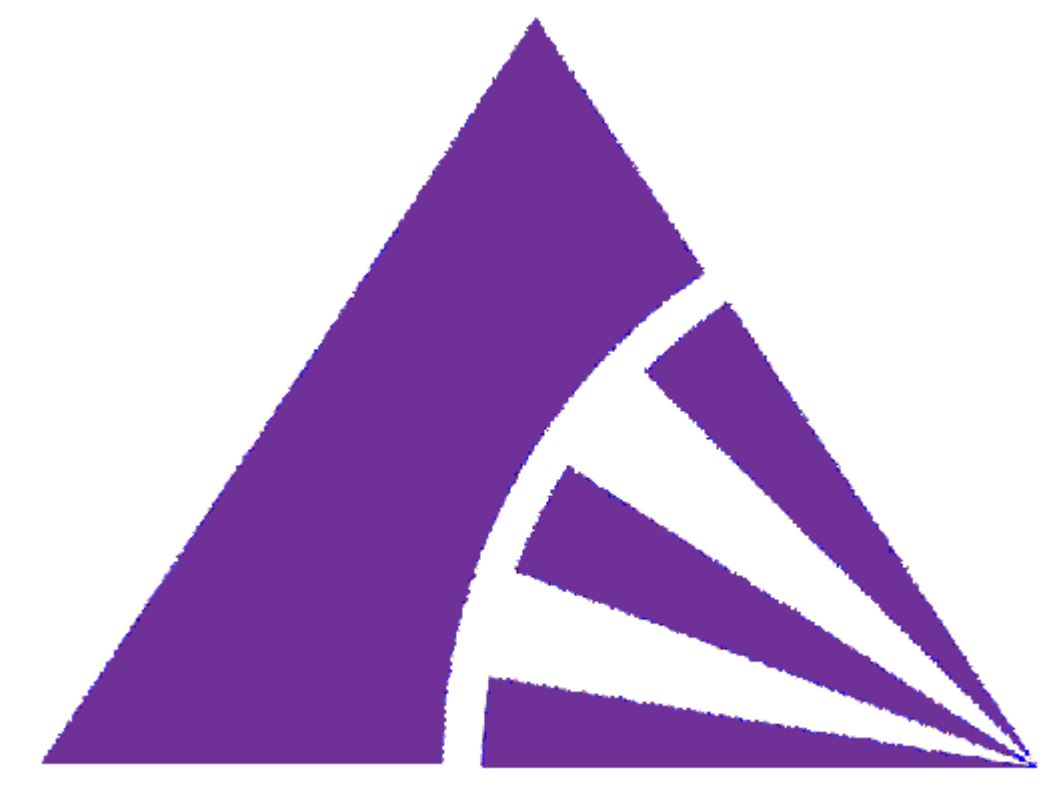


UNICAMP

# ESTUDO TERMODINÂMICO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA: ÁGUA + ÁCIDO ACRÍLICO + TERC-BUTANOL

Talita Regina Guadagnini, Martín Aznar  
Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP  
CP 6066, 13083-970, Campinas-SP, Brasil  
t\_guadagnini@hotmail.com



LABORATÓRIO DE EQUILÍBRIO DE FASES

**Palavras-chave:** extração equilíbrio líquido-líquido– ácido acrílico – termodinâmica.

## INTRODUÇÃO

O Ácido Acrílico ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ ) é um importante intermediário na indústria de polímeros, componentes de alta qualidade, superabsorventes (usadas em fraldas descartáveis), adesivos, vernizes, etc., sendo que mais de 3 milhões de toneladas são produzidas por ano (Danner e Braun, 1999).

Pode ser produzido por fermentação de açúcares, em solução aquosa. A recuperação do ácido acrílico a partir desta solução pode ser difícil de realizar usando destilação, tanto por causa da proximidade dos pontos de ebulição e a pouca volatilidade, quanto pela possível degradação ou polimerização do ácido devido à temperatura. Assim, a extração líquido-líquido aparece como uma opção promissora, já que necessita de pouca energia. Como solventes extrativos, alcoóis orgânicos são bons candidatos.

