



EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO UTILIZANDO MICROCALORIMETRIA DE  
VARREDURA DIFERENCIAL: ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM  
TERMODINÂMICA

Luis Claudio Braga da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Papa Matar Ndiaye

Frederico Wanderley Tavares

Rio de Janeiro  
Setembro de 2024

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO UTILIZANDO MICROCALORIMETRIA DE  
VARREDURA DIFERENCIAL: ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM  
TERMODINÂMICA

Luis Claudio Braga da Silva

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO  
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE  
ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO  
GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: Papa Matar Ndiaye

Frederico Wanderley Tavares

Aprovada por: Prof. Papa Matar Ndiaye

Prof. Frederico Wanderley Tavares

Prof. Filipe Arantes Furtado

Prof. Amaro Gomes Barreto Jr.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

SETEMBRO DE 2024

Silva, Luis Claudio Braga da

Equilíbrio líquido-líquido utilizando microcalorimetria de varredura diferencial: estudo experimental e modelagem termodinâmica/Luis Claudio Braga da Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2024.

XI, 64 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Papa Matar Ndiaye

Frederico Wanderley Tavares

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2024.

Referências Bibliográficas: p. 57 – 63.

1. Equilíbrio de fases. 2. Equilíbrio líquido-líquido. 3. Calorimetria de varredura diferencial (DSC). 4. NRTL. I. Ndiaye, Papa Matar *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, que me deu forças para conseguir chegar até o final dessa curta, mas longa jornada de 18 meses de mestrado;

À minha família, principalmente meus pais e minhas avós, que sempre me apoiaram e foram fundamentais para que eu conseguisse chegar até aqui;

Aos meus amigos do PEQ, que são tantos que não irei citar pra não acabar esquecendo de ninguém: muito obrigado pelo tempo que passamos juntos, por todos os almoços, jogos, brincadeiras, etc que me fizeram não surtar com o mestrado;

A todos do laboratório ATOMS, que me receberam super bem desde o primeiro dia que cheguei e me ajudaram em tudo que precisei;

A todos do grupo de caronas fundão Nilópolis, que tornaram esse longo trajeto muito mais rápido, seguro e engraçado;

A todos que não estão em nenhum dos grupos citados acima, mas que de alguma forma contribuíram para que essa dissertação pudesse ser escrita, seja direta ou indiretamente.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO UTILIZANDO MICROCALORIMETRIA DE  
VARREDURA DIFERENCIAL: ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM  
TERMODINÂMICA

Luis Claudio Braga da Silva

Setembro/2024

Orientadores: Papa Matar Ndiaye

Frederico Wanderley Tavares

Programa: Engenharia Química

Equilíbrio líquido-líquido (ELL) é um tipo de equilíbrio de fases cujo estudo é cada vez mais frequente, sendo sua compreensão crucial no meio acadêmico e, sobretudo, no campo industrial, devido a importância das misturas nos processos da indústria. O método mais comum para a medição de ELL são métodos visuais, onde se obtém o ponto de transição de fases quando se observa a primeira turbidez do sistema. Entretanto esse procedimento não pode ser utilizado em diversas misturas, como em sistemas opacos ou escuros. Por isso, nesse trabalho buscou-se desenvolver e validar um novo método para obtenção de dados de ELL, por meio da técnica de microcalorimetria de varredura diferencial ( $\mu$ DSC). Para isso, escolheu-se duas misturas de álcool-alcano (etanol-dodecano e etanol-hexadecano) em diversas proporções de fração molar. Essas misturas foram submetidas a um programa de temperatura contendo um resfriamento a uma pequena taxa para que fosse possível identificar a temperatura de transição líquido-líquido. Utilizando essa metodologia, foi possível identificar as temperaturas de ELL de ambas as misturas em diversas proporções. Os resultados foram comparados graficamente e se mostraram concordantes com os dados da literatura obtidos por outros métodos, mostrando que este é um método confiável para obtenção de dados de ELL. Os dados medidos foram modelados pelo modelo de energia de Gibbs em excesso NRTL, obtendo boa concordância e possibilitando a estimação do parâmetro de interação binária.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM USING MICRODIFFERENTIAL SCANNING  
CALORIMETRY: EXPERIMENTAL STUDY AND THERMODYNAMIC  
MODELLING

Luis Claudio Braga da Silva

September/2024

Advisors: Papa Matar Ndiaye

Frederico Wanderley Tavares

Department: Chemical Engineering

Liquid-liquid equilibrium (LLE) is a type of phase equilibrium whose study is increasingly frequent, with its understanding being crucial in the academic field and, especially, in the industrial sector, due to the importance of mixtures in industrial processes. The most common method for measuring LLE is visual methods, where the phase transition point is obtained when the first turbidity of the system is observed. However, this procedure cannot be used for various mixtures, such as opaque or dark systems. Therefore, this work aimed to develop and validate a new method for obtaining LLE data using the microdifferential scanning calorimetry ( $\mu$ DSC) technique. To this end, two alcohol-alkane mixtures (ethanol-dodecane and ethanol-hexadecane) were chosen in various molar fraction proportions. These mixtures were subjected to a temperature program containing a cooling at a small rate to identify the liquid-liquid transition temperature. Using this methodology, it was possible to identify the LLE temperatures of both mixtures in various proportions. The results were graphically compared and found to be consistent with literature data obtained by other methods, demonstrating that this is a reliable method for obtaining LLE data. The measured data were modeled using the NRTL excess Gibbs energy model, obtaining good agreement and enabling the estimation of the binary interaction parameter.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b> .....	ix
<b>Lista de Tabelas</b> .....	xi
<b>1. Introdução e objetivos</b> .....	1
1.1. Motivação.....	1
1.2. Objetivos .....	2
1.3. Estrutura da dissertação .....	3
<b>2. Fundamentação Teórica</b> .....	4
2.1. Equilíbrio de fases .....	4
2.2. Equilíbrio líquido-líquido (ELL).....	6
2.2.1. Sistema binário .....	6
2.2.2. Sistema ternário .....	9
2.3. Cálculo do equilíbrio líquido-líquido.....	11
2.3.1. Cálculo de flash a T e P constantes .....	12
2.4. Critério de estabilidade das fases.....	13
2.5. Algoritmos de otimização .....	14
2.5.1. Método Nelder-Mead.....	16
2.6. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	16
2.6.1. ELL utilizando DSC .....	19
<b>3. Modelos de predição de propriedades</b> .....	20
3.1. Equações de estado .....	20
3.1.1. Equações cúbicas .....	21
3.2. Modelos de propriedades em excesso.....	22
3.2.1. Fugacidade e coeficiente de atividade.....	23
3.2.2. Modelos de energia de Gibbs em excesso.....	24
3.2.2.1. Modelo NRTL para uma mistura binária.....	26

<b>4. Estado da arte</b> .....	31
4.1. Misturas alcano-álcool .....	31
4.2. Misturas alcano-glicol .....	34
4.3. Misturas álcool-alcano-água .....	34
4.4. Misturas etanol-dodecano e etanol-hexadecano .....	36
<b>5. Materiais e Métodos</b> .....	38
5.1. Metodologia experimental .....	38
5.1.1. Reagentes .....	38
5.1.2. Aparato experimental .....	38
5.1.3. Procedimento experimental .....	40
5.2. Modelagem termodinâmica e estimação de parâmetros .....	42
5.2.1. Estimação Preliminar .....	43
5.2.2. Estimação Rigorosa .....	44
<b>6. Resultados e Discussão</b> .....	47
6.1. Resultados experimentais .....	47
6.1.1. Misturas etanol-dodecano .....	48
6.1.2. Misturas etanol-hexadecano .....	49
6.2. Modelagem termodinâmica e estimação de parâmetros .....	52
6.2.1. Misturas etanol-dodecano .....	52
6.2.2. Misturas etanol-hexadecano .....	53
<b>7. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros</b> .....	56
<b>Referências Bibliográficas</b> .....	58

## Lista de Figuras

Figura 2.1 - Diagrama de fases de temperatura por fração molar do componente B em um sistema binário a pressão constante (Adaptado de ATKINS & DE PAULA, 2018).....	7
Figura 2.2 - Tipos de diagramas de solubilidade líquido-líquido a pressão constante, onde TCI e TCS são temperatura crítica inferior e superior, respectivamente (Adaptado de SMITH <i>et al.</i> , 2007).....	8
Figura 2.3 - Representação das curvas binodal e espinodal, num gráfico de temperatura por composição. ....	8
Figura 2.4 - Diagrama de equilíbrio de fases para água, MIBC e acetona a 25 °C e 1 atm (Adaptado de FELDER & ROUSSEAU, 2005).....	10
Figura 2.5 - Tipos de sistemas ternários e suas curvas binodais (Adaptado de JORGE, 2011). ....	11
Figura 3.1 - Representação de uma célula com a molécula 1 no centro e de uma célula com a molécula 2 no centro (Adaptado de RENON & PRAUSNITZ, 1968).....	27
Figura 5.1 - Unidade experimental. (1) calorímetro; (2) banho termostático; (3) linha de nitrogênio ligada ao calorímetro; (4) computador conectado ao calorímetro. ....	40
Figura 5.2 - Balança analítica. ....	41
Figura 5.3 - Célula de mistura. ....	42
Figura 5.4 - Estufa de esterilização e secagem. ....	42
Figura 5.5 - Obtenção da estimativa inicial em uma das faixas de temperatura. ....	44
Figura 5.6 - Diagrama de blocos da estimação preliminar dos parâmetros. ....	46
Figura 5.7 - Diagrama de blocos da estimação rigorosa dos parâmetros.....	46
Figura 6.1 - Termograma obtido pela técnica de DSC onde é possível observar a transição líquido-líquido. ....	47
Figura 6.2 - Termograma a partir do qual foi possível obter a temperatura de transição líquido-líquido. ....	48
Figura 6.3 – Comparação dos dados de ELL da mistura etanol-dodecano obtidos neste trabalho com os dados da literatura. ....	49
Figura 6.4 - Comparação dos dados de ELL da mistura etanol-hexadecano obtidos neste trabalho com os dados da literatura. ....	51
Figura 6.5 - Comparação entre a curva binodal obtida por meio de modelagem com NRTL e os pontos experimentais das misturas etanol-dodecano. ....	52

Figura 6.6 - Parâmetros de interação binária da mistura etanol-dodecano ao longo das temperaturas. ....	53
Figura 6.7 - Comparação entre a curva binodal obtida por meio de modelagem com NRTL e os pontos experimentais das misturas etanol-hexadecano.....	54
Figura 6.8 - Parâmetros de interação binária da mistura etanol-hexadecano ao longo das temperaturas. ....	55

## Lista de Tabelas

Tabela 5.1 - Compostos químicos utilizados na metodologia experimental. ....	38
Tabela 5.2 - Equipamentos utilizados na metodologia experimental. ....	39
Tabela 5.3 - Comparação do calorímetro DSC tradicional com o micro-DSC. ....	39
Tabela 6.1 - Temperatura de transição líquido-líquido em função das frações molares de etanol (EtOH) e n-dodecano (n-C12). ....	48
Tabela 6.2 – Temperatura de transição líquido-líquido em função das frações molares de etanol (EtOH) e n-hexadecano (n-C16). ....	50
Tabela 6.3 - Termos presentes nos parâmetros de interação binária estimados utilizando a modelagem termodinâmica dos pontos experimentais medidos do sistema etanol-dodecano. ....	53
Tabela 6.4 - Termos presentes nos parâmetros de interação binária estimados utilizando a modelagem termodinâmica dos pontos experimentais medidos do sistema etanol-hexadecano. ....	55
Tabela 7.1 - Comparação entre as técnicas de $\mu$ DSC e de cloud point na medição de transição líquido-líquido. ....	56

# 1. Introdução e objetivos

## 1.1. Motivação

O estudo de equilíbrio de fases desperta grande interesse tanto no meio industrial quanto no mundo acadêmico. Dentre os diversos tipos de equilíbrio, destaca-se o equilíbrio líquido-líquido (ELL) que tem sido amplamente estudado experimental e teoricamente devido à importância do seu entendimento em diversas aplicações, como no design e otimização de processos utilizando técnicas de separação de misturas (DIEKMANN *et al.*, 2019).

Uma classe de misturas que tem recebido cada vez mais atenção são as misturas álcool-alcano. Além de sua importância industrial, essas misturas despertam o interesse do campo científico pelo seu potencial para ser escolhido como sistema de referência para outras misturas e nos seus desvios da idealidade (PELETEIRO *et al.*, 2004).

Atualmente, o método mais comum para a medição de ELL é o método chamado de *cloud point* (ponto de nuvem). Nesse procedimento, a temperatura ou a composição da mistura homogênea são lentamente manipuladas até que se observe visualmente a primeira turbidez no sistema, indicando o ponto de temperatura e composição em que ocorre a separação de fases. Embora esse método visual seja amplamente utilizado e bem estabelecido na literatura, ele se torna inexecutável para misturas opacas e para misturas complexas (ARNAUTS, 1994).

Nos sistemas petrolíferos, há um evento crucial que pode ser considerado uma transição líquido-líquido: a precipitação de asfaltenos. Tal evento é de grande interesse da indústria do petróleo por provocar imensos prejuízos em termos de garantia de escoamento e por vezes até entupindo as tubulações e paralisando sua operação. Todavia, trata-se de um sistema opaco e escuro, o que inviabiliza a detecção de transição por métodos visuais. Por esta razão, há a necessidade de desenvolvimento de novas abordagens para a obtenção de dados sobre equilíbrio de fases (LIAO *et al.*, 2009).

A técnica de microcalorimetria exploratória diferencial ( $\mu$ DSC) é utilizada para obtenção de dados de outras transições, como equilíbrio líquido-vapor (ELV) e equilíbrio sólido-líquido (ESL). Essa técnica mede o fluxo de calor da amostra de interesse em comparação com uma amostra de referência ao longo do tempo com uma temperatura

programada. Quando há alguma mudança na amostra (como oxidação, decomposição, transição de fase, etc) existe uma mudança também no fluxo de calor da amostra, chamado de evento térmico, o que permite a identificação da temperatura de transição de fase (AUROUX, 2013).

No caso de transições de ELV e ESL, a energia liberada ou recebida é considerável, sendo de fácil identificação via  $\mu$ DSC. Para ELL, o evento térmico gerado pela transição de fase é muito pequeno, dificultando a sua percepção. Entretanto, uma vez desenvolvida e validada a técnica de utilização de  $\mu$ DSC para determinar temperatura de transição líquido-líquido, ela tem um enorme potencial, pois é uma técnica que tem entre as suas vantagens requerer uma quantidade muito pequena de amostra e ter um tempo de operação curto, além de ser aplicável nos sistemas onde os métodos tradicionais de ELL não conseguem ser utilizados (ARNAUTS, 1994).

Sendo assim, esse trabalho buscará desenvolver um procedimento para determinar pontos de transição de ELL utilizando  $\mu$ DSC. Para isso, haverá a medição da temperatura de transição líquido-líquido de duas misturas álcool-alcano (etanol-dodecano e etanol-hexadecano) em diversas composições a partir da calorimetria exploratória diferencial. Os valores obtidos serão comparados com os dados experimentais presentes na literatura, a fim de validar o método desenvolvido, e serão modelados com o modelo NRTL, estimando os parâmetros de interação binária, explicitando sua relação com a temperatura. Para isso, foram definidos os seguintes objetivos:

## 1.2. Objetivos

O objetivo geral desse trabalho é o desenvolvimento e validação de um método que possibilite a obtenção de dados de equilíbrio líquido-líquido a partir da técnica de microcalorimetria exploratória diferencial ( $\mu$ DSC).

Como objetivos específicos, tem-se:

- Obter dados experimentais de transição líquido-líquido das misturas etanol-dodecano e etanol-hexadecano em diferentes composições por meio da técnica de  $\mu$ DSC;
- Comparar os resultados obtidos com os dados experimentais presentes na literatura;

- Realizar a modelagem termodinâmica e estimação de parâmetros dos sistemas estudados utilizando modelo de energia de Gibbs em excesso.

### **1.3. Estrutura da dissertação**

Buscando atingir os objetivos mencionados acima, este trabalho é dividido em 7 (sete) capítulos, sendo cada um referente a uma etapa da dissertação. O presente capítulo apresenta a motivação e os objetivos do trabalho. O Capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica do equilíbrio de fases, com ênfase no equilíbrio líquido-líquido, e da técnica de DSC. O Capítulo 3 detalha os métodos de predição de propriedades existentes, sendo eles as equações de estado e os modelos de energia de Gibbs em excesso. No Capítulo 4, apresentam-se os trabalhos da literatura que também buscaram obter experimentalmente pontos de transição líquido-líquido de misturas binárias ou ternárias. No Capítulo 5, há a descrição dos materiais e dos métodos utilizados para a determinação experimental dos pontos de transição líquido-líquido. Neste Capítulo apresenta-se também a modelagem termodinâmica. No Capítulo 6 são apresentados e discutidos os resultados experimentais e teóricos obtidos. As conclusões e sugestões para trabalhos futuros estão no Capítulo 7.

## 2. Fundamentação Teórica

Este capítulo será destinado à realização de uma revisão da literatura sobre equilíbrio de fases, com ênfase no ELL, e sobre a técnica de DSC, tendo como objetivo apresentar tais conceitos básicos.

### 2.1. Equilíbrio de fases

O conceito de equilíbrio pode ser definido como uma condição em que não há nenhum gradiente e nenhuma propriedade do sistema varia com o tempo. Observações empíricas indicam que todo sistema busca o estado de equilíbrio e, se concedido tempo suficiente, tem a tendência a alcançar tal estado. Apesar de representar uma abstração, esse conceito é extremamente útil para a resolução de uma ampla variedade de questões (SMITH *et al.*, 2007; SANTOS, 2019).

A manutenção do equilíbrio em um sistema requer a análise de três processos distintos: a transferência de calor, o deslocamento de fronteira e a transferência de massa. Esses eventos ocorrem em resposta aos gradientes das propriedades intensivas do sistema, como temperatura, pressão e potenciais químicos. Assim, a condição necessária de equilíbrio termodinâmico é alcançada quando são satisfeitas:

$$\begin{aligned}T^\alpha &= T^\beta = \dots = T^\gamma \text{ (Equilíbrio Térmico)} \\P^\alpha &= P^\beta = \dots = P^\gamma \text{ (Equilíbrio Mecânico)} \\ \mu_i^\alpha &= \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\gamma \text{ (Equilíbrio Químico)} \quad \forall i = 1, 2, \dots, N\end{aligned} \tag{2.1}$$

em que  $i$  representa o  $i$ -ésimo componente e  $\alpha, \beta, \dots, \gamma$  as fases em equilíbrio.

