

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DA MISTURA NA MODELAGEM DA EXPANSÃO VOLUMÉTRICA DE SOLVENTES ORGÂNICOS USANDO CO₂ A ALTA PRESSÃO

S. G. CARDOSO¹, M. L. P. M. SILVA¹, G. M. N. COSTA¹, S. A. B. VIEIRA DE MELO¹

¹Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, Programa de Engenharia Industrial
E-mail para contato: sabvm@ufba.br

RESUMO – A análise da influência da densidade da mistura na modelagem da expansão volumétrica para quatro solventes orgânicos expandidos por CO₂ a alta pressão é o foco desse trabalho. O comportamento da expansão volumétrica é observado através de termos calculados em função da densidade, para se determinarem quais são os pontos onde o erro da expansão vai ser maior ou menor, bem como se esse erro tem uma tendência crescente ou decrescente. Os resultados obtidos são de grande utilidade para o dimensionamento dos vasos de precipitação em processos que utilizam solventes orgânicos expandidos por CO₂ denso.

1. INTRODUÇÃO

Em processos de precipitação de partículas usando solventes orgânicos expandidos por gases densos, tais como GAS, SAS e ARISE, é crucial determinar *a priori* o grau de expansão volumétrica da fase líquida (Vieira de Melo *et al.*, 2013; Scurto *et al.*, 2009). Alguns solventes orgânicos, quando expandidos por fluidos supercríticos, podem ter um aumento de mais de dez vezes o volume inicial, o que deve ser conhecido para o correto dimensionamento dos vasos de precipitação. Por exemplo, a expansão volumétrica da acetona pelo CO₂, a 40 °C e 80 bar, é da ordem de 1000% (Denardin *et al.*, 2013).

Espera-se que uma equação de estado cúbica bem ajustada seja capaz de prever com precisão o grau de expansão volumétrica de solventes orgânicos por gases densos. Na prática, entretanto, é muito mais fácil, rápida e barata a determinação experimental da expansão volumétrica de solventes orgânicos por gases densos do que a determinação experimental da densidade da mistura líquida (Denardin *et al.*, 2013; Su, 2012; Kordikowski *et al.*, 1995). Além disso, encontra-se na literatura um bom número de dados experimentais de pressão e composição no ponto de bolha para sistemas binários do tipo solvente orgânico e gás denso, sobretudo para o dióxido de carbono, sem que haja os correspondentes dados experimentais de densidade da fase líquida (Bezanehtak *et al.*, 2002; Day *et al.*, 1996; Lazzaroni *et al.*, 2005). Por essa razão, é comum ajustar as equações de estado cúbicas usando apenas dados de pressão e composição nos pontos de bolha e assumir que o modelo será capaz de prever com precisão a densidade da mistura líquida. Contudo, estudos na literatura relatam que nem sempre essa consideração pode ser feita, podendo ocorrer grandes erros na predição da densidade, o que por consequência levaria ao cálculo equivocado do grau de expansão volumétrica (de la Fuente Badilla *et al.*, 2000).

Por outro lado, observa-se ainda na literatura que o grau de expansão volumétrica, calculado a partir de uma equação de estado cúbica ajustada apenas com dados de pressão e composição dos pontos de bolha, muitas vezes consegue reproduzir com boa precisão dados experimentais de expansão volumétrica obtidos nas mesmas condições, mesmo quando o modelo não é capaz de calcular com precisão a respectiva densidade da mistura líquida (Costa *et al.*, 2012). Como a expansão volumétrica e a densidade da fase líquida, por definição, estão diretamente relacionadas, surgiu a seguinte questão: porque modelos que não conseguem descrever com precisão a densidade da mistura líquida são capazes de fazer uma boa predição do grau de expansão volumétrica?

O objetivo do presente trabalho é tentar responder a essa pergunta, analisando a influência da densidade da mistura na modelagem da expansão volumétrica de solventes orgânicos usando CO₂ a alta pressão.

2. MODELAGEM TERMODINÂMICA

A expansão volumétrica relativa da fase líquida, por definição, é a diferença entre o volume total final da fase líquida e o volume total inicial da fase líquida dividida pelo volume total inicial da fase líquida, lembrando que o volume total inicial da fase líquida é igual ao volume total do solvente puro. Tomando como base 1 mol de solvente (de la Fuente *et al.*, 2000), a expansão volumétrica da fase líquida em que o CO₂ denso atua se dissolve é calculada por:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\rho_2(T, P_0)}{\rho_L(T, P, x_1)} \cdot \left[\frac{x_1}{(1-x_1)} \cdot \frac{M_1}{M_2} + 1 \right] - 1 \quad (1)$$

onde $\Delta V/V$ indica a expansão volumétrica relativa do solvente com a adição de CO₂, x_1 é a fração molar do CO₂ na solução, ρ_L e ρ_2 são a densidade da mistura e do solvente puro, respectivamente, M_1 e M_2 os pesos moleculares do CO₂ e do solvente, P e T a pressão e a temperatura na qual se realiza a expansão, e P_0 a pressão atmosférica.

Para melhor avaliação da influência dos vários termos da Eq. (1) no cálculo da expansão volumétrica relativa, foram considerados dois termos:

$$A = \left[\frac{x_1}{(1-x_1)} \cdot \frac{M_1}{M_2} + 1 \right] \quad (2)$$

$$B = \frac{\rho_2(T, P_0)}{\rho_L(T, P, x_1)} \cdot \left[\frac{x_1}{(1-x_1)} \cdot \frac{M_1}{M_2} + 1 \right] \quad (3)$$

Para o cálculo da densidade da mistura líquida e do solvente puro foi usada a equação de estado de Peng-Robinson, empregando as regras de mistura quadráticas clássicas, com dois parâmetros de interação binárias ajustáveis, k_{ij} e l_{ij} (Poling *et al.*, 2001).

Para melhorar a qualidade do cálculo da densidade e manter a qualidade da descrição do equilíbrio, foi utilizada a correção de Peneloux (Pedersen *et al.*, 2012), expressa por:

$$V_{pen} = V_{pr} - c \quad (4)$$

onde V_{pr} é o volume molar calculado pela equação de Peng-Robinson, c é o fator de correção de Peneloux e V_{pen} é o volume molar corrigido. O cálculo do fator c para o componente puro é feito por:

$$c = \frac{0,50033 \cdot R \cdot T_c}{P_c} \cdot [0,25969 - (0,29056 - 0,08775 \cdot w)] \quad (5)$$

sendo T_c e P_c a temperatura crítica e a pressão crítica, respectivamente, e w o fator acêntrico.

A regra de mistura para a correção de Peneloux é expressa como:

$$c = \sum_i x_i \cdot c_i \quad (6)$$

Para a estimação dos parâmetros de interação binária k_{ij} e l_{ij} foram utilizados dados experimentais de pressão de bolha e a seguinte função objetivo (FO), otimizada via método SIMPLEX:

$$FO = \min \sum_i \left| \frac{P_{exp} - P_{calc}}{P_{exp}} \right| \quad (7)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As informações relevantes sobre os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor utilizados na estimação dos parâmetros de interação binária são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para sistemas binários.

Sistemas binários	T (K)	P (atm)	Nº. de pontos	Referência
CO ₂ -metanol	308,15	15,2-71,7	7	Bezanehtak et al. (2002)
CO ₂ -etanol	313,15	25,5-77,6	14	Sih <i>et al.</i> (2008)
CO ₂ -acetona	313,15	7,7-63,5	9	Day <i>et al.</i> (1996)
CO ₂ -DMSO	298,15	4,1-60,1	16	Kordikowski <i>et al.</i> (1995)

Como pode ser observado na Eq. (1), a qualidade da descrição da expansão volumétrica está diretamente relacionada à qualidade da descrição da densidade. Por esta razão, foi realizado inicialmente um estudo da influência da correção de Peneloux na densidade, e os resultados estão apresentados na Tabela 2. Pelo exposto, observou-se que o uso dessa correção é altamente recomendável.

Tabela 2 – Erro percentual no cálculo da densidade: influência da correção de Peneloux.

	$\Delta\rho(\%)$ sem correção de Peneloux	$\Delta\rho(\%)$ com correção de Peneloux
CO ₂ -metanol	18,2	5,3
CO ₂ -etanol	15,6	9,4
CO ₂ -acetona	28,1	7,5
CO ₂ -DMSO	26,8	9,7

A comparação entre os valores calculados e os valores experimentais para a expansão volumétrica e a densidade em função das frações molares de CO₂ adicionados, para os sistemas CO₂-metanol e CO₂-etanol, é apresentada nas Figuras 1 e 2, nas quais podem-se observar que, para qualquer fração molar de CO₂, os valores calculados de expansão volumétrica são sempre inferiores aos valores experimentais. Dentre os sistemas analisados estes resultados demonstram que os menores erros da expansão volumétrica são para o sistema CO₂-DMSO (24%), mesmo o erro da densidade não sendo o menor (9.7%). A análise da densidade, para os sistemas CO₂-etanol e CO₂-acetona, apresenta valores calculados sempre superiores aos valores experimentais. Para o sistema CO₂-metanol, quando a fração molar do CO₂ é menor do que 0,4, o valor experimental é maior do que o calculado, enquanto para fração molar maior do que 0,4, este comportamento é o inverso. Para o sistema CO₂-DMSO, em qualquer composição, o valor experimental é sempre maior do que o valor calculado. Tendo em vista os resultados apresentados nas Figuras 1 e 2, torna-se absolutamente relevante a análise dos termos expressos pelas Eqs. (2) e (3) para melhor compreensão da influência da densidade na expansão volumétrica da mistura. Outro fato importante diz respeito às escalas empregadas no cálculo da expansão volumétrica e da densidade. Apesar dos valores próximos ou distantes de uma ou outra escala, uma avaliação criteriosa necessita do cálculo do erro percentual, o que é apresentado a seguir.

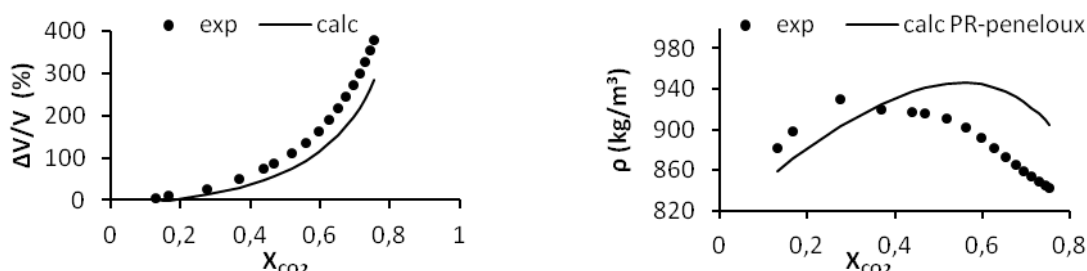


Figura 1 – Comparação entre valores calculados e experimentais da expansão volumétrica e da densidade *versus* fração molar de CO₂, usando a correção de Peneloux, para o sistema CO₂-metanol a 308,15 K.

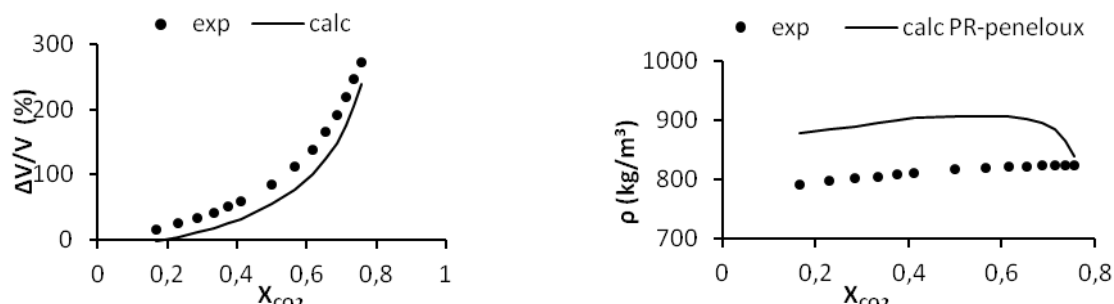


Figura 2 - Comparação entre valores calculados e experimentais da expansão volumétrica e da densidade *versus* fração molar de CO₂, usando a correção de Peneloux, para o sistema CO₂-etanol a 313,15 K.

Para o sistema CO₂-metanol, os resultados das análises separadas de cada fator A e B, calculados segundo as Eqs. (2) e (3), em função da fração molar de CO₂, são exibidos na Fig. 3. O mesmo tipo de análise foi realizado para os outros sistemas e observou-se o mesmo padrão de comportamento. Segundo a Eq. (2), o parâmetro A é adimensional e função somente da fração molar e dos pesos moleculares, e tem comportamento único como mostrado na Fig. 3. Nesta figura é importante observar que os parâmetros “A” e “B” possuem a mesma ordem de grandeza.

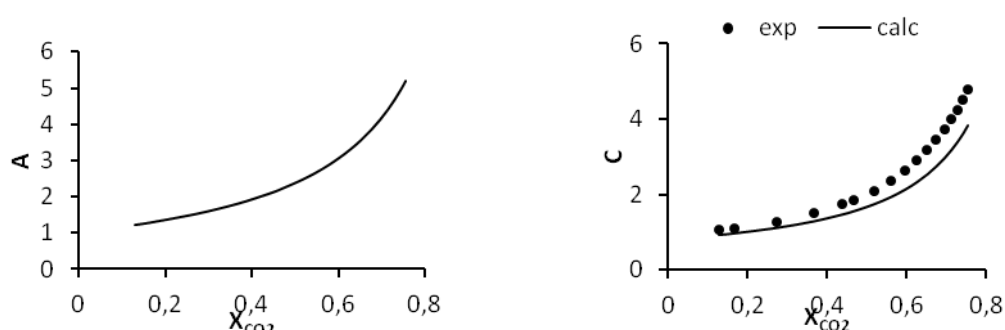


Figura 3 - Parâmetros A e B *versus* fração molar de CO₂ para o sistema CO₂-metanol a 308,15 K.

Após esta análise, foi verificado ser também importante, para uma avaliação melhor do erro percentual, reescrever a Eq. (1) em função somente da Eq. (3), resultando em:

$$\frac{\Delta V}{V} = B - 1 \quad (8)$$

Para avaliar o comportamento da expansão volumétrica, é necessário avaliar a influência do parâmetro “B” e, conseqüentemente, da densidade, no seu cálculo. Esta avaliação pode ser monitorada por diferentes tipos de erros percentuais, podendo ser expressos pela Eqs. (9) e (10).

$$ErroV(\%) = \left[\frac{(\Delta V/V)_{exp} - (\Delta V/V)_{calc}}{(\Delta V/V)_{exp}} \right] \cdot 100\% = \frac{B_{exp} - B_{calc}}{B_{exp} - 1} \cdot 100\% \quad (9)$$

$$ErroB(\%) = \frac{B_{exp} - B_{calc}}{B_{exp}} \cdot 100\% \quad (10)$$

Neste caso, deve-se analisar o comportamento dos termos $(B_{exp} - B_{calc})$ e $(B_{exp} - 1)$. Se apenas o termo $(B_{exp} - B_{calc})$ aumentar, não implica que o erro irá aumentar, assim como se o termo $(B_{exp} - 1)$ aumentar não implica que o $ErroV(\%)$ irá diminuir. Caso as variações desses dois termos sejam próximas, mesmo que o valor seja sempre crescente, pode ocorrer uma compensação e o erro da expansão vai se manter constante. Logo, constata-se que, para diminuição no erro da expansão volumétrica, o valor da variação de $(B_{exp} - 1)$ deve ser maior do que a do termo $(B_{exp} - B_{calc})$. Considerem-se dois valores consecutivos para fração molar de CO_2 . Avaliando-se a diferença entre os valores do parâmetro “B” experimental e calculado para dois valores de fração molar de CO_2 , pode-se escrever:

$$VARB1(\%) = \left[\frac{(B_{exp} - B_{calc})_{i+1} - (B_{exp} - B_{calc})_i}{(B_{exp} - B_{calc})_i} \right] \cdot 100\% \quad (11)$$

$$VARB2(\%) = \left[\frac{(B_{exp} - 1)_{i+1} - (B_{exp} - 1)_i}{(B_{exp} - 1)_i} \right] \cdot 100\% \quad (12)$$

$$VARB3(\%) = \left[\frac{(B_{exp})_{i+1} - (B_{exp})_i}{(B_{exp})_i} \right] \cdot 100\% \quad (13)$$

Os erros calculados pelas Eqs. (11) a (13) em função da fração molar de CO_2 , para os sistemas CO_2 -metanol, CO_2 -etanol, CO_2 -acetona e CO_2 -DMSO, são ilustrados na Figura 6.

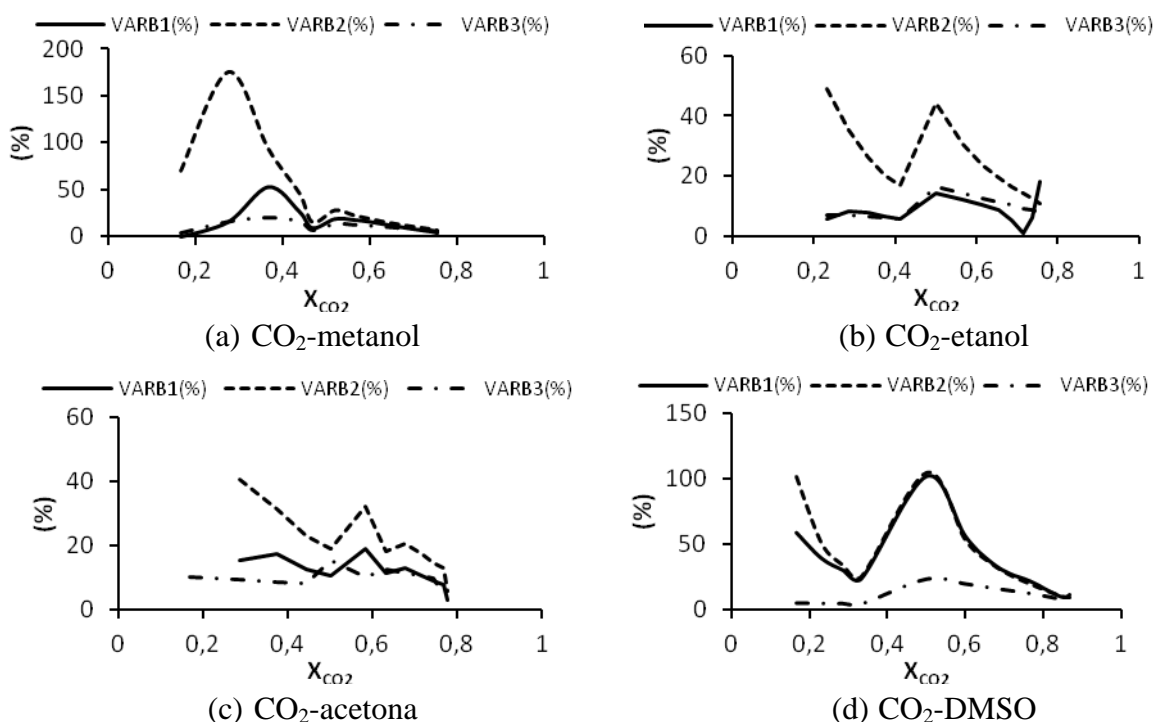


Figura 4 – Erros para os sistemas CO_2 -metanol, CO_2 -etanol, CO_2 -acetona e CO_2 -DMSO.

De acordo com a Eq. (12), o erro da expansão volumétrica está relacionado com os termos $(B_{\text{exp}} - B_{\text{calc}})$ e $(B_{\text{exp}} - 1)$. Estes termos são funções da densidade da mistura líquida, logo o comportamento da densidade influencia o comportamento da expansão volumétrica. Com a ajuda da Fig. 4, pode-se prever se o erro da expansão volumétrica vai diminuir ou aumentar, bem como se o erro do parâmetro “B” vai diminuir ou aumentar, fazendo-se apenas a análise da variação dos termos $(B_{\text{exp}} - B_{\text{calc}})$, $(B_{\text{exp}} - 1)$ e B_{exp} através das Eqs. (11), (12) e (13), respectivamente.

Para se entender como o erro da expansão volumétrica aumenta com o aumento da fração molar de CO_2 , é importante observar os gráficos dos termos $(B_{\text{exp}} - B_{\text{calc}})$ e $(B_{\text{exp}} - 1)$ em função da fração molar de CO_2 . Analisando-se a Figura 5, percebe-se que a diferença entre o termo $(B_{\text{exp}} - B_{\text{calc}})$ e o termo $(B_{\text{exp}} - 1)$ diminui com a diminuição da fração molar de CO_2 .

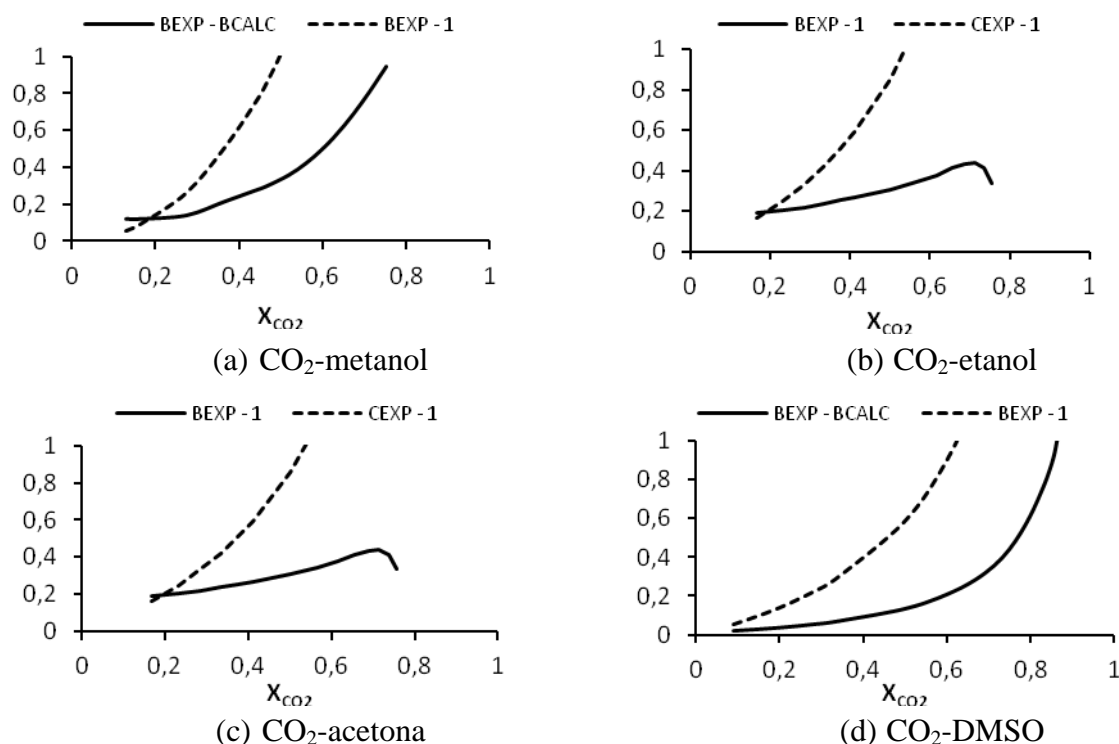


Figura 5 - $(B_{\text{exp}} - B_{\text{calc}})$ e $(B_{\text{exp}} - 1)$ em função da fração molar de CO_2 para os sistemas CO_2 -metanol, CO_2 -etanol, CO_2 -acetona e CO_2 -DMSO.

4. CONCLUSÃO

Estudou-se a influência da densidade da mistura líquida no cálculo da expansão volumétrica de quatro solventes orgânicos expandidos por CO_2 a alta pressão. Para entender o comportamento da expansão volumétrica foi necessário fazer a análise dos termos $(B_{\text{exp}} - B_{\text{calc}})$ e $(B_{\text{exp}} - 1)$, calculados em função da densidade. Contudo, não necessariamente o sistema com menor erro na predição da densidade apresenta a melhor predição da expansão volumétrica. Observando-se o comportamento da expansão volumétrica em função dos termos $(B_{\text{exp}} - B_{\text{calc}})$ e $(B_{\text{exp}} - 1)$, pode-se determinar onde o erro da expansão é maior ou

menor, bem como se sua tendência é crescente ou decrescente. Constatou-se ainda a importância da correção do volume molar da mistura utilizando a expressão de Peneloux.

5. REFERÊNCIAS

BEZANEHTAK, K.; COMBES, G. B.; DEHGhani, F.; FOSTER, N. R.; TOMASKO D. L. Vapor-liquid Equilibrium for Binary Systems of Carbon Dioxide + Methanol, Hydrogen + Methanol, and Hydrogen + Carbon Dioxide at High Pressures, *J. Chem. Eng. Data*, v. 47, p. 161-168, 2002.

COSTA, G.M.N.; MATOS, R.L.; PEREIRA, V.J.; SANTANA, G.L.; VIEIRA DE MELO, S.A.B. Modeling High Pressure Phase Behavior of the Binary System Solvent/Antisolvent for SAS Processing of Pharmaceuticals Using PR-LCVM-UNIFAC Equation of State, *Proc. 10th International Symposium on Supercritical Fluids*, May, 13-16, San Francisco, USA, 2012.

DAY, C.; CHANG, C. J.; CHEN, C. Phase Equilibrium of Ethanol + CO₂ and Acetone + CO₂ at Elevated Pressures, *J. Chem. Eng. Data*, v. 41, p. 839-843, 1996.

DENARDIN, F.G.; VIEIRA DE MELO, S.A.B.; MAMMUCARI, R.; FOSTER, N.R. Phase transition and volume expansion in CO₂-expanded liquid systems, *Chemical Engineering Transactions*, v. 32, p. 529-534, 2013.

DE LA FUENTE BADILLA, J.C.; PETERS, C.J.; DE SWAAN ARONS, J. Volume expansion in relation to the gas-antisolvent process, *J. Supercritical Fluids*, v.17, p. 13-23, 2000.

KORDIKOWSKI, A.; SCHENK, A.P.; VAN NIELEN, R.M.; PETERS C.J. Volume expansions and vapor-liquid equilibria of binary mixtures of a variety of polar solvents and certain near-critical solvents, *J. Supercritical Fluids*, v.8, p. 205-216, 1995.

LAZZARONI, M.J.; BUSH, D.; BROWN, J.S.; ECKERT, C.A. High-pressure vapor-liquid equilibria of some carbon dioxide + organic binary systems, *J. Chem. Eng. Data*, v. 50, p. 60-65, 2005.

PEDERSEN, K. S.; CHRISTENSEN, P. L.; AZEEM, S. J. *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*. New York: Taylor & Francis Group, 2012.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. *The properties of gases and liquids*, 5th. ed. New York: McGraw-Hill, 2001.

SCURTO, A.M.; HUTCHENSON, K.; SUBRAMANIAM, B. Gas-Expanded Liquids: Fundamentals and Applications, In *Gas-Expanded Liquids and Near-Critical Media*; Hutchenson, K., et al., *ACS Symposium Series, American Chemical Society*: Washington, DC, p. 3-37, 2009.

SIH, R.; ARMENTI, M.; MAMMUCARI, R.; DEHGhani, F.; FOSTER, N.R. Viscosity measurements on saturated gas-expanded liquid systems—Ethanol and carbon dioxide, *J. Supercritical Fluids*, v. 43, p. 460–468, 2008.

SU, C.-S. Prediction of volumetric properties of carbon dioxide-expanded organic solvents using the Predictive Soave–Redlich–Kwong (PSRK) equation of state, *J. Supercritical Fluids*, v. 72, p. 223-231, 2012.

VIEIRA DE MELO, S.A.B.; DANH, L.T.; MAMMUCARI, R.; FOSTER, N.R. Dense CO₂ precipitation of levothyroxine sodium by GAS and ARISE processes: A comparative study on morphology and particle size distributions, *J. Supercritical Fluids (in press)*, 2013.