

**Universidade Estadual de Campinas**

**Faculdade de Engenharia Química**

**Departamento de Processos Químicos**

**Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação**

**Dissertação de Mestrado**

**Estudos do Processo de Extração Líquido-Líquido para a  
Purificação do Ácido Acrílico**

**Autor: Alex Barreto Machado**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Maria Regina Wolf Maciel**

**Co-orientador: Prof. Dr. Martin Aznar**

**Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.**

**Campinas - São Paulo**

**Agosto /2007**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -  
UNICAMP

M18e Machado, Alex Barreto  
Estudos do processo de extração líquido-líquido para a  
purificação do ácido acrílico / Alex Barreto Machado.--  
Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientadores: Maria Regina Wolf Maciel, Martin Aznar  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Processos químicos. 2. Extração por solventes. 3.  
Acido acrílico. 4. Simulação por computadores. I. Maciel,  
Maria Regina Wolf. II. Aznar, Martin. III. Universidade  
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química.  
IV. Título.

Título em Inglês: Study of the liquid extraction process for acrylic acid  
purification

Palavras-chave em Inglês: Chemical process, extraction, Acrylic acid,  
Simulation, UNIQUAC, NRTL

Área de concentração: Desenvolvimento de processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Gláucia Maria Ferreira Pinto, Renata Torres Pereira  
Pinto

Data da defesa: 08/08/2007

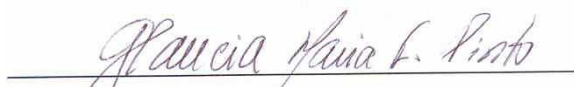
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico

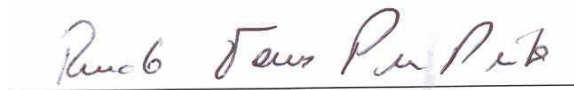
Dissertação de Mestrado defendida por Alex Barreto Machado e aprovada em 08 de agosto de 2007 pela banca examinadora composta pelos Doutores:



**Dr.<sup>a</sup> Maria Regina Wolf Maciel (orientadora)**



**Dr.<sup>a</sup> Gláucia Maria Ferreira Pinto (titular)**



**Dr.<sup>a</sup> Renata Torres Pereira Pinto (titular)**

Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'M. Regina Wolf Maciel', written over a horizontal line.

**Prof.ª. Dr.ª Maria Regina Wolf Maciel**

**“A vida é feita de vitórias e derrotas, mas uma das maiores virtudes do ser humano é saber lidar com as diversas situações mantendo sempre o EQUILÍBRIO entre as fases impostas pela vida”.**

**By Machado**

**Dedico este trabalho especialmente aos meus pais, Aristides Machado e Wanda Machado, à Gláucia e todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização do mesmo.**

## **Agradecimentos**

**Primeiramente agradeço a Deus pela oportunidade, fé e iluminação para poder concluir mais uma etapa importante de minha vida.**

**À Professora Dr.<sup>a</sup> Maria Regina Wolf Maciel e ao Professor Dr. Martin Aznar pela orientação e co-orientação, respectivamente.**

**De forma concisa e dedicada à Pesquisadora Doutora Gláucia Maria pelo suporte analítico, pessoal, emocional, discussões e colaborações demonstradas, visando sempre à busca de resultados bons para a realização deste trabalho.**

**À estudante de graduação Yuany Camacho Ardila que veio da Colômbia para realização de seu projeto de graduação e passou a fazer parte deste trabalho, me auxiliando muito durante os experimentos.**

**À Professora Dr.<sup>a</sup> Telma Teixeira Franco por ceder o uso do laboratório para a aquisição de materiais.**

**Ao estagiário químico do LDPS, Robson Luiz Ferreira pela ajuda, amizade e momentos de descontrações.**

**A todos os colegas do LDPS/LOPCA/FEQ.**

**Ao CNPq e ao FAEPEX pelo apoio financeiro.**

## **RESUMO**

Observa-se que, nos últimos anos, a procura por novos processos de separação para a recuperação de ácidos orgânicos, dentre eles o ácido acrílico, a partir de seu caldo de fermentação, tem sido intensa. O processo de extração líquido-líquido apresenta-se como uma alternativa das mais viáveis para sistemas diluídos, quando se utiliza solventes apropriados e de baixa toxicidade.

Na parte computacional do trabalho em questão, inicialmente, realizou-se um estudo do software Aspen Plus no que se refere à obtenção de dados termodinâmicos (parâmetros binários) e curvas binodais. Realizou-se, também, a validação do software obtendo regressões de dados experimentais envolvendo fenol e alguns solventes retirados da literatura. Algumas curvas de extração (curvas binodais), testando diferentes solventes para extração do ácido acrílico, foram construídas. As curvas binodais simuladas no Aspen também auxiliaram na escolha dos pontos experimentais, uma vez que, desta maneira, já se conhecia a região de formação de duas fases dos sistemas em estudo e pôde-se orientar a coleta destes dados laboratoriais sem o consumo excessivo de reagentes e de tempo.

A parte experimental deste projeto envolve a obtenção de dados de ELL dos sistemas ternários ácido acrílico – água e os seguintes solventes: diisopropil éter, isopropil acetato, 2-etil 1-hexanol, 4- metil 2-pentanona; além do levantamento dos dados de ELL dos sistemas quaternários: ácido acrílico+água+diisopropil éter+sal, usando como sais  $MgCl_2$  e  $CaCl_2$  de concentrações de 5 e 10%, respectivamente, e ácido acrílico+água+isopropil acetato+sal, usando como sais  $MgCl_2$  e  $CaCl_2$  de concentrações de 5 e 10% respectivamente.

Os resultados encontrados foram muito satisfatórios, permitindo-se construir curvas de solubilidades e realizar as regressões utilizando os modelos de coeficiente de atividade UNIQUAC e NRTL, determinando-se os parâmetros binários. Foram realizadas comparações entre os 4 solventes de extração e entre os sistemas quaternários envolvendo sais.

Palavras-chaves: Processos químicos, extração, ácido acrílico, simulação, UNIQUAC e NRTL.



## ABSTRACT

It is observed that, in the last years, the search for new separation processes for recovering organic acids, such as acrylic acid produced from renewable sugar, has been intense. The liquid-liquid extraction process appears as the most viable alternative for diluted systems, since suitable solvents are used.

Related to the computational part of this work, initially, a study using the software Aspen Plus for obtaining thermodynamic data (binary parameters) and binodal curves were carried out. Some extraction curves (binodal curves), testing different solvents for acrylic acid extraction, were obtained. Binodal curves simulated with Aspen Plus were very important in choosing experimental points, since, in this way, it was possible to know the region where there are immiscible two phases and, so, to facilitate the obtention of experimental data without excessive consumption of reagents and time.

In the experimental section of this work, experimental data of liquid liquid equilibria (LLE) were obtained for the ternary systems acrylic acid + water + solvents (diisopropyl ether, isopropyl acetate, 2-ethyl 1-hexanol, 4 - methyl 2-pentanona), beyond obtain LLE data for the quaternary systems acrylic acid + water + diisopropyl ether + salt (using  $MgCl_2$  or  $CaCl_2$ , with concentrations of 5 and 10%, respectively) and system acrylic acid + water + isopropyl acetate + salt (using  $MgCl_2$  and  $CaCl_2$  with concentrations of 5 and 10%, respectively).

The results obtained were very satisfactory. Experimental solubility curves and regressed curves, using UNIQUAC and NRTL models for the activity coefficient calculations, through the binary parameters, were carried out. The results obtained with four solvents were compared and the ternary and quaternary systems (involving salts) also were compared among themselves.

Keywords: chemical Processes, extraction, acrylic acid, simulation, UNIQUAC, NRTL

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....	1
1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	2
1.1- INTRODUÇÃO .....	2
1.2-OBJETIVOS DO TRABALHO .....	3
1.2.1-PARTE EXPERIMENTAL .....	3
1.2.2-PARTE COMPUTACIONAL .....	4
CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA .....	5
2- REVISÃO DA LITERATURA.....	6
2.1- ÁCIDO ACRÍLICO. ....	6
2.2- ROTAS DE SÍNTESE DO ÁCIDO ACRÍLICO. ....	7
2.2.1- PROCESSO BIOTECNOLÓGICO. ....	7
2.2.2- PROCESSO CATALÍTICO.....	10
2.3- EXTRAÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO.....	13
2.4-EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO. ....	14
2.5- PROCESSO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO: ÊNFASE NA ESCOLHA DO SOLVENTE. ....	18
2.6- DIAGRAMA TERNÁRIO.....	21
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3- MATERIAIS E MÉTODOS. ....	27
3.1- REAGENTES. ....	27
3.2- MATERIAIS.....	28
3.2.1 CÉLULA DE EQUILÍBRIO. ....	28
3.3- EQUIPAMENTOS.....	30
3.3.1- BALANÇA ANALÍTICA, AGITADOR MAGNÉTICO E BANHO TERMOSTÁTICO. ....	30
3.3.2- TITULADOR POTENCIOMÉTRICO DE KARL FISCHER. ....	30
3.3.3- CROMATOGRÁFO LÍQUIDO DE ALTA EFICIÊNCIA. ....	31
CAPÍTULO 4: METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	32
4- METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	33
4.1- ANÁLISE DO ÁCIDO ACRÍLICO. ....	34
4.2- ANÁLISE DE ÁGUA E SOLVENTE.....	38
4.3- ANÁLISE DOS CLORETOS .....	38
CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
5- RESULTADOS DOS SISTEMAS TERNÁRIOS .....	41
5.1- DADOS EXPERIMENTAIS. ....	42
5.2- REGRESSÃO DE PARÂMETROS TERMODINÂMICOS.....	63
CAPÍTULO 6: RESULTADOS DOS SISTEMAS QUATERNÁRIOS.....	79
6- RESULTADOS DOS SISTEMAS QUATERNÁRIOS. ....	80
6.1- DADOS EXPERIMENTAIS. ....	81
6.2-REGRESSÃO DE PARÂMETROS PARA OS SISTEMAS QUATERNÁRIOS ...	96
6.3- COMPARAÇÕES ENTRE OS SISTEMAS TERNÁRIOS E QUATERNÁRIOS... ..	111
CAPÍTULO 7- SIMULAÇÃO DE UMA COLUNA EXTRATORA PARA PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO .....	114
CAPÍTULO 8- CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	133
8.1- CONCLUSÃO .....	134
8.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	135
9-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	136