A equação de equilíbrio químico representa  $N(\pi-1)$  equações e  $2 + \pi(N-1)$  variáveis, a partir dos quais é calculado o número de graus de liberdade,  $F$ , pela equação que é conhecida como regra das fases de Gibbs:

$$F = 2 - \pi + N \tag{2.2}$$

em que  $\pi$  representa o número de fases e  $N$  o número de espécies químicas.

O potencial químico de uma espécie  $i$  a uma certa temperatura, pressão e composição pode ser escrito como:

$$\mu_i(T, P, x) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (2.3)$$

em que  $\mu_i^0$  é seu potencial químico padrão nessa temperatura e pressão,  $f_i$  é sua fugacidade e  $f_i^0$  é sua fugacidade padrão.

A partir disso, pode-se dizer que a fugacidade de cada componente em todas as fases é igual, chamado de critério de isofugacidades:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = f_i^\gamma = \dots \text{ para } i = 1, 2, \dots, N \quad (2.4)$$

sendo  $N$  o número de componentes.

Entretanto, tal condição é apenas necessária para o equilíbrio, não suficiente. Partindo da segunda lei da termodinâmica, pode-se concluir que a energia livre de Gibbs total ( $G^t$ ) de um sistema a temperatura e pressão constantes atinge o mínimo no equilíbrio, de acordo com a equação:

$$(dG^t)_{T,P} < 0 \quad (2.5)$$

Em um sistema fechado, a  $T$  e  $P$  constantes, o equilíbrio é alcançado quando  $G^t$  está em seu valor mínimo. A partir desse momento, não há mais mudanças na energia livre de Gibbs, resultando na sua derivada ser nula, como mostra a equação abaixo:

$$(dG^t)_{T,P} = 0 \quad (2.6)$$

Novamente, essa condição é necessária, mas ainda não suficiente, pois esse ponto de derivada nula pode ser um ponto de máximo, mínimo ou sela. Por isso, para garantir que trata-se de um ponto de mínimo e o sistema chegou no estado de equilíbrio, usa-se a condição de que a segunda derivada deve ser maior que zero:

$$(d^2G^t)_{T,P} > 0 \quad (2.7)$$

Esta equação representa a condição necessária e suficiente para um sistema garantir tanto o estado de equilíbrio quanto a estabilidade (MADURO, 2005).

## 2.2. Equilíbrio líquido-líquido (ELL)

Diversas misturas de espécies químicas podem, em certas composições, atingir o equilíbrio, com a formação de duas fases líquidas.

Muitos líquidos tem uma miscibilidade apenas parcial nas condições normais de temperatura e pressão. Nesses casos, a solubilidade mútua pode ser tão pequena que esses líquidos podem ser chamados de imiscíveis, como é o caso de mercúrio e hexano (POLING *et al.*, 2001). Quando a miscibilidade é parcial e as fases estão em equilíbrio termodinâmico, tem-se o fenômeno denominado de equilíbrio líquido-líquido (SMITH *et al.*, 2007).

### 2.2.1. Sistema binário

Em um sistema binário, a regra das fases de Gibbs apresentada na Seção anterior com  $N = 2$  assume a seguinte forma:

$$F = 4 - \pi \quad (2.8)$$

Considerando pressão e temperatura fixas:

$$F = 2 - \pi \quad (2.9)$$

Portanto, se o sistema for homogêneo (apenas uma fase,  $\pi = 1$ ), há 1 grau de liberdade, ou seja, há uma variável (por exemplo, composição) que deve ser especificada para definir todas as propriedades intensivas do sistema serem conhecidas. Nesse caso, há várias composições possíveis para cada condição de pressão e temperatura.

Já se o sistema for heterogêneo (duas fases,  $\pi = 2$ ), o grau de liberdade é 0, gerando um sistema onde todas as variáveis intensivas são conhecidas e só há uma composição possível das fases em equilíbrio.

FELDER & ROUSSEAU (2005) abordam e elucidam o conceito de equilíbrio entre duas fases líquidas, utilizando o sistema água e MIBC (metil isobutil cetona) como

ilustração. A 25 °C, ao combinar água e MIBC, é possível obter uma mistura homogênea em duas condições específicas: quando a mistura contém mais de 98% m/m de água, ou quando há mais de 97,7% m/m de MIBC. Em qualquer outra proporção, ocorre a separação da mistura em duas fases distintas. Portanto, água e MIBC são considerados líquidos parcialmente miscíveis (FELDER & ROUSSEAU, 2005).

Este conceito pode ser observado na Figura 2.1, onde há a representação de uma mistura binária com miscibilidade parcial por meio do gráfico de temperatura por fração molar de um dos componentes.

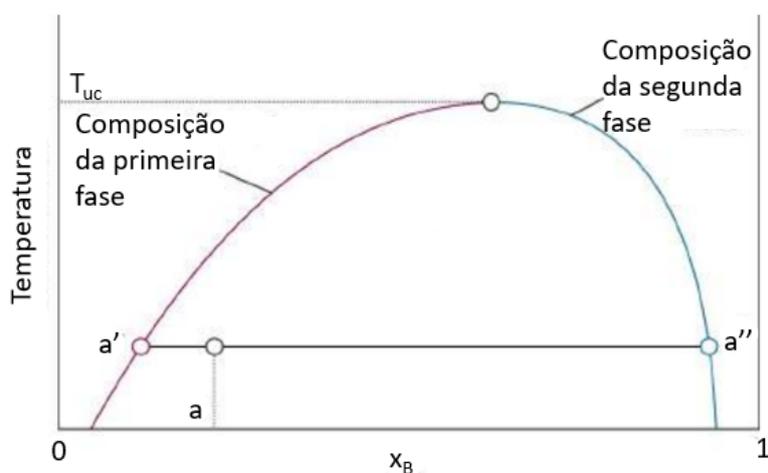


Figura 2.1 - Diagrama de fases de temperatura por fração molar do componente B em um sistema binário a pressão constante (Adaptado de ATKINS & DE PAULA, 2018).

No interior do envelope de fases mostrado na Figura 2.1 há separação da mistura em duas fases. Quando a concentração de  $x_B$  na mistura é  $a$ , formam-se duas fases onde a composição de B na primeira fase é  $a'$  e na segunda é  $a''$ . Se, nessa mesma temperatura, a composição de B na mistura fosse menor que  $a'$  ou maior que  $a''$ , a solução seria homogênea, com apenas uma fase. O mesmo aconteceria com qualquer ponto fora do envelope de fases.

Esse diagrama pode ter a concavidade para cima ou para baixo, como mostrado na Figura 2.2:

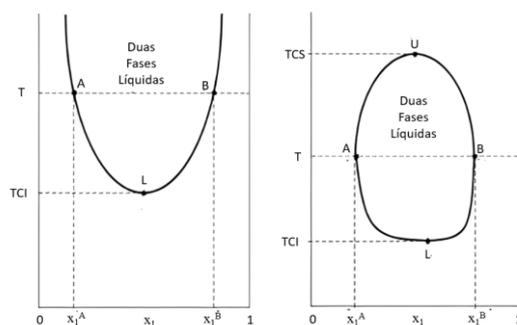


Figura 2.2 - Tipos de diagramas de solubilidade líquido-líquido a pressão constante, onde TCI e TCS são temperatura crítica inferior e superior, respectivamente (Adaptado de SMITH *et al.*, 2007).

No diagrama de solubilidade, além da curva binodal (que separa a regiões miscível e imiscível), também há a curva espinodal, que representa o limite da região metaestável, como mostrado na Figura 2.3.

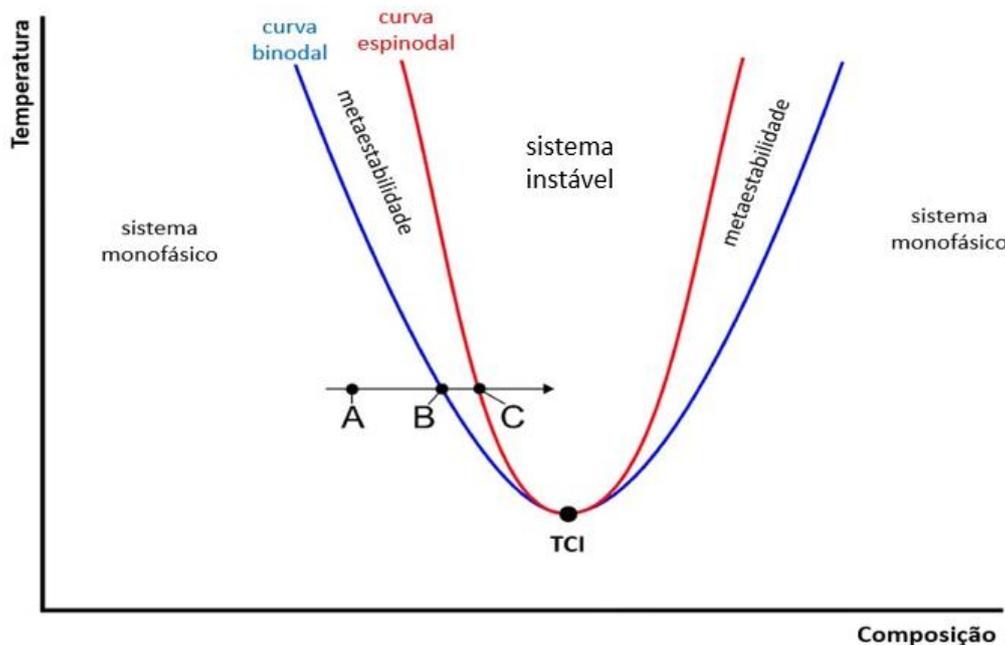


Figura 2.3 - Representação das curvas binodal e espinodal, num gráfico de temperatura por composição.

Do lado de fora da curva binodal, o sistema é monofásico. Entre as curvas binodal e espinodal, o estado bifásico é mais estável termodinamicamente, mas o estado homogêneo é metaestável.

### 2.2.2. Sistema ternário

Aplicando a regra das fases de Gibbs para um sistema ternário ( $N = 3$ ):

$$F = 5 - \pi \quad (2.10)$$

Considerando pressão e temperatura fixas:

$$F = 3 - \pi \quad (2.11)$$

Há, portanto, 3 sistemas diferentes a depender da quantidade de fases líquidas no sistema:

- Uma fase ( $\pi = 1$ ,  $F = 2$ ), havendo apenas uma região homogênea no triângulo equilátero;
- Duas fases ( $\pi = 2$ ,  $F = 1$ ), sendo preciso conhecer a composição de apenas um componente em alguma fase para descobrir a composição das outras fases;
- Três fases ( $\pi = 3$ ,  $F = 0$ ), onde a composição das três fases que coexistem é fixa, pois o grau de liberdade é 0. Esse sistema invariante é conhecido como triângulo de Gibbs.

Os dados de equilíbrio de sistemas binários podem ser expressos na forma de diagrama de fases, como visto anteriormente. No caso dos sistemas ternários, esses diagramas costumam ser representados na forma de triângulos equiláteros, como exemplificado na Figura 2.4:

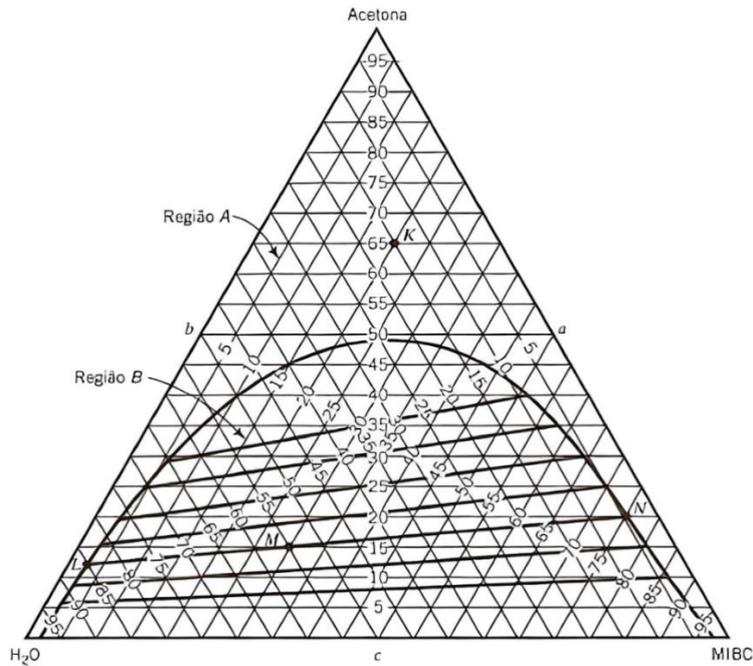


Figura 2.4 - Diagrama de equilíbrio de fases para água, MIBC e acetona a 25 °C e 1 atm (Adaptado de FELDER & ROUSSEAU, 2005).

Neste tipo de diagrama, cada vértice do triângulo é a representação do respectivo composto puro, enquanto cada aresta representa uma mistura binária. Na Figura 2.4, a aresta “b” representa as misturas entre água e acetona. O ponto K, no interior do triângulo, representa uma mistura com 65 % de acetona, 20 % de MIBC e 15 % de água.

A “região A” é homogênea: qualquer mistura que tenha a composição dentro dessa região, é um líquido homogêneo. Já as misturas localizadas na região B se separam em duas fases.

As linhas contidas dentro da região B recebem a denominação de linhas de amarração (*tie lines*), estabelecendo conexões entre as composições das duas fases líquidas em equilíbrio. Assim, ao considerar a composição global associada ao ponto "M" (localizado no centro do diagrama), a mistura se divide em duas fases, cujas composições são representadas pelos pontos "L" (à esquerda da curva de equilíbrio) e "N" (à direita da curva de equilíbrio), de forma análoga ao que acontece com o sistema binário. Caso a composição de uma mistura de interesse não coincida com uma linha de amarração, será necessário realizar interpolação entre as linhas existentes para determinar as composições de cada uma das fases (MADURO, 2005).

Segundo TREYBAL (1969), há quatro tipos de sistemas ternários, avaliados a partir de suas curvas binodais. Esses tipos são mostrados na Figura 2.5.

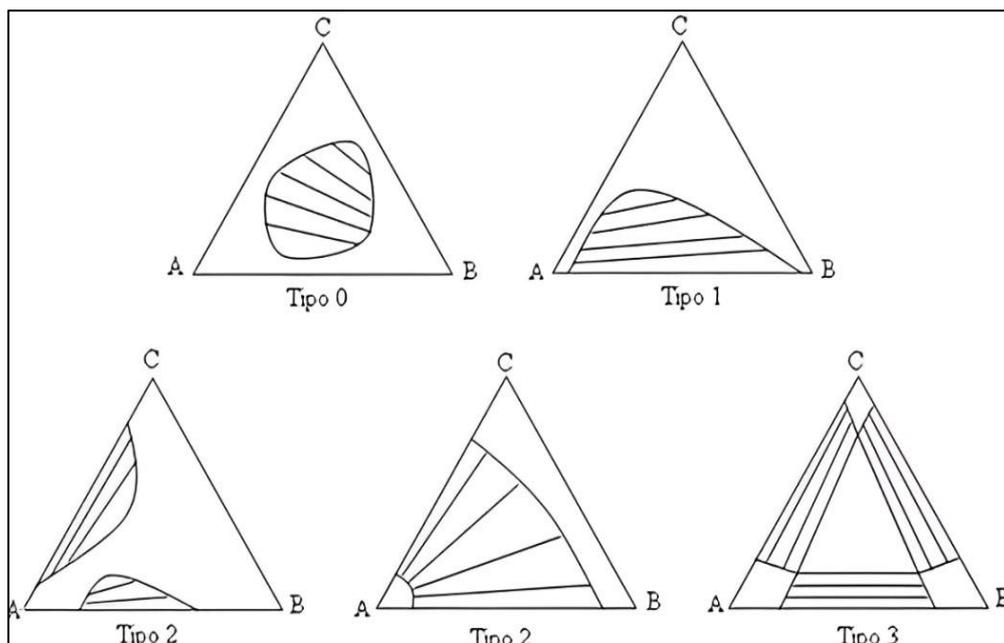


Figura 2.5 - Tipos de sistemas ternários e suas curvas binodais (Adaptado de JORGE, 2011).

Quando o sistema é Tipo 0, não há nenhum par parcialmente miscível, o que leva o diagrama a apresentar essa forma de ilha.

No sistema Tipo 2, há dois pares parcialmente miscíveis (A-B e A-C). Esse sistema também é caracterizado pela ausência de ponto crítico.

No sistema Tipo 3, o diagrama mostra que há três pares parcialmente miscíveis. Quando a temperatura do sistema se altera, as curvas bimodais se separam, resultando em uma área.

O sistema Tipo 1 é o mais comumente encontrado. Nesse sistema, há apenas um par parcialmente miscível (A-B). Os outros pares (A-C e B-C) são miscíveis em todas as proporções na temperatura utilizada.

Entretanto, uma mudança na temperatura pode fazer com que a região heterogênea do sistema aumente ou diminua. Pode haver inclusive uma mudança de um tipo para outro, a depender da variação de temperatura.

### 2.3. Cálculo do equilíbrio líquido-líquido

Os critérios para o ELL são os mesmos para quaisquer equilíbrios de fases, mostrados na Seção 2.1. Nas duas fases tem-se uma igualdade de temperatura, pressão e potenciais químicos. Como consequência disso, observa-se que as fugacidades de todos

os componentes em todas as fases também são iguais (Equação 2.4). No caso de líquidos, a fugacidade é comumente calculada a partir do coeficiente de atividade ( $\gamma$ ) e o critério para o equilíbrio pode ser equacionado da seguinte maneira:

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \quad \forall i = 1, 2, \dots, N \quad (2.12)$$

### 2.3.1. Cálculo de flash a T e P constantes

Para incluir razões mássicas no problema de equilíbrio de fases, parte-se da abstração de um tambor de flash, ou seja, um equipamento que consegue separar correntes bifásicas, exemplificado na Figura 2.6. Neste caso,  $F$  representa a vazão molar da alimentação e  $z_i$  representa as frações molares dos componentes presentes na corrente, enquanto  $x_i^I$  e  $x_i^{II}$  representam as frações molares dos componentes nas correntes líquidas I e II, respectivamente (TAVARES *et al.*, 2023).

