

Tese de Doutorado

EQUILÍBRIO DE FASE DE SISTEMAS COM ALCANOAMINAS E TENSOATIVOS EM ALTA PRESSÃO: MONTAGEM E TESTE DE UM APARATO EXPERIMENTAL

DIVAL DE BRITO GUERRA NETO

Natal / RN

Fevereiro / 2016

**EQUILÍBRIO DE FASE DE SISTEMAS COM
ALCANOAMINAS E TENSOATIVOS EM ALTA
PRESSÃO: MONTAGEM E TESTE DE UM APARATO
EXPERIMENTAL**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte para obtenção do título de doutor em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho.

**Natal / RN
Fevereiro / 2016**

Catálogo da Publicação na Fonte.
UFRN / CT / DEQ
Biblioteca Setorial “Professor Horácio Nicolás Sólino”.

Guerra Neto, Dival de Brito.

Equilíbrio de fase de sistemas com alcianoaminas e tensoativos em alta pressão: montagem e teste de um aparato experimental/ Dival de Brito Guerra Neto. - Natal, 2016.

86 f.: il.

Orientador: Osvaldo Chiavone Filho.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

1. Indústria petrolífera - Tese. 2. Hidrocarbonetos - Tese. 3. Tensoativos - Tese. 4. Equilíbrio termodinâmico - Tese. I. Chiavone Filho, Osvaldo. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 665.6/.7(043.2)

Dival de Brito Guerra Neto

**Equilíbrio de fases de sistemas com alcanoaminas e tensoativos em alta pressão:
montagem e teste de um aparato experimental**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Aprovado em 19 de fevereiro de 2016.



Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho
Orientador – UFRN



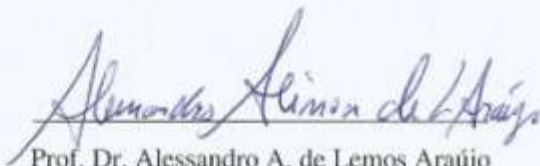
Prof. Dr. Ricardo Paulo Fonseca Melo
Membro Externo – UFERSA



Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira
Membro Interno - UFRN



Prof. Dr. Damilson Ferreira dos Santos
Membro Externo – UFERSA



Prof. Dr. Alessandro A. de Lemos Araújo
Membro Externo - UFERSA

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, em especial a meus pais, Gilberto e Clemilda, e minha esposa, Marília, pelo amor, compreensão e paciência.

Agradeço aos colegas e amigos da Universidade de Maringá/PR, em especial a professor Lucio, Willyan, Leandro, Helen, pela orientação e amizade em momentos difíceis.

Agradeço aos colegas e amigos do laboratório Nupeg/UFRN, Luiz, Patrícia, Herbert Senzano, Josi, Ricardo Melo, Alessandro Alison, Dannielle Janainne, pelo companheirismo durante momentos de angústia e solidão.

Agradeço a Maria Brunet pela amizade e ajuda em agilizar burocracias que tanto impôs obstáculos para execução do trabalho.

Agradeço ao programa de recursos humanos da ANP, PRH-14, pelo incentivo financeiro.

Agradeço aos professores Humberto Neves, Eduardo Lins e em especial ao meu orientador Osvaldo Chiavone-Filho por acreditar no meu trabalho.

E finalmente agradeço a todos que entraram em minha vida, embora não mencionados, que me ajudaram a me tornar um profissional melhor e mais humano.

GUERRA-NETO, Dival de Brito. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia Química, Linha de pesquisa: equilíbrio de fase em condição supercrítica, físico-química, termodinâmica. Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

RESUMO: o petróleo é uma mistura complexa, havendo predominância de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos além de outros constituintes (sulfurados, nitrogenados e oxigenados) que ocorrem normalmente na forma de compostos orgânicos. O CO₂, por exemplo, está presente em mais de 25% do óleo extraído da camada do pré-sal entre as bacias de Campos e Santos. Estimativas apontam que somente nas duas áreas com reservas delimitadas – os campos de Tupi e Iara, onde há um acúmulo de até 12 bilhões de barris de óleo e gás – existem 3,1 bilhões de toneladas de CO₂, um dos gases que contribuem para o aquecimento do planeta. Devido a essa grande quantidade de contaminantes (CO₂, N, S, etc.) presente na mistura de hidrocarbonetos extraída dessas bacias, é preciso buscar novas práticas de separação deste contaminante. Para tal desenvolvimento de novas práticas é importante um estudo constante sobre o equilíbrio termodinâmico entre os constituintes do petróleo e seus contaminantes. Com isso o objetivo é construir um equipamento que gere condições suficientes para poder verificar o comportamento de fase de vários sistemas de interesse da indústria do petróleo com seus contaminantes mais comuns, por exemplo: CO₂ a alta pressão utilizando o conhecimento prévio do grupo Guerra-Neto, 2010 de pesquisa, que deve operar em pressão e temperatura de até 300 bar e temperatura até 100°C. Alguns sistemas de interesse são: CO₂ e alcanoaminas (monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina). Água e álcool laurílico etoxilado e CO₂ e alcanos com leve contaminação de água.

Palavras-chave: equilíbrio de fase, alta pressão, célula de equilíbrio, supercrítico, hidrocarbonetos, tensoativos.

ABSTRACT

Oil is a complex mixture having predominantly paraffinic hydrocarbons, naphthenic and aromatic (Freitas and Costa, 1969) and other constituents (sulfur, nitrogen and oxygen) that normally occur in the form of organic compounds. The CO₂, for example, be present in over 25% of the oil extracted from the pre-salt layer of the Campos and Santos basins. Estimates suggest that only in two areas with defined reserves - the Tupi and Iara, where there is an accumulation of up to 12 billion barrels of oil and gas - there are 3.1 billion tons of CO₂, one of the gases that contribute to warming. Because of this large amount of contaminants (CO₂, N, S, etc.) present in the mixture of hydrocarbons extracted these basins, it must find new ways of separation of this contaminant. For such development of new practices is important a constant study of the thermodynamic equilibrium between oil constituents and their contaminants. Thus the goal is to build a device that generates enough conditions to check phase behavior of various oil industry's interest systems with their most common contaminants, eg CO₂ at high pressure using prior knowledge of Guerra-Neto, 2010, which must operate at temperatures and pressures up to 300 bar and temperatures up to 100 degrees Celsius. Some systems of interest are: CO₂ and alcanoaminas (monoetanolamine, dietanolamine, trietanolamine). Lauryl alcohol ethoxylate and water and CO₂ and alkanes with mild contamination of water

*“desistir não é sinal de fracasso,
mas o recomeço de algo melhor”.*

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:.....	15
2.1. Comportamento dos equilíbrios de fase:	16
2.1.1. Comportamento de fases de um sistema bifásico:.....	16
2.1.2. Diagrama Tipo I.....	19
2.1.3. Diagrama Tipo II:.....	21
2.1.4. Diagrama Tipo III:	22
2.1.5. Diagrama Tipo IV:	22
2.1.6. Diagrama Tipo V:	24
2.1.7. Diagrama Tipo VI:	25
2.1.8. Diagrama Tipo VII.....	26
2.1.9. Diagrama Tipo VIII:	27
2.1.10. Diagrama Sistema polímero – solvente:.....	27
2.2. Tratamento de gás, CO₂, líquido iônico	29
2.3. Tensorativos e ponto de nuvem	29
2.4. Métodos experimentais Alta pressão:	30
2.4.1. Método Dinâmico:	31
2.4.1.1. Método de saturação de gás:.....	32
2.4.1.2. Recirculação das fases:	33
2.4.1.3. Método de fluxo contínuo:	33
2.4.2. Métodos Estáticos	34
2.4.2.1. Métodos Sintéticos	35
2.4.2.2. Método analítico.....	36
2.5. Método Experimental Tensoativo: Ponto de Névoa (<i>Cloud point</i>):	37
3. METODOLOGIA:	39
3.1. Metodologia computacional:	39
3.1.1. Método de cálculo do programa:	39
3.1.1.1. Fash duas fases ou multifases:	40
3.1.1.2. Cálculo usando pressão de bolha ou orvalho:.....	41
3.1.1.3. Cálculo usando a temperatura de bolha ou orvalho:.....	41
3.2. Metodologia experimental:	42
3.3. Procedimentos experimentais para equilíbrio líquido-vapor a alta pressão	46
3.4. Procedimentos experimentais para equilíbrio líquido-líquido (<i>cloud point</i>) a alta pressão	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1. Calibração do equipamento e Limitações:	50
4.1.1 Limitações de Volume:	52
4.1.2. Limitações das partes sensíveis (teflon e o'rings):.....	53
4.1.3. Limitações da pressão:	54

4.2. Equilíbrio de fase a alta pressão do sistema CO₂ – álcool – Amina:	55
4.3. Equilíbrio de fase a alta pressão do sistema água – álcool laurílico etoxilado	57
5. CONCLUSÃO	62
5.1. Sobre o equilíbrio líquido-vapor:	62
5.2. Sobre o ponto de nuvem a alta pressão:	62
6. REFERÊNCIA	67
APÊNDICE A (Procedimento de montagem e limpeza)	777
APÊNDICE B (Dados experimentais)	670

Figura 2. 1 Diagrama de Pressão-temperatura para uma substância pura	16
Figura 2. 2 Diagrama PV para substância pura	17
Figura 2. 3 Diagrama PV para substância pura	18
Figura 2. 4 (a): projeção P-T-x para um fluido com comportamento de fases tipo I; (b) e (c): Projeção P-x a determinadas temperaturas para um fluido tipo I [FONTE: Arce-Castillo (2005)]	19
Figura 2. 5 (a): projeção P-T do sistema tipo I; (b): projeção P-T dos subtipos dos sistemas do tipo I. [FONTE: Arce-Castillo (2005)]	20
Figura 2. 6 (a): projeção P-T para sistema Tipo II; (b): projeção das três possíveis curvaturas da linha crítica de equilíbrio LL para o sistema Tipo II. [FONTE: Arce-Castillo (2005)]	21
Figura 2. 7 projeção P-T para sistema Tipo III; (b): projeção das quatro possíveis curvaturas da linha crítica de equilíbrio LL para o sistema Tipo III. [FONTE: Arce-Castillo (2005)]	22
Figura 2. 8 (a): Projeção P-T-x do sistema Tipo IV; (b): Projeção P-x para $T_2 > T_{c1}$ do sistema Tipo IV; (c): Projeção P-x para $T_3 > T_{c1}$ do sistema Tipo IV; (d): Projeção P-x para $T_4 > T_{c1}$ do sistema Tipo IV; (e) Projeção P-T do sistema Tipo IV [FONTE: Arce-Castillo (2005)]	25
Figura 2. 9 projeção P-T do sistema Tipo V. [FONTE: Arce-Castillo (2005)]	26
Figura 2. 10 projeções P-T do diagrama Tipo VI com várias possibilidades a, b, c e d. [FONTE: Arce-Castillo (2005)]	27
Figura 2. 11 projeções P-T do diagrama Tipo VII [FONTE: Arce-Castillo (2005)]	27
Figura 2. 12 projeções P-T do diagrama Tipo VIII [FONTE: Arce-Castillo (2005)]	28
Figura 2. 13 projeções P-T do sistema no comportamento de fases de um fluido Tipo IV para misturas binárias (a) soluto – solvente e (b) polímero – solvente. [FONTE: Arce-Castillo (2005)]	28
Figura 2. 14 Estrutura química do álcool laurílico polietoxilado	30
Figura 2. 15 Classificação dos métodos experimentais em alta pressão para o ELV (Adaptado de Raal e Muhlbauer, 1998).	31
Figura 2. 16 Desenho esquemático do método de saturação a gás	32
Figura 2. 17. Desenho esquemático do método de recirculação de fases	33
Figura 2. 18. Desenho esquemático do método de fluxo contínuo	34
Figura 2. 19. Desenho esquemático do tipo estático.	35
Figura 2. 20. Desenho esquemático do aparato tipo sintético.	36
Figura 2. 21 Uma solução contendo tensoativo em meio uma solução aquosa sofrendo processo de desidratação ao longo de tempo (<i>Microchimica Acta</i> , 2011, Volume 174, Number 3-4, Page 399 Zeynep Yildiz, Gulsin Arslan, Ali Tor)	37

Figura 3. 1 Desenho esquemático do aparato experimental: BS: Bomba seringa; P: Pistão; BM: Barra magnética; V1, V2, V3 e V4: Válvulas agulha; VC: Válvula do cilindro; VF: Janela de safira frontal; JL: Janela de safira frontal; JL: Janela de safira Lateral; C: Cilindro de CO ₂ ; BT Banho termostático; TP: Transdutor de pressão; VM: Válvula Milimétrica; AM: Agitador magnético.....	42
Figura 3. 2. Esquema da organização do acoplamento da janela frontal (e lateral).....	44
Figura 3. 3 Conexões da célula de equilíbrio, bem como anéis de vedação, anel de cobre e as respectiva janela frontal (o mesmo esquema se aplica para a janela lateral).....	44
Figura 3. 4 Vista lateral da unidade de medição de equilíbrio de fases.....	45
Figura 3. 5 Visão frontal da janela de safira mostrando a alimentação de CO ₂ , o termopar e o transdutor de pressão.....	45
Figura 4. 1 . CO ₂ + Metilciclohexano nas temperaturas, de baixo para cima, 30°C (◇), 40°C (□), 50°C (Δ), 60°C (×) e 70°C (⊗).....	50
Figura 4. 2. Pistão com as bunas de material CHEMRAZ®.....	53
Figura 4. 3. Partes de vedação de teflon e cobre mais a barra magnética feita de núcleo de ferro envolta de um teflon.....	53
Figura 4. 4. Transdutor de pressão Gefran modelo me1-6-m-b35d-1-4-d.....	54
Figura 4. 5. Diagrama comparando os sistemas: CO ₂ (1) + [0.25 monoetanolamina(2) + 0.75 etanol(3)] a T = 313 K (■, ELV); 343 K (□, ELV) e {CO ₂ (1) + [0.25 dietanolamina(2) + 0.75 etanol(3)]} a T = 313 K (●, ELV); 343 K (○, ELV) e {CO ₂ (1) + [0.25 trietanolamina(2) + 0.75 etanol(3)]} a T = 313 K (★, EVL); 343 K (☆, EVL).....	56
Figura 4. 6. Dados experimentais do ponto de névoa dos Álcoois Laurílicos Polietoxilados nas pressões de 0.1 Mpa , 10 Mpa, 20 Mpa e 30 Mpa.....	59

Tabela 4. 1. Comparação entre os dados de CO ₂ puro obtidos no equipamento com um trabalho já conhecido, Angus et al., 1976.....	50
Tabela 4. 2. Comparação entre os dados do sistema CO ₂ e Acetonitrila obtidos no equipamento com um trabalho já conhecido, Corazza et al., 2004.....	51
Tabela 4. 3 Volumes de operação da célula de equilíbrio a alta pressão.....	53
Tabela B. 1: Dados experimentais do Álcool Laurílico Etoxilado.....	81
Tabela B. 2: Dados de equilíbrio Líquido-Vapor do sistema {CO ₂ (1) + [0.25 monoetanolamine(2) +0.75 etanol(3)]}.....	84
Tabela B. 3: Dados de equilíbrio Líquido-Vapor do sistema {CO ₂ (1) + [0.25 Dietanolamine(2) + 0.75 etanol(3)]}.....	85
Tabela B. 4 : Dados de equilíbrio Líquido-Vapor do sistema {CO ₂ (1) + [0.25 Trietanolamine(2) + 0.75 etanol(3)]}.....	86
Tabela B 5: Dados experimentais CO ₂ + Metilciclohexano.....	87

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

O petróleo bruto é uma complexa mistura líquida de compostos orgânicos e inorgânicos em que predominam os hidrocarbonetos, desde os alcanos mais simples até os aromáticos mais complexos. Nessa mistura encontram-se presentes derivados como gasolina, diesel, álcool, querosene, nafta, gásóleos, dentre outras, estes derivados são extraídos de qualquer petróleo, porém, somente os com uma qualidade bastante elevada, ou seja, com teor de hidrocarbonetos de baixo peso molecular são realmente viáveis a produção destes compostos. A American Petroleum Institute (API) desenvolveu um sistema de classificação dos tipos de petróleo. No Brasil a qualidade da maioria dos petróleos retirado dos poços é muito baixa, sendo assim, é necessário obter novos conhecimentos a fim de desenvolver melhores práticas de refino com o intuito de produzir derivados de petróleo de alto valor comercial.

Com o descobrimento de novas jazidas, de petróleo, situadas na camada pré-sal verificou-se a necessidade de estudos mais aprofundados de sistemas em equilíbrio termodinâmico de fases a altas pressões, não só de sistemas de interesse para a área de refino, como também de todas as partes da cadeia produtiva, desde a extração do petróleo como também o seu refino.

Na área de extração de petróleo um dos fatores limitantes para a produção é o tipo de fluido de perfuração que deverá ser usado. Conforme seja a composição, as pressões e temperaturas elevadas poderão degradar esse fluido e assim, reduzindo sua utilidade.

Já a área de purificação, a utilização de aminas que são utilizadas para captura de gases tóxicos ou sua utilização como base na produção de líquidos iônicos, mais precisamente da família Monoetanolamina(MEA), Dietanolamina(DEA) e trietanolamina(TEA)

Esta tese tem como objetivo desenvolver, em parceria com a Universidade Estadual de Maringá – UEM e utilizando conhecimentos prévios de Guerra-Neto, 2010, um equipamento de alto volume que simule condições de altas pressão e temperatura que possam a ser encontradas durante a produção do petróleo, bem como estudar alguns sistemas de interesse para a extração e purificação do petróleo ou seus derivados. Um equipamento de volume maior proporciona uma operação de coleta de amostra, bem como estudar substâncias cuja viscosidade impeça a mistura se for confinada em um espaço mais reduzido.

CAPÍTULO 2
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:

2.1. Comportamento dos equilíbrios de fase:

Na termodinâmica, propriedades como energia interna e a entalpia, com as quais são usadas para calcular calor e trabalho em processos industriais, são corriqueiramente avaliadas a partir de dados volumétricos. Além de tudo, as relações pressão/volume/temperatura (PVT) são eminentes na medição de fluidos e no dimensionamento de vasos e tubulações. Consequentemente, o comportamento de PVT é a base deste trabalho aqui descrito neste capítulo. O comportamento de uma substância pura é representado no diagrama pressão-temperatura mostrado na figura 2.1

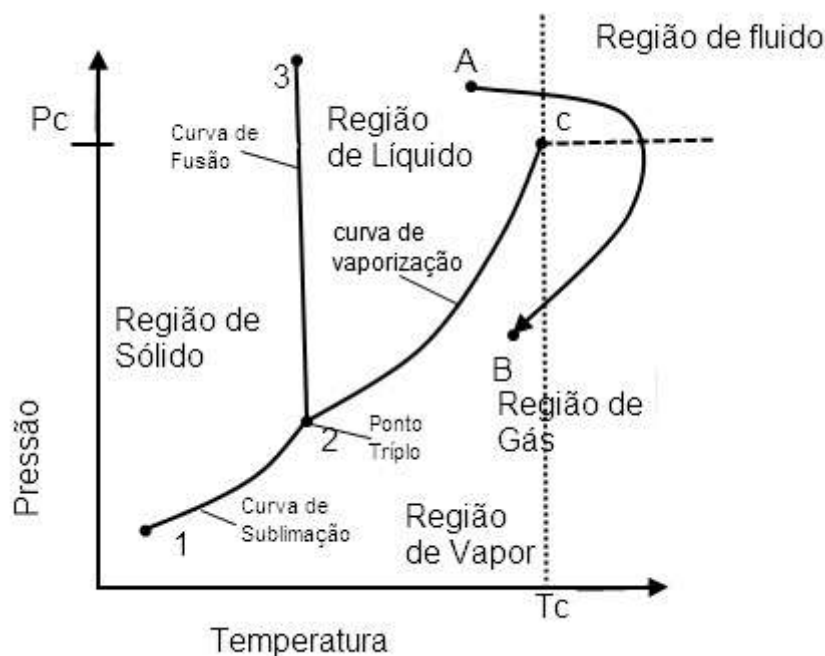


Figura 2. 1 Diagrama de Pressão-temperatura para uma substância pura [Guerra-Neto, 2010].