## METODOLOGIA

A primeira parte da pesquisa é baseada na validação da técnica analítica escolhida, ou seja, a densimetria aliada à titulação Karl Fischer pela reprodução dos dados experimentais da literatura (Chubarov et al., 1984) para o sistema água + ácido acrílico + ácido hexanóico a 23°C. Determinação dos pontos de névoa, para mapeamento e desenvolvimento da curva binodal; com estes dados é possível estabelecer a relação entre as concentrações das fases e a densidade, com a ajuda do software *STATISTICA* (StatSoft, 2001).

A segunda parte consiste na determinação experimental dos dados do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário água + ácido acrílico + pentanol, usando a técnica de densimetria e titulação potenciométrica de Karl-Fischer. Os dados obtidos serão correlacionados pelo modelo NRTL para o cálculo do coeficiente de atividade.

O sistema originalmente proposto, água + ácido acrílico + terc-butanol, se mostrou totalmente monofásico em toda a faixa de concentração. Esta informação não era conhecida quando o projeto foi proposto, já que não existiam dados experimentais para este sistema. Desta maneira, não foi possível determinar o equilíbrio líquido-líquido deste sistema e optou-se, então, pela substituição de um dos componentes, como o objetivo era estudar o comportamento de sistemas com ácido acrílico em fase aquosa, a solução foi substituir o terceiro componente, terc-butanol, por um solvente que favorecesse a separação do sistema em duas fases. A escolha recaiu sobre o pentanol, um álcool de peso molecular médio.

Um esquema simplificado da metodologia empregada na segunda parte do projeto, pode ser visualizada na Figura 1 a seguir.

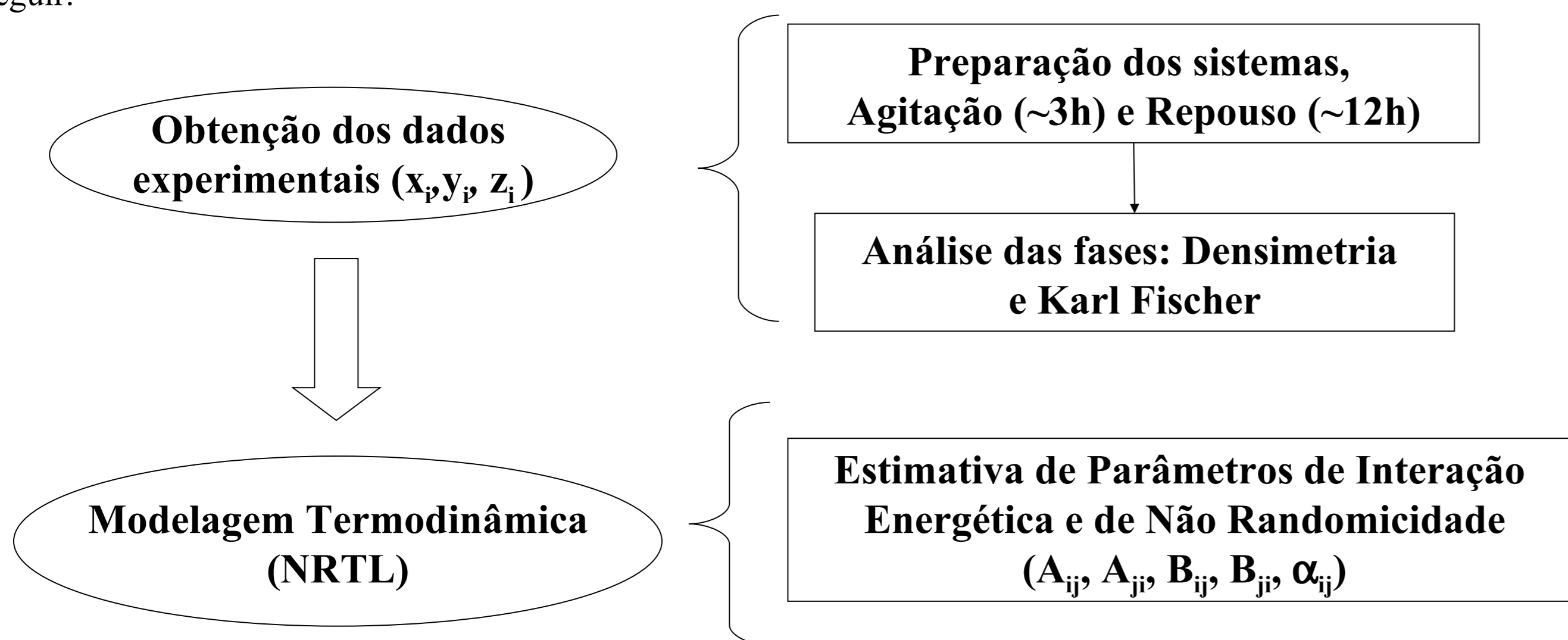


Figura 1. Esquema simplificado da metodologia a ser empregada neste estudo.