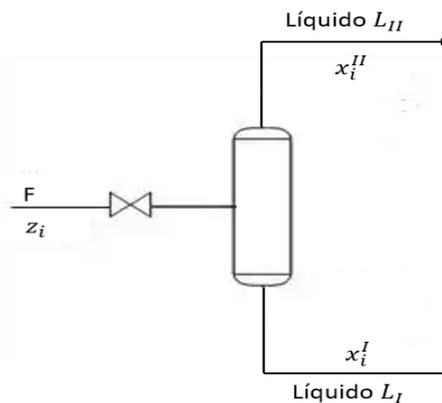


Figura 2.6 - Ilustração de um vaso de flash com duas fases líquidas ( $L_I$  e  $L_{II}$ ) em equilíbrio.

Considerando  $L_I$  e  $L_{II}$  as vazões molares das correntes líquidas I e II, respectivamente, e assumindo que essa unidade opera em estado estacionário, pode-se chegar a uma equação de balanço de massa por componente (Equação 2.13).

$$z_i F = x_i^{II} L_{II} + x_i^I L_I \quad (2.13)$$

Por conveniência, define-se uma nova variável  $\beta$ , que representa a proporção da fase líquida II em relação à vazão total:

$$\beta = \frac{L_{II}}{F} = \frac{L_{II}}{L_I + L_{II}} \quad (2.14)$$

Dessa maneira, o balanço para o componente  $i$  se torna:

$$z_i = x_i^{II} \beta + x_i^I (1 - \beta) \quad (2.15)$$

Assim, os valores de  $x_i^I$  e de  $x_i^{II}$  podem ser escritos em função de  $\beta$  e de  $z_i$ :

$$x_i^I = \frac{z_i}{\beta(K_i - 1) + 1} \quad (2.16)$$

$$x_i^{II} = \frac{K_i z_i}{\beta(K_i - 1) + 1} \quad (2.17)$$

em que  $K_i$  é definido como a fração molar do componente  $i$  na fase líquida II dividida pela fração molar desse componente na fase líquida I, dado pela condição de equilíbrio.

Da subtração das somas das frações molares nas duas fases, tem-se:

$$\sum_i x_i^I - \sum_i x_i^{II} = 0 \quad (2.18)$$

Substituindo os valores de  $x_i^I$  e de  $x_i^{II}$  pelas expressões das Equações 2.16 e 2.17, respectivamente, chega-se à Equação 2.19, conhecida como a equação do cálculo de flash ou Equação Rachford-Rice:

$$\sum_i \frac{z_i(K_i - 1)}{\beta(K_i - 1) + 1} = 0 \quad (2.19)$$

## 2.4. Critério de estabilidade das fases

Como visto na Seção 2.1, o critério da isofugacidade é necessário para o equilíbrio, mas o critério necessário e suficiente tanto para o equilíbrio quanto para a estabilidade se encontra na minimização da energia livre de Gibbs, que tem sido mais utilizado nos cálculos de ELL.

A grande não-linearidade do problema e grande dependência da condição inicial nos algoritmos de minimização exige maior esforço computacional para a resolução do problema, pois há a possibilidade de se encontrar um mínimo local, em vez de um mínimo global, o que levaria a uma conclusão incorreta sobre a solução que representa o sistema experimental. Por este motivo, a minimização da energia livre de Gibbs vem sendo utilizada seguida de um critério de estabilidade chamado de distância do plano tangente (Tangent Plane Distance – TPD). Segundo BAKER *et al.* (1982), a distância do plano tangente para uma mistura de  $n$  componentes a uma temperatura  $T$  e pressão  $P$  é dada por:

$$TPD(x) = \sum_{i=1}^n x_i [\ln x_i \gamma_i(x) - \ln z_i \gamma_i^*(z)] \quad (2.20)$$

em que  $\gamma_i$  e  $\gamma_i^*$  são os coeficientes de atividades dos componentes nas fases testada e estimada, respectivamente.  $x_i$  e  $z_i$  representam as composições das fases testadas e estimadas.

Uma fase é estável se  $TPD(x) > 0$ , logo a função da Equação 2.20 deve ser minimizada em relação a todas as possíveis composições. Isso pode ser formulado como um problema de otimização global, descrito como:

$$\begin{aligned} & \min TPD(x) \\ & \text{sujeito a: } 1 - \sum_{i=1}^n x_i = 0 \\ & \text{com } 0 \leq x_i \leq 1 \text{ e } i = 1, 2 \dots n \end{aligned} \quad (2.21)$$

Segundo MICHELSEN (1982), esse critério pode ser aplicado em qualquer sistema com mais de uma fase e requer que o hiperplano tangente à composição que representa a estabilidade de pelo menos uma fase não intercepte a superfície formada a partir da energia livre de Gibbs. Quando múltiplas fases coexistem em equilíbrio, um plano tangente comum às composições dessas fases obrigatoriamente existirá, satisfazendo essa condição. A tangente formada a partir do mínimo global é a única que atende perfeitamente ao TPD.

## 2.5. Algoritmos de otimização

Para resolver problemas de máximo ou mínimo global, são utilizados métodos de otimização. A otimização tem como objetivo encontrar a melhor solução possível para um determinado problema, seja minimizando ou maximizando funções objetivo que podem estar sujeitas a restrições devido a variação de suas variáveis de decisão (SANTIAGO, 2018).

YANG (2010) ressalta que a classificação dos algoritmos de otimização leva em consideração diversas características do problema, tais como a quantidade de funções objetivo e de restrições, a forma das funções, a incerteza nos valores e o custo computacional demandado pela solução.

Há muitos métodos de otimização, que devem ser usados de acordo com as características do problema a ser resolvido. Para os problemas lineares, são utilizados métodos de Programação Linear (LP), sendo um dos mais utilizados o Método Gráfico, que tem como deficiência ser limitado a problemas de pequenas dimensões. Porém problemas de engenharia na maioria das vezes lidam com funções objetivo e restrições não-lineares. Nesses casos, não é possível utilizar métodos de LP e, então, métodos de Programação Não-Linear (NLP) são aplicados. Dentre os algoritmos de NLP mais utilizados, pode-se citar o Método de Substituição e o Método dos Multiplicadores de Lagrange.

O processo de solução dos algoritmos clássicos de LP consiste na avaliação de todas as possíveis soluções para o problema. Assim, é garantida a obtenção da melhor solução possível, também chamada de ótimo global. Porém, o custo computacional da avaliação de todo o espaço de busca muitas vezes é injustificado, ou até mesmo inviável. Nesses casos, utiliza-se técnicas heurísticas (KAGAN, 2017).

De acordo com KAGAN (2017), as técnicas heurísticas são aquelas que, baseadas em informações sobre o problema, permitem a melhoria da eficiência de um processo de busca. A aplicação dessas técnicas torna possível a diminuição do custo computacional, mas sem perder completamente a precisão do método. Como as técnicas heurísticas diminuem o espaço de busca, não é possível garantir que a solução encontrada será a ótima global, mas, quando essas técnicas são utilizadas, o que acontece é uma troca da solução ótima global por uma solução satisfatória que consegue ser obtida em um intervalo de tempo aceitável.

Os métodos de LP e NLP são considerados algoritmos determinísticos, enquanto as heurísticas são definidas como algoritmos estocásticos, pois fazem uso de um grau de

aleatoriedade e não conseguem necessariamente obter a solução ótima global (SANTIAGO, 2018).

Um bom algoritmo de otimização deve ter as seguintes características:

- Exatidão: o algoritmo deve ter a capacidade de identificar a solução com acurácia;
- Eficiência: o algoritmo não pode requerer muito tempo e memória computacional;
- Robustez: o algoritmo deve ter a capacidade de resolver uma ampla gama de problemas;

### 2.5.1. Método Nelder-Mead

O método Nelder-Mead, também chamado de simplex ou poliedros flexíveis, é um método de busca direta que não precisa de derivadas, pois faz uso apenas dos valores de custo da função objetivo. Esse método se fundamenta na comparação dos valores da função objetivo nos vértices de uma figura geométrica, a qual é atualizada a cada passo do algoritmo. A cada iteração, o algoritmo tem como objetivo remover o pior valor da função objetivo por um ponto com valor melhor, que pode ser obtido por meio da reflexão, expansão ou contração do elemento. Então o pior elemento é substituído pelo centroide dos vértices remanescentes. Caso não seja encontrado um ponto melhor dessa forma, o melhor ponto dentre todos é mantido e todos os outros são aproximados deste (NELDER & MEAD, 1965).

Este método é bastante popular e tem como uma de suas principais características a não realização de grandes variações na busca pelo ponto ótimo, isso garante que problemas com muitas variáveis ou muito complexos possam ser otimizados, o que explica sua grande popularidade em problemas de termodinâmica (MEZZOMO, 2014).

## 2.6. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A técnica de DSC é definida pela Confederação Internacional para Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) como uma técnica na qual o fluxo de calor para (ou a partir de) uma amostra é medido em relação ao tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra é programada em uma atmosfera controlada. Os valores do fluxo de calor são calculados por meio da diferença de fluxo de calor entre um recipiente contendo a amostra e um recipiente de referência. Quando há uma variação do fluxo de calor em relação à linha-base do experimento, trata-se de um evento térmico, que pode

ser observado no gráfico de fluxo de calor por tempo do experimento (chamado de termograma). Esse evento pode ter sua entalpia obtida através do cálculo da área sob o gráfico, como ilustrado na Figura 2.7 (AUROUX, 2013).

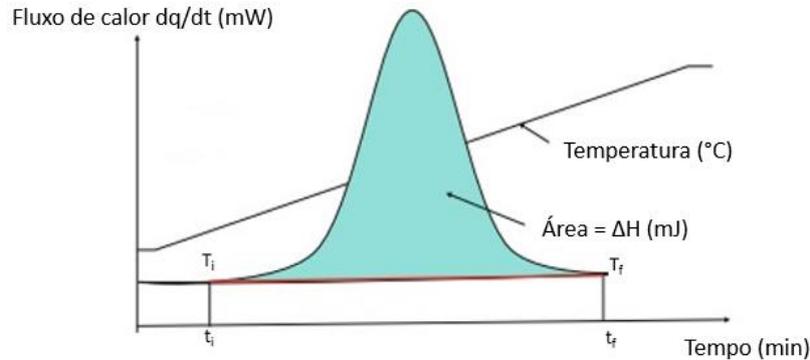


Figura 2.7 - Exemplo de um termograma obtido através da técnica de DSC (Adaptado de AUROUX, 2013).

A DSC pode fornecer informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos de absorção e liberação de calor, além de mudanças na capacidade calorífica. Essa técnica pode proporcionar diversas informações sobre caracterização e medidas específicas, como pureza, estabilidade térmica, cinética de reação e pontos de fusão e de ebulição (AUROUX, 2013).

Na técnica de DSC, o fluxo de calor para uma determinada amostra (incluindo o recipiente onde está inserida) a uma temperatura  $T_s$  é equivalente a:

$$\frac{dq_s}{dt} = -\frac{dh}{dt} + \frac{C_s dT_s}{dt} \quad (2.22)$$

em que  $\frac{dh}{dt}$  é a energia liberada ou absorvida pela amostra devido ao evento térmico e  $C_s$  é a capacidade calorífica da amostra, incluindo o recipiente.

Para eliminar a influência da capacidade calorífica do recipiente, é utilizada uma célula de referência, com um recipiente feito do mesmo material do recipiente onde está a amostra. A diferença do fluxo de calor entre as duas células é dada por:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{dq_s}{dt} - \frac{dq_r}{dt} = -\frac{dh}{dt} + \frac{C_s dT_s}{dt} - \frac{C_r dT_r}{dt} \quad (2.23)$$

em que  $C_r$  é a capacidade calorífica do recipiente de referência e  $T_r$  é a temperatura da referência.

A Figura 2.8 mostra uma representação esquemática do forno do DSC, com a célula da amostra e a célula de referência:

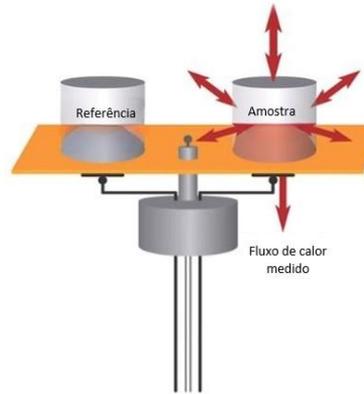


Figura 2.8 - Representação esquemática do forno do DSC (AUROUX, 2013).

O fluxo de calor  $\frac{dq_s}{dt}$  é trocado com o bloco termostático a uma temperatura  $T_r$  através de uma resistência térmica  $R$ , de acordo com a seguinte equação:

$$\frac{dq_s}{dt} = \frac{(T_r - T_s)}{R} \quad (2.24)$$

Ou, derivando essa relação:

$$\frac{Rd^2q}{dt^2} = \frac{dT_r}{dt} - \frac{dT_s}{dt} \quad (2.25)$$

Combinando as Equações 2.23 e 2.25, chega-se na equação característica da medição calorimétrica:

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{dq}{dt} + \frac{(C_s - C_r)dT_p}{dt} - \frac{RC_s d^2q}{dt^2} \quad (2.26)$$

em que  $T_p$  é a temperatura do bloco termostático. O último termo,  $\frac{RC_s d^2q}{dt^2}$ , conhecido como atraso térmico, afeta a medição e depende principalmente da resistência térmica e do tempo de resposta do DSC. Para períodos longos de tempo, o atraso térmico é desprezível.

Esta técnica pode ser utilizada para a medição de diversas propriedades físico-químicas, como  $C_p$ . Se  $\frac{dh}{dt}$  é nulo (ou seja, não há evento térmico durante o programa de temperatura) e o atraso térmico é desprezível, é possível calcular a capacidade calorífica da amostra através da Equação 2.25 (AUROUX, 2013).

### 2.6.1. ELL utilizando DSC

Outra possível aplicação para a técnica de DSC é a sua utilização como método para aquisição de informações de equilíbrio líquido-líquido. Tal método se baseia na diferença de entalpia que ocorre quando uma mistura binária líquida se separa em duas fases. Como a entalpia do sistema homogêneo é diferente da entalpia da mistura bifásica, o salto de entalpia de mistura ou separação de fases, em teoria, pode ser detectado por sistemas calorimétricos, como a DSC. Entretanto, tal método não é utilizado devido à baixa energia da transição líquido-líquido, o que dificulta a identificação da transição de fase utilizando DSC (ARNAUTS, 1994).

### 3. Modelos de predição de propriedades

Este capítulo será dedicado a apresentar os modelos matemáticos desenvolvidos na engenharia que tem como objetivo prever certas propriedades, com ênfase nas equações de estado e nos modelos de propriedades em excesso - principalmente o NRTL.

Na engenharia, há diversos modelos matemáticos que foram desenvolvidos com a finalidade de prever propriedades termodinâmicas de fluidos, já que os processos realizados na indústria química muitas vezes se propõem a modificar as suas características. Para isso, é essencial que se tenha conhecimento sobre suas propriedades antes e depois do processo, motivo pelo qual são demandados na indústria modelos acurados de para a predição de propriedades (BENDER, 2012).

Tais propriedades são conhecidas como variáveis de estado ou propriedades de estados (as quais incluem principalmente pressão, volume e temperatura). Uma de suas características mais importantes, e que está diretamente relacionada ao nome pelo qual são chamadas, é que essas propriedades não dependem do histórico da substância. Por exemplo, se uma certa quantidade de gás é comprimida e depois expandida, na mesma proporção, mantendo a temperatura constante, a pressão final será igual à pressão inicial (TAVARES *et al.*, 2023).

Os modelos matemáticos que buscam relacionar essas propriedades termodinâmicas são popularmente conhecidos como equações de estado. Elas conseguem, em geral, prever com um bom nível de exatidão as propriedades de substâncias puras e misturas na fase gasosa. Para soluções líquidas, especialmente àquelas que apresentam um desvio considerável em relação à hipótese de solução ideal, também são utilizados modelos baseados nas propriedades em excesso para tentar melhorar as predições (BENDER, 2012).

#### 3.1. Equações de estado

As primeiras equações de estado que surgiram para modelar a relação entre as propriedades de estado foram do tipo virial, mostrando que, em baixas pressões, a temperatura tem uma relação linear com o produto da pressão com o volume, como é sabido a partir da termodinâmica clássica, na relação chamada de equação de gás ideal. No entanto, ainda havia a necessidade de uma equação de estado mais abrangente, que

puddesse descrever o comportamento PVT de fluidos em grandes intervalos de temperatura e pressão, podendo ser utilizadas para gases, vapores e líquidos. Tendo essa necessidade em vista, posteriormente houve o desenvolvimento das equações de estado cúbicas (BENDER, 2012).

### 3.1.1. Equações cúbicas

As equações cúbicas são as equações mais simples capazes de descrever comportamentos de líquidos e vapores com apenas um único conjunto de parâmetros. Essas equações se tornaram populares por conseguir unir generalidade (conseguem ser utilizadas em uma ampla gama de fluidos) e simplicidade (não têm dificuldade analítica ou numérica para sua utilização) (TAVARES *et al.*, 2023).

A primeira equação de estado cúbica com capacidade de prever a presença de fase líquida e vapor ao mesmo tempo foi proposta por J. D. van der Waals (1873). Tal equação é escrita da seguinte forma:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (3.1)$$

onde  $v$  é o volume molar do sistema,  $P$  sua pressão,  $T$  é a temperatura e  $R$  a constante universal dos gases. O parâmetro  $a$  mede as forças atrativas entre as moléculas e o termo  $b$  faz referência à força de repulsão entre as moléculas. Van der Waals também propôs o primeiro método bem-sucedido para generalizar uma equação de estado para misturas a partir de um componente puro, que ficou conhecido como regra clássica de misturas. Os termos  $a$  e  $b$  são parâmetros da mistura, dados por:

$$a = \sum_i \sum_j z_i z_j (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (3.2)$$

e

$$b = \sum_j z_j b_j \quad (3.3)$$

com os somatórios passando por todos os componentes presentes na mistura, sendo  $a_i$  e  $b_i$  os parâmetros dos componentes puros  $i$  e  $z_i$  as frações molares dos componentes no sistema. O parâmetro  $k_{ij}$  representa um parâmetro de interação binária entre os

componentes  $i$  e  $j$ . Numa mistura, este deve ser determinado para cada par de componentes presentes, através da utilização de dados experimentais de equilíbrio do sistema binário correspondente. Esse parâmetro tem como objetivo corrigir os desvios da idealidade apresentados por cada par de componentes da mistura, de forma a se obter um melhor ajuste da equação aos dados experimentais.