## Nomenclatura

$G_t$  Energia total de Gibbs

$T$  = Temperatura

$P$  = Pressão

$F$  = Número de graus de liberdade

$N$  = Número de espécies químicas

$R$  = Constante universal dos gases

$\hat{f}_i$  = Coeficiente de fugacidade do componente  $i$  em solução

$y_i$  = Fração molar do componente  $i$

$x_{21}$  = Fração mássica de ácido acrílico na água

$x_{23}$  = Fração mássica do ácido acrílico no solvente

$G$  = Energia livre de Gibbs

$n_i$  = Número de moles do componente  $i$

$\bar{G}_i$  = Energia livre de Gibbs parcial molar do componente  $i$  em solução

$\bar{G}_i^{-id}$  = Energia livre de Gibbs parcial molar ideal do componente  $i$  em solução

$G_i^{-E}$  = Energia livre de Gibbs em excesso

$x_i$  = Fração mássica do componente i

$f_i$  = Coeficiente de fugacidade do componente puro

K = Constante de distribuição expresso em termos de fração mássica

K° = Constante de distribuição expresso em termos de frações molares

$n_j$  = Número de moles do componente j

### **Letras Gregas**

$\alpha, \beta$  = Duas fases conjugadas de um determinado sistema

$\gamma_i$  = Coeficiente de atividade do componente i na solução

$\mu$  = Potencial químico

$\pi$  = Número de fases

$\alpha^*$  = Seletividade

## **CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

## **1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

### **1.1- INTRODUÇÃO**

Nos dias atuais, tornou-se iminente a necessidade de aumentar a qualidade dos produtos e das correntes de saídas de processos, devido às crescentes regulamentações ambientais e de segurança. O aumento da concorrência entre mercados exige cada vez mais o aumento da busca pela melhoria de processos, objetivando-se uma minimização do tempo e do custo de operação dos mesmos. Além disso, a demanda de mercado da indústria química, de certo modo, é orientada pelo consumidor, que requer alto padrão de qualidade e baixo custo do produto final.

Uma das alternativas atualmente utilizadas na melhoria de processos é a avaliação detalhada de um grande número de possibilidades durante o projeto conceitual do processo. Outra estratégia amplamente utilizada é o contínuo esforço na obtenção de dados experimentais, os quais dão suporte à seleção de operações unitárias, seu *scale-up* e o desenvolvimento de regras de predição de propriedades, tema de grande interesse e importância. Como consequência, novos equipamentos e plantas devem satisfazer objetivos contraditórios de redução de custos de investimentos e de custos operacionais, ao mesmo tempo em que especificações mais rígidas dos produtos são necessárias. Adicionalmente, o curto tempo que o mercado exige para obtenção de um produto com a especificação adequada é de fundamental importância quando um novo processo é projetado. Para alcançar estes objetivos, a correta utilização de ferramentas computacionais acopladas a validações experimentais é considerada indispensável.

Observa-se que, nos últimos anos, a procura por novos processos de separação para a recuperação de ácidos orgânicos, a partir de seu caldo de fermentação, dentre eles o ácido acrílico tem sido intensa. Os processos de extração líquido-líquido (ELL) e de membranas têm sido estudados, sendo que o processo de extração líquido-líquido apresenta-se como um dos mais viáveis para sistemas diluídos, quando se utiliza solventes apropriados e de baixa toxicidade.

A alta eficiência de um processo de extração pode ser obtida através da escolha de um solvente apropriado, que apresente alto coeficiente de distribuição e seletividade. Alguns estudos relatam solventes que possuem grande potencial para a extração do ácido acrílico, sendo que alguns dos solventes teoricamente mais promissores para o ácido acrílico, seriam as aminas, que apresentam a desvantagem de serem altamente tóxicas. Por outro lado, algumas pesquisas de outros tipos de solventes que não possuem essa propriedade estão sendo realizadas.

## **1.2-OBJETIVOS DO TRABALHO**

O objetivo principal dessa dissertação de mestrado é avaliar o processo de extração líquido-líquido de sistemas contendo ácido acrílico e diferentes solventes. Para isso alguns objetivos específicos foram impostos para a realização do mesmo:

### **1.2.1-PARTE EXPERIMENTAL**

- Estudo experimental e levantamento de dados de equilíbrio líquido-líquido para alguns sistemas: ácido acrílico + água + diisopropil éter; ácido acrílico + água + isopropil acetato; ácido acrílico + água + 2-etil-1-hexanol; ácido acrílico + água + 4-metil-2-pentanona;
- Levantamento de dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema quaternário ácido acrílico + água + diisopropil éter + sal usando como sais  $MgCl_2$  e  $CaCl_2$  com concentrações de 5 e 10%, respectivamente;
- Levantamento de dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema quaternário ácido acrílico + água + isopropil acetato + sal usando como sais  $MgCl_2$  e  $CaCl_2$  com concentrações de 5 e 10%, respectivamente;

Na parte experimental deste projeto, a metodologia analítica para determinação das frações mássicas de cada componente do sistema foram as seguintes:

- O ácido acrílico na fase aquosa e orgânica foi determinado utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).
- As análises do teor de água foram realizadas por titulação Karl Fisher e o conteúdo de solvente orgânico foi encontrado por balanço de massa do sistema.
- As quantidades de sal das fases foram determinadas por volumetria de precipitação usando nitrato de prata como agente titulante.

Os dados experimentais foram comparados com os dados de simulação e foram utilizados para a regressão.

### **1.2.2-PARTE COMPUTACIONAL**

- Obtenção das regressões dos dados experimentais, aquisição de parâmetros binários calculados usando os modelos termodinâmicos UNIQUAC e NRTL.
- Estudo e avaliação, através do simulador Aspen Plus, para o processo de purificação do ácido acrílico usando os dados experimentais de ELL, simulação de uma coluna extratora para a recuperação do ácido acrílico;

Na parte computacional do trabalho, inicialmente, realizou-se um estudo do software Aspen Plus no que se refere à obtenção de dados termodinâmicos (parâmetros binários) e curvas binodais. Realizou-se, também, a validação do software obtendo regressões de dados experimentais envolvendo fenol e alguns solventes retirados da literatura. Algumas curvas de extração (curvas binodais), testando diferentes solventes para extração do ácido acrílico, foram construídas. As curvas binodais simuladas no Aspen também auxiliaram na escolha dos pontos experimentais, uma vez que, desta maneira, já se conhecia a região de formação de duas fases dos sistemas em estudo e pôde-se orientar a coleta destes dados laboratoriais sem o consumo excessivo de reagentes e de tempo.



## **CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA**

## **2- REVISÃO DA LITERATURA.**

### **2.1- ÁCIDO ACRÍLICO.**

O ácido acrílico, conhecido também como ácido propenóico, é o produto de interesse deste trabalho. A conversão de ácido acrílico a partir de recursos naturais renováveis é viável somente quando os substratos usados são baratos e facilmente disponíveis, como é o caso do bagaço de cana-de-açúcar no Brasil, que ainda continua sem ser bem aproveitado. O ácido acrílico é um líquido incolor que desprende um odor irritante a temperatura e pressão normais (25°C e 1 atm), seu ponto de fusão é 14°C e o de ebulição 141°C, é miscível com água e na maior parte de solventes orgânicos. Polimeriza-se facilmente na presença de oxigênio. Sua temperatura crítica é igual a 341,85°C, a sua pressão crítica é de 5660kPa e a constante de dissociação do ácido é  $5,6 \times 10^{-5}$ , a 25°C.

Na produção de ácido acrílico, normalmente o processo utilizado para a purificação é a destilação e a energia consumida nessa etapa é muito alta devida ser uma solução diluída. Segundo (JANSENS, 1994 e KIRK-OTHMER 1992) essa energia poderia ser usada para a purificação de ésteres do ácido acrílico.

Existem várias rotas para a produção de ácido acrílico, sendo que a mais comum é a oxidação parcial catalítica de propileno. O mecanismo utiliza-se de duas etapas de reação, nas quais o propileno é, primeiramente, oxidado a acroleína e esta é, posteriormente, oxidada a ácido acrílico, como será mostrado em maiores detalhes no item **2.2.2**.

O ácido acrílico é utilizado como matéria prima na produção de ésteres acrílicos e como monômeros para ácidos e sais poliacrílicos.

O polímero acrilato mais simples é o poliácido acrílico, que absorve grande quantidade de água (várias vezes seu próprio peso) sendo usado como matéria prima na fabricação de absorventes.