Quantidades pré-determinadas de cada componente serão colocadas dentro de uma célula de equilíbrio, vidraria equipada com jaqueta que mantém a temperatura constante em seu interior com ajuda de um banho termostático. Com agitador magnético promover-se-á o íntimo contato entre os componentes; posterior repouso, com tempo suficiente para atingir o equilíbrio, permite a separação do sistema em duas fases. Amostras das fases em equilíbrio serão coletadas na própria célula com o uso de seringas e suas composições serão determinadas por densimetria (utilizando um densímetro Anton Paar DMA 5000) e Karl Fischer. Estes sistemas serão determinados para três diferentes temperaturas (20°C, 30°C, 40°C).

Na parte da modelagem termodinâmica, o objetivo é o cálculo dos coeficientes de atividade a partir da estimativa dos parâmetros de interação energética do modelo NRTL (*non random, two liquid*), usando o Método Simplex Modificado (MSM) de minimização e uma função objetivo (FO) baseada nas composições das fases em equilíbrio obtidas.

## RESULTADOS

A técnica analítica foi totalmente dominada e validada através da reprodução de dados experimentais da literatura. Os dados obtidos para a primeira parte da pesquisa, tanto de curva binodal como do equilíbrio líquido-líquido, aparecem na Figura 2, junto com os dados de Chubarov et al. (1984).