VAN KONYNENBURG & SCOTT (1980) demonstraram que a equação de van der Waals consegue prever qualitativamente o equilíbrio de fases em misturas binárias, porém tem pouca precisão quantitativa para cálculos de equilíbrio líquido-vapor. Por esse motivo, diversos trabalhos foram desenvolvidos buscando melhorar a predição desta equação para as propriedades PVT. Dentre esses, os mais utilizados e conhecidos são o modelo de Redlich-Kwong (1949) modificado por Soave, criando o modelo de Soave-Redlich-Kwong, ou SRK (1972) e o modelo de Peng-Robinson (1976).

A equação SRK foi desenvolvida por SOAVE (1972) como um aprimoramento da equação de estado de Redlich-Kwong (REDLICH & KWONG, 1949). Desde o seu desenvolvimento, na década de 1970, esta equação se estabeleceu entre as equações de estado mais utilizadas em modelagem termodinâmica no meio acadêmico e industrial. A equação SRK tem a seguinte forma:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b)} \quad (3.4)$$

onde o termo  $a$  passa a ser função da temperatura do sistema.

A equação de estado Peng-Robinson foi apresentada como um aprimoramento da equação SRK, sendo, por isso, mais recente (PENG & ROBINSON, 1976). Sua forma pode ser vista a seguir:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (3.5)$$

### 3.2. Modelos de propriedades em excesso

Como consequência das limitações das equações de estado desenvolvidas quando aplicadas à determinação de propriedades de misturas líquidas, houve a necessidade de

desenvolvimento de novos modelos para prever com maior exatidão as propriedades dessas misturas. Nesse contexto, surgem diversos modelos baseados na diferença entre o comportamento da solução real em comparação ao comportamento de uma solução ideal ou de referência, chamados de modelos de propriedades em excesso, cujo mais comum é o modelo de energia livre de Gibbs em excesso, baseado nos conceitos de fugacidade e coeficiente de atividade.

### 3.2.1. Fugacidade e coeficiente de atividade

Diferente dos gases, que possuem um estado claro de referência (modelo de gás ideal), as soluções líquidas não têm um estado fixo e claro de referência. Duas abordagens são comumente usadas para esse estado de referência: a lei de Henry e a regra de Lewis-Randall. Ambas as propostas utilizam o conceito de fugacidade, que pode ser definida como a capacidade que uma certa molécula tem para sair de uma fase e se particionar em outra (TAVARES *et al.*, 2023).

Pela regra de Lewis-Randall, a fugacidade do componente  $i$  na mistura ( $\hat{f}_i$ ) se aproxima da fugacidade do componente puro ( $f_i^0$ ), ponderado pela sua fração molar ( $x_i$ ). Essa regra é válida quando o componente  $i$  corresponde quase a totalidade da mistura, ou seja, quando sua fração molar tende a 1, como mostrado na Equação 3.6:

$$\hat{f}_i = \hat{f}_i^{ideal} = x_i f_i^0 \quad \text{para } x_i \rightarrow 1 \quad (3.6)$$

sendo essa equação válida para toda a faixa de frações molares quando a mistura é ideal.

A lei de Henry é uma expressão matemática empírica que enuncia que, quando a fração molar do componente  $i$  tende a zero, ou seja, quando  $i$  se aproxima da diluição infinita na solução, a fugacidade dessa espécie na mistura é uma função linear da fração molar, como pode ser visto na Equação 3.7:

$$\hat{f}_i = x_i H_i \quad \text{para } x_i \rightarrow 0 \quad (3.7)$$

em que  $H_i$  representa a constante de Henry para um determinado componente  $i$  na solução em questão.

Assim como a Regra de Lewis-Randall pode ser justificada a partir da termodinâmica estatística para a hipótese de misturas ideais, a lei de Henry pode ser justificada para a hipótese de solução diluída ideal. Nessa hipótese, assume-se que cada molécula de soluto interage efetivamente apenas com outras moléculas de solvente em uma mistura binária, devido à concentração muito baixa de soluto (TAVARES *et al.*, 2023).

Da definição de fugacidade, é possível extrair outra grandeza útil na descrição de misturas líquidas: a atividade. Tal grandeza é calculada como uma razão entre a fugacidade da mistura real e a fugacidade de um estado de referência, como exibido na Equação 3.8:

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i^{real}}{f_i^{ref}} \quad (3.8)$$

A referência associada à definição de atividade é feita caso a caso. Algumas das mais comuns são “líquido puro na mesma pressão” e “soluto seguindo um comportamento limite de solução diluída ideal”.

Do conceito de atividade, surge também o coeficiente de atividade ( $\gamma_i$ ), um fator de desvio da idealidade que pode ser definido como a razão entre a atividade no caso geral e a atividade nos casos-limite (mistura ideal ou solução diluída ideal). Nos dois casos-limite apresentados, a atividade é igual a fração molar de  $i$  na solução ( $x_i$ ), de modo que a definição do coeficiente de atividade se dá pela Equação 3.9:

$$\gamma_i = \frac{\hat{a}_i}{x_i} \quad (3.9)$$

### 3.2.2. Modelos de energia de Gibbs em excesso

Uma classe inteiramente diferente para modelos de predição de propriedades de misturas são os modelos de energia de Gibbs em excesso. Enquanto as equações de estado relacionam propriedades PVT e são obtidas as propriedades em função do modelo de gás ideal, os modelos de energia de Gibbs em excesso partem do modelo de solução ideal. Esses modelos são utilizados principalmente para soluções líquidas, para as quais as

equações de estado têm um desvio muito grande na tentativa de prever as propriedades (TAVARES *et al.*, 2023).

Colocando a Equação 3.9 na forma extensiva, tem-se:

$$G^E = n\bar{G}^E = \sum_i^c N_i RT \ln(\gamma_i) \quad (3.10)$$

onde  $n$  é o número de mols totais e  $N_i$  o número de mols do componente  $i$ . A partir disso, é possível observar que o coeficiente de atividade de um componente  $i$  pode ser obtido através de uma expressão para a energia de Gibbs em excesso da mistura, da seguinte forma:

$$\ln \gamma_i = \frac{\bar{G}_i^E}{RT} = \left[ \frac{\partial(n\bar{G}^E/RT)}{\partial N_i} \right]_{T,P,N_{j \neq i}} \quad (3.11)$$

Ao longo dos anos, diversos modelos tem sido propostos para a energia livre de Gibbs em excesso. Tais modelos são, em geral, empíricos ou semi-empíricos, sendo raros os modelos com base inteiramente teórica. Por isso, a maioria das equações precisam de dados de equilíbrio experimentais para o ajuste dos parâmetros. A superioridade de um modelo em relação ao outro nem sempre é muito clara, mas é desejável que um modelo de energia de Gibbs em excesso:

- Apresente um número mínimo de parâmetros;
- Exija poucos dados experimentais para o ajuste dos parâmetros;
- Seja extensível para misturas multicomponentes;
- Descreva de forma adequada o comportamento das misturas na região miscível e parcialmente miscível, podendo ser útil para cálculos de equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor (BUENO, 1990).

O modelo de Margules é a forma mais simples para representar a energia de Gibbs em excesso de uma mistura binária. Tal modelo tem 1 parâmetro ( $A$ ) e pode ser representado por:

$$\frac{\bar{G}^E}{RT} = Ax_1x_2 \quad (3.12)$$

Há também formas com 2 ou mais parâmetros, derivadas da expansão de Redlich-Kister, que são utilizadas para misturas mais complexas:

$$\frac{\bar{G}^E}{RT} = x_1x_2(A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 \dots) \quad (3.13)$$

em que A, B e C são os parâmetros desse modelo.

No entanto, após a formulação desses modelos, houve diversos desenvolvimentos na termodinâmica molecular do comportamento de soluções líquidas, cujos principais foram baseados no conceito de composição local. Esse conceito foi introduzido por G. M. Wilson em 1964 com a publicação de um modelo para descrever o comportamento de soluções conhecido como equação de Wilson, aplicando energia de Gibbs em excesso a misturas binárias, dado por:

$$\frac{\bar{G}^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) \quad (3.14)$$

onde  $\Lambda_{ij}$  é um parâmetro que deve apresentar um valor positivo.

Segundo Wilson, no interior de uma solução líquida, composições locais, diferentes da composição global da mistura, são responsáveis pelas orientações moleculares de curto alcance e não-aleatórias que resultam de diferenças no tamanho molecular e das forças intermoleculares (SMITH *et al.*, 2007).

O sucesso desse conceito e da equação de Wilson na correlação de dados na fase líquida promoveu o desenvolvimento de outros modelos também baseados em composição local para a descrição de soluções líquidas não-ideais, dentre os quais se destacam o UNIQUAC (*universal quase-chemical theory*, em português: teoria universal quase-química) e principalmente o NRTL (*non-random two liquids*, em português: dois líquidos não-aleatórios) (SMITH *et al.*, 2007).

#### 3.2.2.1. Modelo NRTL para uma mistura binária

O modelo NRTL foi introduzido por Renon e Prausnitz em 1968, tendo como base o conceito já apresentado de composição local combinado com a teoria dos dois fluidos de Scott. Nessa teoria, assume-se que na mistura binária existem dois tipos diferentes de células: uma com a molécula 1 no centro e outra com a molécula 2 no centro, como indicado na Figura 3.1. Os componentes ao redor da molécula central correspondem ao

ambiente médio existente na vizinhança de cada tipo de molécula que está na solução (GALDINO, 2021).

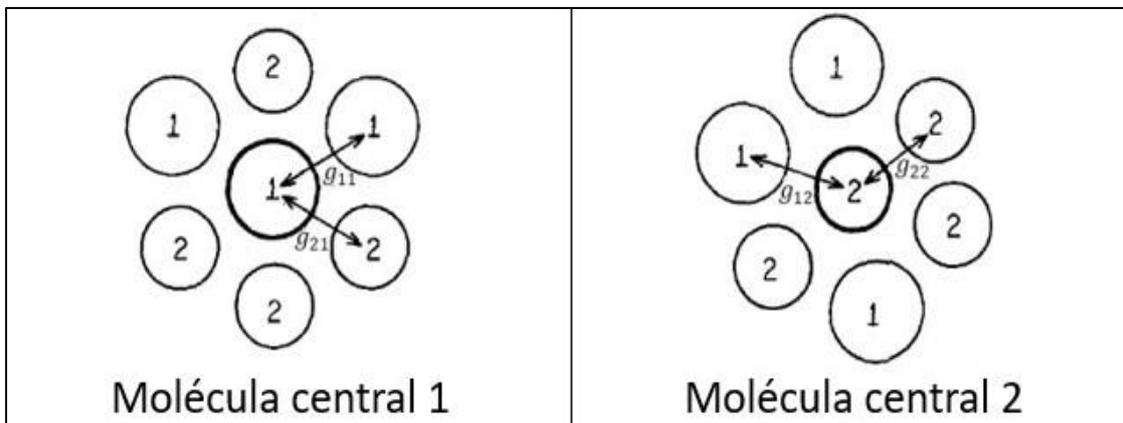


Figura 3.1 - Representação de uma célula com a molécula 1 no centro e de uma célula com a molécula 2 no centro (Adaptado de RENON & PRAUSNITZ, 1968).

Assim, torna-se evidente que a distribuição dos componentes na solução não é completamente aleatória, sendo dependente dos compostos que constituem a mistura.

A equação na qual o modelo NRTL se fundamenta, supondo o componente 1 como molécula central é dada pela Equação 3.15:

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}g_{21}}{RT}\right)}}{x_1 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}g_{11}}{RT}\right)}} \quad (3.15)$$

em que  $x_{21}$  é a fração molar da molécula 2 na vizinhança da molécula 1,  $x_{11}$  é a fração molar da molécula 1 na vizinhança da molécula 1,  $x_2$  é a fração molar da molécula 2 na mistura,  $x_1$  é a fração molar da molécula 1 na mistura,  $\alpha_{12}$  é uma constante característica de não-aleatoriedade da mistura (chamado também de fator de não-randomicidade),  $g_{21}$  é a energia de Gibbs em excesso resultante da interação entre as moléculas 1 e 2 e  $g_{11}$  é a energia de Gibbs em excesso resultante da interação entre as moléculas 1.

De forma análoga, para o componente 2 como molécula central, a equação fica:

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}g_{12}}{RT}\right)}}{x_2 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}g_{22}}{RT}\right)}} \quad (3.16)$$

Utilizando a teoria de dois fluidos de Scott e considerando os fluidos centrais como independentes, tem-se as seguintes relações entre as frações molares locais:

$$x_{21} + x_{11} = 1 \text{ (Molécula central 1)} \quad (3.17)$$

$$x_{22} + x_{12} = 1 \text{ (Molécula central 2)} \quad (3.18)$$

Para a molécula central 1:

$$x_{11} = 1 - x_{21} \quad (3.19)$$

Substituindo na Equação 3.35:

$$\frac{x_{21}}{1 - x_{21}} = \frac{x_2 e^{\left(\frac{-\alpha_{12} g_{21}}{RT}\right)}}{x_1 e^{\left(\frac{-\alpha_{12} g_{11}}{RT}\right)}} \quad (3.20)$$

Fazendo manipulações algébricas, chega-se na equação:

$$x_{21} = \frac{x_2 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}(g_{21}-g_{11})}{RT}\right)}}{x_1 + x_2 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}(g_{21}-g_{11})}{RT}\right)}} \quad (3.21)$$

Analogamente, para a molécula central 2:

$$x_{12} = \frac{x_1 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}(g_{12}-g_{22})}{RT}\right)}}{x_1 + x_2 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}(g_{12}-g_{22})}{RT}\right)}} \quad (3.22)$$

Para células contendo moléculas do tipo 1 no centro, a energia de Gibbs em excesso será a soma de todas as energias de Gibbs em excesso provenientes das interações binárias entre a molécula central e as moléculas na sua vizinhança, ponderadas pelas

respectivas frações molares (GALDINO, 2021). Por isso, a energia de Gibbs em excesso pode ser escrita como:

$$g^{(1)} = x_{11}g_{11} + x_{21}g_{21} \quad (3.23)$$

em que  $g^{(1)}$  é a energia de Gibbs em excesso para uma célula com uma molécula central do tipo 1.

De forma similar, para uma célula contendo moléculas do tipo 2 no centro, tem-se:

$$g^{(2)} = x_{12}g_{12} + x_{22}g_{22} \quad (3.24)$$

Para uma solução binária, contendo moléculas do tipo 1 e do tipo 2 no centro, a energia de Gibbs em excesso será a soma das duas variações de energia de Gibbs em excesso:

$$\bar{G}^E = x_1(g^{(1)} - g_{puro}^{(1)}) + x_2(g^{(2)} - g_{puro}^{(2)}) \quad (3.25)$$

onde  $g_{puro}^{(1)}$  é a energia de Gibbs em excesso para uma célula com uma molécula central 1 em um meio líquido composto apenas por moléculas tipo 1 ( $x_{11} = 1$ ) e  $g_{puro}^{(2)}$  é a energia de Gibbs em excesso para uma célula com uma molécula central 2 em um meio líquido composto apenas por moléculas tipo 2 ( $x_{22} = 1$ ).

Aliando a Equação 3.25 com as Equações 3.23 e 3.24, tem-se:

$$\bar{G}^E = x_1(x_{11}g_{11} + x_{21}g_{21} - g_{puro}^{(1)}) + x_2(x_{12}g_{12} + x_{22}g_{22} - g_{puro}^{(2)}) \quad (3.26)$$

Considerando que:

$$g_{puro}^{(1)} = g_{11} \quad (3.27)$$

$$g_{puro}^{(2)} = g_{22} \quad (3.28)$$

Então temos:

$$\bar{G}^E = x_1(x_{11}g_{11} + x_{21}g_{21} - g_{11}) + x_2(x_{12}g_{12} + x_{22}g_{22} - g_{22}) \quad (3.29)$$

Resgatando as Equações 3.21 e 3.22, chega-se à Equação NRTL, mostrada na Equação 3.30:

$$\bar{G}^E = \frac{x_1 x_2 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}(g_{21}-g_{11})}{RT}\right)} (g_{21} - g_{11})}{x_1 + x_2 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}(g_{21}-g_{11})}{RT}\right)}} + \frac{x_2 x_1 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}(g_{12}-g_{22})}{RT}\right)} (g_{12} - g_{22})}{x_2 + x_1 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}(g_{12}-g_{22})}{RT}\right)}} \quad (3.30)$$

Aplicando as derivadas, é possível chegar às expressões para os coeficientes de atividade ( $\gamma$ ) dos componentes presentes na solução:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left( \tau_{21} \frac{e^{(-2\alpha_{12}\tau_{21})}}{[x_1 + x_2 e^{-\alpha_{12}\tau_{21}}]^2} + \tau_{12} \frac{e^{(-\alpha_{12}\tau_{12})}}{[x_2 + x_1 e^{-\alpha_{12}\tau_{12}}]^2} \right) \quad (3.31)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left( \tau_{12} \frac{e^{(-2\alpha_{12}\tau_{12})}}{[x_2 + x_1 e^{-\alpha_{12}\tau_{12}}]^2} + \tau_{21} \frac{e^{(-\alpha_{12}\tau_{21})}}{[x_1 + x_2 e^{-\alpha_{12}\tau_{21}}]^2} \right) \quad (3.32)$$

em que:

$$\tau_{12} = \frac{(g_{12} - g_{22})}{RT} \quad (3.33)$$

$$\tau_{21} = \frac{(g_{21} - g_{11})}{RT} \quad (3.34)$$

$$g_{12} = g_{21} \quad (3.35)$$

sendo  $\tau_{12}$  e  $\tau_{21}$  os parâmetros de interação binária dependentes da temperatura, da seguinte forma:

$$\tau_{ij} = \frac{a_{ij}}{T} + b_{ij} + c_{ij}T + d_{ij} \ln T \quad (3.36)$$

em que  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$ ,  $c_{ij}$ ,  $d_{ij}$  são parâmetros determinados utilizando pontos experimentais (KLERK & SCHWARZ, 2023).

## 4. Estado da arte

Neste capítulo serão apresentados os trabalhos que obtiveram dados de equilíbrio líquido-líquido presentes na literatura, sendo abordados sistemas de alcano-álcool, alcano-glicol e alcano-álcool-água, e posteriormente será dada maior ênfase nos procedimentos das referências que utilizaram os sistemas etanol-dodecano e etanol-hexadecano.