O ácido acrílico dá lugar, entre outros ésteres, à formação de acrilato de metila e metacrilato de metila. Ambos se polimerizam, resultando na formação de poliacrilato de

### Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico

metila e polimetacrilato de metila, respectivamente. O poliacrilato de metila é um látex branco à temperatura ambiente e é utilizado na fabricação de elastômeros e adesivos,

enquanto que o polimetacrilato de metila é um plástico duro, resistente e transparente, conhecido comercialmente como vidro acrílico ou *plexiglass*. Numerosas são suas aplicações como no recobrimento de superfícies, têxtil, adesivos, tratamento de papel, polimentos, couro, fibras, detergentes e materiais superabsorventes (BROCKINTON et al., 1986 e ALBA, 1999). Em anos recentes, 100% de ácido acrílico é produzido via oxidação de propileno (DANNER et al., 1998).

No ano de 2005, a produção foi de 52 395 ton/ano de acrilatos de butila, 7 014 ton/ano de acrilato de etila e 4300 ton/ano de acrilato de metila, obtidos pela via da oxidação catalítica de propileno. O lucro anual para uma fábrica de ácido acrílico que produza 160 000 ton/ano e com custo de US\$ 300 000 000,00 para instalação é de US\$ 48 000 000,00. O retorno do investimento pode ser feito em 4 anos e meio (RAMOS et. al, 2000).

A BASF, multinacional alemã, decidiu substituir suas importações e investir na nacionalização de seus produtos. Para tanto, resolveu ampliar sua produção de PSAI (poliestireno de alto impacto) para 190 mil ton/ano e em 2004, em sociedade com a Petrobrás, implantou uma fábrica de ácido acrílico e matérias primas superabsorventes, utilizadas em fraldas descartáveis, em Guaratinguetá (SP). Para a BASF, é fundamental sua associação com a Petrobrás pela garantia de fornecimento da matéria prima (propileno) para a produção do ácido acrílico. Com isso, a BASF reverte o papel de importador para exportador do insumo pois o acrilato de butila era importado principalmente dos EUA. A fábrica, que consumiu um investimento de US\$ 30 milhões, tem a capacidade para atender o consumo interno e a demanda da América do Sul.

## **2.2- ROTAS DE SÍNTESE DO ÁCIDO ACRÍLICO.**

### **2.2.1- PROCESSO BIOTECNOLÓGICO.**

Nos processos enzimáticos, poucos são os microorganismos descritos para produzir ácido acrílico, como uma substância intermediária de processos bioquímicos (HODGSON e MCGARRY, 1968).

Uma das rotas de formação de ácido acrílico ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ ) é seguindo o caminho de desidratação do ácido láctico ( $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}-\text{COOH}$ ). A enzima responsável por esta conversão é a Lactoil-CoA desidratase, a qual é purificada a partir do microorganismo *Clostridium propionicum* (SCHWEIGER e BUCKEL, 1985). Quando este microorganismo usa ácido láctico como fonte de energia, os produtos do metabolismo são ácido acrílico, ácido propiônico e ácido acético, sendo que a conversão de ácido acrílico é baixa. Este caminho da desidratação tende a produzir maior quantidade de ácido propiônico e, para inibir a formação deste, seria possível usar um agente bloqueador, como o ácido 3-butinóico, para inibir certas reações ou atividades enzimáticas, embora, as concentrações de acrilatos nunca excederiam a 1% (AKEDO, 1983). Esta baixa produção é devido à inibição do crescimento de novas células, ocasionado pela formação de componentes como ferredoxin, rubredoxin e flavodoxin. O ácido 3-butinóico ( $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ) tem uma estrutura similar à do ácido acrílico e a hipótese do uso deste ácido seria que este poderia inibir a atividade enzimática da Propionil-CoA desidrogenase a fim de que a enzima Acridoil-CoA não seja metabolizada e acrilatos sejam formados. DANNER *et al.* (1998) mostraram que a adição de diferentes e baixas concentrações de ácido 3-butinóico, após 20 horas de fermentação, não influenciava na formação de acetatos nem acrilatos, enquanto que favorecia a diminuição de formação de propianatos, o que indicava que o ácido 3-butinóico pode ser considerado um bloqueador apropriado da reação enzimática do Propinoil-CoA desidrogenase. O maior problema de formação de acrilatos a partir de recursos naturais renováveis, via fermentação de ácido láctico, é a regeneração e redução de equivalentes como ferredoxin e NADH, os quais poderiam ser bloqueados usando maiores concentrações de ácido 3-butinóico.

O ácido acrílico, normalmente, não é o produto final do metabolismo do processo enzimático. No entanto, as seguintes estratégias poderiam ser seguidas para se obter altas concentrações de ácido acrílico (DANNER *et al.*, 1998):

a) A produção biotecnológica via fermentação de ácido láctico a partir da biomassa, concentração do produto, purificação e, finalmente, conversão química de ácido láctico a ácido acrílico (ver os caminhos 1 e 5 da **Figura 2.2.1**).

b) Conversão, via fermentação convencional, de substratos complexos para ácido láctico por meio de *Lactobacilli*, *Bacilli* ou *Streptokokki*. Conversão de ácido láctico para ácido acrílico por redução direta modificada, via fermentação com *Clostridium*

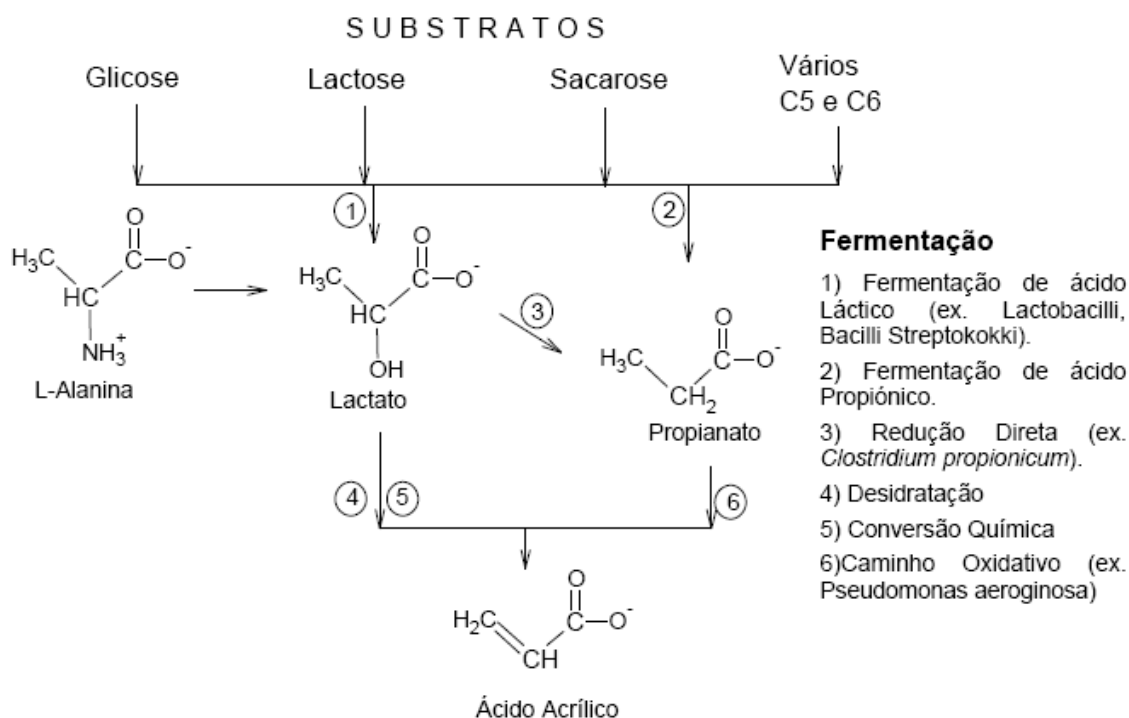
Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico

*propionicum* (caminhos 1,3 e 6 da **Figura 2.2.1.1**). Este microorganismo tem demonstrado a conversão de 3 moles de ácido láctico para 1 mol de acetato e 2 moles de propionato, via Acriloil-CoA por redução direta. Normalmente, os acrilatos são produzidos somente depois de bloquear o caminho da redução direta (formação de propionatos); neste caso, a formação de ácido acrílico nunca excedeu a 1% (AKEDO, 1983);

c) Outro método seria seguindo a estratégia “b”, com a inserção de um gene de Lactoil-CoA desidratase dentro da bactéria do ácido láctico ou dentro do microorganismo (caminhos 1 e 4 da **Figura 2.2.1.1**);

d) Conversão direta dos substratos complexos para ácido propiônico, com cultivo de *Lactobacilli* e *Propionibacterium shermanii* e conversão de propionato a acrilato com *Clostridium propionicum*. Nesta rota, as taxas de conversão de propionato para ácido acrílico podem ser acima de 18,5% (caminhos 2 e 6 da **Figura 2.2.1.1**) (O'BRIEN *et al.*, 1990).

e) Redução de L-Alanina para lactato, via formação de piruvatos, ou da fermentação de lactato para ácido acrílico com *Clostridium propionicum*, via redução direta bloqueando a desidrogenase e inserindo a hidrogenase para evitar a formação de agentes como, por exemplo, o Ferredoxin. Neste caso, o microorganismo conduziria principalmente à formação de ácido acrílico (**Figura 2.2.1.1**).



**Figura 2.2.1.1-** Possíveis rotas de fermentação a partir de carboidratos para ácido acrílico. (DANNER *et al.*, 1998):

A conversão para ácido acrílico a partir de recursos naturais renováveis é somente viável quando os substratos usados são baratos e facilmente disponíveis. A partir do ponto de vista econômico, a produção biotecnológica de ácido acrílico é baseada na conversão de ácido lático e não de alanine (DANNER *et al.*, 1998).