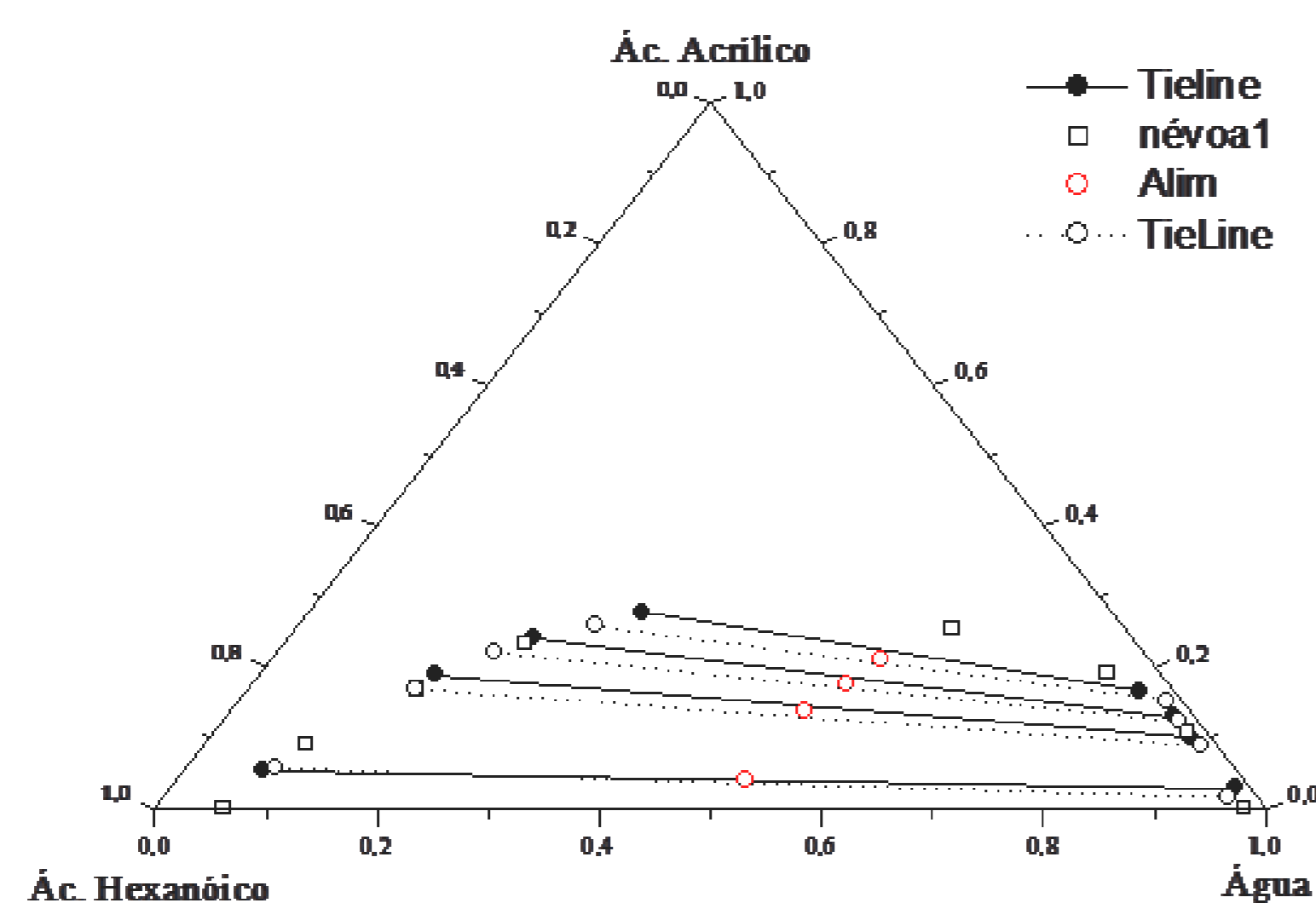


Figura 2: Equilíbrio líquido-líquido do sistema água + ácido acrílico + ácido hexanóico (frações mássicas).

A segunda parte da pesquisa consiste na determinação de novos dados experimentais, tanto de curva binodal (pontos de névoa) quanto de equilíbrio líquido-líquido (linhas de amarração), para o sistema água + ácido acrílico + pentanol, bem como a sua representação pelo modelo NRTL.

