UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO ESCOLA DE QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

EQUILÍBRIO DE FASES A ALTA PRESSÃO DE SISTEMAS CONSTITUÍDOS POR CO₂, FENANTRENO, TOLUENO E METANOL: ESTUDO EXPERIMENTAL

Arthur Jesse Oliveira Braga

ORIENTADORES

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D. Sc. Prof. Papa Matar Ndiaye, D.Sc.

> Rio de Janeiro Setembro de 2016

EQUILÍBRIO DE FASES A ALTA PRESSÃO DE SISTEMAS CONSTITUÍDOS POR CO₂, FENANTRENO, TOLUENO E METANOL: ESTUDO EXPERIMENTAL

Arthur Jesse Oliveira Braga

Escola de Química / UFRJ – M. Sc.

Orientadores:

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D. Sc. Prof. Papa Matar Ndiaye, D.Sc.

Rio de Janeiro Setembro de 2016

Braga, Arthur Jesse Oliveira

Equilíbrio de fases a alta pressão de sistemas constituídos por CO2, fenantreno, tolueno e metanol: estudo experimental / Arthur Jesse Oliveira Braga. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2016.

x, 54 p.; il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2016.

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares e Papa Matar Ndiaye.

 Equilíbrio de fases. 2. Estudo experimental. 3. Célula de equilíbrio. 4.
 Fenantreno – Teses. I. Tavares, Frederico Wanderley (Orient.). II. Ndiaye, Papa Matar (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Procesos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Título Dissertação submetida ao corpo docente do curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientada por:

Frederico Wanderley Tavares, D. Sc.

Papa Matar Ndiaye, D. Sc.

Aprovada por:

Amaro Gomes Barreto Júnior, D.Sc.

Rodrigo Azevedo dos Reis, D. Sc.

Felipe Mauro Rena Cardoso, D. Sc.

Jorge Eduardo da Silva Ourique, D. Sc.

Marcio Nele de Souza, D. Sc.

Rio de Janeiro Setembro de 2016

Agradecimentos

A Deus – pai, Jesus Cristo – filho e Espírito Santo – consolador, por ser minha fortaleza nos momentos de solidão, angústia, ansiedade e medo, mostrando através da sua palavra que as dificuldades nos fortalece.

Aos meus pais, James Braga e Salete Oliveira, e meu irmão, Andreyson Wallace, pelo incentivo e apoio quando decidi buscar crescimento profissional distante do aconchego da família.

A minha família, representadas pelo meu avô Valber Braga e Jeisa Braga, por parte de pai, e meus tios Carlos Augusto e Luis Mota, representando a parcela da minha mãe, por serem importante nesta trajetória demonstrando a minha importância em suas vidas.

A família Façanha Maciel, representados pelos meus Paistores Ir. Maciel e Ir. Aleine, por serem acolhedores, amigos, incentivadores, educadores e fazerem me sentir como membro da família.

Aos meus orientadores Frederico Wanderley Tavares e Papa Matar Ndiaye, pela confiança e oportunidade dada para um recomeço, disponibilidade, esclarecimentos e acompanhamento exercido durante a execução deste trabalho, e amizade, deixando-me confortavelmente para conversar de assuntos profissionais e pessoais.

Aos meus amigos da UFMA – Mestres dos Disfarces, Central de Energia e Ambiente, Núcleo de Biodiesel, Amigos para Vida e servidores desta instituição, UFRJ – Atoms, Pulo, Escola de Química, PEQ e servidores desta instituição, A Casa Lar (Agregados), AICEB (Igreja Cristã Evangélica) – Rosário, Caxias e São Luís, e ADVEC (Assembleia de Deus Vitória em Cristo) – Universe, Produção e especiais, pelos momentos de entusiasmo partilhados em conjunto.

Ao Laboratório ATOMS (Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Simulação Molecular) pelo espaço e aparato experimental cedido para realização deste trabalho. Ao CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e Petrobras pelo apoio financeiro e, principalmente pelo interesse neste estudo.

iv

Resumo

Braga, Arthur J. O. Equilíbrio de fases a alta pressão de sistemas constituídos por CO₂, fenantreno, tolueno e metanol: estudo experimental. Orientadores: Frederico Wanderley Tavares e Papa Matar Ndiaye. Rio de Janeiro: UFRJ / Escola de Química, 2016. Dissertação (M. Sc. em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos).

Neste trabalho, o método estático-sintético com célula visual de volume variável foi empregado para obter dados de equilíbrio de fases de sistemas ternários formados por dióxido de carbono/ fenantreno/tolueno e por dióxido de carbono/ fenantreno/metanol em temperaturas variando de 5 a 100 °C e pressão de até 160 bar. Para a visualização das transições de fases, foi utilizado um dispositivo de microscopia digital de alta resolução que permite detectar a transição de fase em condições de baixa visibilidade. Foram investigadas as influências da concentração de CO₂ e das razões molares tolueno/fenantreno e metanol/fenantreno nas pressões e temperaturas de transição. Foram encontradas transições de fases do tipo líquido-vapor, líquido-líquido-vapor, sólido-líquido e sólido-líquido-vapor. Os resultados mostraram que, para o sistema CO₂/fenantreno/tolueno, o dióxido de carbono funciona como anti-solvente. No entanto, para o sistema CO₂/fenantreno/metanol, o CO₂ funciona como co-solvente.

Palavras-chave: estático sintético, equilíbrio de fase, fenantreno, CO₂

Abstract

Braga, Arthur J. O. Phase equilibrium high pressure systems consisting of CO₂, phenanthrene, toluene and methanol: experimental study. Supervisors: Frederico Wanderley Tavares and Papa Matar Ndiaye. Rio de Janeiro: UFRJ / Escola de Química, 2015. Thesis (M. Sc. in Chemical and Biochemical Process Technology).

In this work, the static-synthetic method with a visual cell of variable volume was used to obtain data from equilibrium ternary phase systems comprised of carbon dioxide/phenanthrene/toluene carbon dioxide/phenanthrene/methanol and at temperatures ranging from 5 to 100 °C and pressures up to 160 bar. For the phase transitions visualization, a digital microscope device of high resolution, which enables detecting the phase transition in low visibility conditions, was used. The influence of CO₂ concentration and molar ratios of toluene/phenanthrene and methanol/phenanthrene at the pressure and temperature transitions, were investigated. Transitions of phases of liquidvapor type, liquid-liquid-vapor, solid-liquid and solid-liquid-vapor, were found. The results showed that for CO₂/phenanthrene/toluene system, carbon dioxide behaves as anti-solvent. However, the system for CO₂/phenanthrene/methanol, CO₂behaves as a cosolvent.

Keywords: static-synthetic, phase equilibria, phenanthrene, CO₂

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura molecular do fenantreno.	1
Figura 2: Classificação dos métodos experimentais para equilíbrio de fases a alta	
pressão	4
Figura 3: Esquema do procedimento experimental do método analítico. Preparo da	
mistura (1) – Equilíbrio (2) – Separação das fases (3)	6
Figura 4: Esquema do procedimento experimental do método sintético. Preparo da	
mistura (1) – Equilíbrio e separação de fases (2). Fonte: Dohrn et al. (2012)	8
Figura 5: Aparato Experimental.	. 13
Figura 6: Célula de Equilíbrio HPF 01 – visualização externa	. 14
Figura 7: Célula de Equilíbrio HPF 01 – visualização interna	. 14
Figura 8: Corte transversal da célula HPF 01 para visualização dos furos longitudinai	s.
	. 15
Figura 9: Componentes da janela frontal	. 15
Figura 10: Componentes da janela lateral.	. 16
Figura 11: Componentes da janela traseira	. 16
Figura 12: Componentes do pistão.	. 17
Figura 13: Microscópio Digital.	. 18
Figura 14: Painel de Controle	. 19
Figura 15: Vedação por arruela de teflon	. 20
Figura 16: Vedação por esmagamento do oring na janela de visualização e iluminação	Э.
	. 21
Figura 17: Etapas de montagem do pistão	. 22
Figura 18: Etapas de montagem das janelas de visualização – janela de iluminação	
segue o mesmo esquema de montagem	. 23
Figura 19: Janelafrontal e lateral montadas	. 24
Figura 20: Etapas de montagem da janela traseira.	. 24
Figura 21: Unidade Experimental	. 25
Figura 22: Regiões de sólido, líquido e vapor.	. 27
Figura 23: Diagrama P-T para o sistema CO ₂ /metanol.	. 29
Figura 24: Transições sólido-líquido-vapor (1) sólido-líquido (2 e 3) e mistura	

monofásica (4) do sistema CO ₂ /fenantreno/tolueno com razão molar tolueno/fenantreno
igual a 6
Figura 25: Diagrama P-T do sistema CO_2 /fenantreno/tolueno: RTol/Fen = 6
Figura 26: Diagrama P-T do sistema CO ₂ /fenantreno/tolueno: Efeito da Concentração
de CO_2 para RTol/Fen = 12
Figura 27: Diagrama P-T do sistema CO ₂ /fenantreno/tolueno: Efeito da razão molar
tolueno/fenantreno para wCO2 = $0,4$
Figura 28: Diagrama P-T do sistema CO ₂ /fenantreno/tolueno: Efeito da razão molar
tolueno/fenantreno para wCO2 = $0,6$
Figura 29: Transições de fases do sistema CO ₂ /fenantreno/tolueno com razão molar
tolueno/fenantreno 12 e wCO2 = $0,8$
Figura 30: Diagrama P-T do sistema CO ₂ /fenantreno/tolueno: Efeito da razão molar
tolueno/fenantreno para wCO2 = 0.8
Figura 31: Diagrama P-x do sistema CO ₂ /fenantreno/tolueno
Figura 32: Transições de fases do sistema CO ₂ /fenantreno/metanol com RMet/Fen =
150
Figura 33: Diagrama P-T do sistema CO ₂ /fenantreno/Metanol: Efeito da concentração
de CO_2 para RMet/Fen = 150
Figura 34: Diagrama P-T do sistema CO ₂ /fenantreno/metanol: Efeito da concentração
de CO_2 para RMet/Fen = 250
Figura 35: Diagrama P-x do sistema CO ₂ /Fenantreno/Metanol
Figura 36: Diagrama P-T do sistema CO ₂ /fenantreno/metanol: Efeito da razão molar
metanol/ fenantreno
Figura 37: Transições de fases do sistema CO ₂ /fenantreno/metanol com wCO2 =
0.8 e RMet/Fen = 150 e 250

Lista de Tabelas

Tabela 1: Propriedades físicas dos compostos. 12
Tabela 2: Compatibilidade do tipo de oring com o sistema estudado 21
Tabela 3: Dados de equilíbrio de fases para o sistema CO ₂ /metanol
Tabela 4: Condições investigadas para o sistema CO ₂ /fenantreno/tolueno 30
Tabela 5: Temperaturas e pressões das transições de fases do sistema
CO_2 /fenantreno/tolueno com RTol/Fen = 6 e wCO2 = 0,4, 0,6 e 0,8 31
Tabela 6: Dados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema
CO_2 /fenantreno/tolueno com RTol/Fen = 12 e wCO2 = 0,4, 0,6 e 0,8 32
Tabela 7: Valores das frações molares do sistema CO ₂ /fenantreno/metanol 39
Tabela 8: Dados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema
CO_2 /fenantreno/metanol com RMet/Fen = 15040
Tabela 9: Dados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema
CO_2 /fenantreno/metanol com RMet/Fen = 250

Sumário

Capítulo 1- Introdução 1
1.1. Objetivos
Capítulo 2 -Revisão Bibliográfica 4
2.1. Métodos Experimentais 4
2.1.1. Método Analítico
2.2.1. Método Sintético
2.2.Sistemas Estudados
2.2.1. Sistemas Binários
2.2.2. Sistemas Ternários
Capítulo 3-Materiais e Métodos 12
3.1. Materiais 12
3.2. Metodologia Experimental 12
3.2.1. Esquema Experimental 12
3.2.2. Célula de Equilíbrio (HPF 01)13
3.2.3. Sistema de vedação da HPF01 19
3.2.4. Montagem da HPF01
3.2.5. Procedimento Experimental
3.2.6. Validação do aparato experimental desenvolvido
Capítulo 4- Resultados e Discussões
4.1.Sistema CO ₂ /Fenantreno/Tolueno
4.2.Sistema CO ₂ /Fenantreno/Metanol
Capítulo 5 - Conclusões e Sugestões
Referências Bibliográficas

Capítulo 1- Introdução

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) constituem uma família de compostos orgânicos que apresenta em sua estrutura anéis aromáticos condensados, átomos de carbono e hidrogênio (CCME, 2010; Ravinda *et al.*, 2008). Os HPAs exibem uma estrutura condensada que varia entre 2 e 7 anéis aromáticos de benzeno, sendo o naftaleno a menor estrutura dos HPAs (Kim *et al.*, 2013). Os HAPS encontram-se em derivados de petróleo estando presentes, principalmente, nas frações de asfaltenos e resinas na forma de anéis condensados.