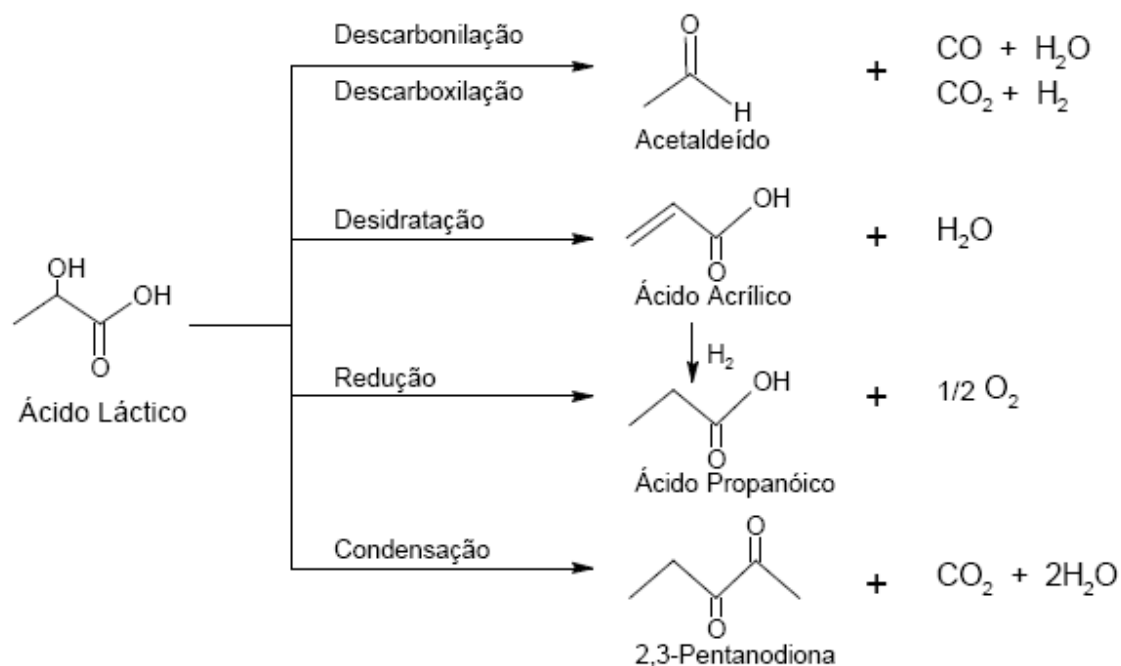
## 2.2.2- PROCESSO CATALÍTICO.

Os primeiros estudos realizados descrevem a conversão de ácido lático e lactatos a ácido acrílico sobre catalisadores de fosfatos e sulfatos, alcançando uma seletividade de 68% a 400 °C (HOLMEN, 1958). Outras combinações de catalisadores foram testadas, incluindo lactato de amônia sobre  $\text{AlPO}_4$  (PAPERIZOS *et al.*, 1988) e ácido lático sobre  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaHCO}_3$  (SAWICKI, 1988), sem conseguir melhores resultados que os apresentados por HOLMEN (1958).

GUNTER *et al.* (1995) estudaram a conversão catalítica de ácido lático sobre vários catalisadores de sais de sódio a temperaturas de 300°C e 0,5MPa para a produção de ácido acrílico. Observaram que, com a adição dos elementos do grupo V em sais de sódio,

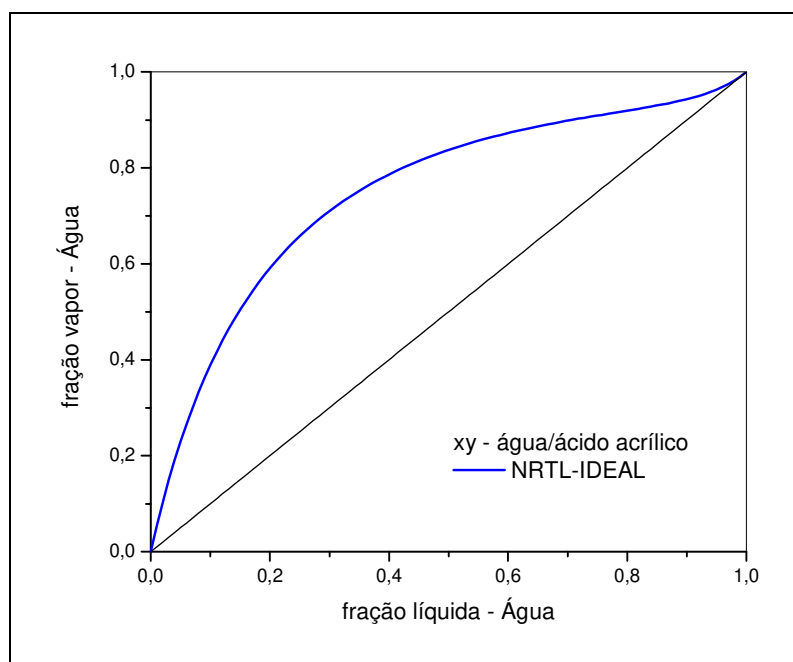
Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico

os produtos obtidos foram ácido acrílico e 2,3-pentanodiona, alcançando uma seletividade de 83% de ácido acrílico e 2,3-pentanodiona em catalisadores de  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  suportados em sílica. O maior problema foi encontrado na formação de 2,3-pentanodiona e outros subprodutos como acetaldeído, hidroxiacetona e outros, devido à descarbonilação, descarboxilação e reações de condensação, alcançando rendimentos de até 25% em ambos casos, a qual interfere no rendimento da formação de ácido acrílico (**Figura 2.2.2.1**).



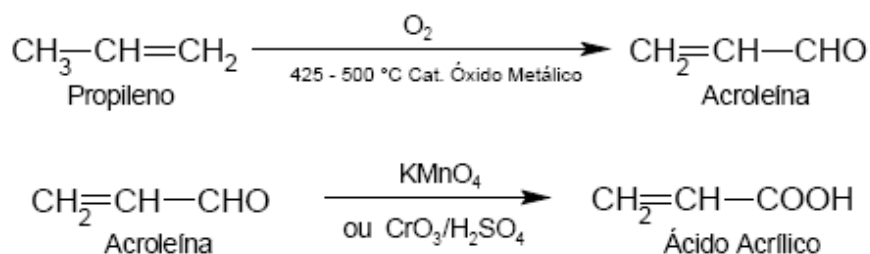
**Figura 2.2.2.1** - Conversão química a partir do ácido láctico.

De acordo com CHUBAROV *et al.* (1985), o método mais promissor para a produção de ácido acrílico é a oxidação de propileno. Neste processo, o ácido acrílico é obtido na forma de soluções aquosas diluídas contendo de 10 a 50% mássico de ácido acrílico. Por causa do equilíbrio líquido-vapor da mistura ácido acrílico-água mostrar uma tendência à formação do azeótropo (**Figura 2.2.2.2**), o primeiro estágio na separação de ácido acrílico é uma extração usando um solvente orgânico hidrofóbico.



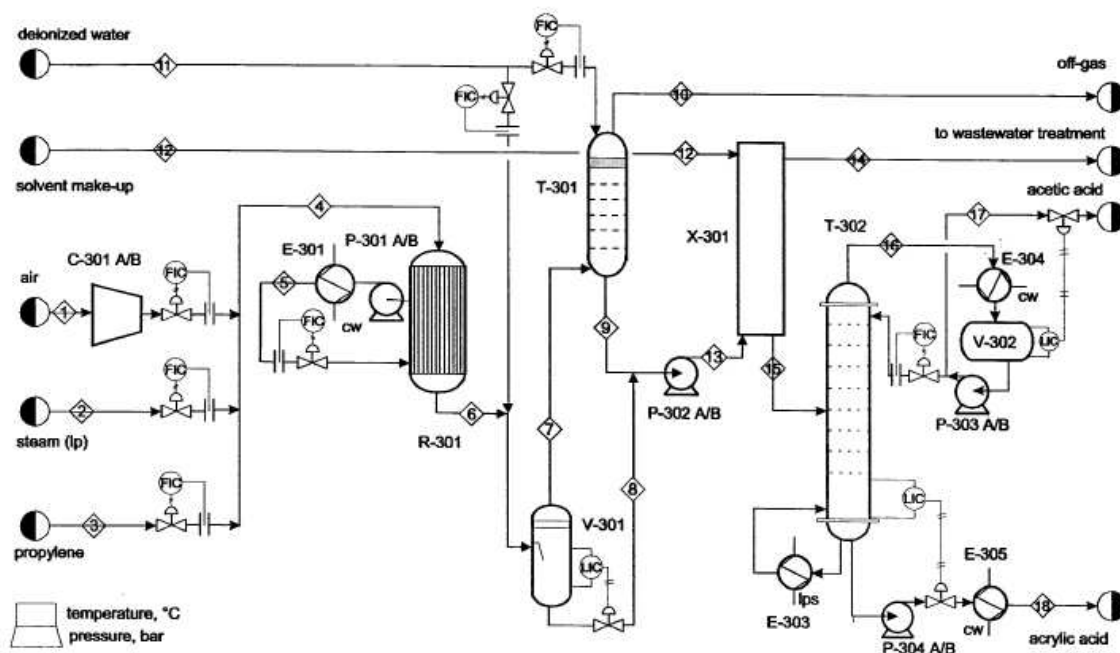
**Figura 2.2.2.2.** Gráfico x-y para o equilíbrio líquido-vapor da mistura ácido acrílico-água, mostrando o azeótropo em 0,96 de água. Valores gerados a partir do banco de dados do Aspen Plus.