### 4.1. Misturas alcano-álcool

KISER *et al.* (1961), utilizando aquecimento e resfriamento para verificação da temperatura de transição de fase a partir do método de ponto de nuvem, na faixa de 273.15 até 333.15 K, obtiveram resultados de ELL para as seguintes misturas binárias: metanol-2,2dimetilbutano, metanol-hexano, metanol-3metilheptano, metanol-2,3dimetilbutano, metanol-decano, metanol-metilciclohexano, metanol-pentano, metanol-2,2,4trimetilpentano, metanol-3metilpentano, metanol-heptano, metanol-octano, metanol-ciclopentano, metanol-ciclohexano, metanol-nonano, metanol-metilciclopentano, metanol-2,2,5trimetilhexano. Os autores buscaram modelar os dados experimentais a partir da equação de Hildebrand-Scott e obtiveram uma ótima correlação com os dados experimentais. Foi também observado que o parâmetro de solubilidade diminui a medida que a cadeia carbônica do hidrocarboneto aumenta, como predito por Hildebrand e Scott.

FRENCH *et al.* (1979), a partir de medições de capacidade calorífica, na faixa de 298.15 até 325.25 K, obtiveram resultados de ELL para a mistura binária etanol-hexadecano. Os autores buscaram modelar os dados experimentais a partir da integração da equação de Duhem, que se mostrou capaz de reproduzir as composições das fases coexistentes quando há a separação apenas se a energia de interação de Scatchard-Hildebrand puder assumir valores diferentes com a variação da temperatura.

HOLSCHER *et al.* (1986), utilizando o método visual de ponto de nuvem, na faixa de 270.15 até 360.15 K, obtiveram resultados de ELL para as seguintes misturas binárias: metanol-hexano, metanol-nonano, metanol-decano. Os autores buscaram modelar os dados experimentais a partir da equação de Simon com mínimos quadrados.

HIGASHIUCHI *et al.* (1987), utilizando célula de vidro de parede dupla com cromatografia gasosa, na faixa de 298.15 até 333.15 K, obtiveram resultados de ELL para as seguintes misturas binárias: metanol-heptano, metanol-octano, metanol-nonano, metanol-decano. Os autores buscaram modelar os dados a partir da equação de Wilson modificada e obtiveram uma boa correlação entre modelo e valores experimentais.

HAARHAUS & SCHNEIDER (1988), utilizando o método visual de ponto de nuvem, na faixa de 260.15 até 290.15 K, obtiveram resultados de ELL para as seguintes misturas binárias: metanol-butano, metanol-pentano. Foi visto que a fração molar crítica do metanol, que é praticamente independente da pressão, assume valores menores com a diminuição da cadeia do alcano devido aos diferentes tamanhos das moléculas, o que pode ser explicado pela teoria de Flory-Huggins. Os autores buscaram modelar os dados experimentais a partir de uma equação utilizando as temperaturas críticas dos componentes.

DAHLMANN & SCHNEIDER (1989), utilizando o método visual de ponto de nuvem, na faixa de 292.1 até 308.7 K, obtiveram resultados de ELL para as misturas binárias etanol-dodecano, etanol-tetradecano, etanol-hexadecano e etanol-2,2,4-trimetildecano. Foi observado que a temperatura e as frações molares críticas aumentam com o aumento da massa molar do n-alcane e diminuem com o aumento do número de grupos metil. Os autores buscaram modelar os dados experimentais a partir de uma equação utilizando as temperaturas críticas dos componentes, que apresentou uma boa correlação com os dados experimentais.

ORGE *et al.* (1997), utilizando índice de refração, densidade, viscosidade e velocidade do som, na faixa de 278.15 até 313.15 K, obtiveram resultados de ELL para as seguintes misturas binárias: metanol-pentano, metanol-hexano, metanol-heptano, metanol-octano. O método de contribuição de grupo UNIFAC-Dortmund foi aplicado para tentar prever ELL desses sistemas. Em concentrações de metanol muito altas e muito baixas, houve uma boa concordância com os dados experimentais. Mas quando a fração molar de metanol se aproximou de 0,5, o modelo mostrou uma grande discordância com os valores obtidos experimentalmente.

CASAS *et al.* (2002), utilizando índice de refração, densidade, viscosidade e velocidade do som com cromatografia gás-líquido, na faixa de 278.15 até 308.15 K, obtiveram resultados de ELL para as seguintes misturas binárias: metanol-nonano, metanol-decano, metanol-undecano, metanol-dodecano. Quando comparados com

valores presentes na literatura, os dados obtidos mostraram uma boa similaridade. Os autores buscaram modelar os dados experimentais a partir dos métodos de contribuição de grupo UNIFAC e suas modificações: UNIFAC-LLE, UNIFAC-Lyngby e UNIFAC-Dortmund. Dentre esses, apenas o método UNIFAC conseguiu modelar os dados de forma eficiente, com a curva binodal obtendo um formato semelhante com a que foi obtida experimentalmente. Os outros modelos divergiram dos dados experimentais, devido às fortes interações entre componentes polares da mistura, à escassez de dados experimentais para misturas heterogêneas com diferentes grupos funcionais.

PELETEIRO *et al.* (2004), a partir da medição das capacidades caloríficas, na faixa de 280.15 até 300.15 K, obtiveram resultados de ELL para as seguintes misturas binárias: etanol-tridecano, etanol-dodecano. Foi observado que a temperatura crítica da mistura etanol-dodecano é 10 K menor que a da mistura etanol-tridecano. Em um estudo anterior, foi demonstrado que nas curvas de ELL entre etanol e n-alcenos, a temperatura crítica aumenta aproximadamente 10 K para cada carbono adicionado na cadeia. Os dados são consistentes, mostrando que o procedimento experimental é confiável. Os autores buscaram modelar os dados experimentais a partir de uma equação utilizando a temperatura crítica de cada componente e obtiveram uma boa correlação com os dados experimentais.

MATSUDA & OCHI (2004), utilizando técnica de espalhamento de laser, na faixa de 280.15 até 360.15 K, obtiveram resultados de ELL para as seguintes misturas binárias: metanol-decano, etanol-tetradecano, etanol-hexadecano. Para a mistura metanol-decano, os dados apresentaram boa correlação com a literatura nos pontos ricos em metanol. Já nos pontos ricos em decano, houve um desvio considerável entre os dados do trabalho e os da literatura. Para o sistema etanol-tetradecano, a maior parte dos dados obtidos são consideravelmente diferente dos da literatura. Para o sistema etanol-hexadecano, há uma boa correlação entre os dados e a literatura acima de 315 K, abaixo dessa temperatura há sérios desvios. Os autores buscaram ajustar os dados experimentais a partir do modelo NRTL, que previu com exatidão o comportamento da curva binodal para as misturas metanol-decano e etanol-hexadecano. Para a mistura etanol-tetradecano, houve desvios consideráveis.

DIEKMANN *et al.* (2019), utilizando o método visual de ponto de nuvem, na faixa de 230.15 até 423.15 K, obtiveram resultados de ELL para as seguintes misturas binárias: etanol-nonano, etanol-decano, etanol-undecano, etanol-dodecano, etanol-

tridecano, etanol-tetradecano, etanol-pentadecano, etanol-hexadecano, etanol-heptadecano, etanol-octadecano, etanol-icosano, etanol-docosano, etanol-tetracosano. Através dos dados experimentais, foi possível observar que a temperatura crítica aumenta de maneira considerável com o aumento da cadeia do hidrocarboneto usado na mistura. Os autores buscaram modelar os dados experimentais a partir do modelo modificado de Flory-Huggins, que considera a influência de dipolos induzidos locais, e obtiveram uma boa correlação.

## 4.2. Misturas alceno-glicol

AL QATTAN *et al.* (1984), utilizando célula de vidro a temperatura constante, na faixa de 293 até 330.5 K, obtiveram resultados de ELL para a mistura binária Trietilenoglicol-heptano. Os autores buscaram ajustar os dados experimentais a partir do modelo UNIFAC, a partir do qual foi visto a acurácia dos parâmetros, pois houve uma correlação muito boa com os dados experimentais.

DERAWI *et al.* (2002), utilizando cromatografia gás-líquido, na faixa de 295.15 até 353.15 K, obtiveram resultados de ELL para as seguintes misturas binárias: MEG-hexano, MEG-heptano, Propilenoglicol-heptano e Dietilenoglicol-heptano. Os autores concluíram que os modelos NRTL e UNIQUAC geram uma ótima correlação dos dados experimentais, ao contrário do modelo UNIQUAC independente da temperatura, que tem sérios desvios dos resultados experimentais.

MOKBEL *et al.* (2016), utilizando titulação de Karl Fischer e cromatografia gasosa, na faixa de 283.15 até 333.15 K, obtiveram resultados de ELL para as seguintes misturas binárias de monoetilenoglicol (MEG): MEG-hexano, MEG-heptano, MEG-nonano. Todos os sistemas mostraram um aumento da solubilidade de MEG na fase orgânica e de hidrocarboneto na fase polar com o aumento da temperatura. Os autores modelaram os dados experimentais a partir da equação NRTL, obtendo uma boa correlação.

## 4.3. Misturas álcool-alceno-água

NEGAHBAN *et al.* (1986), utilizando célula de equilíbrio acoplada a cromatografia a gás com detector de condutividade térmica, a 298.15 K, obtiveram resultados de ELL para a mistura ternária decano-2-butiloxietanol-água. O modelo

UNIQUAC conseguiu prever os dados experimentais de forma extremamente acurada, com erros menores que 1% para esse sistema

BRANDANI *et al.* (1994), utilizando célula de equilíbrio acoplada a cromatografia a gás com detector de condutividade térmica, na faixa de 298.15 até 308.15 K, obtiveram resultados de ELL para a mistura ternária decano-2-butiloxietanol-água. Foi verificado que o efeito da temperatura é muito importante para o comportamento do equilíbrio de fases, visto que os valores obtidos foram substancialmente diferentes para cada temperatura. Os autores buscaram ajustar os dados experimentais a partir dos modelos UNIQUAC e NRTL com parâmetros linearmente dependentes da temperatura e observaram uma boa correlação.

HU *et al.* (1999), utilizando célula de equilíbrio acoplada a cromatografia a gás com detector de condutividade térmica, na faixa de 273.15 até 313.15 K, obtiveram resultados de ELL para a mistura ternária dodecano-2-2-n-exiloxietanol-água. Foi verificado a partir dos dados experimentais que o aumento da temperatura faz com que o pico do diagrama de fases se incline para menores valores de água e maiores valores de dodecano. Os autores tentaram ajustar os dados experimentais a partir do modelo UNIQUAC, mas não tiveram sucesso, pois aparentemente esse modelo não consegue prever a região de coexistência entre 3 fases líquidas.

LIU *et al.* (2002), utilizando célula de equilíbrio acoplada a cromatografia a gás com detector de condutividade térmica, na faixa de 288.15 até 308.15 K, obtiveram resultados de ELL para a mistura ternária hexano-metanol-água. Os resultados revelaram que a separação de misturas metanol-hexano pode facilmente ser obtida por meio da diluição com uma pequena quantidade de água em temperaturas próximas da temperatura ambiente. A influência da temperatura na solubilidade mútua é limitada e perde relevância com o aumento no teor de água no sistema. Os autores buscaram modelar os dados experimentais a partir da equação de Othmer-Tobias, que teve uma boa correlação com os valores obtidos, mostrando a confiabilidade dos dados obtidos experimentalmente.

LASICH *et al.* (2011), utilizando célula de equilíbrio acoplada a cromatografia a gás com detector de condutividade térmica, na faixa de 298.15 até 333.15 K, obtiveram resultados de ELL para as seguintes misturas ternárias: dodecano-metanol-água, dodecano-etanol-água, dodecano-propan-2-ol-água. A partir dos dados experimentais, foi visto que o aumento de álcool na composição global, o aumento do tamanho da cadeia carbônica do álcool e o aumento da temperatura aumentam a miscibilidade mútua da fase

aquosa e da fase oleosa. Os autores tentaram ajustar os dados experimentais a partir dos modelos NRTL e UNIQUAC, sendo o NRTL o mais eficiente em prever as linhas de amarração.

ISLAM & KABADI (2011), utilizando célula de equilíbrio com cromatografia a gás, a 298.15 K, obtiveram resultados de ELL para a mistura ternária hexano-butanol-água. Os autores buscaram ajustar os dados experimentais a partir dos modelos NRTL, GEM-RS, UNIQUAC e LSG. Chegou-se a conclusão de que modelos com dois parâmetros não conseguem representar bem os dados experimentais, necessita-se de um modelo com três parâmetros (NRTL, GEM-RS), que são os modelos universais para o sistema utilizado, pois esse modelo consegue correlacionar bem os dados para o par butanol-hexano, mesmo com a mudança no coeficiente de atividade. Além disso, esses modelos também conseguem prever de forma acurada equilíbrio de fases binário e representar equilíbrio ternário desde a região mais diluída até a mais concentrada.

SU & CHEN (2012), utilizando cromatografia A GÁS gasosa com detector de condutividade térmica, na faixa de 288.15 até 308.15 K, obtiveram resultados de ELL para a mistura ternária dodecano-1-(1-metil-2-propoxietoxi)-2-propanol-água. Os resultados mostraram que o álcool estudado geralmente fica na fase rica em óleo, não na fase rica em água. Os autores buscaram ajustar os dados experimentais a partir do modelo NRTL, que obteve uma boa correlação com os dados, com os parâmetros de interação binária sendo estimados para cada temperatura.

#### **4.4. Misturas etanol-dodecano e etanol-hexadecano**

Buscou-se também analisar mais cuidadosamente os trabalhos que foram feitos com os sistemas binários etanol-dodecano e etanol-hexadecano e de que forma seus dados foram obtidos:

FRENCH *et al.* (1979) e PELETEIRO *et al.* (2004): os dados foram determinados de forma indireta. Mediu-se a capacidade calorífica de mistura a uma mesma temperatura para várias concentrações das misturas etanol-hexadecano e etanol-dodecano, e a partir desses valores chegou-se nas frações molares do envelope de fases. Considerou-se que, quando há transição de fases, o  $C_p$  tende a infinito. A partir disso, houve a descoberta das frações molares onde acontece a separação das fases. Para os valores perto do ponto crítico, FRENCH *et al.* (1979) fixou a composição e fez mudanças graduais de

temperatura no sistema, até notar visualmente que houve a separação de fases, como no método sintético.

MATSUDA & OCHI (2004): os dados foram medidos através do método de ponto de nuvem, que foi detectado pela técnica de espalhamento de laser. Uma mistura etanol-hexadecano de concentração conhecida foi colocada em uma célula de equilíbrio. Com a diminuição da temperatura, ocorre o aparecimento de uma turbidez, que causa o espalhamento da luz e resulta numa variação de voltagem do sensor de luz, indicando que houve a separação de fases. Essa temperatura foi considerada como sendo a temperatura onde acontece a transição de fases com as frações molares utilizadas, representando um ponto no envelope de fases. Esse mesmo procedimento foi repetido para todas as composições utilizadas.

DAHLMANN *et al.* (1989) e DIEKMANN *et al.* (2019): os dados foram obtidos por meio do método sintético. Nesse método, composições conhecidas das misturas (etanol-dodecano e etanol-hexadecano) são colocadas na célula de pressão. Então a temperatura e a pressão são ajustadas de modo que o conteúdo da célula de pressão forme uma fase homogênea. Durante o experimento varia-se a temperatura até que se observe visualmente uma turbidez, marcando a formação de uma nova fase. Então a pressão e a temperatura nas quais a separação de fases começa definem um ponto do envelope de fase, com as respectivas frações molares.

## 5. Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados os materiais e os procedimentos utilizados para a determinação experimental dos pontos de transição líquido-líquido com a utilização da técnica de DSC. Além disso, também será apresentada a metodologia para a estimação de parâmetros e para a modelagem termodinâmica utilizando o modelo de energia de Gibbs em excesso NRTL.

### 5.1. Metodologia experimental

#### 5.1.1. Reagentes

Os reagentes utilizados, seus respectivos fabricantes, números de CAS, massas moleculares e graus de pureza são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Compostos químicos utilizados na metodologia experimental.

<b>Composto químico</b>	Etanol	Diclorometano	Hexadecano	Dodecano
<b>Fabricante</b>	Biograde	Isofar	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich
<b>CAS</b>	64-17-5	75-09-2	544-76-3	112-40-3
<b>Massa molecular (g/mol)</b>	46,07	84,93	226,44	170,33
<b>Grau de pureza (%)</b>	>99,9	>99,5	99	>99

#### 5.1.2. Aparato experimental

Os equipamentos utilizados na determinação experimental do ELL estão na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Equipamentos utilizados na metodologia experimental.

<b>Equipamento</b>	Balança analítica	Banho termostático	Calorímetro	Estufa de esterilização e secagem
<b>Fabricante</b>	Shimadzu	Huber	SETARAM	Nova Ética
<b>Modelo</b>	AUX-220	Ministat 230	μDSC 7 Evo	410/3ND

As misturas binárias foram feitas por meio da pesagem de seus componentes na balança analítica, com resolução de +/- 0,0001 g.

O calorímetro foi o equipamento onde foram feitas as análises, sendo mantido com atmosfera de nitrogênio a 1,8 bar durante todos os experimentos. Os termogramas foram obtidos no computador ligado ao calorímetro, a partir do software *Processing*, do próprio calorímetro.

Para essas análises, foi utilizado o micro-DSC (μDSC), um calorímetro extremamente sensível, capaz de detectar transições com energias muito baixas. A Tabela 5.3 mostra um comparativo do μDSC com o DSC tradicional.

Tabela 5.3 - Comparação do calorímetro DSC tradicional com o micro-DSC.

	<b>Sensibilidade</b>	<b>Volume de amostra requerido</b>	<b>Tempo de análise</b>	<b>Transição em que pode ser utilizado</b>
<b>DSC tradicional</b>	Sensibilidade baixa, detectando apenas transições com um alto salto energético	Volumes maiores, na ordem de grandeza de mililitros	Tempos menores, pela facilidade de detecção dos eventos térmicos	Mais energéticas, como sólido-líquido
<b>μDSC</b>	Sensibilidade alta, permitindo a detecção de transições pouco energéticas	Volumes menores, na ordem de microlitros	Tempos maiores, pelas mudanças lentas no sistema	Pouco energéticas, como líquido-líquido

O banho termostático foi utilizado a fim de manter a temperatura do sistema constante, utilizando etilenoglicol como fluido. A resolução do banho é de +/- 0,1 °C.