O ponto crítico, Ponto C, no gráfico representa um ponto no equilíbrio onde as fases, líquida e gás, não podem ser distinguidas com nitidez. A curva 1-2 chamada de *curva de sublimação* representa o equilíbrio entre a fase vapor e sólido, acima dessa curva a substância encontra-se no estado sólido e abaixo na fase vapor. Em cima da curva 2-C encontramos a substância em duas fases comungando juntos a fase líquida e vapor, por isso a curva recebe o nome de *curva de vaporização*, acima dela a fase líquida e abaixo da curva a fase vapor. A *curva de fusão* encontrada entre os pontos 2-3 é a região onde as fases sólida e líquida estão em equilíbrio, a direita da curva encontramos a substância em fase líquida e a sua esquerda na fase sólida. Estas três

curvas representam as condições de P e T necessárias para a coexistência de duas fases e assim são fronteiras das regiões de existência de uma única fase. Baseado na existência do ponto crítico, uma linha pode ser traçada da região do líquido para a região do gás sem transpor a fronteira entre as fases que no figura 2.1 é mostrado na curva A-B. A trajetória A-B representa uma mudança gradual da região de líquido para gás cortando a fronteira entre as fases 2-C, isto inclui uma etapa de vaporização, na qual há uma brusca variação de propriedade. O ponto triplo representado no gráfico é a região onde as três fases encontram-se em equilíbrio.

Mostrando agora o comportamento de uma substância pura em um diagrama de pressão em função do volume, a temperatura constante, podemos ver na figura 2.2 as mesmas áreas do diagrama PT (figura 2.1) para substância pura.

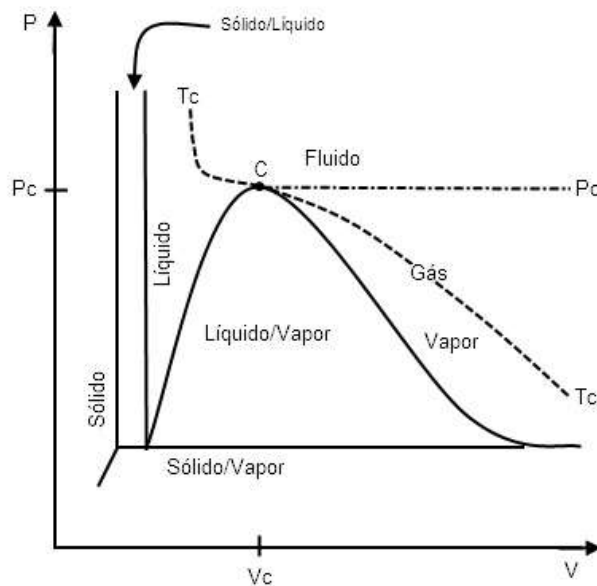


Figura 2. 2 Diagrama PV para substância pura [Guerra-Neto, 2010]

A figura 2.3 é uma forma de representar a figura 2.2 com o acréscimo de quatro novas isotermas que representam as regiões do líquido, do equilíbrio líquido/vapor e do vapor. A representação $T > T_c$ é uma linha isotérmica para uma temperatura superior à temperatura crítica. Como já foi explanado na figura 2.1, esta isoterma não corta uma região limítrofe entre fases e é, por tanto, mostrado, graficamente, com uma linha tênue.

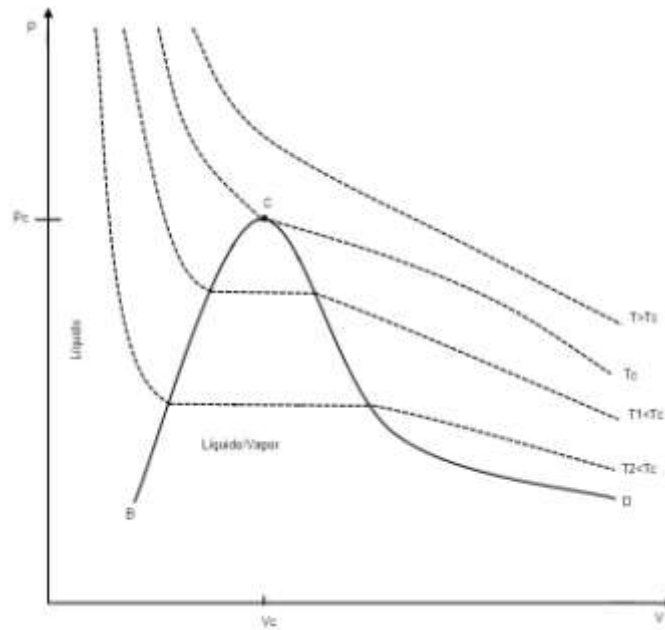


Figura 2. 3 Diagrama PV para substância pura [Guerra-Neto, 2010]

2.1.1. Comportamento de fases de um sistema bifásico:

Van Konynenburg, P.H. e Scott, R.L., 1980, propuseram uma classificação dos diagramas de fases a alta pressão, estas baseadas na relação entre as linhas críticas e na ausência ou presença das três fases. Uma linha crítica é originada da união de infinitos pontos críticos, onde o ponto crítico de um fluido fica definido através de coordenadas P-V-T-x (pressão - volume - temperatura - concentração), em que as propriedades das duas fases (líquido-vapor; líquido-líquido) ficam indistinguíveis. Todas as propriedades físicas, como densidade, índice de refração, etc., ficam idênticas para ambas as fases. Para um componente puro, isto acontece a certa pressão e temperatura, no entanto, para uma mistura binária, um ponto crítico pode existir em um intervalo de pressão, temperatura e concentração, completando a linha crítica. Por exemplo, na Figura 2.4a se observa a linha crítica característica em função da pressão, temperatura e a composição apresentada pelos sistemas binários com concentrações para $x = 0,00$ e $x = 1,00$ correspondem às pressões de vapor dos componentes puro, 2 e 1, respectivamente. Já a Figura 2.4c apresenta uma curva de líquido - vapor semelhante à anterior, mas somente com uma concentração ($x = 1,00$) correspondente à pressão de vapor de um dos componentes e no outro extremo observa-se (para $x \neq 0,00$) a união da curva líquida com a curva do vapor formando o ponto crítico. Comportamento de fases de um fluido Tipo I. Os pontos críticos dos componentes puros estão representados por C1 e C2. Este diagrama pode ser construído se as curvas isotérmicas P-x são conhecidas. A Figura 2.4b apresenta a curva característica líquido-vapor a uma temperatura menor que a

temperatura crítica do componente 1 (T_{c1}) sendo que no eixo das concentrações para $x = 0,00$ e $x = 1,00$ correspondem às pressões de vapor dos componentes puro, 2 e 1, respectivamente. Já a Figura 2.5c apresenta uma curva de líquido - vapor semelhante à anterior, mas somente com uma concentração ($x = 1,00$) correspondente à pressão de vapor de um dos componentes e no outro extremo observa-se (para $x \neq 0,00$) a união da curva líquida com a curva do vapor formando o ponto crítico.

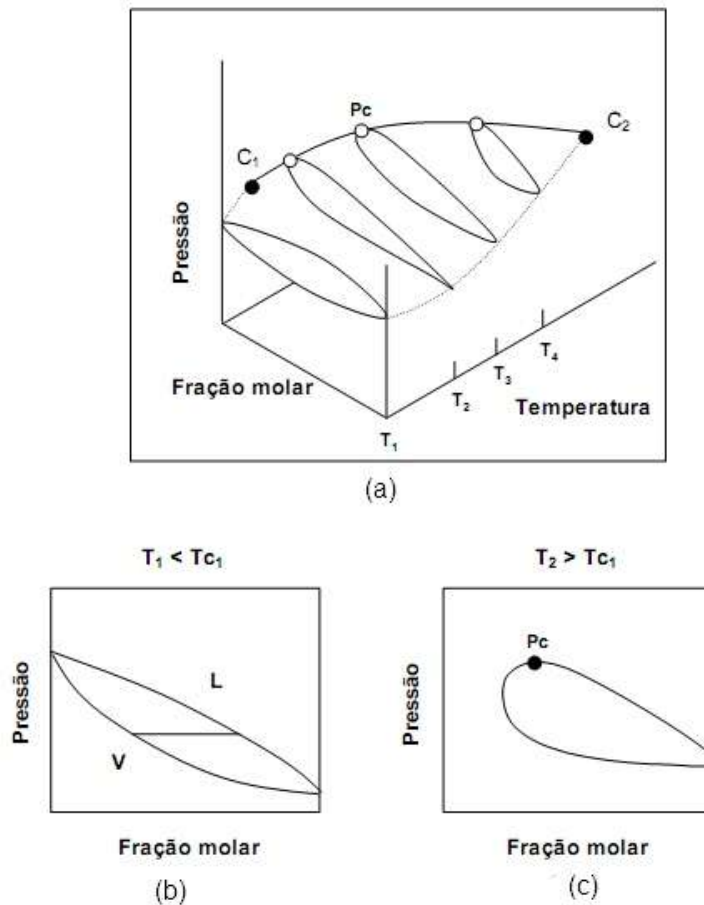


Figura 2. 4 (a): projeção P-T-x para um fluido com comportamento de fases tipo I; (b) e (c): Projeção P-x a determinadas temperaturas para um fluido tipo I [FONTE: Arce-Castillo (2005)]

2.1.2. Diagrama Tipo I

O diagrama do tipo I é evidenciado por uma única linha que conecta em forma contínua os pontos críticos das substâncias puras C_1 e C_2 (Figura 2.5a). O Tipo I acontece geralmente em sistemas que são quimicamente semelhantes e/ou não diferem muito em suas propriedades críticas. Exemplos típicos podem ser: metano e etano, CO_2 e n-butano, benzeno e tolueno (Prausnitz et al., 2000).

A Figura 2.5b apresenta os seis tipos de curvas críticas contínuas possíveis para a mistura binária Tipo I (Rowlinson e Swinton, 1982). Sistemas cujas linhas críticas são

do subtipo *a* são tipicamente azeotrópicos. Este tipo de comportamento é chamado de imiscibilidade gás-gás (G-G) do terceiro tipo. A curva do subscrito *b* representa a curva crítica onde os componentes não diferem muito suas temperaturas e volumes críticos, a curva com subscrito *c* corresponde a uma mistura onde as propriedades críticas são bem parecidas, linhas críticas do subtipo *d* são características de sistemas com divergência positiva forte com respeito à lei de Raoult. Uma linha crítica do subtipo *e*, onde a projeção no plano PT estende-se abaixo da temperatura crítica do componente menos volátil, é observada para muitas misturas que apresentam um azeótropo positivo que se estende até a linha crítica. Finalmente, os sistemas que apresentam uma linha crítica como o subtipo *f* têm um mínimo na temperatura no plano PT (Rowlinson e Swinton, 1982).

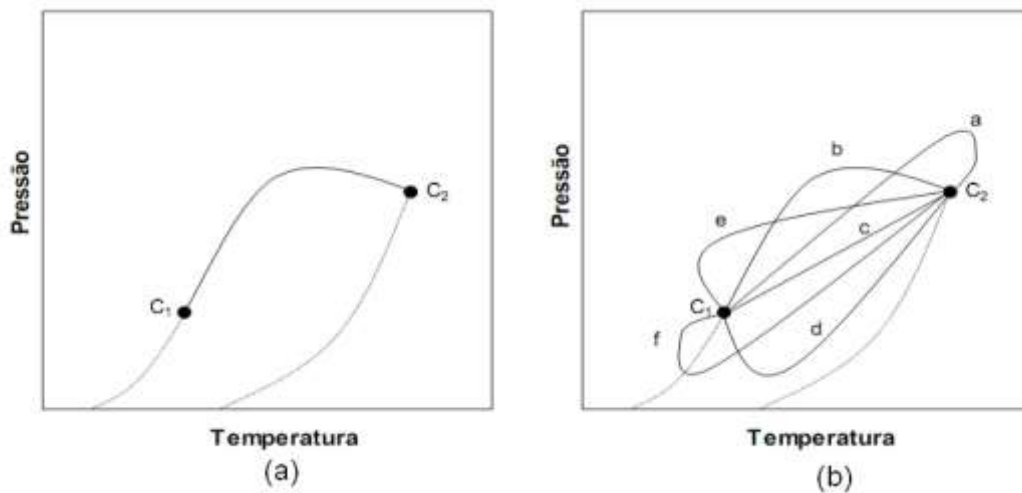


Figura 2. 5 (a): projeção P-T do sistema tipo I; (b): projeção P-T dos subtipos dos sistemas do tipo I. [FONTE: Arce-Castillo (2005)]

2.1.3. Diagrama Tipo II

O diagrama tipo II evidencia o equilíbrio de um sistema binário onde as fases mostram imiscibilidade líquido-líquido (L - L) a temperaturas menores que a temperatura crítica da substância mais volátil, logo o diagrama terá mais uma linha crítica adicional. Esta nova trajetória no diagrama conecta a linha de equilíbrio líquido - líquido - vapor com um ponto superior crítico final (UCEP - *Upper Critical End Point*). Neste ponto não conseguimos identificar as fases. Do UCEP, a segunda linha crítica avança ao intervalo de altas pressões (Figura 2.6a). A linha UCEP não é muito sensível à pressão, o que permite relacioná-la com um lugar geométrico de pontos críticos de fases pouco compressíveis (ponto crítico de equilíbrio líquido-líquido, ELL) (Rowlinson e Swinton, 1982).

Para a linha crítica de ELL que surge do UCEP, existem três possibilidades: a linha *a* apresenta uma inclinação negativa no plano PT, $(\partial P/\partial T)_C < 0,00$; a linha *b* apresenta uma inclinação positiva no plano PT, $(\partial P/\partial T)_C > 0,00$; a linha *c*, a linha crítica de ELL apresenta uma inclinação negativa no UCEP, então muda para inclinação positiva através de um mínimo de temperatura. Alguns exemplos de sistemas que obedecem a esse comportamento é o equilíbrio entre CO₂ e n-octano (Prausnitz et al., 2000) e n-hexano com nitrobenzeno (Brunner, 1994) as possibilidades do diagrama Tipo II são apresentadas na figura 2.6b.

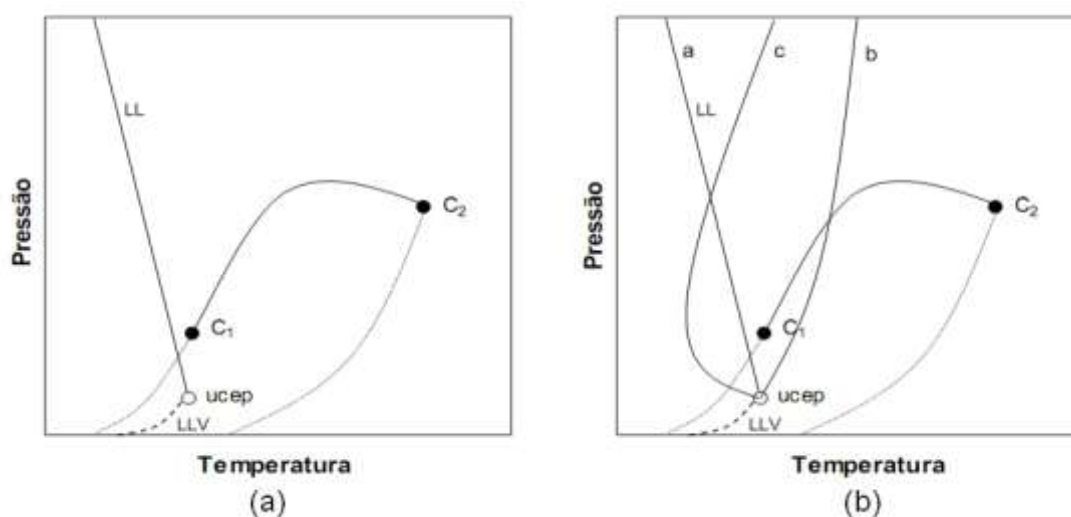


Figura 2. 6 (a): projeção P-T para sistema Tipo II; (b): projeção das três possíveis curvaturas da linha crítica de equilíbrio LL para o sistema Tipo II. [FONTE: Arce-Castillo (2005)]

2.1.4. Diagrama Tipo III

O diagrama tipo III possui duas linhas não conectadas, a primeira origina-se de C_1 até UCPE de equilíbrio líquido – líquido – vapor (ELLV) e a segunda provem de C_2 e desloca-se para região de altas pressões. Este comportamento origina-se de sistemas que as substâncias apresentam grande imiscibilidade, como por exemplo, água e alcano. Tal diagrama é apresentado na figura 2.7.

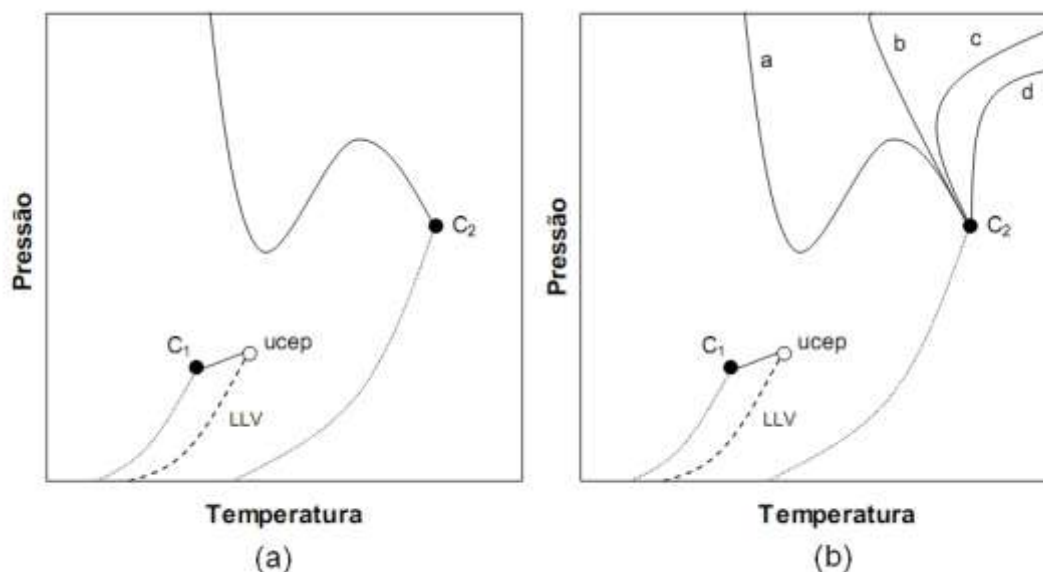


Figura 2. 7 projeção P-T para sistema Tipo III; (b): projeção das quatro possíveis curvaturas da linha crítica de equilíbrio LL para o sistema Tipo III. [FONTE: Arce-Castillo (2005)]

Um exemplo que expressa o comportamento da curva *a* é o sistema etano-metanol (Brunner, 1985), a curva *b* pode descrever a desenvoltura do sistema etano-nitrometano (Schneider, 1994a). Já a curva *c* apresenta um comportamento G-G do segundo tipo, o sistema nitrogênio-amônia é um exemplo desta curva. A curva *d* mostra o comportamento G-G do primeiro tipo e o sistema hélio-xenônio é um exemplo típico deste comportamento.

2.1.5. Diagrama Tipo IV

O comportamento de fases do Tipo IV (Figura 2.8a) se caracteriza por apresentar uma região LLV, localizada muito perto do ponto crítico do componente mais volátil. A Figura 2.8b apresenta uma forma característica de um sistema no limite de uma imiscibilidade líquida (ou seja, uma fase líquida simples da curva LV no limite de se dividir em duas fases líquidas para formar uma mistura de três fases, LV). A linha de amarração mostrada nesta figura é precisamente a inflexão horizontal ou o ponto de

bolha da curva LV. Na Figura 2.8c a uma temperatura T3, a linha de amarração é uma linha de três fases, LLV, a uma pressão determinada. Quando a pressão aumenta, aparecem dois pontos críticos, um correspondente ao ELV e o outro ao ELL. Na Figura 2.8d termina a região LLV no ponto de inflexão à temperatura T4 na linha de amarração horizontal. O extremo esquerdo desta linha é o ponto final da linha crítica do componente mais volátil. Na Figura 2.8a, à temperatura T5, apenas existe uma curva LV semelhante à que foi apresentada na Figura 2.5c.

O diagrama de fases do Tipo IV também é identificado pela existência de três linhas críticas (Figura 2.8e). A primeira surge do UCEP de um ELLV e segue para o intervalo de altas pressões, parecida com Tipo II. Uma segunda linha crítica origina-se em C_2 e se une com o ponto inferior crítico final (LCEP - *Lower Critical End Point*) a uma linha de ELLV que aparece em um intervalo de maior temperatura. A terceira linha crítica origina-se em C_1 e segue até o UCEP do mesmo ELLV anterior. O ELLV de alta temperatura forma um triângulo de imiscibilidade (Figura 2.8e) que conecta as linhas críticas emergentes de C_1 e C_2 . Um exemplo deste tipo de sistema é o n-tridecano - CO_2 (Brunner, 1994).

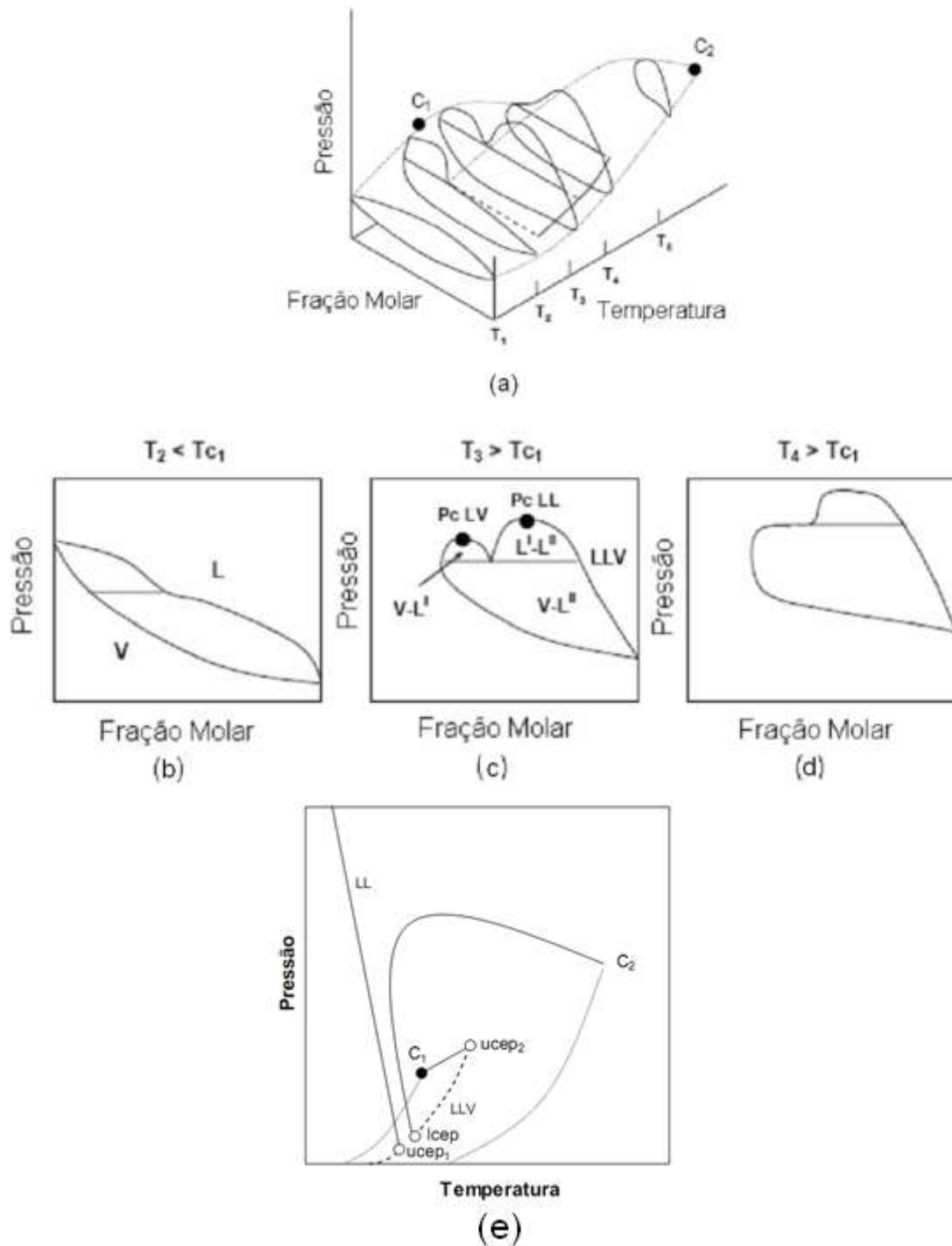


Figura 2. 8 (a): Projeção P-T-x do sistema Tipo IV; (b): Projeção P-x para $T_2 > T_{c1}$ do sistema Tipo IV; (c): Projeção P-x para $T_3 > T_{c1}$ do sistema Tipo IV; (d): Projeção P-x para $T_4 > T_{c1}$ do sistema Tipo IV; (e) Projeção P-T do sistema Tipo IV [FONTE: Arce-Castillo (2005)]

2.1.6. Diagrama Tipo V

O Tipo V é diferenciado por duas linhas críticas que originam um triângulo de imiscibilidade como no Tipo IV, mas sem a inclusão de uma linha crítica de ELL de

baixa temperatura, como é mostrado no Tipo II. Exemplos de sistemas que seguem este tipo de comportamento são: etano - 1-propanol (Rowlinson e Swinton, 1982), etano - etanol, metano - n-hexano e metano - i-octano (Brunner, 1994). A figura 2.9. esboça o diagrama do Tipo V.

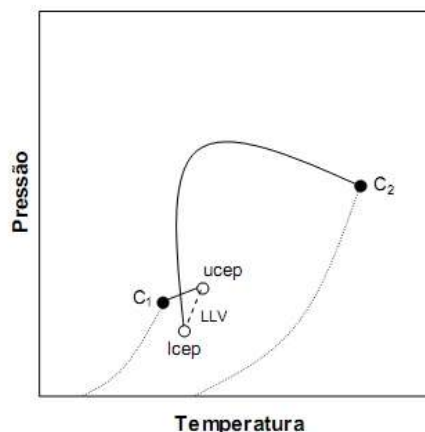


Figura 2. 9 projeção P-T do sistema Tipo V. [FONTE: Arce-Castillo (2005)]

2.1.7. Diagrama Tipo VI

O equilíbrio do tipo VI é representador por duas linhas críticas, a primeira conecta o UCEP e LCEP de um ELLV de baixa temperatura e forma uma parábola côncava, a segunda linha crítica conecta os pontos críticos dos componentes puros como no Tipo I (Figura 2.10a). Particularmente interessante nesta organização espacial é a região de equilíbrio definida pela parábola côncava que dá origem a lacunas fechadas de imiscibilidade LL, onde são apreciados sistemas com pontos críticos superiores ou inferiores de co-solução. O comportamento tipo VI é achado em misturas com forte interação molecular (ponte de hidrogênio). Um exemplo típico deste comportamento é o sistema água - 2-butoxietanol (Schneider, 1970). Em forma adicional à organização espacial apresentada na Figura 2.10a, existem outras três possíveis maneiras para a conexão da linha crítica que forma a região onde são geradas lacunas de imiscibilidade (Figuras 2.11b, 2.11c e 2.11d). O sistema b (Figura 2.10b) pode acontecer em sistemas tais como: água pesada - 2-metilpiridina. O sistema c (Figura 2.10c) é muito parecido com um diagrama tipo I, com uma área de imiscibilidade de alta pressão. Por último, um sistema pode apresentar uma curva de imiscibilidade de alta pressão que intercepta a de baixa pressão (Figura 2.10d), gerando uma região, em forma de tubo, de imiscibilidade; um sistema que apresenta este comportamento é a mistura água -

metilpiridina (Schneider, 1970). É importante indicar que apenas os tipos I até V correspondem às topologias previstas pela equação de van der Waals (com regras de misturas clássicas e parâmetros de interação binária independentes da temperatura).

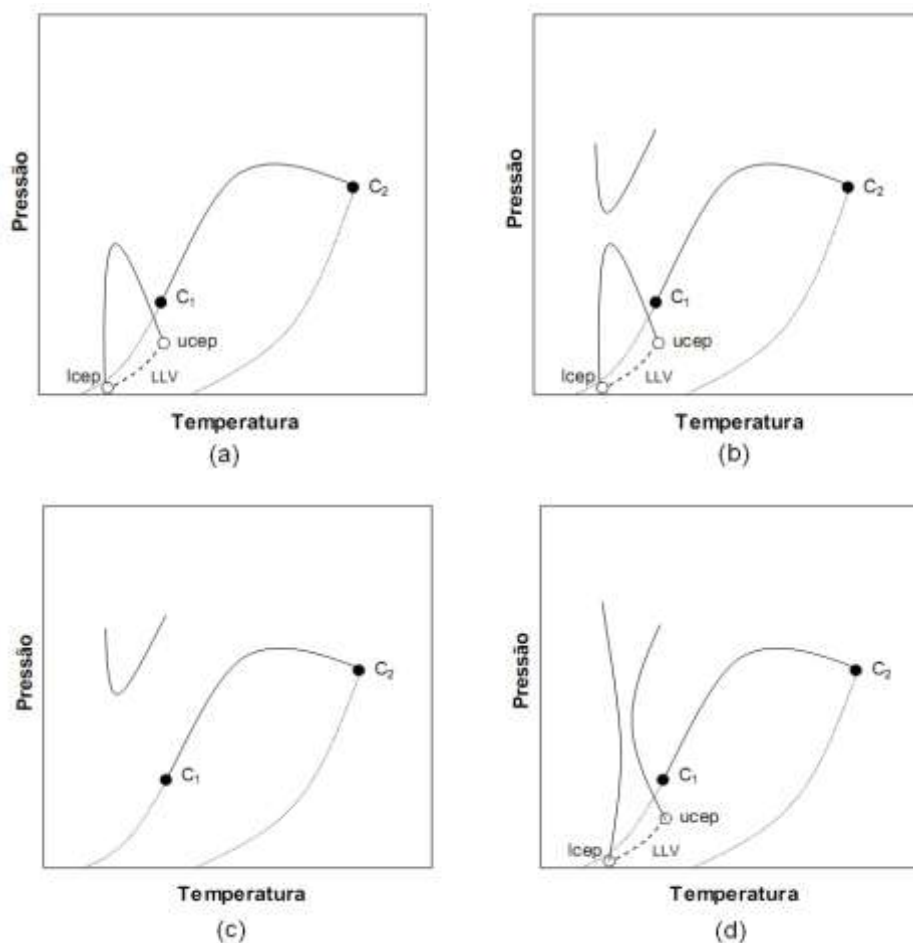


Figura 2. 10 projeções P-T do diagrama Tipo VI com várias possibilidades a, b, c e d. [FONTE: Arce-Castillo (2005)]

2.1.8. Diagrama Tipo VII

O sistema do Tipo VII corresponde a uma parábola côncava, primeira linha, que conecta o $LCEP_1$ ao $UCEP_1$ e uma linha LLV na mesma forma que no sistema Tipo VI. A segunda, $LCEP_2 - C_2$, e terceira linhas, $C_1 - UCEP_2$, originam um triângulo de imiscibilidade equivalente ao observado no Tipo V (Figura 2.11). O comportamento de fases do Tipo VII não está confirmado experimentalmente. Boshkov (1987) apresentou um estudo no comportamento de fases do Tipo VII para misturas Lennard-Jones em moléculas de igual tamanho. Yelash e Kraska (1998) e Wang et al., 2000, também obtiveram resultados para este tipo de comportamento de fases em misturas binárias de moléculas de igual tamanho usando modelos matemáticos de Carnahan-Starling e Guggenheim.

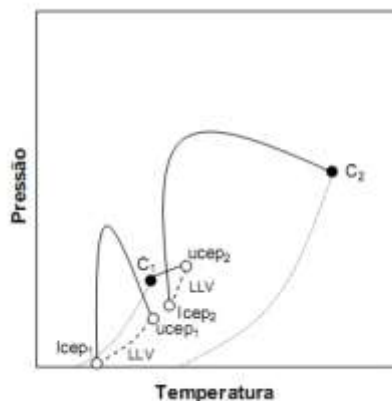


Figura 2. 11 projeções P-T do diagrama Tipo VII [FONTE: Arce-Castillo (2005)]

2.1.9. Diagrama Tipo VIII

É caracterizado por três linhas críticas. A primeira emerge no LCEP de um ELLV, e então avança ao intervalo de altas pressões. A segunda linha emerge em C_1 e conecta o UCEP da linha LLV anterior. Finalmente, a terceira linha emerge em C_2 e avança ao intervalo de altas pressões, na mesma forma que no diagrama tipo III (Figura 2.12). A localização do Tipo VIII no diagrama global de fases ainda não está exatamente determinada. Van Pelt e colaboradores (van Pelt et al., 1991) reportaram que o sistema binário $CF_4 - NH_3$ apresentou um comportamento de fases do Tipo VIII.

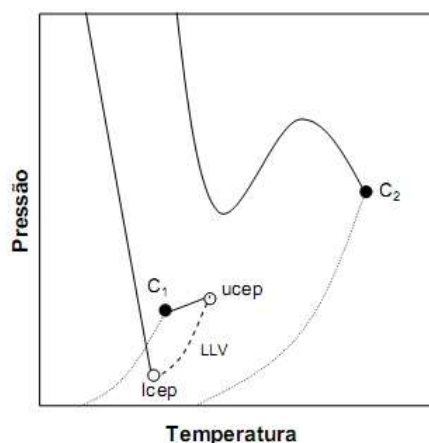


Figura 2. 12 projeções P-T do diagrama Tipo VIII [FONTE: Arce-Castillo (2005)]

2.1.10. Diagrama Sistema polímero – solvente

Embora existam incontáveis possíveis misturas binárias polímero - solvente, existem apenas dois tipos de diagramas de fases que descrevem as características do comportamento de fases destas misturas. É interessante mostrar estes tipos de diagramas

de fases devido ao fato de poder classificar o petróleo como um polímero, ou melhor, uma mistura de polímeros. A Figura 2.13a apresenta um diagrama P-T do diagrama tipo IV do comportamento de fases de sistemas binários para moléculas pequenas. Nesta figura, a linha contínua, com inclinação negativa, é a curva da máxima temperatura crítica de solução (UCST - *upper critical solution temperature*) a qual descreve a dependência da pressão de uma transição entre o líquido - líquido e a fase fluida (líquido) enquanto a temperatura (à pressão constante) é incrementada. A localização da curva LCST é geralmente controlada pela diferença de volume livre entre cada componente na solução. Quando a temperatura aumenta, um dos componentes apresenta uma expansão relativa do volume, maior que do outro componente (diferença de volume livre, (Patterson, 1982)) conduzindo a uma maior entropia negativa de mistura a qual eventualmente induz à solução, provocando a separação de fases.

Na Figura 2.13a o comportamento é típico para misturas de moléculas pequenas na qual há uma significativa diferença de tamanho entre as moléculas das duas espécies; por exemplo, metano - n-hexano; ou as funções de potencial intermolecular das duas espécies diferem consideravelmente, tal como o sistema etano - etanol (Rowlinson e Swinton, 1982). O comportamento de fases Tipo IV para pequenas moléculas é extrapolado para uma mistura polímero - solvente na Figura 2.13b. É possível deduzir que a fase simples do fluido se pode separar em duas fases a pressão constante, diminuindo a temperatura e cruzando a curva UCST ou aumentando a temperatura e cruzando a curva LCST. Em altas temperaturas, a curva LCST não atinge um ponto final, já que os polímeros não têm pontos críticos. Também as linhas LLV para a mistura polímero - solvente essencialmente sobrepõem-se sobre a curva de pressão de vapor do solvente

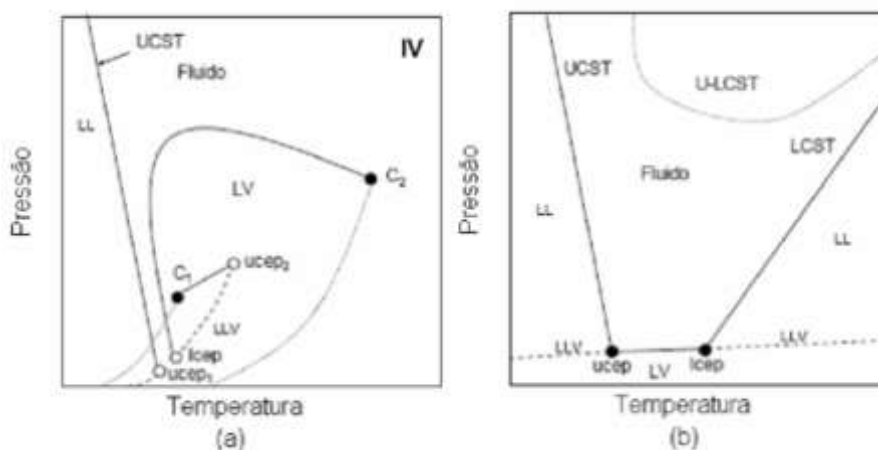


Figura 2. 13 projeções P-T do sistema no comportamento de fases de um fluido Tipo IV para misturas binárias (a) soluto – solvente e (b) polímero – solvente. [FONTE: Arce-Castillo (2005)]

2.2. Tratamento de gás, CO₂, líquido iônico

Os principais agentes químicos usados para o tratamento de correntes gasosas contendo dióxido de carbono, CO₂, sulfeto de hidrogênio, H₂S, são as alcanoaminas, pois possuem caráter alcalino que é concedido pela função amina, permitindo sua reação com os gases ácidos. As alcanoaminas são solúveis em água, características concedidas pela função álcool, que é bastante favorável para o processo de absorção, uma vez que as reações ácidos-bases ocorrem com melhor eficiência em meio aquoso.

Normalmente, soluções aquosas de aminas são usadas para aumentar a taxa de absorção do processo com relação à absorção física. Por causa de sua alta reatividade, baixo custo, facilidade de recuperação e baixa absorção de hidrocarbonetos (como: monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA) estão entre as aminas mais utilizadas para remoção de contaminantes.

A preocupação com a redução de emissões ou mesmo remoção de compostos nocivos ao meio ambiente como: CO₂, H₂S e COS a partir da queima de combustíveis fósseis está aumentando hoje em dia por causa da importância de reduzir o concentrações desses poluentes na atmosfera. Em busca deste objetivo, as alcanolaminas, tais como monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), e trietanolamina (TEA) foram amplamente utilizadas em absorventes químicos tais como gases ácidos (Guo et al, 2013, Álvarez et al, 2008, Álvarez et al, 2010a).

Assim, estudos sobre a solubilidade de gases em alcanolaminas de se tornar grande importância para uma melhor compreensão da moleculares sistemas e interações entre eles, Guo et al, 2013, Henni et al, 1995, Yang et al, 2013. Alguns autores têm-se centrado no estudo da cinética e propriedades de transporte da absorção de CO₂ em misturas aquosas, outros trabalhos, Ramachandran et al, 2006 e Camacho et al, 2005, focaram seus estudos em desvendar as propriedades físico-químicas, ou seja, a tensão superficial, densidade, quantidade de excesso isoentrópico a compressão, e velocidade do som para sistemas contendo álcoois e aminas, Álvarez et al, 2008, Álvarez et al, 2010ab.

2.3. Tensorativos e ponto de nuvem

Os tensoativos são substâncias que possuem dupla afinidade, ou seja possui uma parte polar e parte apolar, figura 2.14. Estas substâncias possuem, na mesma molécula, grupos polares (hidrofílicos) que tem afinidade pela água, e grupos apolares

(hidrofóbicos) que tem afinidade por compostos orgânicos(Duarte L. J. N. e Canselier J. P., 2005; Batigoç C. e Akbaş H., 2011). Os tensoativos não iônicos utilizados neste trabalho são constituídos por substâncias cujas moléculas, em solução aquosa, não se ioniza.

Os tensoativos não iônicos em solução aquosa não se ionizam e a sua solubilidade em água deve-se à presença de grupos funcionais etóxi que possuem forte afinidade pela água, mas quando aquecidos diminui essa afinidade promovendo a formação de duas fases, chamada de ponto de névoa, sendo uma fase rica em tensoativo, denominada de coacervato, e outra com baixa concentração em tensoativo, chamada de fase diluída.

Atualmente são encontrados diversos trabalhos utilizando o método de ponto de névoa de tensoativos não iônicos, como extração de compostos (Didi M. A., et al., 2011; Duarte L. J. N. e Canselier J.P, 2005; Giokasa D. L., et al., 2012; Sato N., 2013; Suna M., et al., 2013). São encontrados dados experimentais adicionando aditivos no ponto de névoa dos tensoativos, investigados por (Jing-Liang L., et al., 2009; Santos-Ebinuma V. C., et al., 2013; Li X. e Tamura K, 2010.) .Entretanto, dados experimentais do ponto de névoa à alta pressão dos tensoativos não iônicos são escassos na literatura.

Este trabalho estudou o efeito da pressão no ponto de névoa dos álcoois laurílicos polietoxilados dos $C_{12}E_n$, onde n representa o número de etoxilações dos tensoativos sendo respectivamente (6,7,8,9 e 10), os mesmo foram submetidos à 0.1 MPa, 10 MPa, 20 MPa e 30 MPa. Os tensoativos apresentaram um *Lower Critical Temperature of solution*, LCTS (Clark, E.A. e Lipson J.E.G., 2012; Tsukasa Sato, et al., 1998; Mumby, Stephen J., et al., 1992.). O ponto mínimo da curva também é denominado de ponto crítico de separação das fases. Esta separação das fases é evidenciada por uma formação de uma nuvem em solução quando submetida ao aquecimento e é observada visualmente. Na figura 2.14 podemos observar a estrutura genérica de um tensoativo.

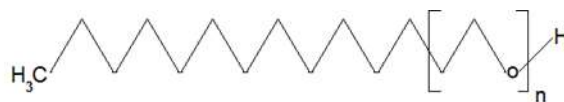


Figura 2. 14 Estrutura química do álcool laurílico polietoxilado

2.4. Métodos experimentais alta pressão

Para alguns processos químicos e operações de separação, destilação, por exemplo, informações sobre equilíbrio de fases em alta pressão e temperatura são de grande importância. Informações experimentais sobre dados de equilíbrio são

importantes, mesmo que os modelos termodinâmicos sejam usados para calcular o comportamento de fases de uma mistura (Christov e Dohrn, 2002).

A obtenção destes dados pode ser feita em equipamentos denominados células de equilíbrio e ebuliômetros podendo, as aplicações práticas destes resultados experimentais, ser feitas de duas maneiras (Yan et al., 1991): uso direto para a modelagem matemática e cálculos de projeto de processos de recuperação; Uso para montar modelos teóricos para prever e calcular propriedades de interesse.

A medida de dados experimentais de ELV a elevadas temperaturas e pressões é importante para desenvolver estudos teóricos termodinâmicos de misturas visto que as predições do ELV em altas pressões não são desenvolvidas completamente e a existência de poucos dados pode impedir os projetos práticos (Nagahama, 1996).

Há vários tipos de dispositivos experimentais para a investigação de ELV em altas pressões, cada um com seus prós e contras, mas o que vai determinar qual o melhor é o objetivo para o qual se destinam os dados. Assim, algumas propostas de classificação dos métodos experimentais são encontradas na literatura (Christov e Dohrn, 2002, 2010; Dohrn e Brunner, 1995; Raal e Muhlbauer, 1998). Segundo a proposta de classificação dos métodos de Raal e Muhlbauer (1998), em geral, esses dispositivos podem ser classificados quanto à circulação das fases e quanto à amostragem, sendo apresentadas a seguir essa classificação (figura 2.15):

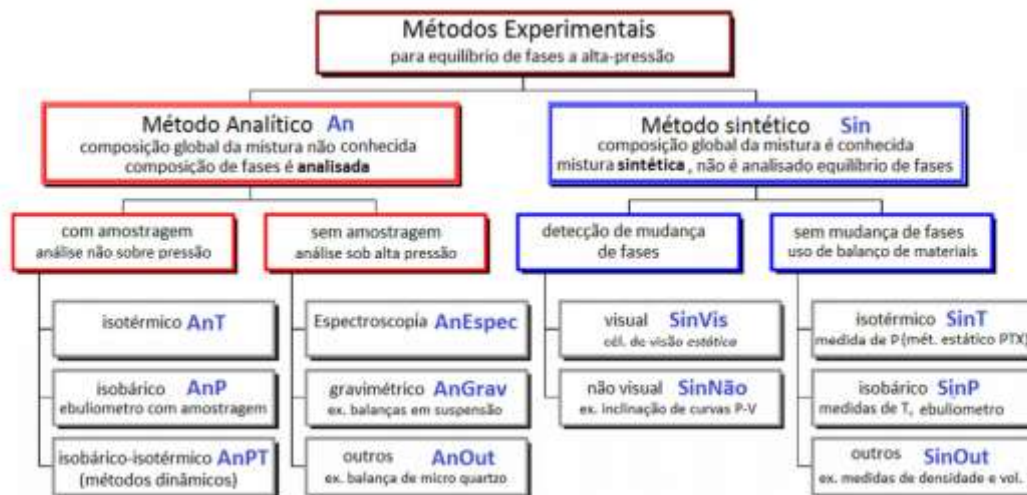


Figura 2. 15 Classificação dos métodos experimentais em alta pressão para o ELV (Adaptado de Dohrn et al., 2010, retirado de Mazzer, H.R, 2013).

2.4.1. Método Dinâmico

São métodos em que correntes de fluidos são circuladas continuamente numa célula de equilíbrio. São usualmente indicados quando se deseja retirar amostras das

fases, tendo como desvantagem a necessidade de utilização de bombas e/ou compressores para a circulação das correntes. Subdivisões dessa categoria dependem de quais fases estão sendo circuladas na célula: vapor, líquida ou ambas.

2.4.1.1. Método de saturação de gás

Nos métodos de saturação de gás, só uma fase é escoada enquanto a outra fase fica na célula de equilíbrio. Às vezes, esses métodos são chamados métodos de fluxo de passagem única, métodos de semi-fluxo ou métodos de circulação de gás puro (Christov e Dohrn, 2002). Para a medida de ELV, uma corrente do componente gasoso a uma pressão específica é passada através de uma fase líquida estacionária dentro da célula de equilíbrio. Em seguida, a pressão do componente gasoso e a temperatura da fase líquida são ajustadas. Na Figura 2.16 é apresentado um esquema do aparato experimental.

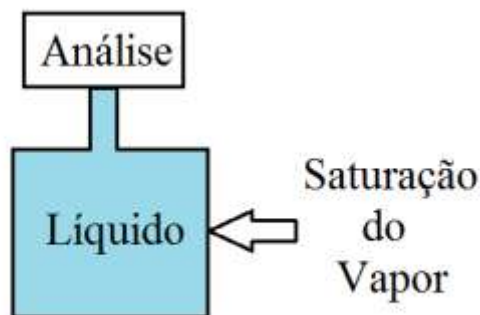


Figura 2. 16 Desenho esquemático do método de saturação a gás

2.4.1.2. Recirculação das fases:

Nesse aparato, a recirculação pode ser feita por uma fase (líquida ou vapor) ou pelas duas fases (líquida e vapor) através da célula de equilíbrio. O princípio do dispositivo de recirculação é que os componentes sejam alimentados na célula de equilíbrio e a temperatura e pressão da mistura sejam mantidas nas condições experimentais desejadas enquanto qualquer uma das fases ou ambas são recirculadas. Um esquema ilustrativo desse tipo de aparato pode ser visto na Figura 2.16.

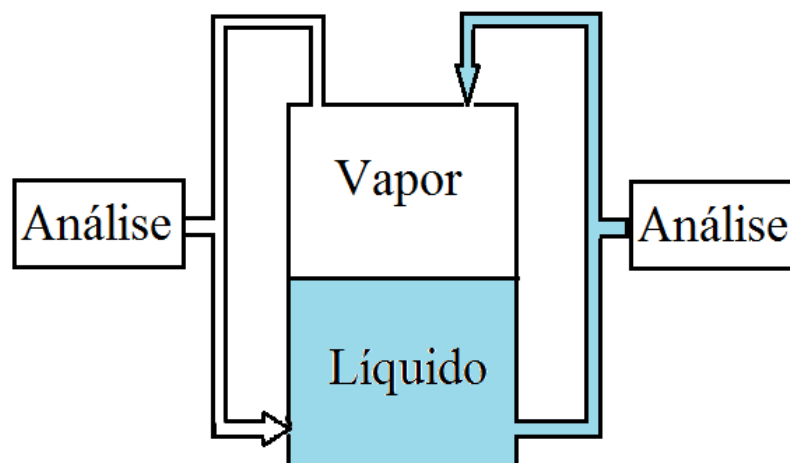


Figura 2. 17. Desenho esquemático do método de recirculação de fases

Os problemas de uma recirculação são a necessidade de temperaturas uniformes para evitar a condensação ou vaporização parcial na linha de recirculação e a necessidade de uma bomba que trabalhe de maneira adequada com uma pequena queda de pressão (quando for o caso). Então, métodos de recirculação não são adequados na região próxima do ponto crítico onde pequenas mudanças na temperatura e pressão tem uma influência forte no comportamento das fases (Nagahama, 1996). Porém, este método atinge rapidamente o equilíbrio.

2.4.1.3. Método de fluxo contínuo

Numa metodologia utilizando o fluxo contínuo, bombas dosadoras de alta pressão alimentam os componentes pré-aquecidos em um misturador (frequentemente um misturador estático) onde a temperatura desejada é atingida. Em seguida, a corrente combinada passa numa célula de equilíbrio onde ocorre a separação de fases. Amostras de ambas as fases são continuamente retiradas, despressurizadas, e analisadas. Normalmente, depois do experimento, a pressão é ajustada controlando-se a vazão de

saída da fase vapor. Métodos de fluxo contínuo têm a vantagem que a amostragem não perturba o equilíbrio (Christov e Dohrn, 2002). Um esquema deste método está ilustrado na Figura 2.17.

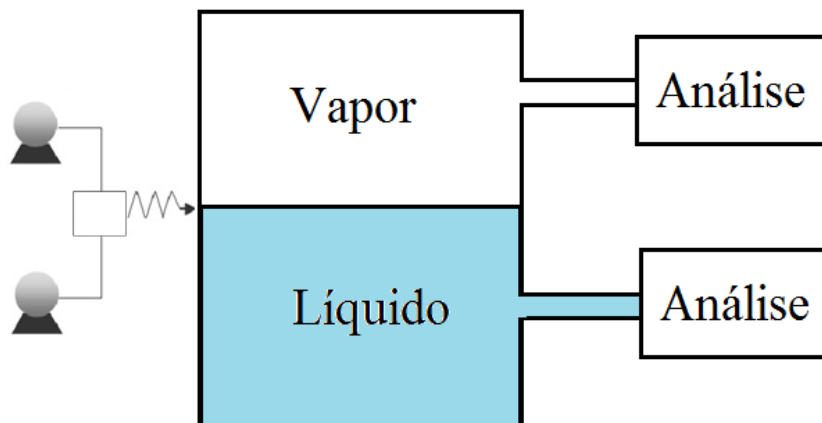


Figura 2. 18. Desenho esquemático do método de fluxo contínuo.

2.4.2. Métodos Estáticos

Compreendem os métodos nos quais o sistema é deixado alcançar o equilíbrio sem haver recirculação das fases, ainda que haja agitação do sistema. Nesse caso, em geral a amostragem das fases acarreta perturbações significativas no sistema.

Um esquema, dos métodos estáticos, é apresentado na figura 2.18. Cada substância é colocada numa célula de volume constante ou variável, e em seguida temperatura e pressão são ajustadas para provocar uma separação de fase (Nagahama, 1996). O controle da temperatura nada mais é do que a própria técnica de operação para obter o equilíbrio, pois uma vez estabilizada a temperatura do sistema (fechado) a pressão conseqüentemente se estabiliza e o equilíbrio fica então caracterizado naquelas condições (Chiavone-Filho, 1988). Para chegar ao estado de equilíbrio são usados agitadores magnéticos ou equipamento oscilante.

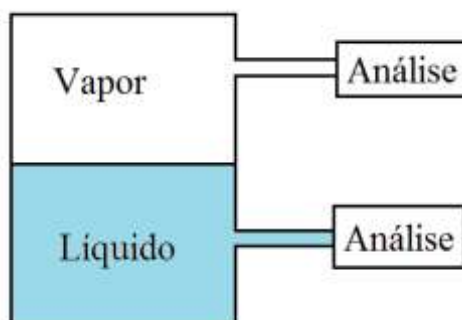


Figura 2. 19. Desenho esquemático do tipo estático.

Como a célula é um sistema fechado, a presença de gases dissolvidos (mesmo em pequena quantidade) pode causar erros nas medições de pressões. Assim, a desgaseificação completa dos componentes introduzidos na célula torna-se um requisito fundamental para a obtenção de resultados confiáveis. Isto implica também que um procedimento correto para remover gases de líquidos voláteis deve estar disponível (Christov e Dohrn, 2002).

2.4.2.1. Métodos Sintéticos

Os métodos sintéticos envolvem a determinação do limite de estabilidade de fases, não há retirada de amostra das fases. Nesses tipos de metodologia pode-se determinar ponto de bolha e orvalho e outros limites de estabilidade (equilíbrio líquido-líquido e ponto crítico, por exemplo).

Uma mistura de composição global conhecida é preparada e em seguida observa-se a formação da fase em uma célula de equilíbrio. Valores de temperatura e pressão são controlados de forma que a mistura fique homogênea. Então a temperatura ou pressão é variada até a constatação do surgimento de uma nova fase. Nesse caso, nenhuma amostragem é necessária. Os resultados típicos de experimentos sintéticos são conjuntos de isopletas (limites de fase a composição constante). Na Figura 2.20 está mostrado o dispositivo sintético.

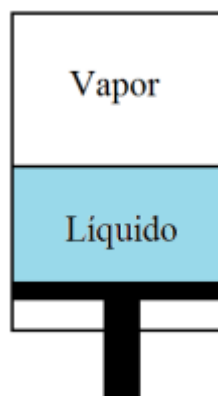


Figura 2. 20. Desenho esquemático do aparato tipo sintético.

Os métodos sintéticos podem ser usados onde métodos analíticos falham, isto é, quando a separação de fase é difícil devido a densidades semelhantes das fases coexistentes, por exemplo, próximo a pontos críticos. Já que nenhuma amostragem é necessária, o equipamento experimental pode ser bastante simplificado. Frequentemente, o procedimento experimental é fácil e rápido (Christov e Dohrn, 2002).

Para sistemas (envolvendo petróleo bruto ou outra emulsão) onde o índice de refração do meio impede, ou dificulta, a observação da formação de uma fase, como uma alternativa, pode-se monitorar outras propriedades físicas para descobrir transições de fase. Se o volume total de uma célula de volume variável pode ser medido com precisão, o aparecimento de uma nova fase pode ser obtido da mudança abrupta da derivada no gráfico pressão–volume de forma mais acurada do que através de observação visual.

2.4.2.2. Método analítico

São métodos que envolvem a determinação da composição de uma ou mais fases em equilíbrio através de amostragem. Este método apresenta algumas vantagens adicionais como a possibilidade de investigação de sistemas multicomponentes mesmo que a amostragem possa aparentar uma complicação para o aparato experimental (Dariva, 2000).

2.5. Método Experimental Tensoativo: Ponto de Névoa (*Cloud point*):

Os experimentos de ponto de nuvem (*cloud point*) baseiam-se na simples observação do fenômeno de desidratação da molécula de tensoativo em meio aquoso, é um parâmetro de fácil detecção e indica o surgimento da segunda fase que corresponde a um ponto de equilíbrio do sistema. Na Figura 2.14 podemos a molécula de hidroxila e na Figura 2.21, podemos ver um esquema genérico do efeito da desidratação do tensoativo em meio aquoso. Observa-se a formação dos aglomerados conforme vai aumentando a temperatura até o ponto em que a molécula do tensoativo perde-se sua parte polar (hidroxila) e o característica anfótera é perdida e a imiscibilidade líquido-líquido é destacada (a mistura, antes cristalina, torna-se turva), Figura 2.21 de A a D.

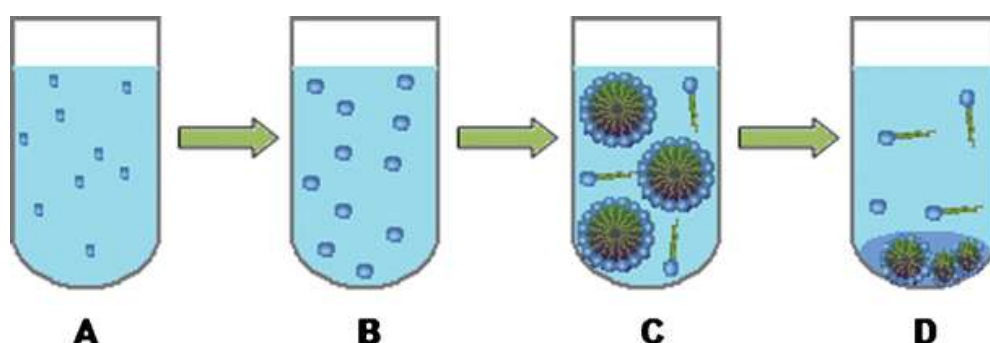


Figura 2. 21 Uma solução contendo tensoativo em solução aquosa sofrendo processo de desidratação ao longo de tempo vs temperatura (*Microchimica Acta*, 2011, Volume 174, Number 3-4, Page 399 Zeynep Yildiz, Gulsin Arslan, Ali Tor)

CAPÍTULO 3
METODOLOGIA

3. METODOLOGIA

O trabalho utilizou dos conhecimentos prévios (Guerra-Neto, 2010), como fonte de conhecimento para a construção de um aparato experimental cuja finalidade é simular as condições possivelmente encontradas nas jazidas de petróleo da camada pré-sal do Brasil.

Sabe-se que sua exploração se torna bastante arriscada devido às altas pressões e temperaturas. A fim de evitar o desperdício tanto do recurso natural, como também de recursos industriais, aminas para tratamento do gás e fluido de perfuração para produção de petróleo, sendo assim o resultou-se na construção do equipamento para obtenção de dados de equilíbrio a alta pressão da família das etanolaminas, monoetanolamina, MEA, dietanolamina, DEA, trietanolamina, TEA, bem como do álcool laurílico etoxilado (com os seguintes graus de etoxilação, 6, 7, 8, 9, 10).

3.1. Metodologia computacional

Embora o objetivo do trabalho não seja fazer um estudo envolvendo uma modelagem matemática completa, foi usado um simulador de equilíbrio de fases com o intuito de calibrar o equipamento desenvolvido. Algumas modelagens matemáticas foram feitas para confirmar os dados obtidos pela célula de equilíbrio, bem como a utilização de referências atuais de equilíbrios de fase de sistemas já consolidados na literatura. No Specs IVCSEP V5.63©, foram introduzidos os modelos matemáticos em busca de averiguar a consistência termodinâmica dos sistemas. Para obter uma descrição mais precisa do comportamento PVT de fluidos ao longo de grandes intervalos de temperatura e pressão, necessita-se de uma equação de estado mais abrangente do que a equação de virial. Alguns modelos matemáticos de equações cúbicas existentes que podemos aplicar são: Peng-Robinson, Redlich-Kwong, entre outras.

3.1.1. Método de cálculo do programa

No SPECS, uma função objetivo para a regressão dos coeficientes de interação binária é definido pela equação 3.1.

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{NPTS} R_{1i}^2 + R_{2i}^2$$

3.1

onde R_{1i} e R_{2i} são os resíduos de cada ponto experimental e NPTS é o número de pontos experimentais testado no sistema.

Os resíduos R_{1i} e R_{2i} são definidos para cada função objetivo, como mostrado a seguir.

3.1.1.1. Flash duas fases ou multifases

Para cálculo flash é realizado a temperatura e a pressão de cada ponto experimental. As composições de fases experimentais são comparadas com as previsões.

Se os dados experimentais disponíveis forem apenas para a fase de leve (equação 3.2 e 3.3):

$$R_{1i} = \left(\frac{y_1^c - y_1^e}{y_1^e} \right)_i \quad 3.2$$

$$R_{2i} = \left(\frac{y_2^c - y_2^e}{y_2^e} \right)_i \quad 3.3$$

Onde:

y_j : composição molar do componente j na fase vapor.

c : ponto calculado.

e : ponto experimental

Se os dados experimentais forem apenas para a fase pesada (equação 3.4 e 3.5):

$$R_{1i} = \left(\frac{x_1^c - x_1^e}{x_1^e} \right)_i \quad 3.4$$

$$R_{2i} = \left(\frac{x_2^c - x_2^e}{x_2^e} \right)_i \quad 3.5$$

Onde:

x_j : composição molar do componente j na fase líquida

Se os dados experimentais forem para ambas as fases (equação 3.6 e 3.7)

$$R_{1i} = \ln \left(\frac{y_1^c x_1^e}{x_1^c y_1^e} \right)_i \quad 3.6$$

$$R_{2i} = \ln \left(\frac{y_2^c x_2^e}{x_2^c y_2^e} \right)_i \quad 3.7$$

3.1.1.2. Cálculo usando pressão de bolha ou orvalho

Para dados de pressão de bolha ou orvalho o cálculo é realizado para cada ponto de dados experimentais mostradas pela equação 3.8 onde P é a pressão.

$$R_{1i} = \left(\frac{P^c - P^e}{P^e} \right)_i \quad 3.8$$

Se os dados experimentais forem apenas para a fase pesada (pressão de bolha) ou fase leve (pressão de orvalho), para ambos os casos, usa-se a equação 3.9.

$$R_{2i} = R_{1i} \quad 3.9$$

Se os dados disponíveis forem para ambas as fases, usaremos a equação 3.10 para pressão de bolha e 3.11 para pressão de orvalho.

$$R_{2i} = (y_1^c - y_1^e)_i \quad 3.10$$

$$R_{2i} = (x_1^c - x_1^e)_i \quad 3.11$$

3.1.1.3. Cálculo usando a temperatura de bolha ou orvalho:

A temperatura da bolha ou orvalho é calculada para cada ponto de dados experimentais usando a equação 3.12, onde T é temperatura.

$$R_{1i} = \left(\frac{T^c - T^e}{T^e} \right)_i \quad 3.12$$

Se os dados experimentais está disponível apenas para a fase de luz (temperatura de orvalho) ou o fase pesada (temperatura de bolha).

$$R_{2i} = R_{1i} \quad 3.13$$

Cálculo usando ambas as fases (equação 3.14 para temperatura de bolha e 3.15 para temperatura de orvalho):

$$R_{2i} = (y_1^c - y_1^e)_i \quad 3.14$$

$$R_{2i} = (x_1^c - x_1^e)_i \quad 3.15$$

Para qualquer método de cálculo anteriormente descrito, se o algoritmo de ponto de saturação falhar, R_{1i} e R_{2i} apresentará valor igual a dois. Para as equações 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 os coeficientes de fugacidade do líquido e do vapor são calculados para cada ponto experimental usando os valores obtidos experimentalmente de fração molar, temperatura e pressão.

3.2. Metodologia experimental

Neste trabalho foi empregado o método estático sintético para a obtenção de dados de equilíbrio de fase. Neste método a composição das fases em equilíbrio é determinada indiretamente. Inicialmente introduz-se a amostra de composição conhecida na célula e ajustam-se as condições de temperatura e pressão fazendo com que as substâncias se tornem miscíveis entre si. Na Figura 3.1 está apresentado o esquema do aparato experimental.

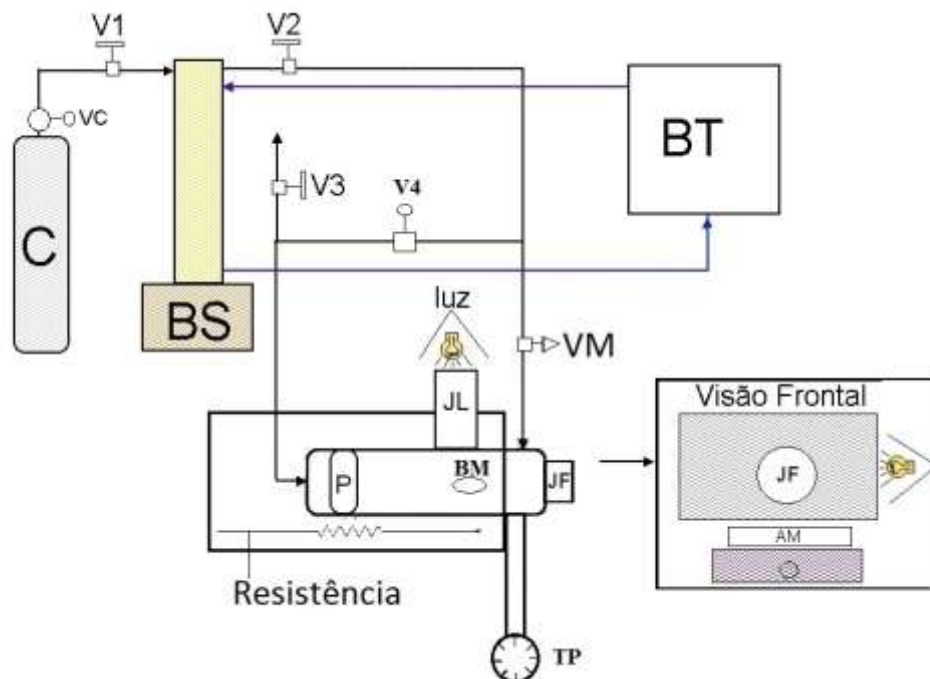


Figura 3. 6 Desenho esquemático do aparato experimental: **BS:** Bomba seringa; **P:** Pistão; **BM:** Barra magnética; **V1, V2, V3 e V4:** Válvulas agulha; **VC:** Válvula do cilindro; **JF:** Janela de safira frontal; **JL:** Janela de safira Lateral; **C:** Cilindro de CO₂; **BT** Banho termostático; **TP:** Transdutor de pressão; **VM:** Válvula Milimétrica; **AM:** Agitador magnético.

Onde **C:** cilindro de CO₂. **VC:** válvula do cilindro que libera o CO₂ para ser usado na bomba. **V1:** (Válvula Agulha - autoclave engineers,). Permite a alimentação do CO₂ a bomba seringa. **V2:** válvula Agulha - autoclave engineers, permite a passagem do CO₂ liquefeito para ser alimentado na célula ou na forma de gás para ser usado como fluido de pressurização. **V3:** válvula de descarga (Válvula de Agulha – autoclave engineers,), permite despressurizar o sistema liberando o CO₂. **V4:** válvula de Alimentação (Válvula agulha – autoclave engineers,), permite a alimentação do líquido comprimido à célula. A válvula em questão permite uma abertura gradual e, conseqüentemente, uma regulagem do fluxo de CO₂ alimentado à célula. **BT:** banho Termostático (Julabo, Modelo F-32). Serve para manter a temperatura da bomba seringa constante em 20°C. **BS:** bomba Seringa (Teledyn Isco, Modelo: 260D Syringe Pump) acompanhada do controlador da Bomba (Teledyne Isco, Modelo: D-Series Pump Controller). Para a medida de equilíbrio de fases através do método estático-sintético, é necessário um dispositivo que permita a quantificação da massa de fluido deslocado, para efeito de alimentação do solvente, e que sirva para manipular a pressão do sistema. Bombas do tipo seringa encaixam-se perfeitamente neste contexto, pois possuem um cilindro interno conectado a um esquema de controle automático do fluxo e da pressão. Neste trabalho, foi utilizada uma bomba de seringa (Marca ISCO, Modelo 260D) que possui

um cilindro interno de 266 mL, com pressão de trabalho de até 500 bar. O cilindro da bomba é encamisado, o que permite manter a temperatura do reservatório em um valor pré-determinado com auxílio de um banho de recirculação. **Célula de Equilíbrio.** Consiste em um cilindro de aço inox 360L, com capacidade máxima de 260 ml e comprimento de 30cm. A célula é provida de um pistão que tem por objetivo controlar o volume e, conseqüentemente, a pressão do sistema. A mesma possui duas entradas superiores: uma para conexão com o termopar e outra com a válvula de alimentação. (V4); uma entrada lateral onde é fixada a janela de safira lateral. (JL) e entradas frontal (JF) e traseira (fechamento e conexão com um tubo inox de 1/8” para pressurização). **P:** o pistão possui dois anéis de BUNA N90 que permitem seu deslizamento pelo interior da célula (pressurizando ou despressurizando) e ao mesmo tempo garantem a vedação (isolamento da amostra). **JF e JL:** a célula possui duas janelas de safira (Swiss Jewel Company), sendo uma Janela Frontal (diâmetro = 50,30 mm e espessura = 23 mm) para visualização do interior da célula e outra lateral (JL) (d = 15,75 mm e espessura = 6,0 mm) para a entrada de luz. Fotografias detalhadas da célula de equilíbrio e de seus componentes são apresentadas nas Figuras 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5. **AM:** agitador Magnético (Marca IKA – RCK Basic). O sistema de agitação tem como objetivo agilizar o alcance do equilíbrio. Para tal, foi inserido dentro da célula um “peixinho” (barra de ferro coberto com uma camada de teflon) acionado pelo agitador magnético inserido logo abaixo da cuba de aquecimento. **PT-100:** É um conjunto composto por um sensor de temperatura (termopar) tipo K e um indicador de temperatura (Novus, Modelo N15000) usado para medir o valor real da temperatura da solução no interior da célula. Este sensor é inserido na célula de modo que a junta fria fique no centro (considerando a dimensão radial) da célula. **TP:** Transdutor de pressão (Gefran modelo me1-6-m-b35d-1-4-d): é acoplado no casco da célula de equilíbrio e fica em contato direto com o sistema.

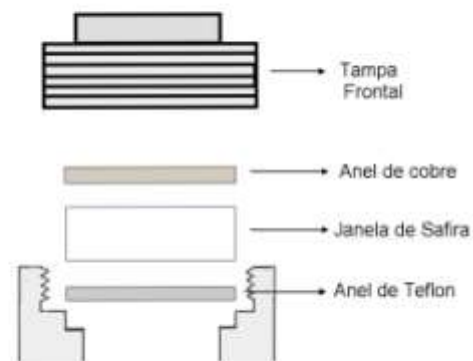


Figura 3. 7. Esquema da organização do acoplamento da janela frontal (e lateral).



Figura 3. 8 Conexões da célula de equilíbrio, bem como anéis de vedação, anel de cobre e as respectiva janela frontal (o mesmo esquema se aplica para a janela lateral)



Figura 3. 9 Vista lateral da unidade de medição de equilíbrio de fases



Figura 3. 10 Visão frontal da janela de safira mostrando a alimentação de CO₂, o termopar e o transdutor de pressão.

3.3. Procedimentos experimentais para equilíbrio líquido-vapor a alta pressão

O procedimento experimental do método estático sintético, foi utilizado para calibrar o equipamento e obter dados de equilíbrio do sistema CO₂, amina e álcool.

Primeiro prepara-se uma mistura de composição global conhecida e observa seu comportamento durante a mudança de pressão a uma temperatura constante (ou vice-versa). Para este tipo de equipamento de estudo de equilíbrio líquido-vapor, o primeiro passo é abastecer a bomba seringa com o gás de interesse, neste trabalho, foi utilizado o dióxido de carbono (CO₂) como solvente.

Antes de iniciar o experimento deve-se verificar a célula de equilíbrio e seus componentes estão totalmente limpos e secos, pois o menor vestígio de impurezas de outras substâncias pode ocasionar erros grosseiros durante o experimento. Procedimento de montagem, desmontagem e limpeza estão descrito no anexo A. Depois de montada toda a célula e adicionada a substância a ser estudada, a próxima etapa é adicionar o gás que fará equilíbrio com a substância estudada, no caso deste trabalho, o CO₂.

Para iniciar a adição do gás na célula de equilíbrio, primeiro, deve encher a bomba com o gás de interesse, para isso, deve deixar o pistão da bomba totalmente para baixo, isso é feito pressionando a tecla *refill* no painel de controle da bomba fazendo com que o cilindro da bomba fique com um espaço vazio para o preenchimento com o gás de interesse, feito isso, fecha-se a válvula V2 e abrem-se as válvulas VC e V1 e. Após se passar aproximadamente 30 minutos (se a bomba estiver meia cheia) a 1 hora (se a bomba estiver totalmente vazia) com as válvulas VC e V1 abertas, fecha-se ambas, verifica se as válvulas V3, VM e V4 estão fechadas e abre-se a válvula V2. Para adicionar o CO₂ na célula de equilíbrio, primeiro é preciso liquefazer o gás, para isso, programa-se o banho termostático da bomba seringa, BT, para resfriar o cilindro, onde está alojado o CO₂ na bomba, até 20°C, em seguida pressuriza-se até 100 bar subindo a pressão da bomba de 10 em 10 bar para não sobrecarregar a bomba, após se passar 20 minutos, que é o tempo suficiente para que a bomba estabilize o fluxo de gás na linha (aproximadamente zero ml/minuto), tomando bastante cuidado, é aberto a válvula V4 aos poucos para não adicionar gás em excesso (a precisão do operador que for adicionar o gás deve ser milimétrica, pois a menor abertura gera um fluxo de gás enorme na linha correndo o risco de adicionar solvente em excesso).

Por medida de segurança, o fundo da célula, o local onde entrará o gás para pressurizar o sistema, só será conectado após ser adicionado o gás na parte da frente. Em seguida, depois que adicionar o gás será fechado a válvula V4 e baixar a pressão até 60 bar, seguindo o mesmo padrão de pressurização de 10 em 10 bar, feito isso, abriremos agora a válvula esfera, V4, e pressuriza-se até 80 bar para fazer com que o pistão desloque-se um pouco. Agora, depois que todas as partes da célula estão

conectadas, ligaremos a resistência presa no corpo da célula e ajustado para a temperatura de interesse, em sequência será pressurizado até que as substâncias se tornem miscíveis entre si. Deve-se esperar alguns minutos para que o sistema estabilize na temperatura desejada.

3.4. Procedimentos experimentais para equilíbrio líquido-líquido (*cloud point*) a alta pressão

Para o equilíbrio envolvendo o álcool laurílico etoxilado em água, foi utilizado a mesma sequência de preparação do equipamento, mas com uma única diferença, neste procedimento, fixa-se a pressão e é variada a temperatura para obter o ponto de nuvem (ou ponto de turbidez, ou *cloud point*).

Foram preparadas soluções para cada tipo de tensoativo, com as seguintes porcentagens mássicas de tensoativo: 1%; 2%; 10%; 15% e 20%. A água utilizada na preparação das soluções foi deionizada. Após adicionar o tensoativo e a água em um erlenmeyer de 125 ml foi deixada em uma agitação de 100 RPM até a solução tornar-se homogênea, para as soluções de baixa concentração como 1% e 5%, para as concentrações de 10, 15% e 20%, deixou-se em um tempo de 30 minutos até atingir a miscibilidade. Logo após as soluções ficarem totalmente homogêneas foram adicionadas vagarosamente a célula de equilíbrio com a finalidade de não criar espuma. O procedimento é iniciado a pressão ambiente (1 bar ou 0,1MPa) em uma célula de equilíbrio totalmente fechada, o aquecimento da amostra foi feito de maneira gradual começando em 313.15K e aumentando aos poucos a temperatura até que a mistura ficasse turva, originando o ponto de nuvem (*cloud point*) este procedimento foi feito para que não houvesse uma discrepância muito grande entre a temperatura das resistências de aquecimento e a captação da resposta pelo PT-100 no casco da célula.

CAPÍTULO 4
RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Calibração do equipamento e Limitações

Para validar o novo aparato a forma mais aceita na comunidade científica é a reprodução de dados de equilíbrio líquido-vapor de sistema com um único componente, no caso foi utilizado o CO₂ e os resultados foram comparados a um trabalho já bem conhecido, Angus et al., 1976 Vide Tabela 4.1.

Tabela 4. 1. Comparação entre os dados de CO₂ puro obtidos no equipamento com um trabalho já conhecido, Angus et al., 1976.

	T (°C)	P (bar)	P Angus et all (bar)	Desvio Padrão (bar)	Diferença
média	26,1	65,3	65,9	0,2	0,6
média	27,0	66,7	67,3	0,1	0,6
média	28,0	68,3	68,8	0,3	0,5
média	25,0	63,6	64,3	0,1	0,7

Também foi feito comparações com outros sistemas com dois componentes e foi comparado com os dados de um trabalho bem conhecido na comunidade científica, Corazza et al. Tabela 4.2.

Tabela 4. 2. Comparação entre os dados do sistema CO₂ e Acetonitrila obtidos no equipamento com um trabalho já conhecido, Corazza et al., 2004.

T (°C)	P (bar)	Média	Desvio Padrão	Corazza	Desvio Padrão entre o Corazza		
CO ₂ + Acetonitrila 0,5 molar							
40	49	49	49,0	0,00	48,8	0,14	
50	57,9	57,6	57,9	57,8	0,17	57,9	0,07
60	65,7	65,6	66	65,8	0,21	66,4	0,45
70	74,6	74,7	74,7	74,7	0,06	75	0,24
CO ₂ + Acetonitrila 0,6 molar							
40	55,7	56,1	55,8	55,9	0,21	56,4	0,38
50	66	66,9	66,9	66,6	0,52	66,8	0,14
60	77	77,1	77,2	77,1	0,10	77,8	0,49
70	88,3	88,1	88	88,1	0,15	88,4	0,19
CO ₂ + Acetonitrila 0,64 molar							
40	58,1	58,9	58,5	0,57	56,4	1,48	
50	70,2	69,3	69,4	69,6	0,49	66,8	2,00
70	92	92,6	92,8	92,5	0,42	88,4	2,88

Para finalizar os testes de calibração e validação da unidade foi feito a obtenção de dados novos para sistemas envolvendo hidrocarbonetos de alto peso molecular, no caso, foi feito a obtenção de dados do sistema CO₂ – Metilciclohexano (Figura 4. 1), bem como uma modelagem de seus pontos a fim de obter seus parâmetros de desvio de idealidade.

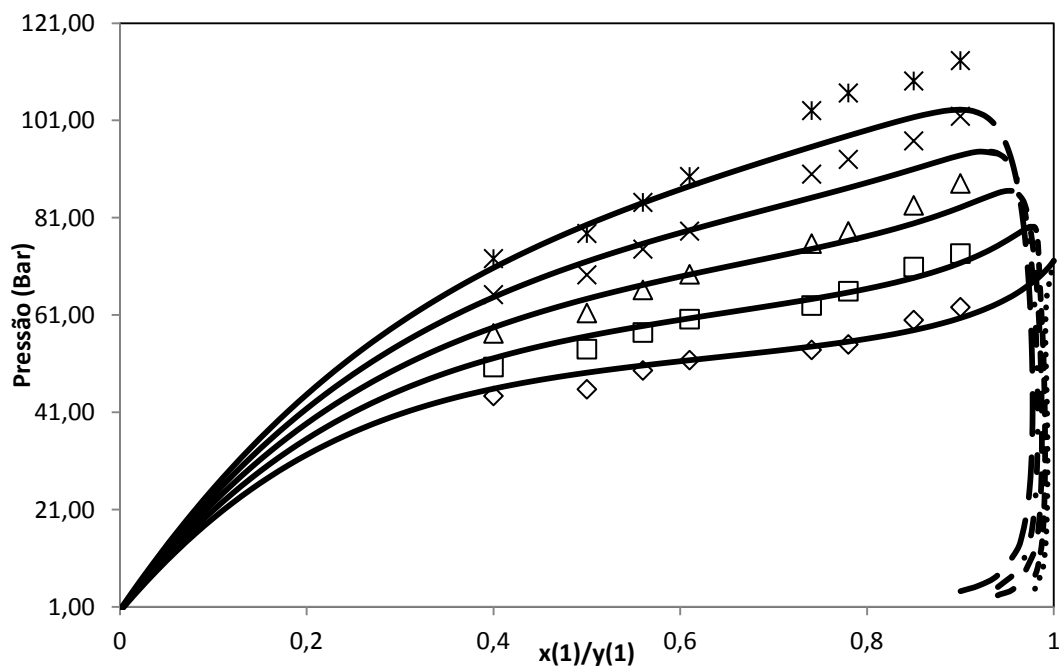


Figura 4. 1 . CO₂ + Metilciclohexano nas temperaturas, de baixo para cima, 30°C (◇), 40°C (□), 50°C (Δ), 60°C (×) e 70°C (*).

Os pontos apresentaram um desvio padrão médio de 0,125, e a modelagem dos pontos, utilizando a equação de Peng-Robinson, PR-78, resultou em parâmetros de $k_{ij} = 0,0747$ e um $l_{ij} = -0,1222$.

Durante a calibração do equipamento algumas observações foram feitas a ponto de traçar a melhor maneira de operar o equipamento dependendo do tipo de substâncias em equilíbrio a ser estudadas. Após observado a maneira que o equipamento trabalha, foram impostos os seguintes volumes, mínimos e/ou máximos, de amostras seguros de operação da célula de equilíbrio. Excedendo um desses limites não haverá identificação da formação de um segunda ou terceira fase (exceder o limite máximo) ou o pistão da célula seguirá em frente até tocar a janela de safira frontal causando sua ruptura.

4.1.1 Limitações de Volume

Para sistemas cujas substâncias são predominantemente gás (exemplo: CO₂-Propano ou simplesmente CO₂ puro) observa-se que devido à alta expansividade e compressibilidade de gases a variações de pressão e temperatura, recomenda-se utilizar volumes de trabalho aproximadamente 80 ml (+/- 20 ml), mas isso dependerá muito da temperatura de trabalho da célula em questão, como o equipamento descrito só opera a temperaturas maiores ou igual a 30 °C, pode chegar a usar até 60 ml de gás, mas não exclui a necessidade de sempre observar o andamento do pistão ao longo do cilindro, não podendo em hipótese alguma ultrapassar os orifícios que alocam o PT-100 e a entrada de gás na célula.

Para equilíbrio cujas substâncias são gás e líquidos misturados na célula, o volume de operação é 100 ml (podendo ser +/- 10 ml dependendo da proporção molar do gás no sistema). Mas deve-se observar sempre o andamento do pistão ao longo do cilindro para evitar que haja muita aproximação com os demais orifícios. Para frações molares maiores de gás no sistema, às vezes há a necessidade de reduzir um pouco o volume para 90 ml, mas no geral 100 ml é um volume bom para se trabalhar, visto que há volume suficiente para que o operador tome alguma atitude caso haja algum imprevisto durante a operação (vazamentos de amostra, avarias em geral e fechamento inadequado).

Para equilíbrios predominantemente líquidos (tensoativos-água) foi observado que o volume mínimo ideal é 120 ml de amostra a ser analisada (não há limite negativo para esse tipo de sistema devido a baixa expansividade dos líquidos), volumes menores que 120 ml ocasionará o deslocamento ininterrupto do pistão em direção a frente e não

há volume de amostra suficiente para que seja desperdiçado até que o operador tome uma atitude em vista de eventuais vazamentos. Os volumes de controle estão melhor organizados na Tabela 4.3.

Tabela 4. 3 Volumes de operação da célula de equilíbrio a alta pressão

Tipo	Volume (ml)	Tolerância (ml)
Gás-Gás	80	+/- 20 ml
Gás-Líquido	100	+/- 10 ml
Líquido-Líquido	120	+30 ml

4.1.2. Limitações das partes sensíveis (teflon e o’rings)

A unidade de alta pressão possui muitas partes feitas de material de vedação capazes de resistirem a altas temperaturas e extremo estresse de pressão, mas em especial as partes responsáveis por isolar o sistema do fluido pressurizante (no caso do equipamento em questão, CO₂) como, por exemplo, os o’rings, no mercado existem diversos tipos de materiais: Viton, CHEMRAZ[®], Buna N, com o passar do tempo esses materiais se deterioram causando vazamento interno (contaminando o sistema com o fluido pressurizante). Para aplicações em sistema envolvendo substâncias derivadas de petróleo com CO₂ o melhor material é o CHEMRAZ[®] (polímero da família do perfluoroelastômero, Figura 4. 2) já que este material resiste a aproximadamente 10 experimentos sem sofrer avarias consideráveis a sua inutilização, enquanto os demais resistem a 4 e dependendo do tempo (12 horas – 24 horas) do experimento a 1, isso porque o CO₂ consegue de alguma forma penetrar, a alta pressão, através dos poros do material e incha-lo, prendendo o pistão e forçar a interrupção do experimento.



Figura 4. 2. Pistão com as bunas de material CHEMRAZ[®].

O Teflon é o material que é usado para vedar as aberturas da célula, janela de safira, parafusos e PT-100. O equipamento tem uma limitação de 180 °C, mas o teflon só consegue resistir somente a 2 horas de trabalho ininterruptas a essa temperatura, se algum experimento exigir mais horas, é recomendável que seja utilizado anéis de cobre ao invés de teflon, para esse trabalho foi mais vantajoso e de melhor operação fazer uma combinação mista teflon/cobre nas janelas de safira, as demais aberturas, que não são frequentemente abertas, foram usadas só teflon. Figuras 3.2 e 3.3 foram mostradas apresentando esta configuração e a seguir, na figura 4. 3.



Figura 4. 3. Partes de vedação de teflon e cobre mais a barra magnética feita de núcleo de ferro envolta de um teflon.

4.1.3. Limitações da pressão

A pressão de operação do equipamento limita-se a alguns pontos a serem observados a seguir. As conexões da célula em si, teste feitos no laboratório de metrologia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, mostraram que as

conexões apresentavam vazamento a 500 bar de pressão contínua, a bomba seringa (Teledyn Isco, Modelo: 260D Syringe Pump) capaz de gerar 517 bar e possui um volume de 266 ml (o mesmo volume total da célula de alta pressão – cilindro oco sem o pistão). O transdutor de pressão (Gefran modelo me1-6-m-b35d-1-4-d) possui uma limitação de medição de 350 bar, as janelas de safiras foram projetadas para suportarem um pressão de 850 bar e a partir do diâmetro, utilizando a equação 4.1, podemos calcular a espessura da janela de safira.

$$Th = \frac{\sqrt{(MR \times 1,1 \times P \times DIA^2)}}{MR} \quad 4.1$$

Onde Th é a espessura (in), MR é o modulo de ruptura, P é a pressão (psi), DIA é o diâmetro (in).

Neste trabalho o resultado para a limitação da pressão de operação é limitada somente pelo transdutor de pressão (Figura 4. 4) que possui o limite mais baixo de operação.



Figura 4. 4. Transdutor de pressão Gefran modelo me1-6-m-b35d-1-4-d

4.2. Equilíbrio de fase a alta pressão do sistema CO₂ – álcool – Amina

A preocupação com a redução de emissões ou mesmo remoção de ácido e gases CO₂, H₂S e COS a partir da queima de combustíveis fósseis está aumentando hoje em dia por causa da importância de reduzir as concentrações desses poluentes na atmosfera. Na prossecução deste objetivo, alcanolaminas como monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) e trietanolamina (TEA) têm sido amplamente utilizados em absorventes químicos. Assim, os estudos sobre a solubilidade de gases em

alcanolaminas são de grande importância para uma melhor compreensão das interações moleculares e sistemas entre si.

Alguns autores têm-se centrado no estudo das propriedades cinéticas e de transporte da absorção de CO₂ em misturas aquosas de alcanolamina. Outros estudos relatam as propriedades físico-químicas, isto é, a tensão superficial, a densidade, a quantidade de excesso de compressibilidade isentrópica e velocidade do som para sistemas que contêm álcoois e aminas. No entanto, o comportamento de fase de informação experimental de sistemas ternários envolvendo alcanolaminas, álcoois e CO₂ está a exigir novas contribuições. Dados de solubilidade destes tipos de sistemas são úteis não só para a absorção de gases, mas também para estudos de vários tipos de reações químicas, tais como a produção de reações de líquido iônico.

Neste contexto, o conhecimento do comportamento de fases de sistemas {etanolamina + etanol}, {dietanolamina + etanol} e {trietanolamina + etanol} em CO₂ supercrítico surge como um passo fundamental a ser investigado antes de quaisquer processos de reações químicas ou absorção de desenvolvimento ou otimização. Assim, o objetivo deste trabalho é a investigação experimental do comportamento de fase via determinação do ponto de bolha de sistemas ternários envolvendo etanolamina, dietanolamina, trietanolamina e etanol em dióxido de carbono pressurizado na faixa de temperatura 313-343 K. Podemos ver uma representação gráfica dos dados na Figura 4.5 onde podemos comparar as diferenças entre as temperaturas 313K e 343K, as quais são mais aparentes (dados completos, 313K a 343K, no apêndice B).

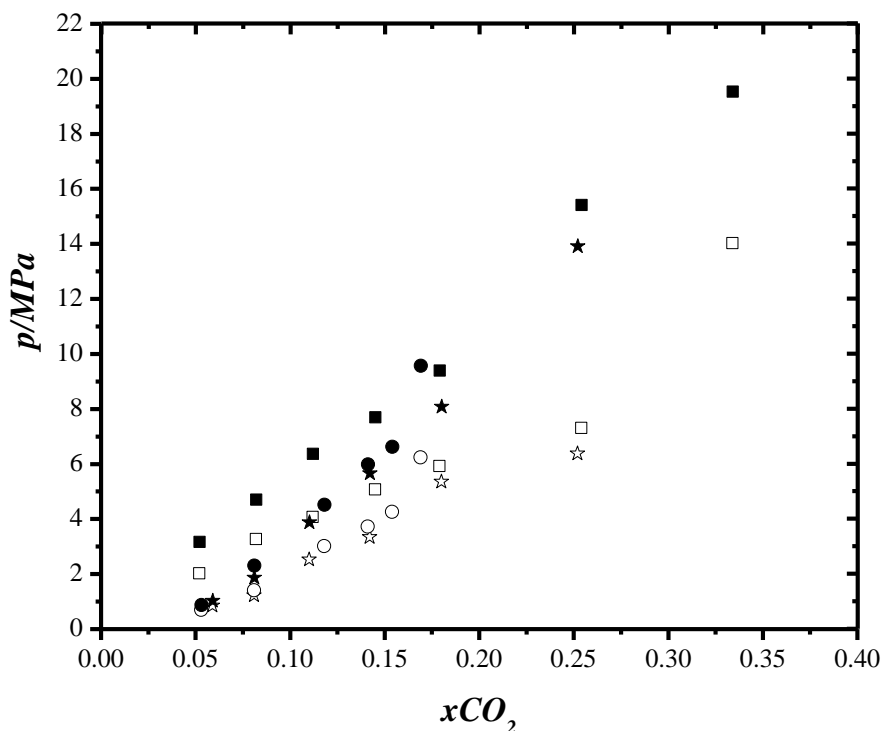


Figura 4. 5. Diagrama comparando os sistemas: CO₂(1) + [0.25 monoetanolamina(2) + 0.75 etanol(3)] a T = 313 K (■, ELV); 343 K (□, ELV) e {CO₂(1) + [0.25 dietanolamina(2) + 0.75 etanol(3)] a T = 313 K (●, ELV); 343 K (○, ELV) e {CO₂(1) + [0.25 trietanolamina(2) + 0.75 etanol(3)] a T = 313 K (★, EVL); 343 K (☆, EVL).

4.3. Equilíbrio de fase a alta pressão do sistema água – álcool laurílico etoxilado(ALE)

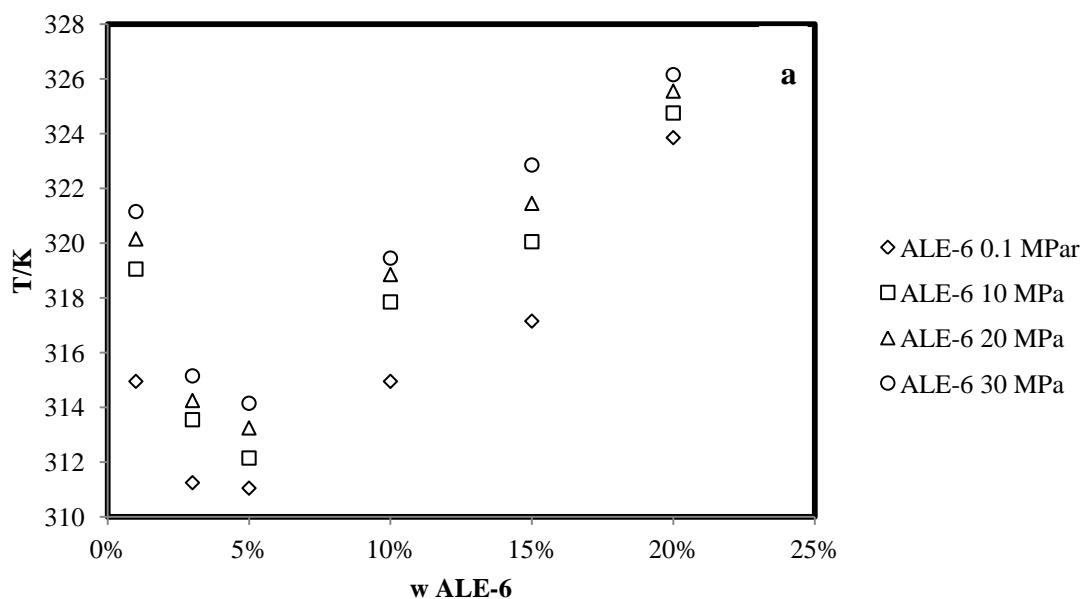
Os tensoativos são substâncias que possuem dupla afinidade, ou seja possui uma parte polar e parte apolar estas substâncias possuem, na mesma molécula, grupos polares (hidrofílicos) que tem afinidade pela água, e grupos apolares (hidrofóbicos) que tem afinidade por compostos orgânicos (Duarte e Canselier, 2005, Batigoço C., Akbaş H., 2011). Os tensoativos não iônicos utilizados neste trabalho são constituídos por substâncias cujas moléculas, em solução aquosa, não se ioniza.

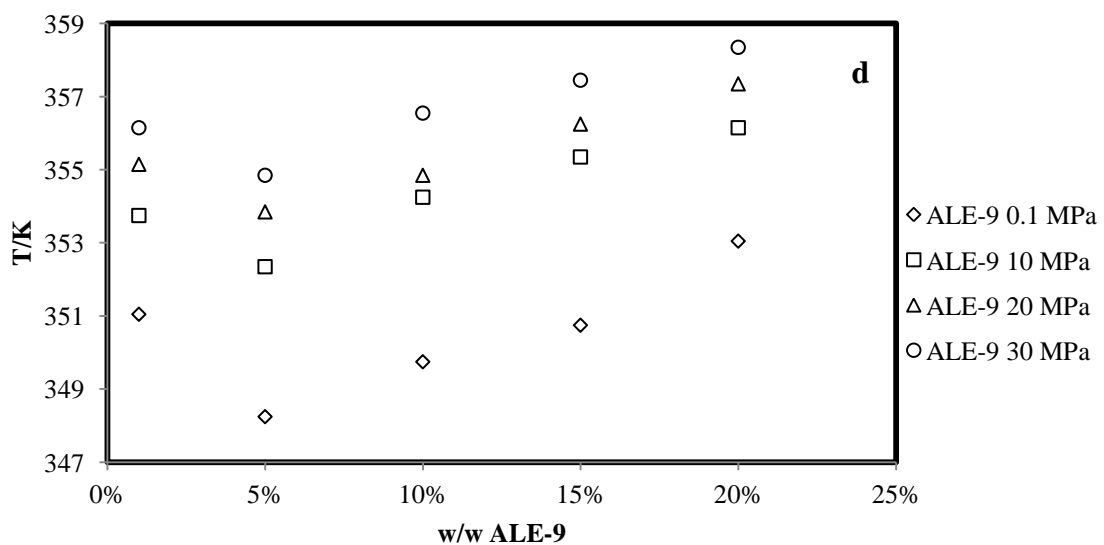
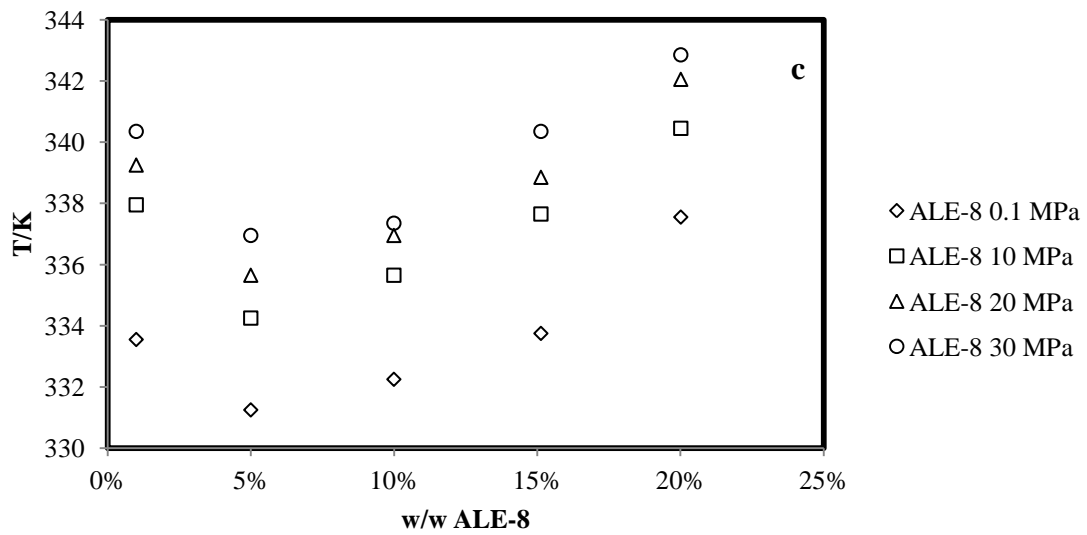
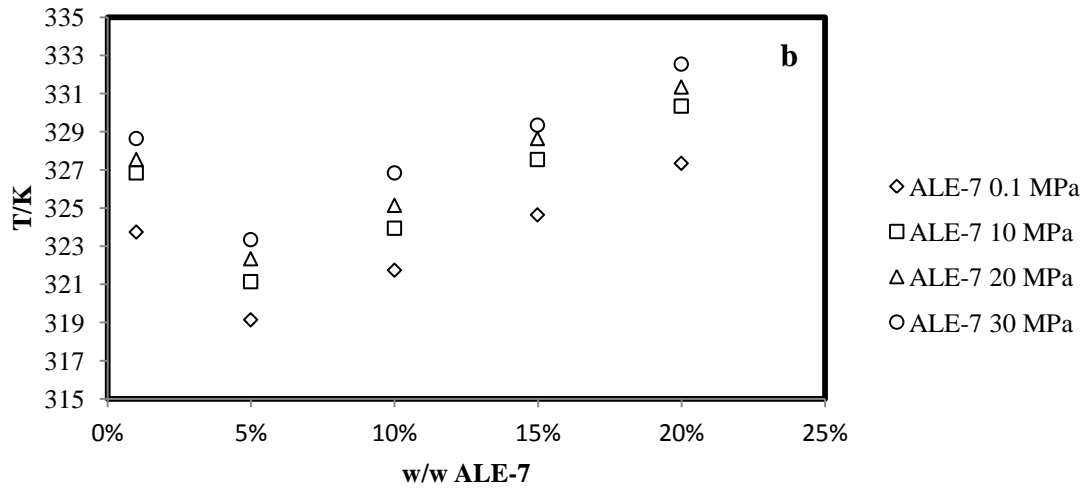
Os tensoativos não iônicos em solução aquosa não se ionizam e a sua solubilidade em água deve-se à presença de grupos funcionais etóxi que possuem forte afinidade pela água, mas ao serem aquecidos diminui essa afinidade promovendo a formação de duas fases, chamada de ponto de névoa, sendo uma fase rica em tensoativo, denominada de coacervato, e outra com baixa concentração em tensoativo, chamada de fase diluída.

Atualmente são encontrados diversos trabalhos utilizando o método de ponto de névoa de tensoativos não iônicos, como extração de compostos (Didi M. et. al, 2011; Duarte L. J. N. et. al, 2005; Giokasa et. al, 2012; Sato et. al, 2013; Suna et. al, 2013).

São encontrados dados experimentais adicionado aditivos no ponto de névoa dos tensoativos, investigados por (Jing-Liang L., 2009; Santos-Ebinuma V. C., 2013; Li X. & Tamura K., 2010). Entretanto dados experimentais do ponto de névoa à alta pressão dos tensoativos não iônicos são escassos na literatura.

Este trabalho estudou o efeito da pressão no ponto de névoa dos álcoois laurílicos polietoxilados dos $C_{12}E_n$, onde n representa o número de etoxilações dos tensoativos sendo respectivamente (6, 7, 8, 9 e 10), os mesmo foram submetidos à 0.1 MPa, 10 MPa, 20 MPa e 30 MPa. Os tensoativos apresentaram um *Lower Critical Temperature of solution, LCST* (E.A. Clark, J.E.G. Lipson, 2012; Tsukasa Sato, 1998; Mumby, Stephen J., 1992). O ponto mínimo da curva também é denominado de ponto crítico de separação das fases. Esta separação das fases é evidenciada por uma formação de uma nuvem em solução quando submetida ao aquecimento e é observada visualmente. Podemos ver uma representação gráfica dos dados na Figura 4.6(a-e).





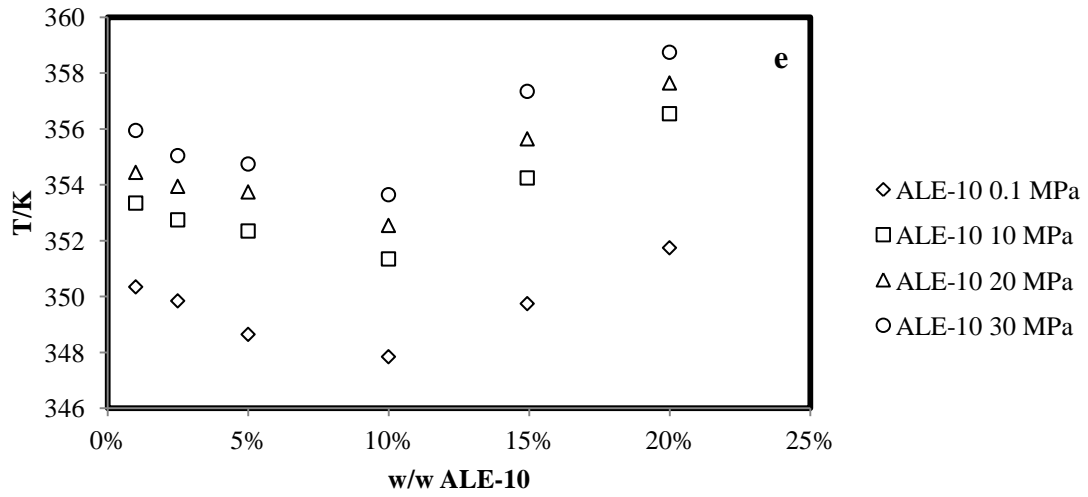


Figura 4. 6. Dados experimentais do ponto de névoa dos Álcoois Laurílicos Polietoxilados nas pressões de 0.1 Mpa , 10 Mpa, 20 Mpa e 30 Mpa.

CAPÍTULO 5
CONCLUSÃO

5. CONCLUSÃO

5.1. Sobre o equilíbrio líquido-vapor

Este estudo investigou a solubilidade dos sistemas de $\{\text{CO}_2$ (1) + etanolamina (2) + etanol (3) $\}$, $\{\text{CO}_2$ (1) + dietanolamina (2) + etanol (3) $\}$ e $\{\text{CO}_2$ (1) + trietanolamina (2) + etanol (3) $\}$, a temperaturas de 313-343 K e pressões de até 35 MPa. Verificou-se que a adição de etanol permitiu a realização da determinação da pressão de transição destes sistemas. No entanto, mesmo com a adição de etanol, não foi possível obter dados a partir de transição de fase para as frações molares $X_{\text{CO}_2} > 0,35$. Portanto, é ainda necessário o trabalho experimental e modelagem da solubilidade destes sistemas para pressões superiores a 35 MPa e proporções mais elevadas de etanol. No entanto, os dados obtidos neste trabalho tornam-se altamente relevante para determinar regiões de processos ideais de reações químicas e absorção de gás.

5.2. Sobre o ponto de nuvem a alta pressão

Observou-se que o ponto de névoa é influenciado pela pressão. À medida que aumenta a pressão, aumenta-se também a temperatura de formação da névoa do tensoativo, caracterizando a separação das fases. Isso se deve ao fato da pressão forçar a parte hidrofílica do tensoativo a continuar fortemente ligada com as moléculas da água. Outro fato quando aumenta-se o grau de etoxilação a temperatura de névoa, também aumenta. Este estudo será de grande utilidade para processos que utiliza estas substâncias à alta pressão. Tal equilíbrio tende a se encaixar no equilíbrio do tipo II, já que apresenta imiscibilidade líquido-líquido a temperaturas menores do componente mais volátil (no caso, os tensoativos).

CAPÍTULO 6
REFERÊNCIAS

6. REFERÊNCIAS

^a ÁLVAREZ, E.; Cerdeira, F.; Gómez-díaz, D.; Navaza, J.M. Density, Speed of Sound, Isentropic Compressibility, and Excess Volume of (Monoethanolamine+2-Amino-2-methyl-1-propanol), (Monoethanolamine + Triethanolamine), and (Monoethanolamine+N-Methyldiethanolamine) at Temperatures from (293.15 to 323.15) K. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55, 994-999.

^b ÁLVAREZ, E.; Cerdeira, F.; Gómez-díaz, D.; Navaza, J.M. Density, Speed of Sound, Isentropic Compressibility, and Excess Volume of Binary Mixtures of 1-Amino-2-propanol or 3-Amino-1-propanol with 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Diethanolamine, or Triethanolamine from (293.15 to 323.15) K. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 1, 2567-2575.

ÁLVAREZ, E.; Gómez-díaz, D.; Rubia, M.D.L; Navaza, J.M. Surface Tension of Binary Mixtures of N-Methyldiethanolamine and Triethanolamine with Ethanol. *J. Chem. Eng. Data*, 2008, 53, 874-876.

AMORIM, Josinira Antunes de. Obtenção de Propriedades Físico-Químicas de Misturas de Hidrocarbonetos em Baixa e Alta Pressão Visando a Caracterização e a Modelagem 2007. 150 f. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Área de concentração: Engenharia de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural, Natal – RN, Brasil. 2007.

ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; REUCK, K. M. International Thermodynamic Tables of the Fluid State. Carbon Dioxide. Pergamon Press., (1976) v.3.

ARAÚJO, O.A.S.; Ndiaye, P.M.; Ramos, L.P.; Corazza, M.L. Phase behavior measurement for the system CO₂+glycerol+ethanol at high pressures. *J. Supercrit. Fluids*, 2012, 62, 41-46.

ARCE-CASTILLO, Pedro Felipe. Modelagem do equilíbrio de fases em misturas de dióxido de carbono supercrítico e compostos presentes em produtos naturais. 2002. 202

f, Dissertação de mestrado. Unicamp-SP, Cidade universitária “Zeferino Vaz” Campinas – São Paulo - Brasil, Abril/2002

ARCE-CASTILLO, Pedro Felipe. Modelagem do equilíbrio multifásico e de fenômenos críticos em sistemas ternários contendo dióxido de carbono + polímero + co-solvente usando equações de estado 2005. 241 f. Tese de doutorado. Unicamp-SP Cidade universitária “Zeferino Vaz” Campinas – São Paulo - Brasil, Agosto/2005

BATIGOÇ C., Akbaş H.; Spectrophotometric determination of cloud point of Brij 35 nonionic surfactant, *Fluid Phase Equilibria*, v.303, p. 91–95, (2011)

BENAZZI, T.; Franceschi, E.; Corazza, M. L.; Oliveira, J. V.; Dariva, C. High-pressure multiphase equilibria in the system glycerol+olive oil+propane+AOT. *Fluid Phase Equilib.* 2006, 244, 128–136.

BORGES, G. R.; Junges, A.; Franceschi, E.; Corazza, F. C.; Corazza, M. L.; Oliveira, J. V.; Dariva, C. High-pressure vapor-liquid equilibrium data for systems involving carbon dioxide + organic solvent + β -carotene. *J. Chem. Eng. Data* 2007, 52, 1437–1441.

BOSHKOV, L.S. On the description of closed-loop phase diagrams of two-component solutions based on the one-fluid equation of state. *Doklady Acad. Sci. USSR*, v. 294, p. 901, 1987

BRUNNER, G. Fluid mixtures at high pressure. IX. Phase separation and critical phenomena in 23 (n-alkane + water) systems. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 22, p. 335-353, 1990.

BRUNNER, G. Fluid mixtures at high pressures. II Phase separation and critical phenomena of (ethane + n-alkanol) and of (ethene + methanol) and (propane + methanol). *J. Chem. Thermodynamics*, v. 17, p. 871-885, 1985.

BRUNNER, G. Gas extraction. An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes. Ed. Betz-Druck, Darmstadt, Alemanha, 1994.

CAMACHO, F.; Pacheco, R.; Sa, A.; Rubia, M.D.L Thermal Effects of CO₂ Absorption in Aqueous Solutions of 2-Amino-2-methyl-1-propanol. AIChE J., 2005, 51, 2769-2777.

CAMPOS, Carlos Eduardo Pereira Siqueira. Estudo do equilíbrio de fases do sistema ternário gás + hexadecano + água de produção: dados experimentais e modelagem termodinâmica 2009, 279 f. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Área de concentração: Engenharia de Processos, Rio de Janeiro – RJ, Brasil. 2009.

CANZIANI, Daniel Budant. Comportamento de fases a alta pressão de frações pesadas do petróleo em propano e n-butano 2008. 82 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Brasil (2008)

CHIAVONE-FILHO, O. Medição experimental de Equilíbrio Líquido-Vapor pelo método estático nas baixas pressões. 1988. 275 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química), Centro de Tecnologia, Escola de Química, Departamento de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

CHIEHMING J., Chang; Kou-Lung, Chiu; Chang-Yih, Day. A new apparatus for the determination of p-x-y diagrams and henry's constants in high pressure alcohols with critical carbon dioxide. Journal of supercritical fluids, Taiwan, v 12, p. 223-237. 08 dez. 1997.

CHIEHMING, C.J.; Kou-Lunga, C.; Chang-Yih, D. A new apparatus for the determination of P-x-y diagrams and Henry's constants in high pressure alcohols with critical carbon dioxide. J. Supercrit. Fluids, 1998, 12, 223-237.

CHIU, H.-Y.; Lee, M.-J.; Lin, H.-M. Vapor-Liquid Phase Boundaries of Binary Mixtures of Carbon Dioxide with Ethanol and Acetone. J. Chem. Eng. Data, 2008, 2393-2402.

CHRISTOV, M; DOHRN, R. High-pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1994-1999). *Fluid Phase Equilibria*, v.202, n. 01, p. 153-218, 2002.

CLARK, E.A., Lipson J.E.G., LCST and UCST behavior in polymer solutions and blends, *Polymer*,v. 53,p.536-545,2012.

CORAZZA, M. L. Um Estudo sobre Equilíbrio de Fases Sólido-Líquido-Vapor a Altas Pressões. 2004, Tese (Doutorado), PEQ/UEM, Maringá-PR, 2004

DANESH, Ali : “Development in petroleum science – Vol 47 - PVT and phase behavior of petroleum reservoir fluids”.1ª ed, Elsevier Science B.V., Netherland ,1998

DARIVA, C. Equilíbrio de Fases a Altas Pressões em Sistemas com Polipropilenos. Dados Experimentais e Modelagem SAFT. 2000, 190 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química),Universidade Federal do Rio de Janeiro

DIDI M. A., Sekkal A. R., Villemin D.; Cloud-point extraction of bismuth (III) with nonionic surfactants in aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.375,p. 169–177,(2011).

DIPPR 801, Evaluated Process Design Data, Public Release in, American Institute of Chemical Engineers, Design Institute for Physical Property Data, BYU-DIPPR, Thermophysical Properties Laboratory: Provo, UT, 2003.

DOHRN, R., BRUNNER, G. High-pressure fluid-phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1988-1993). *Fluid Phase Equilibria*, v. 106, p. 213-282, 1995.

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

DUARTE L. J. N, Canselier J.P.; Extração no ponto nuvem de compostos orgânicos homólogos e isômeros. *Química Nova*, v.1, p.426-432, (2005).

ESMELINDRO, Maria C.; Antunes, Octávio A. C.; Franceschi, Elton; Borges, Gustavo R.; Corazza, Marcos L. J.; Oliveira, Vladimir; Linhares, Wilson; Dariva, Cláudio. Phase Behavior of the Reactant and Products of Cyclohexane Oxidation in Compressed CO₂. *J. Chem. Eng. Data*, 2008, v 53, p 2050–2055, 2008.

FAVARETO, R.; Fregadolli, P.H.; Cabral, V. F.; Antunes, O. a. C.; Cardozo-Filho, L. Phase Equilibria of Acrylonitrile and p -Bromobenzaldehyde in Carbon Dioxide. *J. Chem. Thermodyn.*, 2008, 53, 1080-1084.

FREITAS, R. G.; COSTA, C. A. C. *Química Orgânica II*, Ao livro técnico S.A., Rio de Janeiro,RJ, 1969.

GIOKASA D. L., Zhub Q., Panb Q, Chisvert A.; Cloud point–dispersive -solid phase extraction of hydrophobic organic compounds onto highly hydrophobic core–shell Fe₂O₃C magnetic nanoparticles, *Journal of Chromatography A*, v.1251, p. 33–39, (2012).

GIUFRIDA, W.M.; Rodriguez-Reartes, S.B.; Alonso, C.G.; Zabaloy, M.S.; Cabral, V.F.; Tavares, F.W.; Cardozo-Filho, L. High-Pressure Experimental Data of CO₂ + Mitotane and CO₂ + Ethanol + Mitotane Mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, 2011, 56, 4333-4341.

GUO, C.; Chen, S.; Zhang, Y. Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous 2-(2-Aminoethylamine) ethanol (AEEA) Solution and Its Mixtures with N-Methyldiethanolamine/2-Amino-2-methyl-1-propanol. *J. Chem. Eng. Data*, 2013, 58, 460-466 .

HENNI, A.; Mather, A.E. Methanol + Water Solubility of Carbon Dioxide in Methyldiethanolamine + Methanol + Water. *J. Chem. Eng. Data*, 1995, 40, 493-495.

INOUE T.y Misono,T. ;Cloud point phenomena for POE-type nonionic surfactant in a model room temperature ionic liquid. *Colloid And Interface Science*, v.326, p.483-489, 2008.

INOUE,T. , Ohmura, H.y Murata,D.; Cloud point temperature of polyoxyethylene-type nonionic. *Colloid And Interface Science*,v.258, p.374-382, 2003.

JAN, Dong-Syau; Mai, Chi-Hsien; Tsai, Fuan-Nan. Solubility of Carbon Dioxide in 1-Tetradecanol, 1-Hexadecanol, and 1-Octadecano. *J. Chem. Eng. Data*, v 39, p 384-387, 1994

JING-LIANG L., Dong-Shun B., Bing-Hung C. Effects of additives on the cloud points of selected nonionic linear ethoxylated alcohol surfactants, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.346, p. 237– 243 (2009).

Later, S.R., e Aplin, A.C.: *Reservoir Geochemistry: Methods Applications and Oportunities* In: England, W.A. and Cubitt, J. (eds) “The Geochemistry of Reservoirs” Geol. Soc. Publication (1994).

LI X. y Tamura K., Cloud point measurements of 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate with alcohols, *Journal Chemical Thermodynamics*,v. 42,p. 1478–1484, 2010.

MAZZER, H.R.; Santos, J.C.O.; Cabral, V.F.; Dariva, C.; Kunita, M.H.; Rubira, A.F.; Aznar, M.; Cardozo-Filho, L. Phase Behavior at High Pressure of the Ternary System: CO₂, Ionic Liquid and Disperse Dye. *J. of Thermod.* 2012, 2012, 1-6.

MAZZER, H.R.; Santos, J.C.O.; Cabral, V.F.; Dariva, C.; Kunita, M.H.; Rubira, A.F.; Aznar, M.; Cardozo-Filho, L. Phase Behavior at High Pressure of the Ternary System: CO₂, Ionic Liquid and Disperse Dye. *J. of Thermod.* 2012, 2012, 1-6.

MAZZER, H.R, Tese de doutorado. Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá/ PR, 2013.

MUMBY , Stephen J., Qian, Caibao and B. E. Eichinger, Phase diagrams of quasi-binary polymer systems with LCST/UCST spinodals and hour-glass cloud-point curves, *Polymer*, v.33,p.5105-5108, 1992.

NAGAHAMA, K. VLE measurements at elevated pressures for process development. *Fluid Phase Equilibria*, v. 116, n. 1-2, p. 361-372, 1996.

NDIAYE, P. M.; Franceschi, E.; Oliveira, D.; Dariva, C.; Tavares, F. W.;Oliveira, J. V. Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures.*J. Supercrit. Fluids* 2006, 37, 29–37.

NDYAIE, Papa Matar. Equilíbrio de fases de óleos vegetais e de biodiesel em CO₂, propano e n-butano 2004. Tese de doutorado. EQ/UFRJ. Rio de Janeiro (2004)

Nelson, W.L.: “Petroleum Refinery Engineering” 4^a ed., McGraw-Hill, Nova York, 1958.

OLIVEIRA, H. M. N.; LOPES, F. W. B.; DANTAS NETO, A. A.; CHIAVONE-FILHO, O. Vapor-Liquid Equilibria for pentane+dodecane and heptane+dodecane at low pressures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 47, p.1384-1387, 2002.

PATTERSON, D. *Polym. Eng. Sci.*, v. 22, p. 64, 1982.

PERISSÉ, L. B. Evolução do refino de petróleo no Brasil. 2007. 149f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química), Instituto de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Departamento de Físico-Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

PINTO, L.F.; Ndiaye, P.M.; Ramos, L.P.; Corazza, M.L. Phase equilibrium data of the system CO₂+glycerol+methanol at high pressures. *J. Supercrit. Fluids*, 2011, 59, 1-7.

PINTO, L.F.; Rodriguez-Reartes, S.B.; Corazza, M.L.; Cabral, V.F.; Araújo, P.H.H.; Madureira, E.H.; Zabaloy, M.S.; Cardozo-Filho, L. Phase behavior of carbon dioxide+medroxyprogesterone acetate system at high pressures. *Fluid Phase Equilib.* 2013, 349, 1-11.

PINTO, L.F.; Silva, D.I.S.; Rosa, S.F.; Ramos, L.; Ndiaye, P.; Corazza, M. Phase equilibrium data and thermodynamic modeling of the system (CO₂+biodiesel+methanol) at high pressures. *J. Chem. Thermodyn.*, 2012, 44, 57-65.

POLISHUK, Ilya; Wisniak, Jaim; Segura, Hugo. Estimation of Liquid - Liquid – Vapor Equilibria Using Predictive EOS Models.1. CarbonDioxide n-Alkanes. *J. Phys. Chem.* v.107,p. 1864 1874, 2003

PRADO, I.M.; Giufrida, W.M.; Alvarez, V.H.; Cabral, V.F.; Quispe-Condori, S.; Saldaña, M.D.A.; Cardozo-Filho, L. Phase Equilibrium Measurements of Sacha Inchi Oil (*Plukenetia volubilis*) and CO₂ at High Pressures. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2011, 88, 1263-1269.

PRAUSNITZ, J.M., Lichtentaler, R.N. e de Azevedo, E.G. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. Third edition, Prentice Hall, Madrid, 2000.

RAAL, J.D.; MUHLBAUER, A. L. Phase equilibria: measurement and computation. South Africa: Taylor & Francis, 1998.

RAMACHANDRAN, N.; Aboudheir, A.; Idem, R.; Tontiwachwuthikul, P. Kinetics of the Absorption of CO₂ into Mixed Aqueous Loaded Solutions of Monoethanolamine and Methyldiethanolamine. *J. Chem. Eng. Data*, 2006, 45, 2608–2616.

RODRIGUEZ-REARTES, S.B.; Cismondi, M.; Franceschi, E.; Corazza, M. L.; Oliveira, J. V.; Zabaloy, M.S. High-pressure phase equilibria of systems carbon dioxide + n-eicosane and propane + n-eicosane. *J. Supercrit. Fluids*, 2009, 50, 193-202.

ROWLINSON, J. e Swinton, F. Liquids and liquids mixtures. Third edition, Butterworth & Co., London, 1982

Sachanen, A.N: “The Chemical Constituents of Petroleum”, Reinhold Pub. Co. (1945).

SANTOS, J.C.; Mazzer, H.R.; Machado, G.D.; Andreaus, J.; Cabral, V.F.; Zabaloy, M.S.; Cardozo-Filho, L. High-pressure phase behaviour of the system (CO₂ + C.I. Disperse Orange 30 dye). *J. Chem. Thermodyn.*, 2012, 48, 284-290.

SANTOS-Ebinuma V. C., Lopes A. M., Converti A., Júnior A. P., Rangel-Yagui C. O.; Behavior of Triton X-114 cloud point in the presence of inorganic electrolytes, *Fluid Phase Equilibria*, v. 360, p. 435–438, (2013).

SATO N., Mori M., Itabashi H.; Cloud point extraction of Cu (II) using a mixture of triton X-100 and dithizone with a salting-out effect and its application to visual determination, *Talanta*, v.117, p. 376–381, (2013).

SCHNEIDER, G.M. Phase equilibria in fluid mixtures at high-pressure. *Adv. Chem. Phys.*, v. 17, p. 1-42, 1970.

SCHNEIDER, G.M. physico-chemical properties and phase equilibria of pure fluids and fluid Mixtures at high pressure, in: E. Kiran, J.M.H. Levelt Sengers (Eds). *Supercritical fluids*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, P. 91-115, 1994a.

SMITH, J.M., Van Ness, H.C., Abbott, M.M., “Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química” 5ª Ed, LTC, Rio de Janeiro (2000)

SPECS V5.6x Instruction Manual, Department of Chemical Engineering Technical University of Denmark, DK-2800 Lyngby DENMARK, Maio/2009.

STIEVANO, M.; Elvassore, N. High-pressure density and vapor-liquid equilibrium for the binary systems carbon dioxide-ethanol, carbon dioxide-acetone and carbon dioxide-dichloromethane. *J. Supercrit. Fluids*, 2005, 33, 7-14.

SUNA M., Liua G., Wu Q.; Speciation of organic and inorganic selenium in selenium-enriched rice by graphite furnace atomic absorption spectrometry after cloud point extraction, *Food Chemistry*, v.141, p. 66–71, (2013)

SZKLO, A. Fundamentos de Refino de petróleo. Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2005.