O mecanismo de reação consiste em duas etapas, conforme a seguinte reação:



Na primeira etapa, há a oxidação do propileno em acroleína e na segunda, a acroleína é oxidada a ácido acrílico. Essas etapas são feitas em reatores diferentes. Posteriormente, o ácido acrílico é purificado, atingindo 99,9% (mol) de pureza. O processo para a produção industrial de ácido acrílico a partir de propileno pode ser visto na **Figura 2.2.2.3.**





**Figura 2.2.2.3-** Diagrama para a produção de ácido acrílico (FELDER, 1986).

O ácido acrílico é obtido a partir da reação catalítica do propileno, vapor de água e ar atmosférico (contendo N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e vapor de água) num reator (R-301). Os produtos da reação são enviados para uma unidade de separação (V-301), na qual todos os gases (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>) são separados e enviados para um absorvedor (T-301), onde o líquido que sai na base é misturado com o líquido proveniente do separador e, então, a solução diluída de ácido acrílico é enviada para uma coluna de extração (X-301), para remover preferencialmente a fração ácida da água. Finalmente, o ácido acrílico é purificado numa coluna de destilação a vácuo (T-302) obtendo-se uma concentração de 99,9% (mol).

### 2.3- EXTRAÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO

A recuperação de ácidos orgânicos presentes em soluções aquosas resultantes de processos de fermentação é o mais importante estágio da purificação (JANSEN, 1994; KIRK e OTHMER, 1992). No caso da produção de ácido acrílico, se a destilação for usada, a energia consumida na purificação é muito alta devido às soluções serem muito diluídas; além disso, o ácido acrílico é termicamente instável. Portanto, a ELL aparece como um processo adequado para a recuperação dos ácidos orgânicos (ARCE, 1995; DRAMUR, 1993; KIRBASULAR, 2007; WANG, 2007). A tomada deste tipo de processo envolvendo

misturas bifásicas apresenta um aspecto importante na pesquisa de fenômenos e obtenção de parâmetros críticos para o processo de extração líquido-líquido (XIAO, 2006; MALMARY, 1997; FRERE, 1949; ALJIMAZ, 2000; ASHOUR, 2006a e 2006b; LIN, 2007; RESA, 2006; ALVAREZ, 2007).

Como citado anteriormente, vários estudos vêm sendo realizados visando a obtenção de novas rotas capazes de recuperar o ácido acrílico, a partir de seu caldo de fermentação. Neste trabalho, optou-se por estudar o processo de ELL devido a se tratar de sistemas diluídos. A utilização deste processo de separação pode ser favorecida pela utilização de um solvente que apresente alta seletividade e coeficiente de distribuição, além do que poderão ser obtidas melhorias com a otimização do processo. As vantagens do processo de ELL é que ele não afeta a estabilidade térmica dos bioprodutos, apresenta uma baixa demanda de energia e é eficiente para separação de misturas diluídas.

A extração líquido-líquido separa componentes em solução através da distribuição de seus componentes entre duas fases líquidas imiscíveis. Este processo é também denominado extração por solvente, sendo que o último termo pode causar confusão, pelo fato de que ele também se aplica à lixiviação de uma substância solúvel a partir de um sólido.

A escolha de um solvente apropriado é um fator determinante no custo do processo de extração líquido-líquido. O solvente escolhido tem que apresentar um alto grau de seletividade para o soluto, do contrário, é necessário a utilização de grande quantidade de solvente. É também conveniente que a solubilidade mútua entre o solvente e o outro componente da alimentação seja muito baixa, para evitar perda de solvente na fase refinado e dificuldades na recuperação do soluto. Além disso, com as novas regulamentações ambientais, a não toxicidade do solvente deve ser rigorosamente considerada.

## **2.4-EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO.**

As composições de equilíbrio de um sistema dependem da temperatura, pressão, natureza química e concentração inicial das substâncias na mistura. De acordo com SANTOS (1999), o estado de equilíbrio termodinâmico é buscado por todos os sistemas e é definido como uma condição estacionária, ou seja, nenhuma propriedade do sistema varia com o tempo no balanço macroscópico.

Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico

De acordo com a segunda lei da termodinâmica, a energia livre de Gibbs total,  $G_t$ , em processos a temperatura e pressão constante atinge seu valor mínimo no equilíbrio **(Equação 2.4.1)**:

$$(dG^t)_{T,P} \leq 0 \quad \text{Eq. (2.4.1)}$$

Ao se misturar duas ou mais substâncias, define-se  $dG^t$  como a diferença entre a energia livre de Gibbs da solução e a dos compostos puros. Se  $dG^t < 0$ , forma-se uma solução monofásica estável; porém se  $dG^t > 0$ , a solução homogênea é instável e o sistema se divide em duas ou mais fases, a fim de minimizar a energia livre de Gibbs.

Desta maneira, se formam sistemas bifásicos ou multifásicos. O fenômeno de separação de fases em sistemas aquosos foi observado pela primeira vez em 1896 pelo microbiologista holandês Beijerinck, citado por SILVA (1994).

Um sistema multifásico é heterogêneo fechado. Cada fase é considerada um sistema homogêneo aberto e as outras fases constituem a vizinhança.

Para estar em equilíbrio, o sistema tem que ser analisado por três processos: transferência de calor, deslocamento de fronteira e transferência de massa; estes processos acontecem por gradientes das propriedades intensivas: temperatura, pressão e potencial químico. Portanto, a condição de equilíbrio termodinâmico é atingida quando as expressões das **Equações (2.4.2), (2.4.3), (2.4.4)** forem satisfeitas:

$$\text{Equilíbrio Térmico } T^I = T^{II} = \dots = T^\pi \quad \text{Eq (2.4.2)}$$

$$\text{Equilíbrio Mecânico } P^I = P^{II} = \dots = P^\pi \quad \text{Eq.(2.4.3)}$$

$$\text{Equilíbrio Químico } \mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^\pi \quad \text{Eq.(2.4.4)}$$

onde  $i$  representa os componentes;  $I, II, \dots, \pi$  representam as fases em equilíbrio.

A equação do equilíbrio químico representa  $N(\pi-1)$  equações contendo  $2 + \pi(N-1)$  variáveis, introduzindo portanto o número de graus de liberdade, que é definido como a variância do sistema, pela regra das fases,  $F$  (**Equações 2.4.5 e 2.4.6**):

$$F = 2 + \mu(N - 1) - N(\mu - 1) \quad \text{Eq.(2.4.5)}$$

$$F = 2 - \mu + N \quad \text{Eq. (2.4.6)}$$

onde  $\pi$  e  $N$  representam o número fases e de espécies químicas, respectivamente.

O potencial químico não tem equivalência no mundo físico real por ser uma quantidade não mensurável. Portanto, no tratamento termodinâmico do equilíbrio de fases existem funções auxiliares, como o coeficiente de fugacidade e o coeficiente de atividade, que podem ser identificadas com a realidade física.

Do ponto de vista termodinâmico, as equações do equilíbrio em função do potencial químico e da fugacidade são iguais, podendo ser expressas através das **Equações (2.4.7), (2.4.8), (2.4.9) e (2.4.10)**:

$$d\mu_i = RTd \ln \hat{f}_i \quad \text{Eq (2.4.7)}$$

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{y_i P} = 1 \quad \text{Eq. (2.4.8)}$$

$$\frac{\hat{f}_i}{y_i P} = \hat{\phi}_i \quad \text{Eq. (2.4.9)}$$

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad \text{Eq. (2.4.10)}$$
$$i = 1, 2, 3, \dots, n$$

A variação do potencial químico na **Equação (2.4.4)** é válida para qualquer componente e sistema, desde que o processo esteja à temperatura constante. As **Equações (2.4.7), (2.4.8), (2.4.9) e (2.4.10)** descrevem também o critério de equilíbrio para um sistema de  $N$  espécies a  $T$  e  $P$  constantes no equilíbrio líquido-líquido.

Da definição de potencial químico, tem-se (**Equação 2.4.11**):

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad \text{Eq. (2.4.11)}$$

A energia livre de Gibbs parcial molar pode ser escrita de acordo com a **Equação (2.4.12)**:

$$\bar{G}_i = RT \ln \hat{f}_i \quad \text{Eq. (2.4.12)}$$

Portanto para uma solução ideal, torna-se (**Equação 2.4.13**):

$$\bar{G}_i^{-id} = RT \ln x_i f_i \quad \text{Eq. (2.4.13)}$$

Através da diferença entre as **Equações (2.4.11) e (2.4.12)**, obtém-se a **Equação (2.4.14)**:

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^{-id} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} \quad \text{Eq. (2.4.14)}$$

O primeiro membro da **Equação (2.4.14)** é a energia livre de Gibbs parcial molar em excesso, enquanto a razão adimensional  $\hat{f}_i / x_i f_i^0$  presente no segundo membro da mesma equação é definida como o coeficiente de atividade da espécie  $i$  na solução ( $\gamma_i$ ). Assim, o coeficiente de atividade, por definição, é o fator multiplicativo que generaliza a equação de solução ideal para real. Por definição tem-se as **Equações (2.4.15) e (2.4.16)**

$$\hat{f}_i = x_i \gamma_i f_i^0 \quad \text{Eq. (2.4.15)}$$

$$\bar{G}_i^{-E} = RT \ln \gamma_i \quad \text{Eq. (2.4.16)}$$

A partir da introdução do coeficiente de atividade, a **Equação (2.4.16)** juntamente com as restrições  $\sum_i x_i^\alpha = 1$  e  $\sum_i x_i^\beta = 1$  define-se o cálculo de equilíbrio líquido-líquido dado pela **Equação (2.4.17)**:

$$\begin{aligned} (\gamma_i x_i)^\alpha &= (\gamma_i x_i)^\beta && \text{Eq.(2.4.17)} \\ i &= 1,2,3,\dots,N \end{aligned}$$

Segundo SANDLER (1993), a energia livre de Gibbs em excesso é uma função da temperatura, pressão e composição. No entanto, a influência da pressão sobre a energia livre de Gibbs em misturas líquidas pode ser desconsiderada, por ter um efeito relativamente baixo sobre o volume do sistema, exceto na região crítica. Em muitas aplicações, a dependência da composição e da temperatura é de interesse principal. SANDLER (1993) relata que a descrição quantitativa termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido é mais difícil que a descrição similar para o equilíbrio líquido-vapor, porque para este último a pressão de vapor do componente puro tem um papel dominante, ao contrário do equilíbrio líquido-líquido.

