sub>2</sub> para validação de modelos teóricos de abordagem semi-preditiva (SPA) através do método quantitativo para diagrama de fase global e por equações de estado. Os resultados obtidos foram comparados com dados experimentais do equilíbrio líquido-vapor CO<sub>2</sub>-etanol. Houndonougbo *et al.* (2006) realizaram simulações moleculares da mistura utilizando o método de distribuição isobárica-isotérmica (NPT). Kwak *et al.* (2006) utilizaram os modelos Wong-Sandler (WS) e Huron - Vidal modificado com energia de Gibbs de primeira ordem (MHV1) para prever o equilíbrio da mistura de 291 a 313 K. Dong *et al.* (2010) utilizaram a mistura CO<sub>2</sub>-etanol para construir diagramas de fase através do modelo estatístico SAFT, comparando seus resultados com dados experimentais. Por fim, Abedini *et al.* (2011) utilizaram o método de redes neurais artificiais (ANN) para estimar o equilíbrio líquido-vapor do CO<sub>2</sub>-etanol, além de CO<sub>2</sub> com outros álcoois.

Na literatura encontram-se também trabalhos experimentais da mistura CO<sub>2</sub> e etanol, como Suzuki *et al.* (1990), que determinaram pelo método analítico através de isothermas de equilíbrio líquido-vapor para as temperaturas de 313,4 e 333,4 K e pressões de até 6,094 MPa. Já Suzuki *et al.* (1991) utilizaram um aparelho de fluxo para a extração de fluido supercrítico para mensurar a solubilidade do etanol em CO<sub>2</sub> supercrítico em 313 K e 333 K até 11 MPa. Jennings *et al.* (1991) com um aparelho de fluxo de alta pressão analisaram a mistura a 314,5, 325,2, 337,2 K e pressões de 4,633 a 11,776 MPa. Yoon *et al.* (1993) relacionaram os dados experimentais - à 313,2 K e de 6,0 a 81,5 bar - com a Equação de estado de Patel-Teja e a regra de mistura de Wilson. Day *et al.* (1996) utilizaram a mistura dióxido de carbono e etanol para analisar uma nova técnica de medição de densidade em equilíbrios líquido-vapor a pressões acima de 14,39 MPa nas temperaturas de 291,15, 298,17, 303,12, 308,11 e 313,14 K. Enquanto Chiehming *et al.* (1997) determinaram densidades e diagramas Pxy para o equilíbrio citado nas temperaturas de 291, 298, 303, 308, 313 K e pressões de até 8 MPa. Os dados foram correlacionados com as equações de estado de Patel-Teja e de Peng-Robinson e a regra de mistura de van der Waals. Cruz e Galicia-Luna (1999) analisaram o equilíbrio líquido-vapor do CO<sub>2</sub>+ etanol através do método estático-analítico, nas temperaturas de 322,75 K, 333,53 K e 391,96 K e pressões de 9,21 MPa a 13,33 MPa. Os dados experimentais foram representados utilizando as equações de estado de Patel-Teja e de Wong-Sandler modificada. Yeo *et al.* (2000) utilizaram uma célula de equilíbrio de volume variável para mensurar propriedades críticas do CO<sub>2</sub> com alcoóis (entre eles o etanol) com fração molar de 0,976 a 0,637 de CO<sub>2</sub> a 450 K e 175 bar. As análises feitas por Joung *et al.* (2001) para o equilíbrio CO<sub>2</sub>+etanol ocorreram entre 313,15 - 345,15 K e até 6,92 MPa, através de um aparato com circulação; os dados foram correlacionados com as equações de estado de Peng-Robinson e da Multi-fluída Rede Líquida Não-aleatória de Ligação de Hidrogênio (MF-NLF-HB). Tsivintzelis *et al.* (2004) analisaram experimentalmente as composições e as densidades das fases líquida e vapor da mistura em 313,2 e 328,2 K com pressões de até 9 MPa. O modelo QCHB(quasi-chemical hydrogen bounding) foi utilizado para correlacionar os dados experimentais. Stievano e Elvassore (2005) utilizaram um método sintético, com recirculação da fase líquida através de um densímetro de alta pressão e de uma bomba centrífuga com orientação magnética e as composições das fases foram avaliadas pelo método

gravimétrico externo. A mistura foi analisada nas temperaturas de 291,15, 303,15, 313,15 e 323,15 K com pressões de até 18 MPa e os dados experimentais foram correlacionados por Peng-Robinson e pela equação de estado SAFT. Kodama e Kato (2005) realizaram análises de composição de fase e densidade saturada do equilíbrio em questão a 291,15 K até uma pressão de 20 MPa correlacionando os dados experimentais com a equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK). Secuianu *et al.* (2008) utilizaram um método estático-analítico a fim de obter dados para o equilíbrio líquido-vapor dióxido de carbono e etanol a 293,15, 303,15, 313,15, 333,15 e 353,15 K e pressões entre 5,2 e 110,8 bar. Também há estudo dessa mistura através de uma câmara opticamente acessível para determinar simultaneamente a fração molar e o estado de fase para CO<sub>2</sub>-etanol através de Raman; a injeção de etanol líquido pulsado foi a 35 MPa e o CO<sub>2</sub> em 12.5 MPa à 313 K (BRAEUER *et al.*, 2007).

A tabela 1 apresenta a revisão da literatura detalhada para faixas de temperatura e pressão de interesse:

**Tabela 1:** Dados do equilíbrio líquido-vapor da mistura CO<sub>2</sub>-etanol

(continua)

<b>T (K)</b>	<b>P (bar)</b>	<b>Referência</b>
283,30	11,4-41,1	Hirohama <i>et al.</i> (1993)
288,38	8,6-46,7	Hirohama <i>et al.</i> (1993)
291,15	11,6-43,6	Day <i>et al.</i> (1996), Chiehminget. <i>al.</i> (1997) e Chiehminget. <i>al.</i> (1998)
291,15	20,94-54	Kodama e Kato (2005)
291,15	33,0-47,3	Stievano e Elvassore (2005)
291,15	24,5-55,3	Chiu <i>et al.</i> (2008)
292,30	16,3-50,8	Hirohama <i>et al.</i> (1993)
293,15	6,8-52,7	Secuianu <i>et al.</i> (2008)
298	27,9-56,4	Mehl <i>et al.</i> (2000)
298,15	15,5-59	Kordikowski (1995)
298,15	61,81	Yeo <i>et al.</i> (2000)
298,17	11,6-58,2	Day <i>et al.</i> (1996)
298,17	11,6-58,2	Chiehminget. <i>al.</i> (1997)
298,17	11,6-58,2	Chiehminget. <i>al.</i> (1998)
303,12	11,6 - 64,8	Day <i>et al.</i> (1996)
303,12	11,6 - 64,8	Chiehminget. <i>al.</i> (1997)
303,12	11,6 - 64,8	Chiehminget. <i>al.</i> (1998)
303,15	66,78-67,46	Yeo <i>et al.</i> (2000)
303,15	36,0-56,3	Stievano e Elvassore (2005)
303,15	9,1-65,2	Secuianu <i>et al.</i> (2008)
304,20	33,13 - 73,26	Feng <i>et al.</i> (1988)
304,20	37,5 - 72,2	Takishima <i>et al.</i> (1986)
308,11	15,7-71,7	Day <i>et al.</i> (1996)
308,11	15,7-71,7	Chiehminget. <i>al.</i> (1997)
308,11	15,7-71,7	Chiehminget. <i>al.</i> (1998)

Tabela 1: Dados do equilíbrio líquido-vapor da mistura CO<sub>2</sub>-etanol

(continua)

T (K)	P (bar)	Referência
308,15	15,52-77,94	Tanaka e Kato (1995)
308,20	71,2-76,6	Takishima <i>et. al.</i> (1986)
308,20	58,3-71,4	Hirohama <i>et. al.</i> (1993)
308,60	33,13-72,65	Feng <i>et. al.</i> (1988)
310,58	77,73	Yeo <i>et. al.</i> (2000)
312,82	16,64-81,54	Galícia-Luna <i>et. al.</i> (2000)
313,14	9,1-79,2	Day <i>et. al.</i> (1996), Chiehminget. <i>al.</i> (1997) e Chiehminget. <i>al.</i> (1998)
313,15	4,76-74,68	Galícia-Luna <i>et. al.</i> (2000)
313,15	78,42-81,18	Yeo <i>et. al.</i> (2000)
313,15	5,3-71,8	Secuianu <i>et. al.</i> (2004) e Secuianu <i>et. al.</i> (2008)
313,15	7,8-38,5	Stievano e Elvassore (2005)
313,20	34,04-79,64	Feng <i>et. al.</i> (1988)
313,20	6,0-81,5	Yoon <i>et. al.</i> (1993)
313,20	63,5-80,3	Lim <i>et. al.</i> (1995) e Cho <i>et. al.</i> (1991)
313,20	16-78,2	Tsivintzelis <i>et. al.</i> (2004)
313,2	13,1-76,8	Knezet. <i>al.</i> (2008)
313,40	5,7-81,6	Joung <i>et. al.</i> (2001)
313,40	5,14-79,06	Suzuki <i>et. al.</i> (1990)
313,46	17,37-80,3	Nagahama <i>et. al.</i> (1988)
313,7	13,3-81,4	Suzuki <i>et. al.</i> (1991)
314,20	55,4-79,0	Bae <i>et. al.</i> (2004)
314,45	70,68-82,99	Gonzalez <i>et. al.</i> (2002)
314,50	55,5-78,94	Jennings <i>et. al.</i> (1991)
318,24	86,35	Yeo <i>et. al.</i> (2000)
322,50	5,7-92,1	Joung <i>et. al.</i> (2001)
323,1	29,4-91,7	Yao <i>et. al.</i> (1988)
323,15	50,3-82	Chen <i>et. al.</i> (2000)
323,15	92,55-93,38	Yeo <i>et. al.</i> (2000)
323,15	10,6-40,2	Stievano e Elvassore (2005)
323,20	50,3-92,4	Lim <i>et. al.</i> (1995)
323,20	53,0-92,4	Cho <i>et. al.</i> (1991)
323,40	43,98-73,16	Feng <i>et. al.</i> (1988)
323,50	42,92-58,61	Elbaccouch <i>et. al.</i> (2000)
325,10	62,74-93,49	Jennings <i>et. al.</i> (1991)
325,18	69,23-90,55	Elbaccouch <i>et. al.</i> (2000)
328,20	16,5-94,2	Tsivintzelis <i>et. al.</i> (2004)
328,36	100,89	Yeo <i>et. al.</i> (2000)
333,15	104,95-107,64	Yeo <i>et. al.</i> (2000)
333,15	60,0-105,0	Zhu <i>et. al.</i> (2002) e Tianet. <i>al.</i> (2001)
333,15	9,5-107,0	Secuianu, <i>et. al.</i> (2008)
333,20	82,0-105,3	Lim <i>et. al.</i> (1995) e Cho <i>et. al.</i> (1991)
333,2	78,2-106,3	Wu <i>et. al.</i> (2006)
333,2	15,3-106,6	Knezet. <i>al.</i> (2008)
333,27	5,33-107,1	Nagahama <i>et. al.</i> (1988)
333,39	7,29-53,51	Elbaccouch <i>et. al.</i> (2000)
333,40	6,6-106,4	Joung <i>et. al.</i> (2001)
333,40	5,44-106,54	Suzuki <i>et. al.</i> (1990)
333,53	17,4-107,5	Cruz e Galícia-Luna (2000)
333,6	11,0-102,0	Suzuki <i>et. al.</i> (1991)
333,75	30,69-107,6	Galícia-Luna <i>et. al.</i> (2000)
333,82	9,31-108,78	Galícia-Luna <i>et. al.</i> (2000)
337,20	61,29-108,45	Jennings <i>et. al.</i> (1991)

**Tabela 1:** Dados do equilíbrio líquido-vapor da mistura CO<sub>2</sub>-etanol  
(conclusão)

<b>T (K)</b>	<b>P (bar)</b>	<b>Referência</b>
338,80	6,1–113,1	Joung <i>et. al.</i> (2001)
343,15	119,49-119,84	Yeo <i>et. al.</i> (2000)
343,20	90–118	Lim <i>et. al.</i> (1995)
343,2	70,0-119,1	Wu <i>et. al.</i> (2006)
348,40	15,15–124,6	Galícia-Luna <i>et. al.</i> (2000)
350,62	128,04	Yeo <i>et. al.</i> (2000)
353,15	130,59	Yeo <i>et. al.</i> (2000)
353,15	55,0–130,0	Zhu <i>et. al.</i> (2002) e Tianet. <i>al.</i> (2001)
353,15	5,2-110,8	Secuianu <i>et. al.</i> (2008)
353,2	77,1-128,2	Wu <i>et. al.</i> (2006)
353,2	34,6-139,0	Knezet. <i>al.</i> (2008)
363,15	137,34-138,31	Yeo <i>et. al.</i> (2000)
363,2	83,7-136,6	Wu <i>et. al.</i> (2006)
373,00	21,76–143,45	Galícia-Luna <i>et. al.</i> (2000)
373,15	70–150	Pfohl <i>et. al.</i> (1999)
373,15	144,03	Yeo <i>et. al.</i> (2000)
376,15	146,78	Yeo <i>et. al.</i> (2000)
377,17	146,30	Yeo <i>et. al.</i> (2000)
378,16	145,89	Yeo <i>et. al.</i> (2000)
383,2	93,9-144,5	Wu <i>et. al.</i> (2006)
390,15	150,99	Yeo <i>et. al.</i> (2000)
391,96	13,2–146,2	Cruz e Galícia-Luna (2000)
392,15	151,19	Yeo <i>et. al.</i> (2000)
393,08	151,54	Yeo <i>et. al.</i> (2000)
393,15	148,16	Yeo <i>et. al.</i> (2000)
393,2	70,5-148,2	Wu <i>et. al.</i> (2006)
395,15	151,74	Yeo <i>et. al.</i> (2000)
403,2	74,1-149,1	Wu <i>et. al.</i> (2006)
409,15	151,74	Yeo <i>et. al.</i> (2000)
410,32	151,67	Yeo <i>et. al.</i> (2000)
411,15	151,61	Yeo <i>et. al.</i> (2000)
413,15	151,47	Yeo <i>et. al.</i> (2000)
413,15	65,0–145,0	Zhu <i>et. al.</i> (2002) e Tianet. <i>al.</i> (2001)
413,2	77,8-148,4	Wu <i>et. al.</i> (2006)
423,2	133,1-144,4	Wu <i>et. al.</i> (2006)
433,2	84,2-141,5	Wu <i>et. al.</i> (2006)
443,2	115,1-133,1	Wu <i>et. al.</i> (2006)
453,15	40,0–126,0	Zhu <i>et. al.</i> (2002) e Tianet. <i>al.</i> (2001)
453,2	91,3-128,5	Wu <i>et. al.</i> (2006)
463,2	115,8-121,0	Wu <i>et. al.</i> (2006)
473,2	97,9-110,3	Wu <i>et. al.</i> (2006)
483	97,3	Wu <i>et. al.</i> (2006)

Adaptado de: Secuianu *et. al.*(2008); Stievano e Elvassore (2005), Chiu *et. al.*(2008), Mehl *et. al.*(2000), Yeo *et. al.* (2000), Knezet. *al.* (2008), Suzuki *et. al.*(1991), Wu *et. al.*(2006).

## 2.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA A OBTENÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR A ALTAS PRESSÕES

Os métodos experimentais empregados para medir o equilíbrio de fases em altas pressões podem ser classificados como dinâmicos – em que uma das fases do sistema está sujeita a um deslocamento em relação à outra, estáticos – o sistema é

fechado, ou com recirculação - ocorre um fluxo de uma fase em relação a outra, porém são retiradas amostras das fases em equilíbrio como no estático (NDIAYE, 2004).

Os métodos dinâmicos podem ser extrativo ou contínuo e distinguem-se quanto ao modo pelo qual o contato entre as fases envolvidas no equilíbrio é estabelecido. No método estático as composições das fases coexistentes podem ser determinadas indiretamente (sintético) ou pode ocorrer a retirada de amostras das fases em equilíbrio para posterior análise (analítico) (NDIAYE, 2004).

### 2.2.1 Métodos Sintéticos

Nos métodos sintéticos, uma mistura de composição global conhecida é preparada e então se observa o comportamento de fase, em uma célula de equilíbrio com a variação da temperatura ou pressão. Nesse caso, nenhuma amostragem é necessária. Nesses tipos de aparato pode-se determinar ponto de bolha, orvalho e outros limites de estabilidade de fases (por exemplo, equilíbrio líquido-líquido e ponto crítico) (DOHRN *et al.*, 2010).

Os métodos sintéticos são muito utilizados em condições que os métodos analíticos não são possíveis. Como em pontos próximo a pontos críticos, em que a separação de fase é difícil devido a densidades semelhantes das fases coexistentes. Além disso, o método estático é mais fácil, mais rápido e o equipamento experimental é mais simplificado do que para o método analítico (CHRISTOV e DOHRN, 2002).

Os métodos sintéticos podem ser visuais - a observação da transição de fase é visual - ou não visuais, em que podem ser monitoradas outras propriedades físicas para descobrir transições de fase.

Por conta do escopo deste trabalho somente serão discutidos os métodos sintéticos visuais.

#### 2.2.1.1 Métodos visuais

O aparecimento de uma nova fase é notado pela observação visual através de uma janela visão na célula de equilíbrio de fases. Observa-se mudança na turbidez ou formação de menisco ou aparecimento de bolha ou orvalho resultante da mudança de fase. O método sintético visual pode ser usado para a determinação de equilíbrio líquido – vapor (ELV) simples e também para estudar comportamentos de

fase mais complexos, como por exemplo: equilíbrios multifásicos, medidas da solubilidade de gases em soluções de eletrólito, equilíbrio sólido-sólido e sólido-fluido supercrítico, curvas críticas de misturas, formação de gás hidratado, equilíbrio trifásico em sistemas polímero/solvente ou equilíbrio quaternário (NASCIMENTO, 2005).

### 2.2.2 Análise do Comportamento PVT

Os fluidos podem ser caracterizados, com relação ao equilíbrio de fases, por análises PVT. A análise PVT é assim chamada porque as propriedades físicas são estimadas a partir das variáveis: Pressão, Volume e Temperatura. O estudo do comportamento PVT fornece algumas propriedades dos fluidos, como: fator volume de formação, compressibilidade, viscosidade, razão de solubilidade e pressão de saturação (RUTLEDGE e RAJAGOPAL, 2007).

O sistema PVT permite a identificação do momento em que o sistema passa a ser bifásico. Além disso, é possível acompanhar o avanço da mistura no sentido do equilíbrio e da visualização das fases.

Dados PVT de fluidos supercríticos possuem várias aplicações na indústria de separação, extração e na área de petróleo. Experimentos na região crítica, mesmo em sistemas binários simples, revelam uma variedade complexa de transições de fases tipo gás-líquido, líquido-fluido supercrítico, gás-fluido supercrítico, condensação retrógrada e dupla condensação retrógrada (NDIAYE, 2004).

### 2.3 EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES

Uma condição estática na qual não ocorrem variações das propriedades macroscópicas de um sistema, isolado de sua vizinhança, num determinado intervalo de tempo é chamada estado de equilíbrio (SMITH, van NESS e ABBOTT, 2007). O equilíbrio é dito mecânico, se não há variação de pressão, térmico caso não ocorram variações de temperatura, e químico quando não ocorrem variações na composição química do sistema e variação do potencial químico de um dos componentes (ÇENGEL e BOLES, 2001). Deve-se mencionar que são requisitos para a ocorrência de equilíbrio a temperatura ser uniforme por todo o sistema ou para cada parte do sistema em contato térmico, e a inexistência de forças não-equilibradas entre as partes do sistema. Estas condições garantem que o sistema esteja em equilíbrio térmico e mecânico (MORAN e SHAPIRO, 2009). Uma vez que

esses parâmetros são atendidos, verifica-se uma igualdade de todos os potenciais químicos que podem causar mudanças (SMITH, van NESS e ABBOTT, 2007). Um sistema isolado, constituído das fases líquida e vapor em contato direto, após certo tempo atinge um estado final no qual não há tendência à ocorrência de mudanças em seu interior, caracterizando o equilíbrio. Nesta seção serão apresentados os princípios termodinâmicos do equilíbrio de fases e os modelos empregados na solução destes problemas.

### 2.3.1 Diagrama de Fases

Num equilíbrio de fases existem representações gráficas das fases estáveis nas várias condições de temperatura, pressão e volume, chamadas diagramas de fases. Estes diagramas são compostos de linhas que indicam os valores, dentre outros parâmetros, da temperatura e da pressão nos quais ocorre o equilíbrio de fase (BALL, 2005).

Para sistemas binários a regra de fases prevê um máximo de três graus de liberdade, e por isso o equilíbrio de fases pode ser representado através de um diagrama tridimensional com as variáveis independentes sendo pressão, temperatura e fração molar de um dos componentes (SILVA, 2002).

Os diagramas de equilíbrio de fases ficam mais complexos à medida que as diferenças entre o tamanho das moléculas e/ou polaridade dos componentes da mistura aumentam. Os seis diagramas característicos são apresentados na Figura 1 por ordem de complexidade. Nesses diagramas não são apresentadas a formação de fases sólidas nem de mais do que uma fase líquida a temperaturas baixas, já que o escopo do trabalho é o equilíbrio líquido-vapor (SILVA, 2002).

Cada fase líquida de diferente composição é identificada como  $L_1$  ou  $L_2$  e o equilíbrio trifásico é indicado como  $L_1 L_2 V$ . Os pontos críticos  $L = V$  representam a curva formada por todos os pontos onde coexistem uma fase líquida e uma fase gasosa com a mesma composição. E  $L_1 = L_2$  corresponde à curva formada por pontos com solutos das duas fases líquidas. Os pontos indicados por  $L_1 = L_2 + V$  são pontos onde existem duas fases líquidas críticas (de igual composição) em equilíbrio com uma fase vapor. Por outro lado,  $L_1 = V + L_2$  indica todos os pontos onde coexistem uma fase líquida e uma fase vapor de igual composição em equilíbrio com outra fase líquida.