A estrutura molecular dos asfaltenos e resinas ainda é complexa, o que torna a caracterização destas frações um grande desafio para pesquisadores do mundo inteiro. O estudo e a compreensão do comportamento de fases de frações pesadas de petróleo, principalmente na presença de compostos de baixo peso molecular tais como metano, etano, propano e CO₂, é uma etapa fundamental para processos de produção e refino de petróleo. No entanto, devido à limitação das técnicas de caracterização das frações de petróleo, a precipitação de asfaltenos em petróleo tem sido objeto de muita controvérsia na literatura como, por exemplo, a importância ou não da associação asfalteno-asfalteno e asfalteno-resina no comportamento de fases destas frações (Li e Firoozabadi, 2010).

Uma alternativa consiste em investigar o comportamento de fases de sistemas sintéticos com caracterização bem definida. Pretende-se, assim, por meio de estudos de equilíbrio de fases de sistemas-modelo, estender o conhecimento a sistemas complexos como é o caso das frações pesadas de petróleo. Por exemplo, o fenantreno é um hidrocarboneto policíclico aromático com 3 anéis condensados. Semelhante aos asfaltenos, o fenantreno é solúvel em tolueno e apresenta uma estrutura de anéis policondensados, conforme mostrado na Figura 1. Neste sentido, fenantreno pode ser utilizado como composto modelo para os asfaltenos (Ting *et al.*, 2003).



Figura 1: Estrutura molecular do fenantreno.

Neste trabalho, o comportamento de fases do fenantreno em tolueno e metanol na presença de CO₂ é investigado. O fenantreno é completamente solúvel em tolueno e parcialmente solúvel no metanol. O dióxido de carbono é frequentemente utilizado como anti-solvente em algumas aplicações envolvendo fenantreno, como é o caso do processo GAS (Gas Anti Solvent). Nas aplicações industriais, o CO₂ possui uma grande influência na precipitação de asfaltenos, principalmente, na etapa de produção.

O estudo do comportamento das fases em equilíbrio a altas pressões com fluidos formados por moléculas assimétricas encontra várias aplicações em diversos segmentos industriais. A precipitação de parafinas, asfaltenos e a extração supercrítica, são processos que são fortemente influenciados pelo comportamento de fases dos componentes presentes, sob determinadas condições de pressão, temperatura e composição. O estudo e a compreensão dos vários tipos de equilíbrios presentes são etapas fundamentais para projetos de equipamentos e processos de escoamentos. Um dos grandes desafíos do estudo do comportamento de fases a alta pressão é obter dados de transições de fases, tais como: ponto de bolha, ponto de orvalho, transições do tipo líquido-líquido e sólido-líquido. Existem várias técnicas para obtenção de dados PVT a alta pressão. Parte destas técnicas dizem respeito a transições do tipo líquido-líquido a amostra sob pressão constante, é um dos maiores desafíos, uma vez que o controle da temperatura é um fator chave na transição sólido-líquido.

Muitos são os processos que ocorrem a altas pressões, cujo o conhecimento do comportamento de fases é fundamental. O estudo de sistemas-modelo compostos por um número limitado de componentes pode fornecer informações úteis visando melhorar o entendimento do comportamento de fases de fluidos de reservatórios. Pressão, temperatura e composições são variáveis de estado que determinam a condição de equilíbrio termodinâmico. As variações de pressão e temperatura podem levar às transições de fases do tipo líquido-vapor, líquido-líquido, líquido-líquido-vapor e sólido-líquido-vapor.

1.1. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho, é determinar as condições de equilíbrio de sistemas ternários assimétricos - CO₂/fenantreno/tolueno e CO₂/fenantreno/metanol.

Os objetivos específicos são:

• Montagem e comissionamento de um aparato experimental de equilíbrio de fases

em alta pressão usando o método estático-sintético;

- Testar a célula de alta pressão, com visor de safira e sistema de vedação especialmente projetado para elevadas pressões;
- Calibrar e testar a metodologia de medidas de condições de transições de fases, principalmente no caso de aparecimento de fase sólida;
- Obter dados de equilíbrio e transições de fases líquido-vapor, líquido-líquido, sólido-líquido e sólido-líquido-líquido para os sistemas ternários CO₂/fenantreno/tolueno e CO₂/fenantreno/metanol.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentado uma revisão bibliográficas das diferentes técnicas experimentais para obter dados de transição de fases a alta pressão dando ênfase ao método estático-sintético. O capítulo termina com um levantamento na literatura dos sistemas investigado neste trabalho.

2.1. Métodos Experimentais

A importância do estudo de equilíbrio de fases a altas pressões se dá pela necessidade da utilização desses dados em projeto e otimização de processos químicos, operações de separação, simulação de reservatórios de petróleo, recuperação de petróleo avançado, captura e armazenamento de dióxido de carbono, transporte e armazenamento de gás natural e estudo de processos geológicos (Dohrn *et al.*, 2011).

A Figura 2 apresenta a classificação dos métodos experimentais para investigação do comportamento de fases a altas pressões. O estudo do equilíbrio de fases envolvem duas classes principais, que dependem de como as composições das fases são determinadas e se a mistura foi preparada com composições conhecidas. Os métodos principais são: método analítico e método sintético.



Figura 2: Classificação dos métodos experimentais para equilíbrio de fases a alta pressão.

Os métodos experimentais que serão descritos a seguir são definidos de acordo

com a classificação proposta por Dohrn et al. (2010, 2011 e 2012).

2.1.1. Método Analítico

O método se baseia na determinação analítica das composições das fases coexistentes no equilíbrio. Inicialmente, os componentes são introduzidos na célula de equilíbrio sem necessário conhecimento prévio da composição global da mistura. O sistema é levado a condições desejadas de pressão e temperatura de forma que a mistura se separa em duas ou mais fases que devem ser analisadas posteriormente. O método analítico subdivide-se em dois segmentos de análise: com amostragem e sem amostragem.

Método Analítico Com Amostragem

O método analítico com amostragem é aplicado quando ocorre retirada de amostras das fases separadas dentro da célula. De acordo com o procedimento experimental utilizado, o método pode ser definido como isotérmico, isobárico ou isotérmico-isobárico. No método isotérmico, a temperatura mantém-se constante durante o processo de equilíbrio, enquanto composições das fases e pressão são ajustadas pela adição de material e alteração do volume da célula. Os três principais passos do método analítico isotérmico são: o preparo da mistura, o equilíbrio termodinâmico e a retirada da amostra (para posterior análise das composições das fases existentes). Ovchinnikov *et al.* (2005) utilizaram o método isotérmico para medir a pressão de vapor e a densidade de líquido saturado para quatro frações de baixo ponto de ebulição, obtidos por um processo de craqueamento catalítico de fluido. Este método foi utilizado por Chen *et al.* (2000), para investigar o comportamento de fases de misturas binárias e ternárias contendo CO₂.

No método isobárico, a pressão é mantida constante e a temperatura variada de forma a provocar o surgimento de duas ou mais fases na mistura em análise. As composições das fases são obtidas após retirada e análise das amostras das fases existentes. Este método é bem semelhante à ebuliometria, em que as fases líquida e vapor são recirculadas (Susial *et al.*, 2010).

O método isotérmico-isobárico, ou método dinâmico, caracteriza-se pelo fluxo contínuo de fluido pela célula de equilíbrio a pressão e temperatura constantes. O método isotérmico-isobárico se divide em fluxo contínuo, semi-fluxo e cromatográfico (Esmaeilzadeh & Goodarznia, 2005; Suleiman *et al.*, 2005). Tanto o método isobárico quanto o método isotérmico requerem um controle rigoroso da pressão ou temperatura. A

grande limitação destes métodos reside no processo de amostragem adequada sem perturbação do equilíbrio.

Método Analítico Sem Amostragem

O método analítico sem amostragem utiliza caracterização físico-químicos, sem necessidade da retirada de amostra para análise das composições das fases no interior da célula de equilíbrio sob pressão. Andersen *et al.* (2001) empregaram o método de espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) para determinar a solubilidade de metais quelatos em dióxido de carbono supercrítico. O método gravimétrico é baseado no monitoramento da massa de uma fase condensada não volátil em equilíbrio com uma fase fluida (Pantoula *et al.*, 2006 e 2007; Anthony *et al.*, 2002).

A Figura 3 apresenta um desenho esquemático do procedimento experimental do método analítico para obtenção das composições das fases sob condições de pressão e temperatura. No Ambiente 1, ocorre o preparo das amostras a serem analisadas, que são transferidas para o Ambiente 2, onde há o equilíbrio do sistema sob condições de pressão e temperatura definidas. As fases em equilíbrio são drenadas para o Ambiente 3, onde acontece a separação das fases, ficando a fase menos densa na parte superior da célula e a fase mais densa na parte inferior. No Ambiente 4, amostras de cada fase são retiradas para posterior análise das suas composições.



Figura 3: Esquema do procedimento experimental do método analítico. Preparo da mistura (1) – Equilíbrio (2) – Separação das fases (3)

A limitação deste método está no fato de que quantidades relativamente grandes precisam ser drenadas para posterior análise, o que exige um grande consumo de reagentes.

2.2.1. Método Sintético

Este método caracteriza-se pelo preparo prévio da mistura com composição global conhecida e pela observação do comportamento de fases da mistura em uma célula de equilíbrio, para uma dada condição de temperatura e pressão. Este método pode ser aplicado com ou sem transições de fases.

Método Sintético Com Transição de Fases

Neste método, ajustam-se os valores de pressão e temperatura de forma a tornar o sistema monofásico. A observação da formação da fase incipiente é feita variando-se a pressão ou a temperatura. A observação da transição de fases acontece de duas maneiras: visual ou não-visual.

A detecção visual se apresenta pelo surgimento de menisco entre as fases coexistentes ou pelo surgimento de turbidez do sistema, enquanto, a não-visual é detectada por propriedades físicas que indicam a transição de fases. De acordo com Dohrn *et al.* (2012), o método visual é largamente usado no estudo de comportamento de equilíbrio simples, como líquido-vapor, até os mais complexos como sólido-líquido, formação de hidratos, líquidos iônicos e materiais poliméricos. Quando os índices de refração das fases são muito próximos, o uso do método visual não é viável. Mehl (2009) utilizou o método acústico para a realização de medidas de equilíbrio em sistemas com pouca visibilidade da transição de fases. O ultrassom baseia-se na diferença de impedância acústica no instante da transição de fases.