Para estimar o coeficiente de atividade no equilíbrio líquido-líquido, é necessário escolher uma expressão analítica termodinamicamente consistente, a qual relaciona o coeficiente de atividade à fração molar.

## **2.5- PROCESSO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO: ÊNFASE NA ESCOLHA DO SOLVENTE.**

O processo de extração líquido-líquido envolve a transferência de massa de componentes entre duas fases líquidas imiscíveis, sendo que a forma mais simples envolve a transferência de um componente (soluto) entre as fases líquidas. A transferência de um componente dissolvido (soluto) entre as fases pode ser favorecida pela adição de agentes que favoreçam a separação de fases e/ou também pela utilização de reações química entre soluto e solvente (PERRY e GREEN, 1984 ).

A solução que contém os componentes a serem separados utilizando o processo de Extração líquido-líquido é chamada de alimentação. O componente líquido em maior quantidade na alimentação é, normalmente, denominado diluente. O componente em menor concentração na solução é, freqüentemente, denominado de soluto. O solvente é o líquido adicionado ao processo com o propósito de extrair o(s) soluto(s) a partir da alimentação, através de sua imiscibilidade ou miscibilidade parcial com o(s) diluente(s) da alimentação

Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico

carregando o soluto. A fase rica no solvente saindo do extrator líquido-líquido é chamado de extrato. A outra fase, rica no diluente da alimentação, é denominada de refinado.

MARKUS e KERLTES (1969) e, mais recentemente, LEYGUE ALBA (1980), relatam que a escolha do solvente extrator para a extração líquido-líquido tem que ser avaliada por uma série de critérios, tais como estabilidade, viscosidade, volatilidade, seletividade, coeficiente de distribuição, miscibilidade em água, constante dielétrica, toxicidade, capacidade corrosiva e custo.

Baseado nos critérios citados anteriormente, a escolha de solventes potenciais para serem utilizados no processo de extração se baseia em propriedades específicas como descrito abaixo (PERRY e GREEN, 1984):

- Seletividade: A separação relativa, seletividade ( $\alpha$ ), de um solvente é a razão das concentrações de dois componentes na fase de extração (extrato) dividida pela razão dos mesmos componentes na fase refinado, quando as duas encontram-se em equilíbrio. O grau de separação de um sistema líquido-líquido é governado pelo desvio de  $\alpha$  a partir da unidade, análoga à volatilidade relativa no processo de destilação.
- Recuperabilidade: O solvente deve, usualmente, ser recuperado a partir da corrente de extrato e, também, a partir da corrente de refinado, se for o caso, num processo de extração. Uma vez que a destilação é o processo, freqüentemente, utilizado para se realizar esta recuperação, a volatilidade relativa do solvente em relação aos componentes não solventes deve ser significativamente maior ou menor do que a unidade. Um calor latente de vaporização baixo é desejado para um solvente volátil.
- Coeficiente de distribuição: O coeficiente de distribuição para o soluto deve, preferencialmente, ser grande de modo que uma baixa vazão solvente/alimentação possa ser utilizada, e um número pequeno de estágios seja suficiente para se obter a separação desejada.
- Solubilidade do solvente: Uma baixa solubilidade do solvente na fase refinado, geralmente, leva a uma volatilidade relativa no dessorvedor ou a uma baixa perda de solvente se o solvente não for recuperado na fase refinado. Uma baixa solubilidade do diluente na fase extrato leva a uma separação relativa alta e, geralmente, a baixos custos de recuperação do solvente.

- Densidade: A diferença de densidade entre as fases líquidas em equilíbrio afeta as taxas de fluxos em contracorrente que podem ser encontradas no equipamento de extração, assim como as taxas de coalescência. A diferença de densidade decresce para zero no “*plait point*”, mas em alguns sistemas, ela torna-se zero em uma concentração de soluto intermediária e pode inverter as fases em altas concentrações.
- Tensão interfacial: Uma alta tensão interfacial promove coalescência rápida e, geralmente, requer alta agitação mecânica para produzir pequenas gotículas. Uma baixa tensão interfacial permite que as gotículas quebrem com baixa intensidade de agitação, mas também leva a baixas taxas de coalescência. A tensão interfacial, usualmente, decresce quando a solubilidade e a concentração do soluto aumentam e cai para zero no *plait point*.
- Toxicidade: Baixa toxicidade do solvente é requerida, devido a fatores tais como: contato do produto com o operador, inalação de vapores do solvente (processo de recuperação), restrições ambientais e, principalmente, quando o soluto a ser extraído será utilizado em indústrias alimentícias.

Como são muitas as exigências, a escolha é feita priorizando uma ou duas propriedades que melhor satisfaçam o interesse.

De acordo com AQUINO (2000), a extração líquido-líquido é um dos processos físicos mais importantes de separação e pré-concentração, sendo realizado através de três operações fundamentais:

1) A fase aquosa e a fase orgânica, sendo imiscíveis, devem ser dispersas em volumes definidos;

2) As fases devem entrar em contato da forma mais eficiente possível, para que possa haver a extração de todo ou da maior parte do componente de interesse;

3) As fases devem ser fisicamente separadas para detecção adequada do componente de interesse.

A fração em peso do soluto na fase extrato ( $x_{23}$ ) dividida pela fração em peso do soluto na fase refinado ( $x_{21}$ ), com ambas correntes saindo do mesmo estágio de equilíbrio, é chamada de coeficiente de distribuição ou coeficiente de partição (K), podendo também ser



Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico

expresso em frações molares ( $k^\circ$ ). Termodinamicamente, o coeficiente de distribuição é obtido em frações molares (PERRY e GREEN, 1984, PINTO, 2003) e pode ser dado pela **Equação (2.5.1) e (2.5.2)**.

$$K = \frac{x_{23}}{x_{21}} \quad \text{Eq. (2.5.1)}$$

$$K = \frac{x_{23}^0}{x_{21}^0} \quad \text{Eq.(2.5.2)}$$

O valor de K é um dos principais parâmetros utilizados para se estabelecer a razão mínima de solvente/alimentação que deve ser manipulada num processo de extração.

A seletividade ( $\alpha^*$ ) do solvente em relação ao soluto e diluente, denominados de componentes b, c respectivamente, pode ser descrita pela razão dos dois coeficientes de distribuição correspondente e é dado pela **Equação (2.5.3)** ( PINTO, 2003)

$$\alpha^*_{b,c} = \frac{K_b}{K_c} = \frac{K_b^0}{K_c^0} \quad \text{Eq.(2.5.3)}$$

A seletividade pode variar com a concentração total ou com a concentração do outro componente. Quando a seletividade é maior que 1, isto significa que a extração é possível. Esta quantidade não é constante em toda a região de duas fases e depende da inclinação das linhas de amarração e da posição da curva binodal (DE FRÉ e VERHOEYE, 1976)

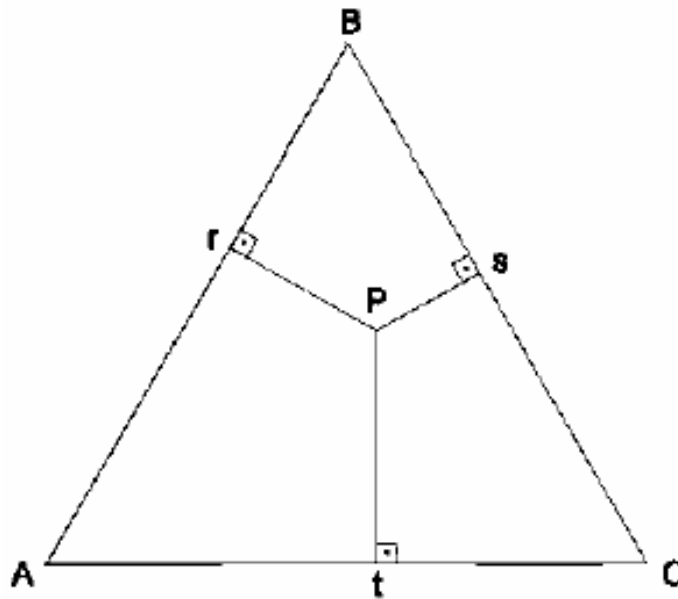
## 2.6- DIAGRAMA TERNÁRIO

Os dados das composições de equilíbrio obtidos através de experimentos em sistemas binários, ternários ou multicomponentes podem ser graficados em forma de diagramas de fases. Quando o sistema é ternário, freqüentemente, os diagramas são representados por triângulos equiláteros.