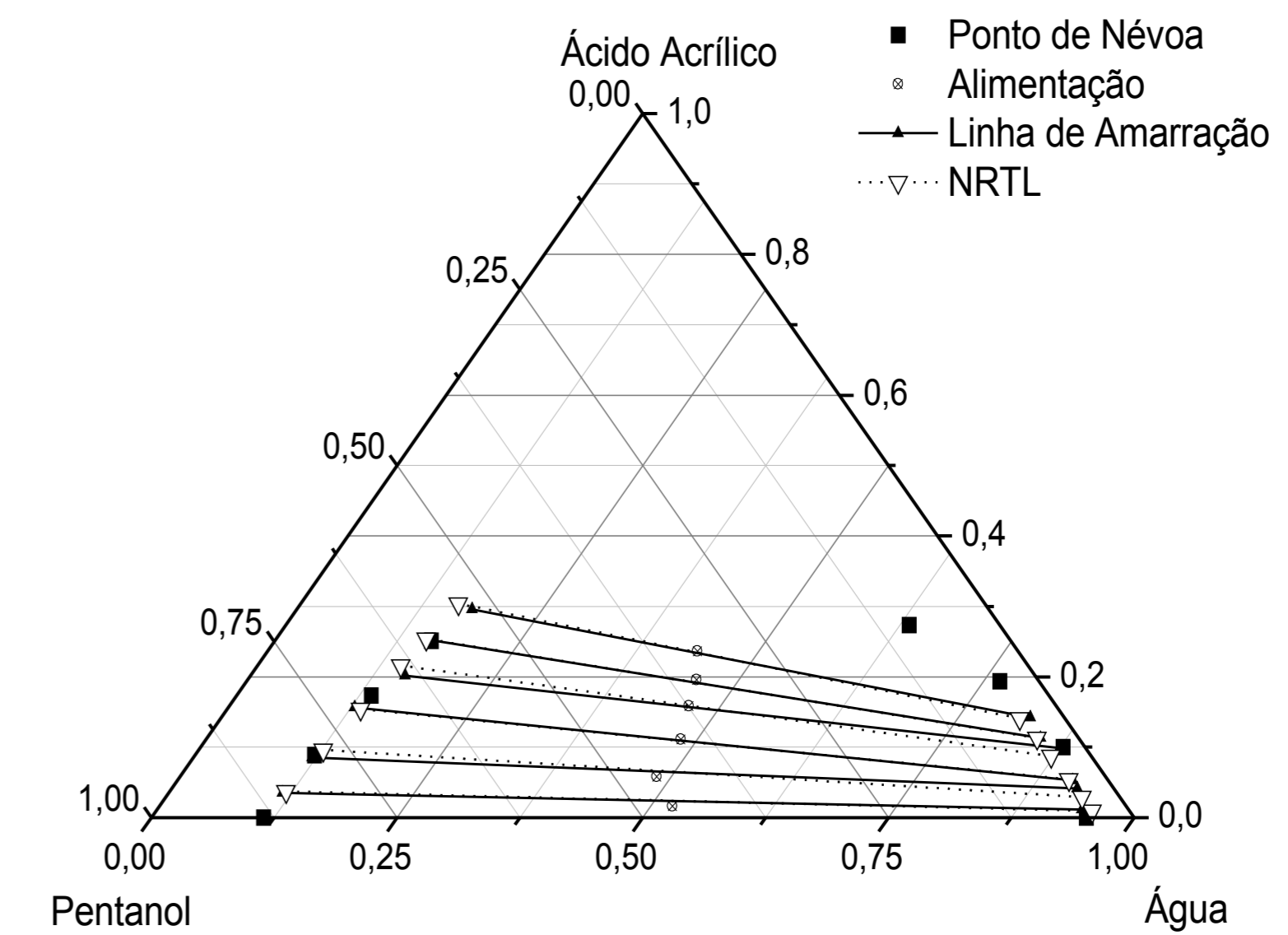


Figura 3: Equilíbrio líquido-líquido do sistema Água + Ácido Acrílico + Pentanol a 20°C (frações mássicas).