• Método Sintético Sem Transição de Fases

O método caracteriza-se pelo cálculo das composições das fases pelo balanço de material, enquanto as propriedades de equilíbrio como pressão, temperatura, volume das fases e densidades são medidas experimentalmente. Assim como no método analítico com amostragem, o método sintético se divide em isotérmico e isobárico. Em ambos os métodos, a pressão ou a temperatura de ebulição de uma mistura multifásica sintetizada é medida isotermicamente ou isobaricamente, respectivamente, e as composições das fases são calculadas usando o balanço material.

Fonseca *et al.* (2015) utilizaram o método sintético isotérmico para a produção de precursores de poliuretano a partir do dióxido de carbono, enquanto Ewing & Ochoa (2004) empregaram do método isobárico para medir pressão de vapor do acetronitrila puro.

Na Figura 4 é detalhado um desenho esquemático do procedimento experimental

do método sintético para obtenção das transições de fases sob diferentes condições de composição, pressão e temperatura. No Ambiente 1, acontece o preparo das amostras com composição global já conhecida. No Ambiente 2, ocorre o equilíbrio do sistema e transição de fases.



Figura 4: Esquema do procedimento experimental do método sintético. Preparo da mistura (1) – Equilíbrio e separação de fases (2). Fonte: Dohrn *et al.* (2012)

O método estático-sintético é um dos mais empregados na literatura para determinação dos envelopes de fases de misturas multicomponentes, na medida em que não requer amostragem e o controle da temperatura e pressão do sistema em equilíbrio é mais efetivo.

No entanto, muitas vezes este método é utilizado para investigar transição do tipo líquido-líquido e líquido-vapor, onde a pressão de transição pode ser obtida fixando a temperatura e diminuindo vagarosamente a pressão até o surgimento de uma nova fase. Mas, para transição do tipo sólido-líquido, a pressão é fixada e a temperatura é gradativamente reduzida até o surgimento da nucleação, e posterior precipitação. Isso requer um controle rigoroso da temperatura, o que as células PVT tradicionais possuem uma certa limitação.

2.2.Sistemas Estudados

Neste trabalho, as misturas ternárias de CO₂/fenantreno/tolueno e CO₂/fenantreno/metanol foram estudadas. Na literatura, conforme segue abaixo, foram encontrados dados experimentais de equilíbrio de fases a alta pressão dos sistemas binários CO₂/fenantreno, CO₂/tolueno e CO₂/metanol, e do sistema ternário CO₂/fenantreno/tolueno.

2.2.1. Sistemas Binários

• Sistema CO₂/Fenantreno

O método analítico isotérmico-isobárico foi empregado para estudar o sistema CO₂/fenantreno por diversos autores em diferentes aplicações. Guney & Akgerman (2000) usaram este método para validação da técnica experimental no estudo de produtos da indústria farmacêutica. Os dados experimentais do sistema CO₂/fenantreno foram obtidos variando a pressão de 131 a 265 bar na temperatura de 318 K. Joung et al. (2001) utilizaram o método para investigar a separação de extrato de solventes visando minimização de impactos ambientais. Os dados experimentais foram correlacionados com o modelo empírico de Adachi & Lu (1983) a partir de uma modificação da equação de Chrastil (1982). Goodarznia & Esmaeilzadeh (2002 e 2005) empregaram este método para obter dados de solubilidade de uma mistura contendo antraceno, fenantreno e carbazol em dióxido de carbono supercrítico, para a separação posterior de fenantreno dessa mistura. Os dados experimentais foram correlacionados com a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong, usando a regra de mistura de van der Waals. Os dados de equilíbrio para o sistema CO2/fenantreno foram obtidos sob condições de pressão entre 101 e 201 bar e temperatura de 308,2 e 318,2 K. Suleiman et al. (2005) utilizaram este método para obter solubilidade de produtos farmacêuticos em dióxido de carbono supercrítico. Este método foi utilizado para determinar um parâmetro de calibração para o método analítico isotérmico-isobárico com cromatografia. Empregaram-se duas técnicas para determinação rápida e precisa dos dados de solubilidade. Ambas as técnicas foram validadas através da medição da solubilidade do sistema CO2/fenantreno variando pressão entre 160 e 280 bar a temperatura de 318 K.

O método sintético visual com volume variável foi utilizado recentemente pelos autores Bertakis *et al.* (2007), Dohrn *et al.* (2007) e Shin e Kim (2008) para investigar o equilíbrio sólido-líquido-vapor de compostos orgânicos na presença de dióxido de

carbono. Karim *et al.* (2010) empregaram o método analítico isotérmico-isobárico, com recirculação da fase vapor, para estudar o equilíbrio de fases de naftaleno e fenantreno em dióxido de carbono supercrítico com pressão variando de 110 a 200 bar e temperatura de 308,15 a 323,15 K.

• Sistema CO₂/Tolueno

Zhang *et al.* (2000) utilizaram o método sintético visual com volume variável para obtenção de pontos críticos e curvas de equilíbrio líquido-vapor de CO₂ puro, sistema binário CO₂/tolueno e sistema ternário CO₂/H₂/tolueno.

Cheng *et al.* (2001) e Lee *et al.* (2003) utilizaram a mistura CO₂/tolueno para validação do sistema experimental de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias de envolvendo dióxido de carbono.

Wu *et al.* (2004) usaram o método sintético visual para obtenção de dados de pressão, temperatura e densidade das misturas CO₂/acetona, CO₂/tolueno e CO₂/monoclorobenzeno.

Lazzaroni *et al.* (2005) utilizaram o método sintético isotérmico visual para investigação do equilíbrio líquido-vapor de mistura binárias de alguns solventes orgânicos, incluindo tolueno e dióxido de carbono.

Wu *et al.* (2006) usaram o método sintético não visual com um refletômetro de fibra ótica para investigar o comportamento de fases de sistema binários contendo CO₂, tolueno, acetona e etanol com temperaturas variando de 333.2 a 572 K.

Canales & Brennecke (2015) investigaram o comportamento de fases a alta pressão de CO₂ dissolvido na mistura de tolueno e líquido iônico, utilizando o método sintético sob condições isotérmicas de temperatura variando entre 298 e 333 K.

• Sistema CO₂/Metanol

O sistema CO₂/metanol é amplamente utilizado para validação de unidades experimentais que visam determinar o comportamento de fases a alta pressão.

Entre outros, podem-se citar os trabalhos de Yeo *et al.* (2000), Joung *et al.* (2001), Bezanehtak *et al.* (2002), Laursen *et al.* (2002), Liu *et al.* (2003) e Ndiaye *et al.* (2011 e 2012).

2.2.2. Sistemas Ternários

• CO₂/Fenantreno/Tolueno

A cristalização de fenantreno solubilizado em tolueno utilizando dióxido de carbono como um gás anti-solvente, no chamado processo *GAS*, foi apresentada por

Berends *et al.* (1996). O processo de gás anti-solvente (*processo GAS*) é uma técnica de cristalização proposta por Gallagher *et al.* (1989) em que se utiliza gás pressurizado como um anti-solvente na região crítica da mistura. O processo consiste na injeção de um gás sob alta pressão numa mistura monofásica, provocando a precipitação do composto dissolvido. A vantagem da cristalização usando o processo *GAS* reside no elevado coeficiente de difusão dos componentes devido a baixa viscosidade do solvente líquido expandido, quando comparado aos processos convencionais.

Kikic *et al.* (1997) fizeram uma análise termodinâmica de equilíbrio em sistemas binários e ternários para formação de partículas utilizando os processos de Expansão Rápida de Solução Supercrítica (RESS), Partículas a partir de Solução de Gás-Saturado (PGSS) e cristalização a partir de Anti-Solvente Supercrítico (SAS).

Badilla *et al.* (2000) elaboraram metodologia termodinâmica apropriada para otimização do processo *GAS* utilizando a equação de estado de Peng-Robinson para descrever as fases fluidas e a relação de Peters (1986) para calcular a fugacidade da fase sólida.

Capítulo 3-Materiais e Métodos

Neste capítulo, apresentam-se o aparato desenvolvido e o procedimento experimental utilizado na obtenção dos dados de equilíbrio de fases a alta pressão. A validação da metodologia, utilizando dados experimentais obtidos por diferentes autores, é apresentada de forma crítica.

3.1. Materiais

As propriedades físicas, a procedência e o grau de pureza dos compostos utilizado neste estudo são apresentados na Tabela 1.

Componentes	Fonte	Pureza ^a	MM(g/mol)	$T_{C}(K)$	P _C (bar)
Dióxido de Carbono	Air Liquid	0,999	44,01	304,1	73,8
Fenantreno	Sigma-Aldrich	0,980	178,23	878,8	40,5
Tolueno	Sigma-Aldrich	0,999	92,14	591,8	41,1
Metanol	Sigma-Aldrich	0,999	32,04	512,6	80,9
Notação: <i>a</i> é dado em	fração molar.				

Tabela 1: Propriedades físicas dos compostos.

3.2. Metodologia Experimental

3.2.1. Esquema Experimental

O método estático-sintético foi empregado para investigar o comportamento de fases de misturas ternária dos compostos apresentados na Tabela 1. A Figura 5 descreve o esquema experimental utilizado neste trabalho para obtenção de dados de equilíbrio a altas pressões.

A bancada experimental é composta por uma célula de equilíbrio de volume variável, com janelas de iluminação e de visualização, uma bomba de alta pressão do tipo seringa, dois banhos termostáticos, um agitador magnético, um microscópio digital, um cilindro de gás, uma balança analítica e um painel de controle com válvulas e conexões.



Figura 5: Aparato Experimental.

3.2.2. Célula de Equilíbrio (HPF 01)

Basicamente, a HPF 01 consiste em um cilindro concêntrico de aço inoxidável (316L) pesando cerca de 30 quilogramas, projetada para pressões de até 800 bar com temperaturas variando de 233 a 473 K. A HPF01 possui duas janelas laterais simétricas e uma janela frontal (Figuras 6 e 7).

A célula em posição horizontal desliza sobre um suporte, possibilitando seu manuseio com facilidade. Possui um diâmetro interno de 20 mm, um comprimento de 113 mm e um volume útil de 35 ml. A célula é provida de um pistão que tem por objetivo controlar o volume e, consequentemente, a pressão da amostra em análise. Possui duas entradas superiores (uma para termopar e outra conectada com a válvula de alimentação) e uma inferior (para eventual amostragem da fase mais densa), duas entradas laterais e uma entrada frontal com janelas safiras e uma entrada traseira para pressurização do sistema. A entrada frontal é conectada a um dispositivo de microscopia digital que permite monitorar em tempo real, o surgimento ou desaparecimento de fase, com um aumento de tamanho até 150 vezes.

A célula possui um casco com furos longitudinais (Figura 8), o que possibilita manter a temperatura da amostra com uma precisão de 0,1 K na faixa de 163 a 423 K, usando um banho termostático com recirculação. As Figuras 6 e 7 mostram imagens da parte externa e interna da célula HPF 01, respectivamente. A Figura 6 apresenta imagem lateral e de perfil, enquanto a Figura 7 demonstra imagem interna das janelas de visualização, iluminação e acionamento, além do pistão e sistema de vedação.



Figura 6: Célula de Equilíbrio HPF 01 – visualização externa.



Figura 7: Célula de Equilíbrio HPF 01 – visualização interna.



Figura 8: Corte transversal da célula HPF 01 para visualização dos furos longitudinais.

