

Estudo termodinâmico do equilíbrio líquido-líquido para o sistema acetato de etila + ácido acético + água

Thermodynamic study of liquid-liquid equilibrium for the ethyl acetate + acetic acid + water system

Estudio termodinámico del equilibrio líquido-líquido del sistema acetato de etilo + ácido acético + agua

Recebido: 27/04/2022 | Revisado: 06/05/2022 | Aceito: 12/05/2022 | Publicado: 16/05/2022

Jefferson Jeremias Silva

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4570-6421>
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Brasil
E-mail: jeffersonjsilva02@gmail.com

Daniel Marcondes de Mello

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8192-3020>
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Brasil
E-mail: daniel.marcondes@hotmail.com

Ricardo Francisco Pires

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9597-266X>
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Brasil
E-mail: ricardo.pires@uftm.edu.br

Sandra Cristina Dantas

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4775-040X>
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Brasil
E-mail: sandra.dantas@uftm.edu.br

Resumo

Quando pares de espécies químicas líquidas são misturadas, regiões bifásicas podem aparecer no sistema ao invés de uma região monofásica. Quando essas fases estão em equilíbrio, diz que o sistema está em equilíbrio líquido-líquido. Esse fenômeno tem grande relevância no ambiente industrial e nas operações unitárias, como a extração líquido-líquido. Neste trabalho foi realizada a modelagem termodinâmica de um sistema ternário composto por água + ácido acético + acetato de etila em duas temperaturas, 10 e 30°C. A consistência termodinâmica dos dados experimentais foi verificada a partir das correlações de Othmer-Tobias e Hand, obtendo-se um coeficiente de correlação superior a 0,99. A capacidade de extração do solvente (acetato de etila) na separação do soluto (ácido acético) foi avaliada a partir do coeficiente de distribuição e o fator de separação. A modelagem termodinâmica se deu para prever o equilíbrio líquido-líquido a partir dos modelos de Non Random Two-Liquids (NRTL) e o método Universal Quase-Chemical (UNIQUAC) utilizando a abordagem gamma-gamma para comparar com os resultados obtidos experimentalmente. Os desvios médios globais foram 1,63% e 2,39 para os modelos UNIQUAC e NRTL respectivamente, mostrando então serem efetivos para prever o equilíbrio líquido-líquido.

Palavras-chave: Ensino de termodinâmica; NRTL; UNIQUAC; Abordagem gamma-gamma; Modelagem termodinâmica.

Abstract

When pairs of liquid chemical species are mixed, biphasic regions may appear in the system instead of a monophasic region. When these phases are in equilibrium, it tells you which system is in liquid-liquid equilibrium. This phenomenon has great relevance in the industrial environment and in unit operations, such as liquid-liquid extraction. In this work, the thermodynamic modeling of a ternary system composed of water + acetic acid + ethyl acetate was carried out at two temperatures, 10 and 30°C. The thermodynamic consistency of the experimental data was verified from the correlations of Othmer-Tobias and Hand, obtaining a correlation coefficient greater than 0.99, showing good consistency. The solvent extraction capacity (ethyl acetate) to separate the solute (acetic acid) was evaluated from the distribution coefficient and the separation factor. Thermodynamic modeling was used to predict the liquid-liquid equilibrium from the Non-Random Two-Liquids (NRTL) models and the Universal Quasi-Chemical (UNIQUAC) method using the gamma-gamma approach to compare with the results obtained experimentally. The global mean deviations were 1.63% and 2.39 for the UNIQUAC and NRTL models respectively, thus showing that they are effective in predicting the liquid-liquid equilibrium.

Keywords: Thermodynamics teaching; NRTL; UNIQUAC; Gamma-gamma approach; Thermodynamic modelling.

Resumen

Cuando se mezclan pares de especies químicas líquidas, pueden aparecer regiones bifásicas en el sistema en lugar de una región monofásica. Cuando estas fases están en equilibrio, le dice qué sistema está en equilibrio líquido-líquido. Este fenómeno tiene gran relevancia en el entorno industrial y en operaciones unitarias, como la extracción líquido-líquido. En este trabajo se realizó el modelado termodinámico de un sistema ternario compuesto por agua + ácido acético + acetato de etilo a dos temperaturas, 10 y 30°C. La consistencia termodinámica de los datos experimentales se verificó a partir de las correlaciones de Othmer-Tobias y Hand, obteniendo un coeficiente de correlación mayor a 0,99, mostrando buena consistencia. La capacidad de extracción con disolvente (acetato de etilo) para separar el soluto (ácido acético) se evaluó a partir del coeficiente de distribución y el factor de separación. Se utilizó el modelado termodinámico para predecir el equilibrio líquido-líquido a partir de los modelos Non Random Two-Liquids (NRTL) y el método Universal Quase-Chemical (UNIQUAC) utilizando el enfoque gamma-gamma para comparar con los resultados obtenidos experimentalmente. Las desviaciones medias globales fueron 1,63% y 2,39 para los modelos UNIQUAC y NRTL respectivamente, lo que demuestra que son efectivos en la predicción del equilibrio líquido-líquido.

Palabras clave: Enseñanza de la termodinámica; NRTL; UNIQUAC; Enfoque gamma-gamma; Modelado termodinámico.

1. Introdução

O conhecimento sobre o equilíbrio de fases é de extrema importância para projetos e operações de separação e purificação de produtos. Nos últimos anos, o impacto ambiental de substâncias tem se tornado um aspecto importante para o desenvolvimento correto dos processos químicos (Souza, 2018).