A Figura 5.1 mostra uma fotografia da unidade experimental.



Figura 5.1 - Unidade experimental. (1) calorímetro; (2) banho termostático; (3) linha de nitrogênio ligada ao calorímetro; (4) computador conectado ao calorímetro.

### 5.1.3. Procedimento experimental

As soluções das misturas etanol-dodecano e etanol-hexadecano foram preparadas por meio da pesagem na balança analítica (Figura 5.2).



Figura 5.2 - Balança analítica.

Primeiramente houve a pesagem dos alcanos e posteriormente do etanol, a fim de chegar nas frações molares desejadas. Em seguida, foram pesados 300 mg da solução a ser analisada em uma célula de mistura (Figura 5.3). Essa célula foi colocada no calorímetro na parte da amostra. Na parte de referência, foi colocada uma célula idêntica, mas vazia.

Para iniciar o experimento, foi utilizado o software *Data Acquisition* no computador conectado ao calorímetro. Nele, foram programados 2 tipos de experimento:

Para as misturas etanol-dodecano, os experimentos começaram com uma isoterma de 10 minutos a 25 °C seguido de um resfriamento a 0,1 °C/min até -15 °C.

Para as misturas etanol-hexadecano, os experimentos também se iniciaram com uma isoterma de 10 minutos a 25 °C. Depois foi feito um aquecimento a 1,0 °C/min até 60 °C. Em seguida, foi feita outra isoterma nessa mesma temperatura por 10 minutos, seguido de um resfriamento a 0,05 °C/min até 10 °C.



Figura 5.3 - Célula de mistura.

Depois da realização do experimento com uma solução, foi feita uma cuidadosa lavagem da célula de mistura da amostra com diclorometano, seguida de aquecimento por 10 minutos na estufa de esterilização e secagem (Figura 5.4) a 110 °C para garantir a total evaporação do solvente. E repetiu-se esse procedimento para todas as soluções analisadas. Todas as análises foram feitas em duplicata.



Figura 5.4 - Estufa de esterilização e secagem.

## 5.2. Modelagem termodinâmica e estimação de parâmetros

Para obtenção dos parâmetros de interação binária e a modelagem dos dados experimentais obtidos, foi utilizado o método NRTL para as duas misturas binárias (etanol-dodecano e etanol-hexadecano). Para isso, utilizou-se metodologia semelhante à de MATSUDA & OCHI (2004): fixou-se o parâmetro de não-aleatoriedade ( $\alpha_{ij}$ ) no valor de 0,4, pois em todas as estimações esse foi aproximadamente seu valor. Além disso, considerou-se que a dependência dos parâmetros de interação binária com a temperatura era da seguinte forma:

$$\tau_{ij} = \frac{a_{ij}}{T} + b_{ij} + c_{ij}T \quad (5.1)$$

Tendo a função objetivo sido definida como a soma dos quadrados dos desvios entre as composições da curva binodal calculadas e experimentais, utilizou-se o método NRTL para modelar os dados experimentais e estimar os parâmetros  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$  e  $c_{ij}$  por meio de rotina usando a linguagem de programação Python a partir dos dados modelados. A metodologia utilizada está descrita a seguir:

### 5.2.1. Estimação Preliminar

Primeiramente separou-se os dados em alguns grupos, usando como critério de escolha a proximidade das temperaturas de transição medidas. Para cada temperatura, entrou-se com os dados de composição ( $x$ ) e temperatura obtidos experimentalmente. A partir desses dados, foi determinado o coeficiente de atividade  $[\gamma(x)]$  de cada composição por meio do modelo NRTL. Tendo esses parâmetros a disposição, obteve-se um valor de  $y$  correspondente aproximadamente a composição que tem a mesma temperatura de transição, do outro lado da curva binodal, calculado por meio de interpolação ou extrapolação dos dados. A partir desses pontos, é calculado o seu coeficiente de atividade  $[\gamma(y)]$ .

Fazendo esse procedimento para todas as temperaturas do grupo, chega-se a Função objetivo 1, relativa somente a esse grupo, mostrada na Equação 5.2:

$$Função\ objetivo\ 1(grupo\ j) = \sum [x\gamma(x) - y\gamma(y)]^2 \quad (5.2)$$

Essa Equação é minimizada por meio do método Nelder-Mead, e a partir dessa minimização obtém-se os valores de  $\tau_{01}$  e  $\tau_{10}$  para cada grupo de temperaturas. A Figura 5.x ilustra esse processo:

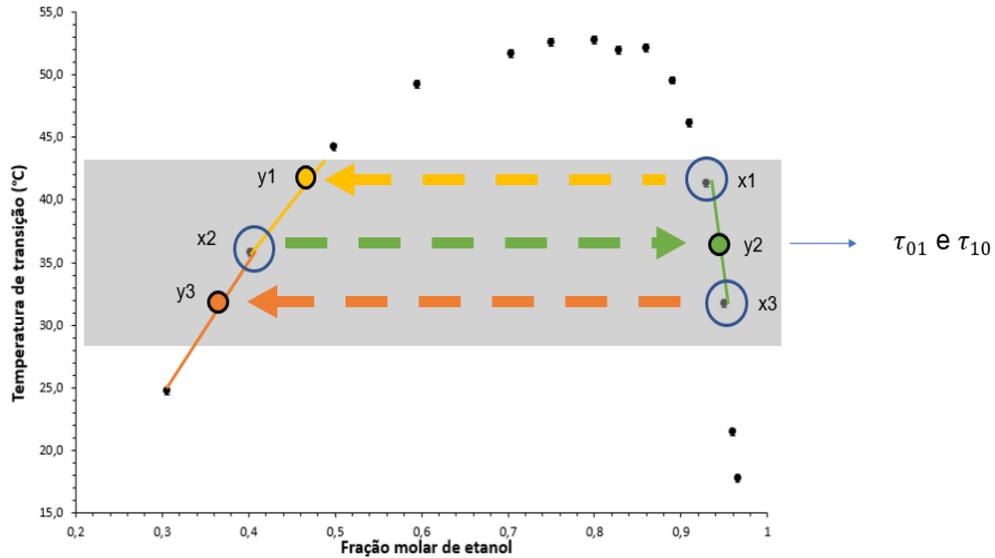


Figura 5.5 - Obtenção da estimativa inicial em uma das faixas de temperatura.

Para obter os parâmetros  $a_{01}$ ,  $a_{10}$ ,  $b_{10}$ ,  $b_{01}$ ,  $c_{01}$  e  $c_{10}$ , minimiza-se as Funções objetivo 2.1 e 2.2, representadas nas Equações 5.3 e 5.4, utilizando o mesmo método:

$$\text{Função objetivo 2.1} = \sum \left[ \tau_{01} - \left( \frac{a_{01}}{T} + b_{01} + c_{01}T \right) \right]^2 \quad (5.3)$$

$$\text{Função objetivo 2.2} = \sum \left[ \tau_{10} - \left( \frac{a_{10}}{T} + b_{10} + c_{10}T \right) \right]^2 \quad (5.4)$$

De modo que  $a_{01}$ ,  $b_{01}$  e  $c_{01}$  são os parâmetros que minimizam a função objetivo 2.1 e  $a_{10}$ ,  $b_{10}$  e  $c_{10}$  minimizam a função 2.2. Esses valores são o resultado da estimação preliminar.

### 5.2.2. Estimação Rigorosa

A estimação rigorosa dos parâmetros  $a_{01}$ ,  $b_{01}$ ,  $c_{01}$ ,  $a_{10}$ ,  $b_{10}$  e  $c_{10}$  usa como estimativa inicial seus valores obtidos na estimação preliminar. Para cada experimento  $i$ , usa-se os valores de composição ( $x$ ) e temperatura medidos experimentalmente como inputs e o valor de  $y$  gerado pela interpolação/extrapolação da estimação preliminar como

estimativa inicial. A partir desses valores, calcula-se a composição geral (z) como a média aritmética entre x e y. Com o valor de z e da temperatura, o método de minimização da TPD é utilizado para gerar um novo valor de y e um  $\Delta G$ . Se esse valor de  $\Delta G$  for positivo, o sistema é estável, então é aplicada uma penalidade de  $10^4$  na função 1 (Equação 5.5), que representa o quadrado da diferença entre o valor de x experimental e seu valor calculado pela modelagem.

$$\text{Função } 1_i = [x^{\text{experimental}} - x^{\text{calculado}}]^2 \quad (5.5)$$

Caso  $\Delta G$  seja negativo, o sistema é instável, então prossegue-se para um cálculo de flash. Nesse cálculo, os inputs são a composição geral obtida na etapa anterior e a temperatura obtida experimentalmente. Em caso de não convergência ou resultados que violam as leis da física (como fração molar negativa ou maior que 1), é aplicada uma penalidade, também no valor de  $10^4$  na função 1. Caso o cálculo convirja para valores com significado físico, obtém-se os valores de x e y calculados pelo método NRTL. Finalmente, os valores de  $a_{01}$ ,  $b_{01}$ ,  $c_{01}$ ,  $a_{10}$ ,  $b_{10}$  e  $c_{10}$  são determinados por meio da minimização da Função objetivo 3. (Equação 5.6), o que significa que estes serão os parâmetros que melhor se ajustam aos pontos experimentais.

$$\text{Função objetivo } 3 = \sum_i (\text{Função } 1_i) \quad (5.6)$$

A estimativa preliminar e a rigorosa podem ser representadas por diagramas de blocos, mostrados nas Figuras 5.5 e 5.6, respectivamente:

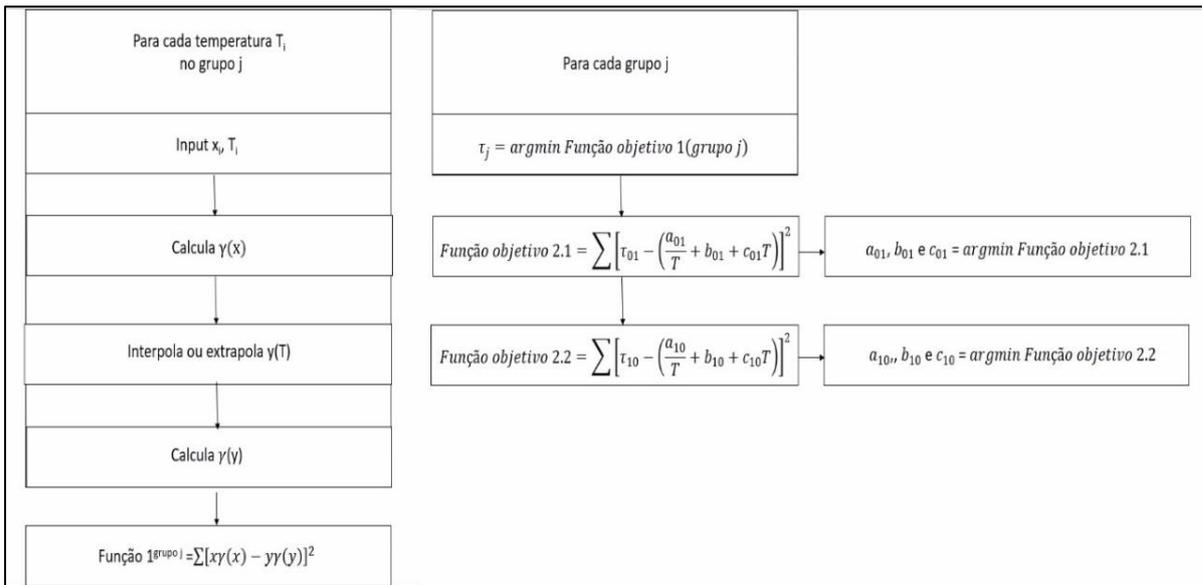


Figura 5.6 - Diagrama de blocos da estimação preliminar dos parâmetros.

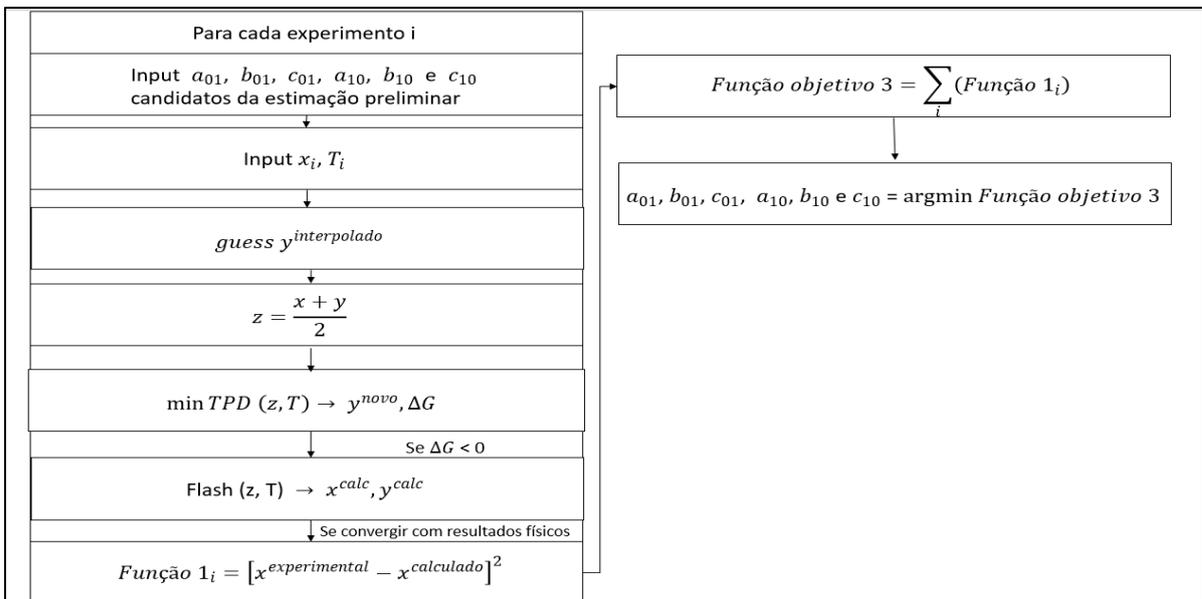


Figura 5.7 - Diagrama de blocos da estimação rigorosa dos parâmetros.

Para cada mistura foram estimados  $a_{01}, b_{01}, c_{01}, a_{10}, b_{10}$  e  $c_{10}$ , resultando, assim, em 6 parâmetros por mistura e totalizando 12 parâmetros ao final.

## 6. Resultados e Discussão

Este capítulo será dedicado à exposição dos resultados e sua posterior discussão. A primeira parte refere-se à determinação experimental do ELL das misturas binárias. Já a segunda parte é dedicada à parte de modelagem termodinâmica e estimação de parâmetros.

### 6.1. Resultados experimentais

Utilizando a metodologia apresentada na Seção 5.2, foi possível detectar sistematicamente a temperatura de transição líquido-líquido nos termogramas obtidos a partir do software *Processing*, como mostrado na Figura 6.1.

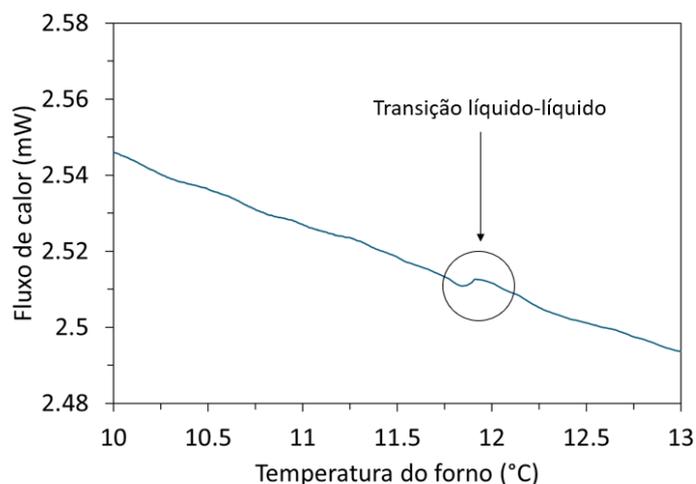


Figura 6.1 - Termograma obtido pela técnica de DSC onde é possível observar a transição líquido-líquido.

Como mostrado na Seção 2.3, a transição de fase provoca uma mudança no fluxo de calor emitido pela amostra (chamado de evento térmico). No caso da transição líquido-líquido, esse pico é pequeno e de baixa energia, como visto na Figura 6.1.

A obtenção da temperatura da transição (*onset*) é feita pela determinação do ponto de interseção entre a extrapolação da reta da linha-base e a extrapolação da reta do pico, como ilustrado na Figura 6.2.

Essa mesma metodologia foi aplicada a diversas proporções das misturas etanol e n-dodecano e etanol e n-hexadecano, tendo seus resultados apresentados nas seções abaixo.

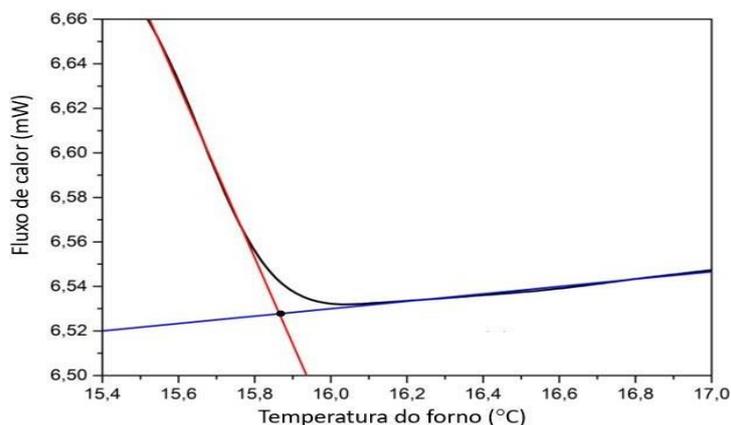


Figura 6.2 - Termograma a partir do qual foi possível obter a temperatura de transição líquido-líquido.

### 6.1.1. Misturas etanol-dodecano

Os dados de temperatura de transição líquido-líquido para as misturas de etanol e n-dodecano estão na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Temperatura de transição líquido-líquido em função das frações molares de etanol (EtOH) e n-dodecano (n-C12).

