

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

GRYELE KAREN PIVA SILVA

**EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES DE MISTURAS DE DIÓXIDO DE
CARBONO(1)+ACETONA(2)+DIMETILSULFÓXIDO(3)**

Maringá – PR – Brasil

Fevereiro de 2018

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES DE MISTURAS DE DIÓXIDO DE
CARBONO(1)+ACETONA(2)+DIMETILSULFÓXIDO(3)**

Gryele Karen Piva Silva

Eng^a. de Alimentos, UTFPR, 2015

Orientador: Prof. Dr. Vladimir Ferreira Cabral

Orientador: Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho

Dissertação de Mestrado submetida
Universidade Estadual de Maringá, como
parte dos requisitos necessários à
obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química, área de
Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR – Brasil

Fevereiro de 2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

Silva, Karen Piva
8586e Equilíbrio de fases a altas pressões de misturas
de dióxido de
carbono(1)+acetona(2)+dimetilsulfóxido(3) / Karen
Piva Silva. -- Maringá, 2018.
71 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Vladimir Ferreira Cabral.
Orientador: Prof. Dr. Lúcio Cardoso Filho.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, 2018.

1. Equilíbrio de fases. 2. Dióxido de carbono. 3.
Anti-solvente supercrítico (SAS). 4. Tecnologia
super crítica. I. Cabral, Vladimir Ferreira, orient.
II. Cardoso Filho, Lúcio, orient. III. Universidade
Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia.
Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

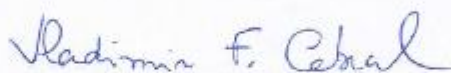
CDD 21.ed.660.2963

Elaine Cristina Soares Lira - CRB 1202/9

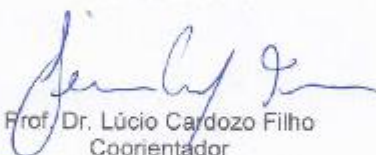
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por
Gryele Karen Piva Silva perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado
em Engenharia Química em 22 de fevereiro de 2018.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Vladimir Ferreira Cabral
Orientador / Presidente



Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho
Coorientador



Prof. Dr. Pedro Felipe Arce Castilho
Membro



Prof. Dr. Luciano Moraes Lião
Membro

*Dedico este trabalho à minha mãe Angela Piva,
e à minha avó Olinda Giroto Piva, pelo amor,
dedicação e carinho que nunca me faltaram.*

AGRADECIMENTOS

Gratidão pela saúde e bem-estar diários, pela autoconfiança e coragem de melhorar todos os dias em todos os sentidos.

Grata à minha família por me ajudar a trilhar cada caminho, principalmente à minha mãe e a minha avó por todo o zelo que elas têm por mim.

A meu namorado e companheiro de vida Bruno Ferrari por me fazer tão bem e me incentivar a ser uma pessoa melhor todos os dias.

A meus amigos que me deram abrigo no começo dessa jornada.

Aos professores Lúcio e Vladimir pela orientação e ensinamentos compartilhados.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá e a todos os seus colaboradores pelo fornecimento da estrutura necessária para realização deste trabalho.

A todos os professores que contribuíram para a minha formação, principalmente ao professor Gerardo Pisoni pela ajuda na modelagem dos dados experimentais.

Aos colegas de turma e a galera do laboratório pelos momentos agradáveis.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma colaboram na realização deste trabalho.

EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES DE MISTURAS DE DIÓXIDO DE CARBONO (1)+ACETONA(2)+DIMETILSULFÓXIDO(3)

AUTORA: GRYELE KAREN PIVA SILVA

ORIENTADOR: PROF. DR. VLADIMIR FERREIRA CABRAL

ORIENTADOR: PROF. DR LÚCIO CARDOZO FILHO

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09, CEP: 87020-900 – Maringá-PR, Brasil, defendida em 22 de fevereiro de 2018. 70p.

RESUMO

É crescente o interesse da utilização da tecnologia supercrítica nos mais diversos tipos de indústria. Entre as aplicações mais recentes, o dióxido de carbono (CO_2) supercrítico pode ser utilizado como um anti-solvente para a produção de micro e nano partículas de princípios ativos. Neste tipo de processo, o soluto de interesse é dissolvido em um solvente orgânico. Essa solução orgânica e o dióxido de carbono supercrítico são introduzidos em um vaso pressurizado, onde ocorre a remoção do solvente orgânico pelo dióxido de carbono (efeito anti-solvente), promovendo assim a precipitação do soluto. O conhecimento do comportamento de fases entre o dióxido de carbono supercrítico, o solvente e, às vezes, um co-solvente é essencial no projeto e otimização de tais processos. O dimetilsulfóxido (DMSO) é um dos solventes mais utilizados em processos de anti-solvente supercrítico. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo principal apresentar dados inéditos do comportamento de fases a altas pressões do sistema binário $\text{CO}_2(1) + \text{DMSO}(2)$ e do sistema ternário $\text{CO}_2(1) + \text{acetona}(2) + \text{DMSO}(3)$. Nas medidas de transição de fases foi utilizado o método experimental estático sintético em uma célula de equilíbrio de volume variável. No caso do sistema binário, foram determinadas isopleias para frações molares de dióxido de carbono iguais a 0,8542, 0,8958 e 0,9374 para uma faixa de temperatura de 303 K a 346 K e pressões de transição de fases de até 172 bar, onde foram observadas transições de fases do tipo líquido – líquido. No caso do sistema

ternário $\text{CO}_2(1) + \text{acetona}(2) + \text{DMSO}(3)$, foram determinadas 7 isopletas com as seguintes frações molares de CO_2 : 0,6523, 0,6975, 0,7488, 0,8014, 0,8499, 0,8989 e 0,9537. Em todas as misturas foi mantida a razão molar de dimetilsulfóxido para acetona de 3:7. As isopletas foram medidas para uma faixa de temperatura de 313 K a 344 K e pressões de transição de fases de até 121 bar. Nesse caso, observou-se transições do tipo líquido – vapor, líquido – líquido e líquido – líquido - vapor. Os resultados obtidos mostraram que a adição de acetona como co-solvente, não desfez o envelope líquido – líquido visualizado no sistema binário $\text{CO}_2(1) + \text{DMSO}(2)$. Os dados obtidos de transições líquido - vapor e líquido - líquido do sistema ternário foram modelados usando-se a equação de estado de Peng-Robinson com uma regra de mistura quadrática. A modelagem apresentou uma boa correlação com os valores experimentais obtidos. Entretanto, a equação somente previu o comportamento como líquido - vapor e experimentalmente foi observado o comportamento líquido - líquido em algumas condições medidas.

Palavras-chave: Equilíbrio de Fases. Dióxido de Carbono. Anti-solvente Supercrítico (SAS). Tecnologia Supercrítica.

**PHASE EQUILIBRIUM AT HIGH PRESSURES OF CARBON
DIOXIDE(1)+ACETONE(2)+DIMETHYLSULFOXIDE(2) MIXTURES**

AUTHOR: GRYELE KAREN PIVA SILVA

SUPERVISOR: PROF. DR. VLADIMIR FERREIRA CABRAL

SUPERVISOR: PROF. DR. LÚCIO CARDOZO FILHO

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09, CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented on February 22th, 2018. 70p.

ABSTRACT

There is a growing interest in the use of supercritical technology in the most diverse types of industry. Among the most recent applications, supercritical CO₂ can be used as an anti-solvent for the production of micro and nanoparticles of active ingredients. In this type of process, the solute of interest is dissolved in an organic solvent. This organic solution and the supercritical CO₂ are introduced in a pressurized vessel, where the organic solvent is removed by the CO₂ (anti-solvent effect), thus promoting the precipitation of the solute. Knowledge of the phase behavior between supercritical CO₂, the solvent and, sometimes, a co-solvent is essential in the design and optimization of such processes. Dimethylsulfoxide (DMSO) is one of the solvents most commonly used in supercritical anti-solvent processes. In this context, the main objective of the present work was to present unpublished data on the high pressure phase behavior of the CO₂ (1) + DMSO (2) binary system and the ternary system CO₂ (1) + acetone (2) + DMSO (3). In the phase transition measures the synthetic static experimental method was used a variable volume equilibrium cell. In the case of the binary system, isopleths were determined for CO₂ fractions equal to 0.8542, 0.8958 and 0.9374 for a temperature range of 303 K to 346 K and phase transition pressures up to 172 bar, where transitions of LL-type phases were observed. In the case of the ternary system CO₂ (1) + acetone (2) + DMSO (3), 7 isopleths were determined with the following CO₂ mole fractions: 0.6523, 0.6975, 0.7488, 0.8014, 8499, 0.8989 and

0.9537. In all mixtures the molar ratio of DMSO to acetone of 3: 7 was maintained. The isopleths were measured for a temperature range of 313 K to 344 K and phase transition pressures up to 121 bar. In this case, transitions of type LV, LL and LLV were observed. The results showed that the addition of acetone as co-solvent did not remove the liquid-liquid envelope visualized in the binary system CO₂ (1) + DMSO (2). The data obtained from LV and LL transitions of the ternary system were modeled using the Peng-Robinson state equation with a quadratic mixing rule. The modeling showed a good correlation with the experimental values obtained. However, the equation only predicted the behavior as LV and experimentally the LL behavior was observed in some measured conditions.

Keywords: Phase Equilibrium. Carbon dioxide. Supercritical Antisolvent (SAS). Supercritical Technology.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases P-T para um fluido puro.	22
Figura 2 - Diagrama característico da densidade reduzida em função da pressão reduzida (P_R) de uma substância pura.	23
Figura 3 - Diagrama de P - T de uma substância pura.	28
Figura 4 - (a): Projeção P - T do sistema Tipo I; (b): Projeção P - T dos subtipos dos sistemas do Tipo I.	30
Figura 5 - (a): Projeção P - T para sistema Tipo II; (b): Projeção das três possíveis curvaturas da linha crítica de ELL para o sistema Tipo II.	31
Figura 6 - (a): Projeção P - T para sistema Tipo III; (b): Projeção das quatro possíveis curvaturas da linha crítica de ELV para o sistema Tipo III.	32
Figura 7 - Projeção P - T do sistema Tipo IV.	33
Figura 8 - Projeção P-T do sistema Tipo V.	34
Figura 9 - (a):Projeção P-T para sistema Tipo VI; (b, c e d): Projeção das outras três possibilidades para a conexão da linha crítica que forma a região onde são geradas lacunas de imiscibilidade para o sistema Tipo VI.	35
Figura 10 - Projeção P-T do diagrama Tipo VII.	36
Figura 11 - Projeção P - T do diagrama Tipo VIII.	37
Figura 12 - Diagrama esquemático do aparato experimental, composto por: C1: Cilindro de CO ₂ ; BS: Bomba tipo seringa de alta pressão; BT: Banho termostático; CE; Célula de equilíbrio; P: Pistão; JL: Janela de safira lateral; JF: Janela de safira frontal; AM: Agita Agitador magnético; TI1: Indicador de temperatura 1, TI2: Indicador de temperatura 2; PI: Indicador de pressão; TD: Transdutor de pressão; F: Forno de aquecimento; R: Resistências; FL: Fonte de Luz; V, V1, V2, V3, V4, V5, V6 e V7: Válvulas tipo agulha.	42
Figura 13 - Exemplo de medida de pontos de equilíbrio líquido - líquido e líquido - líquido - vapor.	46
Figura 14 - Comparação dos dados do sistema CO ₂ (1) + etanol(2) a 313,15 K obtidos neste trabalho (●) com dados da literatura, Stievano e Elvasore, 2005 (□), Joung et al., 2001 (Δ), Chang et al., 1997 (+), Yonn e Lee, 1993 (○) e Suzuki et al., 1991 (×).	48

Figura 15 - Diagrama P - x para o sistema CO ₂ (1) + DMSO(2) nas temperaturas de 303,15 K (◆ELL) 313.15 K, (● ELL), 323.15 K (* ELL), 333.15 K (■ ELL), 343.15 K (▲ ELL).	50
Figura 16 - Diagrama P-T para o sistema CO ₂ (1) + DMSO (2). Comparação entre os resultados obtidos nesse trabalho: (●) x ₁ =0,8542, (◆) x ₁ =0,8958 e (■) x ₁ =0,9374 com os dados obtidos por Andreatta et al. (2007): (*) x ₁ =0,827, (✕) x ₁ =0,923 e (○) x ₁ =0,960.....	51
Figura 17 - Vista da célula de equilíbrio durante as transições de fases (a) do tipo ELV, onde se observa a formação de bolhas na parte superior da célula, (b) tipo ELL, onde é possível observar o turvamento da solução e o depósito de líquido na parte inferior da célula (flexa) e (c) Tipo ELLV onde é possível observar a imiscibilidade líquido – líquido (flexas) entre as fases condensadas.....	54
Figura 18 - Diagrama P-T para o sistema CO ₂ (1)+acetona(2)+DMSO(3) nas frações molares de CO ₂ de 0,6523 (■ ELV), 0,6975 (□ ELV), 0,7488 (●ELV), 0,8014 (○ ELV), 0,8499 (▲ ELL e Δ ELLV), 0,8989 (▼ ELL e ELLV), 0,9537 (◇ ELL e ✕ ELLV).	55
Figura 19 - Comparação dos dados obtidos experimentalmente com os dados obtidos na modelagem pela ECE – PR (-) nas frações molares de CO ₂ de 0,6523 (◇), de 0,6975 (Δ), de 0,7488 (○), de 0,8014 (□), de 0,8499 (✕), de 0,8989 (+) e de 0,9537 (x).....	58
Figura 20 - Diagramas de fases obtidos na modelagem termodinâmica usando a ECE - PR nas frações molares de CO ₂ de 0,6523 (◇), de 0,6975 (Δ), de 0,7488 (○), de 0,8014 (□), de 0,8499 (✕), de 0,8989 (+) e de 0,9537 (x).	59
Figura 21 - Diagrama esquemático do aparato experimental.....	69
Figura 22 - Vista frontal do aparato experimental.	73
Figura 23 - Célula de equilíbrio e seus componentes.	74
Figura 24 - Pistão e seus componentes.....	74

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Considerações gerais sobre as diferentes metodologias utilizadas para obtenção de dados de equilíbrio de fases a altas pressões.....	20
Tabela 2 - Dados de equilíbrio de fases reportados na literatura referente ao sistema CO ₂ (1) + DMSO(2).	38
Tabela 3 - Compostos e componentes químicos utilizados.	41
Tabela 4 - Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema CO ₂ (1) + DMSO(2) obtidos neste trabalho.....	48
Tabela 5 - Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema CO ₂ (1) + acetona (2) + DMSO(3) obtidos neste trabalho.	52
Tabela 6 - Propriedades críticas e fator acêntrico dos componentes puros.	56
Tabela 7 - Parâmetros de interação binária.	57

NOMENCLATURAS

CO₂ = Dióxido de carbono

DMSO = Dimetilsulfóxido

ECE = Equação cúbica de estado

ELV = Equilíbrio líquido – vapor

ELL = Equilíbrio líquido – líquido

ELLV = Equilíbrio líquido – líquido – vapor

\hat{f}_i^α = Fugacidade do componente i na fase α

\hat{f}_i^β = Fugacidade do componente i na fase β

FSC = Fluido supercrítico

GL = Grau de liberdade

G = Energia de Gibbs

i = Componente

k_{ij} = Parâmetro de interação binária

l_{ij} = Parâmetro de interação binária

LCST = Temperatura crítica inferior da solução

LCEP = Ponto crítico terminal inferior

NC = Número de componentes

NF = Número de fases

n_i = Número de moles do componente i

n_j = Número de moles do componente j

P_R = Pressão reduzida

PR = Peng- Robinson

PC = Ponto crítico

P_c = Pressão crítica

P = Pressão

R = Constante universal dos gases ideais

SAS = Anti-solvente supercrítico

SRK = Soave-Redlich-Kwong

T = Temperatura

T_c = Temperatura crítica

T_R = Temperatura reduzida

UCST = Temperatura crítica superior da solução

UCEP = Ponto crítico terminal superior

μ_i^α = Potencial químico do componente i na fase α

μ_i^β = Potencial químico do componente i na fase β

V = Volume

w = Fator acêntrico

x_i = Fração molar do componente i

x = Fração molar

\underline{x}^α = Frações molares de todos os NC componentes na fase α

\underline{x}^β = Vetor com as frações molares de todos os NC componentes na fase β

$\hat{\phi}_i$ = Coeficiente de fugacidade do componente i na mistura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Métodos Experimentais para Obtenção de Dados de Equilíbrio de Fases a Altas Pressões.....	19
2.2	Fluidos Supercríticos.....	21
2.3	Equilíbrio de Fases a Altas Pressões.....	24
2.4	Diagramas de Fases a Altas Pressões	27
2.4.1	Diagrama Tipo I	30
2.4.2	Diagrama Tipo II	31
2.4.3	Diagrama tipo III	31
2.4.4	Diagrama Tipo IV.....	32
2.4.5	Diagrama Tipo V	33
2.4.6	Diagrama Tipo VI.....	34
2.4.7	Diagrama Tipo VII.....	36
2.4.8	Diagrama Tipo VIII.....	36
2.4.9	Considerações Sobre Sistema Ternários.....	34
2.5	Equilíbrio de Fases a Altas Pressões Envolvendo o Sistema CO ₂ (1) + DMSO(2) 38	
2.6	Comentários Finais	40
3	MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1	Materiais.....	41
3.2	Aparato Experimental.....	41
3.3	Procedimento Experimental.....	43
3.3.1	Obtenção dos Dados de Equilíbrio de Fases a Altas Pressões	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1	Validação do Aparato Experimental	47
4.2	Sistema CO ₂ (1) + (DMSO)(2).....	48
4.3	Sistema CO ₂ (1) + ACETONA(2) + DMSO(3)	51
4.4	Modelagem Termodinâmica	55
5	CONCLUSÕES	60
6	REFERÊNCIAS	62

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, há um grande interesse na aplicação de fluidos supercríticos (FSC) em processos industriais tais como, reações de polimerização, extração, impregnação, encapsulamento de materiais, entre outros. A aplicação desses FSC em diversos tipos de processo é devido às suas propriedades únicas, como baixa viscosidade, falta de tensão superficial, elevados coeficientes de transferência de calor e massa e principalmente um alto poder de solvatação (BENDER, 2014).