Para esses processos industriais é de interesse aumentar ao máximo a eficiência com o objetivo de obter um produto final com maior grau de pureza. É fundamental reduzir os custos associados à fase de purificação em conjunto com o preço das matérias-primas (Santos, 2015). Com isso, se faz necessário estudar o equilíbrio de fases dos componentes que fazem parte de processos.

Nas indústrias químicas, do petróleo e farmacêutica, líquidos e gases multicomponentes usualmente passam por mudanças de composição causadas por processos de mistura e de separação, pela transferência de espécies de uma fase para outra e por reações químicas (Smith et al., 2007). Então, as composições, temperatura e pressão do sistema passam a ser variáveis essenciais de estudo.

Quando pares de espécies químicas são misturados em determinada proporção, pode ocorrer a formação de duas fases líquidas com composições diferentes. Quando as fases dessa mistura estiverem com composições aproximadamente constantes, diz que o sistema está em um equilíbrio líquido-líquido. Silva (2010) diz que esse conceito possui muitas aplicações em processos químicos, como extrações líquido-líquido. A extração líquido-líquido, ou extração por solvente, é uma operação unitária baseada no princípio de que o soluto se distribui entre dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis através do contato entre as fases (Mitoura 2019). Pinto (2016) diz que o solvente ideal para aplicação efetiva em um processo específico de extração líquido-líquido é aquele que apresenta grande afinidade com o soluto e que seja totalmente imiscível com o diluente.

A extração líquido-líquido é uma operação com controle de temperatura no qual o agente de separação no processo de extração é o novo solvente líquido a ser adicionado, o que caracteriza este processo como sendo um dos que mais depende das propriedades físicas e químicas dos solventes para obtenção do efeito desejado para a separação de misturas líquidas complexas. Quando o sistema está em equilíbrio têm-se a formação de duas fases, a primeira sendo chamada de fase orgânica ou extrato que possui maior concentração de solvente e a fase aquosa ou refinado que é a fase com baixo conteúdo de solvente (McCabe et al., 1993; Harker et al., 2013).

Os dados de equilíbrio líquido-líquido são comumente representados em coordenadas triangulares, chamados por diagramas ternários. Após a disposição dos dados nos diagramas é possível identificar uma curva, chamada de curva binodal, essa separa a região bifásica (abaixo da curva) da região homogênea (Brandani, 1994).

Então devido a relevância dessa operação unitária o presente trabalho tem por objetivo realizar a modelagem termodinâmica e avaliar os dados obtidos experimentalmente de um sistema ternário composto por água + acetato de etila + ácido acético, em duas temperaturas, utilizando os modelos NRTL e UNIQUAC por meio da abordagem gamma-gamma. A escolha do ácido acético se dá porque a separação do ácido acético de soluções aquosas diluídas é um cenário frequentemente encontrado em processos de conversão de biomassa e fermentação. Por exemplo, algumas pesquisas relataram um teor de ácido acético de 5-15% em peso na fase aquosa do resíduo de pirólise de biomassa (Pinheiro Pires e colaboradores, 2019, Ghorbannezhad et al., 2020). Uma extração eficiente de ácido acético da água evitará danos ambientais de águas residuais ácidas e diminuirá a corrosão ácida em unidades de processo subsequentes, ao mesmo tempo em que gera ácido acético de alta pureza como um produto químico lucrativo ao mesmo tempo (Jia e colaboradores, 2021). Entre os métodos comuns para recuperar o ácido acético da água está o processo de extração líquido-líquido.

2. Revisão da Literatura

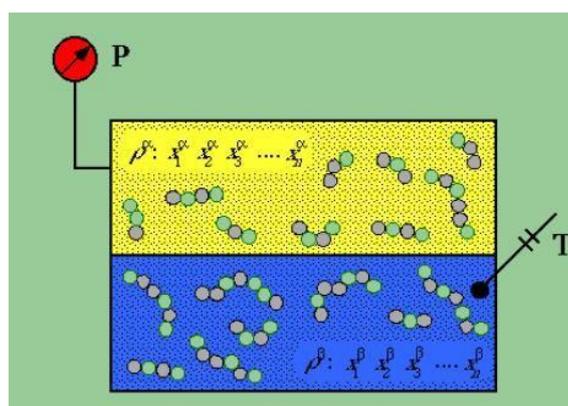
2.1 Equilíbrio termodinâmico

Um sistema é dito em equilíbrio quando não há nenhuma possibilidade de ele efetuar trabalho quando isolado do seu meio. Com isso existe uma condição estática onde não ocorrem variações das propriedades macroscópicas de um sistema com o tempo. Isso implica em uma igualdade de todos os potenciais que podem causar mudanças (Smith et al., 2007).

Quando o estado de equilíbrio estável é atingido, não ocorrem modificações espontâneas no sistema, o mesmo poderá ser afetado apenas por interações com a vizinhança que podem alterar o equilíbrio. Com todos os gradientes impostos ao sistema sendo nulos, o princípio de equilíbrio só é válido em sistemas fechados, pois quando se está em sistemas abertos ocorre transferência de massa nas fronteiras do mesmo.

Para exemplificar um sistema em equilíbrio Souza (2018) propôs o esquema da Figura 1:

Figura 1. Sistema fechado com duas fases.



Fonte: Souza (2018).