Frações molares $\pm$ desvio-padrão (%)		Temperatura $\pm$ desvio-padrão (°C)
EtOH	n-C12	
0,2124 $\pm$ 0,0004	0,7876 $\pm$ 0,0004	-10,921 $\pm$ 0,021
0,3000 $\pm$ 0,0006	0,7000 $\pm$ 0,0006	-0,595 $\pm$ 0,082
0,4044 $\pm$ 0,0015	0,5956 $\pm$ 0,0015	7,560 $\pm$ 0,087
0,5012 $\pm$ 0,0003	0,4988 $\pm$ 0,0003	10,820 $\pm$ 0,028
0,6012 $\pm$ 0,0008	0,3988 $\pm$ 0,0008	12,250 $\pm$ 0,020
0,6528 $\pm$ 0,0005	0,3472 $\pm$ 0,0005	12,526 $\pm$ 0,009
0,7011 $\pm$ 0,0011	0,2989 $\pm$ 0,0011	12,462 $\pm$ 0,070
0,7988 $\pm$ 0,0006	0,2012 $\pm$ 0,0006	10,747 $\pm$ 0,028
0,8695 $\pm$ 0,0010	0,1305 $\pm$ 0,0010	2,839 $\pm$ 0,012
0,8992 $\pm$ 0,0008	0,1008 $\pm$ 0,0008	-5,525 $\pm$ 0,025
0,9200 $\pm$ 0,0006	0,0800 $\pm$ 0,0006	-12,592 $\pm$ 0,023

Com a finalidade de verificar a assertividade da metodologia proposta para a identificar a transição líquido-líquido da mistura etanol-dodecano, foi feita a comparação dos resultados obtidos com os resultados presentes na literatura, gerando como resultado o gráfico visto na Figura 6.3.

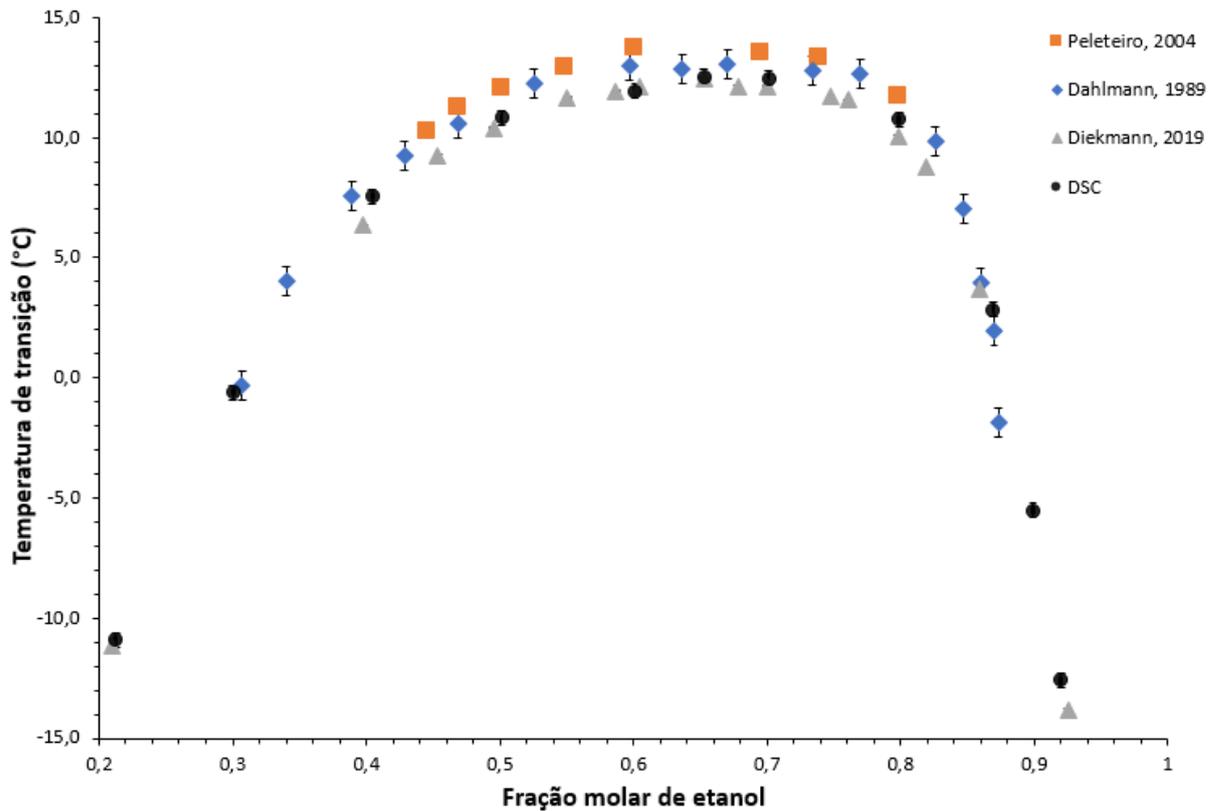


Figura 6.3 – Comparação dos dados de ELL da mistura etanol-dodecano obtidos neste trabalho com os dados da literatura.

Percebe-se uma boa concordância entre os dados experimentais obtidos pela técnica de DSC e os dados da literatura, especialmente com os dados de DIEKMANN *et al.* (2019).

### 6.1.2. Misturas etanol-hexadecano

Os dados de temperatura de transição líquido-líquido para as misturas de etanol e n-hexadecano estão na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 – Temperatura de transição líquido-líquido em função das frações molares de etanol (EtOH) e n-hexadecano (n-C16).

Frações Molares $\pm$ desvio-padrão (%)		Temperatura $\pm$ desvio-padrão ( $^{\circ}$ C)
EtOH	n-C16	
0,3057 $\pm$ 0,0010	0,6943 $\pm$ 0,0010	24,723 $\pm$ 0,093
0,4023 $\pm$ 0,0009	0,5977 $\pm$ 0,0009	35,817 $\pm$ 0,080
0,4991 $\pm$ 0,0012	0,5009 $\pm$ 0,0012	44,217 $\pm$ 0,022
0,5952 $\pm$ 0,0015	0,4048 $\pm$ 0,0015	49,208 $\pm$ 0,050
0,7040 $\pm$ 0,0008	0,2960 $\pm$ 0,0008	51,670 $\pm$ 0,032
0,7500 $\pm$ 0,0011	0,2500 $\pm$ 0,0011	52,610 $\pm$ 0,050
0,8000 $\pm$ 0,0010	0,2000 $\pm$ 0,0010	52,769 $\pm$ 0,085
0,8284 $\pm$ 0,0008	0,1716 $\pm$ 0,0008	51,978 $\pm$ 0,020
0,8599 $\pm$ 0,0013	0,1401 $\pm$ 0,0013	52,146 $\pm$ 0,014
0,8900 $\pm$ 0,0009	0,1100 $\pm$ 0,0009	49,540 $\pm$ 0,052
0,9100 $\pm$ 0,0005	0,0900 $\pm$ 0,0005	46,168 $\pm$ 0,025
0,9298 $\pm$ 0,0004	0,0702 $\pm$ 0,0004	41,313 $\pm$ 0,029
0,9500 $\pm$ 0,0006	0,0500 $\pm$ 0,0006	31,744 $\pm$ 0,009
0,9600 $\pm$ 0,0011	0,0400 $\pm$ 0,0011	21,471 $\pm$ 0,043
0,9654 $\pm$ 0,0010	0,0346 $\pm$ 0,0010	17,809 $\pm$ 0,040

Para validar a metodologia proposta na identificação da transição líquido-líquido da mistura etanol-hexadecano, foi feita a comparação dos resultados obtidos para essa mistura com os resultados presentes na literatura, obtendo como resultado o gráfico visto na Figura 6.4.

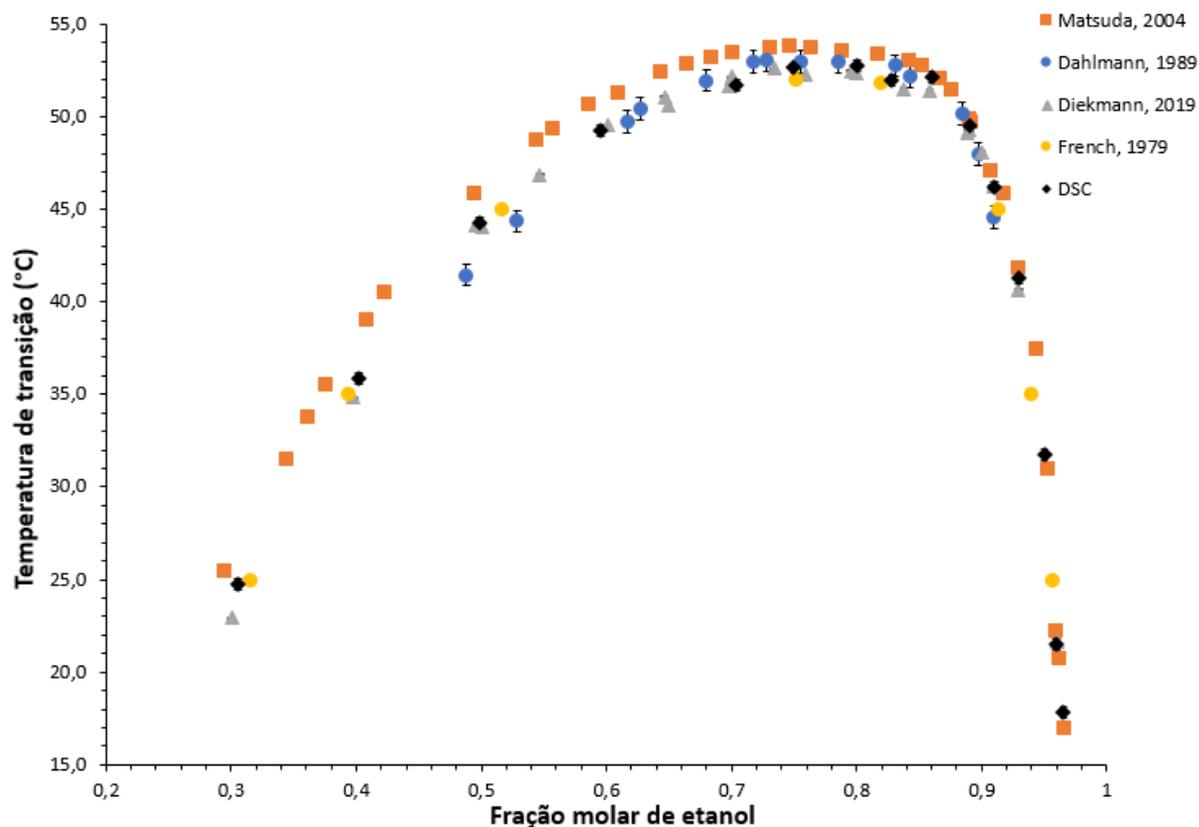


Figura 6.4 - Comparação dos dados de ELL da mistura etanol-hexadecano obtidos neste trabalho com os dados da literatura.

Percebe-se uma boa concordância entre os dados experimentais obtidos pela técnica de DSC e os dados da literatura, especialmente com os dados de DIEKMANN *et al.* (2019) e de FRENCH *et al.* (1979).

Enquanto os dados experimentais deste trabalho para a mistura etanol-dodecano se aproximaram dos dados da literatura obtidos por métodos visuais (DIEKMANN *et al.*, 2019), os dados para a mistura etanol-hexadecano se aproximaram tanto de uma série de dados obtidos visualmente (DIEKMANN *et al.*, 2019) quanto de uma série de dados obtidos indiretamente (FRENCH *et al.*, 1979).

Em ambos os sistemas pôde-se verificar que a curva binodal possui um aspecto semelhante à de uma parábola com concavidade para baixo, com temperatura crítica superior. A temperatura crítica medida para sistema etanol-hexadecano foi 52,769 °C, enquanto o sistema etanol-dodecano apresentou temperatura crítica de 12,526 °C, o que vai ao encontro do proposto por PELETEIRO *et al.* (2004), que identificaram que, nos sistemas etanol-alcano, há uma diferença de aproximadamente 10 °C na temperatura crítica dos sistemas a cada carbono acrescentado ao alcano.

## 6.2. Modelagem termodinâmica e estimação de parâmetros

Utilizando a metodologia descrita na Seção 5.2, foi possível modelar os dados experimentais usando o modelo de energia de Gibbs em excesso NRTL.

### 6.2.1. Misturas etanol-dodecano

O resultado da modelagem termodinâmica para as misturas etanol-dodecano a partir dos pontos experimentais mostrados na Seção anterior pode ser visto na Figura 6.5.

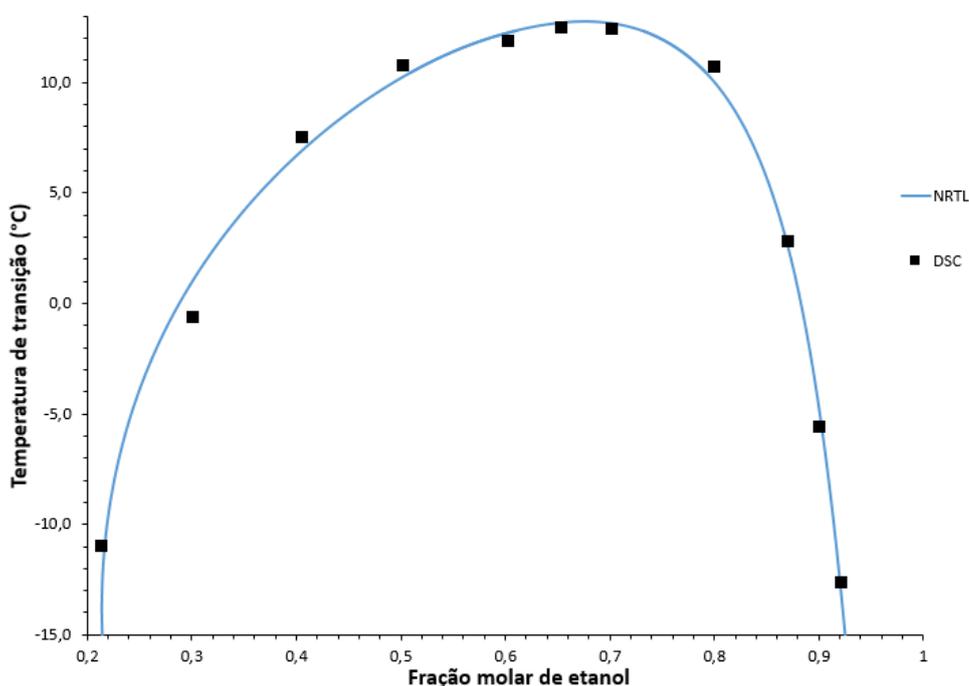


Figura 6.5 - Comparação entre a curva binodal obtida por meio de modelagem com NRTL e os pontos experimentais das misturas etanol-dodecano.

Como métrica para a averiguação da aderência da curva calculada computacionalmente com os pontos medidos em laboratório, adotou-se o somatório do módulo dos desvios entre a curva calculada e os pontos experimentais dividido pelo número de experimentos ( $|\Delta x|_{médio}$ ). Sua forma de medição é expressa na Equação 6.1.

$$|\Delta x|_{médio} = \frac{\sum |x^{calculado} - x^{experimental}|}{\text{número de experimentos}} \quad (6.1)$$

Para esse sistema, o valor de  $|\Delta x|_{\text{médio}}$  foi de 0,0134, mostrando boa concordância com os pontos experimentais.

Além disso, também houve a estimação dos termos que expressam a dependência do parâmetro de interação binária ( $\tau_{ij}$ ) com a temperatura, expressos na Figura 6.6 e na Tabela 6.3.

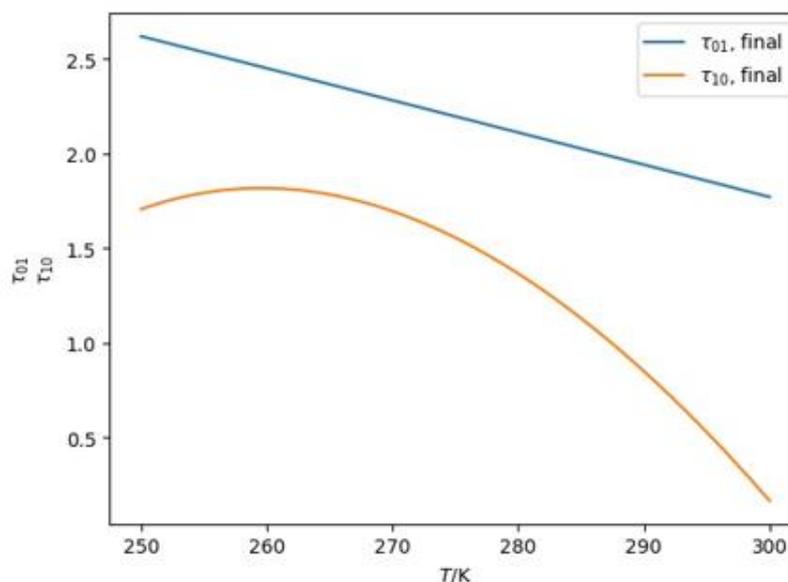


Figura 6.6 - Parâmetros de interação binária da mistura etanol-dodecano ao longo das temperaturas.

Tabela 6.3 - Termos presentes nos parâmetros de interação binária estimados utilizando a modelagem termodinâmica dos pontos experimentais medidos do sistema etanol-dodecano.

Etanol (0) + Dodecano (1)	ij = 01	ij = 10
$a_{ij}$ (J mol <sup>-1</sup> K)	-44,37386	-20484,86
$b_{ij}$ ((J mol <sup>-1</sup> ))	7,187735	159,6828
$c_{ij}$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	-0,01753874	-0,3042716

### 6.2.2. Misturas etanol-hexadecano

O resultado da modelagem para as misturas etanol-hexadecano, utilizando os pontos medidos experimentalmente, é mostrado na Figura 6.7.

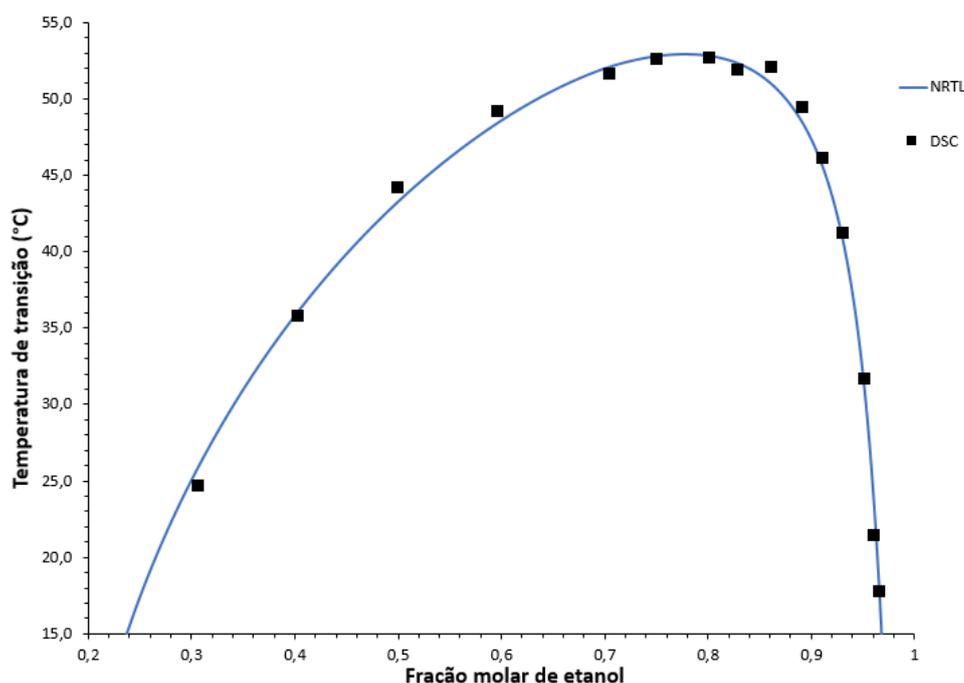


Figura 6.7 - Comparação entre a curva binodal obtida por meio de modelagem com NRTL e os pontos experimentais das misturas etanol-hexadecano.

Para esse sistema, o valor de  $|\Delta x|_{\text{médio}}$  foi igual a 0,0103, o que mostra que houve uma ótima concordância da modelagem com os dados experimentais desse sistema, ainda melhor que do sistema anterior. Provavelmente essa melhor correlação tem relação com o número de pontos experimentais, enquanto do sistema etanol-hexadecano foram medidos 15 pontos, do sistema etanol-dodecano foram medidos apenas 11.

MATSUDA & OCHI (2004) adotaram a mesma métrica de  $|\Delta x|_{\text{médio}}$  para verificar a qualidade da correlação obtida com os dados experimentais e chegaram ao valor de 0,0095, melhor que os valores obtidos neste trabalho, porém foram medidos mais de 30 pontos experimentais.

Já FRENCH *et al.* (1979) obtiveram um valor de  $|\Delta x|_{\text{médio}}$  igual a 0,125, muito superior aos valores desse trabalho e do trabalho de MATSUDA & OCHI (2004). No entanto, esse trabalho só possui 4 pontos experimentais, evidenciando que o número de pontos medidos influencia diretamente na qualidade da aderência da modelagem termodinâmica aos dados experimentais, medido pelo  $|\Delta x|_{\text{médio}}$ .

Além disso, houve também a estimação dos termos que expressam a dependência do parâmetro de interação binária ( $\tau_{ij}$ ) com a temperatura, expressos na Figura 6.8 e na Tabela 6.4.

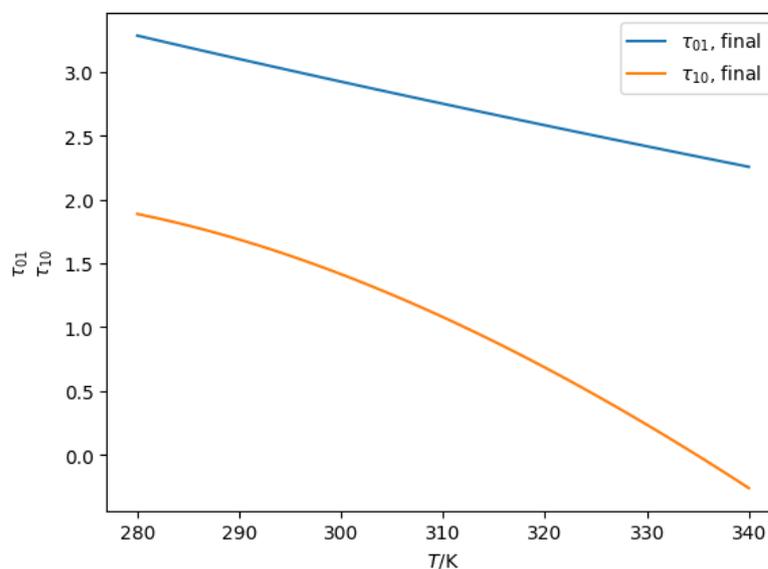


Figura 6.8 - Parâmetros de interação binária da mistura etanol-hexadecano ao longo das temperaturas.

Tabela 6.4 - Termos presentes nos parâmetros de interação binária estimados utilizando a modelagem termodinâmica dos pontos experimentais medidos do sistema etanol-hexadecano.

Etanol (0) + Hexadecano (1)	ij = 01	ij = 10
$a_{ij}$ (J mol <sup>-1</sup> K)	505,7117	-8562,787
$b_{ij}$ ((J mol <sup>-1</sup> ))	4,198871	67,86549
$c_{ij}$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	0,009994135	-0,1263409

## 7. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Este trabalho teve como objetivo desenvolver e validar um novo método usando calorimetria para obter dados experimentais dados de ELL por meio da medição da temperatura de transição líquido-líquido de diversas proporções das misturas binárias de etanol-dodecano e etanol-hexadecano.

Para este fim, as soluções dessas misturas foram analisadas por meio de microcalorimetria exploratória diferencial ( $\mu$ DSC), técnica que não é frequentemente usada para determinar pontos de equilíbrio líquido-líquido devido à baixa energia dessa transição de fase. No entanto, a partir dessa técnica foi possível observar um pequeno evento térmico durante o resfriamento das misturas, marcando a transição de fases e indicando o sucesso dessa técnica na identificação da temperatura do equilíbrio líquido-líquido, devido à sua alta sensibilidade e ótima resolução

Para validar a técnica, foram comparados os dados determinados por meio da  $\mu$ DSC com diversos trabalhos da literatura que obtiveram experimentalmente dados de ELL para soluções das misturas etanol-dodecano e etanol-hexadecano por outros métodos, visuais ou indiretos. Percebeu-se uma boa correlação com os dados experimentais para os dados das duas misturas, indicando que a técnica utilizada neste trabalho é capaz não só de obter dados de ELL, mas também obtê-los de forma assertiva e sem o uso de métodos visuais, como *cloud point*. A Tabela 7.1 mostra uma comparação entre as duas técnicas.

Tabela 7.1 - Comparação entre as técnicas de  $\mu$ DSC e de *cloud point* na medição de transição líquido-líquido.

<b>Técnicas</b>	<b>Tempo de análise</b>	<b>Sensibilidade</b>	<b>Obtenção da temperatura de transição</b>
<b><math>\mu</math>DSC</b>	Horas	Alta	Proveniente do próprio equipamento
<b><i>Cloud point</i></b>	Minutos	Baixa	Dependente do analista

Os resultados experimentais também mostraram que a diferença entre o ponto crítico das duas misturas é de aproximadamente 40 °C, confirmando o que a literatura propõe sobre a diferença entre os pontos críticos de misturas etanol-alcanos.

A partir da modelagem termodinâmica, foi possível fazer estimativa de 6 parâmetros para cada uma das misturas e modelar os dados experimentais obtidos pela técnica de DSC. Nos dois sistemas houve uma boa aderência da curva binodal modelada com NRTL aos pontos experimentais, dando evidencia, mais uma vez, de que é possível a utilização da técnica de DSC para identificação de transição líquido-líquido.

Os resultados deste trabalho limitam-se a misturas binárias contendo etanol e um alceno, por isso como sugestões para trabalhos futuros tem-se:

- Utilizar a técnica de DSC para o estudo de ELL de outras misturas binárias;
- Aplicar a metodologia utilizada para a obtenção de dados de ELL de misturas ternárias;
- Ampliar a metodologia desenvolvida para estudar o ELL de misturas binárias e ternárias em altas pressões.

## Referências Bibliográficas

- AL QATTAN, M. A.; AL-SAHHAF, T. A.; FAHIM, M. A., 1984, “Liquid-Liquid Equilibria in Some Binary and Ternary Mixtures with n-formylmorpholine”, *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 40, n. 1, pp. 88-90.
- ARNAUTS, J., DE COOMAN, R., *et al.*, 1994, “Calorimetric analysis of liquid-liquid phase separation”, *Thermochimica Acta*, v. 238, pp. 1-16.
- ATKINS, P. W., DE PAULA, J., 2018, *Físico-Química*, 11<sup>a</sup> ed, Rio de Janeiro, LTC Editora.
- AUROUX, A., 2018, *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis*, 1<sup>a</sup> ed, Berlim, Editora Springer.
- BAKER, L. E., PIERRE, A. C., LUKS, K. D., 1982, “Gibbs Energy of phase equilibrium”, *Society of Petroleum Engineers Journal*, v. 2, pp. 731-742.
- BENDER, N., 2012, *PC-SAFT com Associação: Implementação e Análise do Seu Desempenho no Estudo do Equilíbrio de Fases em Sistemas Complexos*, Dissertação de M.Sc., UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.
- BRANDANI, S., BRANDANI, V., *et al.*, 1994, “Liquid-Liquid Equilibria of the Ternary System Water/2-butyloxyethanol/n-decane at Three Different Temperatures”, *Fluid phase equilibria*, v. 94, pp. 313-320.
- BUENO, S. M., 1990, *Equilíbrio líquido-líquido de Misturas Ternárias Água-Etanol-Solvente*, Dissertação de M.Sc., FEA-UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.
- CASAS, L. M., TOURIÑO, A., ORGE, B., *et al.*, 2002, “Thermophysical Properties of Acetone or Methanol + n-alkane (C9 to C12) Mixtures”, *Journal of Chemical*

& *Engineering Data*, v. 47, n.4, pp. 887-893.

CHAPMAN, W. G., GUBBINS, K. E., *et al.*, 1990, “New Reference Equation of State for Association Liquids”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 29, pp. 1709-1721.

DAHLMANN, U., SCHNEIDER, G. M., 1989, “(Liquid + Liquid) Phase Equilibria and Critical Curves of (Ethanol + Dodecane or Tetradecane or Hexadecane or 2, 2, 4, 4, 6, 8, 8-Heptamethylnonane) from 0.1 MPa to 120.0 MPa”, *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 21, n. 9, 997-1004.

DERAWI, S. O., KONTOGEORGIS, G. M., *et al.*, 2002, “Liquid–Liquid Equilibria for Glycols + Hydrocarbons: Data and Correlation”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 47, n. 2, p. 169-173.

DIEKAMNN, S., DEDEDER, E., CHARMETEAU, S., *et al.*, 2019, “Revisiting the Liquid–Liquid Phase Behavior of n-alkanes and Ethanol”, *Journal of Physical Chemistry*, v. 124, n. 1, pp. 156-172.

DOS SANTOS, L. C., ABUNAHMAN, S. S., TAVARES, F. W., *et al.*, 2014, “Modeling Water Saturation Points in Natural Gas Streams Containig CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S – Comparisons with Different Equations of State New Reference Equation of State for Association Liquids”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 54, pp. 743-757.

FELDER, R. M.; ROUSSEAU, R. W., 2005, *Princípios Elementares dos Processos Químicos*, 3<sup>a</sup> ed, Rio de Janeiro, LTC Editora.

FRENCH, H. T., RICHARDS, A., & STOKES, R. H., 1979, “Thermodynamics of the Partially Miscible System Ethanol + Hexadecane”, *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 11, n. 7, pp. 671-686.

GALDINO, L. T., 2021, *ATermodinâmica da Precipitação de Sais Utilizando o Modelo*

*NRTL-Eletrólitos*, Tese de D.Sc, COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- GROSS, J., SADOWKI, G., 2001, “Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, pp. 5510-5515.
- HAARHAUS, U.; SCHNEIDER, G. M., 1988, “(Liquid + Liquid) Phase Equilibria in (Methanol+ Butane) and (Methanol + Pentane) at Pressures from 0.1 to 140 MPa”, *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 20, n. 10, p. 1121-1129.
- HIGASHIUCHI, H., SAKURAGI, Y., IWAI, Y., et al., 1987, “Measurement and Correlation of Liquid-Liquid Equilibria of Binary and Ternary Systems Containing Methanol and Hydrocarbons”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 36, pp. 35-47.
- HOLSCHER, I. F., SCHNEIDER, G. M., OTT, J. B., 1986, “Liquid-Liquid Phase Equilibria of Binary Mixtures of Methanol with Hexane, Nonane and Decane at Pressures up to 150 MPA”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 27, pp. 153-169.
- HU, H., CHIU, C., CHEN, L., 1999, “Liquid–Liquid Equilibria for the Ternary System Water + n-dodecane+ 2-(2-n-hexyloxyethoxy)ethanol”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 164, n. 2, pp. 187-194.
- ISLAM, A. W., KABADI, V. N., 2011, “Universal Liquid Mixture Model for Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria in Hexane-Butanol-Water System over the Temperature Range 10-100 [degrees] C”, *Chemical and Process Engineering*, v. 32, n. 2, pp. 101-115.
- KISER, R. W., JOHNSON, D., SHETLAR, M. D., 1961, “Solubilities of Various Hydrocarbons in Methanol”, *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 6, n. 3, pp. 338-341.
- KLERK, D. L., SCHWARZ, C. E., 2023, “Simplified Approach to the Parametrization

- of the NRTL Model for Partially Miscible Binary Systems: Ttt LLE Methodology”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 62, n. 4, pp. 4310-4318.
- KONTOGEORGIS, G. M., VOUTSAS, E. C., *et al.*, 1996, “An Equation of State for Associating Fluids”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 35, pp. 4310-4318.
- JORGE, I. C., 2011, *Equilíbrio de Fases do Sistema Ternário Biodiesel de Mamona-Etanol-Glicerina Utilizando a Viscosidade como Parâmetro para a Determinação da Composição das Fases*, Dissertação de M.Sc., CTEC-UFAL, Maceió, AL, Brasil
- LASICH, M., MOODLEY, T., *et al.*, 2011, “Liquid–Liquid Equilibria of Methanol, Ethanol, and Propan-2-ol with Water and Dodecane”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 56, n. 11, 4139-4146.
- LIAO, Z., ZHAO, J., CREUX, P., *et al.*, 2009, “Discussion on the Structural Features of Asphaltene Molecule”, *Energy & Fuels*, v. 23, n. 1, pp. 6272-6274.
- LIU, J., QIN, Z., WANG, J., 2002, “Liquid–Liquid Equilibria for Methanol + Water + Hexane Ternary Mixtures”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 47, n. 5, pp. 1243-1245.
- MADURO, R. M., 2005, *Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Nicotina + Água + Extratante*. Dissertação de M.Sc., FEA-UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.
- MATSUDA, H., OCHI, K., 2004, “Liquid–Liquid Equilibrium Data for Binary Alcohol+n-alkane (C10–C16) Systems: Methanol + Decane, Ethanol + Tetradecane, and Ethanol + Hexadecane”, *Fluid phase equilibria*, v. 224, n. 1, pp. 31-37.
- MEZZOMO, H., 2014, *Destilação Extrativa de Etanol Utilizando Glicerol – Modelagem Termodinâmica, Otimização e Determinação de uma Configuração Ótima*,

Dissertação de M.Sc., UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

- MICHELSEN, M. L., 1982, “The isothermal flash problem. Part I”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 9, pp. 1-19.
- MOKBEL, I., LINDEMANN, C., *et al.*, 2016, “Liquid–Liquid Equilibria of Binary and Ternary Systems Involving Monoethyleneglycol, Water, n-alkanes at Three Temperatures: 283.15, 303.15 and 333.15 K”, *Fuel*, v. 163, pp. 17-24.
- NEGAHBAN, S., WILLHITE, G. P., WALAS, S. M., *et al.*, 1986, “Three-liquid-phase Equilibria of Ternary and Quaternary Mixtures, Water/n-decane/2-butyloxyethanol and Water/n-octane/1-propanol/Sodium Chloride — Experimental Measurements and Their Correlation with the UNIQUAC Model”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 32, n. 1, pp. 49-61.
- NELDER, J., MEAD, R., 1965, “A Simplex Method for Function Minimization”, *The computer journal*, v. 7, pp. 308-313.
- ORGE, B., IGLESIAS, M., 1997, “Mixing Properties of (Methanol, Ethanol, or 1-propanol) with (n-pentane, n-hexane, n-heptane and n-octane) at 298.15 K”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 133, n. 1-2, pp. 213-227.
- PELETEIRO, J., *et al.*, “Anomalous Excess Heat Capacities of Ethanol + Alkane Mixtures”, *International Journal of Thermophysics*, v. 25, pp. 787-803.
- PENG, D. Y., ROBINSON, D. B., 1976, “A New Two-Constant Equation of State”, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 15, pp. 58-64.
- POLING, B. E., PRAUSNITZ, J. M., O’CONNELL, J. P., 2001, *The properties of gases and liquids*. 5<sup>a</sup> ed, New York, McGraw-Hill International Edition.
- REDLICH, O., KWONG, N. S., 1949, “On the Thermodynamic of Solutions V: An

Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions”, *Chemical Reviews*, v. 44, pp. 233-244.

RENON, H., PRAUSNITZ, J. M., 1968, “Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures”, *AIChE Journal*, v. 14, n. 1, pp. 135-144.

SANTIAGO, L. E., 2018, *Aplicação do algoritmo do enxame de partículas para projeto ótimo de estruturas considerando abordagens determinística e estocástica*. Dissertação de M.Sc, UFPE, Recife, PE, Brasil.

SANTOS, G. R., 1999, *Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Eletrolíticos Aquosos*. Dissertação de M.Sc., FEA/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.

SMITH, J., VAN NESS, H., ABBOTT, M., *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, 7ª ed, Rio de Janeiro, LTC Editora.

SOAVE, G., 1972, “Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State”, *Chemical Engineering Science*, v. 27, pp. 1197-1203.

SU, C., CHEN, L., 2012, “Liquid–Liquid Equilibria for the Ternary System Water+Dodecane+1-(1-methyl-2-propoxyethoxy)-2-propanol”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 57, n. 7, p. 1899-1902.

TAVARES, F. W., SEGTOVICH, I. S., MEDEIROS, F. A., 2023, *Termodinâmica na Engenharia Química*, 1ª ed. Rio de Janeiro, LTC Editora.

TREYBAL, R. E., 1980, *Mass-transfer Operations*, 3ª ed, New York, McGraw-Hill International Editions.

VAN KOYNENBURG, P. H., SCOTT, R. L., 1980, “Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van der Waals Mixtures”, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, v. 298, pp. 495-540.

YANG, X. S., 2010, *Engineering Optimization*, 1<sup>a</sup> ed, Hoboken, Editora John Wiley & Sons.