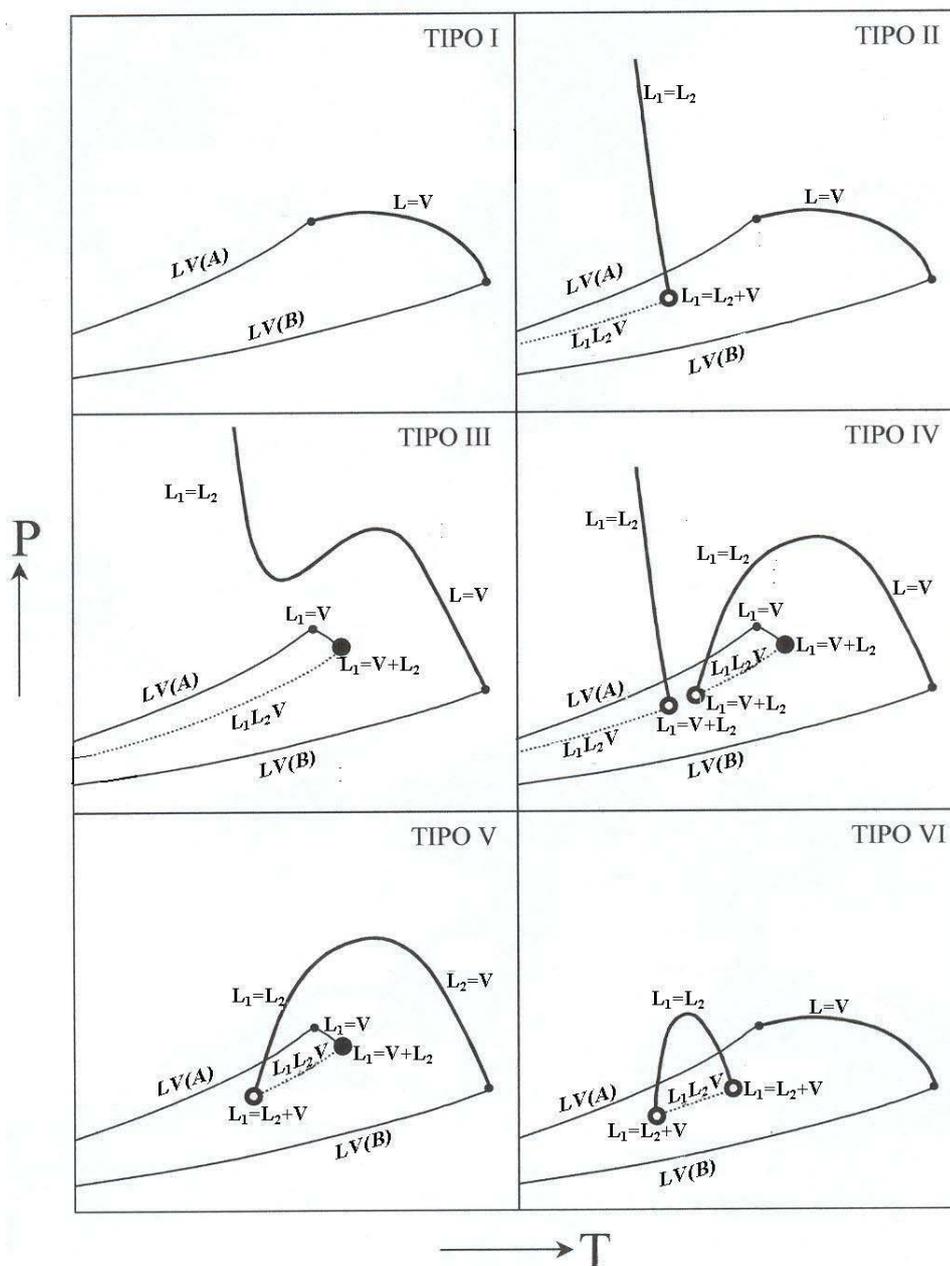


Figura 1: Diagramas de fases P-T para misturas binárias (ESPINOSA, 2001)

### 2.3.2 Condições de Equilíbrio de Fases

O critério termodinâmico do equilíbrio é fundamentado na segunda lei da Termodinâmica. Assim, no equilíbrio, o potencial químico de uma substância é o mesmo em toda a amostra, qualquer que seja o número de fases presentes (ATKINS e PAULA, 2008).

Num sistema aberto, as condições para o equilíbrio de fases dependem das variáveis de estado do sistema, ou seja, volume, temperatura, pressão e quantidade

de matéria. Para tal, é necessário saber como o potencial químico varia com a temperatura e com a pressão. O potencial químico é a energia de Gibbs parcial molar do componente na mistura.

A energia de Gibbs total do sistema, para uma substância pura é dada por:

$$G = \mu.n \quad (1)$$

onde  $n$  é a quantidade de matéria e  $\mu$  o potencial químico, que é definido por:

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} \quad (2)$$

Tomando como base as relações de Maxwell, temos a Energia de Gibbs,  $G$ , que varia com  $T$  e  $p$  pelas equações:

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,n} = -\bar{S} \quad (3)$$

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,n} = \bar{V} \quad (4)$$

A equação de Gibbs - Duhem para  $d\mu$  é dada por:

$$d\bar{G} = -\bar{S}dT + \bar{V}dp + \sum_i n_i d\mu_i \quad (5)$$

Considerando um sistema bifásico fechado, cada fase deve ser tratada como uma fase individual de um sistema aberto, uma vez que pode existir troca de matéria entre as fases. Assim, a equação (5) pode ser reescrita para cada uma das fases, uma vez que a temperatura e a pressão sejam uniformes no sistema:

$$d\bar{G}^l = \bar{V}^l dp - \bar{S}^l dT + \sum_{i=1}^{nc} n_i^l d\mu_i^l \quad (6)$$

$$d\bar{G}^v = \bar{V}^v dp - \bar{S}^v dT + \sum_{i=1}^{nc} n_i^v d\mu_i^v \quad (7)$$

A variação da energia de Gibbs para o sistema é o resultado da soma da variação da energia de Gibbs em cada uma das fases em equilíbrio. Sabendo-se que a temperatura e a pressão são constantes, suas derivadas são iguais a zero e pode-se facilmente chegar à:

$$\sum_{i=1}^{nc} n_i^l d\mu_i^l - \sum_{i=1}^{nc} n_i^v d\mu_i^v = 0 \quad (8)$$

Tendo como base a lei da conservação da matéria e sabendo-se que a variação da quantidade de matéria é proveniente do fluxo de massa entre as fases líquidas e vapor, pode-se afirmar que:

$$dn_i^l = -dn_i^v \quad (9)$$

Unindo as equações (8) e (9), e atribuindo que  $dn_i^l$  são quantidades de matéria arbitrárias e independentes, obtêm-se:

$$\mu_i^l = \mu_i^v \quad (10)$$

Desta equação, afirma-se que *“um sistema fechado estará em equilíbrio se, e somente se, a pressão, a temperatura e o potencial químico de cada uma das espécies que o constituem forem uniformes no sistema”*.

Tendo dito, e sabendo que o potencial químico não é um dado a ser obtido diretamente de forma experimental, pode-se fazer uso de relações termodinâmicas e obter valores baseados em fugacidade, grandeza esta que pode ser expressa em termos de parâmetros mensuráveis num sistema experimental. A uma dada temperatura constante, tem-se que (PRAUSNITZ, LICHTENTHALER e AZEVEDO, 1999).

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (11)$$

onde R é a constante dos gases perfeitos,  $f_i$  é a fugacidade do componente i na mistura e  $\mu_i^0$  e  $f_i^0$  são, respectivamente, o potencial químico e a fugacidade do componente i num estado de referência arbitrário, denominado padrão. Substituindo essa relação na equação (10), estabelecem-se os critérios de equilíbrio em termos da igualdade de fugacidades:

$$f_i^l = f_i^v \quad (12)$$

A fugacidade adquire unidades de pressão, ao relacioná-la com a pressão do sistema a fim de se obter outra grandeza adimensional, o coeficiente de fugacidade (SMITH, van NESS e ABBOTT, 2007).

$$\phi_i = \frac{f_i}{x_i P} \quad (13)$$

Em que  $x_i$  é a fração molar do componente i na mistura.

### 2.3.3 Cálculo do Coeficiente de Fugacidade

O coeficiente de fugacidade de um componente puro pode ser calculado com informações experimentais do tipo P-V-T, ou seja de pressão, volume e temperatura

ou ainda de equações de estado, a partir da relação molar (PRAUSNITZ, LICHTENTHALER e AZEVEDO, 1999).

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \cdot \int_p^\infty \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dp - \ln Z \quad (14)$$

Que também pode ser reescrita em termos do fator de compressibilidade:

$$\ln \phi_i = \int_0^p [Z - 1] \frac{dp}{p} \quad (15)$$

onde Z é o fator de compressibilidade definido por:

$$Z = \frac{p\bar{V}}{RT} \quad (16)$$

Para obter a solução analítica da equação (14), é vantajoso dispor-se de uma expressão do volume do tipo:

$$V = V(p, T, n_i) \quad (17)$$

Esse tipo de relação designa-se por *relação PVT* e pode ser escrita em função de quaisquer variáveis volumétricas.

### 2.3.3.1 Relações PVT para substâncias puras

A primeira relação PVT capaz de descrever o comportamento da fase vapor num equilíbrio foi a equação cúbica de van der Waals, proposta em 1873:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (18)$$

O parâmetro  $a$ , que van der Waals considerou independente da temperatura, é uma medida das forças de atração molecular, capaz de provocar um decréscimo na pressão em relação ao valor calculado para gases perfeitos. O parâmetro  $b$  é o volume excluído, representativo da fração de volume molar que não está disponível às outras moléculas devido à sua própria presença. Esta contribuição aumenta a pressão relativamente ao estado de gás perfeito, para o mesmo valor de densidade e temperatura. Esses parâmetros podem ser obtidos por ajustes da relação PVT a dados P-V-T experimentais, ou estimados a partir das propriedades críticas do fluido, pelas equações (SANDLER, 1999):

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (19)$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c} \quad (20)$$

Em que o índice  $C$  refere-se às propriedades no ponto crítico. A equação de van der Waals raramente permite mais do que uma descrição qualitativa do equilíbrio de fases (SILVA, 2002).

Tendo em vista essa limitação, muitas outras relações PVT adaptadas de van der Waals surgiram, tendo uma maior precisão. Redlich e Kwong propuseram, em 1949 (REDLICH e KWONG, 1949), considerar o termo atrativo da equação de van der Waals dependente da temperatura, variando também a forma inicial.

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a/\sqrt{T}}{\bar{V}(\bar{V} + b)} \quad (21)$$

Para compostos puros, os parâmetros  $a$  e  $b$  podem ser estimados a partir das suas propriedades críticas (WEI e SADUS, 2000 *apud* COELHO, 2002 p.77).

A relação PVT de Redlich-Kwong despertou grande interesse na comunidade científica para o cálculo de entalpias de fases gasosas de gases nobres. Também obteve sucesso no cálculo de propriedades críticas e no cálculo de equilíbrio líquido-vapor para misturas binárias e ternárias contendo moléculas cujo fator acêntrico é próximo a zero.

O fator acêntrico ( $\omega$ ) é a diferença na pressão de saturação de uma substância e a pressão de saturação do Argônio medidas quando suas temperaturas reduzidas são iguais a 0,7 e está associado à esfericidade das moléculas (SILVEIRA JUNIOR, 2008).

Este sucesso incentivou o aparecimento de vários melhoramentos empíricos, que deram origem a novas equações. Uma delas foi proposta por Soave em 1972 (SOAVE, 1972), que alterou a dependência da temperatura do termo atrativo, tornando a equação:

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)}{\bar{V}(\bar{V} + b)} \quad (22)$$

A principal vantagem dessas modificações em relação ao proposto por Redlich-Kwong é uma melhor correlação da pressão de vapor dos componentes puros e do equilíbrio de fases, mesmo na região crítica, porém superestima o valor do fator de compressibilidade crítico.

Sabendo desse fato, Peng e Robinson propuseram em 1976 (PENG e ROBINSON, 1976), uma dependência diferente com o volume para o termo atrativo:

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a\alpha}{\bar{V}(\bar{V} + b) + b(\bar{V} - b)} \quad (23)$$

O parâmetro  $\alpha$  dessa equação pode ser obtido pelo método de Mathias – Copeman:  $\alpha(T) = \left[ 1 - 0,8977 \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2$  e oferece bons resultados para sistemas de compostos polares.

**Tabela 2.** Relações PVT variando os termos  $u$  e  $\omega$

<b>Equação</b>	<b>b</b>	<b>a</b>
Van der Waals	$\frac{RT_c}{8P_c}$	$\frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c}$
Redlich-Kwong	$\frac{0,08664RT_c}{P_c}$	$\frac{0,42748R^2 T_c^{2,5}}{P_c \sqrt{T}}$
Soave-Redlich-Kwong	$\frac{0,08664RT_c}{P_c}$	$\frac{0,42748R^2 T_c^2 \alpha(T)}{P_c}$
Peng-Robinson	$\frac{0,07780RT_c}{P_c}$	$\frac{0,45724R^2 T_c^2}{P_c}$

As equações do tipo cúbicas, tais como a de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e de Peng-Robinson (PR) são modelagens utilizadas para equilíbrios líquido-vapor de sistemas constituídos por hidrocarbonetos ou outras substâncias apolares ou fracamente polares. Embora essas equações apresentem um bom resultado na descrição de sistemas predominantemente apolares seu desempenho é limitado na descrição de substâncias que apresentam maior polaridade. Além disto, estas equações são baseadas em modelos de natureza puramente empírica, de modo que sua maior ou menor adequação na descrição de sistemas que se afastam da idealidade muitas vezes só pode ser verificada na prática, por comparação com dados experimentais (CHVIDCHENK, 2008). Existem ainda relações PVT baseadas na mecânica estatística que permitem modelar o equilíbrio de fases. Essas equações são aplicadas principalmente para sistemas fortemente polares, em que a descrição dos fenômenos moleculares envolvidos é consideravelmente mais complexa (MÜLLER e GUBBINS, 2001).

### 2.3.3.2 Equilíbrio de fases em sistemas multicomponentes

Originalmente, as relações PVT foram usadas para o cálculo de propriedades de substâncias puras, contudo a sua aplicação foi estendida à previsão de propriedades de misturas de compostos não-polares por Peng-Robinson e Soave, ou ligeiramente polares (COELHO, 2002).

Essa extensão baseia-se no fato de que a mesma relação PVT pode descrever tanto o comportamento de componentes puros como o de misturas, desde que se consiga desenvolver um procedimento satisfatório para o cálculo de parâmetros da relação PVT para a mistura. Normalmente este cálculo é feito através de regras de misturas e de regras de combinação, que relacionam as propriedades dos vários componentes puros com as propriedades do sistema.

Essas regras de misturas fazem variar os parâmetros  $a$  e  $b$  das relações PVT, bem como o cálculo do fator de compressibilidade, inerente à solução das equações.

Tomando-se, por exemplo, a equação de Peng-Robinson e aplicando a lei de Raoult, modificada pela inserção do coeficiente de atividade a fim de assimilar os desvios da idealidade de soluções em equilíbrio, tem-se:

$$\ln \varphi_i = \frac{b_i}{b} (Z-1) - \ln(Z-b) + \frac{a}{2,8284b} \left[ \frac{b_i}{b} - \frac{2}{a\alpha} \sum_j y_j (a\alpha)_{ij} \right] \ln \left( \frac{Z+2,4142b}{Z-2,4142b} \right) \quad (24)$$

sendo todas as variáveis provenientes da regra de mistura de van der Waals, como será visto à seguir.

#### 2.3.3.2.1 Cálculo do Fator de Compressibilidade

Para o cálculo do fator de compressibilidade de misturas empregam-se regras de misturas. As regras de mistura para os parâmetros  $a$  e  $b$  que foram adotadas são:

$$a = \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^N x_i x_j \left( \sqrt{a_i a_j} \right) (1 - k_{ij}) \quad (25)$$

$$b = \sum_{i=0}^N x_i b_i \quad (26)$$

#### 2.3.3.2.2 Regra de Mistura de van der Waals

É a regra de mistura mais conhecida e utilizada, descrita pelas equações:

$$a(T) = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j a_{ij}(T) \quad (27)$$

$$b = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j b_{ij} \quad (28)$$

em que  $a_{ij}(T)$  e  $b_{ij}$  (para  $i \neq j$ ) são chamados parâmetros cruzados, determinados através de uma regra de combinação apropriada que pode ou não incluir parâmetros de interação binária entre as espécies  $i$  e  $j$ .

A regra de combinação mais utilizada para o cálculo dos parâmetros cruzados é dada por:

$$a_{ij}(T) = \sqrt{a_i(T)a_j(T)}(1 - k_{ij}^A) \quad (29)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2}(1 - k_{ij}^B) \quad (30)$$

em que  $k_{ij}^A$  e  $k_{ij}^B$  são parâmetros de interação binária para cada par de componentes  $i$  e  $j$  presentes na mistura, e que são obtidos ajustando a equação de estado e a regra de mistura aos dados experimentais.

A utilização do parâmetro  $k_{ij}^B$  nem sempre melhora de forma significativa a descrição do equilíbrio a altas pressões, sendo considerado igual a zero. Esse fato torna a regra de mistura de van der Walls aplicável somente a pressões medianas.

### 2.3.3.2.3 Modificações da Regra de Mistura de van der Walls

Através da alteração da regra de combinação para o cálculo do parâmetro  $a$ , incluindo parâmetros de interação binária dependentes da composição e o cálculo do parâmetro  $b$  através de regras simples de mistura, vários autores propuseram modificações à regra de mistura de van der Walls, como mostrado na tabela abaixo:

**Tabela 3:** Exemplos de regras de misturas dependentes da composição para o cálculo dos parâmetros cruzados (Adaptado de SILVA, 2002)

Autores	Parâmetros Cruzados, $a_{ij}$
Adachi e Sugie (1986)	$\sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} + m_{ij} (x_i - x_j)]$
Panagiotopoulos e Reid (1986)	$\sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} + (k_{ij} - k_{ji}) x_i]$
Stryjek e Vera (1986)	$\sqrt{a_i a_j} [1 - x_i k_{ij} - x_j k_{ji}]$
Schartzentruber (1987)	$\sqrt{a_i a_j} \left[ 1 - k_{ij} - l_{ij} \frac{x_i m_{ij} - x_j m_{ji}}{x_i m_{ij} + x_j m_{ji}} (x_i + x_j) \right]$
	$(k_{ij} = k_{ji}; l_{ij} = l_{ji}; m_{ij} = 1 - m_{ji}; k_{ji} = l_{ji} = 0)$

Sandoval (1989)

$$\sqrt{a_i a_j} \left[ 1 - (x_i k_{ij} + x_j k_{ji}) - 0,5(k_{ij} + k_{ji})(1 - x_i + x_j) \right]$$

#### 2.3.3.2.4 Cálculo da Constante de Equilíbrio

Tendo como escolhidas a melhor relação PVT para o sistema e a melhor Regra de Mistura, o cálculo da fugacidade exige o conhecimento da composição de cada uma das fases. Para tal, tendo conhecidas a composição de alimentação, a temperatura e a pressão de entrada, pode-se estimar a constante de equilíbrio conforme as Leis de Raoult e de Henry.

O cálculo da Constante de Equilíbrio pode ser realizado pela aplicação de um procedimento iterativo a partir de uma estimativa inicial para valores de constante de equilíbrio. Após cada iteração, as novas composições são avaliadas para verificar se a condição de equilíbrio é satisfeita para todos os componentes. As constantes são então atualizadas com base nas composições calculadas e o processo iterativo é repetido até que as relações de equilíbrio sejam atingidas.

#### 2.3.3.2.5 Cálculo das Composições de Equilíbrio – Cálculo Flash

Pela utilização da célula de equilíbrio de fases, tem-se como informações: composição, pressão e temperatura de entrada. Sabendo-se quantas são e quais são as fases estáveis pode-se gerar um diagrama flash. O método flash é capaz de nos fornecer uma descrição completa de cada fase em equilíbrio (BALLARD, 2002). Para tanto, o método deve tratar as fases como indistintas. As possíveis fases presentes em um diagrama de fases são as fases vapor e líquida.

A resolução de problemas flash indica a solução simultânea de relações de equilíbrio de fases e de balanços materiais por componente, de modo a determinar as quantidades e composições de cada uma das fases geradas.

O termo flash surge do fato de que a pressão é diminuída (ou a temperatura aumentada) instantaneamente em uma mistura na temperatura de ebulição, ocorrendo à vaporização flash, ou seja, uma vaporização parcial súbita do líquido.

Fazendo  $y$  para representar a fração molar de um componente em fase vapor,  $x$  para a fração molar da fase líquida,  $w$  para a fração molar de alimentação flash,  $L$  a quantidade de líquido,  $F$  a quantidade de vapor e  $Q$  a vazão total, tem-se: o balanço de massa das espécies:

$$x_i L + y_i F = w_i Q \quad (31)$$

e o balanço global:

$$L + F = 1 \quad (32)$$

Convém introduzir as constantes de equilíbrio de vaporização ( $K_{eq}$ ) do componente  $i$  no sistema, de forma a minimizar os graus de liberdade:

$$K_{eqi} = \frac{\gamma w_i}{\phi x_i} \quad (33)$$

em que  $K_{eqi}$  é a constante de equilíbrio para o componente  $i$ ,  $\gamma$  é o coeficiente de atividade e  $\phi$  é o coeficiente de fugacidade.