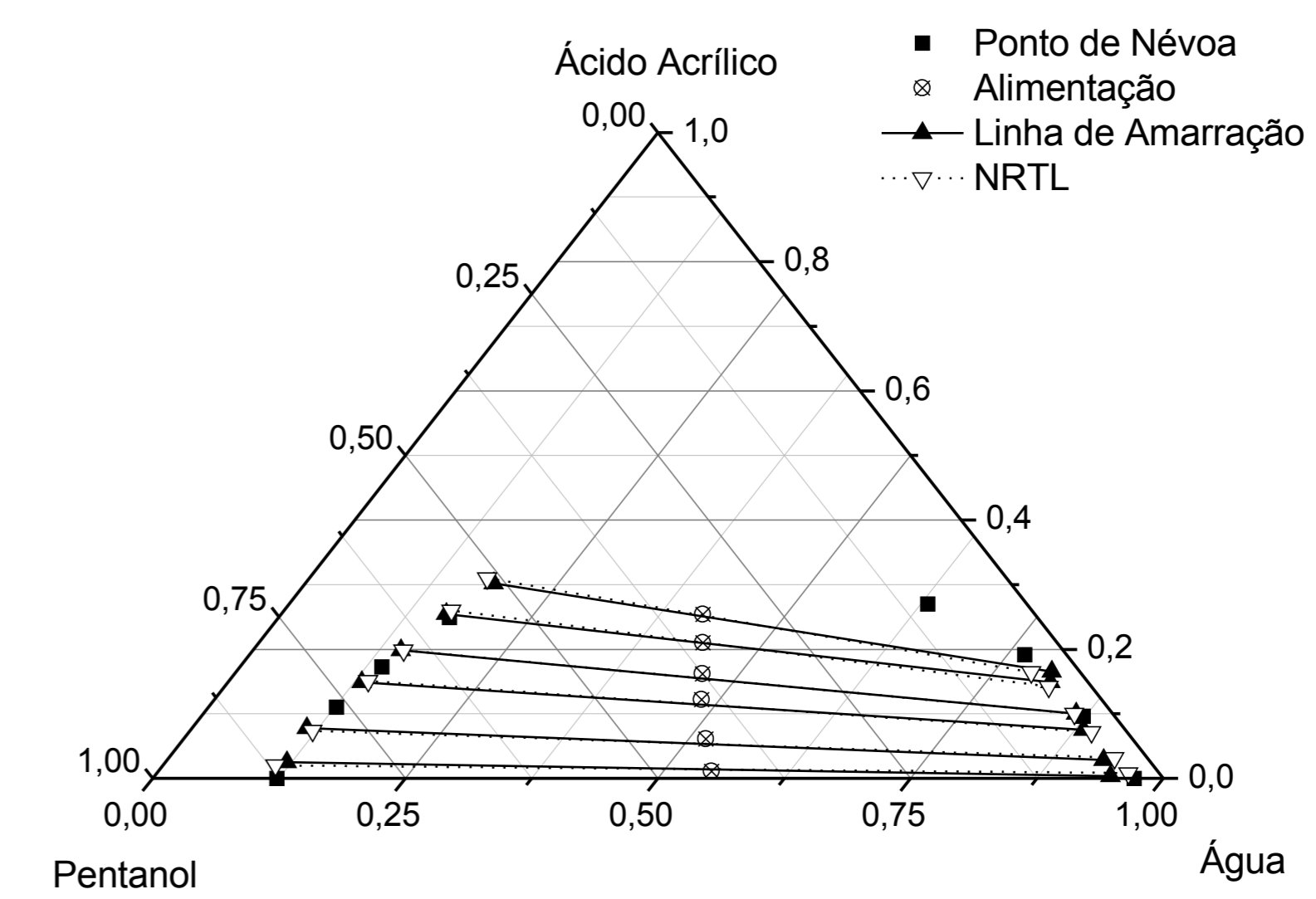


Figura 4: Equilíbrio líquido-líquido do sistema Água + Ácido Acrílico + Pentanol a 30°C (frações mássicas).