TSUKASA Sato, Kazutaka Katayama, Takaki Suzuki and Tomoo Shiomi, UCST and LCST behaviour in polymer blends Containing poly(methyl methacrylate-statstyrene), *Polymer* Vol. 39 , p. 773-780, 1998.

VALDERRAMA, J.O. The state of the cubic equations of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, p. 1603-1618, 2003.

VAN KONYNENBURG, P.H. e Scott, R.L. Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures. *Phil. Trans. of the Royal Society (London)*, v. 298, p. 495-540, 1980

VAN PELT, A., Peters, C.J. e Arons, J.S. Liquid-liquid immiscibility loops predicted with the Simplified-Perturbed-Hard-Chain Theory. *J. Chem. Phys.*, v. 95, p. 7569-7576, 1991.

VITU, Stéphane; Privat, Romain; Jaubert, Jean-Noel; Mutelet, Fabrice. Predicting the phase equilibria of CO₂ +hydrocarbon systems with the PPR78 model (PREOS and kij calculated through a group contribution method). *Journal of Super Critical Fluids* v.45, p. 1–26, 2008

WANG Z., Xu J., Zhang W., Zhuang B.y Qi H.; Cloud point of nonionic surfactant Triton X-45 in aqueous solution, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* ,China,v.61 ,p. 118–122 ,2008.

WANG, J.L., Wu, G.W. e Sadus, R.J. Closed-loop liquid-liquid equilibria and the global phase behaviour of binary mixtures involving hard-sphere + van der Waals interactions. *Mol. Phys.*, v. 98, p. 715-723, 2000.

YAN, H.; HAN, B.; ZHAO, L.; ZHAO, Y.; GAO, L. Applications of thermodynamics and calorimetry to the petroleum industry. *Thermochimica Acta*, v. 183, p.137-142, 1991.

YANG, F.; Wang, X.; Wang, W.; Liu, Z. Densities and Excess Properties of Primary Amines in Alcoholic Solutions. *J. Chem. Eng. Data*, 2013, 58, 785-791.

YELASH, L.V. e Kraska, T. Closed-loops of liquid-liquid immiscibility in binary mixtures of equal sized molecules predicted with a simple theoretical equation of state. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v. 102, p. 213-223, 1998.

YU, Jinglin; Wang, Shujun; Tian, Yiling. Experimental determination and calculation of thermodynamic properties of CO₂ +octane to high temperatures and high pressures. *Fluid Phase Equilibria*, v 246, p 6–14, 2006.

APÊNDICE A:
PROCEDIMENTO DE MONTAGEM E
LIMPEZA

PROCEDIMENTO PARA MONTAGEM DA CÉLULA DE ALTA PRESSÃO

- Limpar a célula com álcool
- Ajustar pistão (nem firme demais, nem frouxo demais)
- Colocar o anel de vedação (anel de plástico mais largo) no fundo da célula, em seguida colocar a rosca do fundo
- Colocar a janela de safira lateral obedecendo a organização dos anéis de vedação(cobre e teflon);
- Colocar o bastão magnético (peixinho);
- Colocar o anel de vedação frontal (anel de plástico mais fino);
- Colocar a janela de safira frontal;
- Colocar o anel de cobre;
- Após colocar todas as partes da célula, colocar na caixa onde será banhada, não esquecendo os anéis de borracha (na parte frontal interna, primeiro colocar o anel de metal rosqueando não ate o fim para depois ser rosqueado para frente apertando o anel de borracha PRETA, na parte de FORA da caixa colocar dois anéis de borracha VERDE. Na parte lateral interna colocar o anel de borracha PRETA, em seguida o anel de borracha verde, na parte de fora, colocar mais UM anel verde. Depois de colocados os anéis no seu devido lugar, rosquear as porcas laterais, a mais grossa na frente e a mais fina na lateral.);
- Adicionar a amostra com a seringa (PRIMEIRO: pesar a seringa antes de usar, SEGUNDO: pesar a seringa com a amostra, e TERCEIRO: pesar a seringa depois de usada, tudo isso para saber quantas gramas oi adicionada na célula);
- Após adicionar a amostra, apertar os parafusos: PT-100 e o tubo de entrada do CO₂

SOMENTE ESSE DOIS POR ENQUANTO;

- Verificar as válvulas
- Pressurizar ate 150 bar antes de adicionar o CO₂;
- Anotar o volume inicial da bomba para fazer os cálculos para saber o volume necessário para o experimento;
- Checar as válvulas para que a pressurização ocorra na parte de traz;
- Despressurizar ate 70 BAR para conectar o fundo;
- Depois de adicionar o CO₂ e despressurizar, parafusar a parte de traz da célula;
- Pressurizar um pouco para que o pistão desloque um pouco pra frente;
- Ligar o banho.

PROCEDIMENTO PARA DESMONTAR A CÉLULA:

- BAIXAR a pressão ate 70 bar e depois dar REFILL;
- Fechar a válvula perto da bomba que liga a célula;
- Fechar a válvula do painel (válvula “esfera”, é a válvula que ficar no painel que destina o CO₂ para a parte de traz da célula);
- Abrir a válvula que fica atrás do painel (válvula que tem um cano onde sai o CO₂);
- Tirar a água da caixa;
- Desconectar o fundo;
- Esperar esfriar ate 50°C para começar a usar água aos poucos para esfriar mais rápido;
- Quando a temperatura estiver ente 30-40°C; desparafusar aos poucos os dois para fusos que restam(PT-100 e tubo de CO₂), espere sair todo o CO₂ para que se retire por completo os dois parafusos;
- A amostra da célula deve ser descartada apropriadamente;

Desmontar toda a célula e limpar todas as partes com álcool.

APÊNDICE B:
DADOS EXPERIMENTAIS

Tabela B. 1: Dados experimentais do Álcool Laurílico Etoxilado

Etoxilação	w/w tensoativo	P/bar	P/Mpa	T/K	Transição*	
6	0.01	1	0.1	314.95	ELL	
6	0.03	1	0.1	311.25	ELL	
6	0.05	1	0.1	311.05	ELL	
6	0.1	1	0.1	314.95	ELL	
6	0.15	1	0.1	317.15	ELL	
6	0.2	1	0.1	323.85	ELL	
6	0.01	100	0.1	319.05	ELL	
6	0.03	100	10	313.55	ELL	
6	0.05	100	10	312.15	ELL	
6	0.1	100	10	317.85	ELL	
6	0.15	100	10	320.05	ELL	
6	0.2	100	10	324.75	ELL	
6	0.01	200	20	320.15	ELL	
6	0.03	200	20	314.25	ELL	
6	0.05	200	20	313.25	ELL	
6	0.1	200	20	318.85	ELL	
6	0.15	200	20	321.45	ELL	
6	0.2	200	20	325.55	ELL	
6	0.01	300	30	321.15	ELL	
6	0.03	300	30	315.15	ELL	
6	0.05	300	30	314.15	ELL	
6	0.1	300	30	319.45	ELL	
6	0.15	300	30	322.85	ELL	
6	0.2	300	30	326.15	ELL	
7	0.01	1	0.1	323.75	ELL	
7	0.05	1	0.1	318.65	319.15	ELL
7	0.10	1	0.1	321.75		ELL
7	0.15	1	0.1	324.65		ELL
7	0.20	1	0.1	327.35		ELL
7	0.01	100	10	326.85	325.05	ELL
7	0.05	100	10	321.15		ELL
7	0.10	100	10	323.95		ELL
7	0.15	100	10	327.55		ELL
7	0.20	100	10	330.35		ELL
7	0.01	200	20	327.55	326.15	ELL
7	0.05	200	20	322.25	322.35	ELL
7	0.10	200	20	325.15		ELL
7	0.15	200	20	328.65		ELL
7	0.20	200	20	331.35		ELL
7	0.01	300	30	328.65	327.25	ELL
7	0.05	300	30	323.35		ELL

7	0.10	300	30	326.85		ELL
7	0.15	300	30	329.35		ELL
7	0.20	300	30	332.55		ELL
8	0.01	1	0.1	333.55	333.15	ELL
8	0.05	1	0.1	331.25	330.95	ELL
8	0.10	1	0.1	332.25		ELL
8	0.15	1	0.1	333.45	333.75	ELL
8	0.20	1	0.1	337.55		ELL
8	0.01	100	10	337.95		ELL
8	0.05	100	10	334.25	334.15	ELL
8	0.10	100	10	335.15	335.65	ELL
8	0.15	100	10	337.65	337.45	ELL
8	0.20	100	10	340.15	340.45	ELL
8	0.01	200	20	339.05	339.25	ELL
8	0.05	200	20	335.45	335.65	ELL
8	0.10	200	20	336.85	336.95	ELL
8	0.15	200	20	338.85	338.65	ELL
8	0.20	200	20	342.05		ELL
8	0.01	300	30	340.35		ELL
8	0.05	300	30	336.85	336.95	ELL
8	0.10	300	30	337.15	337.35	ELL
8	0.15	300	30	340.35	340.05	ELL
8	0.20	300	30	342.85	343.05	ELL
9	0.01	1	0.1	351.05	350.75	ELL
9	0.05	1	0.1	348.25	348.05	ELL
9	0.10	1	0.1	349.75	348.25	ELL
9	0.15	1	0.1	350.75	350.25	ELL
9	0.20	1	0.1	353.05	351.75	ELL
9	0.01	100	10	353.75		ELL
9	0.05	100	10	351.95	352.35	ELL
9	0.10	100	10	354.25	354.05	ELL
9	0.15	100	10	355.35	355.15	ELL
9	0.20	100	10	356.15	355.25	ELL
9	0.01	200	20	355.05	355.15	ELL
9	0.05	200	20	353.75	353.85	ELL
9	0.10	200	20	354.85	354.65	ELL
9	0.15	200	20	356.25	355.35	ELL
9	0.20	200	20	357.35	356.65	ELL
9	0.01	300	30	356.15		ELL
9	0.05	300	30	354.75	354.85	ELL
9	0.10	300	30	355.65	356.55	ELL
9	0.15	300	30	357.45	356.75	ELL
9	0.20	300	30	358.35	358.15	ELL

10	0.01	1	0.1	350.35		ELL
10	0.02	1	0.1	349.85	349.45	ELL
10	0.05	1	0.1	348.65		ELL
10	0.10	1	0.1	347.85		ELL
10	0.15	1	0.1	349.75		ELL
10	0.20	1	0.1	351.75		ELL
10	0.01	100	10	353.35		ELL
10	0.02	100	10	352.75		ELL
10	0.05	100	10	353.75	352.35	ELL
10	0.10	100	10	350.85	351.35	ELL
10	0.15	100	10	353.25	354.25	ELL
10	0.20	100	10	356.05	356.55	ELL
10	0.01	200	20	354.45		ELL
10	0.02	200	20	353.95		ELL
10	0.05	200	20	353.75	354.25	ELL
10	0.10	200	20	351.25	352.55	ELL
10	0.15	200	20	355.15	355.65	ELL
10	0.20	200	20	357.05	357.65	ELL
10	0.01	300	30	355.95		ELL
10	0.02	300	30	355.05		ELL
10	0.05	300	30	354.75		ELL
10	0.10	300	30	353.05	353.65	ELL
10	0.15	300	30	356.25	357.35	ELL
10	0.20	300	30	357.95	358.75	ELL

***ELL: Equilíbrio Líquido-Líquido**

Tabela B. 2: Dados de equilíbrio Líquido-Vapor do sistema {CO₂(1) + [0.25 monoetanolamine(2) + 0.75 etanol(3)]}

T^a/K	x_1	x_2	p/MPa	$u(p)/\text{MPa}$	Transição*
313	0.059	0.235	0.85	0.05	ELV (PB)
313	0.081	0.230	1.22	0.03	ELV (PB)
313	0.110	0.222	2.53	0.03	ELV (PB)
313	0.142	0.214	3.34	0.02	ELV (PB)
313	0.180	0.205	5.36	0.01	ELV (PB)
313	0.252	0.187	6.38	0.02	ELV (PB)
323	0.059	0.235	0.88	0.01	ELV (PB)
323	0.081	0.230	1.41	0.02	ELV (PB)
323	0.110	0.222	2.94	0.02	ELV (PB)
323	0.142	0.214	4.23	0.01	ELV (PB)
323	0.180	0.205	6.06	0.02	ELV (PB)
323	0.252	0.187	7.86	0.02	ELV (PB)
333	0.059	0.235	0.92	0.02	ELV (PB)
333	0.081	0.230	1.59	0.02	ELV (PB)
333	0.110	0.222	3.31	0.04	ELV (PB)
333	0.142	0.214	4.71	0.02	ELV (PB)
333	0.180	0.205	7.08	0.03	ELV (PB)
333	0.252	0.187	9.25	0.01	ELV (PB)
343	0.059	0.235	1.01	0.02	ELV (PB)
343	0.081	0.230	1.85	0.01	ELV (PB)
343	0.110	0.222	3.86	0.02	ELV (PB)
343	0.142	0.214	5.65	0.01	ELV (PB)
343	0.180	0.205	8.07	0.04	ELV (PB)
343	0.252	0.187	11.40	0.04	ELV (PB)

*ELV (PB): Equilíbrio Líquido-Vapor (Ponto de Bolha)

Tabela B. 3: Dados de equilíbrio Líquido-Vapor do sistema {CO₂(1) + [0.25 Dietanolamine(2) + 0.75 etanol(3)]}

T^a/K	x_1	x_2	p/MPa	$u(p)/\text{MPa}$	Transição
313	0.053	0.237	0.70	0.01	ELV (PB)
313	0.081	0.230	1.41	0.02	ELV (PB)
313	0.118	0.221	3.01	0.02	ELV (PB)
313	0.141	0.215	3.72	0.03	ELV (PB)
313	0.154	0.211	4.26	0.03	ELV (PB)
313	0.169	0.208	6.24	0.01	ELV (PB)
323	0.053	0.237	0.77	0.01	ELV (PB)
323	0.081	0.230	1.74	0.01	ELV (PB)
323	0.118	0.221	3.39	0.01	ELV (PB)
323	0.141	0.215	4.45	0.01	ELV (PB)
323	0.154	0.211	4.94	0.01	ELV (PB)
323	0.169	0.208	7.54	0.01	ELV (PB)
333	0.053	0.237	0.80	0.01	ELV (PB)
333	0.081	0.230	1.99	0.01	ELV (PB)
333	0.118	0.221	3.94	0.02	ELV (PB)
333	0.141	0.215	5.15	0.02	ELV (PB)
333	0.154	0.211	5.69	0.01	ELV (PB)
333	0.169	0.208	9.06	0.01	ELV (PB)
343	0.053	0.237	0.86	0.01	ELV (PB)
343	0.081	0.230	2.29	0.01	ELV (PB)
343	0.118	0.221	4.50	0.02	ELV (PB)
343	0.141	0.215	5.97	0.01	ELV (PB)
343	0.154	0.211	6.61	0.02	ELV (PB)
343	0.169	0.208	9.56	0.01	ELV (PB)

*ELV (PB): Equilíbrio Líquido-Vapor (Ponto de Bolha)

Tabela B. 4 : Dados de equilíbrio Líquido-Vapor do sistema {CO₂(1) + [0.25 Trietanolamine(2) + 0.75 etanol(3)]}

T^a/K	x_1	x_2	p/MPa	$u(p)/MPa$	Transição
313	0.052	0.237	2.02	0.03	ELV (PB)
313	0.082	0.229	3.27	0.01	ELV (PB)
313	0.112	0.222	4.07	0.03	ELV (PB)
313	0.145	0.213	5.07	0.01	ELV (PB)
313	0.179	0.205	5.92	0.01	ELV (PB)
313	0.254	0.186	7.91	0.03	ELV (PB)
313	0.334	0.166	14.03	0.03	ELV (PB)
323	0.052	0.237	2.37	0.03	ELV (PB)
323	0.082	0.229	3.70	0.01	ELV (PB)
323	0.112	0.222	4.74	0.03	ELV (PB)
323	0.145	0.213	6.00	0.01	ELV (PB)
323	0.179	0.205	6.96	0.01	ELV (PB)
323	0.254	0.186	9.12	0.02	ELV (PB)
323	0.334	0.166	15.76	0.02	ELV (PB)
333	0.052	0.237	2.73	0.03	ELV (PB)
333	0.082	0.229	4.17	0.01	ELV (PB)
333	0.112	0.222	5.47	0.01	ELV (PB)
333	0.145	0.213	6.78	0.01	ELV (PB)
333	0.179	0.205	8.04	0.02	ELV (PB)
333	0.254	0.186	10.02	0.01	ELV (PB)
333	0.334	0.166	17.67	0.01	ELV (PB)
343	0.052	0.237	3.16	0.01	ELV (PB)
343	0.082	0.229	4.69	0.01	ELV (PB)
343	0.112	0.222	6.35	0.01	ELV (PB)
343	0.145	0.213	7.68	0.02	ELV (PB)
343	0.179	0.205	9.38	0.03	ELV (PB)
343	0.254	0.186	12.50	0.01	ELV (PB)
343	0.334	0.166	19.52	0.02	ELV (PB)

*ELV (PB): Equilíbrio Líquido-Vapor (Ponto de Bolha)

Tabela B 5: Dados experimentais CO₂ + Metilciclohexano

T °C	XCO ₂	P ₁	P ₂	P ₃	Média	Desvio P	Transição*
30	0.4	44.43	44.33		44.38	0.0707	ELV (PB)
30	0.5	45.72	45.8		45.76	0.0566	ELV (PB)
30	0.56	49.57	49.6	49.71	49.63	0.0737	ELV (PB)
30	0.61	51.72	51.86	51.67	51.75	0.0985	ELV (PB)
30	0.74	53.72	53.98		53.85	0.1838	ELV (PB)
30	0.78	55.1	54.85		54.98	0.1768	ELV (PB)
30	0.85	59.93	60.03	60	59.99	0.0513	ELV (PB)
30	0.9	62.63	62.63		62.63	0.0000	ELV (PB)
40	0.4	50.31	50.27	50.42	50.33	0.0777	ELV (PB)
40	0.5	53.45	54.28	54.27	54.00	0.4763	ELV (PB)
40	0.56	57.13	57.61	57.55	57.43	0.2615	ELV (PB)
40	0.61	60.24	60	60.27	60.17	0.1480	ELV (PB)
40	0.74	62.95	63		62.98	0.0354	ELV (PB)
40	0.78	65.94	65.85	65.95	65.91	0.0551	ELV (PB)
40	0.85	70.88	70.88		70.88	0.0000	ELV (PB)
40	0.9	73.85	73.61	73.5	73.65	0.1790	ELV (PB)
50	0.4	57.01	57.35	57.37	57.24	0.2023	ELV (PB)
50	0.5	61.37	61.45	61.5	61.44	0.0656	ELV (PB)
50	0.56	66.4	66	66.14	66.18	0.2030	ELV (PB)
50	0.61	69.44	69.35	69.4	69.40	0.0451	ELV (PB)
50	0.74	75.5	75.52	76.1	75.71	0.3408	ELV (PB)
50	0.78	78.4	78.26	77.98	78.21	0.2139	ELV (PB)
50	0.85	83.63	83.39	83.7	83.57	0.1626	ELV (PB)

50	0.9	88.03	88.1	88.1	88.08	0.0404	ELV (PB)
60	0.4	65	65.25	65.4	65.22	0.2021	ELV (PB)
60	0.5	69.28	69.28	69.28	69.28	0.0000	ELV (PB)
60	0.56	74.47	74.69	74.55	74.57	0.1114	ELV (PB)
60	0.61	78.25	78.2	78.35	78.27	0.0764	ELV (PB)
60	0.74	90.05	89.9	90	89.98	0.0764	ELV (PB)
60	0.78	93.03	93		93.02	0.0212	ELV (PB)
60	0.85	96.84	96.96	96.65	96.82	0.1563	ELV (PB)
60	0.9	101.75	101.92	101.97	101.88	0.1153	ELV (PB)
70	0.4	72.4	72.67	72.8	72.62	0.2040	ELV (PB)
70	0.5	77.8	77.77	77.77	77.78	0.0173	ELV (PB)
70	0.56	84	84.34	84.18	84.17	0.1701	ELV (PB)
70	0.61	89.37	89.5	89.62	89.50	0.1250	ELV (PB)
70	0.74	103	102.85	103.3	103.05	0.2291	ELV (PB)
70	0.78	106.7	106.5	106.8	106.67	0.1528	ELV (PB)
70	0.85	109.23	109.08	109.09	109.13	0.0839	ELV (PB)
70	0.9	113.38	113.3	113.3	113.33	0.0462	ELV (PB)

***ELV (PB): Equilíbrio Líquido-Vapor (Ponto de Bolha)**