• Janela Frontal de Visualização

Composta por um corpo-base interno (1), um corpo-base externo (2), uma tampa (3), um anel de segurança (4), uma rosca de vedação (5), uma arruela (6), um *oring* interno (7), um *oring* externo (8), uma safira (9) e um conjunto de parafusos (10), conforme mostrado na Figura 9. Esta janela é acoplada a um dispositivo de microscopia ótica digital para detectar as transições de fases que ocorrem na mistura sob análise.



Figura 9: Componentes da janela frontal.

• Janelas Lateral de Iluminação

Ela é semelhante à janela frontal de visualização, mas com tamanho menor (Figura 10). É composta de um corpo-base interno (1), um corpo-base externo (2), tampa (3), uma

rosca de vedação (4), um anel de segurança (5), um *oring* interno (6), *oring* externo (7), uma safira (8), uma arruela (9) e um conjunto de parafusos (10).



Figura 10: Componentes da janela lateral.

A HPF01 possui duas janelas laterais, uma para iluminação da amostra sob análise e outra para eventual acoplamento de dispositivo não visual de detecção da transição de fases (método espectroscópio).

• Janela traseira.

É composta por um corpo-base interno (1), um corpo-base externo (2), uma tampa (3), um anel de segurança (4), um *oring* externo (5) e um conjunto de parafusos (6). Utilizada para entrada do fluido de acionamento do pistão (Figura 11).



Figura 11: Componentes da janela traseira.

• Pistão

O Pistão (Figura 12) é composto pelo corpo-base (1), pela cabeça do pistão (2), pelo *oring* de guia (3), pelo *oring* de vedação (4), pelo *parbak* (5 e 6) e pelo conjunto de parafusos (7). Responsável pela variação do volume no interior da célula.



Figura 12: Componentes do pistão.

Conexões

São acessórios utilizados para interligar a célula com os instrumentos e equipamentos descritos aqui. Seis conexões são empregadas: 2 adaptadores macho para tubo de 1/4" e rosca NPT macho de 3/8" utilizados para circulação do fluido de aquecimento/resfriamento pela camisa da célula, 3 conectores macho na parte superior com furo passante para tubo de 1/16" e rosca NPT macho de 1/8".

A montagem da Célula HPF01 é realizada em uma bancada com auxílio de uma morsa.

A **Bomba de Alta Pressão** (*Bomba Seringa ISCO modelo 260D*) possui um cilindro com capacidade de até 266 ml, com fluxo volumétrico que varia entre 0,001 e 107 ml/min, com pressão de até 517 bar. A bomba é utilizada para 2 propósitos: (i) injetar quantidades precisas de solvente (CO₂) na célula; e (ii) controlar o movimento do pistão. A bomba proporciona um controle adequado da pressão da amostra através de um controlador programável.

O Banho Termostático (Thermo Scientific modelo A10) possui cuba com volume

de 6 L e capacidade de circulação de fluido de 20 L/min. O banho pode operar com temperaturas que variam de 263 a 373 K. Utilizam-se duas unidades deste equipamento, uma para controle da temperatura da HPF01 e outra para controlar a temperatura da camisa da bomba de alta pressão.

O **Agitador Magnético** *(Fisatom modelo 753)* é utilizado para acionar a barra magnética contida na amostra dentro da HPF 01, proporcionando uma agitação contínua com o objetivo de garantir uma mistura homogênea.

O **Microscópio Digital** *(Dino-Lite AM4515ZTL)* permite a visualização do interior da célula. Possui uma câmera com resolução de 1,3 megapixels e ampliação de 10 a 140 vezes. Garante imagens de alta qualidade, permitindo detectar o surgimento de fases incipientes. O microscópio digital é ligado a um computador que permite gravar as imagens em tempo real. Possui um recurso de reconhecimento de ampliação automática.

A utilização do microscópio digital proporciona ao operador a realização de um experimento seguro e preciso. Caso aconteça eventual problema com a operação do aparato experimental, o ato de observar o fenômeno de transição a olho nu, poderia ocasionar acidente com o operador devido à exposição direta com a janela de visualização. Outro motivo é o fato de poder ampliar o campo de visão, tornando visíveis fenômenos imperceptíveis ao olho humano. A Figura 13 mostra a imagem do microscópio digital utilizado neste trabalho.



Figura 13: Microscópio Digital.

O Cilindro de Gás é utilizado para armazenamento de CO2. Possui volume de 20

L e suporta pressão de 60 bar na temperatura do ambiente. O cilindro é conectado à bomba de alta pressão. Neste trabalho, empregou o CO_2 como componente de mistura a ser analisada e para acionamento do pistão.

O **Painel de Controle** é uma estrutura de alumínio contendo válvulas e transdutores de temperatura e pressão. A Figura 14 apresenta o painel de controle e seus componentes com cinco válvulas. A Válvula 1 é utilizada para isolar a bomba de alta pressão em caso de ocorrência de emergência, tal como eventual vazamento na HPF01. A Válvula 2 tem a função de acionar o pistão. A Válvula 3 é uma válvula de alívio empregada para segurança do sistema em caso de vazamento. A válvula 4 é uma válvula micrométrica para alimentação do CO₂ comprimido na HPF01 e a válvula 5 é utilizada para isolar o transdutor de pressão. Utiliza-se de um controlador de temperatura microprocessado (6) para indicação da temperatura.



Figura 14: Painel de Controle.

A **Balança Analítica** *(Shimadzu,* modelo *AUX220)* apresenta respostas rápidas e excelente estabilidade. Possui capacidade de 220g com precisão de 0,1 mg. A balança é utilizada para pesar compostos líquido ou sólidos.

3.2.3. Sistema de vedação da HPF01

Quando se trabalha com alta pressão, a vedação é um dos fatores mais importante

para a realização de um experimento bem-sucedido. Neste trabalho, três princípios de vedação foram utilizados – a vedação estática por *orings*, a vedação dinâmica por *orings* e a vedação por esmagamento de *orings*.

Na vedação estática, não há movimento relativo entre as superficies. Neste trabalho, é utilizado entre a superficie da célula e as janelas laterais, janela frontal e janela traseira. A vedação dinâmica funciona entre peças, cujas superficies tem movimento relativo entre si, como é o caso do pistão e a parte interna da HPF01. A vedação por compressão de arruelas é utilizada entre superficies na direção da força de compressão e foi aplicada entre a safira e a superficie dos componentes das janelas laterais e da janela frontal.

Experimentos testes, mostraram que as arruelas não suportam pressões acima de 200 bar, devido, principalmente, a duas forças exercidas sobre a arruela: uma força normal na parte superior da arruela aplicada pela safira e uma força transversal na lateral da arruela, aplicada pela amostra dentro da HPF01. Em pressões elevadas, ocorre o estrangulamento da arruela devido à força transversal aplicada, provocando um deslocamento da arruela e fazendo com que esta saia do alojamento, acarretando em subsequente vazamento. Em razão desta limitação, a vedação dinâmica foi substituída pela vedação por esmagamento de *orings*. A Figura 15 apresenta as forças aplicadas sobre a arruela e o efeito que ocorre na arruela.



Figura 15: Vedação por arruela de teflon.

A vedação por esmagamento de *orings* utiliza um princípio que consiste em pressionar um *oring* contra a face de contato da outra parte. Este tipo de vedação é o mais

eficiente, pois quanto maior a pressão, melhor a vedação. Porém, neste caso, o *oring* deve ser trocado sempre que forem desmontadas as peças. A Figura 16 mostra o efeito devido a vedação por esmagamento do *oring*.



Figura 16: Vedação por esmagamento do oring na janela de visualização e iluminação.

O uso de *orings* para vedações em altas pressões deve vir acompanhado de um estudo preliminar das condições de temperatura e pressão e dos componentes da mistura. Este estudo visa selecionar o *oring* mais compatível com o sistema. A Tabela 2 demonstra as condições de pressão (dureza) e temperatura e os materiais de *orings* mais empregados para compostos utilizados neste trabalho.

Compatibilidade de Fluido								
Nome Químico	Nitrílica	Fluorcarbono	Poliuretar	no Policloropreno				
Nome Comercial	Buna - NBR	Viton - FKM	PU	Neoprene				
Dureza (limite)	65 - 90	60 - 90	NS	50 - 85				
Temperatura (limite)	-34 à 120 °C	-25 à 204 °C	NS	-42 à 120 °C				
Componente	Desempenho							
CO ₂	1	2	1	2				
Fenantreno	NS	NS	NS	NS				
Tolueno	3	1	3	3				
Metanol	3	3	3	1				
Notação - 1: Satisfatório 2: Razoável 3: Insatisfatório NS: Não especificad								

Tabela 2: Compatibilidade do tipo de oring com o sistema estudado.

Neste trabalho, as condições de pressão empregadas foram entre 25 e 200 bar com a temperatura variando de 278 a 373 K. Para ambos os sistemas CO₂/fenantreno/tolueno e CO₂/fenantreno/tolueno, utilizou-se o *oring* de Buna para altas concentrações de CO₂ e o *oring* de Viton quando, para maiores concentrações de tolueno e altas temperaturas.

3.2.4. Montagem da HPF01

A montagem da célula PPF 01 segue descrita a seguir.

• Pistão

A Figura 17 apresenta o procedimento e as etapas de montagem do Pistão. Inicialmente, coloca-se um *oring* na extremidade inferior do corpo-base (Etapa 01) manterá o pistão estável no momento de sua movimentação. Em seguida (Etapas 02 e 03), aloja-se, na extremidade superior do corpo-base, o conjunto *parbak-oring-parbak*. Finaliza-se (Etapa 04) alocando a cabeça do pistão na extremidade superior do corpobase, seguido deum aperto dos parafusos.



Figura 17: Etapas de montagem do pistão.

• Janela Frontal e Janela Lateral

A Figura 18 mostra as etapas e procedimentos para a montagem das janelas laterais e da janela frontal. O procedimento começa com o alojamento do corpo-base interno no corpo-base externo (Etapa 01), seguindo do encaixe do anel de segurança na extremidade inferior da junção (Etapa 02). Em seguida (Etapas 03 e 04), aloja-se na extremidade superior do corpo-base interno o conjunto *oring-safira-arruela*. A vedação estática é feita pelo *oring* alojado na extremidade superior do corpo-base interno (Etapa 05). A arruela é utilizada para receber o torque aplicado na extremidade superior por meio da tampa (Etapa 06), parafusos (Etapa 07) e a rosca de vedação (Etapa 08). A Figura 19mostra uma imagem das janelas frontal e lateral já montadas.



Figura 18: Etapas de montagem das janelas de visualização – janela de iluminação segue o mesmo esquema de montagem.



Figura 19: Janelafrontal e lateral montadas.

• Janela Traseira

A Figura 20, mostra as etapas para a montagem da janela da parte traseira da célula. O procedimento é semelhante ao utilizado na montagem da janela lateral frontal, com a única diferença de que para a janela traseira não há safira. Aloca-se o corpo-base interno no corpo-base externo (Etapa 01), seguindo do encaixe do anel de segurança na extremidade inferior da junção (Etapa 02). A vedação estática é feita pelo *oring* alojado na extremidade superior do corpo-base interno (Etapa 03). Finaliza-se alocando a tampa e os parafusos na extremidade superior do corpo-base interno (Etapa 04).



Figura 20: Etapas de montagem da janela traseira.

Uma vez as janelas montadas, uma fita teflon (PTFE – politetrafluoretileno) é utilizada nas roscas para evitar o contato metal-metal. Cada janela é cuidadosamente conectada à célula de equilíbrio, que é conectada à linha de processo, conforme mostrada na Figura 21.



Figura 21: Unidade Experimental.

3.2.5. Procedimento Experimental

Experimentos típicos que usam o método estático-sintético devem ser iniciados com uma quantidade de solvente relativamente grande dentro da câmara da bomba seringa, uma vez que o próprio solvente é utilizado como fluido de pressurização. A simples abertura do cilindro de solvente não é suficiente para deslocar uma quantidade razoável de solvente para dentro da câmara da bomba seringa. Com o cilindro de solvente aberto por cerca de 30 minutos, a temperatura do banho de circulação e, consequentemente, da camisa do cilindro da bomba, é ajustada em torno de 17°C.

O experimento começa pela adição de quantidades precisas de solutos na célula, de tal forma que a composição global da mistura, no início do experimento, seja conhecida. Depois, toda linha é pressurizada e estabilizada a uma determinada pressão e temperatura, por exemplo, 150 bar e 17 °C. A estabilização do sistema (fluxo nulo da bomba) requer cerca de 25 minutos, e deve ser feita com cuidado, pois qualquer vestígio de fluxo pode levar a erros sistemáticos de composição global. Uma vez o sistema estabilizado, anota-se o volume inicial de solvente contido na bomba e

alimenta-se o fluido por meio do manuseio da válvula micrométrica de alimentação até atingir o volume na bomba, previamente calculado para fornecer a composição global desejada.

O cálculo da massa de CO₂ a ser injetada para fornecer uma determinada composição global pode ser feita a partir de massa de soluto previamente pesada e transferida para a célula. Conhecendo a fração mássica de cada composto (fixado pelo experimentalista), a massa global e de cada componente podem ser calculadas. Por exemplo, a 150 bar e 17 °C, o CO₂ possui uma densidade de 0,92074 g/cm³, o volume de CO₂ a ser injetado é calculado e o controlador da bomba seringa é utilizada para injetar a quantidade precisa.

Antes de abrir a válvula que conecta o pistão e a linha, a pressão da célula foi reduzida de forma a diminuir a diferença de pressão entre a linha e o interior da célula de equilíbrio. O teste de vazamento é então iniciado e consiste em passar espuma nas partes interna e externa das janelas laterais, frontal e traseira. Uma vez verificada a ausência de vazamento, a determinação das transições de fases foi então iniciada.

A temperatura foi ajustada no valor definido por meio do banho de circulação. O sistema foi pressurizado até a obtenção de uma mistura monofásica e homogênea, sob agitação contínua. Aguardou-se cerca de 30 minutos para estabilização da temperatura. O controlador programável da bomba seringa foi empregado para uma diminuição gradativa da pressão a uma taxa de -5 bar por minuto até o surgimento de uma nova fase (transição), detectada com auxílio de microscópio digital. Uma vez observada a pressão de transição, o sistema foi novamente pressurizado até ficar monofásico. O controlador foi programado com duas rampas de despressurização. A primeira rampa parte da pressão inicial (sistema monofásico) até 10 bar acima da pressão em que se observou transição de fase, previamente avaliada. A nova rampa do controlador é automaticamente acionada com uma taxa de despressurização de -1 bar por minuto.

É importante salientar que, quando uma transição de fase ou um evento qualquer é detectado na célula, um controlador permite manter a pressão durante o percurso da rampa quando solicitado pelo operador. Na ocorrência de uma transição, a pressão é imediatamente mantida constante e espera-se 20 minutos para verificar se a nova fase é estável, mantida a agitação. Se após 30 minutos a fase incipiente permanecer, é identificada a transição, que pode ser do tipo líquido-vapor, líquidolíquido, sólido-líquido, líquido-líquido-vapor ou sólido-líquido-vapor.

A condição de temperatura e de pressão em que ocorre a transição, junto com a composição global, constituem um ponto no envelope de fases. Cada medida é repetida pelo menos três vezes. Na sequência, a temperatura é levada a outro valor e todo o processo de medição é repetido. Desta forma, para uma composição global fixa, é possível obter uma curva P-T completa. Para transições em que há a presença da fase sólida, a pressão é fixada e a temperatura reduzida vagorosamente por meio do banho de circulação conectado à célula de equilíbrio até o surgimento da fase sólida.

O diagrama de fases com a composição global especificada é mostrado na figura a seguir. Dado a composição especificada, a mistura monofásica tem dois graus de liberdade. O aparecimento de uma segunda fase diminui um grau de liberdade (linhas definidas de sólido-líquido e líquido-vapor). Na composição especificada, o ponto triplo (sólido-líquido-vapor) é um invariante, obtido por extrapolação dos dados de equilíbrio líquido-vapor e sólido-líquido. A Figura 22 mostra um diagrama esquemático das curvas de equilíbrio.



Figura 22: Regiões de sólido, líquido e vapor.

3.2.6. Validação do aparato experimental desenvolvido

Para a validação do aparato experimental, baseado no método estático-sintético visual e volume variável, foi utilizado o sistema $CO_2(1)$ + metanol (2) em temperaturas variando de 30 a 80 °C. As frações molares de $CO_2(x_1)$ foram de 0,4019 e 0,4213. As pressões de transições variaram entre 50 e 107 bar.

A Tabela 3 apresenta os resultados dos dados experimentais para as pressões de transições líquido-vapor obtidos neste trabalho para o sistema CO₂ + metanol.

Sistema	$CO_2(1) + Metanol(2)$				
X1	T (°C)	P (bar)			
	30,1±0,1	$50,5 \pm 0,1$			
	$40,2\pm 0,2$	61,1±0,1			
0 4019	50,0± 0,1	74,1±0,2			
0,1017	$60,1\pm 0,1$	83,1±0,3			
	$70,1\pm 0,1$	96,2±0,1			
	80,0± 0,1	106,1±0,2			
	30,0± 0,1	$51,2 \pm 0,2$			
	40,1±0,1	61,9±0,1			
0 4213	50,0± 0,1	74,9±0,1			
0,1210	$60,2\pm 0,1$	84,0± 0,2			
	70,1±0,1	97,6± 0,2			
	80,0± 0,1	106,9±0,1			

Tabela 3: Dados de equilíbrio de fases para o sistema CO₂/metanol.

Os resultados obtidos neste trabalho foram comparados com os publicados por Ndiaye *et al.* (2011 e 2012), Elbaccouch *et al.* (2000), Laursen *et al.* (2002), Xie *et al.* (2005) e Naidoo *et al.* (2008). A Figura 23 apresenta a comparação entre os resultados apresentados na literatura e os obtidos neste trabalho. É observada concordância entre os dados. Diversos autores (Ndiaye *et al.*, 2012) obtiveram resultados para fração molar em torno de 0,42 a temperatura de 40°C. Para x_1 = 0,4213, os dados foram comparados com os obtidos por Ndiaye *et al.* (2011 e 2012). Os dados obtidos para x_1 = 0,4019 e x_1 =

0,4213 foram comparados entre si para avaliar o comportamento do sistema com pequenas variações de composição de CO₂. Verificou-se o aumento da pressão de transição com o aumento da concentração de CO₂, conforme esperado.



Figura 23: Diagrama P-T para o sistema CO₂/metanol.

Capítulo 4- Resultados e Discussões

4.1.Sistema CO₂/Fenantreno/Tolueno

Para o sistema CO₂/fenantreno/tolueno, as frações mássicas de CO₂ (w_{CO_2}) foram 40 %, 60 % e 80 % para razões molares tolueno/fenantreno ($R_{Tol/Fen}$)de 6 e 12, conforme mostrado na Tabela 4. A faixa de temperatura avaliada variou entre 5 °C e 91 °C.

Composições	Frações Molares						
e emp estige es	CO_2	Tolueno	Fenantreno				
$w_{CO_2} = 0,4 \ e \ R_{Tol/Fen} = 6$	0,6128	0,3319	0,0553				
$w_{CO_2} = 0.6 \ e \ R_{Tol/Fen} = 6$	0,7807	0,1880	0,0313				
$w_{CO_2} = 0.8 \ e \ R_{Tol/Fen} = 6$	0,9047	0,0817	0,0136				
$w_{CO_2} = 0,4 \ e \ R_{Tol/Fen} = 12$	0,5994	0,3698	0,0308				
$w_{CO_2} = 0,6 \ e \ R_{Tol/Fen} = 12$	0,7710	0,2114	0,0176				
$w_{CO_2} = 0.8 \ e \ R_{Tol/Fen} = 12$	0,8998	0,0925	0,0077				

Tabela 4: Condições investigadas para o sistema CO₂/fenantreno/tolueno.

Na Figura 24 são apresentadas fotografias do interior da célula que indicam transições de fases do sistema CO₂/fenantreno/tolueno para diferentes concentrações de CO₂, com razão molar tolueno/fenantreno igual a 6.

A Imagem 1 apresenta o equilíbrio líquido-vapor para fração mássica de CO₂ de 0,4. A Imagem 2 mostra a transição líquido-sólido para a mesma fração mássica de 0,4 de CO₂. A precipitação em baixas temperaturas vem acompanhada de turbidez no sistema, diferentemente do que ocorre em temperaturas acima de 30 °C, onde há formação de cristais em um sistema límpido (Imagem 3). A Imagem 4 mostra o sistema monofásico com alta concentração de CO₂ (fração mássica de 0,8 de CO₂), em que a transição fluido-fluido é precedido de uma forte turbidez do sistema.



Figura 24: Transições sólido-líquido-vapor (1) sólido-líquido (2 e 3) e mistura monofásica (4) do sistema CO₂/fenantreno/tolueno com razão molar tolueno/fenantreno igual a 6.

A Tabela 5 apresenta as pressões e temperaturas de transições de fases obtidas para uma razão molar tolueno/fenantreno igual a 6, com diferentes frações mássicas de CO₂.

Tabela 5: Temperaturas e pressões das transições de fases do sistema CO_2 /fenantreno/tolueno com $R_{Tol/Fen} = 6$ e $w_{CO_2} = 0,4,0,6$ e 0,8.

$w_{CO_2} =$	0,4 e R _{Tol/Fen}	= 6	$w_{CO_2} =$	0,6 e R _{Tol/Fen}	= 6	$w_{CO_2} =$	0,8 e R _{Tol/Fen}	= 6
T (°C)	P (bar)	Trans.	T (°C)	P (bar)	Trans.	T (°C)	P (bar)	Trans.
90,1±0,1	93,4± 0,1	LV	90,0± 0,1	$113,5\pm 0,1$	LV	85,4±0,1	151,9±0,2	LV
$80,3 \pm 0,1$	$84,8\pm 0,1$	LV	$80,2\pm 0,1$	$100,4\pm 0,1$	LV	$80,1 \pm 0,1$	$139,2 \pm 0,1$	LV
$70,5 \pm 0,1$	$75,3 \pm 0,1$	LV	$70,3 \pm 0,1$	$89,9 \pm 0,1$	LV	$75,5 \pm 0,1$	$135,3\pm 0,2$	LV
$60,8 \pm 0,1$	$65,9{\pm}0,1$	LV	$60,9 \pm 0,1$	$77,3 \pm 0,1$	LV	$70,6\pm 0,1$	$124,6\pm 0,2$	LV
$50,6\pm 0,1$	$56,8 \pm 0,1$	LV	$50,6\pm 0,1$	$65,8 \pm 0,1$	LV	$65,8 \pm 0,1$	$118,6\pm 0,1$	LV

$40,4{\pm}0,1$	$47,6\pm 0,1$	LV	$40,6\pm 0,1$	$55,3 \pm 0,1$	LV	$61,0\pm 0,1$	$112,7\pm 0,4$	LV
$30,6\pm 0,1$	$39,5 \pm 0,1$	LV	$34,5 \pm 0,2$	$65,0\pm 0,1$	SL	$56,4 \pm 0,2$	$110,0\pm 0,1$	SL
$25,8 \pm 0,1$	$35,2 \pm 0,1$	LV	$33,3 \pm 0,1$	$70,0\pm 0,1$	SL	51,8±0,2	$130,0\pm 0,1$	SL
$24,6\pm 0,1$	$33,3 \pm 0,1$	LV	$33,3 \pm 0,1$	$80,0\pm 0,1$	SL			
$22,8 \pm 0,1$	$32,2 \pm 0,1$	LV	$32,9\pm 0,2$	$90,0\pm 0,1$	SL			
$18,7\pm 0,2$	$40,0\pm 0,1$	SL	$32,9\pm 0,2$	$100,0\pm 0,1$	SL			
$17,7\pm 0,3$	$50,0\pm 0,1$	SL						
16,9±0,3	$60,0\pm 0,1$	SL						

A Tabela 6 mostra as pressões e temperaturas de transições de fases obtidas para uma razão molar tolueno/fenantreno igual a 12 e frações mássicas de CO_2 de 0,4, 0,6 e 0,8.

Tabela 6: Dados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema CO_2 /fenantreno/tolueno com $R_{Tol/Fen} = 12$ e $w_{CO_2} = 0,4,0,6 e 0,8$.

$w_{CO_2} = 0,4 \ e \ R_{Tol/Fen} = 12$			$w_{CO_2} = 0,6 \ e \ R_{Tol/Fen} = 12$			$w_{CO_2} = 0$),8 e R _{Tol/Fen} =	= 12
T (°C)	P (bar)	Trans.	T (°C)	P (bar)	Trans.	T (°C)	P (bar)	Trans.
$90,1\pm 0,1$	89,7±0,1	LV	89,6±0,1	$112,9\pm 0,1$	LV	$79,4\pm 0,1$	$134, 1\pm 0, 1$	LV
$80,3 \pm 0,1$	$81,8\pm0,1$	LV	$80,1 \pm 0,1$	$101,0\pm 0,1$	LV	$70,2\pm 0,3$	$129,6\pm 0,1$	LV
$70,5 \pm 0,1$	$73,9 \pm 0,1$	LV	$70,5 \pm 0,1$	$89,1 \pm 0,1$	LV	$60,4\pm 0,1$	$112,7\pm 0,1$	LV
$60,4{\pm}0,1$	$65,6\pm 0,1$	LV	$60,7{\pm}0,1$	$77,0\pm 0,1$	LV	$50,5 \pm 0,1$	$99,5 \pm 0,1$	LV
$50,6 \pm 0,1$	$56,2 \pm 0,1$	LV	$50,3 \pm 0,1$	$66,0\pm 0,1$	LV	$42, 1 \pm 0, 1$	$90,0\pm 0,1$	SL
$40,4{\pm}0,1$	$48,1\pm 0,1$	LV	$40,5 \pm 0,1$	$55,6\pm 0,1$	LV	$36,7{\pm}0,1$	$110\pm 0,1$	SL
$30,6\pm 0,1$	41,6±0,1	LV	$30,4{\pm}0,1$	$46,7\pm 0,2$	LV			
$25,6\pm 0,2$	$36,8\pm 0,2$	LV	$25,5 \pm 0,1$	$41,5 \pm 0,1$	LV			
5,2±0,3	$40,0\pm 0,1$	SL	$19,7{\pm}0,1$	$35,4{\pm}0,1$	LV			
			$18,3 \pm 0,2$	$40,0\pm 0,1$	SL			
			$17,5 \pm 0,2$	$50,0\pm 0,1$	SL			
			$16,3 \pm 0,1$	$60,0\pm 0,1$	SL			
			16,0±0,2	$70,0\pm 0,1$	SL			
			$15,7 \pm 0,1$	80,0±0,1	SL			

• Efeito da concentração de CO₂

A Figura 25 mostra o diagrama P-T deste sistema em diferentes concentrações de CO₂ mantendo a razão molar de tolueno/fenantreno igual a 6. Podem ser observados três regiões distintas: uma região monofásica, localizada em temperaturas e pressões mais altas. Duas regiões bifásicas, uma tipo líquido-vapor em altas temperatura (direita do diagrama) e outra tipo sólido-líquido em baixas temperatura (esquerda do diagrama). As curvas de transição líquido-vapor e sólido-líquido se juntam no ponto triplo caracterizado como um ponto no diagrama P-T na composição global especificada. Existe uma região de três fases em baixas temperaturas e baixas pressões.

O aumento da concentração de CO_2 provoca um aumento das pressões de transições líquido-vapor e sólido-líquido. As transições do tipo sólido-líquido possuem uma sensibilidade muito grande em relação a concentração de CO_2 . Por exemplo, para uma pressão de 60 bar, a temperatura de transição sólido-líquido vai de 16 para 35 °C quando a concentração de CO_2 passa de 0,4 para 0,6, em termos de frações mássicas. Este fenômeno pode ser explicado pelo fato do CO_2 ser um anti-solvente para o fenantreno e um bom solvente para o tolueno a baixa temperatura e pressões moderadas.



Figura 25: Diagrama P-T do sistema CO₂/fenantreno/tolueno: $R_{Tol/Fen} = 6$.

A Figura 26, mostra o diagrama P-T para o mesmo sistema, mas com a razão molar de tolueno/fenantreno igual a 12. Como esperado, a pressão de transição líquido-vapor e a temperatura de transição sólido-líquido diminuem com a diminuição da concentração de fenantreno. Devido às limitações das condições operacionais, não foi possível obter dados de transições sólido-líquido para fração mássica 0,4 de CO₂, que acontecem em temperaturas menores que 5 °C.



Figura 26: Diagrama P-T do sistema CO₂/fenantreno/tolueno: Efeito da Concentração de CO₂ para $R_{Tol/Fen} = 12$.

• Efeito da concentração de fenantreno

A Figura 27 apresenta o diagrama P-T do sistema CO₂/fenantreno/tolueno para fração mássica de CO₂ fixa. As pressões e temperaturas de transição líquido-vapor são praticamente insensíveis à razão de frações molares tolueno/fenantreno, ao contrário do comportamento observado na temperatura de transição sólido-líquido.



Figura 27: Diagrama P-T do sistema CO₂/fenantreno/tolueno: Efeito da razão molar tolueno/fenantreno para $w_{CO_2} = 0,4$.

O mesmo comportamento é observado na Figura 28, em que a fração mássica do CO_2 é fixada a 0,6 e a razão molar tolueno/fenantreno varia de 6 para 12. Para estas condições, fica claro o deslocamento de quase 20 °C na transição sólido-líquido. Também fica claro a insensibilidade da transição líquido-vapor com a razão molar de tolueno/fenantreno. Uma explicação deste fenômeno está no fato de que transição nas razões molares investigadas, o fenantreno é completamente solúvel no tolueno e a presença de CO_2 não afeta esta solubilidade mútua, diferentemente da transição sólido-líquido, onde as baixas temperaturas as interações tolueno-fenantreno são mais fortes, provocando a precipitação do fenantreno.



Figura 28: Diagrama P-T do sistema CO₂/fenantreno/tolueno: Efeito da razão molar tolueno/fenantreno para $w_{CO_2} = 0,6$.

Dentre as condições estudadas neste trabalho, aquela com elevadas concentrações de CO₂ ($w_{CO_2} = 0.8$) foram as mais complexas do ponto de vista experimental, devido principalmente à formação de uma neblina que dificulta a visualização das transições de fases. A Figura 29 apresenta uma fotografia do sistema CO₂/fenantreno/tolueno para uma fração mássica de CO₂ igual a 0,8. Mantendo a pressão fixa a 70 bar, uma redução da temperatura, provoca o surgimento de fase vapor. Este fato inesperado pode ser explicado pelo fato que, em temperaturas baixas, mas acima da temperatura crítica do CO₂, as interações fenantreno-tolueno são mais fortes que tolueno-CO₂, com a redução da temperatura, há o surgimento de uma fase incipiente vapor, caracterizado pelo ponto de bolha. Esse fenômeno ocorreu com frações mássicas de 0,8 e razão molar tolueno/fenantreno 12, temperatura de 50,1 °C e pressão de transição de 70 bar.



Figura 29: Transições de fases do sistema CO₂/fenantreno/tolueno com razão molar tolueno/fenantreno 12 e $w_{CO_2} = 0.8$.

A Figura 30 exibe os dados experimentais do sistema CO_2 /fenantreno/tolueno com concentração mássica de CO_2 (w = 0.8).



Figura 30: Diagrama P-T do sistema CO₂/fenantreno/tolueno: Efeito da razão molar tolueno/fenantreno para $w_{CO_2} = 0.8$.

• Efeito da fração molar de CO₂

Um outro fenômeno interessante que pode ser observado na Figura 31 é o efeito da concentração de CO_2 no comportamento de fases do sistema CO_2 /fenantreno/tolueno. Para concentrações menores que 0,75, em termos de fração molares, a influência da concentração do CO_2 na pressão de transição líquido-vapor tem um comportamento linear. Acima desta concentração, aproxima-se do ponto crítico da mistura e as pressões de transição líquido-vapor observadas tornam-se bastante elevadas. É observado um aumento exponencial da pressão com o aumento da concentração de CO_2 .



Figura 31: Diagrama P-x do sistema CO₂/fenantreno/tolueno.

4.2.Sistema CO₂/Fenantreno/Metanol

Neste sistema, variaram-se as frações mássicas de $CO_2 (w_{CO_2})$ em 0,4, 0,6 e 0,8, fixando as razões molares metanol/fenantreno ($R_{Met/Fen}$) em 150 e 250, conforme mostrado na Tabela 7.

Composições	Frações Molares						
composições .	CO ₂	Metanol	Fenantreno				
$w_{CO_2} = 0,4 \ e \ R_{Met/Fen} = 150$	0,3334	0,6622	0,0044				
$w_{CO_2} = 0,6 \ e \ R_{Met/Fen} = 150$	0,5295	0,4674	0,0031				
$w_{CO_2} = 0.8 \ e \ R_{Met/Fen} = 150$	0,7500	0,2483	0,0017				
$w_{CO_2} = 0,4 \ e \ R_{Met/Fen} = 250$	0,3308	0,6665	0,0027				
$w_{CO_2} = 0,6 \ e \ R_{Met/Fen} = 250$	0,5265	0,4716	0,0019				
$w_{CO_2} = 0.8 \ e \ R_{Met/Fen} = 250$	0,7478	0,2512	0,0010				

Tabela 7: Valores das frações molares do sistema CO₂/fenantreno/metanol.

A Figura 32 apresenta imagens com diferentes condições de equilíbrio ou metaestabilidade. A Imagem 1 foi obtida reduzindo a pressão a temperatura constante. No entanto é metaestável, apresentando um falso ponto de bolha que desaparece em cerca de 15 minutos com agitação a pressão e temperatura constantes. Essa condição foi obtida com fração mássica de 0,4, temperatura de 79,9 °C e pressão de 78,5 bar. O verdadeiro ponto de bolha é mostrado na Imagem 2, em que se observa o surgimento de uma fase rica em CO₂ migrando para o topo da célula, para formar a fase vapor, obtida sob condição de fração mássica de 0,6, temperatura de 80,4 °C e pressão de transição de 105,5 bar. A Imagem 3 mostra o momento de aparecimento de fase sólida (cristais). Já a Imagem 4 mostra o crescimento dos cristais. Ambas, Imagens 3 e 4, foram visualizadas sob condições de fração mássica 0,8 e pressão de transição de 50 bar. As temperaturas foram de 7,7 e 7,5 °C, para as Imagens 3 e 4, respectivamente.



Figura 32: Transições de fases do sistema CO_2 /fenantreno/metanol com $R_{Met/Fen} = 150$.

As Tabelas 8 e 9 mostram os resultados para as razões molares metanol/fenantreno igual a 150 e 250, respectivamente.

Tabela 8: Dados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema

$w_{CO_2} = 0,4 \ e \ R_{Met/Fen} = 150$			$w_{CO_2} = 0,6 \ e \ R_{Met/Fen} = 150$			$w_{CO_2} = 0.8 \ e \ R_{Met/Fen} = 150$		
T (°C)	P (bar)	Trans.	T (°C)	P (bar)	Trans.	T(°C)	P (bar)	Trans.
89,7 ± 0,1	$84,2 \pm 0,1$	LV	90,1 ± 0,1	$115, 1 \pm 0, 1$	LV	$40,9 \pm 0,1$	61,6±0,1	LV
$79,9 \pm 0,1$	$77,2 \pm 0,1$	LV	$80,4 \pm 0,1$	$105,5 \pm 0,1$	LV	$31,0 \pm 0,1$	$50,5 \pm 0,1$	LV
$70,2 \pm 0,1$	69,1 ± 0,1	LV	$70,6 \pm 0,1$	$94,5 \pm 0,1$	LV	$21,1 \pm 0,1$	$41,2 \pm 0,2$	LV
$60,6 \pm 0,1$	$61,4 \pm 0,1$	LV	$60,9 \pm 0,1$	$82,8 \pm 0,2$	LV	$11,1 \pm 0,1$	$32,8 \pm 0,1$	LV
$50,1 \pm 0,1$	$53,5\pm0,2$	LV	$50,6 \pm 0,1$	$70,8 \pm 0,1$	LV	$11,1 \pm 0,1$	$34,2 \pm 0,1$	SL
$40,1 \pm 0,1$	$46,4 \pm 0,1$	LV	$40,7 \pm 0,1$	$59,7\pm0,1$	LV	$7,7 \pm 0,2$	$50,0\pm0,1$	SL
$30,1 \pm 0,1$	$39,8 \pm 0,1$	LV	$30,9 \pm 0,1$	$49,9 \pm 0,1$	LV	$7,5 \pm 0,3$	$60,0\pm0,1$	SL
$24,6 \pm 0,2$	$45,0 \pm 0,1$	SL	18,8 ± 0,2	$40,0 \pm 0,1$	SL	4,1 ± 0,2	$80,0\pm0,1$	SL

 CO_2 /fenantreno/metanol com $R_{Met/Fen} = 150$.

$22,8 \pm 0,1$	$50,0\pm0,1$	SL	$16,8 \pm 0,1$	$60,0 \pm 0,1$	SL
19,2 ± 0,1	$60,0\pm0,1$	SL	$14,8 \pm 0,2$	$70,0\pm0,1$	SL
$18,1 \pm 0,1$	$70,0\pm0,1$	SL	13,9 ± 0,2	$90,0 \pm 0,1$	SL
$15,6 \pm 0,1$	$80,0\pm0,1$	SL			
$14,6 \pm 0,1$	$90,0 \pm 0,1$	SL			

Tabela 9: Dados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema

$w_{CO_2}=0.4$	4 e R _{Met/Fen}	= 250	$w_{CO_2} = 0.6 \ e \ R_{Met/Fen} = 250$			$w_{CO_2} = 0.8 \ e \ R_{Met/Fen} = 250$		
T(°C)	P (bar)	Trans.	T (°C)	P (bar)	Trans.	T (°C)	P (bar)	Trans.
90 ± 0,1	82,7 ± 0,1	LV	$90 \pm 0,2$	$109,6 \pm 0,1$	LV	$11,3 \pm 0,1$	31,8 ± 0,1	LV
80, 1±0,1	$75,5\pm0,1$	LV	$81 \pm 0,2$	$101,4 \pm 0,2$	LV	$21 \pm 0,1$	$41,2 \pm 0,1$	LV
$70,3\pm0,3$	$67,8\pm0,\!2$	LV	$71,2 \pm 0,1$	$91,3 \pm 0,1$	LV	$30,9 \pm 0,1$	$50,2 \pm 0,1$	LV
$61 \pm 0,1$	$60 \pm 0,1$	LV	$61,4 \pm 0,1$	$80,3 \pm 0,2$	LV	$40,8 \pm 0,1$	$64,7 \pm 0,1$	LV
$50,4 \pm 0,1$	$52,8 \pm 0,1$	LV	$51 \pm 0,1$	$69,2 \pm 0,1$	LV	$50,8 \pm 0,1$	$81,9\pm0,1$	LV
$40,5 \pm 0,1$	$45,6 \pm 0,1$	LV	$40,8 \pm 0,1$	$57,8 \pm 0,1$	LV	$60,6 \pm 0,1$	$96,9 \pm 0,1$	LV
$30,7 \pm 0,1$	$38,6 \pm 0,2$	LV	$30,8 \pm 0,1$	$47,8 \pm 0,1$	LV			
$20,6 \pm 0,1$	$30,6 \pm 0,2$	LV	20,9	$37,6 \pm 0,2$	LV			

 CO_2 /fenantreno/metanol com $R_{Met/Fen} = 250$.

• Efeito da concentração de CO₂

A Figura 33 mostra o diagrama P-T do sistema CO_2 /fenantreno/metanol. A região de transição líquido-vapor mostra um comportamento semelhante ao do sistema CO_2 /fenantreno/tolueno, cuja a pressão de transição líquido-vapor aumenta com a concentração de CO_2 , a temperatura constante. Na região sólido-líquido, a temperatura de transição diminui conforme aumento da concentração de CO_2 . Isso mostra que para o sistema fenantreno/metanol, o CO_2 funciona como co-solvente, aumentando a solubilidade do fenantreno no metanol, diferentemente do sistema fenantreno/tolueno, em que o CO_2 atua como anti-solvente. Em consequência, o CO_2 pode ser utilizado para baixar a temperatura de fusão do sistema metanol/fenantreno.



Figura 33: Diagrama P-T do sistema CO₂/fenantreno/Metanol: Efeito da concentração de CO₂ para $R_{Met/Fen} = 150$.

A Figura 34 mostra o diagrama P-T do sistema CO₂/fenantreno/metanol para diferentes concentrações de CO₂, mantendo a razão molar metanol/fenantreno constante. Para $R_{Met/Fen} = 250$, não foi possível observar a transição sólido-líquido devido às limitações operacionais do aparato experimental. O aparecimento de cristais, nestas condições, devem estar fora da faixa mínima de P (25 bar) e de T (5 °C). As condições operacionais foram de 25 a 160 bar e de 5 °C a 90 °C.



Figura 34: Diagrama P-T do sistema CO₂/fenantreno/metanol: Efeito da concentração de CO₂ para $R_{Met/Fen} = 250$.

A Figura 35 apresenta diagrama P-x em diferentes temperaturas para o sistema CO₂/fenantreno/metanol. Para uma mesma concentração de CO₂, a pressão de transição líquido-vapor aumenta com o aumento da temperatura.



Figura 35: Diagrama P-x do sistema CO₂/Fenantreno/Metanol.

• Efeito da razão molar metanol/fenantreno

Os diagramas apresentados nesse tópico são referentes ao sistema CO₂/fenantreno/metanol com mesma concentração mássica de CO₂ e diferentes razões molares metanol/fenantreno (Figura 36).

Para uma dada fração mássica de CO₂, as curvas de transição líquido-vapor são praticamente iguais, ou seja, a razão molar metanol/fenantreno não tem influência sobre a pressão de transição líquido-vapor. Este fato é confirmado pela Figura 36. A transição sólido-líquido demonstra um comportamento semelhante àquele do sistema CO₂/fenantreno/tolueno no que diz respeito à temperatura de transição que é maior quanto maior a concentração de fenantreno (diminuição da razão molar metanol/fenantreno). Devido às limitações operacionais, não foi possível observar a transição sólido-líquido para a razão molar metanol/fenantreno igual a 250.



Figura 36: Diagrama P-T do sistema CO₂/fenantreno/metanol: Efeito da razão molar metanol/ fenantreno

• Transições em altas concentração de CO₂

O sistema CO₂/fenantreno/metanol apresentou algumas particularidades em altas concentrações de CO₂, razão molar metanol/fenantreno igual a 250. Nestas condições, foram observadas até quatro fases (sólido, líquido, líquido e vapor) em equilíbrio. Isso sugere que, pela regra das fases de Gibbs, com três compostos e quatro fases, o grau de liberdade do sistema torna-se igual a 1, ou seja, é necessário fixar uma variável intensiva, ou seja, existe uma curva de 4 fases em equilíbrio.

A Figura 37 apresenta as mais diversas transições de fases para composições com alta concentração de CO₂. Sob condições de fração mássica 0,8 e razão molar metanol/fenantreno 150 e 250, observou-se a formação de três fases para o sistema CO₂/fenantreno/metanol. A Imagem 1 apresenta o limiar da formação de mais uma fase líquida (condições de altas pressões e temperaturas). A transição líquido-líquido se caracteriza pelo surgimento da fase incipiente (líquido) na parte inferior da janela de visualização. A Imagem 2 exibe o surgimento da segunda fase incipiente (vapor) na parte superior da janela de visualização, identificado pelo surgimento de bolhas, fase rica em CO₂. A Imagem 3 mostra duas fases formadas – um vapor na parte superior e outra líquida na parte inferior. Com o aumento da pressão, o sistema retorna ao estado monofásico, como mostra a Imagem 4. A Imagem 5 é o limiar da formação de três fases. Na parte superior existe uma fase incipiente (vapor), no centro da célula há uma fase fluida (meio turva) e na parte inferior existe a fase líquida. A Imagem 6 demonstra com nitidez as três fases fluidas formadas.



Figura 37: Transições de fases do sistema CO₂/fenantreno/metanol com $w_{CO_2} = 0.8 \ e \ R_{Met/Fen} = 150 \ e \ 250.$

Capítulo 5 - Conclusões e Sugestões

Uma unidade experimental estático-sintético, com visualização por microscopia ótica digital e sistema de vedação por *orings*, para obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor, sólido-líquido, líquido-líquido-vapor e sólido-líquido-vapor a alta pressão, foi comissionada e utilizada para medir dados de comportamento de fases dos sistemas CO₂/fenantreno/tolueno e CO₂/fenantreno/metanol.

Os resultados mostraram que para o sistema fenantreno/metanol, o CO_2 aumenta a solubilidade do fenantreno no metanol, atuando como co-solvente, enquanto que para o sistema fenantreno/tolueno, o CO_2 funciona como anti-solvente, diminuindo a solubilidade de fenantreno no tolueno. Como consequência, pode-se utilizar o CO_2 para baixar a temperatura de fusão do sistema metanol/fenantreno.

Para a validação do aparato experimental, obteve-se dados experimentais do sistema binário CO₂/metanol, comparando os resultados obtidos com dados da literatura.

A partir da experiência obtida no desenvolvimento do aparato, considerações para trabalhos futuro que, podem melhorar a obtenção de dados experimentais e melhorar o entendimento de diagramas de fases dos sistemas estudados, são apresentados:

- Construção da célula PVT HPF 02 com região de baixa e alta pressão, possibilitando obter densidade e identificar a formação de fase sólida incipiente com cristais em escala microscópica;
- Uso de microscópio digital com infravermelho para identificar as transições de fases em sistemas com baixa visibilidade;
- Estudo sistemático para a determinação dos arranjos associativos da equação de estado CPA e PC-SAFT, adequados para modelagem termodinâmica de sistemas constituídos por fluidos associativos;
- Correlacionar os dados experimentais de precipitação utilizando as equações de estado CPA e PC-SAFT.