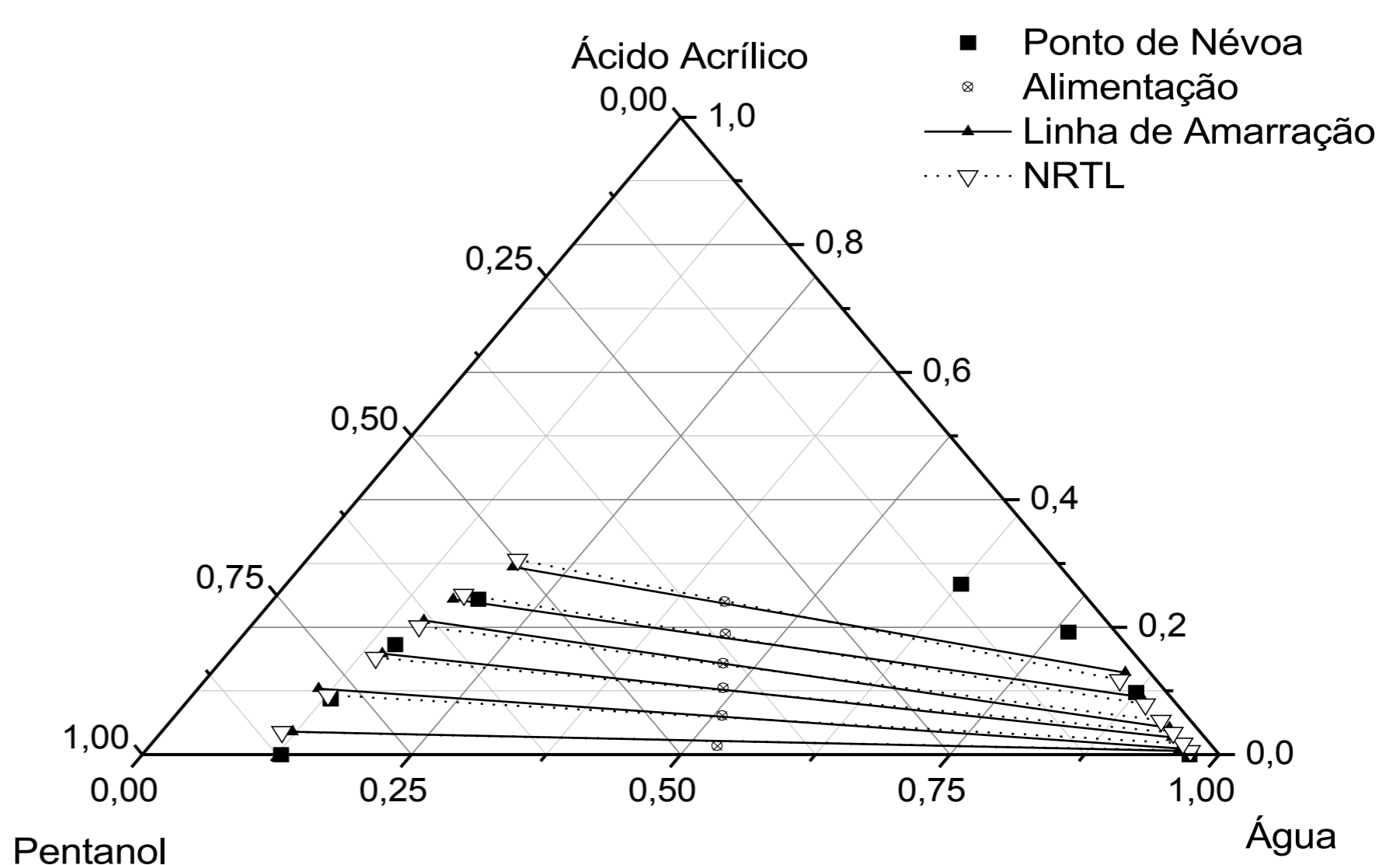


Figura 5: Equilíbrio líquido-líquido do sistema Água + Ácido Acrílico + Pentanol a 40°C (frações mássicas).

Correlacionado os dados usando o método Simplex modificado (Nelder e Mead, 1965), minimizando uma função objetiva de composições (Sorensen et al., 1979):

$$S = \sum_k^D \sum_j^M \sum_i^{N-1} \left\{ \left( x_{ijk}^{I,exp} - x_{ijk}^{I,calc} \right)^2 + \left( x_{ijk}^{II,exp} - x_{ijk}^{II,calc} \right)^2 \right\} \quad \delta x = 100 \sqrt{\frac{\sum_i^M \sum_j^{N-1} \left( x_{ij}^{I,exp} - x_{ij}^{I,calc} \right)^2 + \left( x_{ij}^{II,exp} - x_{ij}^{II,calc} \right)^2}{2MN}}$$

Estas equações estão implementadas no software TML-LLE, desenvolvido por Stragevitch (1997) em linguagem Fortran. E dele obteve-se além dos parâmetros do NRTL, 18 linhas de amarração e seus respectivos desvios.

Tabela 1: Parâmetros do NRTL (sendo que 1-Água; 2-Ácido Acrílico; 3-Pentanol)

$i, j$	$A_{ij}$	$A_{ji}$	$B_{ij}$	$B_{ji}$	$a_{ij}$
1 2	3058,7	-795,26	-14,069	2,4652	0,20119
1 3	-1987,9	269,92	9,5005	0,12336	0,20064
2 3	41704,0	440,11	-132,50	-8,3247	0,20038

Tabela 2: Desvios da correlação

Sistema	Desvio (%)
água + ácido acrílico + pentanol (20°C)	0,84604
água + ácido acrílico + pentanol (30°C)	0,86701
água + ácido acrílico + pentanol (40°C)	0,84365
Global (18 linhas de amarração)	0,85230

## BIBLIOGRAFIA

- Chubarov, G.A.; Danov, S.M.; Logutov, V.I.; Obmelyukhina, T.N.; "Liquid-Liquid Equilibrium in Ternary Systems formed during Extraction of Acrylic Acid from Aqueous Solutions by Aliphatic Carboxylic Acids or their Methyl Esters", *J. Appl. Chem. USSR*, 57 (1984), 1671-1673.
- Fairbanks, M., "Petrobras escolhe a BASF para fazer Acrílicos", *Química e Derivados*, 384(2000), <http://www.quimica.com.br/revista/qd384/atualidades.htm>.
- Renon, H., Przusnitz, J. M. *AIChE J.*, 1968, 14, 135-144.
- Nelder, J.A., Mead, R. *Computer J.*, 1965, 7, 308-313.

AGRADECIMENTO:

