

APARATO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DE EQUILÍBRIO DE FASES LÍQUIDO-VAPOR.

J. E. R SILVA¹, R. M. CORDEIRO² e R. N. CARVALHO Jr¹.

¹Universidade Federal do Pará

²Universidade Federal do Pará, Instituto Tecnológico, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: jose_rdas@hotmail.com

RESUMO – O trabalho teve como objetivo montar uma célula de equilíbrio de fases juntamente com sua unidade de amostragem para determinação do equilíbrio líquido-vapor empregando o método estático, o qual consiste em inserir duas ou mais substâncias em uma célula de equilíbrio de volume fixo ou variável, ajustar a temperatura e a pressão no interior da célula até atingir o valor desejado para estudo e utilizar um agitador magnético acoplado à célula que contribui para que o equilíbrio termodinâmico entre as fases seja atingido mais rapidamente. A partir de então se efetua o estudo experimental através da unidade de amostragem para se obter os dados de equilíbrio das substâncias em questão. Neste trabalho é destacado o CO₂, um solvente inerte com função chave nos novos processos de extração supercrítica. Assim, é de grande importância se conhecer o funcionamento deste aparato, já que muitos dados de equilíbrio entre o CO₂ e muitas outras substâncias ainda não estão disponíveis na literatura.

1. INTRODUÇÃO

Com o objetivo de medir dados de equilíbrio de fases, foi montado um aparato experimental (célula de equilíbrio) que consiste em um cilindro de aço com 11,6 cm de diâmetro e 12,4 cm de comprimento, provida com um pistão para controlar o volume e consequentemente a pressão do sistema, um sistema de agitação e um sistema de aquecimento no interior da célula. Na literatura há um elevado número de descrições de diferentes instalações experimentais e suas modificações, sendo que todos os métodos existentes podem ser divididos em dois grandes grupos: os métodos analíticos e os métodos sintéticos (Dohrn e Brunner, 1995; Fornari et al., 1990). Os métodos analíticos, também designados por métodos de amostragem direta, pressupõem o recolhimento e a análise de amostras das fases após se ter atingido o equilíbrio. Os métodos sintéticos, também designados por métodos indiretos, determinam a composição das fases sem que haja qualquer processo de recolha e análise de amostras.

Nesse trabalho utilizou-se o método estático sintético, o qual consiste na introdução de uma pequena quantidade de mistura binária (líquido-vapor) destinada ao estudo no interior da célula de equilíbrio na qual está acoplado um sistema de aquecimento para manter o interior da mesma numa certa temperatura constante. O contato entre as fases é conseguido mediante uma agitação vigorosa do conteúdo interno da célula, recorrendo, por exemplo, a um agitador magnético. Quando o sistema

atinge o equilíbrio realiza-se, então, a amostragem das fases para análise (Kordikowsld e Schneider, 1993; Macedo, 1984; Matos et al., 1989; Pereira et al., 1993; Wagner, 1995).

Os dados de equilíbrio de fases termodinâmico determinam os limites para a transferência de massa entre diferentes fases, as quais estão envolvidas em diversos processos, inclusive na extração com fluido supercrítico utilizando o dióxido de carbono como solvente. O equilíbrio de fases revela o conhecimento da composição das fases no equilíbrio, incluindo a solubilidade dos compostos extraídos nos solvente supercrítico e a solubilidade do solvente supercrítico na fase refinado; as fases em equilíbrio; a distribuição dos componentes individuais entre as fases em equilíbrio e a variação dessas quantidades com T e P e a concentração dos vários componentes (BRUNNER, 1994).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Descrição do aparato experimental

Para a montagem do aparato experimental utilizou-se o método estático como metodologia, o qual possui um princípio de funcionamento conceitualmente muito simples, de fácil entendimento e que proporciona bons resultados finais, ou seja, um sistema fechado, com volume fixo ou variável, contendo uma mistura líquida - gasosa (óleo+ CO₂, por exemplo), no qual está conectado um medidor de pressão (manômetro), um medidor de temperatura (termopar), um agitador mecânico, duas resistências para aquecimento do interior da célula e uma bomba manual de pressão para regular as oscilações da pressão durante o processo. Acoplado à célula de equilíbrio tem-se a unidade de amostragem, a qual é responsável pela determinação da pressão (P) – temperatura (T) – composição da fase líquida (x) e pressão (P) – temperatura (T) – composição da fase vapor (y), ou seja, a determinação dos dados entre o equilíbrio líquido-vapor das duas fases coexistentes.

Para entender melhor observe o esquema proposto por Azevedo [2009; modificado] conforme mostra a figura 1:

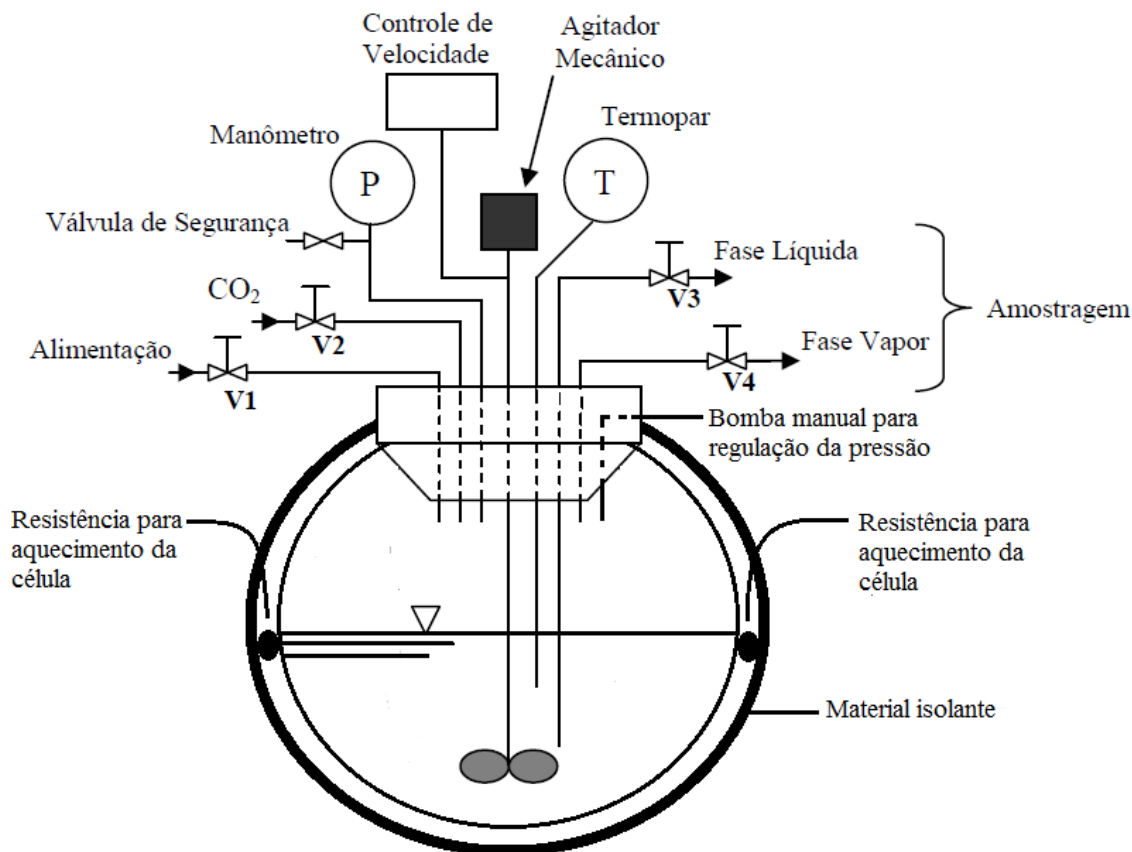


Figura 1: Esquematização da célula de equilíbrio

Como se pode perceber na figura anterior, a célula de equilíbrio é composta principalmente por um cilindro de aço inoxidável, o qual possui a mesma propriedade que um simples pistão, ou seja, através do movimento de um êmbolo, o seu volume interno pode diminuir ou aumentar. Este processo de variação do volume interno da célula é comandado por uma bomba manual de pressão que está acoplada ao êmbolo da célula. Esta variação de volume durante o processo tem por objetivo regular as oscilações que ocorrem com a pressão. Por exemplo, se num dado instante o processo sofrer uma queda de pressão, deve-se acionar a bomba manual para diminuir o volume interno da célula e assim retornar para a pressão desejada. Além disso, podemos observar duas resistências para aquecimento interno da célula acopladas próximas do interior da mesma, as quais devem ser controladas por um controlador de temperatura (termopar), o qual seve para manter a temperatura no ponto desejado. Ainda olhando para o esquema mostrado, podemos observar na parte superior da célula um agitador mecânico (motor ligado a uma hélice e acionado por um controlador de velocidade) responsável por fazer a mistura mecânica das duas substâncias em questão e por consequência acelerar a obtenção do equilíbrio entre as duas fases. Um manômetro também é acoplado à célula e serve para medir a pressão no interior da mesma e informar ao usuário do sistema o momento de regular, parar ou continuar a pressurização do mesmo. Para a alimentação da célula estão acopladas duas válvulas de passagem, uma permitindo, por exemplo, a entrada de CO_2 (gás) vindo de um cilindro externo e a outra permitindo a entrada do óleo desejado para se fazer o estudo do equilíbrio líquido-vapor. Para a

amostragem da fase líquida e da fase gasosa da mistura em equilíbrio, também são conectados à célula outras duas válvulas de passagem, as quais permitem a saída das amostras para a unidade de amostragem.

Para ter uma melhor visão do funcionamento da unidade de amostragem observe o esquema abaixo proposto por Azevedo [2009; modificado] conforme mostra a figura 2:

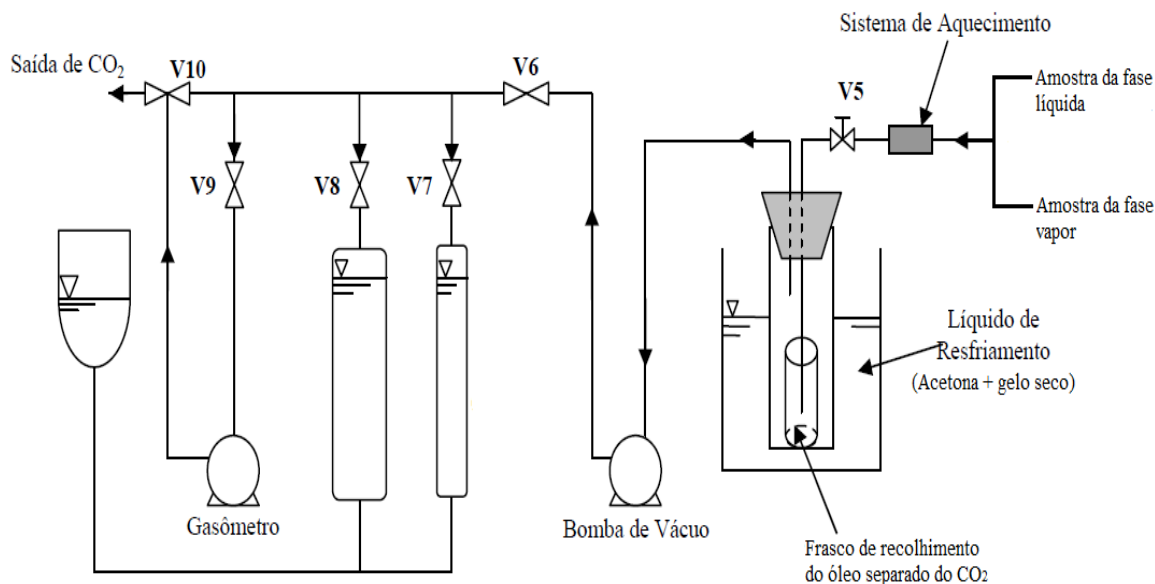


Figura 2: Representação Esquemática da Unidade de Amostragem.

Pela observação do diagrama esquemático da unidade de amostragem que é mostrado na figura anterior pode-se inferir que a unidade consiste basicamente de:

- Duas entradas vindas da célula de equilíbrio, uma para a entrada da fase líquida da mistura e a outra para a entrada da fase gasosa, sendo que o processo de amostragem ocorre apenas com uma fase de cada vez.
- Um sistema de aquecimento para atenuar o efeito Joule-Thompson provocado pela queda de pressão e consequente queda brusca da temperatura durante a retirada da amostra pelas válvulas V3 ou V4.
- Um sistema de resfriamento para resfriar o óleo recém-separado do CO₂, já que este ao retornar à temperatura ambiente retorna à sua fase gasosa, se expandindo e ocasionando assim a precipitação do óleo no frasco imerso no líquido de resfriamento, já que o óleo também retorna à sua fase líquida na temperatura ambiente.
- Uma bomba de vácuo para evacuar o sistema antes de todo o processo e assim proporcionar medições mais precisas na apuração dos dados a serem fornecidos pela amostragem.

- e) Um sistema constituído de colunas de vidros graduadas que permite a determinação da quantidade de CO_2 (gás) através da deflexão do nível de água quando se utiliza para análise a amostra em equilíbrio na fase líquida.
- f) Um gasômetro para medir a quantidade de CO_2 (gás) presente no sistema da unidade de amostragem quando se utiliza para análise a amostra em equilíbrio na fase gasosa.
- g) Um sistema de controle de temperatura utilizado para manter a temperatura num certo nível que evite a solidificação dos óleos dentro dos tubos capilares (os quais fazem a interligação de todas as partes integrantes da unidade de amostragem) e/ou entupimento da válvula 5 devido o efeito Joule-Thompson, o qual já foi supracitado.

2.2 Procedimento Operacional

Para efetuar o experimento devem-se seguir alguns passos que serão listados a seguir:

- a) O sistema como um todo (célula de equilíbrio + unidade de amostragem) deve ser evacuado pela bomba de vácuo, ou seja, abra as válvulas V3, V4, V5, V6 e V10 e feche as válvulas V1, V2, V7, V8 e V9, e depois acione a bomba.
- b) Coloque água na coluna de vidro graduada que possui a parte superior aberta (veja a figura 2), com o intuito de encher parcialmente as duas outras colunas de vidro (pois estão comunicadas por tubos capilares) e assim proporcionar medições futuras da quantidade de CO_2 através da deflexão do nível de água.
- c) Depois que o sistema já estiver evacuado, feche todas as válvulas e ligue as duas resistências para o aquecimento do interior da célula, programando através do termopar a temperatura que se deseja alcançar no interior da mesma. Observe na figura 1 a presença do material isolante, o qual serve para atenuar a dissipação de calor e acelerar o processo de aquecimento da célula pelas resistências.
- d) Coloque na célula, através da válvula V1, uma quantidade conhecida de amostra na fase líquida (óleo) desejada para estudo.
- e) Abra a válvula V2, mantendo as demais fechadas, para a adição do CO_2 no interior da célula proveniente do cilindro externo que contém o gás. A válvula V2 deve ser fechada no momento em que a célula alcançar a pressão de operação desejada.

Se depois do fechamento da válvula V2 a pressão final na célula exceder a pressão de operação desejada, deve-se abrir a válvula V1 para a saída de CO_2 em excesso. Caso contrário, deve-se acionar a bomba manual (pressionando manualmente sua alavanca) para que ela comprima o êmbolo no interior da célula e aumente a pressão no interior da mesma até o ponto desejado.

- f) Posteriormente ligue o agitador mecânico para acelerar o processo de obtenção do equilíbrio das fases coexistentes, ou seja, ele será o responsável pela rotação da hélice no interior da

célula, fato que irá acelerar a transferência de massa entre o CO_2 e o óleo. O agitador deve funcionar de três a quatro horas para garantir o equilíbrio entre as fases.

- g) Após a mistura ter chegado ao equilíbrio termodinâmico deve-se começar o processo de amostragem, ou seja, coleta de amostras das fases coexistentes de líquido e gás para assim se determinar a quantidade de CO_2 e de óleo na fase vapor ou a quantidade de CO_2 e de óleo na fase de gás das amostras em equilíbrio.
- h) Primeiramente acione o sistema de aquecimento presente no início da unidade de amostragem.
- i) Para a coleta da amostra em equilíbrio na fase líquida, abra as válvulas V3, V5, V6 e V8 nesta sequência e mantenha as demais fechadas.
- j) Ou para a coleta da amostra em equilíbrio na fase gasosa, acione o gasômetro e abra as válvulas V4, V5, V6 e V9 mantendo as demais fechadas.

A amostragem só pode ser feita com uma fase de cada vez da mistura em equilíbrio, ou seja, ou se efetua o item H ou o item I. Qualquer uma dessas duas sequências de ações irá fazer com que a mistura em equilíbrio se expanda no interior dos tubos capilares da unidade de amostragem. É nesse momento que vai entrar em ação o sistema de aquecimento acoplado no início da unidade de amostragem, o qual é regulado por um sistema de controle de temperatura, já que irá ocorrer o efeito Joule-Thompson por causa da brusca queda de pressão da amostra após a abertura da válvula V3 ou V4. É nesse instante também que o óleo vai se separar do CO_2 e vai se precipitar no interior do frasco imerso no líquido de resfriamento (acetona+gelo seco), determinando-se assim a quantidade de óleo presente na amostra vinda da célula de equilíbrio.

A determinação da quantidade de CO_2 quando se efetua a amostragem da mistura na fase líquida é medida através da deflexão no nível de água no interior de uma das colunas de vidro graduadas presentes na unidade de amostragem (abertura da válvula V8). E na amostragem da mistura na fase gasosa a quantidade de CO_2 é medida por meio do gasômetro, o qual deve ser acionado antes do início do processo de amostragem.

Para ter uma ideia da aparência do aparato experimental descrito observe a figura 3 mostrada abaixo:



Figura 3: Aparato experimental em funcionamento.

3. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Depois do que já foi exposto até o momento, é de extrema importância ressaltar que a principal dificuldade do método estático está relacionada com o recolhimento das amostras, na medida em que este processo pode afetar irremediavelmente o equilíbrio. Assim, para perturbar o mínimo possível o equilíbrio de fases, a técnica de amostragem deve permitir a obtenção de quantidades representativas de amostra, porém tão pequenas quanto possível. Para isso, pode recorrer-se a diferentes procedimentos que envolvem o uso de capilares (Matos et al. 1989; Wagner e Wichterle, 1987), de válvulas pneumáticas ou eletromagnéticas de ação rápida (Figuier et al., 1980), ou de micro-células de amostragem amovíveis (Legret et al., 1981).

Outro fator relevante está no fato de que para aumentar a precisão dos resultados é fundamental a desgaseificação da célula de equilíbrio e da unidade de amostragem antes do início do processo, já que, sendo a célula um sistema fechado, a presença de gases dissolvidos, ainda que em pequeníssimas quantidades, pode afetar o equilíbrio binário e as medições efetuadas na unidade de amostragem.

4. CONCLUSÃO

Depois de termos discutido todo o processo de descrição, montagem e determinação dos dados do equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários é importante ressaltar que foi utilizado propositalmente, como exemplo, o CO₂ como sendo um dos componentes da mistura a ser estudada, já que o seu uso está se tornando cada vez mais intenso com o advento da tecnologia supercrítica de

extração de óleos vegetais de diversas espécies, das quais, na maioria das vezes, não se tem dados de equilíbrio de fases presentes na literatura.

Portanto, com o aparato experimental montado será possível medir dados de equilíbrio de fases não apenas de sistemas binários, mas também de sistemas multicompostos que envolvam o CO₂, cujos dados ainda são desconhecidos e que são fundamentais para diversas atividades dentro da engenharia química, principalmente a de extração com a tecnologia supercrítica.

5. REFERÊNCIAS

AZEVEDO, F.F.M. **Determinação Experimental de Equilíbrio de Fases a Altas Pressões dos Sistemas Ésteres Etílicos de Óleo de Dendê e Ésteres Etílicos de Óleo de Murumuru em Dióxido de Carbono.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Pará. Belém, 2009.

ESTEVES, T.M.; MEHL, Á.; PESSOA, F.L.P. Montagem do Aparato Experimental para Estudo de Equilíbrio de Fases a Altas Pressões via Metodologia Sintética Visual. **VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2012.** Uberlândia, 2009.

DOHRN, R.; BRUNNER, G.; High pressure fluid phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1988-1993). **Fluid Phase Equilibria**, vol. 106, 1995, p.213.

KORDIKOWSKI, A.; SCHENK, A. P.; VAN NIELEN, R. M; PETERS, C. J.; Volume expansions and vapor-liquido equilibria of binary mixtures of a variety of polar solvents and certain near-critical solvents. J. **Supercritical Fluids**, Vol. 8, 1995, p.205.

SILVA, M.I.G.V.M. **Estudo do Equilíbrio de Fases de Sistemas Relevantes para o Processo de Desalcoolização de Vinho por Extração Supercrítica.** Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Porto/Portugal, 2002.

HACKBART, L.M. **Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Contendo Fenol – Água -Solvente: Obtenção e Modelagem Termodinâmica.** Tese (Dissertação em Engenharia de Processos Químicos e Térmicos). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007.