A Figura 1 ilustra um sistema formado por um único componente em um reservatório fechado, dividido em dois subsistemas (α e β). A temperatura e a pressão são constantes, caracterizando o equilíbrio térmico e mecânico. No início, o sistema encontra-se em um estado de não-equilíbrio, considerando a transferência de massa entre as fases e as reações químicas, com o tempo o sistema tende ir ao equilíbrio validando assim a segunda lei da termodinâmica, que nos diz que com o tempo a energia tende a dividir-se por igual, atingindo o equilíbrio termodinâmico.

Sandler (2006) diz que na termodinâmica, o equilíbrio significa também que as propriedades de um sistema se tornam invariáveis com o tempo, quando não há fluxos líquidos de energia e massa através dos limites do sistema, o que ocorre no

exemplo citado. A energia livre de Gibbs (G) define a energia total que está atrelada a um sistema termodinâmico disponível para executar trabalho e está representada na equação (1). Para um sistema aberto, a equação dependerá também do número de mols (n) das espécies químicas que podem entrar e sair do sistema.

$$d(nG) = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_i} dn_i \quad (1)$$

Em que T é a temperatura, P é a pressão, G é a energia livre de Gibbs e n é a quantidade de matéria em mols.

O potencial químico de uma substância μ , pode ser definido como a variação da energia de Gibbs em relação a quantidade de matéria que está sendo representado pela última parcela da equação (1), para a espécie i têm-se que:

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_i} \quad (2)$$

A partir das equações (1) e (2) realizando as substituições pertinentes, considerando um sistema fechado bifásico em equilíbrio com temperatura e pressão constantes e que a energia de Gibbs pode ser escrita sem as parcelas dos potenciais químicos têm-se que:

$$\sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0 \quad (3)$$

Para que a equação (3) seja válida temos que:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (4)$$

A utilização sucessiva desse resultado em pares de fases permite sua generalização para múltiplas fases (Smith; Van Ness & Abbott, 2007), de acordo com a equação 5.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (5)$$

Onde π representa o número de fases e i o número de espécies. Assim, múltiplas fases nas mesmas temperatura e pressão estão em equilíbrio de forma que o potencial químico de cada espécie é o mesmo em todas as fases (Smith et al., 2007).

2.2 Equilíbrio líquido-líquido

Substâncias líquidas quando são misturadas em um certo intervalo de composição com condições específicas de temperatura e pressão, podem formar duas fases líquidas ao invés de uma única. A ocorrência desse fenômeno se deve à estabilidade do estado bifásico ser superior ao estado monofásico. Se as fases do sistema bifásico estão em equilíbrio termodinâmico, diz-se que o sistema está no equilíbrio líquido-líquido (ELL), que é importante em operações industriais, como a extração com solventes (Smith et al., 2007).

Para a situação de um equilíbrio líquido-líquido, o potencial químico pode ser definido em termos de fugacidade e seguindo o critério de equilíbrio da igualdade dos potenciais químicos, surge outra definição alternativa de equilíbrio de fases, onde a fugacidade de cada espécie constituinte da mistura é a mesma em todas as fases.

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (6)$$

Incluindo os termos de coeficientes de atividade, a equação 6 pode ser reescrita como:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha \hat{f}_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \hat{f}_i^\beta \quad (7)$$

Em que x_i é a composição da matéria em seu subsistema α e β , γ_i é o coeficiente de atividade e \hat{f}_i é a fugacidade de cada espécie constituinte da mistura.

Com a espécie pura existindo como líquido na temperatura do sistema, a fugacidade é a mesma em todas as fases, então:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad (8)$$

A inclusão do coeficiente de atividade (γ) dependente da composição possui a capacidade de representar o comportamento real das soluções (Souza, 2018). Para se calcular os coeficientes de atividades da fase líquida é necessário utilizar expressões matemáticas que são derivadas da expressão da energia livre de Gibbs. Essa sofre maior influência da composição da mistura, em uma determinada temperatura, do que da pressão do sistema. Portanto, os modelos que representam o coeficiente de atividade da fase líquida ficam em função apenas da temperatura e da composição quando se tem baixas e médias pressões. Estes modelos levam em consideração a energia de interação entre as moléculas, expressa na forma de parâmetros de interação binários (Smith et al., 2007). Os modelos NRTL e UNIQUAC, são exemplos de modelos aplicáveis nos cálculos de coeficiente de atividade, e serão abordados posteriormente neste trabalho.

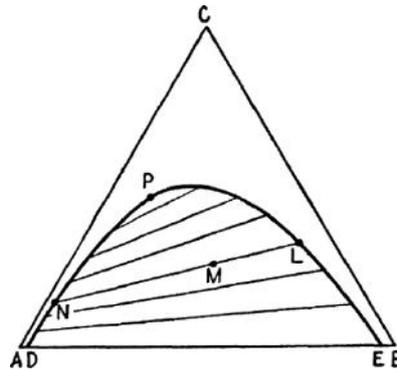
2.3 Diagramas ternários

De acordo com Treybal (1968), a concentração e as quantidades das substâncias envolvidas em sistemas de equilíbrio de três componentes, podem ser representadas através de um sistema de coordenadas em um triângulo equilátero chamado de diagrama ternário. Treybal (1968) ainda define que os sistemas podem configurar três tipos de diagramas, sem contar o tipo que se refere a formação de fase sólida.

- Tipo 1: Formação de um par parcialmente miscível.
- Tipo 2: Formação de dois pares parcialmente miscíveis.
- Tipo 3: Formação de três pares parcialmente miscíveis.

Neste trabalho iremos focar no tipo 1 por ser o que representa o sistema em estudo, exemplificado pela Figura 2:

Figura 2. Diagrama ternário com um par parcialmente miscível.



Fonte: Treybal (1968).

Os vértices do triângulo representam um componente puro e qualquer ponto sobre um dos lados do triângulo traduz uma mistura binária. Os líquidos A e B dissolvem completamente o líquido C. A linha DE representa a parte mais solúvel da mistura binária AB, pois os pontos (D e E) estão mais próximos dos vértices.

A curva DNPLE é denominada de curva *binodal* ou ainda curva de solubilidade e marca a separação da região monofásica da região bifásica abaixo da curva *binodal*. O ponto M separa-se em duas fases, uma fase rica no componente A e outra em B. Os pontos L e N representam as composições de fases em equilíbrio. A fase L tem uma composição mais rica no solvente (componente B) chamada de fase extrato (ou fase solvente/orgânica). Já a fase N, possui baixo conteúdo de solvente e é chamada de fase refinado (ou fase resíduo/inorgânica). A linha que une esses pontos é chamada de linha de amarração ou *tie line*. O ponto P representa a última das *tie lines* e tem-se o máximo valor de C na curva de solubilidade.

3. Metodologia

A metodologia utilizada no trabalho foi de caráter teórico-computacional aplicada para o estudo da modelagem termodinâmica de um sistema líquido-líquido em equilíbrio (Severino, 2018).

3.1 Consistência termodinâmica

Para avaliar a qualidade dos dados do equilíbrio líquido-líquido, modelos empíricos e semiempíricos foram desenvolvidos na literatura. As correlações propostas para o ELL por Hand e Othmer Tobias são as mais utilizadas. A correlação de Hand é aplicada a sistemas diluídos, em que o soluto está presente em baixa concentração em ambas as fases, e a de Othmer e Tobias, a sistemas compostos por líquidos muito imiscíveis (Fan e colaboradores, 2020; Ince & Kirbaslar, 2002). Com isso, a avaliação da consistência dos dados obtidos é realizada a partir da linearização desses, em que o grau de linearidade representa sua qualidade. A seguir as correlações de Othmer e Tobias, e Hand são apresentadas respectivamente pelas equações seguintes:

$$\ln\left(\frac{1-w_{33}}{w_{33}}\right) = a_1 + b_1 \ln\left(\frac{1-w_{11}}{w_{11}}\right) \quad (9)$$

$$\ln\left(\frac{w_{23}}{w_{33}}\right) = a_2 + b_2 \ln\left(\frac{w_{21}}{w_{11}}\right) \quad (10)$$

Para o sistema de estudo composto por água, acetato de etila e ácido acético, w_{33} representa a fração mássica do acetato de etila no extrato rico em acetato de etila; w_{11} é a fração mássica da água no refinado; w_{21} fração mássica do ácido

acético no refinado e w_{23} a fração mássica do ácido acético na fase rica em acetato de etila. Assim, o primeiro subíndice indica a fração mássica do componente 1 (água), 2 (ácido acético) e 3 (acetato de etila), enquanto o segundo subíndice indica a fase refinado (1) ou extrato (3).

3.2 Coeficiente de distribuição e fator de separação

Considerando a indústria de processos, é importante avaliar a capacidade de extração dos solventes na separação do soluto a partir dos diluentes, na extração líquido-líquido o fator de separação ou seletividade é um parâmetro importante do processo. A seletividade (S) é obtida a partir da razão entre os coeficientes de distribuição do soluto (D_2) e do diluente (D_1), equação (3). Essa indica o grau que o solvente solubiliza preferencialmente o soluto com respeito ao diluente, apresentando assim uma medida de eficiência do solvente (Mitoura, 2019, Zhu & colaboradores, 2022).

$$S = \frac{D_2}{D_1} \quad (11)$$

Arce, Igarashi & Lourenço (2019) reportaram que quando o valor do fator de separação for maior do que 1 para o sistema em estudo em duas temperaturas, a extração do soluto a partir do solvente é possível de acontecer.

Os coeficientes de distribuição podem ser expressados a partir das equações abaixo:

$$D_1 = \frac{w_{13}}{w_{11}} \quad (12)$$

$$D_2 = \frac{w_{23}}{w_{21}} \quad (13)$$

As frações mássicas w_{13} e w_{23} representam o diluente e o soluto na fase solvente, respectivamente e w_{11} e w_{21} são frações mássicas do diluente e soluto na fase do diluente.

3.3 Modelos termodinâmicos

Para uma melhor performance na simulação e otimização de processos é importante conhecer o comportamento de misturas. Existem diversos modelos termodinâmicos formulados a partir de condições de equilíbrio para descrever o equilíbrio de fases a partir do cálculo do coeficiente de atividade, que normalmente é obtido através de um modelo para a energia de Gibbs (Prausnitz, Lichtenthaler, & De Azevedo, 1998). Neste trabalho será discutido os modelos NRTL e UNIQUAC, por serem modelos mais aplicáveis no ELL.

NRTL: Este modelo tem embasamento na energia livre de Gibbs em excesso e é aplicado em sistemas de miscibilidade total ou parcial. O conceito de composição local é aplicado para esse modelo, ou seja, a composição macroscópica não corresponde à composição microscópica. As moléculas dos líquidos interagem entre si e entre eles mesmos.