Referências Bibliográficas

ADACHI, Y.; LU, B.C.Y. Super critical fluid extraction with carbon dioxide and ethylene. **Fluid Phase Equilibria**, v. 14, p. 147-156, 1983.

ANDERSEN, W. C.; SIEVERS, R. E.; LAGALANTE, A. F.; BRUNO, T. J. Solubilities of cerium (IV), terbium (III), and iron (III) β -diketonates in supercritical carbon dioxide. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 46, p. 1045-1049, 2001.

ANTHONY, J. L.; MAGINN, E. J.; BRENNECKE, J. F. Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 7315-7320, 2002.

BADILLA, J. C. F.; PETERS, C. J.; ARONS, J. S. Volume expansion in relation to the gas-antisolvent process. Journal of Supercritical Fluids, v. 17, p. 13-23, 2000.

BERENDS, E. M.; BRUINSMA, O. S. L.; GRAAUW, J.; ROSMALEN, G. M. V. Crystallization of phenanthrene from toluene with carbon dioxide by the GAS process. **Journal American institute of Chemical Engineers**, v. 42, p. 431-439, 1996.

BERTAKIS, E.; LEMONIS, I.; KATSOUFIS, S.; VOUTSAS, E.; DOHRN, R.; MAGOULAS, K.; TASSIOS, D. Measurement and thermodynamic modeling of solidliquid-gas equilibrium of some organic compounds in the presence of CO₂. Journal of Supercritical Fluids, v. 41, p. 238-245, 2007.

BEZANEHTAK, K.; COMBES, G. B.; DEHGHANI, F.; FOSTER, N. R. Vapor-liquid equilibrium for binary systems of carbon dioxide + methanol, hydrogen + methanol, and hydrogen + carbon dioxide at high pressures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 47, p. 161-168, 2002.

CANALES, R. I.; BRENNECKE, J. F. Liquid-liquid phase split in ionic liquid + toluene mixtures induced by CO2. Journal American institute of Chemical Engineers, v. 61, p. 2968-2976, 2015.

CCME. Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Carcinogenic and other PAHs. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg, 2010.

CHEN, H.; CHANG, H.; HUANG, E. T. S.; HUANG, T. A new phase behavior apparatus for supercritical fluid extraction study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 4849-4852, 2000.

CHENG, K.; TANG, M.; CHEN, Y. Vapor-liquid equilibria of carbon dioxide with diethyl oxalate, ethyl laurate, and dibutyl phthalate binary mixtures at elevated pressures. Fluid **Phase Equilibria**, v. 181, p. 1-16, 2001.

CHRASTIL, J. Solubility of solids and liquids in supercritical gases. Journal of Physical Chemistry, v. 86, p. 3016-3021, 1982.

DOHRN, R.; BERTAKIS, E.; BEHREND, O.; VOUTSAS, E.; TASSIOS, D. Melting point depression by using supercritical CO₂ for a novel melt dispersion micronization process. Journal of Molecular Liquids, v. 131-132, p. 53-59, 2007.

DOHRN, R.; FONSECA, J. M. S.; PEPER, S. Experimental methods for phase equilibria at high pressures. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 3, p. 343-367, 2012.

DOHRN, R.; FONSECA, J. M. S.; PEPER, S. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2000-2004). Fluid Phase Equilibria, v. 288, p. 1-54, 2010.

DOHRN, R.; FONSECA, J. M. S.; PEPER, S. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2005-2008). Fluid Phase Equilibria, v. 300, p. 1-69, 2011.

ELBACCOUCH, M. M.; RAYMOND, M. B.; ELLIOTT, J. R. High-pressure vapor-

liquid equilibrium for dimethyl ether + ethanol and dimethyl ether + ethanol + water. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 45, p. 280-287, 2000.

ESMAEILZADEH, F.; GOODARZNIA, I. Solubility of an anthracene, phenanthrene, and carbazole mixture in supercritical carbon dioxide. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 47, p. 333-338, 2002.

ESMAEILZADEH, F.; GOODARZNIA, I. Supercritical extraction of phenanthrene in the crossover region. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 50, p. 49-51, 2005.

EWING, M. B.; OCHOA, J.C.S. Vapor pressures of acetonitrile determined by comparative ebulliometry. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 49, p. 486-491, 2004.

FONSECA, J. M. S.; LIBÓRIO, B.; DOHRN, R.; WOLF, A. Phase equilibria in process design for the production of polymers derived from carbon dioxide. Fluid Phase Equilibria, 2015, doi: 10.1016/j.fluid.2015.10.028.

GALLAGHER, P. M.; COFFEY, M. P.; KRUKONIS, V. J.; KLASUTIS, N. Gas antisolvent recrystallization: new process to recrystallize compounds insoluble in supercritical fluids. American Chemical Society, v. 22, p. 334-354, 1989.

GUNEY, O.; AKGERMAN, A. Solubilities of 5-fluorouracil and β -estradiol in supercritical carbon dioxide. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 45, p. 1049-1052, 2000.

JOUNG, S. N.; YOO, C. W.; SHIN, H. Y.; KIM, S. Y.; YOO, K.; LEE, C. S.; HUH, W. S. Measurements and correlation of high-pressure VLE of binary CO₂-alcohol systems (methanol, ethanol, 2-methoxyethanol and 2-ethoxyethanol). **Fluid Phase Equilibria**, v. 185, p. 219-230, 2001.

KARIM, A. M. A.; KASSIM, D. M.; HAMEED, M. S. Phase equilibrium study for the separation of solid components using supercritical carbon dioxide. **The Open**

Thermodynamics Journal, v. 4, p. 201-211, 2010.

KIKIC, I.; LORA, M. A.; BERTUCCO, A. thermodynamic analysis of three-phase equilibria in binary and ternary systems for applications in rapid expansion of a supercritical solution (RESS), particles from gas-saturated solutions (PGSS), and supercritical antisolvent (SAS). **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, p. 5507-5515, 1997.

KIM, K.; JAHAN, S. A.; KABIR, E.; BROWN, R. J. C. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. **Environment International**, v. 60, p. 71-80, 2013.

LAURSEN, T.; RASMUSSEN, P.; ANDERSEN, S. I. VLE and VLLE measurements of dimethyl ether containing systems. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 47, p. 198-202, 2002.

LAZZARONI, M. J.; BUSH, D.; BROWN, J. S.; ECKERT, C. A. High-pressure vaporliquid equilibria of some carbon dioxide + organic binary systems. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 50, p. 60-65, 2005.

LEE, L.; LIU, H.; WU, Y. Solubility of ethylene in 2,2,4-trimethylpentane at various temperatures and pressures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 52, p. 102-107, 2007.

LEE, L.; OU, H.; HSU, H. The experiments and correlations of the solubility of ethylene in toluene solvent. **Fluid Phase Equilibria**, v. 231, p. 221-230, 2005.

LEE, L.; SHIH, R.; OU, H.; LEE, T. Solubility of ethylene in mixtures of toluene, norbornene, and cyclic olefin copolymer at various temperatures and pressures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 6977-6985, 2003

LI, Z. D.; FIROOZABADI, A. Modeling Asphaltene Precipitation by n-Alkanes from Heavy Oils and Bitumens Using Cubic-Plus-Association Equation of State. **Energy** Fuels, v. 24, p. 1106-1113, 2010.

LIU, J.; QIN, Z.; WANG, G.; HOU, X.; WANG, J. Critical properties of binary and ternary mixtures of hexane + methanol, hexane + carbon dioxide, methanol + carbon dioxide, and hexane + carbon dioxide + methanol. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 48, p. 1610-1613, 2003.

MEHL, A. Estudo do equilíbrio de fases de hidrocarbonetos e CO₂ supercrítico. Tese de doutorado. UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

NDIAYE, P. M.; PINTO, L. F.; RAMOS, L. P.; CORAZZA, M. L. Phase equilibrium data of the system CO₂ + glycerol + methanol at high pressures. Journal of Supercritical Fluids, v. 59, p. 1-7, 2011.

NDIAYE, P. M.; PINTO, L. F.; SILVA, D. I. S.; SILVA, F. R.; RAMOS, L. P.; CORAZZA, M. L. Phase equilibrium data and thermodynamic modeling of the system (CO₂ + biodiesel + methanol) at high pressures. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 44, p. 57-65, 2012.

OVCHINNIKOV, N. A.; GRIGORYEV, B. A.; NEMZER, B. V. Vapor pressures and saturated liquid densities of catalytic cracking petroleum products. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 50, p. 425-428, 2005.

PANTOULA, M.; PANAYIOTOU, C. Sorption and swelling in glassy polymer/carbon dioxide systems. Part. I. Sorption. Journal of Supercritical Fluids, v. 37, p. 254-262, 2006.

PANTOULA, M.; PANAYIOTOU, C.; SCHNITZLER, J. V.; EGGERS, R. Sorption and swelling in glassy polymer/carbon dioxide systems. Part. II. Swelling. Journal of Supercritical Fluids, v. 39, p. 426-434, 2007.

PETERS, C. J. Phase behavior of binary mixtures of ethane + n-eicosane and statistical mechanical treatment of fluid phases. Tese de doutorado. TU Delft, Delft, 1986.

RAVINDA, K.; SOKHI, R.; VAN GRIEKEN, R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 2895-2921, 2008.

SHIN, M. S.; KIM, H. Solubility of iodopropynyl butylcarbamate in supercritical carbon dioxide. Journal of Supercritical Fluids, v. 270, p. 45-49, 2008.

SULEIMAN, D.; ESTÉVEZ, L. A.; PULIDO, J. C.; GARCÍA, J. E.; MOJICA, C. Solubility of anti-inflammatory, anti-cancer, and anti-HIV drugs in supercritical carbon dioxide. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 50, p. 1234-1241, 2005.

SUSIAL, P.; SOSA-ROSARIO, A.; RIOS-SANTANA, R. Vapor-liquid equilibria for ethyl acetate + methanol at (0.1, 0.5, and 0.7) mPa. Measurements with a new ebulliometer. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 55, p. 5701-5706, 2010.

TING P. D. Thermodynamic Stability and Phase Behavior of Asphaltenes in Oil and of Other Highly Asymmetric Mixtures. Phd Thesis, Rice University, 2003.

WU, J.; PAN, Q.; REMPEL, G. L. Pressure-density-temperature behavior of CO₂/acetone, CO₂/toluene, and CO₂/monochlorobenzene mixtures in the near-critical region. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 49, p. 976-979, 2004.

WU, W.; KE, J.; POLIAKOFF, M. Phase boundaries of CO_2 + toluene, CO_2 + acetone, and CO_2 + ethanol at high temperatures and high pressures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 51, p. 1398-1403, 2006.

YEO, S.; PARK, S.; KIM, J.; KIM, J. Critical properties of carbon dioxide methanol, ethanol, 1-propanol, and 1-butanol. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 45, p. 932-935, 2000.

ZHANG, H.; LIU, Z.; HAN, B. Critical points and phase behavior of toluene-CO₂ and toluene-H₂-CO₂ mixture in CO₂-rich region. Journal of Supercritical Fluids, v. 18, p.

185-192, 2000.

ŽILNIK, L. F.; GRILC, M.; LEVEC, J.; PEPER, S.; DOHRN, R. Phase-equilibrium measurements with a novel multi-purpose high-pressure view cell: CO_2 + n-decane and CO_2 + toluene. Fluid Phase Equilibria, v. 419, p. 31-38, 2016.