Unindo a equação (31) a equação (33), tem-se que:

$$w_i = x_i \left[ 1 + F(K_{eqi} - 1) \right] \quad (34)$$

e

$$x_i = \frac{w_i}{1 + F(K_{eqi} - 1)} \quad (35)$$

De acordo com o balanço global, a equação torna-se:

$$x_i = \frac{w_i}{K_{eqi} + L(1 - K_{eqi})} \quad (36)$$

Tendo em consideração a equação (33), ter-se-á:

$$y_i = \frac{w_i K_{eqi}}{1 + F(K_{eqi} - 1)} \quad (37)$$

ou

$$y_i = \frac{w_i K_{eqi}}{K_{eqi} + L(1 - K_{eqi})} \quad (38)$$

Introduzindo as restrições  $\sum x_i = 1$  e  $\sum y_i = 1$ , as Equações (37) e (38) tornam-se:

$$\sum_{i=1}^N \frac{w_i}{1 + F(K_{eqi} - 1)} = 1 \quad (39)$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{w_i}{K_{eqi} + L(1 - K_{eqi})} = 1$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{w_i K_{eqi}}{1 + F(K_{eqi} - 1)} = 1 \quad (40)$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{w_i K_{eqi}}{K_{eqi} + L(1 - K_{eqi})} = 1$$

Uma vez conhecidos os  $K_i$ , o cálculo de  $V$  ou de  $L$  pode ser facilmente efetuado tomando  $F(V)=0$  ou  $F(L)=0$ :

$$\begin{aligned} Q(V) &= \sum_{i=1}^N \frac{w_i(K_{eqi} - 1)}{1 + F(K_{eqi} - 1)} = 0 \\ Q(L) &= \sum_{i=1}^N \frac{w_i(K_{eqi} - 1)}{1 + L(K_{eqi} - 1)} = 0 \end{aligned} \quad (41)$$

As equações acima possuem somente uma raiz para  $V$  ou  $L$ , e para sua resolução toma-se o algoritmo de Newton-Rhapson, de onde se obtém:

$$\frac{\partial Q}{\partial V} = - \sum_{i=1}^N \left[ \frac{w_i(K_{eqi} - 1)^2}{1 + F(K_{eqi} - 1)^2} \right] \quad (42)$$

O que significa que  $F$  é sempre decrescente no intervalo  $0 < V < 1$ . Consequentemente, a existência de duas fases em equilíbrio só é possível desde que  $F(V=0) > 0$  e  $F(V=1) < 0$ , como se pode verificar:

$$\begin{aligned} Q(F=0) &= \sum w_i K_{eqi} - 1 \\ Q(F=1) &= 1 - \sum \frac{w_i}{K_{eqi}} \end{aligned} \quad (43)$$

Dessa forma, pode-se conhecer de forma simulada, a composição de equilíbrio em qualquer uma das fases, e ainda em ponto de bolha e de orvalho.

Na temperatura e composição global fornecidas, o sistema existe como um vapor superaquecido se a sua pressão for menor do que a pressão do ponto de orvalho. Por outro lado, ele existe como um líquido subresfriado se a sua pressão for superior à pressão do ponto de bolha.

Somente em pressões entre o ponto de bolha e o ponto de orvalho o sistema é uma mistura em equilíbrio de vapor e líquido. Desta forma, o cálculo *flash* só deve ser efetuado para sistemas em equilíbrio líquido vapor, ou seja, sistemas em que a pressão, para a temperatura e composição global de entrada, está entre a pressão de bolha e a pressão de orvalho.

### **2.3.3.2.6 Modelagem termodinâmica para o cálculo de atividade**

Como dito anteriormente, as equações supracitadas foram desenvolvidas com a finalidade de prever o comportamento da fase vapor. A evolução das relações PVT deu-se de forma a suprir os desvios experimentais obtidos pela utilização de

modelos de fase vapor para fases líquidas. A fim de extinguir os erros oriundos dessa aproximação, surge a abordagem “*Gamma-Ph*”, como descrito a seguir.

Especificamente para o equilíbrio líquido-vapor (ELV), a equação (12) é comumente expressa por três abordagens distintas. As abordagens diferem entre si em função de como é feita a descrição da fase líquida, uma vez que a fase vapor é normalmente descrita através do uso do coeficiente de fugacidade. Numa primeira abordagem, descreve-se a fase líquida através de coeficientes de fugacidade (empregando como referência o estado de gás ideal), enquanto que nas outras duas emprega-se uma solução líquida ideal como referência: uma com base no estado padrão de Lewis-Randall e outra no estado padrão de Henry.

$$\begin{aligned} y_i \phi_i^v &= x_i \gamma_i^l \\ y_i \phi_i^v p &= x_i \gamma_i^l f_i \\ y_i \phi_i^v p &= x_i \gamma_i^l H_i \end{aligned} \quad (44)$$

Para a modelagem termodinâmica da fase vapor, necessita-se de uma equação de estado que seja capaz de representar o comportamento volumétrico desta e que, conseqüentemente, permita calcular o coeficiente de fugacidade ( $\phi$ ) da fase vapor com a maior precisão possível. Sistemas a baixa pressão não apresentam dificuldades na representação da fase vapor, podendo estes, em alguns casos, ser considerados ideais (gás ideal). A equação virial vem ao longo do tempo se tornando uma alternativa eficiente na descrição de fases vapor.

Para misturas líquidas o cálculo das fugacidades segue uma aproximação definindo-as como uma solução ideal, e posteriormente calculados os desvios em termos das funções de excesso.

“As funções de excesso são propriedades termodinâmicas das soluções que excedem aquelas da solução ideal nas mesmas condições de pressão, temperatura e composição. Para uma solução ideal, todas as propriedades de excesso são zero.” (COELHO, 2011)

As várias propriedades de excesso estão inter-relacionadas, de forma que se escolhendo  $T$ , e *composição* como variáveis naturais, a Energia de Gibbs de excesso é uma função geradora de todas as demais propriedades de excesso (SANDLER, 1999). A energia de Gibbs de excesso é definida como:

$$G^E = G_{(sol.real(T,p,x))} - G_{(sol.ideal(T,p,x))} \quad (45)$$

Tendo como parâmetro inicial que as relações entre as funções de excesso são as mesmas que entre as funções totais, tem-se a expressão que relaciona os coeficientes de atividade com a função de Gibbs em excesso:

$$G^E = RT \sum_i n_i \ln \gamma_i \quad (46)$$

Diferenciando essa equação, a temperatura e pressão constantes, obtêm-se a relação que permite calcular os coeficientes de atividades individuais a partir da energia de Gibbs em excesso, como mostra a equação abaixo:

$$RT \ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial (n_i G^E)}{\partial n_i} \right]_{T, p, n_{j \neq i}} \quad (47)$$

Sendo  $n_i$  a quantidade de matéria total da mistura líquida.

A principal deficiência da abordagem “*gamma-phi*” para descrever o comportamento de fases a altas pressões é devida à alta compressibilidade das fases. Ainda, devido à descontinuidade matemática em função da utilização de modelos diferentes para as fases líquida e vapor, a descrição do equilíbrio de fases nas proximidades do ponto crítico fica comprometida. Outro problema, em se tratando de aplicações a altas pressões, é que os modelos de coeficiente de atividade são baseados em misturas de líquidos puros, a temperatura e pressão especificadas (estado padrão), para formar uma mistura líquida a estas mesmas condições. Isto passa a ser um problema quando um (ou mais) componente da mistura não é um líquido nas mesmas condições de temperatura e pressão do estado padrão e, especialmente, quando a temperatura da mistura está acima da temperatura crítica de um ou mais componentes da mistura (SANDLER, 1999).

Por outro lado, a abordagem “*phi-phi*” é preferencialmente empregada para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor a altas pressões, uma vez que ambas as fases são modeladas através de uma equação de estado e caracterizadas por seus respectivos coeficientes de fugacidade, garantindo a continuidade matemática do modelo. A principal vantagem desta abordagem é a aplicação a toda faixa de temperatura e pressão, além do estado de referência para a fugacidade (gás ideal) ser o mesmo para as duas fases. Devido a estas características, em aplicações com fluidos supercríticos, esta abordagem é preferencialmente utilizada (SANDLER, 1999).

A incorporação de informações de líquido (coeficiente de atividade) dentro da equação de estado (usada para o cálculo do coeficiente de atividade em ambas as fases), na abordagem “*phi-phi*” – Wilson, NRTL, UNIQUAC, vem sendo empregada para potencializar a capacidade desta abordagem de correlacionar e prever dados de ELV para sistemas a altas pressões, representar com boa precisão as não-idealidades das fases líquidas (SANDLER, 1999).

Estes modelos levam em consideração a energia de interação entre as moléculas, expressa na forma de parâmetros de interação binários, porém seus valores não fornecem dados adequados em regiões próximas à diluição infinita. Dentre estes, o modelo de Wilson foi o primeiro a surgir (COELHO, 2011).

No modelo Wilson a energia de Gibbs de excesso tem como referência uma solução ideal segundo a lei de Raoult e nos extremos de composição (componentes puros)  $G_{sol}^E$  tende a zero. O modelo se aplica a vários tipos demisturas, e é particularmente útil para soluções de compostos com tendência à associação, como pontes de hidrogênio e polaridade, onde equações mais simples como Van Laar ou Margules não são suficientes. A equação de Wilson apresenta também como vantagem o fato de ser facilmente estendida para soluções multicomponentes. Para uma solução de  $m$  componentes, a equação de Wilson é:

$$\frac{\bar{G}^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln \left[ \sum_j x_j \Lambda_{ij} \right] \quad (48)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left( -\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right) \quad (49)$$

$$\Lambda_{ji} = \frac{v_i}{v_j} \exp \left( -\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{jj}}{RT} \right) \quad (50)$$

O termo  $\Lambda_{ij}$  está diretamente ligado a uma grandeza que relaciona a fração molar *local* a fração molar no seio da solução, originada da teoria da composição local, estabelecida para determinados casos, como quando há forças radicalmente diferentes de atração, onde a interação da mistura pode ser fortemente associada a composição da mistura.

O modelo NRTL (*non-random, two-liquid*), desenvolvido por Renon e Prausnitz, também está fundamentado no conceito de composição local, a diferença é que este pode ser aplicado a sistemas de miscibilidade parcial, o que não é possível para a equação de Wilson.

A equação de NRTL tem três parâmetros ajustáveis. Dois parâmetros  $g_{ij}$  com significado similar aos  $\lambda_{ij}$  da equação de Wilson, ou seja, parâmetros de energia característicos das interações  $i$ - $j$ , e um parâmetro  $\alpha_{ij}$  relacionado com a aleatoriedade da mistura de forma que quando  $\alpha_{ij}$  é zero, a mistura é completamente randômica, e a equação se reduz à equação de Margules de dois sufixos. O modelo NRTL fornece uma boa representação dos dados experimentais para diversos sistemas, porém é necessário dados de boa qualidade e precisão devido à existência dos três parâmetros a serem ajustados.

Para uma solução de  $m$  componentes, a equação NRTL é:

$$\frac{\bar{G}^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad (51)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ij} - g_{ii}}{RT} \quad (52)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (53)$$

O coeficiente de atividade para o componente  $i$  é dado por:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{G_{ij} x_j}{\sum_k G_{kj} x_k} \left( \tau_{ji} - \frac{\sum_r \tau_{rj} G_{rj} x_r}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (54)$$

O modelo UNIQUAC de Abrams e Prausnitz (1975) foi desenvolvido com base nos trabalhos de Wilson, com três refinamentos principais (ELLIOT e LIRA, 1999). Primeiro, modificou-se a dependência da temperatura da função  $\Omega_{ij}$ , tornando-a dependente das áreas superficiais ao invés de volumes, baseado na hipótese de que as energias de interações que determinam as composições locais são dependentes das áreas superficiais relativas das moléculas. Segundo os diferentes tamanhos e formas das moléculas são considerados implicitamente na equação da energia, e qualitativamente, o número de moléculas que podem entrar em contato com uma molécula central aumenta com o aumento do tamanho da molécula. A terceira diferença está na avaliação da constante de integração da equação da energia de Helmholtz. Essa contribuição (independente da temperatura) é atribuída a entropia de mistura de cadeias rígidas, já que grandes moléculas não são necessariamente grandes esferas, mas as vezes cadeias longas.

A forma atualmente aplicada no método UNIQUAC é a de Guggenheim. Notando que a razão entre a área superficial e o volume de uma esfera difere da razão com o volume de uma cadeia, Guggenheim fornece uma correção simples e

genérica, dando uma indicação do grau de ramificação e da não-esfericidade das moléculas (COELHO, 2011).

A equação UNIQUAC para  $G^E$  consiste em duas partes: uma parte combinatória, que descreve as contribuições entrópicas dos componentes, e uma parte residual, que expressa as forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia de mistura. A parte combinatória depende somente da composição, tamanho e forma molecular, necessitando apenas de dados do componente puro; no entanto, a parte residual é dependente das forças intermoleculares, donde aparecem dois parâmetros ajustáveis. O modelo UNIQUAC é aplicável a uma ampla variedade de misturas líquidas não-eletrolíticas, contendo componentes polares e não polares, incluindo sistemas de miscibilidade parcial.

Para qualquer componente  $i$ , o coeficiente de atividade é dado por:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i^*}{x_i} + \frac{w}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i^*} + I_i - \frac{\phi_i^*}{x_i} \sum_j x_j I_j - q_i' \ln \left( \sum_j \theta_j' \tau_{ji} \right) + q_i' - q_i' \sum_j \frac{\theta_j'}{\sum_k \theta_k' \tau_{kj}} \quad (55)$$

sendo:

$$\phi_i^* = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (56)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (57)$$

$$\theta_j' = \frac{q_j' x_j}{\sum_j q_j' x_j} \quad (58)$$

$$I_j = \frac{w}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (59)$$

O modelo UNIFAC é um método conhecido dentre os métodos de contribuição de grupos. Eles surgiram da necessidade de prever estimativas de propriedades termodinâmicas quando não se tem dados experimentais. A idéia básica destes métodos é que uma molécula pode se comportar como a soma de todos os grupos que a integram. Portanto, uma determinada propriedade seria a soma de contribuições dos grupos que constituem a molécula, estabelecendo uma técnica de correlação de propriedades de um grande número de compostos, ou de misturas, em função de um reduzido número de parâmetros que caracterizam as contribuições dos grupos funcionais.

O modelo UNIFAC DORTMUND (UNIFAC-D) ou UNIFAC MODIFICADO é uma modificação do UNIFAC considerando uma maior quantidade de parâmetros de interação binária, conferindo dados confiáveis e precisos. Em função da existência de parâmetros de interação de grupos dependentes da temperatura, ao contrário do modelo original, o modelo modificado permite a predição de diferentes propriedades termodinâmicas de mistura como entalpias de excesso.

O modelo UNIFAC modificado fornece pouca melhoria nos valores para predições de ELV com relação ao UNIFAC original. Entretanto, as predições para as entalpias de excesso fornecem melhores valores, o que indica que este modelo pode ser utilizado em temperaturas mais elevadas. O UNIFAC-D pode ser aplicado para misturas totalmente miscíveis e para pressões não muito altas.

### 3 METODOLOGIA

Neste capítulo, é apresentada a metodologia do estudo experimental, realizado neste trabalho, do equilíbrio de fases a altas pressões para o sistema etanol + CO<sub>2</sub> em uma célula de volume variável com visualização, baseada no método estático sintético.

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é empregado com maior frequência no meio supercrítico. Ele ganhou evidência em virtude de suas propriedades críticas amenas (T<sub>c</sub> = 31,06 °C e P<sub>c</sub> = 73,83 bar), tornando-se atrativo sob o ponto de vista operacional, além de ser não-inflamável, e de baixo custo.

Conhecer o comportamento de fases de uma mistura é em geral fundamental em operações de processos com duas ou mais fases coexistentes. Tendo como parâmetro inicial sistemas a altas pressões, diversas são as maneiras de obter informações sobre o comportamento de fases de misturas, dentre elas, medidas diretas de dados de equilíbrio de fases representam uma importante fonte de informações.

#### 3.1 MATERIAIS

Os reagentes utilizados para os experimentos foram: dióxido de carbono 4.5 fornecido pela White Martins Gases Industriais com pureza mínima de 99,995% em massa e concentrações menores que 0,5ppm de teor total de hidrocarbonetos, 2 ppm de oxigênio, 1 ppm de água e 5 ppm de nitrogênio e etanol P.A. fornecido pela VETEC Química com pureza de 99,8% em massa e concentrações máximas de 80 ppm de nitrogênio, 5 ppm de água e 10 ppm de oxigênio.

#### 3.2 MEDIDAS DOS DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES

##### 3.2.1 Método Visual

O método estático, descrito anteriormente, será empregado neste trabalho para obtenção de dados experimentais de equilíbrio de fases de sistemas binários envolvendo etanol e CO<sub>2</sub>.

Nessa técnica, a composição das fases em equilíbrio é determinada indiretamente, sem necessidade de retirada das respectivas amostras. Inicialmente, quantidades precisas de substâncias puras serão introduzidas na célula, de tal forma que a composição global da mistura, no início do experimento, seja conhecida. As

condições de pressão e temperatura serão então ajustadas, fazendo com que uma mistura homogênea se forme.

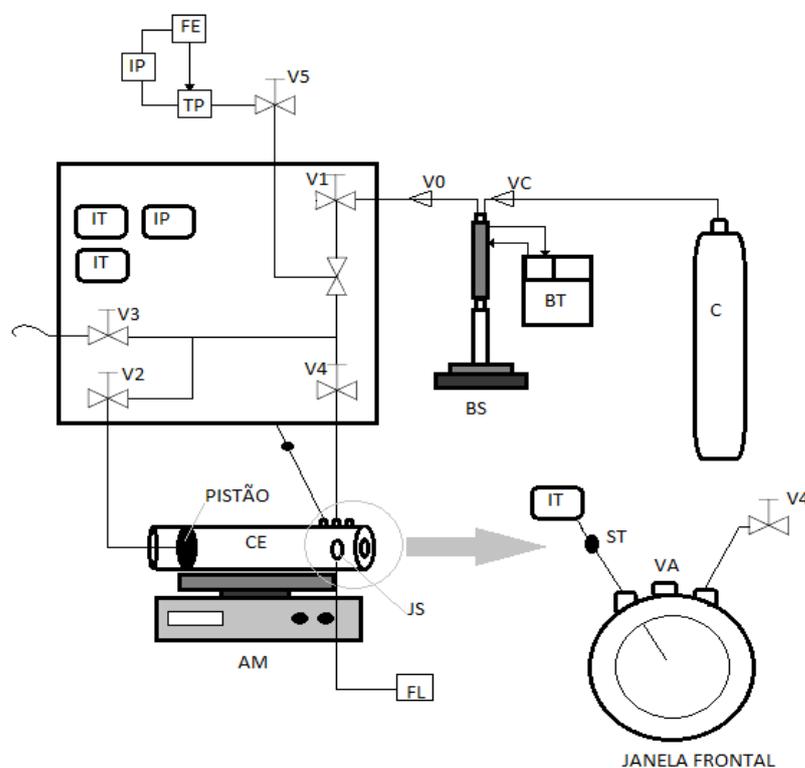
As medidas serão feitas nessa célula, variando-se a pressão para temperatura constante com a finalidade de se estabelecer uma isoterma de equilíbrio de fases. Como coexistem, no equilíbrio, as fases líquida e vapor, a isoterma deslocar-se-á até a formação do ponto de bolha/orvalho.

A partir desses resultados serão construídas curvas de equilíbrio de fases, e, a fim de compará-las, serão simuladas curvas de equilíbrio utilizando o algoritmo Thermolab – desenvolvido pelo Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada (LACTA – UFPR). O programa também fornecerá a fugacidade de cada componente no equilíbrio.

### 3.2.2 Aparato Experimental

A célula de equilíbrio de fases pertence ao Laboratório de Catálise e Termodinâmica Aplicada da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná.

Na Figura 2 encontra-se uma representação esquemática do equipamento utilizado.



**Figura 2:** Esquemático do equipamento utilizado

Pelo esquemático observa-se que **C**, que representa o cilindro de dióxido de carbono. Sua função é o armazenamento de  $\text{CO}_2$ , componente empregado nos experimentos. **VC** é a válvula de esfera (HIP, 15-11AF2), que uma vez aberta permite o fluxo de  $\text{CO}_2$  do cilindro para a bomba de seringa. **BT** é o Banho Termostático de Recirculação (Banho Ultratermostático, JULABO, EH(v2)), utilizado para a manutenção da temperatura no cilindro da bomba de seringa. **BS** é a bomba seringa (Teledyne ISCO 260D) com cilindro interno de 266 mL e pressão de trabalho de até 500 bar. O cilindro da bomba é encamisado, permitindo manter a temperatura do reservatório em um valor fixo determinado com auxílio de um banho de recirculação. Ainda, possui um cilindro interno conectado a um esquema de controle automático do fluxo e da pressão, que quantifica o volume de fluido deslocado. **CE** é a célula de equilíbrio, consiste em um cilindro de aço inox 316, com capacidade máxima de 25 mL, de diâmetro interno de 17,2 mm e comprimento de 176 mm. A célula contém um pistão que permite o controle da pressão interna da célula, bem como de seu volume, possui ainda duas entradas superiores: uma para conexão com o termopar (ST) e outra com a válvula de alimentação (V4); uma entrada lateral onde é fixada a janela de safira lateral (JS) e entradas frontal (janela frontal) e traseira (fechamento e conexão com a válvula V2). O **Pistão** possui dois anéis de BUNA N90 que permitem o deslizamento pelo interior da célula (pressurizando ou despressurizando) e garantem simultaneamente o isolamento da amostra. A Figura 3 mostra o pistão, montado e em partes, utilizado nos experimentos.



**Figura 3:** Imagem do pistão montado e em partes

As **janelas Lateral e Frontal** são as duas janelas de safira (**JS**), com dimensões: Janela Frontal ( $d = 25,4$  mm e espessura =  $9,52$  mm) para visualização do interior da célula e janela lateral ( $d = 15,87$  mm e espessura =  $4,76$  mm) para a entrada de luz. A vedação das janelas foi feita com anéis de nylon, mais resistentes, permitindo a operação em temperaturas superiores a  $70^\circ\text{C}$ .