Para uma mistura multicomponente o modelo NRTL pode ser representado por:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^C x_i \frac{\sum_{j=1}^C \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{j=1}^C G_{ji} x_j} \quad (14)$$

Da equação (14), os parâmetros de interação são obtidos a partir das equações abaixo:

$$\tau_{ij} = \frac{b_{ij}}{RT} \quad (15)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha \cdot \tau_{ij}) \quad (16)$$

Para calcular os coeficientes de atividade, o modelo NRTL multicomponente propõe a equação abaixo:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^C \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{j=1}^C G_{ji} x_j} + \sum_{j=1}^C \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^C x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^C x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{j=1}^C x_k G_{kj}} \right) \quad (17)$$

Essa equação possui três parâmetros τ_{ij} , τ_{ji} e α_{ij} , que indicam os fatores de interação binária para cada par de componente na mistura multicomponente. Para sistemas fortemente não ideais, o modelo NRTL pode fornecer uma boa representação dos dados experimentais (Sena, 2014).

UNIQUAC: O modelo UNIQUAC foi desenvolvido por Abrams e Prausnitz e traz uma melhoria das equações do modelo NRTL. Nesse caso, além do conceito de composição local o efeito das diferenças de tamanho entre as moléculas também é contabilizado por meio de parâmetros estruturais obtidos a partir dos dados dos componentes puros. A equação UNIQUAC para a energia livre de Gibbs em excesso é formada por duas partes, uma parte combinatória e outra residual (Smith; Van Ness & Abbott, 2007), representada pela equação (18).

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{combinatorial}} + \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{residual}} \quad (18)$$

O termo combinatorial leva em conta o tamanho e a forma das moléculas. Para seu cálculo são necessários dados apenas dos componentes puros, já a parte residual, depende das forças intermoleculares, o seu cálculo aparece parâmetros binários para cada par de moléculas (Sena, 2014).

Em um sistema multicomponente a parte combinatorial e residual são descritas pelas equações (19) e (20).

$$\left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{combinatorial}} = \sum_i x_i \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + 5 \sum_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} \quad (19)$$

$$\left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{residual}} = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_i \theta_i \tau_{ji} \right) \quad (20)$$

Onde

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_k x_k r_k} \quad (21)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_k x_k q_k} \quad (22)$$

O subscrito i indica a espécie, e o j é um índice mudo, todos os somatórios são sobre todas as espécies. Note que $\tau_{ji} \neq \tau_{ij}$; contudo, quando $i = j$, então $\tau_{ji} = \tau_{ij} = 1$. Nessas equações r_i (volume molecular relativo) e q_i (área molecular superficial relativa) são parâmetros de espécies puras (Smith et al., 2007). A influência da temperatura em G^E se dá a partir dos parâmetros de interação molecular τ_{ji} , que dependem da temperatura de acordo com a equação (23).

$$\tau_{ji} = \exp \frac{-(u_{ji}-u_{ii})}{RT} \quad (23)$$

Os coeficientes de atividades, combinatorial e residual, considerando um sistema multicomponente para o modelo UNIQUAC podem ser encontrados a partir das equações (24) a (28).

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i}\right) \quad (24)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln s_i - \sum_j \theta_j \frac{\tau_{ij}}{s_j}\right) \quad (25)$$

onde:

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (26)$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (27)$$

$$s_i = \sum_l \theta_l \tau_{il} \quad (28)$$

Novamente, o subscrito i identifica as espécies, e j e l são índices mudos. Todos os somatórios são sobre todas as espécies, e $\tau_{ij} = 1$ para $i = j$ (Smith et al., 2007).

3.4 Parte experimental

Neste trabalho, foram utilizados dados coletados por discentes em práticas que tratam sobre o equilíbrio líquido-líquido da disciplina de Laboratório de Engenharia Química IV componente da grade do curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Triângulo Mineiro.

A prática consiste em duas partes: a primeira sendo a construção da curva binodal do sistema ternário água + ácido acético + acetato de etila à 10 e 30°C a partir dos dados coletados das titulações para quantificação da quantidade de ácido acético. E a segunda parte consiste na construção das linhas de amarração (*tie lines*) a partir de medidas de composições das fases em equilíbrio de soluções preparadas previamente.

A predição dos dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário em estudo foi realizada baseada nos modelos NRTL e UNIQUAC utilizando o *software* REGRESS. Este software utiliza-se de dados experimentais para estimar os parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, tornando possível simular um processo de extração líquido-líquido industrial, utilizando-se das condições experimentais reservadas.

Os valores de r e q utilizados no modelo UNIQUAC para os componentes do sistema são: água: 0,9200 e 1,4000; ácido acético: 2,2024 e 2,0720; acetato de etila: 3,4786 e 3,1160. O parâmetro NRTL de não-aleatoriedade para todos os

componentes foi $\alpha = 0,3000$, definido pela literatura. Além dos parâmetros, foram utilizadas as frações molares das linhas de amarração para a construção dos diagramas e aplicação dos modelos.

4. Resultados e Discussão

4.1 Curva binodal e linhas de amarração

A partir do volume final de cada componente obtido previamente no experimento, consegue-se encontrar a massa de cada um com o auxílio da relação de densidade de cada componente fornecidas pela literatura. Com os valores de massas obtidas e das massas molares, pode-se obter tanto as frações mássicas como as frações molares dos componentes

O diagrama ternário com a curva binodal construída separando a região bifásica da monofásica encontra-se na Figura 3 (a e b). As linhas de amarração, foram obtidas a partir das composições das fases em equilíbrio (Tabela 1).