Na **Figura 2.6.1** os vértices do triângulo representam os componentes puros e os lados exibem as misturas binárias. O ponto P no interior do triângulo fornece as composições de uma mistura ternária, portanto, não necessariamente refere-se a uma fase homogênea, podendo exibir a composição global da mistura de mais de uma fase. Para o equilíbrio líquido-líquido, o interesse é na parte heterogênea da mistura, na qual o sistema homogêneo é instável, ou seja, não é possível a coexistência dos três componentes numa única fase, ocorrendo a separação do sistema em duas fases.

Aplicando a regra das fases de Gibbs,  $F=2-\pi+N$  para um sistema ternário ( $N=3$ ), tem-se que o valor de  $F$  será igual a  $5-\pi$ . Considerando que a temperatura e pressão são fixas,  $F$  terá um valor de  $3-\pi$ . Mas há uma distinção entre os sistemas devido ao número de fases líquidas:

- Uma fase:  $F= 2$ , há uma região homogênea dentro do triângulo equilátero;
- Duas fases:  $F= 1$ , é necessário conhecer a composição de apenas um componente em uma determinada fase para conhecer a composição das fases conjugadas;
- Três fases:  $F= 0$ , a composição de três fases coexistentes é fixa, nenhuma mistura dentro desta região permite outra razão de quantidades nas três fases em equilíbrio.

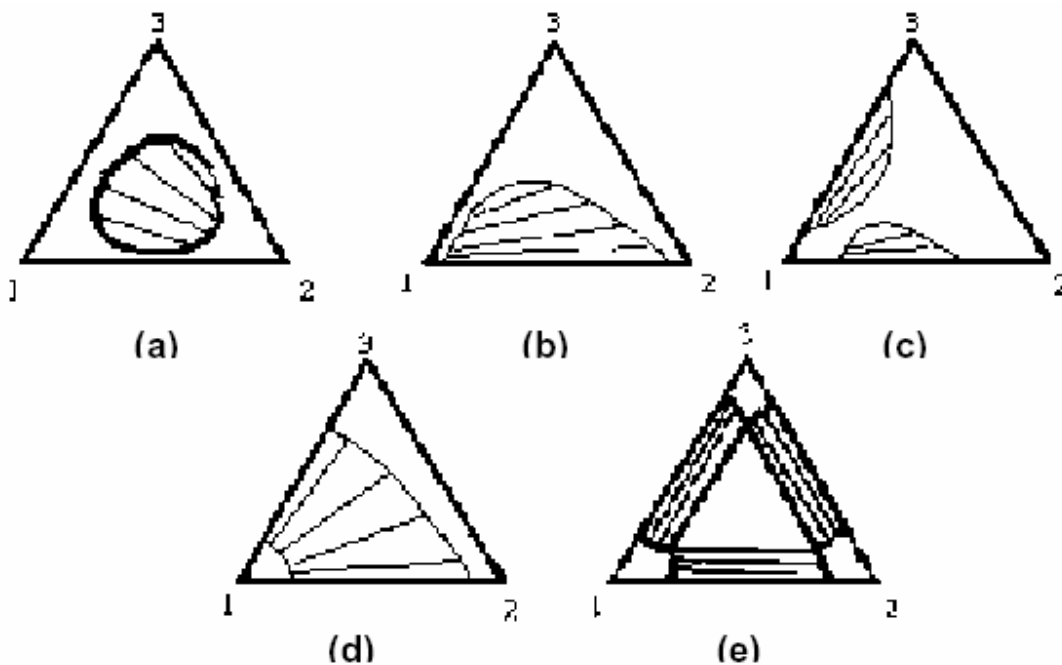


**Figura 2.6.1-** Diagrama ternário.

A curva que expressa as composições termodinamicamente estáveis é denominada curva binodal ou curva de solubilidade, separando a região heterogênea da região homogênea, podendo ser representada a temperatura e pressão constantes. Existem vários tipos de curvas binodais para um sistema ternário, que podem ser classificadas pelo número de pares parcialmente miscíveis.

De acordo com TREYBAL (1951, 1969), há quatro tipos de sistemas, embora existam vários subtipos. Os diagramas correspondentes para os sistemas dos tipos 0, 1, 2 e 3, respectivamente são mostrados na **Figura 2.6.2**

- Tipo 0: nenhum par parcialmente miscível;
- Tipo 1: formação de um par parcialmente miscível;
- Tipo 2: formação de dois pares parcialmente miscíveis;
- Tipo 3: formação de três pares parcialmente miscíveis;



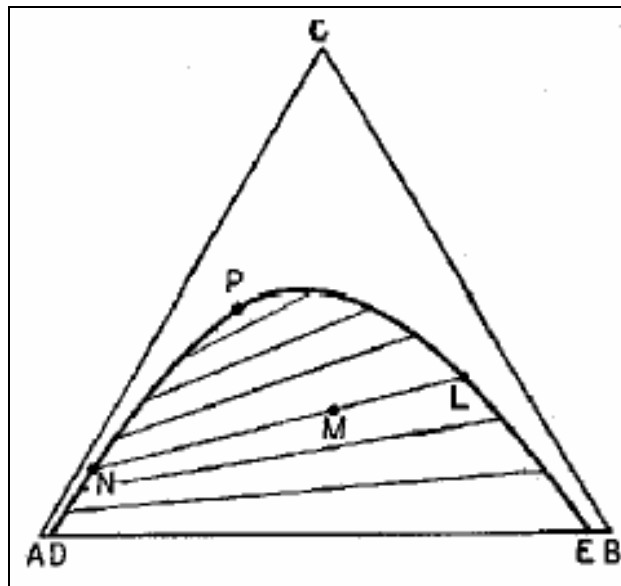
**Figura 2.6.2-** Sistema Ternário (a) Tipo 0, (b) Tipo1, (c) e (d)Tipo2 e (e)Tipo3.

O sistema Tipo 0 possui o diagrama em forma de ilha, já que nenhum par binário é parcialmente miscível. No sistema tipo 1, ocorre a formação de duas fases separadas por uma superfície onde os pontos interfacial das fases são chamadas linha de amarração, podendo ter três pares binários ou não. No sistema Tipo 2, pode-se notar que os pares 1-2 e 1-3 são parcialmente miscíveis, e que o componente 2 dissolve em alguma proporção no componente 3, na temperatura determinada no experimento. No caso do sistema Tipo 3, o triângulo equilátero demonstra que os três pares dos componentes do sistema são parcialmente miscíveis. Quando a temperatura do sistema muda, as curvas binodais se separam, formando uma área.

No sistema Tipo 1, representado de forma mais detalhada na **Figura 2.6.3**, os pares AC e BC são miscíveis em todas as proporções na temperatura determinada, enquanto o par AB é parcialmente miscível; então, os pontos D e E representam a solução saturada no sistema binário. As curvas DP e PE representam duas fases conjugadas  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente.

A curva binodal é representada pela curva DNPLE; dentro da região delimitada há linhas que conectam as composições de equilíbrio de duas fases sendo denominadas linhas de amarração (*tie lines*).

As linhas de amarração representam as composições globais das misturas de duas fases em equilíbrio representadas, por exemplo, pela linha LMN. Elas não são paralelas mudando a inclinação de um modo suave, de acordo com a concentração. O ponto P é definido como o ponto crítico ou "*plait point*", ou seja, onde os dois segmentos da curva binodal se encontram e ambas as concentrações das fases orgânica e aquosa são iguais.



**Figura 2.6.3-** Sistema ternário Tipo 1.

A variação da temperatura no sistema ternário faz com que a região heterogênea aumente ou diminua e, dependendo, do sistema pode haver até uma mudança de um tipo para outro.

Gomis-Yagües et al. (1998) observaram, através do sistema ternário 1-butanol + 1 propanol + água, que a região heterogênea do diagrama diminuiu aproximadamente 50 % de tamanho na faixa de temperatura de 25 a 95°C.

## **CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS**

### 3- MATERIAIS E MÉTODOS.

#### 3.1- REAGENTES.

A água utilizada durante os experimentos foi destilada e ultrapurificada pelo equipamento Milli-Q. Os demais reagentes são apresentados na **Tabela 3.1.1** com algumas características físico-químicas e foram usados sem nenhuma purificação adicional.