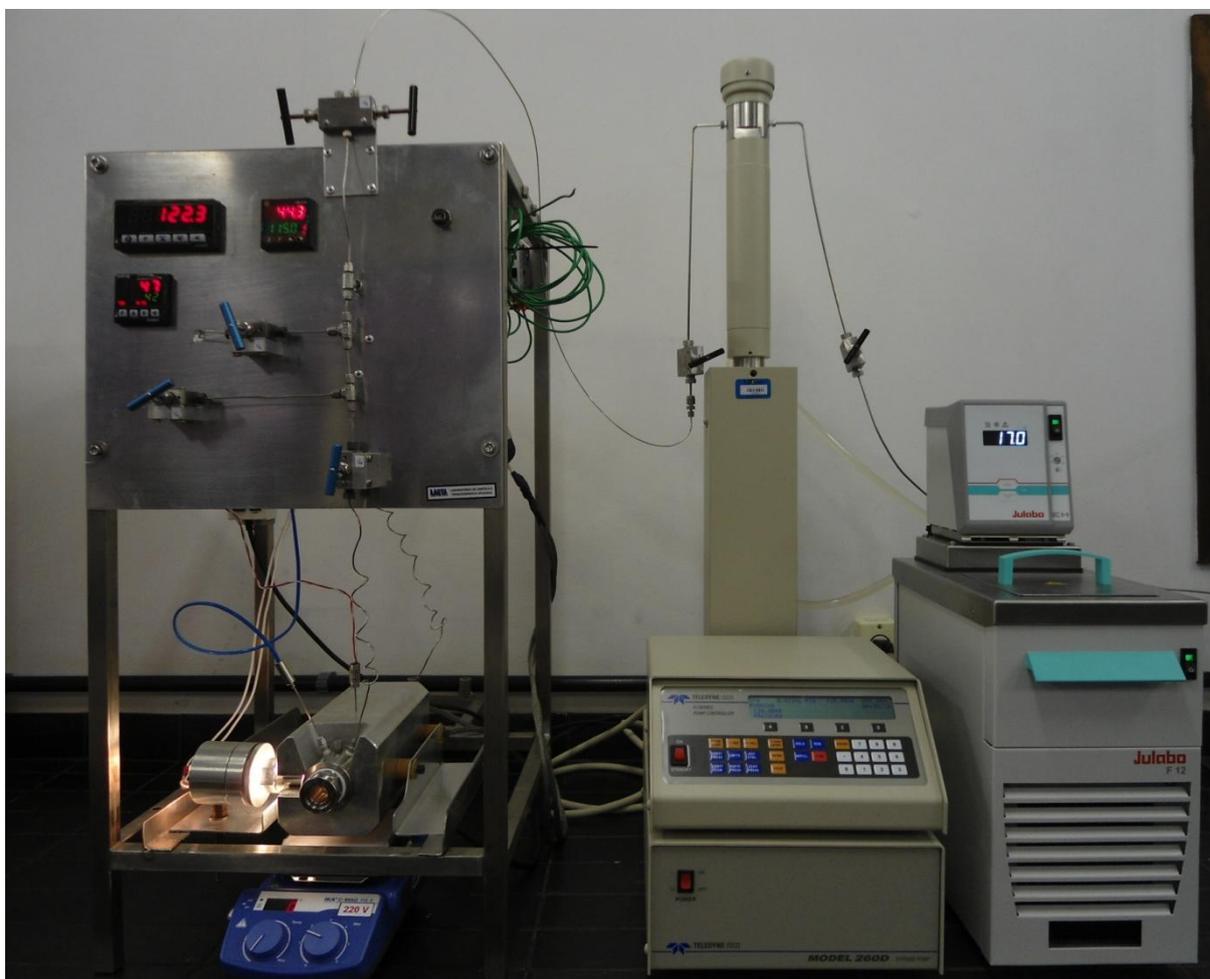
**V<sub>0</sub>** é a válvula de via única (HIP 15-AF2), que permite o fluxo unilateralmente. É inserida entre o cilindro de dióxido de carbono e a bomba, após a válvula  $V_C$ , com a finalidade de impedir que pressões elevadas sejam aplicadas na cabeça do cilindro de armazenamento de dióxido de carbono durante o experimento. **V1** e **V5** são válvulas de esferas, com pressão de trabalho de até 690 bar, à temperatura ambiente (HIP 15-AF1), que tem como função cessar e admitir o fluxo em uma determinada linha. A válvula **V1** é empregada para isolar a unidade da bomba de alta pressão durante a montagem e desmontagem da célula de equilíbrio, evitando desta forma perda de gás. A válvula **V5** é utilizada para isolar o transdutor de pressão durante o processo de descarga do sistema impedindo a entrada de soluto na câmara do transdutor caso haja um procedimento de descarga impróprio. A válvula **V2** (HIP 15-AF1) funciona impedindo o fluxo de gás para o fundo da célula durante o processo de alimentação, estando aberta, esta válvula possibilita a pressurização ou a despressurização do sistema por estar acoplada ao fundo da célula. **V4** é a válvula de alimentação (Válvula Agulha, HIP, 15-AF1), que permite a alimentação da célula, com abertura gradual e, conseqüentemente, uma regulagem do fluxo de gás. **V3** é a válvula de descarga (Válvula Agulha, HIP, 15-AF1), usada para descarga do sistema e despressurização da célula.

**IT** são indicadores de temperatura. Um deles mostra o valor da temperatura da camisa de aquecimento (NOVUS, N480D), formado por um sensor de temperatura (ST - Termopar) tipo TJ2 e um visor que indica a temperatura. O outro (COEL, HW1440) mostra o valor real da temperatura da solução no interior da célula, sendo inserido de modo que a junta fria fique radialmente no centro da célula, também sendo formado por um sensor de temperatura (ST – Termopar) tipo T e um visor que indica a temperatura. **TP** é o transdutor de pressão (SMAR, LD 301), conectado à linha proveniente da bomba para medir a pressão real do sistema. **IP** é o indicador de pressão (SMAR, LD301). Os valores de pressão são coletados por um indicador que recebe um sinal digital do **TP**, indicando a pressão da linha. Para tal, foi utilizada uma fonte de alimentação de energia (**FE**), cujo objetivo é a manutenção da tensão e alimentação em corrente contínua do transdutor e do indicador de pressão. **AM** indica o agitador magnético (VWR, LAB DISC S41), tendo como função facilitar o alcance do equilíbrio. Seu funcionamento exige a presença dentro da célula de uma barra de ferro recoberta por uma camada de teflon (popularmente conhecido como “peixinho”). Ao acionar o agitador magnético

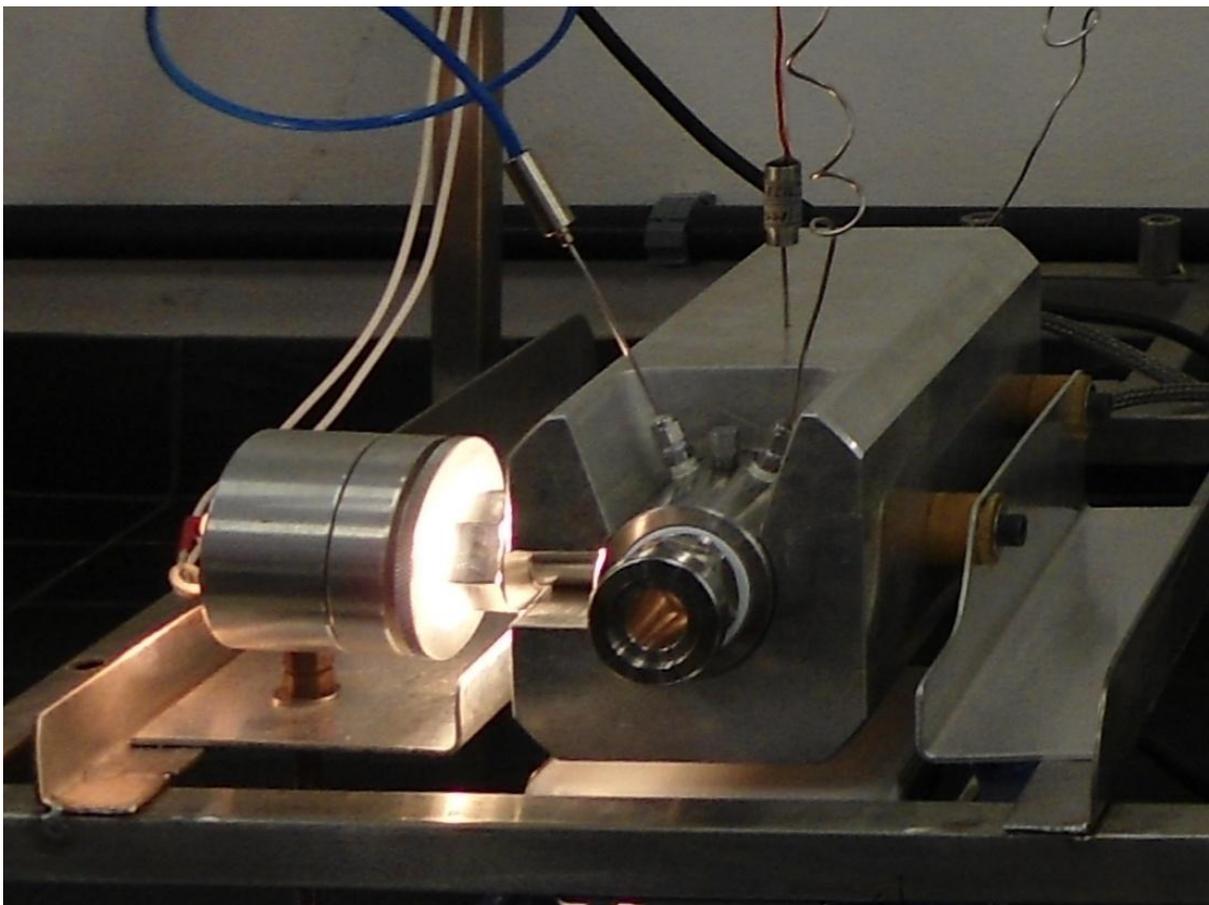
localizado abaixo da cuba de aquecimento, o imã integrado ao motor, que controla a velocidade de rotação, orienta o “peixinho”, agitando a solução.

**FL** indica a fonte de luz. Utilizou-se uma lâmpada halógena, posicionada na janela lateral da célula de equilíbrio, para iluminar o interior da célula e proporcionar a visualização das transições de fases, que são registradas visualmente, observando-se variações como ponto de bolha ou ponto de orvalho.

Uma vista geral da unidade pode ser verificada na Figura 4, enquanto a Figura 5 apresenta detalhes da iluminação pela janela lateral, posição do termopar e da linha de alimentação de dióxido de carbono.



**Figura 4:** Vista geral da unidade



**Figura 5:** Detalhe da célula de equilíbrio com destaque para a iluminação do sistema pela janela lateral, linha de alimentação de dióxido de carbono e termopar

### 3.2.2.1 Montagem do Módulo

A instalação do módulo de equilíbrio de fases implicou na aquisição de bomba seringa, banho termostático, agitador magnético, válvulas para altas pressões, linhas de gás sem costura e conectores para altas pressões. Essas aquisições foram efetuadas através de importação e por esse motivo alguns itens ainda nem foram recebidos. Desta forma, estabeleceu-se uma parceria entre o LACIT/UTFPR e o LACTA/UFPR para a instalação conjunta do módulo nas dependências do LACTA.

A montagem do módulo é feita através das seguintes etapas:

1. Instalação do banho termostático à bomba seringa, de modo a propiciar temperatura constante à camisa de refrigeração do banho termostático;
2. Instalação da bomba seringa ao cilindro de dióxido de carbono;
3. Instalação da bomba seringa ao módulo de equilíbrio de fases;
4. Instalação das válvulas e conectores no módulo de equilíbrio de fases;
5. Posicionamento do agitador magnético;

Essas etapas foram facilmente executadas, uma vez que se procedeu a leitura dos manuais do banho termostático e da bomba seringa. Uma vez conectados, fez-se o carregamento do banho termostático com água até o volume indicado como necessário e iniciou-se o funcionamento do equipamento. A bomba seringa foi conectada ao cilindro de dióxido de carbono através de uma conexão *by pass*, visto que o cilindro provê alimentação a dois módulos; ainda, a instalação das válvulas e conexões foi efetuada por um professor com ampla experiência e conhecimento da instalação do módulo. A abertura da válvula do cilindro de dióxido de carbono e a ligação da bomba seringa seguido de programação para carregamento faz com que o CO<sub>2</sub> se acumulasse no interior do reservatório cilíndrico provido de um pistão, pressurizando-se, a 17 °C, a um mínimo de 50 bar. Ao final do carregamento fez-se o fechamento da válvula do cilindro.

A instalação das conexões é feita com anilhas de parafusamento, que ao serem parafusadas sob determinada aplicação de força, unem-se de forma definitiva à linha à qual foi parafusada. O mesmo procedimento foi realizado com o termopar da célula de equilíbrio de fases.

Após a instalação das partes, procedeu-se a verificação de ajustes de válvulas e conexões, a fim de evitar os possíveis vazamentos apresentados. Para tanto, fez-se a pressurização das linhas até as válvulas do módulo e observou-se possíveis ruídos ou formação de bolhas ao entrar em contato com espuma de sabão. Os vazamentos podem ser resolvidos com filme de teflon para altas pressões ou com ajustes de aperto nas roscas das conexões.

### 3.2.3 Procedimento Experimental

Os experimentos devem ser iniciados com uma quantidade de solvente relativamente grande dentro da câmara da bomba, uma vez que o próprio solvente é também utilizado como fluido de pressurização. A simples abertura do cilindro de solvente não é suficiente para deslocar uma quantidade razoável de solvente para dentro da câmara da bomba. Por isso, o cilindro de solvente deve permanecer aberto por cerca de 2 horas com a temperatura do banho de circulação em 17 °C. Uma vez a bomba carregada, o esquema de montagem e conexão da célula pode ser iniciado.

Para o procedimento experimental, deve-se verificar se a célula de equilíbrio e seus componentes estão totalmente limpos e secos, pois o menor vestígio de

impurezas de outras substâncias pode ocasionar erros grosseiros durante o experimento. O procedimento de desmontagem e limpeza está descrito no Anexo A.

A montagem da célula de equilíbrio começa pelo ajuste e aperto dos anéis do pistão. Esta etapa requer cuidados especiais, pois o aperto deve ser o bastante para não permitir a passagem de fluidos para dentro da célula (o que mudaria a composição global) e ao mesmo tempo não deve ser muito forte para evitar a ocorrência de queda de pressão entre os dois lados do pistão. O aperto ideal é aquele que permite o deslizamento do pistão com apenas a força do dedo polegar. Com os anéis do pistão ajustados, insere-se o “peixinho” à célula, o pistão, os anéis de teflon e a janela de safira, conforme mostra a Figura 6:



**Figura 6:** Montagem da Célula de Equilíbrio

Para o fechamento das conexões é necessário a utilização de filme de teflon. O aperto é aquele em que ocorreu o fechamento total da rosca com a mão e soma-se meia volta de aperto com chave de boca. O prosseguimento do experimento dá-se com a pesagem do soluto, a ser inserido na célula de equilíbrio, com o auxílio de uma seringa com agulha e balança analítica. Esse volume de soluto é então adicionado à célula pelo orifício a isso destinado, localizado ao lado da VA. Após a inserção, insere-se o termopar, e conecta-se à linha de processo. O aperto de todas as conexões é suave, visando o desgaste mínimo das roscas. Toda a linha deve ser então pressurizada e estabilizada em uma pressão e temperatura específicas. A estabilização do sistema (fluxo nulo da bomba) requer cerca de cinco minutos, e

deverá ser feita com cuidado, pois qualquer vestígio de fluxo pode levar a erros sistemáticos de composição global.

Com o sistema estabilizado, anota-se o volume inicial de solvente contido na bomba e alimenta-se o fluido por meio do manuseio da válvula micrométrica V4 até atingir o volume final da bomba, previamente calculada para fornecer a composição global desejada. Antes de abrir a válvula que conecta o pistão e a linha (V2), a pressão da célula deve ser reduzida de forma a diminuir a diferença de pressão entre a linha e o interior da célula de equilíbrio. Para tal, realiza-se a despressurização programada da bomba seringa, como mostrada no procedimento de utilização do módulo de equilíbrio de fases. Por meio do agitador magnético o sistema é continuamente agitado e a pressão interna da célula gradativamente aumentada até atingir a condição de sistema monofásico. O aquecimento do sistema é então iniciado, conforme for a faixa de temperatura de trabalho.

Após estabilizar a temperatura, é importante verificar se o sistema continua monofásico ou não e, caso necessário, aumentar a pressão. A medição do equilíbrio de fases (ponto de bolha) é então iniciada reduzindo a pressão da bomba, por programação da bomba seringa, como mostrado no procedimento de utilização do módulo de equilíbrio de fases, até que o surgimento de uma segunda fase seja visualmente detectado (turbamento ou bolhas). A condição de temperatura e de pressão em que ocorre o início da transição de fases, junto com a composição global, constituem um ponto no envelope de fases. Cada medida é repetida, pelo menos, três vezes. Na seqüência, a temperatura é levada a outro valor e todo o processo de medição é repetido. Desta forma, para uma composição global fixa, é possível obter uma curva de pressão em função da temperatura completa.

Após a realização das medidas experimentais, a pressão é reduzida ao mínimo possível (pressão de vapor do solvente). A válvula V1 é fechada para evitar que ocorra despressurização inadequada da bomba seringa. A válvula de descarga V3 é aberta para aliviar a célula. Nesse momento desacopla-se a alimentação do pistão e fecha-se V2. Para a despressurização do interior da célula de equilíbrio, com V3 aberta, abre-se vagarosamente V4 até observar a despressurização (deve ser lenta para que não ocorra arraste de soluto para o interior das linhas). Uma vez a célula de equilíbrio despressurizada, fecha-se V4 mantendo V3 aberta, abre-se a conexão do termopar para permitir o escape do solvente contido na célula de equilíbrio. Em hipótese alguma, a válvula V1 deve ser aberta, pois pode ocasionar a

entrada de soluto na linha de processo, entupindo a mesma ou ocasionando erros sistemáticos nos experimentos subseqüentes.

O procedimento de utilização da célula de equilíbrio de fases destinado aos usuários é apresentado no Anexo B.

### *3.2.3.1 Considerações sobre a metodologia*

A metodologia de aquisição de dados no módulo de equilíbrio de fases à altas pressões já é difundida, necessitando apenas de ajustes operacionais para a melhoria das condições experimentais para a realidade local do experimento e para os equipamentos utilizados.

O aprendizado do usuário exige um treinamento contínuo, uma vez que a visualização das transições de fases é fácil, mas de difícil compreensão e podem ocorrer erros sistemáticos. Um exemplo é a despressurização da célula com taxas elevadas, que ocasiona o aumento da pressão de transição de fases em até 10 bar.

Deve-se atentar para a estabilização da vazão da bomba seringa ao fazer a pressurização a 150 bar da mesma. A injeção de CO<sub>2</sub> no sistema só poderá ocorrer após a bomba atingir uma vazão próxima a zero, minimizando os erros sistemáticos oriundos dessa etapa do procedimento.

Uma vez que o aquecimento é feito através de camisa de aquecimento por resistência, a inércia de aquecimento é lenta e a estabilização da temperatura na solução é de difícil alcance. Sabendo-se que o sistema não é adiabático, ao realizar as medidas em triplicatas, a pressurização do sistema leva ao aumento da energia interna do sistema e conseqüente acréscimo de temperatura, que cessa ao fazer-se a despressurização do sistema.

Ainda por conta do aquecimento por resistência elétrica, o resfriamento ocorre de forma muito lenta e não se pode depender dele para a realização de medidas. Isso faz com que o procedimento experimental seja realizado sempre em temperaturas crescentes.

Com relação à temperatura, esta não deve ultrapassar 100 °C, limite máximo suportado pelos anéis de Buna para trabalho sem que ocorra desgaste e possíveis vazamentos. Para o conjunto etanol + dióxido de carbono, a temperatura mínima de trabalho é de 40 °C, uma vez que a utilização de temperaturas inferiores exigiria da bomba uma pressão abaixo de 50 bar, limite mínimo para manutenção do volume de gás dentro da bomba em temperaturas de banho de 17 °C. A solução para tal seria

aplicação de temperaturas de banho de 05 °C, possibilitando pressão de trabalho de até 30 bar.

Não se pode mensurar o volume interno da célula de equilíbrio e, portanto o algoritmo proposto para a obtenção da fugacidade de substâncias simples não pode ser executado.

Um ponto não explorado com relação à análise dos resultados é a influência do ar presente na célula de equilíbrio de fases no equilíbrio líquido vapor.

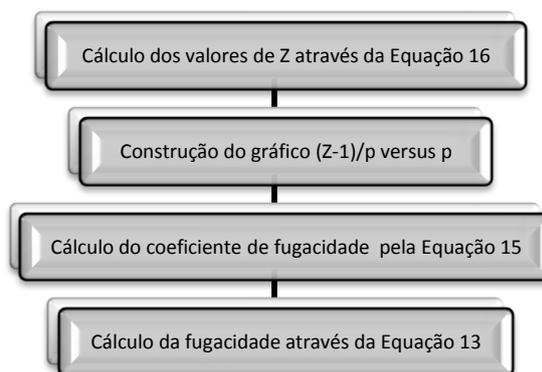
Finalmente, não foi possível a obtenção de dados experimentais para substâncias simples, uma vez que a pressão de vapor do etanol e do dióxido de carbono a altas pressões é inferior a 50 bar.

### 3.3 MÉTODO DE ANÁLISE DE DADOS

Uma vez obtidos dados experimentais de pressão e temperatura na transição de fases, pode-se estabelecer curvas típicas de ponto de bolha e de ponto de orvalho que descreverão o comportamento do equilíbrio de fases.