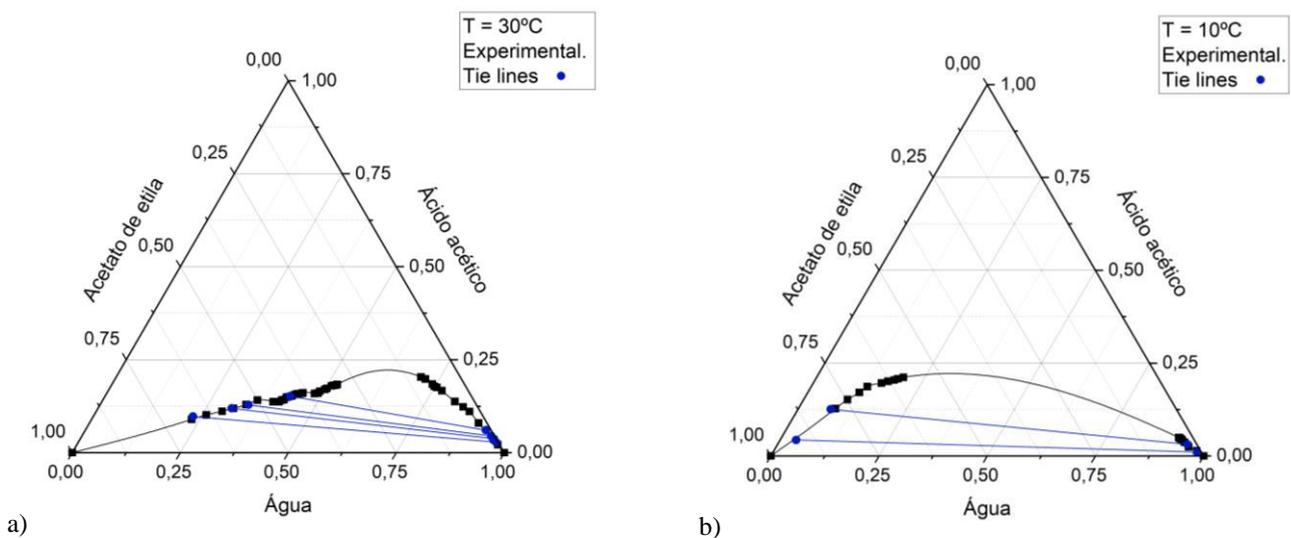
Tabela 1. Frações molares das linhas de amarração para os dados experimentais.

	Fase rica em água (refinado)			Fase rica em acetato de etila (extrato)		
	Água	Ác. acético	Ace. de etila	Água	Ác. acético	Ace. de etila
30 °C	0,9552	0,0380	0,0069	0,3100	0,1191	0,5709
	0,9672	0,0280	0,0048	0,2308	0,0971	0,6721
	0,9474	0,0446	0,0080	0,3435	0,1284	0,5281
	0,9274	0,0604	0,0122	0,4281	0,1519	0,4200
10 °C						
	0,9800	0,0102	0,0097	0,0360	0,0429	0,9571
	0,9447	0,0310	0,0217	0,0646	0,1256	0,8097

Fonte: Autores (2021).

Analisando os diagramas encontrados conclui-se que o equilíbrio líquido-líquido é do tipo 1, pois a mistura possui dois componentes parcialmente miscíveis (água e acetato de etila) para ambas as temperaturas.

Figura 3. Diagramas ternário e linhas de amarração para 10°C e 30°C.



Fonte: Autores (2021).

4.2 Consistência termodinâmica

Aplicando as equações de Othmer e Tobias (9) e Hand (10) com o intuito de avaliar a consistência termodinâmica dos dados das linhas de amarração para temperatura de 30°C obtêm-se os seguintes parâmetros de correlações dispostos na Tabela 2.

Tabela 2. Valores de a, b e R^2 das correlações.

Correlação	a	b	R^2
Othmer-Tobias	1,2349	3,4702	0,9986
Hand	1,1227	2,0402	0,9982

Fonte: Autores (2021).

Como pode-se observar, os valores dos coeficientes de correlação R^2 foram próximos de 1, o que indica que os dados de equilíbrio líquido-líquido obtidos experimentalmente apresentam boa consistência termodinâmica. Para a temperatura de 10°C, por possuir apenas duas linhas de amarração (dois pontos nas correlações) não foi possível avaliar a consistência termodinâmica dos dados.

4.3 Coeficiente de distribuição e fator de separação

De posse das equações (11) a (13) é possível calcular os coeficientes de distribuição e os fatores de separação para ambas as temperaturas, os valores obtidos estão dispostos na Tabela 3.

Analisando os resultados para os fatores de separação, todos os valores encontrados são superiores a 1 e então pode-se concluir que a extração do soluto (acetato de etila) a partir do solvente (água) é possível de acontecer.

Tabela 3. Valores de D_1 , D_2 e S para 30°C e 10°C.

	Tie line	D_1	D_2	S
30°C	1	0,0121	0,3191	26,3987
	2	0,0071	0,2884	40,3768
	3	0,0151	0,3474	22,9296
	4	0,0290	0,3976	13,6889
10°C				
	1	0,0102	0,2389	23,4675
	2	0,0268	0,2469	9,2082

Fonte: Autores (2021).

4.4 Modelagem Termodinâmica

Nas Tabelas 4 e 5 encontram-se as composições molares de equilíbrio calculadas pelos modelos UNIQUAC e NRTL utilizando o software REGRESS.

Tabela 4. Linhas de amarração do modelo UNIQUAC.