É crescente o interesse da utilização do dióxido de carbono (CO_2) em aplicações como FSC na indústria química, de alimentos e farmacêutica, pois esse fluido possui condições críticas mais brandas, é barato, não tóxico, não inflamável e prontamente disponível. Entre as aplicações mais recentes, o CO_2 supercrítico tem sido utilizado para a produção de micro e nanopartículas de princípios ativos com distribuições de tamanho mais estreitas quando comparadas com os métodos tradicionais de produção de micropartículas, tais como *spray-drying* e evaporação da emulsão/solvente (BEVILAQUA e ROSA, 2015).

O CO_2 supercrítico possui uma capacidade limitada para solvatar compostos polares e de peso molecular médio a elevado. Essa limitação torna-se vantajosa em uma situação em que o CO_2 supercrítico é usado como anti-solvente. Dessa maneira, o princípio ativo de interesse é dissolvido em um solvente orgânico adequado. Então, a solução orgânica e o CO_2 supercrítico são injetados em uma câmara de precipitação pressurizada, na qual ocorre a remoção do solvente orgânico pelo CO_2 , promovendo assim a precipitação do soluto. Este método é conhecido como anti-solvente supercrítico (SAS) (REVERCHON et al., 2007).

As misturas envolvidas nesses processos de produção de micropartículas incluem o soluto a ser precipitado, o solvente orgânico, o fluido supercrítico e, às vezes, um co-solvente. A adição de um co-solvente neste tipo sistema pode alterar o comportamento de fases entre o fluido supercrítico e o solvente orgânico, possibilitando novas condições para a operação do processo de micronização. Assim, o entendimento do comportamento de fases entre esses componentes tem um papel importante no projeto e otimização de tais processos (ANDREATTA et al., 2007).

O dimetilsulfóxido (DMSO) é um solvente muito versátil, pois é solúvel em meios aquosos e orgânicos. O DMSO é frequentemente usado em estudos biológicos e é um dos solventes mais utilizados em processos de anti-solvente supercrítico (REVERCHON et al., 1999).

Existem na literatura vários trabalhos que apresentam dados do comportamento de fases a altas pressões do sistema binário $\text{CO}_2(1) + \text{DMSO}(2)$ e do sistema ternário $\text{CO}_2(1) + \text{DMSO}(2) + \text{co-solvente}(3)$ (ANDREATTA et al. 2007, CHIU et al. 2008, GONZALEZ et al. 2002, PEREZ DE DIEGO et al., 2005 e 2006, SANTANA et al. 2017). Os trabalhos envolvendo o sistema binário são mais comuns de serem encontrados. Entretanto, os trabalhos envolvendo o sistema ternário $\text{CO}_2(1) + \text{DMSO}(2) + \text{co-solvente}(3)$ ainda são escassos na literatura.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo principal apresentar dados inéditos do comportamento de fases a altas pressões do sistema composto por $\text{CO}_2(1) + \text{acetona}(2) + \text{DMSO}$. Na obtenção desses dados será utilizado o método experimental estático sintético em uma célula de equilíbrio de volume variável.

A fim de atingir esse objetivo principal, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Obter dados de transições de fases para isopletas da mistura $\text{CO}_2(1) + \text{DMSO}(2)$ com altas concentrações de CO_2 (acima de 80% em base molar) e comparar os resultados obtidos com os dados disponíveis na literatura;
- Obter dados de transições de fases para isopletas da mistura $\text{CO}_2(1) + \text{acetona}(2) + \text{DMSO}(3)$ com razão molar de DMSO para acetona de 3:7;
- Avaliar o efeito da adição da acetona como co-solvente no equilíbrio de fases do sistema binário $\text{CO}_2(1) + \text{DMSO}(2)$;
- Utilizar a equação de estado de Peng-Robinson (ECE - PR) com uma regra mistura quadrática para modelar o comportamento de fases do sistema $\text{CO}_2(1) + \text{acetona}(2) + \text{DMSO}(3)$, nas condições em que os dados experimentais de transições de fases desse sistema foram obtidos neste trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica apresenta os principais aspectos relacionados à aquisição de dados experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões. Assim, serão apresentadas as características dos fluídos no estado supercrítico, bem como, considerações sobre o equilíbrio de fases fluidas e sua possível representação nos diferentes tipos de diagramas de fases. Também é apresentada uma breve compilação de trabalhos da literatura que apresentam dados de equilíbrio de fases a altas pressões para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{DMSO}(2)$.

2.1 Métodos Experimentais para Obtenção de Dados de Equilíbrio de Fases a Altas Pressões

A base para o entendimento de processos que utilizam fluídos supercríticos (reações de polimerização, extração, impregnação, encapsulamento de materiais, entre outros), requer uma boa compreensão do comportamento de fases de misturas binárias ou multicomponentes envolvidas em tais processos (BENDER, 2014).

A modelagem termodinâmica pode reduzir o número de dados experimentais necessários para a compreensão de um determinado processo, pois tem o objetivo de prever e/ou correlacionar o comportamento das fases envolvidas no processo. Entretanto, a realização de um número mínimo de experimentos deve ser efetivada, até mesmo para melhor determinar o modelo que irá prever os dados experimentais em outras condições e possibilitar a representação do comportamento de fases graficamente através de diagramas (DOHRN et al., 2010).

Esses dados podem ser obtidos empregando diferentes metodologias experimentais.

Conforme a classificação já apresentada por Vieira de Melo (1997), os métodos experimentais podem ser divididos em três categorias:

- Métodos dinâmicos podendo ser extrativos ou contínuos;
- Métodos estáticos que podem ser sintéticos ou analíticos;
- Métodos com recirculação que são uma combinação dos métodos anteriores.

Os métodos dinâmicos são aqueles em que pelo menos uma das fases do sistema está sujeita a um deslocamento em relação à outra. Os dois tipos de métodos dinâmicos diferenciam-se quanto ao modo pelo qual o contato entre as fases envolvidas no equilíbrio é estabelecido. Os métodos estáticos apresentam como principal característica o fato do sistema ser fechado, sendo assim, as composições das fases coexistentes podem ser determinadas diretamente, com a retirada de amostras das fases em equilíbrio (analítico) ou indiretamente (sintético). Já o método com recirculação, surgiu como melhoria do método estático, porém alguns autores o consideram como dinâmico, uma vez que ocorre um fluxo de uma fase em relação à outra (NDIAYE, 2004; NETO, 2010).

Uma descrição detalhada de cada metodologia pode ser encontrada em Fornari et al. (1990), Dohrn e Brunner (1995) e Dariva (2000). Na Tabela 1 estão apresentadas brevemente as aplicações indicadas, vantagens e desvantagens de cada método.

Tabela 1 - Considerações gerais sobre as diferentes metodologias utilizadas para obtenção de dados de equilíbrio de fases a altas pressões.

Método	Aplicações Indicadas	Vantagens	Desvantagens
Dinâmico Extrativo	Determinação de solubilidade de sólidos ou líquidos muito viscosos em solventes supercríticos.	Simplicidade da obtenção das amostras; Detecção de baixos valores de solubilidade; Pode obter dados de extração ou fracionamento de componentes de fases pesadas.	Apenas a fase rica no solvente supercrítico é analisada; Aplicação é restrita a sistemas com duas fases em equilíbrio.
Dinâmico Contínuo	Estudo do comportamento de fases de sistemas envolvendo compostos termolábeis.	Baixo tempo para atingir as condições de equilíbrio; Baixo tempo de residência na zona de temperatura elevada do equipamento.	Aplicável somente a equilíbrio fluido-fluido; Flutuação na pressão, não sendo indicado a regiões próximas ao ponto crítico do sistema; Alto consumo das espécies químicas.
Estático Sintético	Qualquer sistema envolvendo equilíbrio de fases fluido-fluido ou sólido-fluido.	Dispensa a retirada das amostras das fases em equilíbrio; Utilização de quantidades mínimas de soluto e solvente nos experimentos, reduzindo o custo da investigação; A operação é simples e permite a localização da região de transição de fases.	Difícil aplicação a sistemas multifásicos, pois não é possível fixar a composição de uma das fases antes da transição; A possibilidade de ocorrer erros randômicos é alta.

(Continuação)

Método	Aplicações Indicadas	Vantagens	Desvantagens
Estático Analítico	Qualquer sistema envolvendo equilíbrio de fases fluido-fluido ou sólido-fluido.	Aplicado tanto a sistemas bifásicos quanto a sistemas multifásicos; Necessidade de tempos longos para atingir o equilíbrio em sistemas contendo sólido.	Necessária retirada de amostras das fases em equilíbrio; Não recomendado a utilização em regiões próximas ao ponto crítico da mistura.
Com recirculação	Sistema envolvendo equilíbrio de fases fluido-fluido.	Redução no tempo de equilíbrio; Amostragem mais fácil e segura, reduzindo a possibilidade de perturbação.	Alto custo total do equipamento; Alta complexidade de operação.

Fonte: LANZA (2004).

Para a seleção da técnica mais adequada devem ser considerados o objetivo para o qual se destinam os dados de equilíbrio, o custo envolvido, as propriedades físico-químicas dos componentes e as condições de operação dos experimentos (CÔRREA, 2010).

2.2 Fluidos Supercríticos

Cada substância pura possui um ponto crítico (PC), caracterizado pela sua pressão crítica e temperatura crítica, P_c e T_c , respectivamente. A partir deste ponto, o ELV deixa de existir e acima dessa condição existe a região de domínio do fluido supercrítico, conforme mostrado na Figura 1.

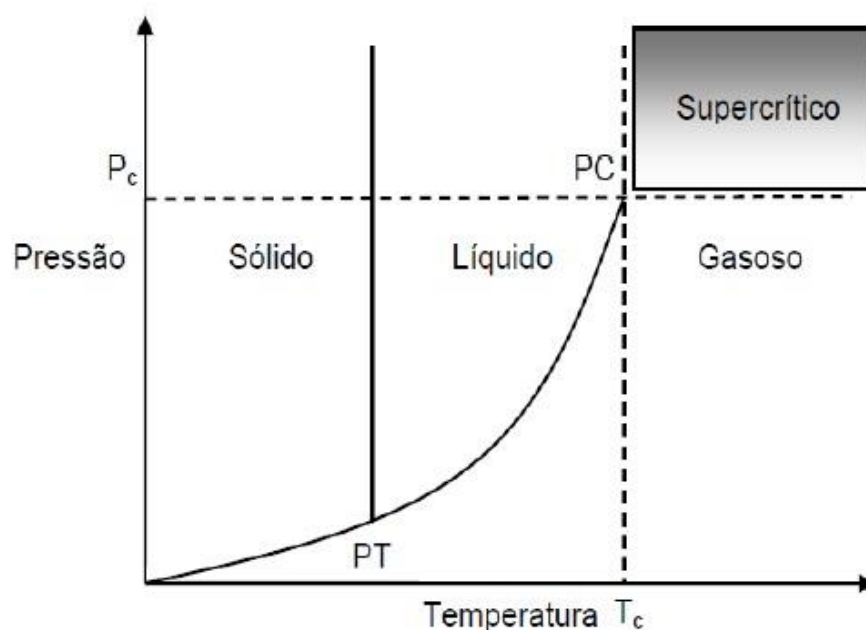


Figura 1 - Diagrama de fases P-T para um fluido puro.

Fonte: CÔRREA (2010).

Rivarola (2009) descreve fluido supercrítico (FSC) como qualquer substância que se encontra na temperatura, pressão e densidade acima de seus valores críticos. Tais fluidos apresentam como característica uma combinação das propriedades das fases líquida e gasosa, sendo a densidade próxima à do líquido enquanto a viscosidade, a difusividade e a tensão superficial próximos aos do estado gasoso.

Os FSC apresentam várias propriedades únicas, como baixa viscosidade, falta de tensão superficial, elevados coeficientes de transferência de calor e massa e principalmente um alto poder de solvatação (BEVILAQUA et al., 2015).

Segundo McHugh e Krukoni (1994) o poder de solvatação de um fluido está relacionado principalmente com a sua densidade. Na Figura 2 é possível observar que na região próxima do ponto crítico, pequenas variações na pressão e/ou temperatura causam grandes variações na densidade do fluido e, portanto, no poder de solubilidade do fluido.

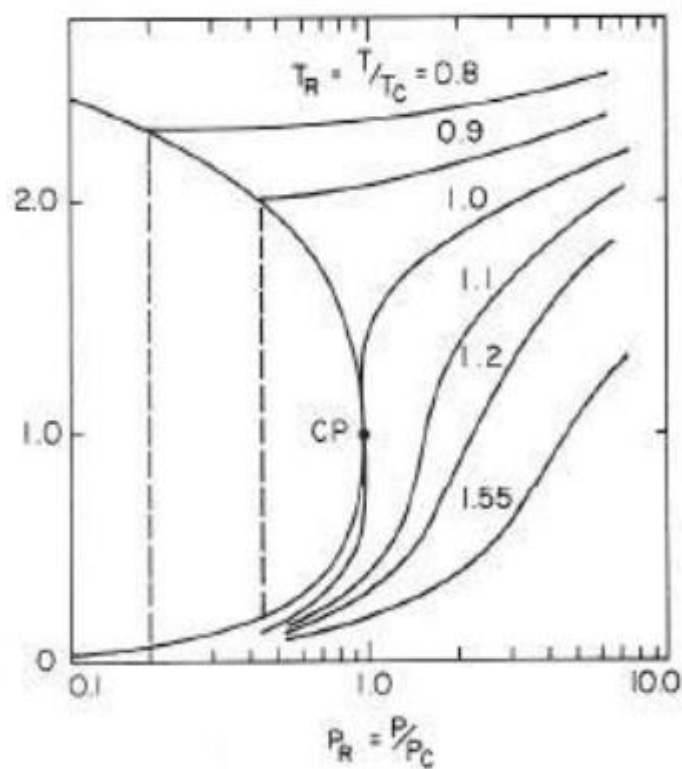


Figura 2 - Diagrama característico da densidade reduzida em função da pressão reduzida (P_R) de uma substância pura.

Fonte: CÔRREA (2010).

Com isso, vemos que é possível alterar o poder de solubilidade de um FSC controlando a pressão e a temperatura do sistema. Esta característica torna o processo com FSC extremamente seletivo, permitindo a sua utilização nas mais diversas aplicações (CÔRREA, 2010).

Além disso, pequenas quantidades de co-solventes podem ser adicionadas para modificar a polaridade e o poder solvente do fluido supercrítico puro e para aumentar a solubilidade e/ou seletividade do soluto. Esse componente não muda as propriedades críticas, a densidade nem a compressibilidade do solvente pressurizado original. Essas misturas são de interesse em uma série de aplicações que incluem extração, cromatografia e cristalização (GONZALEZ, 2002).

2.3 Equilíbrio de Fases a Altas Pressões

Os dados experimentais de equilíbrio de misturas binárias ou multicomponentes a altas pressões são utilizados para projeto e otimização de processos. Essas informações experimentais também são de grande importância para a implantação de modelos termodinâmicos e seleção de uma estratégia de cálculo robusta para o ajuste dos parâmetros dos modelos, para assim, melhor prever o comportamento de fases de uma substância pura ou de uma mistura, contribuindo na definição das operações unitárias mais vantajosas para um determinado sistema (DOHRN et al., 2010; BENDER, 2014).

Processos a altas pressões ainda emergentes utilizam desses estudos de comportamento de fases para selecionar condições adequadas a fim de alcançar a condição de fase homogênea durante o processamento, tanto no setor químico, como no alimentício e farmacêutico (GIUFRIDA, 2013).

Segundo Bruner e Dohrn (1994, apud CÔRREA, 2010, p.26) o comportamento de fases também pode revelar a composição das fases em equilíbrio na qual se baseiam muitas operações unitárias e também processos de extração envolvendo fluidos supercríticos; a solubilidade dos compostos extraídos no solvente supercrítico e a solubilidade do solvente supercrítico na fase pesada; as quantidades das fases em equilíbrio; a distribuição dos componentes individuais entre as fases em equilíbrio e a variação dessas quantidades variando a temperatura, pressão e concentração dos vários componentes.

Os cálculos de equilíbrio de fases a altas pressões partem da condição termodinâmica para o estado de equilíbrio, que é definido como uma condição estática na qual as propriedades macroscópicas de um sistema não variam mais com o tempo, ou seja, o potencial mecânico, térmico e químico são iguais nas diferentes fases (SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2007).

A condição para o equilíbrio de fases é, então, expressa em termos da igualdade dos potenciais químicos de cada componente em todas as fases de um sistema multicomponente e multifásico que se encontra em equilíbrio térmico e mecânico.

Para um sistema com NC componentes e NF fases, a seguinte relação é válida:

$$\mu_i^\alpha(T, P, \underline{x}^\alpha) = \mu_i^\beta(T, P, \underline{x}^\beta) = \dots = \mu_i^{NF}(T, P, \underline{x}^{NF}), \text{ para } i = 1, 2, \dots, NC \quad (2.1)$$

onde μ_i^α é o potencial químico do componente i na fase α ; T e P são, respectivamente, a temperatura e a pressão, que são as mesmas em todas as fases e \underline{x}^α é um vetor com as frações molares de todos os NC na fase α e β .

O potencial químico de uma espécie i em uma mistura é definido pela Equação 2.2 (SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2007):

$$\mu_i \equiv \left[\frac{\partial nG}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_j} \quad (2.2)$$

onde G é energia de Gibbs molar e n_i é o número de moles da espécie i e n é o número total de moles do sistema. Os subscritos P, T, n_j , são as propriedades mantidas constantes (pressão, temperatura, e o número de moles de todas as espécies exceto o componente i).

Podemos observar na Equação 2.2 que o potencial químico é função da energia de Gibbs, que por sua vez é definida em relação à energia interna e à entropia, cujos valores são desconhecidos experimentalmente. Portanto, é difícil trabalhar com potenciais químicos para solução de problemas práticos, pois os seus valores não são obtidos diretamente a partir única e exclusivamente da informação PVT do sistema, além de ser difícil de manipular matematicamente. Devido a essas razões, o equilíbrio é usualmente expresso em função da fugacidade em vez do potencial químico (PRAUSNITZ, et al., 2000).

Portanto, em sistemas sem reação química e sem a presença de campos externos, a modelagem dos dados experimentais pode usar o critério de isofugacidade, o qual impõe a igualdade das fugacidades de todos os componentes em todas as fases presentes no sistema, conforme apresentado na Equação 2.3:

$$\hat{f}_i^\alpha(T, P, \underline{x}^\alpha) = \hat{f}_i^\beta(T, P, \underline{x}^\beta) = \dots = \hat{f}_i^{NF}(T, P, \underline{x}^{NF}), \text{ para } i = 1, 2, \dots, NC \quad (2.3)$$

onde \hat{f}_i^α refere-se à fugacidade do componente i na fase α .

As fugacidades podem ser expressas utilizando o conceito do coeficiente de fugacidade da seguinte maneira:

$$\hat{\phi}_i(T, P, \underline{x}) = \frac{\hat{f}_i(T, P, \underline{x})}{x_i P} \quad (2.4)$$

onde $\hat{\phi}_i$ é o coeficiente de fugacidade do componente *i* na mistura, calculado por meio de equações de estado PVT, x_i é a fração molar do componente *i* e *P* é a pressão.

Substituindo a Equação 2.4 na 2.3, e considerando o equilíbrio entre apenas duas fases, obtemos a seguinte equação:

$$\hat{\phi}_i^\alpha(T, P, \underline{x}^\alpha)x_i^\alpha = \hat{\phi}_i^\beta(T, P, \underline{x}^\beta)x_i^\beta, \text{ para } i = 1, 2, \dots, NC \quad (2.5)$$

Dentre os modelos termodinâmicos, as equações de estado cúbicas são as mais utilizadas para o cálculo dos coeficientes de fugacidade de sistemas a altas pressões, principalmente as equações de Peng-Robinson (PR) e de Soave-Redlich-Kwong (SRK). Estas equações cúbicas de estado (ECE) são frequentemente utilizadas devido, especialmente, a sua simplicidade matemática (MEDEIROS e ARREDONDO, 2008). Livros de Termodinâmica para Engenharia Química como Sandler (2006) e Smith, Van Ness e Abbott, (2007), detalham o procedimento de cálculos dos coeficientes.

A Equação 2.5 evidencia que os cálculos de equilíbrio de fases nada mais são do que a determinação das condições de temperatura, pressão e composição para as quais ocorre o equilíbrio termodinâmico, conforme estabelecido por Prausnitz et al. (2000).

Para resolução do sistema de equações definido pela equação 2.5 é necessário que certo número de variáveis seja fixado, caso contrário teremos um número maior de incógnitas do que equações.

A regra das fases de Gibbs indica o número de variáveis intensivas que devem ser fixadas para que o sistema esteja corretamente especificado (SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2007). Tal regra é expressa em termos do número de graus de liberdade (*GL*) de um sistema em equilíbrio termodinâmico da seguinte maneira.

$$GL = NC - NF + 2 \quad (2.6)$$

onde *NC* é o número de componentes e *NF* é o número de fases presentes.

Por exemplo, para sistemas binários formados por duas e três fases a regra das fases indica os seguintes graus de liberdade, respectivamente,

$$GL = 2 - 2 + 2 = 2, \text{ para sistemas binários e bifásicos} \quad (2.7)$$

$$GL = 2 - 3 + 2 = 1, \text{ para sistemas binários e trifásicos} \quad (2.8)$$

No caso de sistemas de três componentes formados por duas fases, temos o seguinte resultado:

$$GL = 3 - 2 + 2 = 3, \text{ para sistemas ternários e bifásicos} \quad (2.9)$$

Sendo assim, para um sistema bifásico tipo líquido-vapor ou líquido-líquido (binário ou ternário) o problema consiste, por exemplo, em especificar as composições de uma fase e a temperatura e obter as composições da outra fase e a pressão. Já para um sistema trifásico tipo líquido – líquido-vapor, geralmente é considerado que a fase vapor é constituída apenas pelo solvente puro, a temperatura e a fração molar da fase vapor são especificadas para obter a composição das duas fases líquidas e a pressão (DARIVA, 2000).

Neste trabalho os tipos de equilíbrio observados nos sistemas investigados foram o equilíbrio líquido – vapor (ELV), equilíbrio líquido – líquido (ELL) e equilíbrio líquido – líquido – vapor (ELLV).

Para o cálculo do equilíbrio termodinâmico de sistemas contendo substâncias em condições supercríticas algumas dificuldades são destacadas, como: a assimetria molecular entre as substâncias, a elevada compressibilidade da fase fluida nas condições de processamento e a sensibilidade das variáveis envolvidas na região próxima ao ponto crítico (NETO, 2010).

2.4 Diagramas de Fases a Altas Pressões

Diagramas de fases são representações gráficas das fases estáveis nas várias condições de temperatura, pressão e volume de um sistema, podendo este ser para uma substância pura, para um sistema binário, ternário ou multicomponente. Estes diagramas são compostos de linhas que indicam os valores, dentre outros parâmetros, da temperatura e da pressão nos quais ocorre o equilíbrio, representando o comportamento de fases do sistema (BALL, 2005).

No diagrama Pressão-Temperatura (P-T) de uma substância pura, apresentado na Figura 3, as regiões bifásicas se restringem a apenas uma linha. Quando dois ou mais componentes estão presentes a região de duas fases é delimitada por envoltório chamado envelope de fase, no qual curvas de ponto de bolha e de ponto de orvalho se entrelaçam num ponto crítico. Em equilíbrio tipo ELLV haverá multiplicidade de envelopes em regiões distintas no mesmo diagrama (AYALA, 2006).

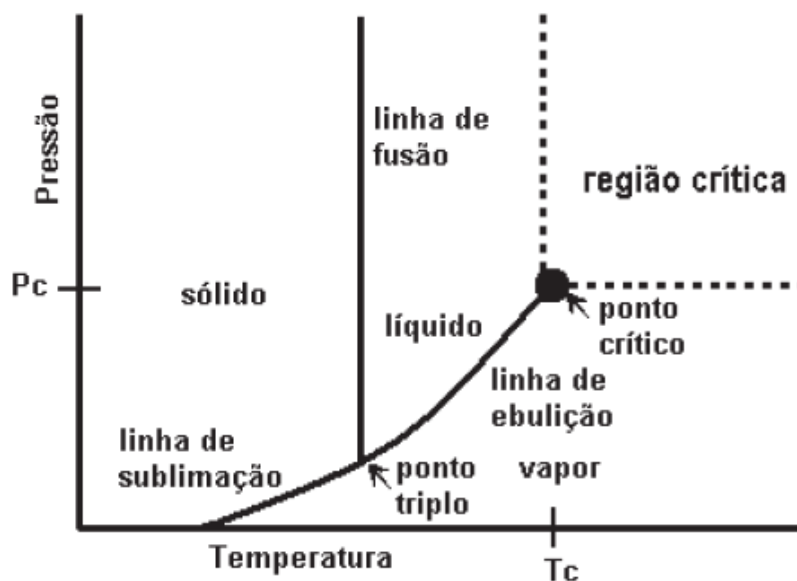


Figura 3 - Diagrama de P - T de uma substância pura.

Fonte: MÜHLEN E LANÇAS (2004).

O comportamento de fases depende fortemente de efeitos ligados as interações energéticas e da diferença de tamanho entre as moléculas que compõem o sistema, sendo assim, o diagrama obtido vai depender de qual efeito é predominante a uma determinada temperatura, pressão e composição do sistema (DARIVA, 2000).

De acordo com Côrrea (2010), para entender os vários tipos de diagramas de equilíbrio, alguns conceitos devem ser empregados, tais como: as transições conhecidas como do tipo Temperatura Crítica Inferior da Solução (*Lower Critical Solution Temperature* – LCST) que ocorrem quando uma mistura monofásica líquida se separa em duas fases líquidas com o aumento da temperatura a pressão constante, provocando assim um aumento da região de imiscibilidade líquido-líquido. Já as transições do tipo Temperatura Crítica Superior da Solução (*Upper Critical Solution Temperature* – UCST), ocorrem quando um sistema líquido bifásico torna-se monofásico com o incremento da temperatura a pressão constante, ou seja, a região imiscibilidade líquido-líquido diminui com o aumento da temperatura. As transições do tipo UCST e LCST são delimitadas por pontos críticos terminais e podem ser interpretadas pela assimetria molecular do sistema.

Em temperaturas próximas a temperatura crítica do solvente, ocorre uma movimentação mais rápida das moléculas de solvente que tendem a se separar da solução e constituir uma segunda fase líquida (efeito do volume livre do

solvente). A menor temperatura que surge a segunda fase é chamada de Ponto Crítico Terminal Inferior (*Lower Critical End Point* – LCEP). Em baixas temperaturas e altas pressões, as interações entre moléculas semelhantes (solvente – solvente e soluto – soluto) são mais fortes que as interações soluto-solvente, resultando em duas fases líquidas distintas. À medida que aumenta a temperatura as interações solvente – soluto ficam mais fortes e a máxima temperatura em que as duas fases líquidas podem coexistir é chamada de Ponto Crítico Terminal Superior (*Upper Critical End Point* – UCEP) (FOLIE e RADOSZ, 1995).

Em sistemas binários 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. Porém, uma forma mais prática é apresentar os dados de equilíbrio sobre um plano pressão - composição (P-x) para diferentes temperaturas. À medida que as diferenças entre o tamanho das moléculas e/ou polaridade dos componentes da mistura aumentam, os diagramas de equilíbrio de fases ficam mais complexos (SILVA, 2002).

Pela classificação feita por Van Konynenburg e Scott (1980), os diagramas de fases a alta pressão para sistemas binários estão baseados na continuidade e descontinuidade das linhas críticas líquido-vapor, na ausência ou presença de uma linha de equilíbrio líquido – líquido e na existência de somente um UCEP ou de um UCEP mais um LCEP. Uma linha crítica é originada da união de infinitos pontos críticos, onde o ponto crítico de uma mistura fica definido através de coordenadas pressão – temperatura – composição (P-T-x).

Para um componente puro, o ponto crítico acontece numa determinada pressão e temperatura, porém, para uma mistura binária, um ponto crítico pode existir em um intervalo de pressão, temperatura e concentração, completando a linha crítica (NETO, 2010).

A seguir, é apresentada uma breve discussão dos possíveis tipos diagramas para sistemas binários. Uma descrição mais detalhada sobre cada um dos tipos de diagramas pode ser obtida em: Prausnitz et al. (2000); Arce-Castillo (2005); Canziani (2008); Neto (2010).

2.4.1 Diagrama Tipo I

Esse tipo de diagrama é caracterizado por uma linha única que conecta de forma contínua os pontos críticos de ambos os componentes puros (Figura 4a). Geralmente acontece em sistemas que possuem semelhanças químicas e/ou não diferem muito em suas propriedades críticas (PRAUSNITZ et al., 2000).

Conforme Rowlinson e Swinton (1982, apud Neto, 2010), podem ser classificados em subtipos de acordo com a forma da linha crítica, representados na Figura 4b. Sistemas do subtipo *a* são tipicamente azeotrópicos, o subtipo *b* aparece em misturas onde os componentes não diferem muito em suas temperaturas e volumes críticos, o subtipo *c*, corresponde a um sistema cujas propriedades críticas são bem parecidas, em misturas do subtipo *d*, há divergências positivas fortes com respeito à lei de Raoult. Já o subtipo *e*, é observado em várias misturas que apresentam um azeótropo positivo que se estende até a linha crítica. Finalizando com o subtipo *f*, característico em sistemas que têm um mínimo na temperatura no plano pressão – temperatura.

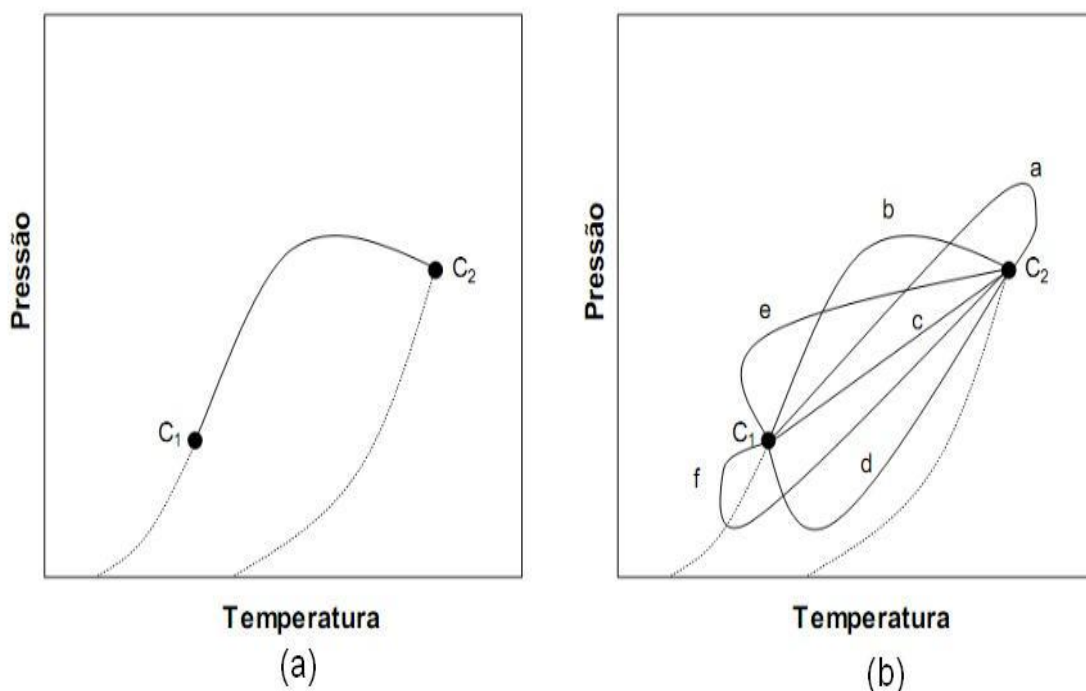


Figura 4 - (a): Projeção P - T do sistema Tipo I; (b): Projeção P - T dos subtipos dos sistemas do Tipo I.

Fonte: ARCE-CASTILLO (2005).

2.4.2 Diagrama Tipo II

Representam misturas que apresentam imiscibilidade líquido – líquido em temperaturas inferiores que a temperatura crítica do componente mais volátil, dessa maneira, possuindo uma linha crítica adicional (Figura 5a). De acordo com Canziani (2008), existem três possibilidades (linhas *a*, *b* e *c* na Figura 5b) para essa linha que surge do UCEP.

A linha *a* apresenta uma inclinação negativa no plano P - T; a linha *b* uma inclinação positiva no plano pressão – temperatura e a linha *c* apresenta uma inclinação negativa no UCEP, mudando para inclinação positiva através de um mínimo de temperatura (NETO, 2010).

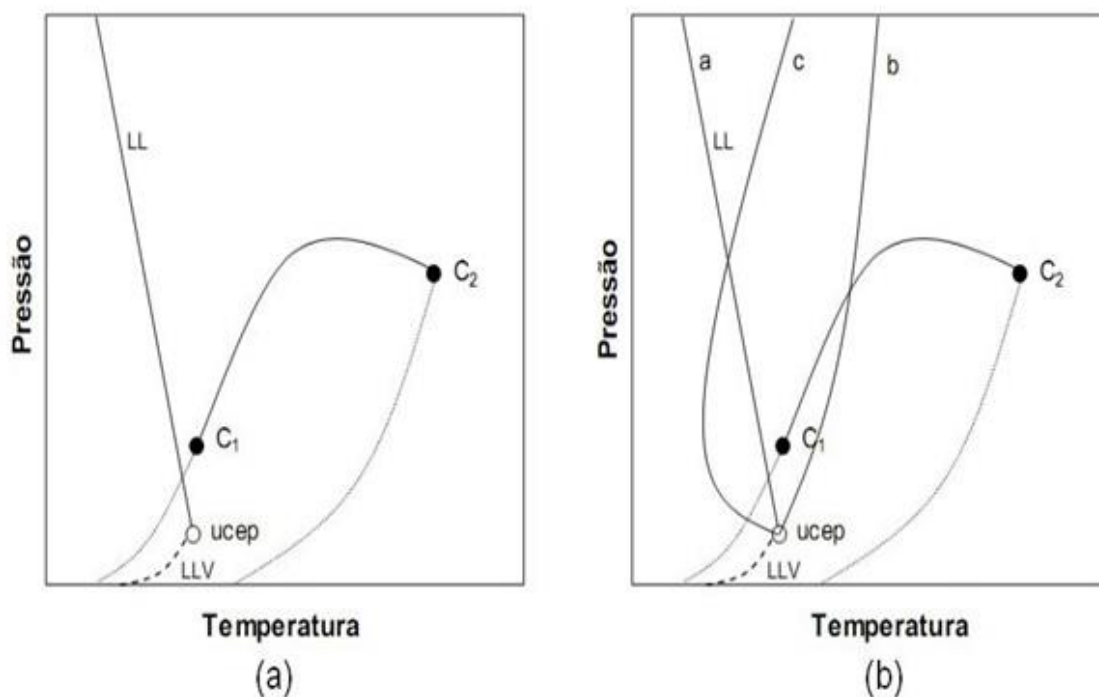


Figura 5 - (a): Projeção P - T para sistema Tipo II; (b): Projeção das três possíveis curvaturas da linha crítica de ELL para o sistema Tipo II.

Fonte: ARCE-CASTILLO (2005).

2.4.3 Diagrama tipo III

Nesse caso, a linha do ELLV intercepta a linha dos pontos críticos do ELV dividindo-a em dois ramos. O primeiro ramo se origina no ponto crítico do componente menos volátil (C_2) até se unir a linha do ELL na zona de alta pressão, o segundo ramo inicia no ponto crítico do composto mais volátil (C_1) e intercepta a

linha trifásica do ELLV, no UCEP (figura 6a). Esse tipo de diagrama caracteriza pela interseção de regiões de coexistência de fases e por apresentarem uma linha divergente de pontos críticos (BENDER, 2014).

A linha originada no ponto crítico da componente menos volátil pode variar bastante. Contudo, pode-se observar através da Figura 6b, que a linha crítica sempre se estende desde o ponto crítico do componente menos volátil até a zona de alta pressão (PRAUSNITZ et al., 2000).

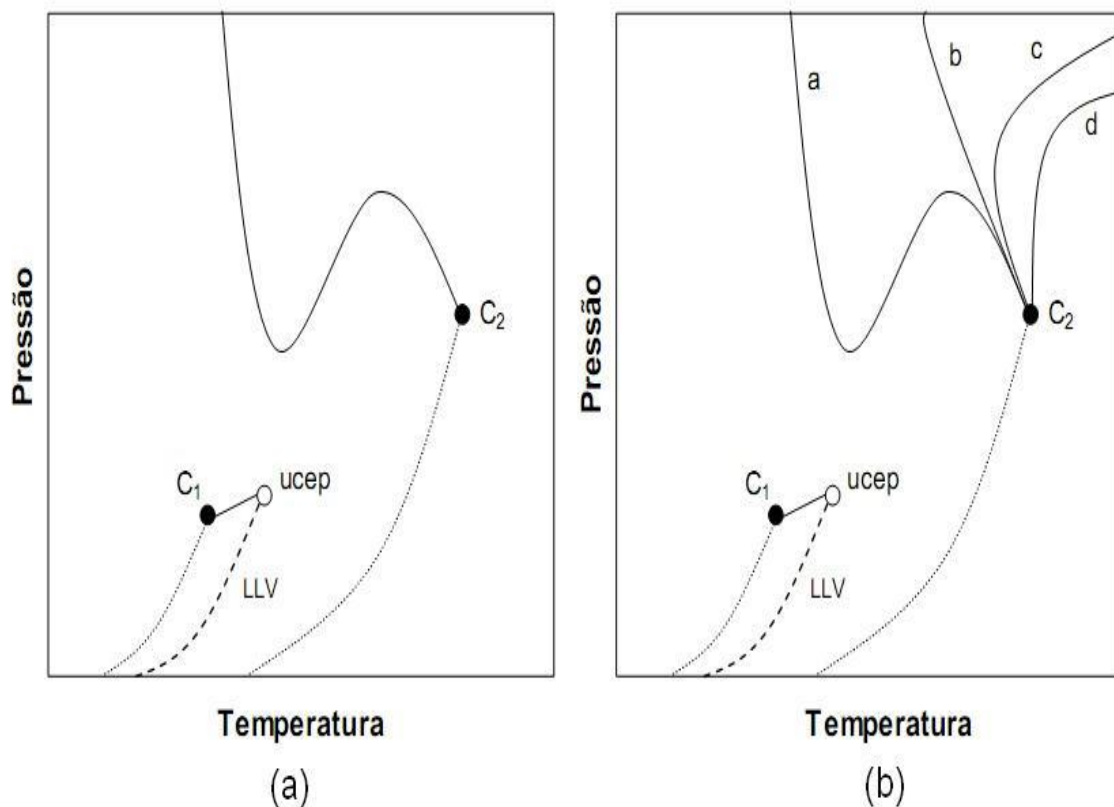


Figura 6 - (a): Projeção P - T para sistema Tipo III; (b): Projeção das quatro possíveis curvaturas da linha crítica de ELV para o sistema Tipo III.

Fonte: ARCE-CASTILLO (2005).

2.4.4 Diagrama Tipo IV

Nesse tipo de diagrama, o comportamento é caracterizado pela existência de três linhas críticas, conforme mostrado na Figura 7. A primeira origina-se no UCEP de um ELLV e avança para o intervalo de altas pressões. Uma segunda linha crítica surge em C_2 e se une com o ponto LCEP em uma linha de ELLV que

aparece em um intervalo de maior temperatura. A terceira linha crítica emerge em C_1 e vai até o UCEP do mesmo ELLV.

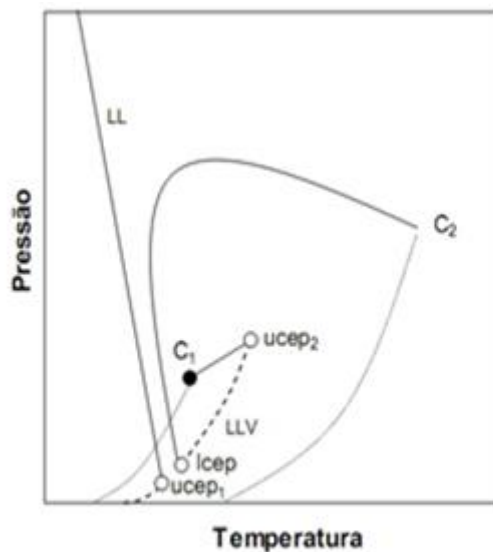


Figura 7 - Projeção P - T do sistema Tipo IV.

Fonte: ARCE-CASTILLO (2005).

2.4.5 Diagrama Tipo V

Segundo NDIAYE (2004), os diagramas de fases do Tipo V diferenciam-se do Tipo IV por ter o ponto crítico terminal de baixa temperatura oculto devido à presença de uma fase sólida. A Figura 8 mostra uma projeção pressão – temperatura para um sistema binário com este tipo de comportamento.

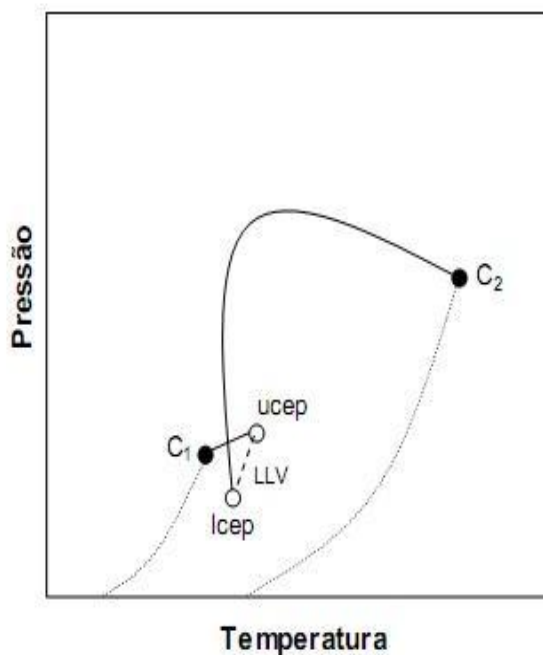


Figura 8 - Projeção P-T do sistema Tipo V.

Fonte: ARCE-CASTILLO (2005).

2.4.6 Diagrama Tipo VI

Boskov e Yelash (1998) apresentaram esse tipo de diagrama para misturas com moléculas de tamanho iguais e interagindo de acordo com um potencial do tipo Lennard-Jones. Esse tipo de diagrama é caracterizado pela existência de duas linhas críticas. A primeira conecta o UCEP e o LCEP de um ELLV de baixa temperatura e forma uma parábola côncava. A segunda linha crítica conecta os pontos críticos dos componentes puros (Figura 9a). As Figuras 9b, 9c e 9d exibem as outras três possibilidades para a conexão da linha crítica que forma a região onde são geradas lacunas de imiscibilidade (NETO, 2010).

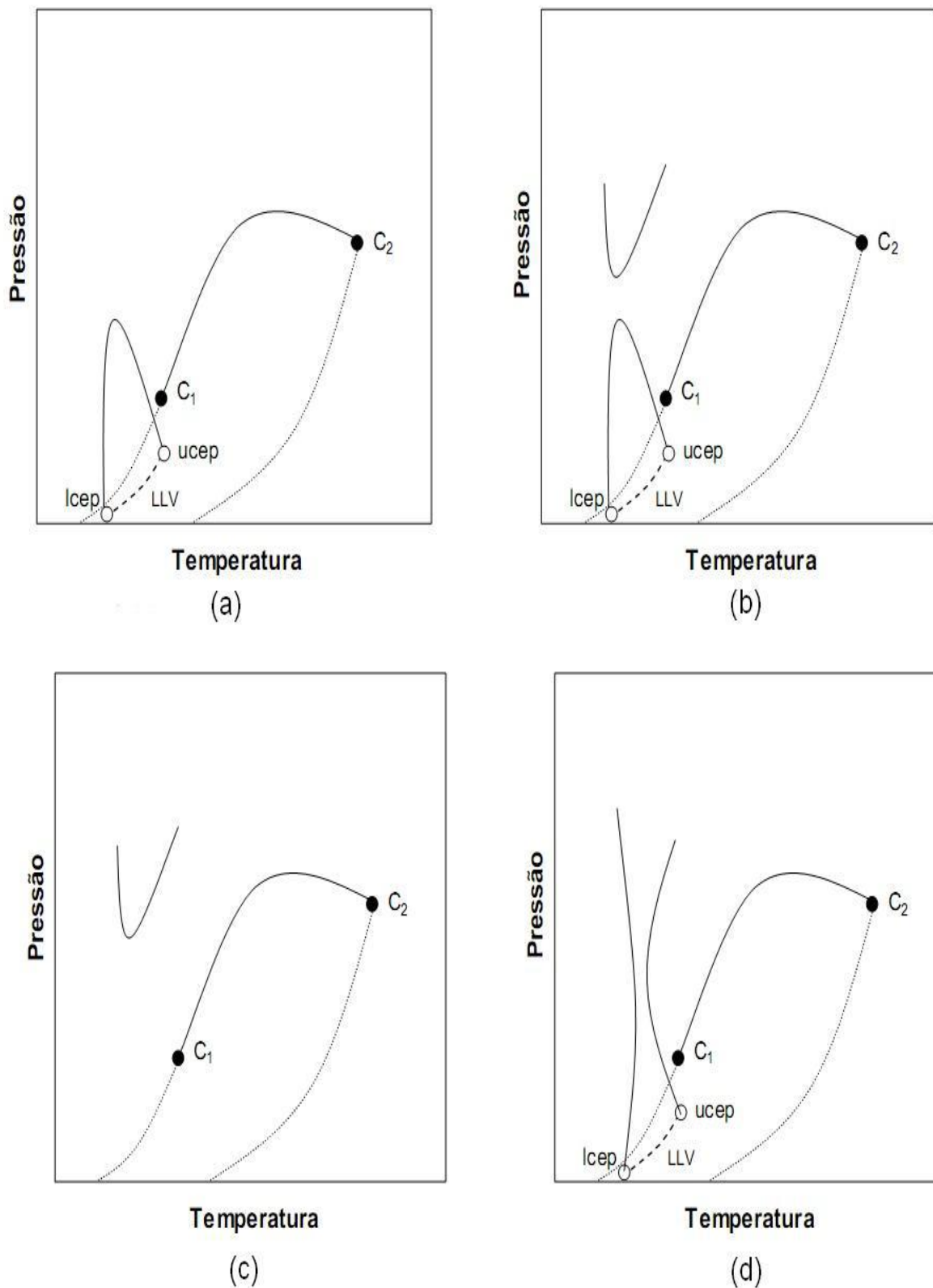


Figura 9 - (a): Projeção P-T para sistema Tipo VI; (b, c e d): Projeção das outras três possibilidades para a conexão da linha crítica que forma a região onde são geradas lacunas de imiscibilidade para o sistema Tipo VI.

Fonte: ARCE-CASTILLO (2005).

2.4.7 Diagrama Tipo VII

O comportamento de fases do Tipo VII não está confirmado experimentalmente. Esse tipo de diagrama foi apresentado por Yelash e Kraska (1998) e por Wang et al. (2000). Esses autores calcularam tal diagrama utilizando misturas binárias de moléculas de igual tamanho representadas pelos modelos de Carnahan-Starling e de Guggenheim (NDIAYE, 2004). O comportamento de fases do Tipo VII é similar ao do Tipo VI, diferindo um do outro, pela descontinuidade da linha ELLV, provocada pela presença de outra região de imiscibilidade líquido – líquido (Figura 10).

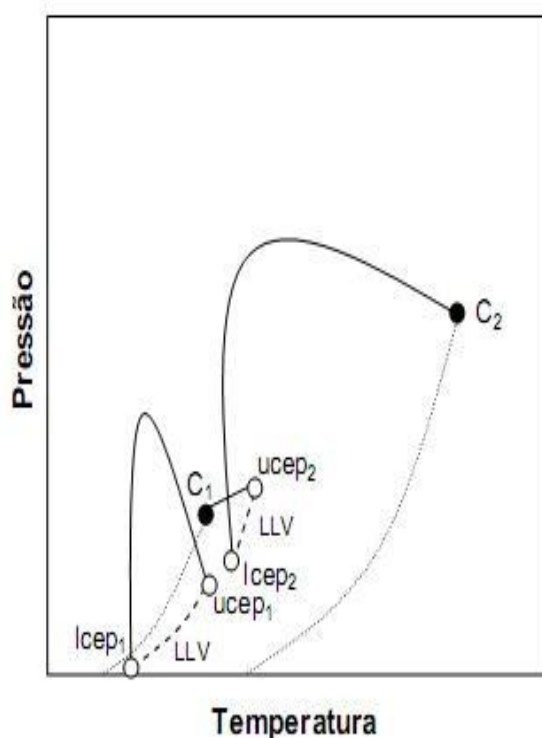


Figura 10 - Projecção P-T do diagrama Tipo VII.

Fonte: ARCE-CASTILLO (2005).

2.4.8 Diagrama Tipo VIII

A Figura 11 apresenta o diagrama de fases do Tipo VIII, que foi reportado originalmente por Van Pelt et al. (1991) para misturas binárias de CF_4 e NH_3 . Esse tipo de diagrama tem três linhas críticas. A primeira surge do ponto crítico do

componente menos volátil e se estende para região de alta pressão. A segunda linha crítica se inicia no ponto crítico da espécie mais volátil e se conecta ao UCEP de um ELLV. A terceira linha crítica define uma imiscibilidade líquido – líquido e surge no LCEP do ELLV e se prolonga para a faixa de altas pressões. (CANZIANI, 2008).

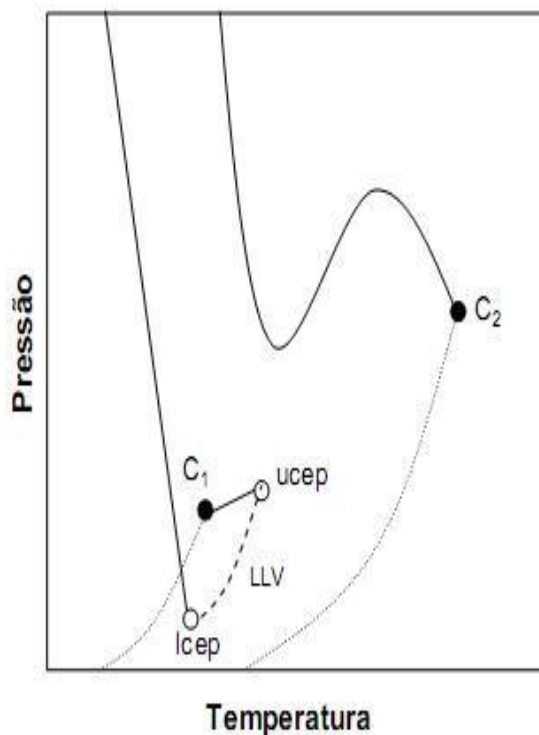


Figura 11 - Projeção P - T do diagrama Tipo VIII.

Fonte: ARCE-CASTILLO (2005).

2.4.9 Considerações Sobre Sistemas Ternários

O comportamento em relação à solubilidade de um sistema binário contendo CO_2 é freqüentemente alterado pela adição de um segundo componente de baixa volatilidade. Aqui, podem ocorrer os chamados efeitos de cosobservação, isto é, uma mistura de dois componentes B e C é mais solúvel em um solvente (supercrítico) A que cada um dos componentes puros B ou C por conta própria. Os efeitos de cosobservação podem dar origem a uma região homogênea fechada, chamada janela de miscibilidade, completamente cercada por estados heterogêneos em um diagrama (BECKER e RICHTER, 1989).

As superfícies trifásicas podem ser de grande importância para as aplicações industriais da tecnologia de fluidos supercríticos, quando as temperaturas, pressões e composições em que esses fenômenos são observados estão dentro do alcance das condições dos processos tecnológicos (SCHEIDGEN e SCHENEIDER, 2000).

As tentativas de definir tipos para sistemas ternários foram feitas por Bluma. Neste caso, a descrição se torna mais complexa porque, em comparação com sistemas binários, os parâmetros para sistemas ternários aumentam. Assim, os tipos ternários foram classificados por combinação dos subtipos binários (BLUMA, 1994).

Para a descrição do comportamento da fase fluida, a classificação de Scott e van Konynenburg (1980), pode ser utilizada, que é originalmente desenvolvida para sistemas binários. No entanto, ao manter algumas das características dos diferentes tipos de classificação dos sistemas binários, as misturas ternárias podem ser classificadas de acordo com esses tipos.

2.5 Equilíbrio de Fases a Altas Pressões Envolvendo o Sistema CO₂(1) + DMSO(2)

Na literatura são relatados vários trabalhos envolvendo o sistema CO₂(1) + DMSO(2) a altas pressões. Grande parte desses trabalhos tem o objetivo de compreender o comportamento de fases da mistura com o intuito de aperfeiçoar processos produtivos que utilizam da tecnologia supercrítica, como por exemplo, a micronização de compostos farmacêuticos. Na Tabela 2 são apresentados alguns desses estudos.

Tabela 2 - Dados de equilíbrio de fases reportados na literatura referente ao sistema CO₂(1) + DMSO(2).

Referências	Temperatura (K)	Pressão (Mpa)
Andreatta et al. (2007)	276,61 – 368,76	0,531 – 13,16
Gonzalez et al. (2002)	309,41 – 328,94	4,099 – 12,579
Chiu et al. (2008)	313,15 – 348,15	3,95 – 9,59
Santana et al. (2017)	303 – 348	5,91 – 17,36

Os trabalhos de Andreatta et al. (2007) e Chiu et al. (2008) relatam a existência de equilíbrio líquido-líquido para sistemas com alta fração molar de CO₂. Dessa maneira, uma descrição mais detalhada desses trabalhos é dada a seguir.

Andreatta et al. (2007) apresentaram medidas de equilíbrio de fases de dezessete isopletas do sistema CO₂(1) + DMSO(2). As isopletas determinadas pelos autores cobriram uma gama de frações molares de CO₂ entre 0,050 e 0,981 e temperaturas de 276,61 K a 368,76 K. Nessas medidas, as pressões de transição de fases variaram de 0.5 MPa a 14 MPa. Quatro das isopletas com as maiores concentrações de CO₂ apresentaram imiscibilidade líquido – líquido com aumento da temperatura. Esses autores também mediram dados para o sistema CO₂(1) + DMSO(2) + H₂O(3). O trabalho experimental desses autores foi realizado em um aparelho Cailletet, que operava de acordo com o método estático sintético.

Chiu et al. (2008) obtiveram dados experimentais de equilíbrio de fases de misturas de CO₂(1) + DMSO(2) com dezesseis diferentes frações molares de CO₂, que variaram de 0,289 até 0,990, para uma faixa de temperatura de 313,15 K a 348,15K. As pressões de transição medidas variaram de 3,95 MPa a 9,59 MPa. Nas temperaturas de 313,15 K e 328,95 K, quatro isopletas com as maiores concentrações de CO₂ apresentam imiscibilidade líquido – líquido, já nas temperaturas de 338,15K e 348,15 K a imiscibilidade líquido – líquido foi detectada nas cinco isopletas de maiores concentrações de CO₂. Dessa maneira, os autores concluíram que a região de imiscibilidade aumenta com o aumento da temperatura. Para obtenção dos dados de equilíbrio, esses autores utilizaram uma célula de volume variável, semelhante a que foi empregada neste trabalho (método estático sintético).

Existem alguns trabalhos na literatura de medidas de equilíbrio de fases para o sistema CO₂(1) + DMSO(2) + co-solvente(3) (PEREZ DE DIEGO et al., 2005, 2006). Por exemplo, Andreatta et al. (2007) também obtiveram dados para o sistema CO₂(1) + DMSO(2) + H₂O(3), como mencionado anteriormente. Contudo, parece não haver na literatura dados de equilíbrio de fases para o sistema CO₂(1) + acetona(2) + DMSO(3).

2.6 Comentários Finais

A partir da revisão apresentada neste Capítulo, verificamos a existência de vários trabalhos na literatura que abordam o estudo do comportamento de fases a altas pressões do sistema binário $\text{CO}_2(1) + \text{DMSO}(2)$ e do sistema ternário $\text{CO}_2(1) + \text{DMSO}(2) + \text{co-solvente}(3)$. Entretanto, não foram encontrados trabalhos na literatura referentes ao sistema $\text{CO}_2(1) + \text{acetona}(2) + \text{DMSO}(3)$. Portanto, a presente dissertação tem como principal objetivo apresentar dados inéditos do comportamento de fases a altas pressões do sistema composto por $\text{CO}_2(1) + \text{acetona}(2) + \text{DMSO}(3)$. Para esse intuito, será empregado o método experimental estático sintético em uma célula de equilíbrio de volume variável. Esse método, como comentado anteriormente, dispensa a retirada das amostras das fases em equilíbrio, utiliza quantidades mínimas de soluto e solvente nos experimentos e apresenta custos de operação reduzidos. Também será realizada a modelagem termodinâmica dos dados obtidos utilizando a equação cúbica de estado de Peng-Robinson (ECE-PR). A utilização desta equação de estado é bastante comum na representação do equilíbrio de fases em altas pressões, devido sua relativa simplicidade matemática e eficiência na correlação de dados experimentais (MEDEIROS e ARREDONDO, 2008). Nessa modelagem, a equação de Peng-Robinson será utilizada com a regra quadrática de mistura clássica de van der Waals. Espera-se que os dados obtidos neste trabalho sejam úteis para o desenvolvimento de processos de produção de micropartículas utilizando fluidos supercríticos, já que os dados obtidos aqui podem auxiliar na escolha da melhor condição de operação de tais processos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados nos experimentos, os componentes principais do aparato experimental e os procedimentos experimentais adotados para obtenção dos dados de equilíbrio de fases a altas pressões dos sistemas investigados. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Tecnologia Supercrítica e Equilíbrio de Fases do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM). As descrições detalhadas do aparato, bem como, os procedimentos de limpeza, montagem e desmontagem da célula de equilíbrio encontram-se no Apêndice A.

3.1 Materiais

A Tabela 3 mostra as espécies químicas utilizadas neste trabalho com suas respectivas procedências e purezas.

Tabela 3 – Compostos e componentes químicos utilizados.

Componente	Procedência	Pureza
Dióxido de Carbono (CO ₂)	White Martins	99,9%
Etanol	Vetec	99,5 %
Acetona	Nuclear	99,5%
Dimetilsulfóxido (DMSO)	Neon	99,9%

3.2 Aparato Experimental

Para obtenção dos dados experimentais apresentados neste trabalho foi utilizado uma unidade em escala laboratorial, que possui uma célula de volume variável com visualização na parte central, sendo uma adaptação da empregada por Favareto (2006). A figura 12 exhibe um esquema do aparato experimental utilizado.

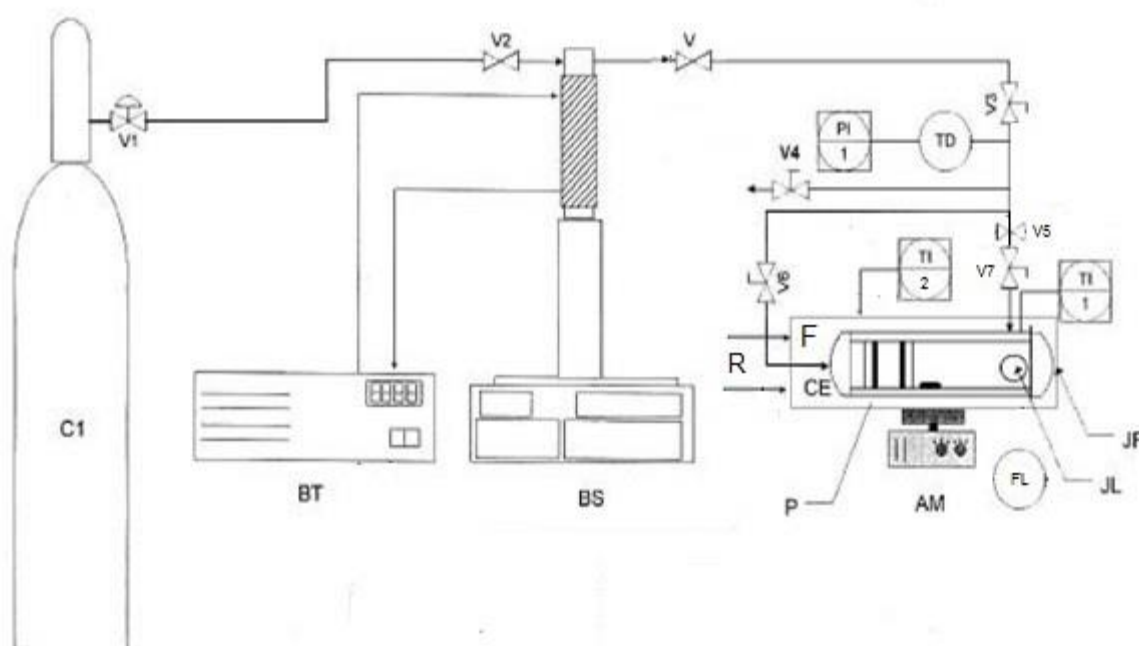


Figura 12 - Diagrama esquemático do aparato experimental, composto por: C1: Cilindro de CO₂; BS: Bomba tipo seringa de alta pressão; BT: Banho termostático; CE; Célula de equilíbrio; P: Pistão; JL: Janela de safira lateral; JF: Janela de safira frontal; AM: Agita Agitador magnético; TI1: Indicador de temperatura 1, TI2: Indicador de temperatura 2; PI: Indicador de pressão; TD: Transdutor de pressão; F: Forno de aquecimento; R: Resistências; FL: Fonte de Luz; V, V1, V2, V3, V4, V5, V6 e V7: Válvulas tipo agulha.
Fonte: Adaptado de FAVARETO (2006).

A unidade consiste de uma bomba volumétrica de alta-pressão do tipo seringa (Marca ISCO, Modelo 260D); uma célula de alta-pressão provida de janelas de safira (uma lateral e uma frontal) com volume interno de 27 cm³; um transdutor absoluto de pressão com precisão de 0,03 Mpa (Marca Smar, Modelo M6) e um forno de aquecimento conectado a um controlador PID (COEL HW 1440) acoplado a um termopar para controle da temperatura do sistema.

A célula de equilíbrio é composta por um pistão móvel que permite a variação da pressão do sistema, esta variação é feita pela bomba, empregando-se para isto o mesmo fluido utilizado como solvente nos experimentos. Para auxílio da visualização do interior da célula, utiliza-se um feixe de luz através da janela lateral. O controle da temperatura na bomba é feito com auxílio de um banho termostático de circulação (Marca JULABO, Modelo F25-ME).

3.3 Procedimento Experimental

O princípio do método estático sintético consiste em introduzir quantidades precisas de substâncias puras em um sistema fechado, de tal forma que a composição global da mistura no início do experimento seja conhecida, ajustar as condições de pressão e temperatura na qual se forme uma solução homogênea e observar seu comportamento à medida que se varia a pressão, mantendo-se a temperatura constante ou *vice-versa*.

3.3.1 Obtenção dos Dados de Equilíbrio de Fases a Altas Pressões

O procedimento experimental iniciava-se com o carregamento de uma quantidade relativamente grande do solvente escolhido dentro da câmara da bomba (BS), pois além de ser utilizado na composição do sistema, o solvente era empregado como fluido de pressurização. Com todas as válvulas fechadas, a transferência do solvente no cilindro de armazenamento (C1) para o cilindro da bomba era realizada. Para isso a válvula do cilindro (V1) e a válvula (V2), eram abertas e o botão *Refil* no *display* da bomba era acionado.

A temperatura da camisa do cilindro da bomba era ajustada em 20 °C com auxílio do banho termostático (BT) e a simples abertura das válvulas V1 e V2 eram suficientes para deslocar uma quantidade razoável do solvente.

Uma vez a bomba carregada, as válvulas V1 e V2 eram fechadas, e as válvulas V e V3 eram abertas.

Com a célula de equilíbrio (CE) e seus componentes anteriormente já limpos e secos, pois a presença de impurezas pode ocasionar erros grosseiros nas medidas, era realizada a montagem, adição dos solutos e conexão da célula a unidade fixada na bancada. Os procedimentos de montagem, adição e conexão da célula encontram-se no Apêndice A.

Toda a linha então era pressurizada (subindo a pressão de 10 em 10 bar, para não sobrecarregar a bomba). A pressão era estabilizada no valor de 100 bar e a temperatura em 20 °C. Na seqüência, aguardava-se a estabilização da vazão da bomba (entre $0,005 \pm 0,005$ ml/min – em torno de 1h a 2h), fluxos superiores ao mencionado, podem levar a erros sistemáticos na composição global. Após a estabilização era adicionado o CO₂.

O indicador da bomba mostra o volume de solvente dentro de sua câmara para a condição de pressão e temperatura fixadas. Para formar uma mistura com a composição global desejada, a massa de solvente adicionada (CO_2) era monitorada pelo decaimento do volume interno da bomba à medida que o solvente era transferido para a célula. Para tal, era necessário conhecer a densidade do solvente na pressão e temperatura do cilindro da bomba. O valor da densidade do CO_2 foi determinado utilizando-se a metodologia empregada por SPAN WAGNER (1996) e MIYAMOTO e WATANABE (2000). Dessa maneira, anotava-se o volume inicial de solvente contido no cilindro da bomba, abria-se a válvula V5 e em seguida abria-se lentamente a válvula micrométrica V7, permitindo a entrada do solvente na célula até atingir o volume final, previamente calculado para fornecer a composição global desejada. Após atingir o valor desejado de volume de solvente na bomba, as duas válvulas eram, então, fechadas.

A pressão do sistema era reduzida de 10 bar em 10 bar (definindo-se um valor na bomba de 50 bar a 60 bar) para diminuir a diferença de pressão entre a linha e o interior da célula. Em seguida, conectava-se o fundo da célula ao restante do aparato.

Agora, com todas as partes da célula conectadas, a válvula V6 era aberta para permitir que o solvente entrasse em contato com o fundo do pistão (P).

A seguir, o agitador magnético (AM) era acionado para manter o sistema continuamente agitado por meio da barra magnética inserida dentro da célula e o sistema de aquecimento (F/R) era ligado. A temperatura do forno era captada pelo termopar e o controle era feito no controlador/indicador (TI2) a ele acoplado, conforme a faixa de temperatura de trabalho requerida. A temperatura real no interior da célula era captada pelo termopar e monitorada pelo indicador (TI1). Nesse momento, a pressão da célula era aumentada gradualmente até atingir a condição de sistema monofásico. Após a estabilização da temperatura, era verificado se o sistema continuava monofásico, e caso não estivesse, a pressão era aumentada de 10 bar em 10 bar até que se visualizasse apenas uma única fase no interior da célula de equilíbrio.

O sistema era deixado estabilizar por cerca de 30 minutos e, então, mantendo a temperatura constante e o sistema sob agitação, a bomba era programada para realizar a despressurização do sistema. Eram selecionados os

valores iniciais (pressão em que o sistema se encontrava no início da despressurização), pressão final (pressão mínima que a bomba consegue despressurizar o sistema) e a taxa de despressurização (tipicamente de 1 a 5 bar/min). A pressão era reduzida até a visualização de uma segunda fase. Assim que era visualmente detectada a transição, a bomba era pausada (botão *Hold* no *display*). As condições de temperatura e de pressão em que ocorria o início das transições de fases eram anotadas.

As transições verificadas foram do tipo ponto de bolha e ponto de orvalho. O ponto de bolha era identificado pelo surgimento de pequenas bolhas na parte superior da célula e, o ponto de orvalho pelo surgimento de uma pequena névoa ou pequenas gotículas.

Em seguida, todo procedimento era repetido pelo menos por três vezes (aumento da pressão até a formação de uma fase, estabilização do sistema e redução da pressão até a visualização da transição), para avaliar a reprodutibilidade da metodologia experimental e obter um valor médio das pressões e das temperaturas de transições.

Na figura 13, está representado um exemplo de aquisição de dados.

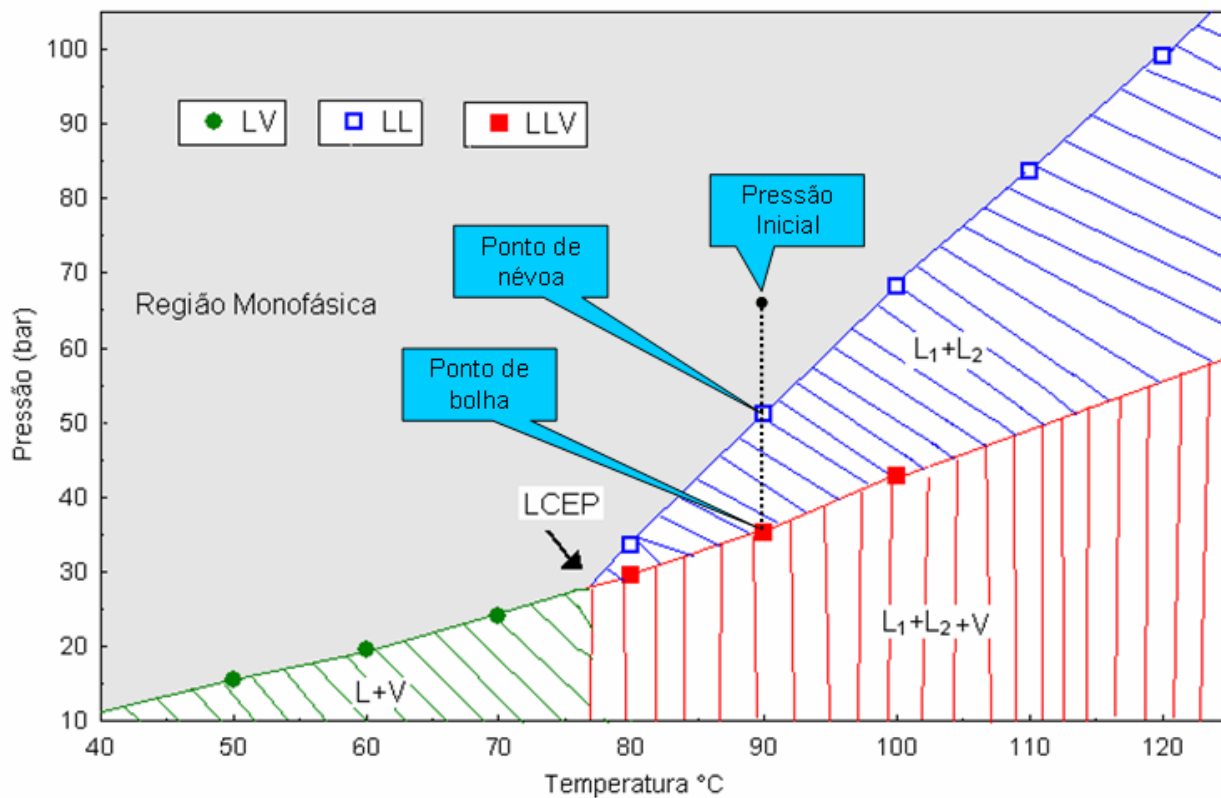


Figura 13 - Exemplo de medida de pontos de equilíbrio líquido - líquido e líquido - líquido - vapor.

Fonte: CANZIANI (2008).

Após obter os dados de mudança de fase em cada temperatura de interesse, realizava-se o procedimento de desmontagem e limpeza da unidade – geralmente com sabão e álcool para remoção de todo e qualquer residual na célula. O procedimento de desmontagem encontra-se no Apêndice A.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os dados experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões obtidos neste trabalho, assim como a modelagem termodinâmica e a discussão de tais dados. Inicialmente, apresentam-se testes preliminares para a validação do aparato experimental utilizado. Nesta validação, dados de transição de fases do tipo líquido – vapor para o sistema binário de $\text{CO}_2(1)$ + etanol(2) foram medidos e comparados com os dados disponíveis na literatura. A seguir, apresentam-se os dados para o sistema binário $\text{CO}_2(1)$ + DMSO(2) e, na seqüência, os dados para o sistema ternário $\text{CO}_2(1)$ + acetona(2) + DMSO(3) e sua modelagem termodinâmica.

4.1 Validação do Aparato Experimental

Devido à grande disponibilidade de dados experimentais na literatura, o aparato experimental foi validado com o sistema $\text{CO}_2(1)$ + etanol(2). A Figura 14 apresenta a comparação entre os resultados obtidos neste trabalho com dados reportados na literatura na temperatura de 313,15 K. As transições observadas foram do tipo equilíbrio líquido – vapor (ELV) (SUZUKI et al., 1991; YONN e LEE, 1993; CHANG et al., 1997; JOUNG et al., 2001; STIEVANO e ELVASORE, 2005).

Observa-se na Figura 14 que os dados obtidos aqui estão de acordo com os da literatura. As pequenas variações são relativamente comuns quando se trata de medidas experimentais a altas pressões (DORHN et al., 2010). Desta forma, conclui-se que tanto o método como a unidade, empregados neste estudo são válidos para obtenção de dados de equilíbrio de fase a altas pressões.

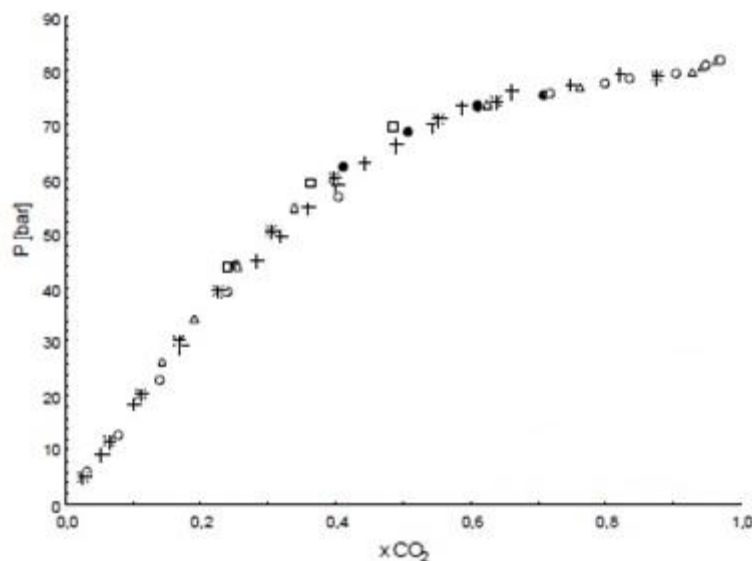


Figura 14 - Comparação dos dados do sistema $\text{CO}_2(1) + \text{etanol}(2)$ a 313,15 K obtidos neste trabalho (●) com dados da literatura, Stievano e Elvasore, 2005 (□), Joung et al., 2001 (Δ), Chang et al., 1997 (+), Yonn e Lee, 1993 (○) e Suzuki et al., 1991 (*).

4.2 Sistema $\text{CO}_2(1) + (\text{DMSO})(2)$

As medidas experimentais de transições de fases para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{DMSO}(2)$ foram realizadas para as seguintes frações molares de CO_2 : 0,8542, 0,8958 e 0,9374 para temperaturas de 303 K a 346 K.

Na Tabela 4 são apresentados os valores das medidas experimentais obtidas para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{DMSO}(2)$. A pressão de transição de fases foi lida em triplicatas e os devidos desvios padrões são apresentados na mesma Tabela.

Tabela 4 - Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{DMSO}(2)$ obtidos neste trabalho.

Temperatura ^a [K]	Pressão [bar]	Desvio Padrão [bar]	Tipo de Equilíbrio ^b
$x_1 = 0,8542$			
303,82	58,97	0,21	ELL
313,65	73,60	0,82	ELL
223,75	98,57	0,21	ELL
334,05	126,87	0,55	ELL
344,78	153,33	1,07	ELL

(Continuação)

Temperatura ^a [K]	Pressão [bar]	Desvio Padrão [bar]	Tipo de Equilíbrio ^b
x1 = 0,8958			
313,88	84,50	0,26	ELL
324,48	118,97	0,06	ELL
334,02	150,67	0,38	ELL
344,25	172,00	0,10	ELL
x1 = 0,9374			
303,78	63,37	0,64	ELL
313,75	82,63	1,92	ELL
323,85	118,60	1,04	ELL
334,48	138,00	0,82	ELL
346,05	171,67	0,31	ELL

^a Desvio padrão = 0.5 K; ^b ELL: Equilíbrio Líquido-Líquido

Na Tabela 4, pode ser verificado que nas três frações molares de CO₂ (0,8542, 0,8958 e 0,9374) investigadas, foram somente visualizadas transições de líquido para líquido – líquido (ELL) em todas as temperaturas analisadas. Ao reduzir a pressão partindo da mistura homogênea líquida, observou-se o surgimento de uma segunda fase, caracterizada pelo turvamento da solução.

Na Figura 15 é apresentado o diagrama pressão – composição (P – x) dos dados experimentais do sistema binário CO₂(1) + DMSO(2) para as isotermas de 303,15 K, 313,15 K, 323,15 K, 333,15 K e 343,15 K. A partir desta Figura, observa-se que as pressões de transição, para cada fração molar de CO₂, aumentam com o aumento da temperatura exigindo-se assim, maiores pressões para obtenção de uma única fase. O mesmo comportamento foi relatado por Andreatta et al. (2007).

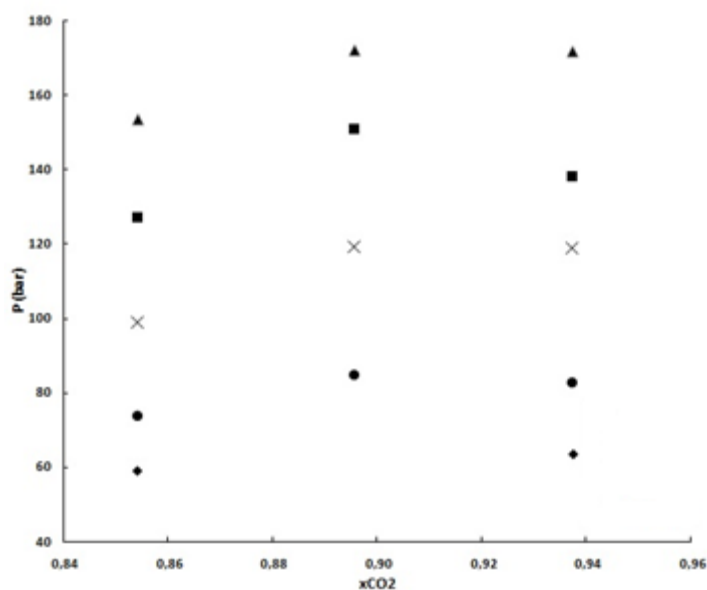


Figura 15 - Diagrama P - x para o sistema CO₂(1) + DMSO(2) nas temperaturas de 303,15 K (◆ELL) 313,15 K, (● ELL), 323,15 K (× ELL), 333,15 K (■ ELL), 343,15 K (▲ ELL).

Pode-se ainda verificar, na Figura 15, que para cada isoterma, a região acima da curva dos pontos experimentais representa uma região de uma única fase fluida, enquanto a região abaixo da curva representa uma região de coexistência entre duas fases fluidas. Nesse caso, há uma região de imiscibilidade líquido – líquido.

Na Figura 16, os dados experimentais de cada uma das isopletras obtidas para o sistema CO₂(1) + DMSO(2) a temperatura constante, são comparados com resultados relatados na literatura por Andreatta et al. (2007) para as frações molares de 0,827, 0,923 e 0,960. Esses autores também observaram transições do tipo líquido – líquido, como verificado neste trabalho.

Pode ser verificado na Figura 16, que os valores de pressão de transição observados neste trabalho estão de acordo com os apresentados por Andreatta et al. (2007). Como já mencionado, as pequenas variações são relativamente comuns quando se trata de medidas experimentais a altas pressões (DOHRN et al., 2010), além de que as frações comparadas não são exatamente as mesmas.

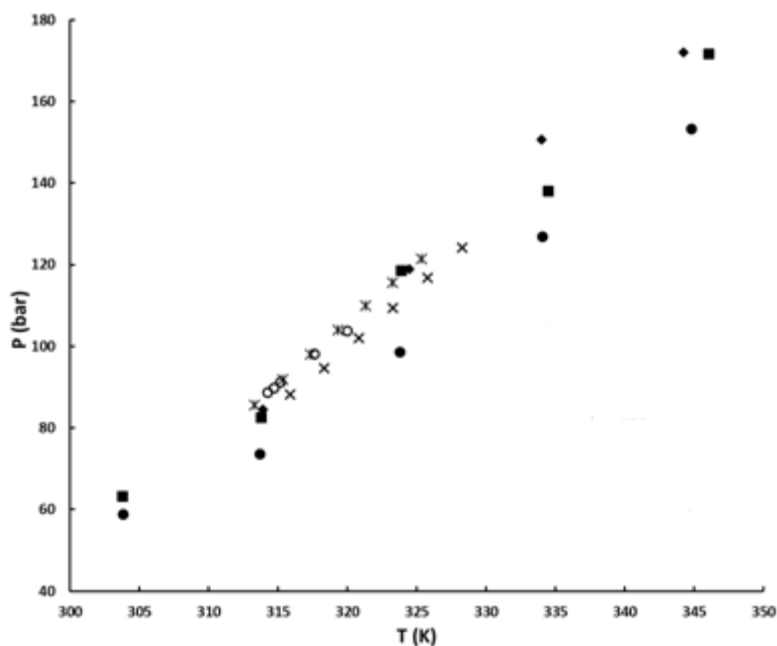


Figura 16 - Diagrama P-T para o sistema CO₂(1) + DMSO (2). Comparação entre os resultados obtidos nesse trabalho: (●) $x_1=0,8542$, (◆) $x_1=0,8958$ e (■) $x_1=0,9374$ com os dados obtidos por Andreatta et al. (2007): (×) $x_1=0,827$, (✕) $x_1=0,923$ e (○) $x_1=0,960$.

As medidas do sistema binário CO₂(1) + DMSO(2) foram realizadas apenas com frações altas de CO₂ para verificação da ocorrência da região de imiscibilidade líquido – líquido, relatadas em frações de CO₂ maiores que 0,827 por Andreatta et al. (2007) e 0,913 por Chiu et al. (2008).

Desta forma, a partir dos resultados apresentados neste estudo para o sistema CO₂(1) + DMSO(2), pode-se verificar um comportamento similar com os observados por Andreatta et al. (2007) e Chiu et al. (2008), confirmando a ocorrência de uma região de imiscibilidade líquido – líquido.

4.3 Sistema CO₂(1) + ACETONA(2) + DMSO(3)

Com o intuito de avaliar o efeito da adição de um co-solvente no comportamento do sistema binário CO₂(1) + DMSO(2), foram obtidos dados de equilíbrio de fases para o sistema ternário CO₂(1) + acetona(2) + DMSO(3) para 7 valores de frações molares de CO₂ variando desde 0,6523 até valor de 0,9537 com razão molar de DMSO para acetona de 3:7. Essa razão foi escolhida devido à baixa solubilidade do DMSO em CO₂. Maiores quantidades de DMSO exigiam uma quantidade grande de CO₂, o que inviabilizava os experimentos devido à

capacidade de volume da célula de equilíbrio. Nessas medidas, as pressões de transição observadas variaram de 53,43 bar a 123,13 bar.

Na Tabela 5 são apresentados os valores das medidas experimentais obtidas para o sistema CO₂(1) + acetona(2) + DMSO(3). Como no caso do sistema binário, as pressões de transição foram lidas em triplicatas para o devido cálculo do desvio padrão de cada medida.

Tabela 5 - Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema CO₂(1) + acetona (2) + DMSO(3) obtidos neste trabalho.

Temperatura ^a [K]	Pressão [bar]	Desvio Padrão [bar]	Tipo de Equilíbrio ^b
x ₁ = 0,6523			
303,15	-	-	-
323,12	59,60	0,87	ELV
333,32	73,07	0,59	ELV
343,55	84,30	0,36	ELV
x ₁ = 0,6975			
313,32	53,43	0,55	ELV
323,35	65,47	1,00	ELV
332,85	77,97	0,67	ELV
343,42	94,17	0,65	ELV
x ₁ = 0,7488			
313,15	54,90	0,92	ELV
323,22	68,00	0,75	ELV
333,08	82,87	0,51	ELV
343,42	100,00	0,98	ELV
x ₁ = 0,8014			
314,18	63,80	0,10	ELV
323,38	73,90	0,10	ELV
333,75	86,83	0,76	ELV
343,12	100,00	0,50	ELV
x ₁ = 0,8499			
314,48	64,93	0,15	ELL
313,65	62,15	0,86	ELLV
324,68	80,10	0,30	ELL
323,72	77,63	0,13	ELLV
334,72	95,13	1,02	ELL
334,22	93,23	0,84	ELLV
344,78	109,90	0,10	ELL
344,58	106,51	0,39	ELLV
x ₁ = 0,8989			
314,52	68,03	0,90	ELL
313,75	65,86	0,33	ELLV
324,58	81,80	0,36	ELL
324,35	79,05	0,10	ELLV

(Continuação)

Temperatura ^a [°C]	Pressão [bar]	Desvio Padrão [bar]	Tipo de Equilíbrio ^b
334,65	97,03	0,06	ELL
334,08	95,52	0,17	ELLV
343,78	109,13	0,71	ELL
343,52	107,83	0,56	ELLV
x1 = 0,9537			
313,72	77,57	0,26	ELL
313,68	75,66	0,41	ELLV
323,95	90,37	0,40	ELL
323,58	88,18	0,67	ELLV
334,38	109,73	0,25	ELL
334,22	107,65	0,31	ELLV
343,78	123,13	1,23	ELL
343,25	120,94	1,00	ELLV

^aDesvio padrão = 0.5 K; ^b ELL: Equilíbrio Líquido – Líquido, ELV: Equilíbrio Líquido - Vapor

Na Tabela 5 pode ser verificado que as transições observadas para este sistema foram do tipo Líquido – Vapor (ELV), Líquido – Líquido (ELL) e Líquido – Líquido – Vapor (ELLV). A Figura 17(a) apresenta a vista do interior da célula de equilíbrio para uma transição de fase do tipo ELV, a Figura 17(b) para uma transição do tipo ELL e a Figura 17(c) para uma transição do tipo ELLV.

Ainda pode ser observado, na Tabela 5, que na fração de 0,6523 de CO₂ e temperatura de aproximadamente 313 K, devido ao limite, nesse sistema, da unidade experimental não foi possível registrar o ponto de transição nessa condição. Para este sistema era possível apenas reduzir a pressão até o mínimo de 50 bar.

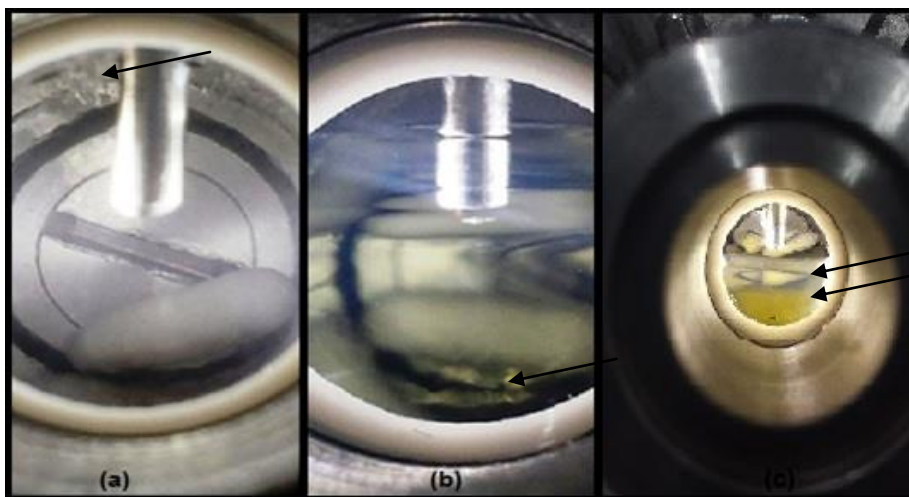


Figura 17- Vista da célula de equilíbrio durante as transições de fases (a) do tipo ELV, onde se observa a formação de bolhas na parte superior da célula, (b) tipo ELL, onde é possível observar o turvamento da solução e o depósito de líquido na parte inferior da célula (flexa) e (c) Tipo ELLV onde é possível observar a imiscibilidade líquido – líquido (flexas) entre as fases condensadas.

Os dados experimentais obtidos para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{acetona}(2) + \text{DMSO}(3)$ são apresentados na Figura 18, na forma de um diagrama pressão - temperatura. Para as frações molares mais baixas de CO_2 (0,6523, 0,6975, 0,7488 e 0,8014) investigadas, partindo-se de uma única fase fluida, com a redução da pressão visualizou-se duas fases, sendo uma fase do tipo líquida e a outra fase do tipo vapor ELV. Portanto, a região abaixo da curva nestas frações representa a região em que o sistema se apresenta como um sistema bifásico no qual coexistem uma fase líquida e uma fase vapor. Nas regiões acima da curva, o sistema, nesses casos, é formado por uma única fase fluida.

Já para as maiores concentrações de CO_2 investigadas (0,8499, 0,8989 e 0,9537), com a redução da pressão visualizou-se, inicialmente, transições de uma fase líquida para duas fases líquidas (ELL). Portanto, as curvas formadas com frações molares mais altas de CO_2 apresentam uma região de imiscibilidade líquido – líquido que se estende entre os pontos de ELL e ELLV. Acima da curva de ELL o sistema é formado por uma única fase fluida. Abaixo da curva formada pelos pontos de ELLV o sistema é formado por duas fases líquidas e uma fase vapor.

Nessas isopletras de concentrações mais altas as transições líquido – líquido representam pontos de temperatura crítica inferior da solução (LCST,

caracterizados pelo aumento da imiscibilidade com o aumento da temperatura com pressão constante. Esse comportamento é geralmente encontrado em sistemas com alta assimetria molecular. Desta forma, a adição de acetona como co-solvente, não desfez o envelope líquido – líquido visualizado no sistema binário $\text{CO}_2 + \text{DMSO}$.

A partir da Figura 18, verifica-se um comportamento semelhante do sistema ternário quando comparado com o binário $\text{CO}_2(1) + \text{DMSO}(2)$ com relação às pressões de transições. Como no caso do sistema binário, as pressões de transição aumentam com o aumento da temperatura, porém o sistema ternário exibe pressões de transição de fases menores que o sistema binário.

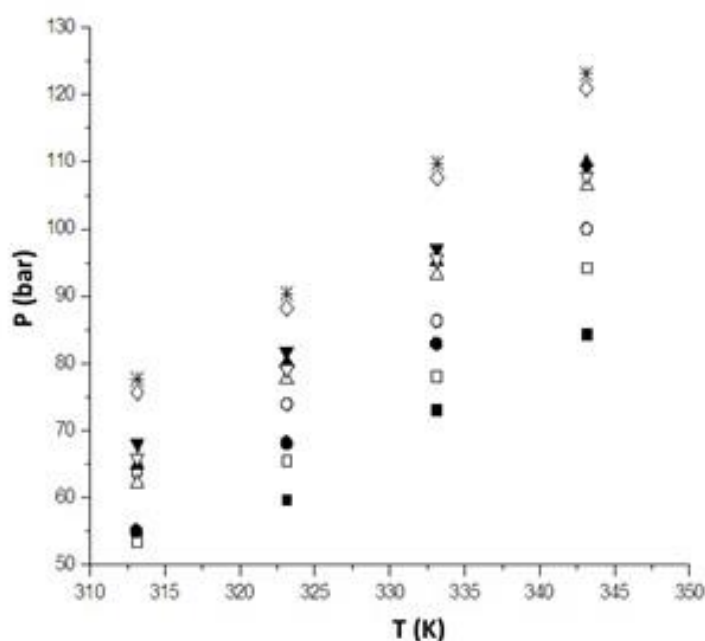


Figura 18 - Diagrama P-T para o sistema $\text{CO}_2(1)+\text{acetona}(2)+\text{DMSO}(3)$ nas frações molares de CO_2 de 0,6523 (■ ELV), 0,6975 (□ ELV), 0,7488 (●ELV), 0,8014 (○ ELV), 0,8499 (▲ ELL e Δ ELLV), 0,8989 (▼ ELL e ▽ ELLV), 0,9537 (◇ ELL e × ELLV).

4.4 Modelagem Termodinâmica

Nesta seção são apresentados os resultados da modelagem termodinâmica realizada para o sistema ternário $\text{CO}_2(1) + \text{Acetona}(2) + \text{DMSO}(3)$, com razão molar de DMSO para acetona de 3:7. A modelagem foi feita para os dados experimentais de transições do tipo ELV e ELL. Nessa modelagem foi

utilizada a equação cúbica de estado de Peng-Robinson – ECE - PR (PENG e ROBINSON, 1976), apresentada na Equação 4.1

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (4.1)$$

A regra de mistura clássica de van der Waals foi utilizada para o cálculo dos parâmetros a e b da mistura conforme as Equações 4.2 e 4.3, respectivamente:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (4.2)$$

$$b = \sum_i \sum_j 0,5 x_i x_j (b_i + b_j) (1 - l_{ij}) \quad (4.3)$$

onde x_i é a fração molar do i -ésimo componente; a_i e b_i são os parâmetros de substância pura; e k_{ij} e l_{ij} são os parâmetros de interação binária para o par (i e j). Os parâmetros a_i e b_i de cada substância pura são dados pelas seguintes equações:

$$a_i = 0,457235 \frac{R^2 T_{Ci}^2}{P_{Ci}} \alpha_i \quad (4.4)$$

$$b_i = 0,077796 \frac{R T_{Ci}}{P_{Ci}} \quad (4.5)$$

$$\alpha_i = [1 + m_i (1 - \sqrt{T/T_{Ci}})]^2 \quad (4.6)$$

$$m_i = 0,37464 + 1,5422\omega_i - 0,26992\omega_i^2 \quad (4.7)$$

onde T_{Ci} e P_{Ci} são a temperatura crítica e a pressão crítica, respectivamente, do i -ésimo componente, ω_i o fator acêntrico do i -ésimo componente e R é a constante universal dos gases.

Na Tabela 6 são apresentadas as propriedades críticas e fator acêntrico para os compostos puros, referente ao sistema modelado neste trabalho.

Tabela 6 - Propriedades críticas e fator acêntrico dos componentes puros.

Componentes	Tc/K	Pc/MPa	ω
CO ₂	304,3	7,38	0,225
Acetona	508,1	4,70	0,309
DMSO	478,96	5,705	0,280

Fonte: Wu, Ke e Poliakoff (2006) e Chiu et al. (2008).

Os parâmetros de interação são parâmetros empíricos que podem ser regredidos a partir de dados binários, minimizando o desvio absoluto médio para as pressões de bolha de orvalho (WU, KE e POLIAKOFF, 2006).

Na Tabela 7 são apresentados os parâmetros de interação binária para o sistema CO₂(1) + Acetona(2), obtidos por Wu, Ke e Poliakoff (2006), para o sistema CO₂(1) + DMSO(2) obtidos por Chiu et al. (2008) e para o sistema DMSO(1) + Acetona(2), que foram obtidos neste trabalho a partir da correlação com os dados experimentais do sistema ternário CO₂(1) + acetona(2) + DMSO(3), pois não foi encontrado na literatura dados para este sistema binário.

Tabela 7 - Parâmetros de interação binária.

Componente <i>i e j</i>	k_{12}	l_{12}
^a CO ₂ +acetona	0,0180	-0,0650
^b CO ₂ +DMSO	0,0111	-0,0656
^c DMSO+Acetona	0,1110	0,0000

^a Parâmetros de interação obtidos de Wu, Ke e Poliakoff (2006), ^b de Chiu et al. (2008) e ^c Parâmetros correlacionados neste trabalho.

Na Figura 19, é apresentado um diagrama pressão - temperatura comparativo contendo os dados experimentais do sistema CO₂(1) + acetona(2) + DMSO(3) e os valores calculados a partir da modelagem termodinâmica. As linhas contínuas representam os valores calculados pela ECE – PR e os símbolos (x, +, ✖, □, ○, Δ, ◇) representam os dados experimentais obtidos neste trabalho.

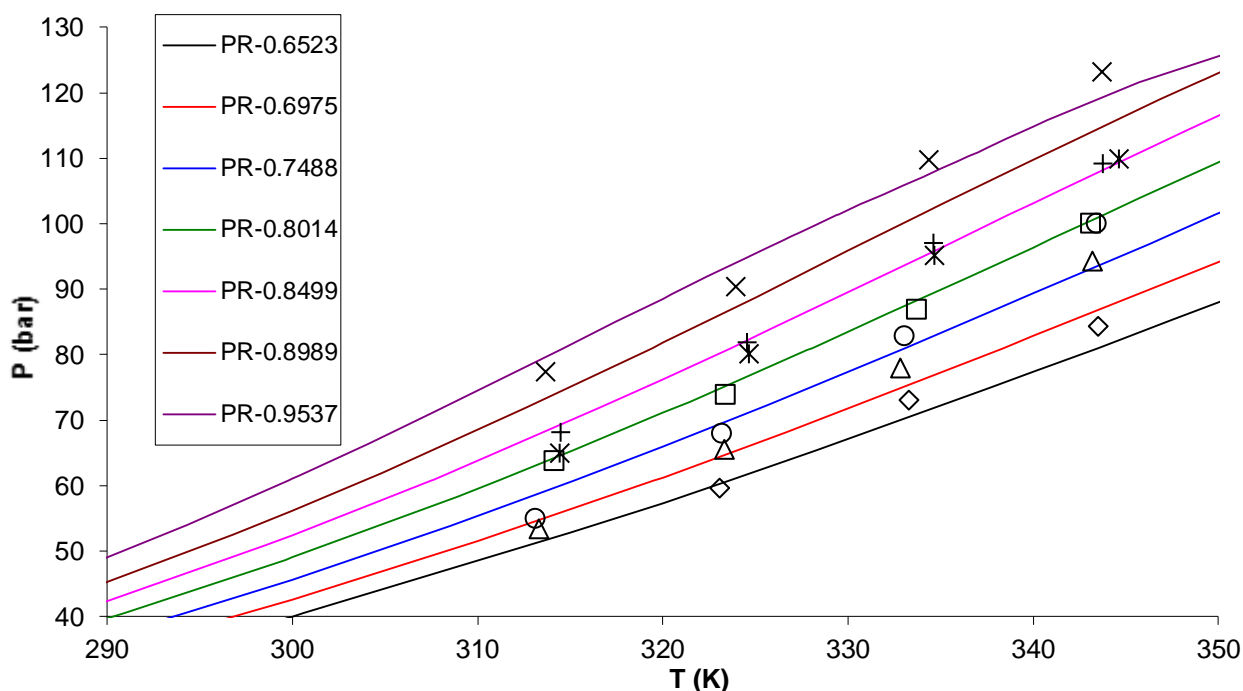


Figura 19 - Comparação dos dados obtidos experimentalmente com os dados obtidos na modelagem pela ECE – PR (-) nas frações molares de CO₂ de 0,6523 (◇), de 0,6975 (△), de 0,7488 (○), de 0,8014 (□), de 0,8499 (✱), de 0,8989 (+) e de 0,9537 (x).

Analisando a Figura 19 verifica-se que o modelo apresentou uma boa correlação para os valores experimentais obtidos para o sistema CO₂(1) + acetona(2) + DMSO(3), utilizando apenas os parâmetros dos sistemas binários. O erro global calculado entre os dados experimentais e os dados obtidos pela ECE - PR foi de 3,70% para pressão. Entretanto, a equação prevê o comportamento apenas como ELV e experimentalmente obtivemos o comportamento ELL em frações molares de CO₂ maiores que 0,8499. Isto se deve, provavelmente, pela utilização dos parâmetros binários de CO₂(1) + DMSO(2) e CO₂(1) + acetona(2) da literatura e não os ajustando conforme os dados experimentais do sistema ternário, como foi feito para o sistema DMSO(1) + acetona(2).

A classificação dos diagramas de fases obtidos neste trabalho não é tão simples, pois a classificação apresentada por Van Konynenburg e Scott (1980) está fundamentada nos sistemas binários e não em sistemas ternários. Além disso, todas as faixas de temperaturas investigadas nesse trabalho foram abaixo das temperaturas críticas de dois dos componentes constituintes da mistura. A quantidade de dados experimentais é pequena, o que impossibilita uma análise mais precisa do tipo de diagrama obtido. De acordo com a modelagem, a previsão

é de um diagrama tipo I (Figura 20). Contudo, de acordo com os dados experimentais, a previsão é de um comportamento mais próximo de um diagrama tipo II, que representa misturas que apresentam imiscibilidade líquido – líquido em temperaturas inferiores a temperatura crítica do componente mais volátil, dessa maneira, possuindo uma linha crítica adicional.

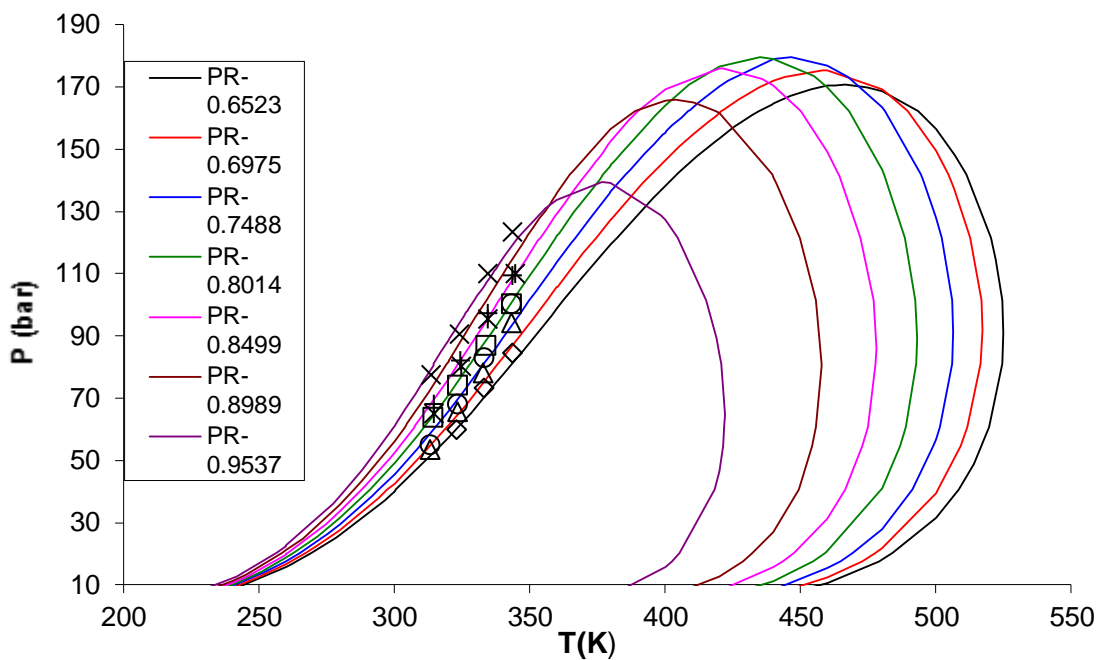


Figura 20 - Diagramas de fases obtidos na modelagem termodinâmica usando a ECE - PR nas frações molares de CO₂ de 0,6523 (◇), de 0,6975 (△), de 0,7488 (○), de 0,8014 (□), de 0,8499 (×), de 0,8989 (+) e de 0,9537 (*).

5 CONCLUSÕES

No presente trabalho foram obtidos dados inéditos de transições de fases para o sistema binário $\text{CO}_2(1) + \text{DMSO}(2)$ e para o sistema ternário $\text{CO}_2(1) + \text{acetona}(2) + \text{DMSO}(2)$. Para tal fim foi utilizado um método sintético visual em uma célula de equilíbrio de volume variável.

No caso do sistema binário $\text{CO}_2(1)+\text{DMSO}(2)$, foram observadas transições de fases do tipo ELL. Já que foram obtidos apenas dados de transições de fases para misturas binárias com alta concentração de CO_2 (acima de 80% em base molar), confirmando a ocorrência de uma região de imiscibilidade líquido – líquido relatada na literatura por vários autores. Foram determinadas isopletras para frações molares de CO_2 iguais a 0,8542, 0,8958 e 0,9374 para uma faixa de temperatura de 303 K a 346 K e pressões de transição de fases de até 172 bar. Os dados obtidos para esse sistema se mostraram em boa concordância com os dados da literatura, validando, dessa maneira, o aparato e os procedimentos utilizados neste trabalho para a obtenção de dados de transição de fases de sistemas envolvendo CO_2 e DMSO.

Para o sistema ternário $\text{CO}_2(1) + \text{acetona}(2) + \text{DMSO}(3)$ com uma razão molar de DMSO para acetona de 3:7, verificou-se valores de pressões de transição de fases menores quando comparados com os valores do sistema binário. Foram determinadas sete isopletras com as seguintes frações molares de CO_2 : 0,6523, 0,6975, 0,7488, 0,8014, 0,8499, 0,8989 e 0,9537. Essas isopletras foram medidas para uma faixa de temperatura de 313 K a 344 K e pressões de transição de fases de até 121 bar. Aqui foram observadas transições do tipo ELV, ELL e ELLV. Nas maiores concentrações de CO_2 investigadas (0,8499, 0,8989 e 0,9537), com a redução da pressão visualizou-se, inicialmente, transições de fases tipo ELL. Portanto, as curvas formadas com frações molares mais altas de CO_2 apresentam uma região de imiscibilidade líquido – líquido que se estendem entre os pontos de ELL e ELLV nessas isopletras com maior concentração de CO_2 .

Desta forma, conclui-se que a adição de acetona como co-solvente, não desfez o envelope líquido – líquido visualizado no sistema binário $\text{CO}_2(1) + \text{DMSO}(2)$, porém reduziu de forma significativa as pressões de transição de fases aumentando a região monofásica tornando evidente o efeito de sua adição.

Os resultados da modelagem termodinâmica realizada para o sistema ternário $\text{CO}_2(1) + \text{Acetona}(2) + \text{DMSO}(3)$, utilizando a equação cúbica de estado de Peng-Robinson apresentou uma boa correlação com os valores experimentais obtidos. Entretanto, a equação previu o comportamento apenas como ELV e experimentalmente foi observado o comportamento ELL em concentrações de CO_2 maiores que 0,8499. Tal fato pode ser atribuído a utilização dos parâmetros binários de $\text{CO}_2(1) + \text{DMSO}(2)$ e $\text{CO}_2(1) + \text{acetona}(2)$ da literatura. De acordo com a modelagem, a previsão é que o sistema ternário tenha um diagrama fase similar ao do tipo I. Contudo, de acordo com os dados experimentais, é provável, que o sistema tenha um comportamento semelhante ao do tipo II, o qual é observado em misturas que apresentam imiscibilidade líquido – líquido em temperaturas inferiores a temperatura crítica do componente mais volátil.

Como proposta para trabalhos futuros sugere-se:

- Determinação de uma maior quantidade de dados experimentais com diferentes concentrações de CO_2 e razões molares de DMSO: acetona, para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{acetona}(2) + \text{DMSO}(3)$. Tais dados permitiriam um melhor conhecimento do comportamento de fases do sistema analisado;
- A modelagem termodinâmica dos dados de transição obtidos aqui utilizando-se parâmetros binários de interação de $\text{CO}_2(1) + \text{DMSO}(2)$, $\text{CO}_2(1) + \text{acetona}(2)$ e $\text{DMSO}(1) + \text{acetona}(2)$ ajustados com os dados experimentais do sistema ternário.

6 REFERÊNCIAS

ANDREATTA, A. E. et al. Phase Equilibria of Dimethylsulfoxide (DMSO) + Carbon Dioxide and DMSO + Carbon Dioxide + Water mixtures. **Journal Supercritical Fluids**, v 42, p. 60-68, 2007.

ARCE-CASTILLO, P. F. **Modelagem do Equilíbrio Multifásico e de Fenômenos Críticos em Sistemas Ternários Contendo Dióxido de Carbono + Polímero + Co-solvente Usando Equações de Estado** 2005. 241 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2005.

AYALA, H. L. F. Phase Behavior of Hydrocarbon Fluids: the Key to Understanding Oil and Gas Engineering Systems. **Business Briefing: Oil & Gas Processing Review**, v. 47, p. 16-18, 2006.

BALL, D. W. **Físico-Química**. Tradução: Ana Maron Vichi. 2 ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.

BENDER, J. P. **Equilíbrio de Fases do Monômero L,L-Lactídeo em Altas Pressões: Dados Experimentais e Modelagem**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia de alimentos) – Departamento de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2014.

BECKER, F. e RICHTER, P. **Fluid Phase Equilibria**. V. 49, p. 157–166, 1989.

BEVILAQUA, G.; de. e ROSA, P. T. V. Produção de Micro e Nanopartículas Utilizando Fluidos Supercríticos. **Imprensa da Universidade de Coimbra**, 2015.

BRUNNER, G. T. J. e DOHRN, R., Phase Equilibria in Systems Containing Hydrogen, Carbon Dioxide, Water and Hydrocarbons. **Fluid Phase Equilibria**, v. 100, 253-268, 1994.

BOSHKOV L.Z. e YELASH L.V. Closed-Loops of Liquid-Liquid Immiscibility in Binary Mixtures Predicted from the Redlich-Kwong Equation of State, **Fluid Phase Equilibria**, v. 141, p. 105-112, 1998.

BLUMA, M. Ph.D. Thesis, Ruhr-**Universit at Bochum**. V. 124, 1994.

CANZIANI, D. B. **Comportamento de Fases a Alta Pressão de Fra es Pesadas do Petr leo em Propano e N-butano**, 2008. 83p. Disserta o (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

CHANG, C.J. et al. 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, H. et al. 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.

CÔRREA, F. V. **Estudo do Comportamento de Fases do Sistema Orizanol - Propano**. 2010. Disserta o (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Programa de Pós-Gradua o em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2010.

DARIVA, C. **Equilíbrio de Fases a Altas Pressões em Sistemas com Polipropilenos. Dados Experimentais e Modelagem SAFT**, 2000. P Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

DOHRN, R. et al. High Pressure Fluid Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (2000-2004). **Fluid Phase Equilibria**, v. 288, p. 1-54, 2010.

DOHRN, R. e BRUNNER, G. High-Pressure Fluid-Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1988-1993). **Fluid Phase Equilibria**, v. 106, p. 213-282, 1995.

FAVARETO, R. **Equilíbrio de Fases de progesterona em Gases Comprimidos**. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2006.

FOLIE, B. e RADOSZ, M.; Phase Equilibria in High-Pressure Polyethylene Technology. **Industrial & Engineering Chemistry**., v. 34, p. 1501-1516, 1995.

FORNARI R.E. et al. High Pressure Fluid Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1978-1987). **Fluid Phase Equilibria**, v. 57, p. 1-33, 1990.

GIUFRIDA, W. M. **Micro e Nanopartículas Biodegradáveis para Liberação Controlada de Esteroides em Bovinos**. 2013. Tese (Doutorado em Desenvolvimento de Processos) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2013.

GONZALEZ, et al. High-Pressure Vapor–Liquid Equilibrium for the Binary Systems Carbon Dioxide + Dimethylsulfoxide and Carbon dioxide + Dichloromethane, **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 47, p. 492–495, 2002.

JOUNG, S.N. et al. Measurements and Correlation of High-Pressure VLE of Binary CO₂–Alcohol Systems (methanol, ethanol, 2-methoxyethanol and 2-ethoxyethanol). **Fluid Phase Equilibria**, v. 185, p. 219-230, 2001.

LANZA, M., **Comportamento de Fases dos Óleos de Oliva, Soja e Mamona em N-Butano e Propano a Alta Pressão**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. URI-Campus de Erechim, Erechim, RS, 2004.

MIYAMOTO, H. e WATANABE, K. A Thermodynamic Property Model for Fluid-Phase Propane. **International Journal Thermophysics**, v.21, n.5, p.1045-1072, 2000.

MCHUGH, M. A. e KRUKONIS, V. J. **Supercritical Fluid Extraction**. Butterworth-Heinemann, Stoneban, MA, 2 ed., 1994.

MÜHLEN, C. e LANCAS, F. Cromatografia unificada. **Química Nova**, v. 27, N. 5, p. 747-753, 2004.

MEDEIROS, M. e ARREDONDO, P. T. Cubic Two-State Equation of State for **Associating Fluids Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 5723-5733, 2008.

NETO, D. de B. G. **Determinação de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor a Altas Pressões para Sistemas de Hidrocarbonetos Assimétricos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRN, Natal, RN, 2010.

NDIAYE, P. M. **Equilíbrio de Fases de Óleos Vegetais e de Biodiesel em CO₂, 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.

PEREZ DE DIEGO, Y. et al. Measurements of the phase behavior of the system dextran/DMSO/CO₂ at high pressures, **Journal of Supercritical Fluids**, v.35, p. 1–9, 2005.

PEREZ DE DIEGO Y, et al. Opening new windows for polymer and protein micronisation using the PCA process, **Journal of Supercritical Fluids**, v.36, p.216–224, 2006.

PRAUSNITZ, J.M. et al. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3 ed., Prentice Hall, Madrid, 2000.

RIVAROLA R. **Desenvolvimento de uma Planta Piloto de Desasfaltação Supercrítica para Valoração de Petróleos Pesados e Estudo do Processo de Agregação dos Asfaltenos**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, SP, 2009.

ROWLINSON, J. e SWINTON, F. **Liquids and Liquids Mixtures**. 3 ed., Butterworth & Co., London, 1982.

REVERCHON E., Supercritical Antisolvent Precipitation of Micro- and Nanoparticles. **Journal of Supercritical Fluids**, v.15, 1999.

REVERCHON E. et al. Drug–Polymer Microparticles Produced by Supercritical Assisted Atomization. **Journal of Supercritical Fluids**, v.43, p.126-138, 2007.

SANDLER, I. S. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. New York: John Wiley & Sons, p.662, 2006.

SANTANA, Á et al. High-Pressure Phase Behavior of Turmeric Waste and Extracts in the Presence of Carbon Dioxide, Ethanol and Dimethylsulfoxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 124, p. 38-49, 2017.

SCHEIDGEN A. L. e SCHENEIDER, G. M. Fluid phase equilibria of (carbon dioxide + a 1-alkanol + an alkane) up to 100 MPa and T= 393 K: cosolvency effect, miscibility windows, and holes in the critical surface. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 32, p. 1183-1201, 2000.

SILVA, M. I. de G. V. M. 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.

STIEVANO, M. e ELVASSORE, N. 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.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C. e ABBOTT, M. M. **Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química**, 7 ed., Rio de Janeiro, 626p, 2007.

SUZUKI, T. et al. 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.

SPAN, R. e WAGNER, W.A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v.25, n.6, p.1509-1596,1996.

VAN PELT, A., et al. Liquid-Liquid In Miscibility Loops Predicted with the Simplified-Perturbed-Hard-Chain Theory. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 95, p. 7569-7576,1991.

VIEIRA DE MELO, S. A. B. **Desterpenação do Óleo Essencial de Laranja Usando CO₂ Supercrítico**. 1997. Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1997.

WANG, J.L. et al. Closed-loop Liquid-Liquid Equilibria and the Global Phase Behaviour of Binary Mixtures Involving Hard-Sphere + Van Der Waals Interactions. **Molecular Physics**,v.98, p. 715-723, 2000.

WU, W. K. e J. POLIAKOFF, M. Phase Boundaries of CO₂ + Toluene, CO₂ + Acetona and CO₂ + Ethanol at High Temperatures and High Pressures. **Journal of Chemical an Engineering Data**, v. 51, p. 1398-1403, 2006.

YELASH, L.V. e KRASKA, T. Closed-loops of liquid-liquid in miscibility in binary mixtures of equal sized molecules predicted with a simple theoretical equation of state. Ber. Bunsenges. **The Journal of Physical Chemistry**., v. 102,p. 213-223, 1998.

YONN, J.H. e LEE, H. 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, p.53-55, 1993.

APÊNDICE A

Descrição da Unidade Experimental e Procedimentos de Montagem e Desmontagem da Célula de Equilíbrio

Este apêndice tem por objetivo descrever detalhadamente o equipamento e os procedimentos de montagem e desmontagem realizados.

Descrição do Aparato Experimental

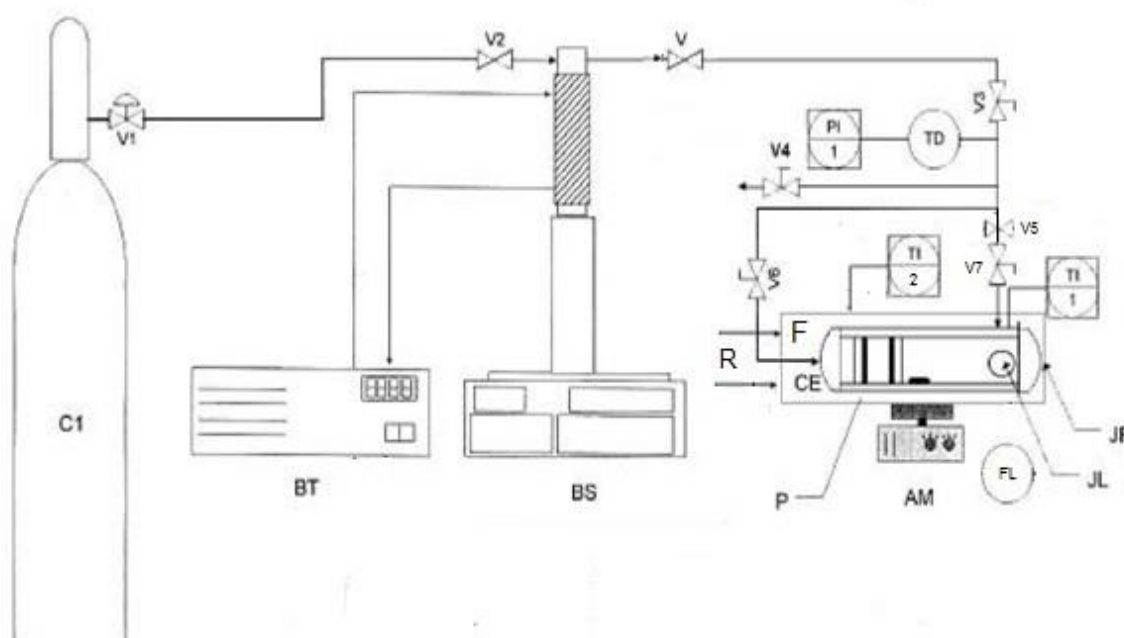


Figura 21 - Diagrama esquemático do aparato experimental.

Fonte: FAVARETO (2006).

C1 – Cilindro de armazenamento de CO₂.

V1– Válvula do cilindro. Permite liberar ou cessar o fluxo de solvente do cilindro para a bomba.

V2 – Válvula tipo agulha (Marca Autoclave Engineers, Modelo HT-A10432). Utilizada como válvula de retenção. Impede que o solvente retorne da bomba para o cilindro.

BS – Bomba de alta pressão do tipo seringa (Marca ISCO, Modelo 260D) acompanhada a um controlador (Marca Teledyne ISCO, Modelo D-Series PumpController). A bomba possui um cilindro interno com capacidade de 260 mL e sua pressão máxima de trabalho é de até 500 bar, o cilindro é conectado ao dispositivo de controle que permite quantificar o volume de fluido adicionado à célula. O cilindro é encamisado para ajudar a manter a temperatura do reservatório constante com auxílio do banho termostático.

BT – Banho termostático de circulação com mostrador (Marca JULABO, Modelo F25-ME). Permite manter a temperatura no cilindro da bomba constante.

V – Válvula tipo agulha (Marca Autoclave Engineers, Modelo HT-A17438). Permite ou cessa o fluxo do solvente da bomba até a válvula V3.

V3 – Válvula tipo agulha (Marca Autoclave Engineers, Modelo HT-A10432). Permite ou cessa o fluxo de solvente para o sistema.

V5 – Válvula tipo agulha (Marca Autoclave Engineers, Modelo HT-A10432). É a válvula de alimentação de solvente para o interior da célula.

V7 – Válvula micrométrica (Marca Autoclave Engineers, Modelo HT-A17438). Por meio de uma abertura gradual, permite a alimentação da célula e, conseqüentemente, uma regulação da quantidade de solvente adicionado.

CE – Célula de Equilíbrio de volume variável. Consiste em um cilindro de aço inox 316, com capacidade máxima de 27 mL. É composta por um pistão (P), janela lateral (JL), janela frontal (JF), entrada de alimentação (V7) e indicador de temperatura (TI1).

P – Pistão. Feito de aço inox 360 possui dois anéis de BUNA N90 localizadas nas extremidades. Os anéis permitem o deslocamento do pistão e impedem a passagem dos gases para o fundo da célula.

JL – Janela lateral de pedra de safira. Permite a passagem de luz para o interior da CE.

JF – Janela frontal de pedra de safira. Permite a visualização das transições de fases que ocorrem no interior da CE.

V4 - Válvula tipo agulha (Marca Autoclave Engineers, Modelo HT-A10432). Usada para a descarga da CE. Também utilizada como válvula de emergência, em caso de necessidade sua abertura despressuriza todo sistema.

V6 - Válvula tipo agulha (Marca Autoclave Engineers, Modelo HT-A10432). Permite a compressão do fundo da CE através da BS.

F – Forno de aquecimento. Composto por um forno de metal adaptado para encaixe da célula de equilíbrio, no fundo é inserido duas resistências (R) o controle da temperatura é feito através do TI2.

TI1 – Indicador de temperatura (Marca COEL, Modelo HW4200). O conjunto é composto por um termopar e um indicador de temperatura digital. O termopar é inserido no interior da CE e conectado ao indicador de temperatura fornecendo a leitura da temperatura no interior da célula.

TI2 - Indicador de temperatura (Marca COEL, Modelo HW4200). O conjunto é composto por um termopar e um indicador de temperatura digital. O termopar é inserido na parte superior do F e conectado ao indicador de temperatura fornecendo a leitura da temperatura do forno.

TD – Transdutor de pressão (Marca Smar, Modelo LD 301), é conectado a tubulação de gás que provém da bomba e permite controlar e medir a pressão do sistema, é conectado a um indicador de pressão digital, fornecendo a leitura da pressão no interior da célula.

AM – Agitador magnético (Marca IKA, Modelo RET basic). Permite à agitação do sistema através de uma barra magnética revestida de teflon. O sistema de agitação tem a finalidade de facilitar o alcance do equilíbrio.

FL – Fonte de luz. Composta por um diodo emissor de luz (LED), posicionada em um suporte, fixado a frente da janela de safira lateral (SL), utilizado para iluminar o interior da célula, permitindo a visualização.

Procedimentos para Limpeza e Montagem da Célula de Equilíbrio

- Limpar a célula e todos os seus componentes com sabão e álcool e secá-los bem;
- Montar as laterais. Na lateral direita a vedação deve ser feita colocando um anel de teflon e a rosca, já na lateral esquerda deve colocar um anel de teflon, a janela de safira lateral, um anel de cobre e a rosca com abertura no centro;
- Montar o pistão e ajustá-lo na célula (nem firme e nem frouxo) e posicionar o mesmo no fundo da célula;

- Montar o fundo. Colocar um anel de teflon e a rosca do fundo para vedação e fechamento;
- Inserir a barra magnética pela frente da célula, mantendo a mesma em pé no suporte utilizado para montagem;
- Montar a parte frontal colocando um anel de teflon, a janela de safira frontal, um anel de cobre e a rosca frontal, nesta sequência para a correta vedação;
- Após montar todas as partes da célula, colocá-la no forno de aquecimento da unidade na bancada;
- Verificar se todas as válvulas estão fechadas;
- Conectar a linha de alimentação do solvente;
- Neste momento, adiciona os solventes orgânicos com o auxílio de uma seringa e de uma agulha através da entrada do termopar.
- Para pesagem a balança analítica deve ser tarada com a seringa vazia e então deve pesar a seringa com a amostra e depois de adicionar a amostra na célula pesar novamente.
- Conectar o termopar.

Procedimentos para Desmontagem da Célula de Equilíbrio

- Baixar a pressão até o mínimo possível e acionar o botão *Refill* no display da bomba;
- Desligar o aquecimento e baixar a temperatura a 0°C no controlador;
- Fechar a válvula (V3) que liga a bomba à célula;
- Abrir a válvula de escape (V4) gradualmente até a total despressurização do sistema e fechá-la novamente;
- Fechar todas as demais válvulas;
- Desconectar lentamente a linha de alimentação do fundo;

- Com a temperatura entre 30-40 °C; desconectar aos poucos as linhas de alimentação de solvente e do termopar, esperar sair todo o solvente para retirar por completo as conexões;
- Descartar a amostra apropriadamente;
- Desmontar toda a célula;
- Os teflons devem ser descartados e colocados novos na próxima montagem.

Na Figura 22, 23 e 24 são apresentadas, a vista frontal do aparato experimental utilizado, a célula de equilíbrio e seus componentes e o pistão e seus componentes, respectivamente.



Figura 22 - Vista frontal do aparato experimental.

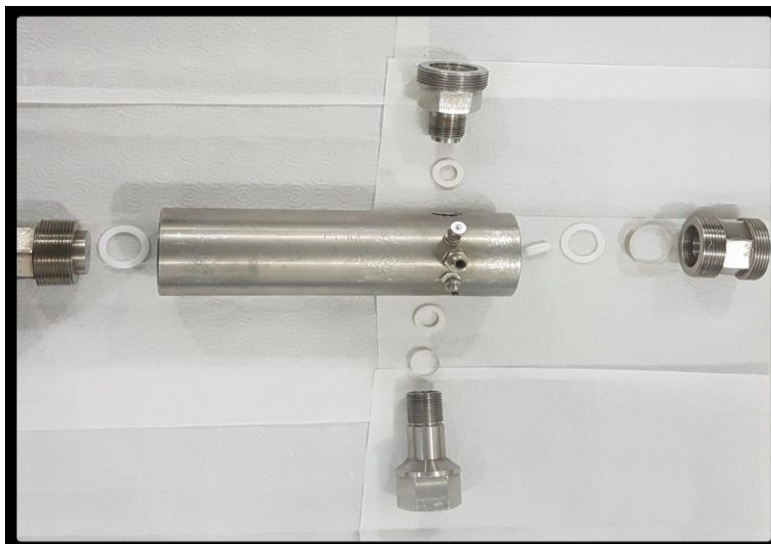


Figura 23 - Célula de equilíbrio e seus componentes.

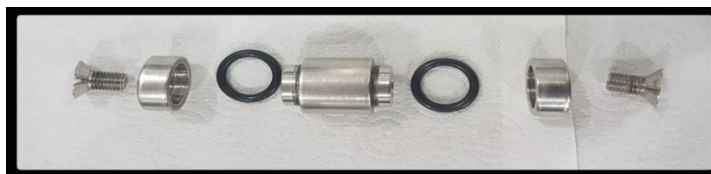


Figura 24 - Pistão e seus componentes.