#### 3.3.1 Substâncias Puras

Para substâncias puras a pressão de vapor da substância na fase gasosa em equilíbrio com a fase líquida é igual à pressão medida e o coeficiente de fugacidade pode ser estabelecido em função das variações de pressão, segundo o fluxograma abaixo:



**Fluxograma 1:** Metodologia do cálculo de fugacidade para substâncias simples

#### 3.3.2 Misturas

Para o cálculo da fugacidade em misturas, fez-se a utilização do simulador *Thermolab*, algoritmo desenvolvido pelo Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada – LACTA, da Faculdade de Engenharia Química da UFPR.

O simulador utiliza a relação PVT de Peng-Robinson, com parâmetros de interação binária, obtidos da literatura para os componentes CO<sub>2</sub> e etanol conforme mostrado na Tabela 4 e Regras de Mistura de van der Waals e Modelo de atividade *Non Random Two Liquid* – NRTL. A Tabela 5 mostra outros parâmetros também requeridos como dados de entrada do simulador.

**Tabela 4:** Parâmetros de Interação binária utilizados para cálculo da fugacidade de misturas

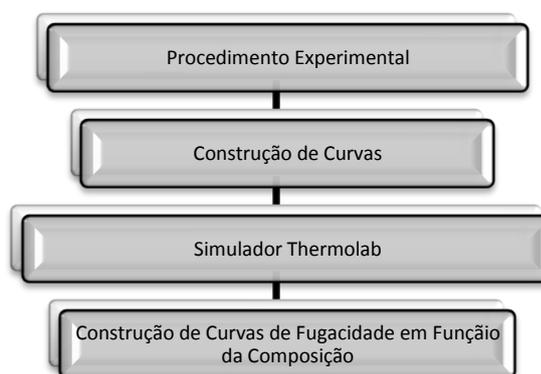
Temperatura (K)	$K_{ij}$	Referência
304,1	0,080	Chang <i>et al</i> , 1998
313,3	0,081	Knez <i>et al</i> , 2008
333,3	0,0919	Knez <i>et al</i> , 2008
353,3	0,0924	Knez <i>et al</i> , 2008

A Tabela 5 mostra os demais parâmetros utilizados pelo simulador:

**Tabela 5:** Parâmetros utilizados para a simulação de transição de fases pelo Thermolab, sendo T<sub>c</sub> a temperatura crítica, p<sub>c</sub> a pressão crítica, V<sub>c</sub> o volume crítico e  $\omega$  o fator acêntrico dos componentes

Componente	T <sub>c</sub> (K)	p <sub>c</sub> (bar)	V <sub>c</sub> (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$\omega$
Dioxido de Carbono	304,2	73,8	94,0	0,225
Etanol	516,2	63,8	167	0,635

No fluxograma 2 encontra-se esquematizado o procedimento simplificado do cálculo da fugacidade para misturas binárias em equilíbrio líquido e vapor.



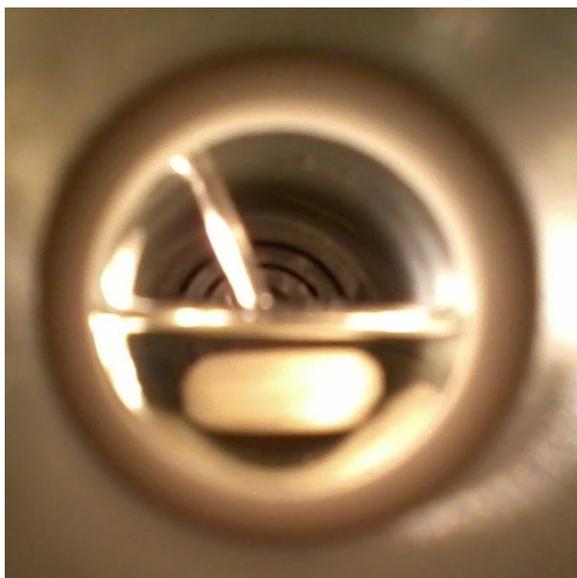
**Fluxograma 2:** Cálculo de Fugacidade para misturas binárias

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tendo em vista o objetivo geral deste trabalho, este capítulo tratará dos resultados obtidos após a instalação e desenvolvimento de procedimento para a utilização do módulo de equilíbrio de fases a altas pressões, além dos resultados das simulações de equilíbrio e o cálculo da fugacidade.

### 4.1 MEDIDAS EXPERIMENTAIS

O início dos experimentos ocorre após a adição de soluto à célula de equilíbrio fechamento das conexões e adição de dióxido de carbono. Na Figura 7, pode-se observar, pela janela de safira, a vista desta etapa, onde nota-se a presença de duas fases, uma líquida composta pela mistura etanol +  $\text{CO}_2$  e uma vapor composta pela mistura  $\text{CO}_2$  + etanol. Ao fundo da imagem observa-se o pistão sem pressurização.



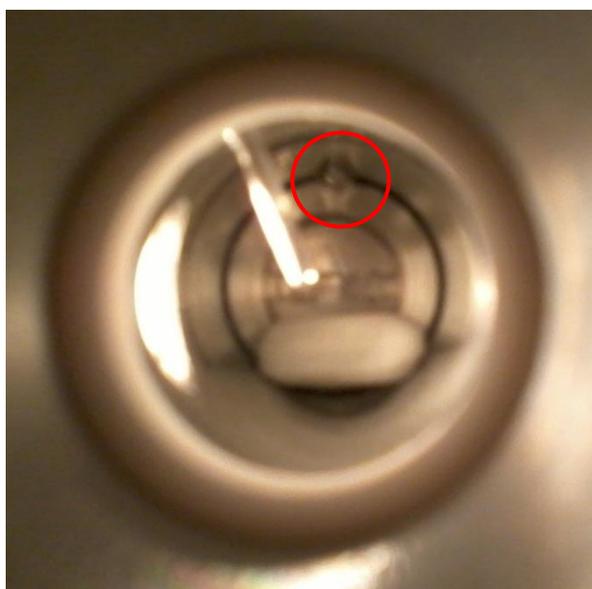
**Figura 7:** Vista da célula de equilíbrio de fases no início do experimento

A fase seguinte do experimento é a pressurização do sistema. Nessa etapa, aumenta-se a pressão de forma gradativa, de modo a verificar-se a formação de um sistema monofásico, conforme mostrado pela Figura 8:



**Figura 8:** Vista da célula de equilíbrio de fases ao atingir um sistema monofásico

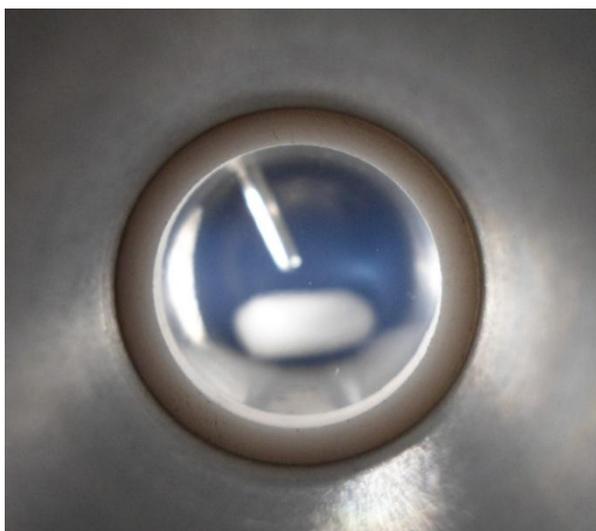
Uma vez monofásico, o sistema deve ser lentamente despressurizado para a observação da transição de fases. Nesta etapa, verificou-se que a forma e a posição de ocorrência da transição de fase é dependente da composição do sistema. Em frações molar de  $\text{CO}_2$  de até 0,5, percebe-se nitidamente a formação de uma bolha na parte superior da célula de equilíbrio, conforme mostrado pela figura abaixo:



**Figura 9:** Vista da célula de equilíbrio de fases no momento da transição líquido – vapor

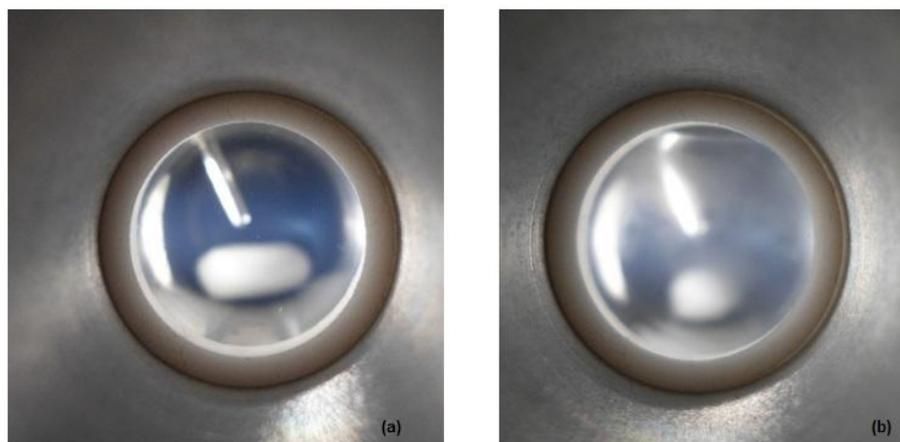
Em composições molares entre 0,5 a 0,7, a presença da transição nítida ocorre em temperaturas inferiores a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . Acima dessas temperaturas, a transição de fase é percebida pelo turvamento da solução, ofuscando a visão, antes límpida,

do pistão ao fundo da célula. O turvamento é ocasionado pela formação de microbolhas em equilíbrio com a fase líquida predominante. Nestes casos, a identificação da transição de fase é difícil e a etapa de despressurização necessita ser repetida mais vezes para a determinação da pressão exata onde se inicia a turvação. Essa transição de fase pode ser visualizada pela figura abaixo:



**Figura 10:** Vista da célula de equilíbrio de fases durante a transição líquido-vapor

Para composições molares acima de 0,7 de  $\text{CO}_2$ , nota-se que o equilíbrio torna-se fluído, admitindo-se que o dióxido de carbono já está com propriedades supercríticas. A transição dessa fase é observada visualmente pela perda da homogeneidade do sistema até a formação da primeira gotícula (caracterizando ponto de orvalho) ou turvamento da solução (ponto de bolha), dependendo da temperatura de trabalho, conforme observado a seguir:

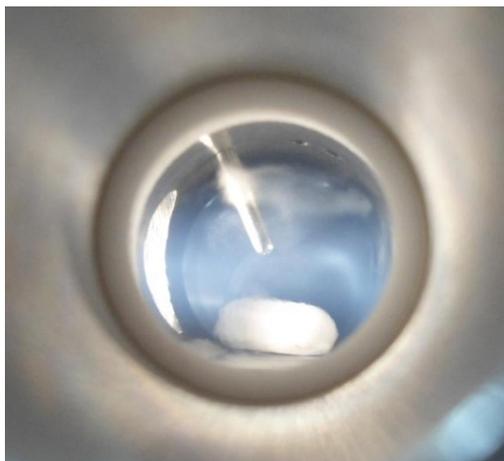


**Figura 11:** Vista da célula de equilíbrio de fases durante a transição vapor-líquido. em (a) observa-se a formação de líquido na parte inferior da célula e em (b) observa-se o turvamento da solução

Na composição molar de 0,8 de  $\text{CO}_2$  foi possível observar transição de fase do fluido supercrítico e líquido, em temperaturas até  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , e fluido supercrítico e vapor, em temperaturas acima de  $80\text{ }^\circ\text{C}$  conforme mostrado pelas Figuras 12 e 13:



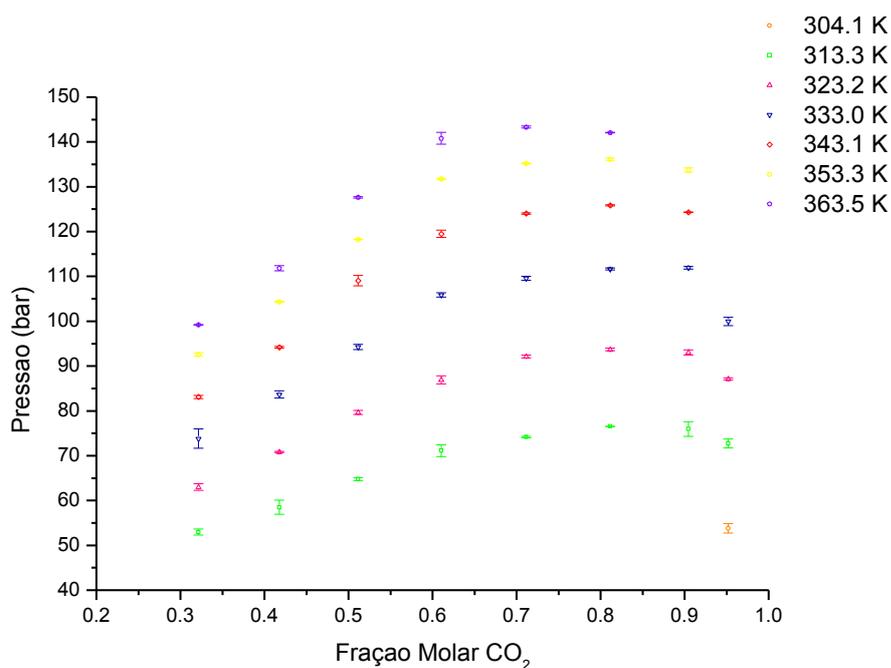
**Figura 12:** Vista da célula de equilíbrio de fases durante a transição fluido - líquido



**Figura 13:** Vista da célula de equilíbrio de fases durante a transição fluido – vapor

As curvas de transição de fases para o equilíbrio dióxido de carbono e etanol foram determinadas para frações molares de  $\text{CO}_2$  variando de 0,3 a 0,95 e temperaturas de 40, 50, 60, 70, 80 e 90 °C, conforme apresentado na Figura 14.

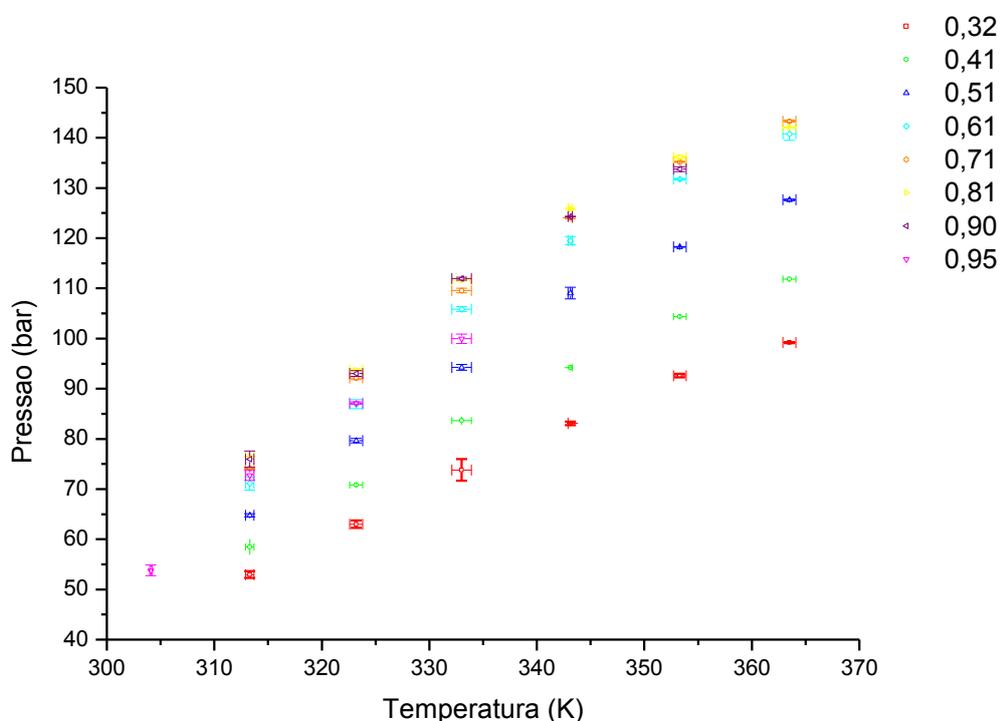
No Anexo C, são apresentados todos os resultados obtidos para cada sistema bem como o desvio padrão para cada temperatura na determinação da curva de transição de fase. Uma vez que não é possível repetir o carregamento da célula exatamente com a mesma composição, as repetições foram efetuadas apenas na etapa de despressurização do sistema para a identificação da transição de fase, caracterizando triplicatas.



**Figura 14:** Curvas de transição de fase (pressão em função da composição de dióxido de carbono) para diferentes temperaturas

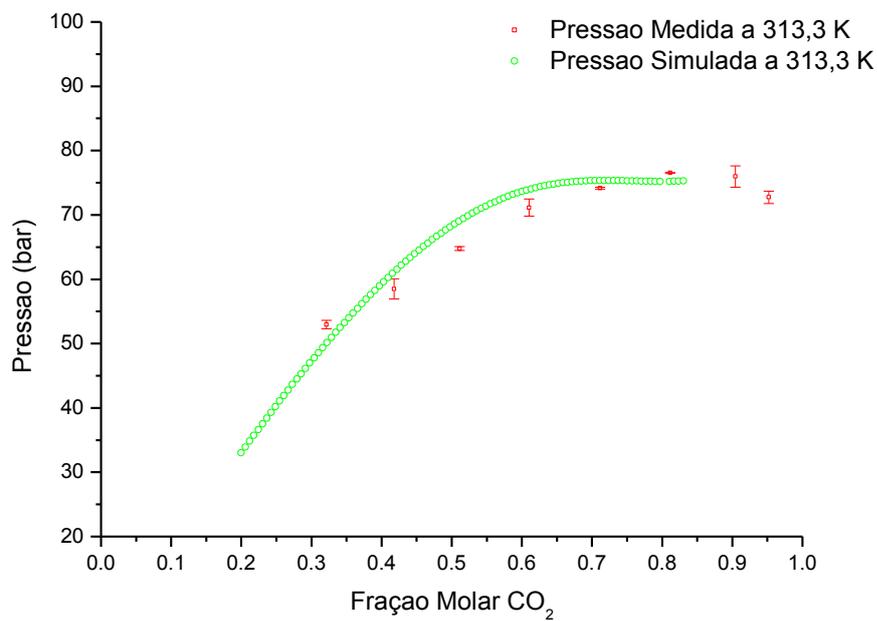
Pelas isotermas nota-se que o aumento do teor de CO<sub>2</sub> repercute num aumento da pressão de transição de fase do sistema, e posteriormente, em composições com altos teores de gás carbônico, diminuição da pressão de transição de fase, fato que pode ser explicado pela composição ser majoritária de CO<sub>2</sub> e representar o seu comportamento acima do ponto crítico.

O diagrama de fases para a mistura dióxido de carbono + etanol é apresentado pela Figura 15. Nele é possível observar a relação da pressão com a temperatura para as diferentes composições analisadas, indicando as condições de equilíbrio de fases distintas. As linhas representam, para diferentes composições, em que pressões e temperaturas ocorrerão as transições de fase.

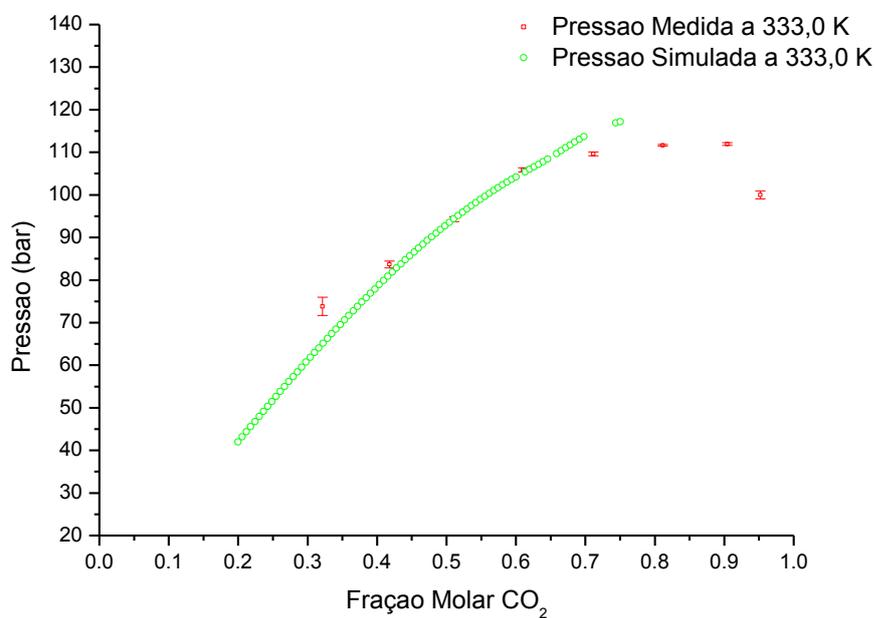


**Figura 15:** Curvas da pressão em função da temperatura para diferentes composições de dióxido de carbono

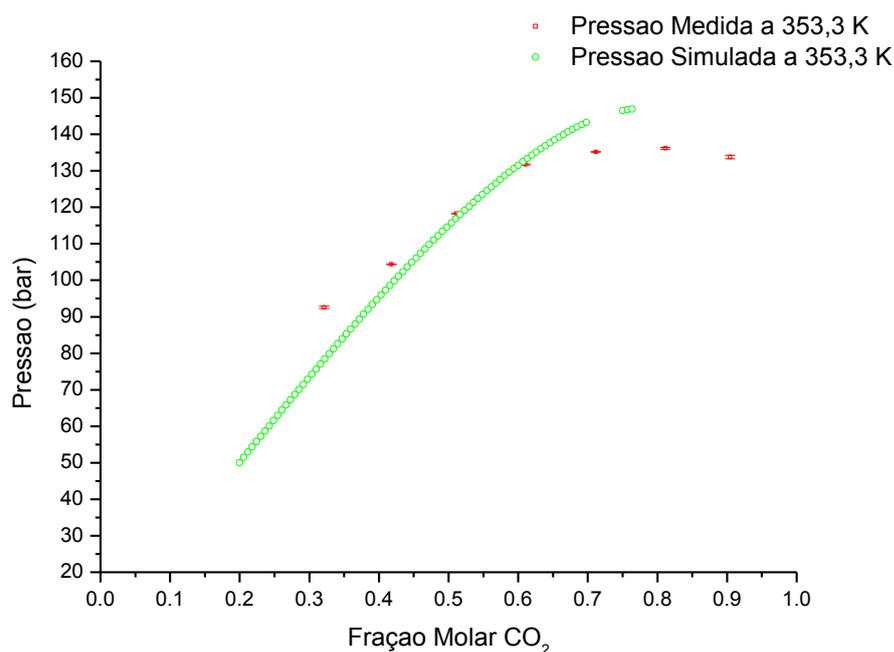
Resultados obtidos através do simulador Thermolab são apresentados na Figura 16, Figura 17 e Figura 18, nelas observam-se os dados de simulação comparados aos dados experimentais:



**Figura 16:** Comparação entre os dados obtidos por simulação e dados experimentais para 313,3 K



**Figura 17:** Comparação entre os dados obtidos por simulação e dados experimentais para 333,0 K

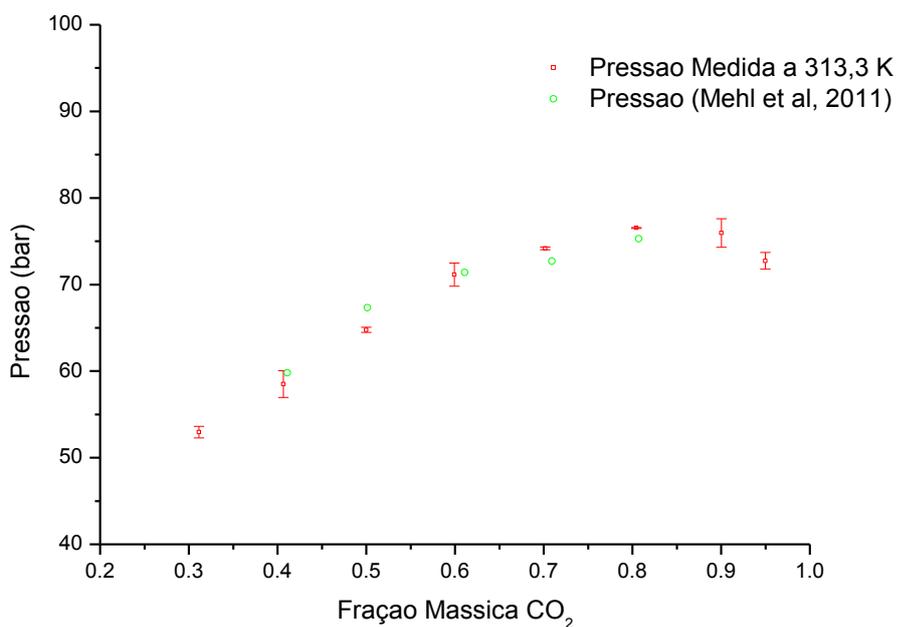


**Figura 18:** Comparação entre os dados obtidos por simulação e dados experimentais para 353,3 K

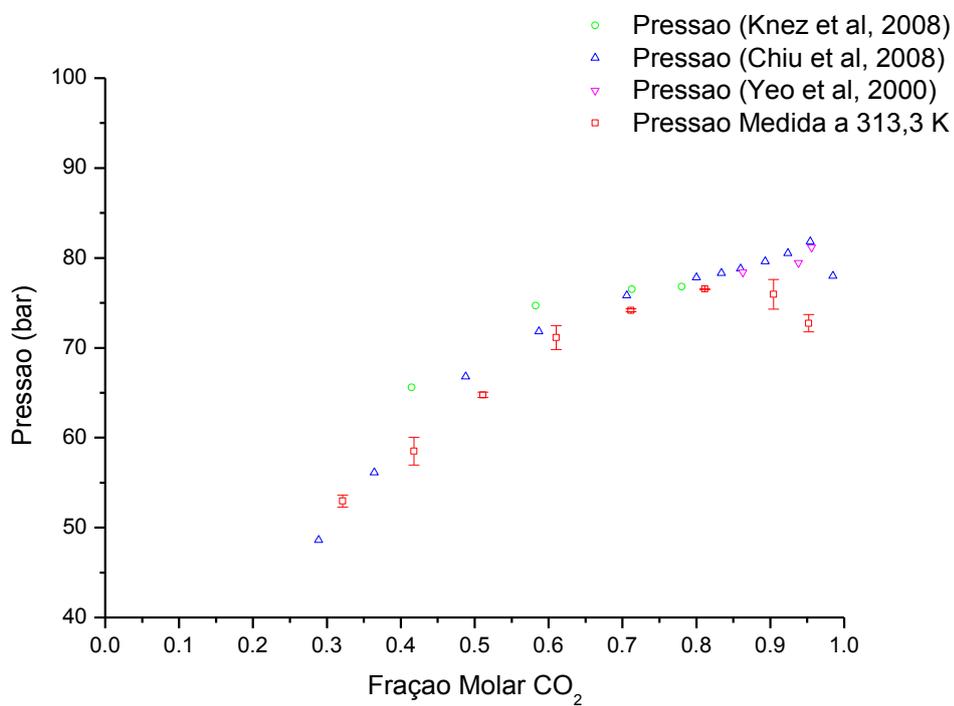
As diferenças observadas nas curvas simuladas em relação as experimentais podem ser explicadas pelo fato de que o fator acêntrico ( $\omega$ ) não foi calculado e o fator de interação ( $k_{ij}$ ) não foi estimado e sim obtido da literatura. Através da linearização dos dados experimentais seria possível estimar o valor de  $k_{ij}$  para cada temperatura, tornando os resultados simulados mais concordantes com os resultados experimentais.

#### 4.1.1 Validação do Experimento

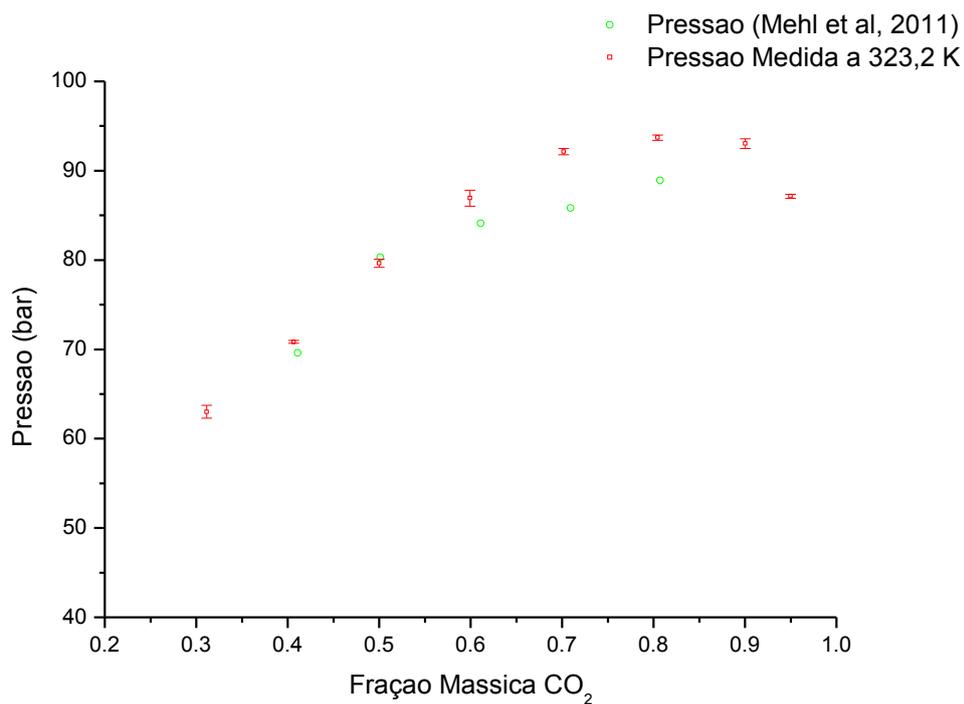
Os resultados experimentais para o sistema dióxido de carbono – etanol foram relatados por Mehl *et al*, 2011; Knez, 2008; Chiu *et al*, 2008; Yeo *et al*, 2000 para 40 °C, Mehl *et al*, 2011; Yeo *et al*, 2000 para 50 °C, Yeo *et al*, 2000; Knez *et al* 2008; para 60 °C, Wu *et al*, 2006; Yeo *et al*, 2000 para 70 °C, Knez *et al*, 2008; Wu *et al*, 2006 para 80 °C e Wu *et al*, 2006 e Yeo *et al*, 2000 para 90 °C. Esses resultados foram utilizados para validar o aparato experimental montado em conjunto com o procedimento operacional. As figuras 19 à 26 apresentam estes resultados comparativamente aos obtidos neste trabalho.



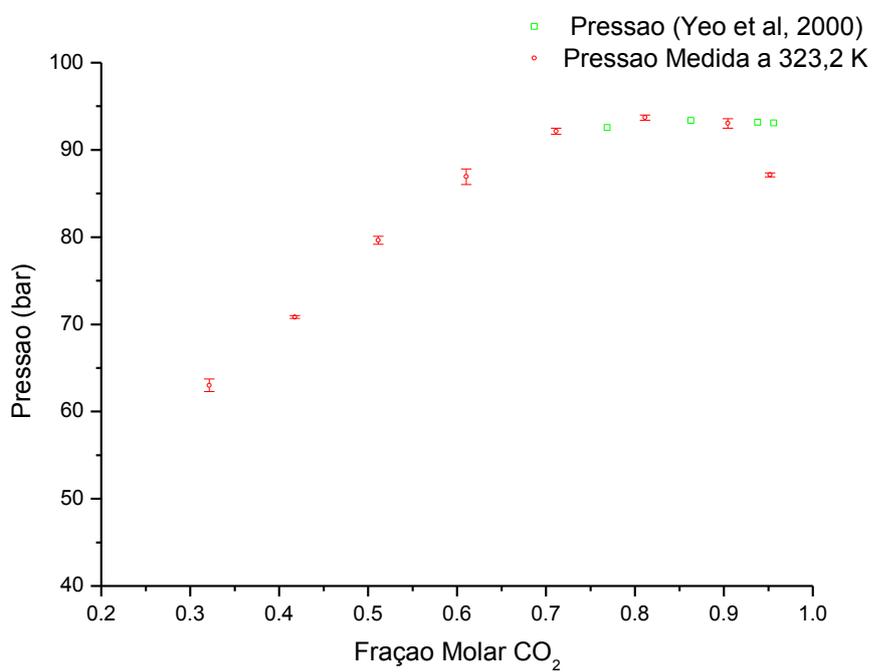
**Figura 19:** Comparação das Curvas de Pressão em Função da Fração Mássica para 313,3 K



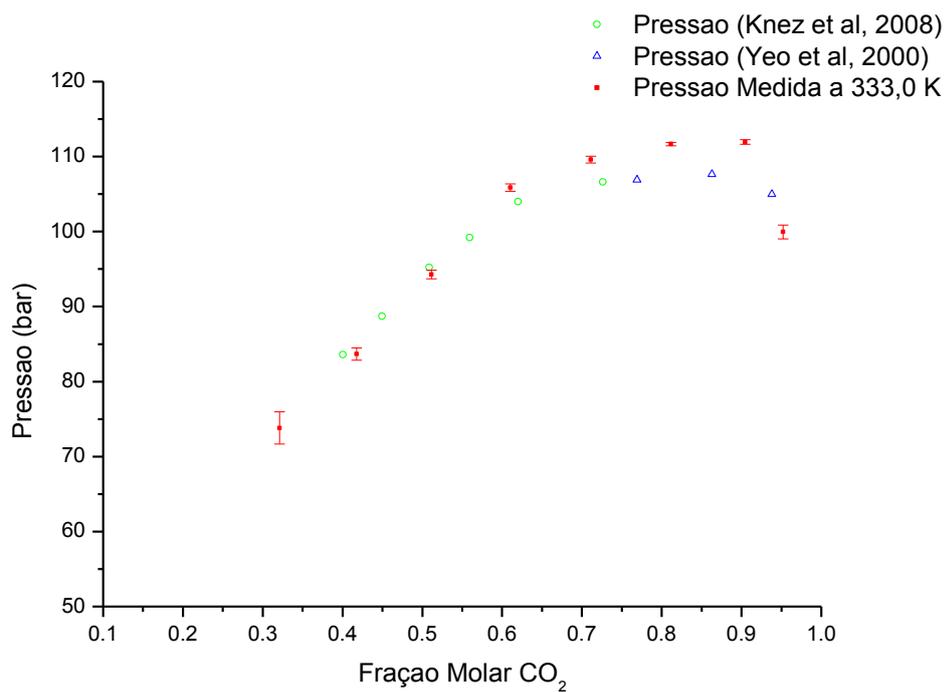
**Figura 20:** Comparação das Curvas de Pressão em Função da Fração Molar para 313,3 K



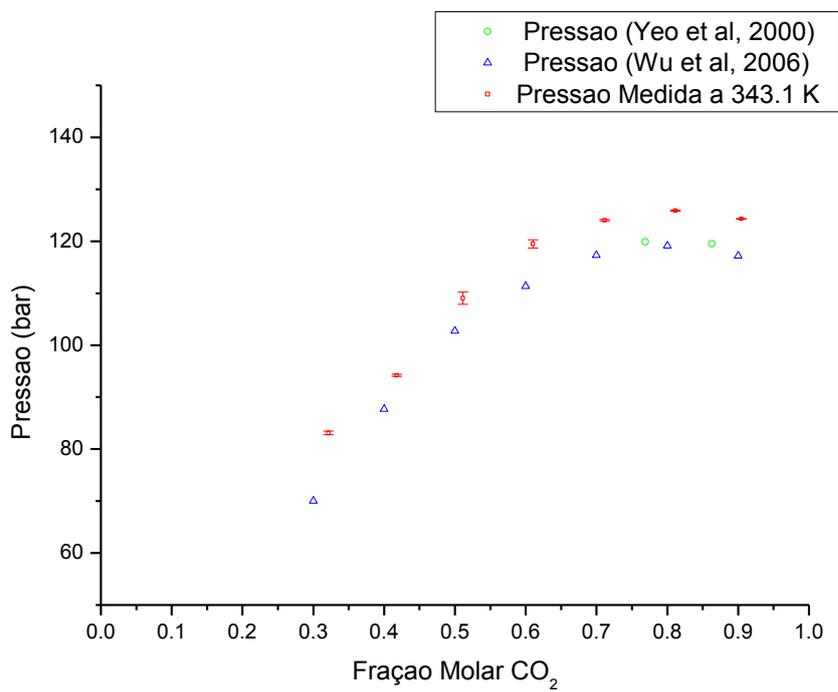
**Figura 21:** Comparação das Curvas de Pressão em Função da Fração Mássica para 323,2 K



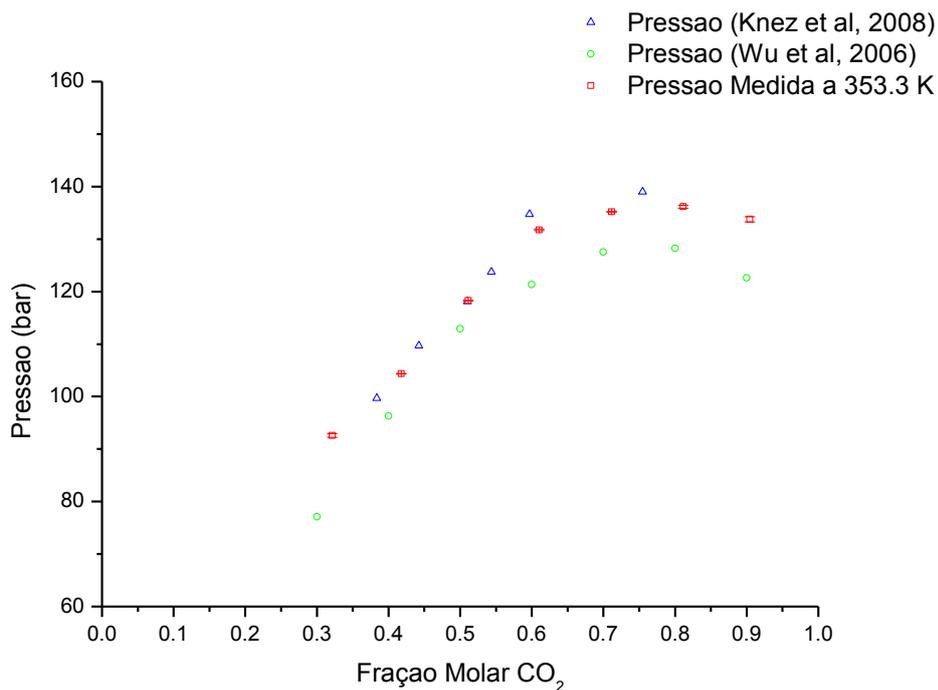
**Figura 22:** Comparação das Curvas de Pressão em Função da Fração Mássica para 323,2 K



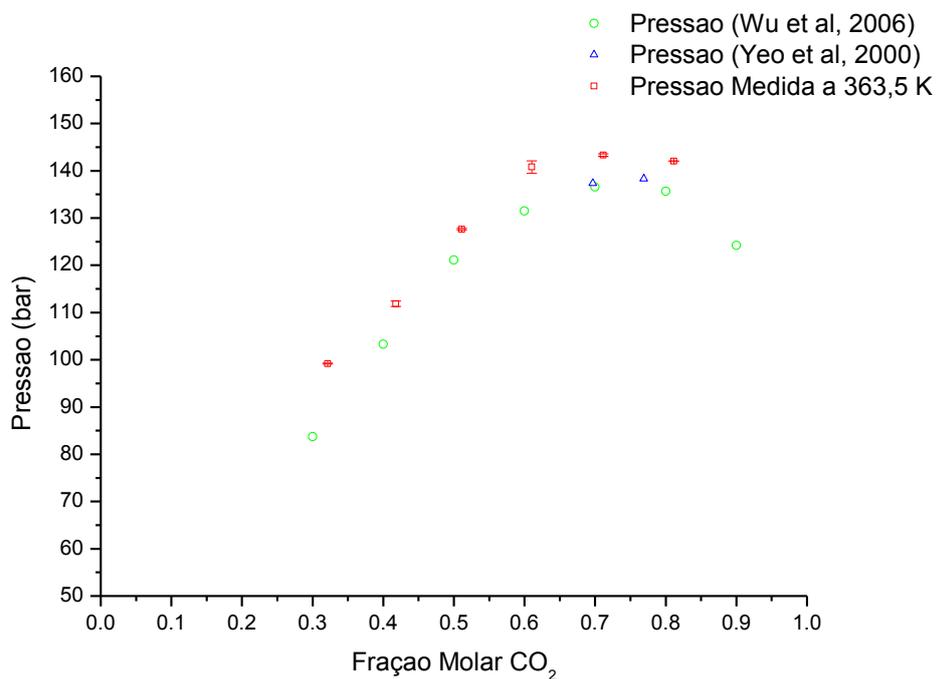
**Figura 23:** Comparação das Curvas de Pressão em Função da Fração Molar para 333,0 K



**Figura 24:** Comparação das Curvas de Pressão em Função da Fração Molar para 343,1 K



**Figura 25:** Comparação das Curvas de Pressão em Função da Fração Molar para 353,3 K



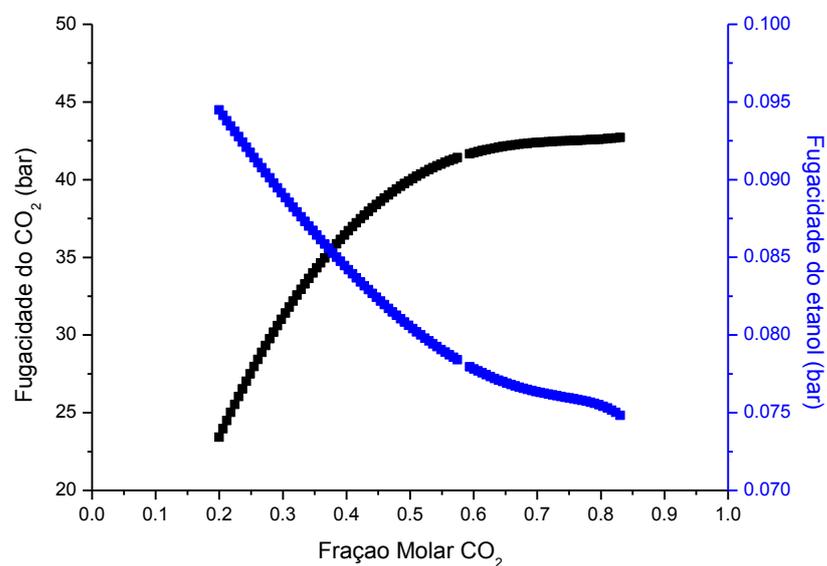
**Figura 26:** Comparação das Curvas de Pressão em Função da Fração Molar para 363,5 K

Pode-se verificar que os dados obtidos concordam com os dados da literatura. Para algumas temperaturas, principalmente as mais elevadas, há uma maior dispersão entre os dados comparados. Isso se dá pela diferença entre as

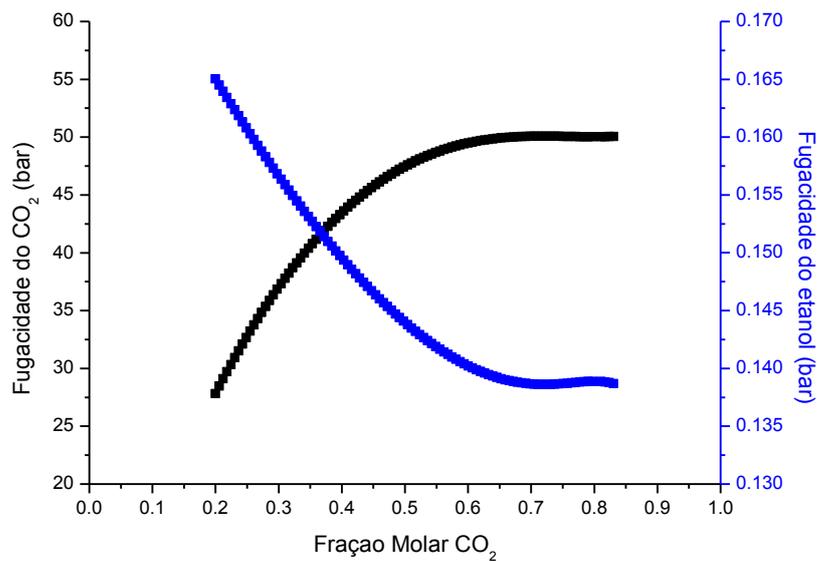
temperaturas de cada experimento, uma vez que se analisa a faixa de temperatura, podendo-se ter 1 grau de diferença entre temperaturas da mesma faixa, resultando no deslocamento dos pontos para pressões correspondentes.

## 4.2 FUGACIDADE

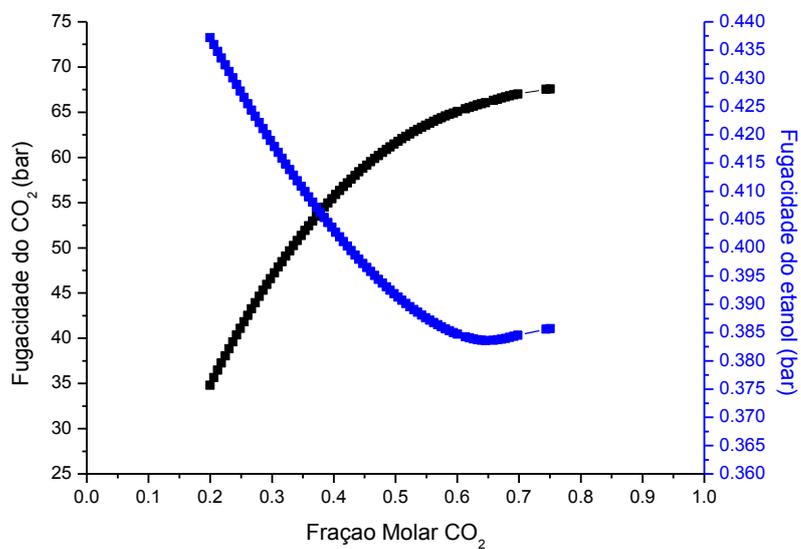
Os dados de fugacidade para o dióxido de carbono e para o etanol nas misturas com diferentes frações molares foram obtidos através de simulação e estão representados pelas Figuras 27 à 29:



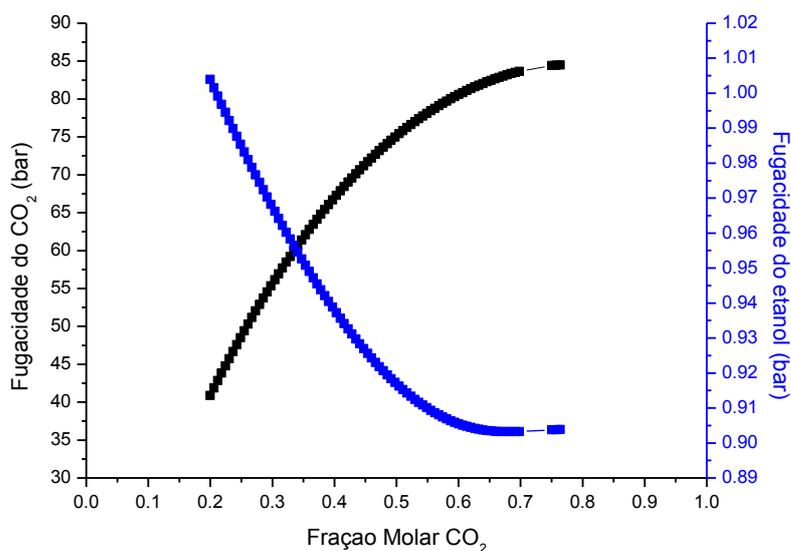
**Figura 27:** Curvas simuladas de Fugacidade em relação à fração molar a 304,1 K



**Figura 28:** Curvas simuladas de Fugacidade em relação à fração molar a 313,3 K



**Figura 29:** Curvas simuladas de Fugacidade em relação à fração molar a 333,0 K



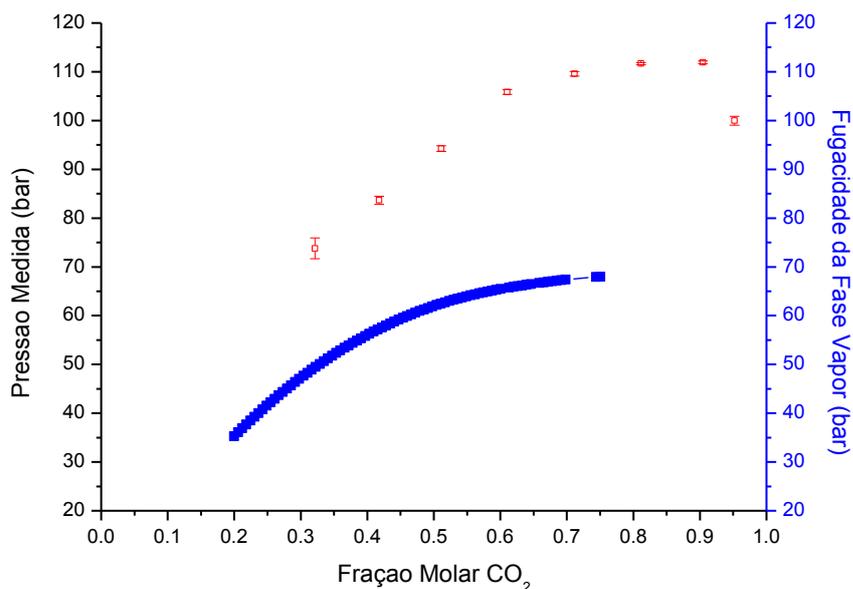
**Figura 30:** Curvas simuladas de Fugacidade em relação à fração molar a 353,3 K

Pode-se notar que a fugacidade do dióxido de carbono é influenciada pela composição e pela pressão da mistura. Para uma mesma composição da mistura etanol-CO<sub>2</sub> ocorre um aumento da fugacidade com o aumento da temperatura.

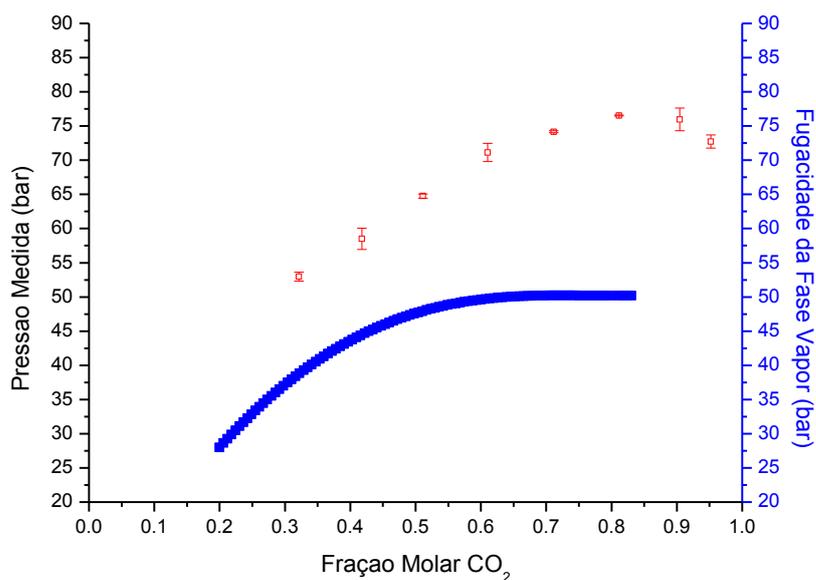
Na isoterma de um sistema de duas fases, o aumento da pressão afeta a distribuição do componente entre as duas fases. Com o aumento da pressão, o componente é deslocado para a fase em que o volume parcial molar é menor, pois a tendência de escape é maior na fase em que o volume parcial molar é maior (PRAUSNITZ, LICHTENTHALER e AZEVEDO, 1999).

A interpretação de um equilíbrio de fase a altas pressões não é simples porque a mudança na pressão é acompanhada por mudanças simultâneas em outras propriedades intensivas. Por exemplo, em um equilíbrio isotérmico líquido-vapor, com o aumento da pressão além da densidade há variação na composição de ambas as fases. Assim, em um sistema de duas fases não é possível fazer um estudo apenas do efeito da pressão mantendo a composição de ambas as fases constantes. Porém o efeito da pressão pode ser isolado dos efeitos de outras variáveis intensivas através da análise termodinâmica, em que se considera separadamente a influência da pressão, da composição e da temperatura na fugacidade através do uso das derivadas parciais. Isto permite que se obtenha a fugacidade dos componentes da mistura de forma simulada através das equações de estado.

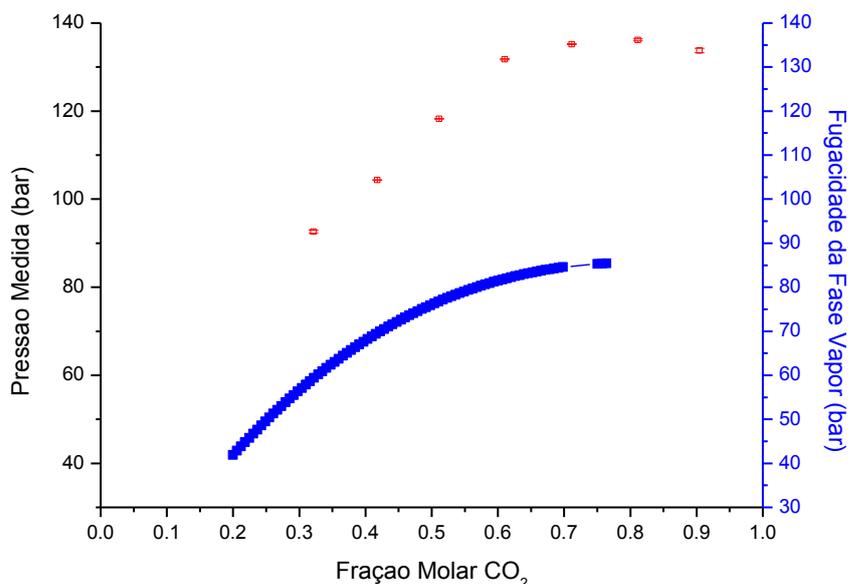
Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e **Erro! Fonte de referência não encontrada.** são apresentados gráficos da pressão medida e da fugacidade da fase vapor – a última calculada a partir de dados obtidos do simulador Thermolab – em função da composição da mistura etanol-CO<sub>2</sub>.



**Figura 31:** Comparação dos dados de fugacidade com as pressões medidas a 313,3 K



**Figura 32:** Comparação dos dados de fugacidade com as pressões medidas a 333,0 K



**Figura 33:** Comparação dos dados de fugacidade com as pressões medidas a 353,3 K

A fugacidade e a pressão são iguais para os gases ideais puros e misturas gasosas ideais. Algumas misturas, a baixas pressões, exibem um comportamento próximo da idealidade. Em altas pressões as interações intermoleculares de atração e repulsão são mais significativas principalmente pela proximidade das moléculas, o que resulta num comportamento fora do ideal, que pode ser observado pela diferença dos valores de fugacidade simulada e pressão medida. A forma e o tamanho das moléculas também influenciam no comportamento não ideal da mistura. E como a fugacidade está menor que a pressão, em todos os casos apresentados, isto implica que nestas condições as moléculas da mistura gasosa tendem a se manter agrupadas.

## 5 CONCLUSÃO

Um dos principais desafios deste trabalho consistiu na montagem do aparato experimental para a análise de equilíbrio de fases de misturas em altas pressões. O aprendizado resultou numa metodologia detalhada desenvolvida para a utilização do módulo de equilíbrio de fases.

Com os parâmetros termofísicos obtidos através do módulo de equilíbrio de fases determinaram-se curvas de transição de fases para a mistura dióxido de carbono e etanol em diferentes frações molares. Observou-se que na medida em que se aumenta a fração molar de CO<sub>2</sub>, a transição caminha para comportamentos supercríticos e dificulta a observação da formação de bolha ou orvalho na transição.

A realização de experimentos com substâncias simples não foi possível, pois a pressão de transição de fases é inferior à mínima possível para a bomba na faixa de operação de 17 °C, ainda não se pode mensurar o volume interno da célula para a obtenção da fugacidade de substâncias simples.

Através de modelagem com o simulador Thermolab - baseado na equação proposta por Peng-Robinson, com a regra de mistura de van der Waals e o modelo de atividade NRTL – obteve-se a fugacidade do dióxido de carbono e do etanol na mistura em diferentes temperaturas atingindo um dos objetivos deste trabalho.

Pode-se verificar que os dados obtidos experimentalmente concordam com os dados da literatura, confirmando assim, a confiabilidade dos resultados apresentados.

## 6 TRABALHOS FUTUROS

São apresentadas algumas sugestões para a continuidade deste trabalho:

1. A determinação experimental de dados de equilíbrio de fases de sistemas compostos por 3 componentes ou mais;
2. A implementação de sensores para a medida de volume no momento da transição de fases. Ou ainda, sugere-se a medição indireta do volume da célula de equilíbrio de fases através do volume de gás deslocado pelo pistão para pressurização. A medida será feita através da diferença de volume, mensurada pela bomba seringa, após a pressurização do pistão e dela será diminuída o volume ocupado pelo gás nas linhas do módulo;
3. A investigação de modelos termodinâmicos mais robustos de forma a representar o comportamento de fases dos sistemas inclusive na faixa de concentração rica em dióxido de carbono;
4. A obtenção de parâmetros de interação binária através da regressão dos dados experimentais.

## 7 REFERÊNCIAS

- ABEDINI, Reza; ZANGANEH, Iman; MOHAGHEGHIAN, Mohammad. Simulation and Estimation of Vapor-Liquid Equilibrium for Asymmetric Binary Systems (CO<sub>2</sub>-Alcohols) Using Artificial Neural Network. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 32, n. 2, 2011.
- ABRAHAM, Denis S.; PRAUSNITZ, John M. Statistical Thermodynamics of Liquids Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. **AIChE Journal**, v. 21, p. 116-128, 1975.
- ANDRADE, Alex R. de. **Hidratos no Âmbito da Perfuração: Histórico, Mecanismos de Inibição e Técnicas para Análises de Hidrato**. 2009. 55f. Monografia (Especialização em Engenharia de Dutos). Programa de Pós-Graduação Lato Sensu em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- ATKINS, Peter William; PAULA, Julio de. **Físico-química**. Tradução: Edilson Clemente da Silva *et. al.* 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- BALL, David W. **Físico-química**. Tradução: Ana Maron Vichi. 2. v. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.
- BALLARD, Adam L. **A Non-Ideal Hydrate Solid Solution Model for a Multi-Phase Equilibria Program**. 2002. 382f. Thesis (Doctorate of Philosophy) - Program Chemical and Petroleum-Refining Engineering, Faculty and Board of Trustees of the Colorado School of Mines. Colorado, 2002.
- BAPTISTA, João Marcelo M. **Análise da formação de hidratos em atividades de perfuração de campos petrolíferos**. 2007. 188f. Monografia de Conclusão de Curso (Graduação) - Engenharia Industrial Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2007.
- BRAEUER, Andreas; DOWY, Stefan; LEIPERTZ, Alfred; SCHATZ, Robert; SCHLUECKER, Eberhard. Injection of ethanol into supercritical CO<sub>2</sub>: Determination of mole fraction and phase state using linear Raman scattering. **Optics Express**, v. 15, n. 13, p. 8377-8382, 2007.
- ÇENGEL, Yunus A.; BOLES, Michael A. **Termodinâmica**. Tradução: Eurico Rodrigues; João Paulo Ferreira. 3. ed. Lisboa: McGraw-Hill, 2001.
- CHIEHMING Chang; CHIU, Kou-Lung; DAY, Chang-Yih. A new apparatus for the determination of  $P$ - $x$ - $y$  diagrams and Henry's constants in high pressure alcohols with critical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 12, p. 223-237, 1998.
- CHIEHMING Chang; DAY, Chany-Yih; KO, Ching-Ming; CHIU, Kou-Lung. Densities and  $P$ - $x$ - $y$  diagrams for carbon dioxide dissolution in methanol, ethanol, and acetone mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 131, p. 243-258, 1997.

CHIU, Hung-Yu; LEE, Ming-Jer; LIN, Ho-mu. Vapor-Liquid Phase Boundaries of Binary Mixtures of Carbon Dioxide with Ethanol and Acetone. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 53, n. 10, p. 2393-2402, 2008.

CHRISTOV, Mihai e DOHRN, Ralf. High-pressure fluid phase equilibria. Experimental methods and systems investigated (1994-1999). **Fluid Phase Equilibria**, v. 202, n. 153, p. 153-218, 2002.

CHVIDCHENK, Vitor. **Estudo comparativo do desempenho das equações de estado CPA, SRK e PR na modelagem de sistemas de interesse para a indústria do gás natural**. 2008. 182f. Dissertação (Mestrado em Ciência da Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

COELHO, Renata. **Equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários envolvendo ésteres etílicos do biodiesel (glicerol ou água) + etanol: dados experimentais e modelagem termodinâmica**. 2011. 82f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

CRUZ, J. L. Mendonza de la; GALICIA-LUNA, L. A. High-pressure vapor-liquid equilibria for the carbon dioxide + ethanol and carbon dioxide + propan-1-ol systems at temperatures from 322.36 K to 391.96 K. **ELDATA: Integrated Electronic, Journal Physical-Chemical Data**, v. 5, p. 157-164, 1999.

DAY, Chany-Yih; CHANG, Chiehming J.; CHEN, Chiu-Yang. Phase Equilibrium of Ethanol + CO<sub>2</sub> and Acetone + CO<sub>2</sub> at Elevated Pressures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 41, n. 4, p. 839-843, 1996.

DOHRN, Ralf; PEPPER, Stephanie; FONSECA, José. M. S. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2000–2004). **Fluid Phase Equilibria**, v. 288, p. 1–54, 2010.

DONG, Fu; ZHUANG, Yang; JIANYI, Lu; JIANMIN, Liu. A cross-association model for CO<sub>2</sub>-methanol and CO<sub>2</sub>-ethanol mixtures. **Science China Chemistry**, v. 53, n. 6, p. 1438-1444, 2010.

EIP GERADORES. **Matriz Energética: Petróleo**. Disponível em: <[http://www.geradores-eip.com.br/index.php?option=com\\_content&view=article&id=39&Itemid=29#petroleo\\_a](http://www.geradores-eip.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=39&Itemid=29#petroleo_a)>. Acesso em: 09 abr. 2012.

ELLIOTT, J. R.; LIRA, C. T. **Introductory Chemical Engineering Thermodynamics**. New Jersey: Prentice Hall, 1999.

ESPINOSA, Suzana N. **Procesamiento Supercrítico de Productos Naturales Modelado, Análisis y Optimización**. 2001. 312 f. Tesis (Doctoral en Ingeniería Química) – Departamento de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional Del Sur. Bahía Blanca - Argentina, 2001.

HOUNDONUGBO, Yao; JIN, Hong; RAJAGOPALAN, Bhuma; WONG, Kean; KUCZERA, Krzysztof; SUBRAMANIAM, Bala; LAIRD, Brian. Phase Equilibria in Carbon Dioxide Expanded Solvents: Experiments and Molecular Simulations. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 26, p. 13195-13202, 2006.

JENNINGS, David W.; LEE, RongJwyn; TEJA Aryn S. Vapor-Liquid Equilibria in the Carbon Dioxide + Ethanol and Carbon Dioxide + 1-Butanol Systems. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 36, n. 3, p. 303-307, 1991.

JOUNG, Seung Nam; YOO, Chang Woo; SHIN, Hun Yong; KIM, Sun Young; YOO, Ki-Pung; CHUL, Soo Lee, HUH, Wan Soo. Measurements and correlation of high-pressure VLE of binary CO<sub>2</sub>-alcohol systems (methanol, ethanol, 2-methoxyethanol and 2-ethoxyethanol). **Fluid Phase Equilibria**, v. 185, p. 219-230, 2001.

KNEZ, Željko; ŠKERGET, Mojca; ILIČ, Ljiljana; LÜTGE, Christoph. Vapor-liquid equilibrium of binary CO<sub>2</sub>-organic solvent systems (ethanol, tetrahydrofuran, *ortho*-xylene, *meta*-xylene, *para*-xylene). **Journal of Supercritical Fluids**, v. 43, p. 383-389, 2008.

KODAMA, Daisuke; KATO, Masahiro. High-Pressure Phase Equilibrium for Carbon Dioxide + Ethanol at 291.15 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 50, n. 1, p. 16-17, 2005.

KWAK, Chul; SANDLER, Stanley I.; BYUN, Hun-Soo. Correlation of vapor-liquid equilibria for binary mixtures with free energy-based equation of state mixing rules: Carbon dioxide with alcohols, hydrocarbons, and several other compounds. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 6, p. 1016-1022, 2006.

MEHL, Ana; NASCIMENTO, Fabio P.; FALCÃO, Pedro W.; PESSOA, Fernando L. P.; CARDOZO-FILHO; Lucio. Vapor-Liquid Equilibrium of Carbon Dioxide + Ethanol: Experimental Measurements with Acoustic Method and Thermodynamic Modeling. **Journal of Thermodynamics**, v.2011, 2000.

MORAN, Michael J.; SHAPIRO, Howard N. **Princípios de termodinâmica para engenharia**. Tradução: Gisele Maria R. Vieira. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

MÜLLER, Erich, A.; GUBBINS, Keith, E. Molecular-Based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.40, n. 10, p. 2193-2211, 2001. Disponível em: <<http://home.icpf.cas.cz/ivonez/Papers/Biblio/TextAbstr/SAFTrev.pdf>>. Acesso em: 28 abr. 2011.

NASCIMENTO, Yuri C do. **Determinação dos dados de Equilíbrio Líquido-Vapor para sistemas Álcool + Éster encontrados no Processamento do Biodiesel**. 2005. 69f. Monografia (Conclusão de Curso em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2005.

NDIAYE, Papa Matar. **Equilíbrio de fases de óleos vegetais e de biodiesel em CO<sub>2</sub>, propano e n-butano**. 2004. 214 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia

de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

PENG, Ding-Yu; ROBINSON, Donald B. A new two-constant equation of state. **Industry Engineering Chemical Fundamental**, v. 15, p. 59, 1976.

POLISHUK, Ilya; WISNIAK, Jaime; SEGURA, Hugo. Simultaneous prediction of the critical and sub-critical phase behavior in mixtures using equation of state I. Carbon dioxide-alkanols. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 6485–6510, 2001.

PRAUSNITZ, John M.; LICHTENTHALER, Rüdiger N.; AZEVEDO, Edmundo Gomes de. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3. ed. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1999.

REDLICH, Otto; KWONG, Joseph N. On thermodynamics of solution V: an equation of state. Fugacities of gaseous solutions. **Chemical Review**, v. 44, p. 233, 1949.

ROSSI, Luciano F. dos S. **Formação de hidratos em sistemas de gás natural**. 1990. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Petróleo). Faculdade em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, 1990.

RUTLEDGE, Luis A. M.; RAJAGOPAL, Krishnaswamy. Determinação de ponto de bolha de um óleo vivo a partir de dados PVT. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS (PDPETRO), 4, 2007, Campinas. **Anais eletrônicos...** Disponível em: <[http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO\\_2\\_1\\_0174-4.pdf](http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_2_1_0174-4.pdf)>. Acesso em: 30 abr. 2011.

SANDLER, S. I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**, 3. ed, Wiley, 1999.

SECUIANU, Catinca; FEROIU, Viorel; GEANĂ, Dan. Phase behavior for carbon dioxide + ethanol system: Experimental measurements and modeling with a cubic equation of state. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, p. 109–116, 2008.

SILVA, Marta Isabel de Glória Vázquez Machado da. **Estudo do Equilíbrio de Fases de Sistemas Relevantes para o Processo de Desalcoolização de Vinho por Extração Supercrítica**. 2002. 310 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Porto, 2002.

SILVEIRA JUNIOR, Nauro da. **Desenvolvimento de Ferramenta de Cálculo Termodinâmico Usando o Modelo PC-SAFT**. 2008. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

SMITH, John M.; VAN NESS, Hendrick. C.; ABBOTT, Michael M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. Tradução: Eduardo Mach Queiroz; Fernando Luiz P. Pessoa. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 27, p. 1197, 1972.

STIEVANO, Matteo; ELVASSORE, Nicola. High-pressure density and vapor–liquid equilibrium for the binary systems carbon dioxide–ethanol, carbon dioxide–acetone and carbon dioxide–dichloromethane. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 33, p. 7–14, 2005.

SUZUKI, Kazuhiko; SUE, Haruhisa; ITOU, Masahiro; SMITH, Richard L.; INOMATA, Hiroshi; ARAI, Kunio; SAITO, Shozaburo. Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary Systems at High Pressures: Carbon Dioxide-Methanol, Carbon Dioxide-Ethanol, Carbon Dioxide-1-Propanol, Methane-Ethanol, Methane-1-Propanol, Ethane-Ethanol, and Ethane-1-Propanol Systems. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 35, n. 7, p. 63-66, 1990.

SUZUKI, Tatsuru; TSUGE, Naoki; NAGAHAMA, Kunio. Solubilities of ethanol, 1-propanol, 2-propanol and 1-butanol in supercritical carbon dioxide at 313 K and 333 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 67, p. 213-226, 1991.

TSIVINTZELIS, I; MISSOPOLINO, D.; KALOGIANNIS, K.; PANAYIOTOU, C. Phase compositions and saturated densities for the binary systems of carbon dioxide with ethanol and dichloromethane. **Fluid Phase Equilibria**, v. 224, p. 89–96, 2004.

WU, Weize; KE, Jie; POLIAKOFF, Martyn. Phase Boundaries of CO<sub>2</sub>+ Toluene, CO<sub>2</sub> + Acetone, and CO<sub>2</sub>+ Ethanol at High Temperatures and High Pressures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 51, n. 4, p. 1398-1403, 2006.

YEO, Sang-Do; PARK, Su-Jin; KIM, Jin-Woo; KIM, Jae-Chang. Critical Properties of Carbon Dioxide + Methanol, + Ethanol, + 1-Propanol, and + 1-Butanol. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 45, n. 5, p. 932-935, 2000.

YOON, Ji-Ho; LEE, Hyun-Song; LEE, Huen. High-pressure Vapor-Liquid Equilibria for Carbon Dioxide + Methanol, Carbon Dioxide + Ethanol, and Carbon Dioxide + Methanol + Ethanol. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 38, n.1, p. 53-55, 1993.

## 8 ANEXO A

### PROCEDIMENTO PARA DESMONTAR A CÉLULA

- I. Baixar a pressão até 70 bar e selecionar a opção REFILL;
- II. Fechar a válvula da bomba;
- III. Fechar a válvula esférica do painel;
- IV. Abrir a válvula de trás do painel
- V. Remover a água do banho
- VI. Desconectar o fundo
- VII. Aguardar resfriamento do banho à 30-40 °C e desparafusar os parafusos restantes.
- VIII. Esperar a saída de todo o solvente
- IX. Descartar a amostra
- X. Desmontar toda a célula e limpar todas as partes com álcool e pano macio.

### PROCEDIMENTO DE LIMPEZA DA CÉLULA DE EQUILÍBRIO DE FASES

- I. Posicionar a Célula de Equilíbrio horizontalmente em uma morsa e fixá-la;
- II. Desparafusar o fundo inicialmente com o auxílio de chave 30' e posteriormente com a mão;
- III. Com o auxílio de algodão embebido em álcool e um bastão macio, limpar a célula internamente e secá-la com algodão;
- IV. Remover quaisquer vestígios de algodão com ajuda do bastão macio;
- V. Posicionar os anéis de Buna no pistão e ajustá-los de forma que sua entrada na célula de equilíbrio seja suficiente com a força do dedo polegar;
- VI. Limpar o pistão com algodão embebido em álcool e secá-lo;
- VII. Remover todo o resíduo de filme de teflon remanescente da rosca, bem como dos conectores do termopar, alimentação e pressurização do pistão.

## 9 ANEXO B

### MÓDULO DE EQUILÍBRIO DE FASES PROCEDIMENTO DE INICIALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO

1. Verificar se  $V_o$  e  $V_C$  estão fechadas;
2. Ligar o banho termostático na tomada, na chave dianteira abaixo e no display (ativar as funções aquecimento, refrigeração e circulação) e ajustar a temperatura em  $17^\circ\text{C}$ ;
3. Verificar se  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  e  $V_4$  estão fechadas;
4. Ligar a bomba na tomada, chave inferior e painel;
  - i. Verificar se a bomba necessita ser recarregada (abaixo de 100 mL). Se (a) SIM, então:
    - i. Ajustar a temperatura do banho para  $10^\circ\text{C}$  e esperar estabilizar;
    - ii. Verificar se a bomba encontra-se '*STOPPED*', caso contrário, Aperte '*STOP*';
    - iii. Verifique se  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  e  $V_4$  estão fechadas;
    - iv. Abrir  $V_o$  ( $1^\circ$ ) segurando a conexão com a mão para que não ocorram danos à tubulação e  $V_C$  ( $2^\circ$ );
    - v. Aperte '*REFILL*';
    - vi. Aguarde por aproximadamente 1 hora ou até que o display indique '*CILLINDER FULL*';

ENQUANTO A BOMBA SERINGA INDICAR '*CILLINDER FULL*' E O BANHO TERMOSTÁTICO NÃO ESTIVER NA TEMPERATURA DESEJADA, AGUARDAR O BANHO ATINGIR A TEMPERATURA E SOMENTE ENTÃO FECHAR  $V_o$  E  $V_C$ .

- vii. Fechar  $V_C$  ( $1^\circ$ ) e  $V_o$  ( $2^\circ$ ).

NUNCA INICIAR O EXPERIMENTO COM  $V_C$  E  $V_o$  ABERTOS.

(b) NÃO, então continue os passos abaixo.

5. Verificar se  $V_o$  e  $V_C$  estão totalmente fechadas;
6. Abrir  $V_1$  vagarosamente durante os primeiros  $90^\circ$  e depois normalmente até atingir o final da rosca;
7. Aguardar a minimização e estabilização do fluxo pelo display da Bomba Seringa
8. Pressurizar a bomba até 150 bar, de 10 em 10 bar; Programando-a:

- i. CONSTANT/ PRESS
- ii. A
- iii. Inserir o valor de acréscimo na pressão
- iv. ENTER
- v. RUN
- vi. Inserir o valor de acréscimo na pressão novamente e proceder igualmente até atingir 100 bar
- vii. Aguardar o fluxo minimizar e estabilizar próximo a zero (0,0XX bar)

9. Montar a célula;

- i. Posicionar a Célula de Equilíbrio horizontalmente em uma morsa 8' e fixá-la;
- ii. Colocar o anel de vedação (teflon) no fundo da célula, em seguida inserir a rosca no fundo;
- iii. Passar filme de teflon nas conexões de frente e de fundo;
- iv. Posicionar a célula de equilíbrio de fases verticalmente na morsa com a frente para cima;
- v. Limpar com algodão embebido em álcool, secar e adicionar o bastão magnético (peixinho) no interior da célula;
- vi. Inserir o anel de vedação, a janela de safira e o segundo anel de vedação;
- vii. Conectar a conexão frontal manualmente e terminar o fechamento com o auxílio de uma chave de boca 30';
- viii. Inverter a célula verticalmente, trazendo o fundo para cima da morsa. Atentar para as conexões do termopar, e de alimentação, para que não ocorra nenhum tipo de dano ao posicioná-la na base da morsa;
- ix. Posicionar o pistão rente ao fundo da célula;
- x. Adicionar a janela de vedação traseira, conectar a conexão manualmente e terminar o fechamento da rosca com chave 30';
- xi. Posicionar a célula de equilíbrio internamente a camisa de aquecimento do módulo;
- xii. Continuar o procedimento a partir da Inserção de soluto na célula;

10. Ligar a célula de equilíbrio na tomada e no filtro de linha;
11. Preparar o soluto;
  - i. Num Béquer de 50 mL adicionar a seringa com agulha de 3 mL e tarar a balança analítica;
  - ii. Retirar a seringa com agulha da balança, mantendo o Béquer, e sugar o volume de soluto necessário para a fração molar desejada do experimento;
  - iii. Inserir novamente a seringa com agulha e soluto na balança e mensurar a massa do soluto;
  - iv. Injetar o soluto pela janela de alimentação da célula de equilíbrio;
12. Conecte o termopar e a alimentação na célula, manualmente e depois finalizar a conexão com o auxílio de chave 8’;
13. Calcular o volume de solvente (CO<sub>2</sub>) a ser inserido e rapidamente calcular a reflexão desse volume na variação de pressão para saber quando parar a alimentação;
14. Abrir V<sub>4</sub> para alimentar a célula;
15. Quando estiver próximo do volume desejado, diminuir o fluxo de alimentação, fechando um pouco V<sub>4</sub>;
16. Anotar o volume de CO<sub>2</sub> inicial e o final (para saber quanto de CO<sub>2</sub> foi alimentado – 150 bar e 17 °C,  $\rho = 0,92074 \text{ g/cm}^3$ );
17. Fechar V<sub>4</sub> depois da alimentação e reduzir para 60 bar (novamente de 10 em 10 bar);
  - i. Stop
  - ii. Constant/Press
  - iii. A
  - iv. Inserir o valor de decréscimo na pressão
  - v. ENTER
  - vi. RUN
  - vii. Inserir o valor de decréscimo na pressão novamente e proceder igualmente até atingir 60 bar
  - viii. STOP
18. Conectar a alimentação do pistão (traseira);
19. Abrir V<sub>2</sub> vagorosamente;

20. Ligar o agitador magnético;

21. Pressurizar a célula, de 10 em 10 bar, até atingir um sistema monofásico;

- i. CONSTANT/ PRESS
- ii. A
- iii. Inserir o valor de acréscimo na pressão
- iv. ENTER
- v. RUN
- vi. Inserir o valor de acréscimo na pressão novamente e proceder igualmente até atingir um sistema monofásico. AGUARDAR O SISTEMA ATINGIR O EQUILÍBRIO A CADA ACRESCIMO DE PRESSÃO POR 5 MINUTOS.

22. Diminuir a pressão gradativamente até surgir uma nova fase.

23. Programando a bomba:

- a. STOP
- b. Program Grad
- c. '2'
- d. Continue
- e. Edit
- f. '1' –  $P_{inicial}$  – ENTER
- g. '2' –  $P_{final}$  – ENTER
- h. '3' – Taxa 3 bar – ENTER
- i. STORE
- j. RUN (chegar na  $P_{inicial}$ )
- k. RUN (para começar o programa).

24. Observar a janela até haver o aparecimento de uma segunda fase (transição);

- i. HOLD
- ii. STOP
- iii. RUN

25. Repetir a programação da bomba para realização de triplicada (como já se sabe onde ocorreu a transição pode-se fazer uma taxa rápida seguida de taxa lenta);

- i. Programando a bomba:
  - a. STOP
  - b. Program Grad

- c. '2'
- d. Continue
- e. Edit
- f. '1' –  $P_{inicial}$  – ENTER
- g. '2' –  $P_{final}$  – ENTER
- h. '3' – Taxa 10 bar– ENTER
- i. C para inserir um novo passo, se necessário
- j. B
- k. '2' -  $P_{final}$  – ENTER
- l. '3' – Taxa 3 bar– ENTER
- m. STORE
- n. RUN (chegar na  $P_{inicial}$ )
- o. RUN (para começar o programa).

26. Apertar 'HOLD' quando houver a transição;

27. Anotar a P e T do módulo;

28. STOP

29. Para repetir o mesmo ponto, é só apertar: RUN; RUN;

30. Escolher nova temperatura e repetir;

31. Ao terminar as medidas, programar o resistor da camisa de aquecimento à 0 °C para que sua temperatura diminua gradativamente.

#### PROCEDIMENTO PARA FINALIZAÇÃO:

32. STOP na bomba;

33. Reduzir pressão de vapor do  $CO_2$  para as proximidades de 50 bar (novamente, reduzi-la de 10 em 10 bar);

- i. Stop
- ii. Constant/Press
- iii. A
- iv. Inserir o valor de decréscimo na pressão
- v. ENTER
- vi. RUN
- vii. Inserir o valor de decréscimo na pressão novamente e proceder igualmente até atingir 60 bar
- viii. STOP

34. Desligar o Banho termostático;
35. Fechar  $V_1$ ;
36. VERIFICAR QUE  $V_2$  ESTÁ ABERTA;
37. Abrir  $V_3$  vagarosamente durante os primeiros  $90^\circ$  e depois normalmente até atingir o final da rosca;
38. Fechar  $V_2$  (com  $V_3$  aberta);
39. Desconectar a alimentação do fundo da célula de equilíbrio de fases;
40. Abrir lentamente  $V_4$ , de modo que a pressão seja minimizada (0 bar);
41. Desligar a bomba seringa na seguinte ordem: painel, chave inferior e tomada;
42. Desligar a célula de equilíbrio no filtro de linha e na tomada;
43. Desmontar a unidade (CUIDAR COM A TEMPERATURA DA CÉLULA).
  - i. Aguardar resfriamento da célula a  $30-40^\circ\text{C}$ ;
  - ii. Desparafusar termopar e alimentação;
  - iii. Remover a célula de equilíbrio da camisa de aquecimento e posicioná-la na morsa 8' verticalmente com o fundo para cima e fixá-la;
  - iv. Com o auxílio da chave 30', desparafusar o fundo da célula;
  - v. Remover as vedações;
  - vi. Descartar a amostra;
  - vii. Posicionar a célula de equilíbrio na morsa com a frente para cima e fixá-la;
  - viii. Com o auxílio da chave 30', desparafusar a frente da célula;
  - ix. Remover as vedações e a janela de safira;
  - x. Remover o pistão com o auxílio de um bastão macio;
  - xi. Limpar todas as partes com o auxílio de algodão embebido em álcool e um bastão macio e secá-la com algodão.

## 10 ANEXO C

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS

As tabelas Tabela 6 à Tabela 13 mostram os resultados experimentais de pressão e temperatura para a transição de fases da mistura dióxido de carbono e etanol em diferentes composições, com seus respectivos desvios padrões (Sd representa *standart deviation*):

**Tabela 6:** Resultados experimentais para 0,32 de fração molar de dióxido de carbono

<i>Fração Molar CO<sub>2</sub> 0,32</i>				
<b>Temperatura (K)</b>	<b>Sd (K)</b>	<b>Pressão (bar)</b>	<b>Sd (bar)</b>	<b>Transição de Fases</b>
313,3	0,4	53,0	0,7	Líquido - Vapor
323,2	0,6	63,0	0,7	Líquido - Vapor
333,0	0,9	73,8	2,1	Líquido - Vapor
343,1	0,2	83,1	0,4	Líquido - Vapor
353,3	0,6	92,6	0,3	Líquido - Vapor
363,5	0,6	99,2	0,1	Líquido - Vapor

**Tabela 7:** Resultados experimentais para 0,41 de fração molar de dióxido de carbono

<i>Fração Molar CO<sub>2</sub> 0,41</i>				
<b>Temperatura (K)</b>	<b>Sd (K)</b>	<b>Pressão (bar)</b>	<b>Sd (bar)</b>	<b>Transição de Fases</b>
313,3	0,4	58,5	1,5	Líquido - Vapor
323,2	0,6	70,8	0,2	Líquido - Vapor
333,0	0,9	83,7	0,8	Líquido - Vapor
343,1	0,2	94,2	0,2	Líquido - Vapor
353,3	0,6	104,4	0,1	Líquido - Vapor
363,5	0,6	111,8	0,6	Líquido - Vapor

**Tabela 8:** Resultados experimentais para 0,51 de fração molar de dióxido de carbono

<i>Fração Molar CO<sub>2</sub> 0,51</i>				
<b>Temperatura (K)</b>	<b>Sd (K)</b>	<b>Pressão (bar)</b>	<b>Sd (bar)</b>	<b>Transição de Fases</b>
313,3	0,4	64,8	0,3	Líquido - Vapor
323,2	0,6	79,6	0,5	Líquido - Vapor
333,0	0,9	94,3	0,6	Líquido - Vapor
343,1	0,2	109,1	1,2	Líquido - Vapor
353,3	0,6	118,3	0,1	Líquido - Vapor
363,5	0,6	127,6	0,2	Líquido - Vapor

**Tabela 9:** Resultados experimentais para 0,61 de fração molar de dióxido de carbono

<i>Fração Molar CO<sub>2</sub> 0,61</i>				
<b>Temperatura (K)</b>	<b>Sd (K)</b>	<b>Pressão (bar)</b>	<b>Sd (bar)</b>	<b>Transição de Fases</b>
313,3	0,4	71,1	1,3	Líquido - Vapor
323,2	0,6	86,9	0,9	Líquido - Vapor
333,0	0,9	105,9	0,5	Líquido - Vapor
343,1	0,2	119,5	0,8	Líquido - Vapor
353,3	0,6	131,8	0,2	Líquido - Vapor
363,5	0,6	140,8	1,3	Líquido - Vapor

**Tabela 10:** Resultados experimentais para 0,71 de fração molar de dióxido de carbono

<i>Fração Molar CO<sub>2</sub> 0,71</i>				
<b>Temperatura (K)</b>	<b>Sd (K)</b>	<b>Pressão (bar)</b>	<b>Sd (bar)</b>	<b>Transição de Fases</b>
313,3	0,4	74,2	0,2	Líquido - Vapor
323,2	0,6	92,1	0,4	Líquido - Vapor
333,0	0,9	109,6	0,5	Fluído - Líquido
343,1	0,2	124,0	0,2	Fluído - Líquido
353,3	0,6	135,2	0,1	Vapor - Fluído
363,5	0,6	143,3	0,3	Vapor - Fluído

**Tabela 11:** Resultados experimentais para 0,81 de fração molar de dióxido de carbono

<i>Fração Molar CO<sub>2</sub> 0,81</i>				
<b>Temperatura (K)</b>	<b>Sd (K)</b>	<b>Pressão (bar)</b>	<b>Sd (bar)</b>	<b>Transição de Fases</b>
313,3	0,4	76,5	0,1	Líquido - Vapor
323,2	0,6	93,7	0,3	Líquido - Vapor
333,0	0,9	111,7	0,2	Fluído - Vapor
343,1	0,2	125,9	0,1	Fluído - Vapor
353,3	0,6	136,2	0,3	Vapor - Líquido
363,5	0,6	142,1	0,1	Vapor - Líquido

**Tabela 12:** Resultados experimentais para 0,90 de fração molar de dióxido de carbono

<i>Fração Molar CO<sub>2</sub> 0,90</i>				
<b>Temperatura (K)</b>	<b>Sd (K)</b>	<b>Pressão (bar)</b>	<b>Sd (bar)</b>	<b>Transição de Fases</b>
313,3	0,4	76,0	1,6	Líquido - Vapor
323,2	0,6	93,0	0,6	Fluído - Vapor
333,0	0,9	111,9	0,3	Líquido - Vapor
343,1	0,2	124,3	0,1	Vapor - Líquido
353,3	0,6	133,8	0,5	Vapor - Líquido

**Tabela 13:** Resultados experimentais para 0,95 de fração molar de dióxido de carbono

<i>Fração Molar CO<sub>2</sub> 0,95</i>				
<b>Temperatura (K)</b>	<b>Sd (K)</b>	<b>Pressão (bar)</b>	<b>Sd (bar)</b>	<b>Transição de Fases</b>
304,1	0,1	53,8	1,0	Líquido – Vapor
313,3	0,4	72,7	1,0	Vapor –Líquido
323,2	0,6	87,1	0,2	Vapor –Líquido
333,0	0,9	100,0	0,9	Vapor –Líquido