Fase rica em água (refinado)			Fase rica em acetato de etila (extrato)		
Água	Ác. acético	Ace. de etila	Água	Ác. acético	Ace. de etila
0,93833	0,03435	0,02732	0,29852	0,12685	0,57463
0,96720	0,02470	0,02398	0,25123	0,09991	0,67210
0,93096	0,03971	0,02933	0,32416	0,13915	0,53668
0,90741	0,05629	0,03631	0,39926	0,16661	0,43412

Fonte: Autores (2021).

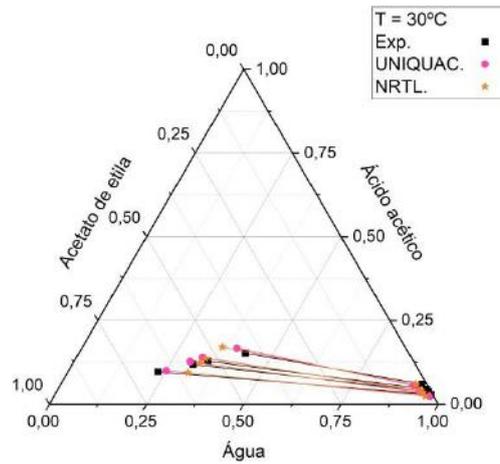
Tabela 5. Linhas de amarração do modelo NRTL

Fase rica em água (refinado)			Fase rica em acetato de etila (extrato)		
Água	Ácido acético	Acetato de etila	Água	Ácido acético	Acetato de etila
0,94172	0,03484	0,02344	0,32519	0,12202	0,55279
0,95424	0,02430	0,02146	0,30930	0,09374	0,59696
0,93463	0,04074	0,02463	0,33385	0,13581	0,53034
0,91279	0,05860	0,02861	0,35938	0,17055	0,47006

Fonte: Autores (2021).

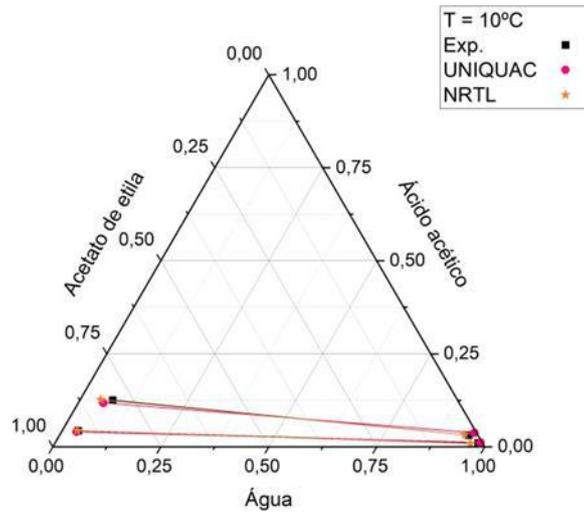
As Figuras 4 e 5 apresentam os dados de equilíbrio líquido-líquido encontrados experimentalmente e os dados calculados pelos modelos NRTL e UNIQUAC.

Figura 4. Dados de equilíbrio: experimental + UNIQUAC + NRTL para 30°C.



Fonte: Autores (2021).

Figura 5. Dados de equilíbrio: experimental + UNIQUAC + NRTL para 10°C.



Fonte: Autores (2021).

A partir das Figuras 4 e 5 pode-se observar que os dados de ELL pelos modelos termodinâmicos representam bem os dados experimentais, visto que os dados calculados praticamente coincidem com os dados experimentais. O desvio médio quadrático (DMQ) fornece a medida para checar a concordância entre os dados experimentais e os calculados. Para o modelo UNIQUAC foi encontrado um desvio de 1,63% e para o NRTL 3,03% com relação aos valores experimentais.

Com o valor de DMQ sendo menor que 5%, pode-se concluir os modelos correlacionam com bastante precisão o sistema ternário em estudo. O modelo UNIQUAC se adequou melhor correlacionando os dados de ELL do sistema em estudo às duas temperaturas. Nas Tabelas 6 e 7 estão dispostos os valores dos parâmetros de interação binária resultante para os modelos UNIQUAC e NRTL.

Os parâmetros de interação binária para o modelo UNIQUAC equivale-se ao (τ_{ij}) da equação (23) e para o modelo NRTL os parâmetros são os valores de τ_{ji} da equação (15). Esses parâmetros são importantes pois representam a energia de interação entre as moléculas e a forma como essas se organizam.

Tabela 6. Parâmetros de interação binária do modelo UNIQUAC em Kelvin.

Parâmetros de interação (τ_{ij}) para T = 10°C				Parâmetros de interação (τ_{ij}) para T = 30°C		
	Água	Ác. acético	Ace. de etila	Água	Ác. acético	Ace. de etila
Água	0	8,3302	167,58	0	292,44	72,343
Ác. acético	2,3848	0	-11,151	-188,9	0	19,133
Ace. de etila	619,47	-0,51233	0	433,06	-28,019	0

Fonte: Autores (2021).

Tabela 7. Parâmetros de interação binária do modelo NRTL em Kelvin.

Parâmetros de interação (τ_{ij}) para T = 10°C			Parâmetros de interação (τ_{ij}) para T = 30°C			
	Água	Ác. acético	Ace. de etila	Água	Ác. acético	Ace. de etila
Água	0	41,055	669,53	0	-2,7567	1283,1
Ác. Acético	127,38	0	-139,19	286,7	0	-169,55
Ace. de etila	645,21	-197,65	0	-30,919	-88,607	0

Fonte: Autores (2021).

5. Conclusão

Neste trabalho foi estudado o comportamento termodinâmico do sistema multicomponente água + ácido acético + acetato de etila nas temperaturas de 10 e 30°C.

No estudo do ELL o sistema foi classificado como tipo 1 de equilíbrio, onde existe um par de substâncias parcialmente miscíveis (água e acetato de etila), sendo identificadas na região abaixo da curva binodal. A análise de consistência termodinâmica foi verificada a partir das correlações de Othmer-Tobias e Hand, apresentando índices de correlação superiores à 0,99, confirmando assim a boa consistência termodinâmica dos dados experimentais. Os dados de equilíbrio foram comparados com os dados calculados usando os modelos NRTL e UNIQUAC. Ambos os modelos se mostram eficientes representando os dados experimentais apresentando um desvio médio global de 1,63% e 3,03% para o NRTL e UNIQUAC respectivamente.

Para trabalhos futuros sugere-se a modelagem termodinâmica utilizando outros modelos, como o modelo de Van Laar, modelo de Wilson e UNIFAC para confrontar os resultados entre si e ver a eficácia de cada em prever o equilíbrio líquido-líquido em estudo.

Referências

- Arce, P. F., Igarashi, E. M. S. & Lourenço, N. I. (2019). Comportamento termodinâmico do equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários à pressão atmosférica: experimental e modelagem. In: *Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada (CBTERMO)*.
- Brandani, S. (1994). The relevance of binodal curve data in ternary liquid-liquid equilibria, *Chemical Engineering Science*, 49(9), 1469-1471, [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)85072-0](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)85072-0).
- Fan, W., Yan, H., Huang, H., Ma, Y., Gao, J., Xu, D., & Wang, Y. (2020). Measurement and Thermodynamic Modeling of Ternary Liquid-Liquid Equilibrium for Extraction of 2, 6-Xylenol from Aromatic Hydrocarbon Mixtures with Different Solvents. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 66(1), 330-337.
- Ghorbannezhad, P., Kool, F., Rudi, H., & Ceylan, S. (2020). Sustainable production of value-added products from fast pyrolysis of palm shell residue in tandem micro-reactor and pilot plant. *Renewable Energy*, 145, 663-670.
- Harker, J. H., Backhurst, J. R., & Richardson, J. F. (2013). *Chemical Engineering Volume 2 Particle Technology and Separation Processes* (Vol. 2). Elsevier.
- Ince, E. R. O. L., & Kirbaslar, S. I. (2002). Liquid-liquid equilibria of the water-acetic acid-butyl acetate system. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 19(2), 243-254.
- Jia, K., Zhang, T., Feng, L., Zhang, C., Xu, X., Xiong, J. (2021). Liquid-liquid equilibrium study for ternary system of (water + acetic acid + 2-heptanol), *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 153, ISSN 0021-9614, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106305>.
- McCabe, W. L., Smith, J. C., & Harriott, P. (1993). *Unit operations of chemical engineering* 5, 154. McGraw-hill.
- Mitoura, J. (2019, p. 74). Equilíbrio líquido-líquido em sistemas envolvendo líquido iônicos: uma abordagem acerca da modelagem termodinâmica. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, MA, 2019.
- Pinto, R.R. (2016, p. 182). Equilíbrio líquido-líquido em sistemas ternários com Líquidos Iônicos baseados no íon amônio, incluindo a síntese e purificação dos mesmos. Tese de Doutorado em Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP, 2016.
- Sandler, S. I. (2006). *Chemical, biochemical, and engineering Thermodynamics*. John Wiley & Sons.
- Santos, T. V. M. (2015, p. 220). Construção de curvas binodais para sistemas ternários, contendo biodiesel, álcool e água. Trabalho final de Mestrado em Engenharia Química – Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa.

Sena, S. R. C. (2014, p. 97). Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel de óleo de semente de melão (*Cucumis melo* L.) + metanol + glicerina. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Natal, RN.

Severino, A. J. (2018). Metodologia do trabalho científico. Ed. Cortez.

Silva, J. R. F. (2010, p. 102). Equilíbrio líquido-líquido e determinação de propriedades termofísicas de ésteres de ácidos graxos. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Faculdade de Ciências Agrárias, Erechim, RS

Souza, R. C. O. (2018, p. 92). Equilíbrio líquido-líquido em sistemas ternários contendo líquido iônico (butirato de 2-hidroxi-etilamônio) + etanol + acetato (acetato de butila, acetato de pentila e acetato de hexila) a 25°C. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Belém, PA.

Smith, J. M. & Van Ness, H. C. & Abbott, M. M. (2007) *Introdução à termodinâmica da engenharia química*. LTC.

Treybal, R. (1968). *Liquid Extraction*. Toronto: McGraw-Hill Book Company, 1951.

Pinheiro Pires, A.P., Arauzo, J., Fonts, I., Domine, M.E., Fernández Arroyo, A., Garcia-Perez, M.E., Montoya, J., Chejne, F., Pfromm, P., Garcia-Perez, M. (2019). Challenges and opportunities for bio-oil refining: A review. *Energy & fuels*, 33(6), 4683-4720.

Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., & De Azevedo, E. G. (1998). *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Pearson Education.

Zhu, M., Su, H., Bao, Y., Li, J., & Su, G. (2022). Experimental determination of octanol-water partition coefficient (KOW) of 39 liquid crystal monomers (LCMs) by use of the shake-flask method. *Chemosphere*, 287, 132407.