**Tabela 3.1.1-** Reagentes usados durante os experimentos e suas respectivas características físico-químicas.

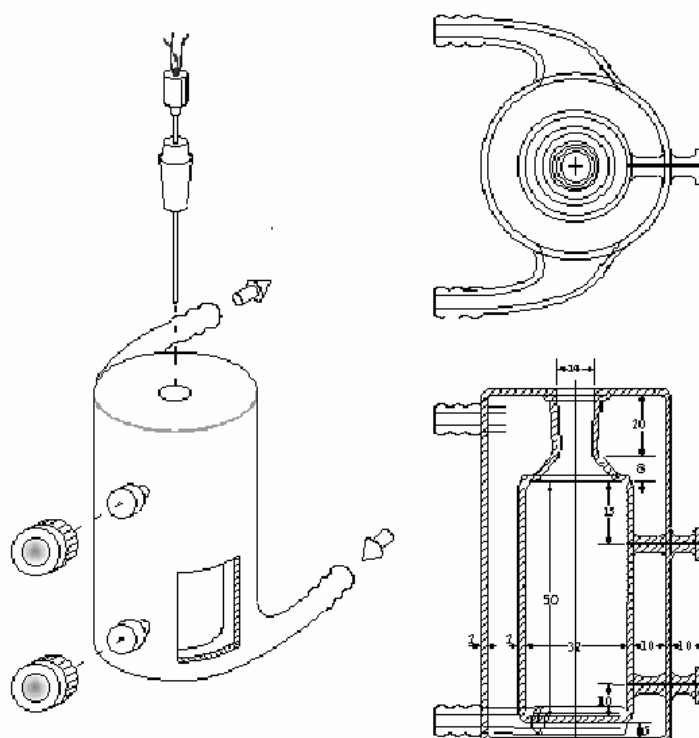
Compostos químicos	Fabricante	Massa molar g/mol	Densidade g/cm <sup>3</sup>	Pureza %
Diisopropil éter	Merck	102,18	0,720	>99,00
Isopropil acetato	Merck	102,13	0,870	>99,00
4-metil-2-pentanona	Merck	100,16	0,830	>99,00
2-etil-1-hexanol	Merck	130,23	0,80	>99,00
Cloreto de Cálcio (dihidratado)	Merck	147,02	-	Pa
Cloreto de magnésio anidro	Merck	95,30	-	Pa
Nitrato de prata	Merck	169,89	-	Pa
Metanol anidro	Merck	32,04	0,791	>99,00
Metanol HPLC	Merck	32,04	0,791	Grau HPLC
Acetonitrila	Tedia	41,05	0,787	>99,00
Reagente de K.F(5mg/mL)	Merck	-	-	>99,00
Ácido fosfórico	Merck	98	1,71	85
Ácido acrílico	Merck	72,06	1,05	>99,00

### 3.2- MATERIAIS.

Os materiais utilizados para a determinação experimental do equilíbrio líquido-líquido foram, basicamente,: célula de equilíbrio, seringas, septos, mangueiras, termômetros, garras, béqueres, pipetas volumétricas, balões volumétricos, provetas entre outros.

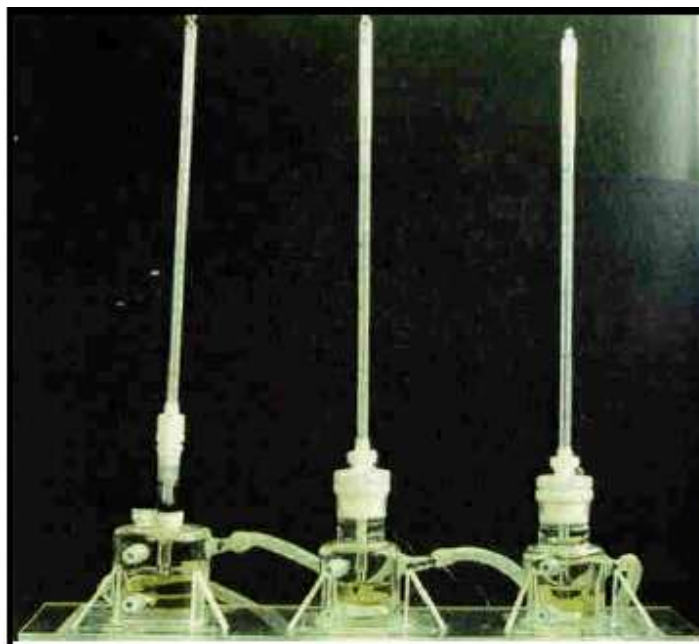
#### 3.2.1 CÉLULA DE EQUILÍBRIO.

A célula de equilíbrio líquido-líquido utilizada neste projeto foi projetada e desenvolvida por STRAGEVITCH (1997) e descrita também por LINTOMEN (1999); o desenho esquemático e uma foto do sistema encontram-se nas **Figuras 3.2.1.1 e 3.2.1.2**, respectivamente.



**Figuras 3.2.1.1-** Célula de equilíbrio: vista lateral, vista superior e corte longitudinal da célula, dimensões em mm.





**Figura 3.2.1.2-** Células de equilíbrio do Laboratório de Desenvolvimentos de Processos de Separação LDPS.

Nesta célula, o volume interno proporcionado para a realização dos experimentos de equilíbrio líquido-líquido ficou em torno de 40 a 45 ml. A célula contém coletores laterais, cuja função é a coleta das fases aquosas e orgânicas através de seringas de vidro, com capacidade de 10 mL marca Arti Glass, sem abrir a célula para não perturbar o equilíbrio. Nestes coletores são colocados septos de borracha, que possibilitam a entrada da seringa, e não deixam os líquidos saírem de dentro da célula. Esta célula foi construída em vidro Pyrex®, de forma a permitir a visualização das duas fases imiscíveis. A temperatura é mantida constante através da água proveniente de um banho termostático da marca Quimis e Tecnal TE-184 com precisão de  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ , Essa temperatura era verificada através de termômetros com precisão de  $0,01^{\circ}\text{C}$  acoplados na tampa construída de teflon. A agitação foi promovida por um agitador magnético da marca Fisatron e durou 2h. O tempo de equilíbrio foi definido através de experimentos e ficou em média de 12h para cada experimento.

### **3.3- EQUIPAMENTOS.**

Os equipamentos utilizados para a realização de todo o procedimento experimental desde a pesagem das amostras até as análises das fases orgânicas e aquosas foram:

- Balança analítica;
- Agitador magnético;
- Banho termostático;
- Titulador potenciométrico de Karl Fischer;
- Cromatográfico líquido;

#### **3.3.1- BALANÇA ANALÍTICA, AGITADOR MAGNÉTICO E BANHO TERMOSTÁTICO.**

As quantidades de amostras requeridas pelo sistema foram preparadas pelo método gravimétrico através da balança analítica Geraha AG200, com precisão de +/- 0,0001 g. O agitador magnético (Fisatron com controle de velocidade manual, motor de indução, plataforma de alumínio fundido) tem a função de promover o contato entre as fases na célula de equilíbrio, ou seja, a homogeneização da mistura. Os banhos termostáticos (Quimis e Tecnal TE-184) foram utilizados com o objetivo de manter a temperatura do sistema constante, utilizando a água como um fluido passando pela camisa da célula, tanto em agitação quanto em repouso; os banhos possuem uma precisão de +/- 0,1 °C. A capacidade dos banhos é de 10 litros cada um.

#### **3.3.2- TITULADOR POTENCIOMÉTRICO DE KARL FISCHER.**

O titulador potenciométrico Karl Fischer foi utilizado para a realização das análises de água das fases orgânica e aquosa. O equipamento usado durante os

### Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico

experimentos é da marca Metler Toledo DL31. A **Figura 3.3.2.1** ilustra o equipamento usado.



**Figura 3.3.2.1:** Karl Fischer usado na determinação das quantidade de água.

### **3.3.3- CROMATOGRÁFO LÍQUIDO DE ALTA EFICIÊNCIA.**

Para as análises do analito (ácido acrílico), presente tanto na fase orgânica como na fase aquosa, foi utilizado um cromatografo da marca Waters Delta 600 conectado a um detector ultravioleta da marca Waters 2487 Dual & Absorbance Detector. A coluna utilizada durante as análises foi uma Nova-pak C-18 com as seguintes especificações: 3,9 x 150mm x 4 $\mu$ m, Part. No. Wat 086344.

Toda a aquisição e tratamento de dados foram feitos em interface com o software Millennium versão 3.20 (Waters). A **Figura 3.3.3.1** ilustra o equipamento usado.

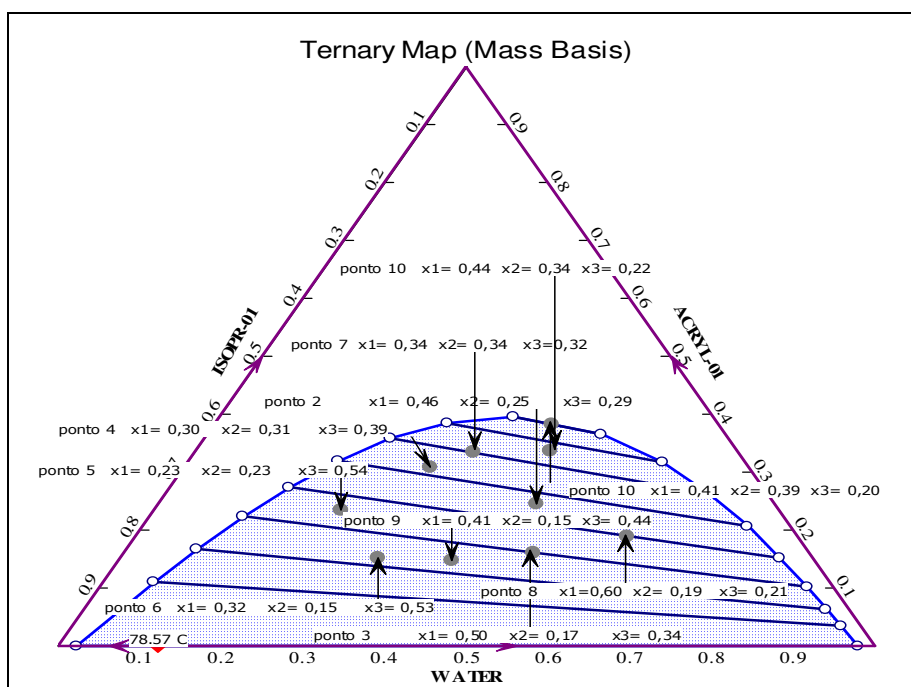


**Figura 3.3.3.1:** Cromatógrafo usado durante as análises do ácido acrílico das fases orgânica e aquosa.

## **CAPÍTULO 4: METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

#### 4- METODOLOGIA EXPERIMENTAL.

Para iniciar os experimentos envolvendo os sistemas formados pelo ácido acrílico e solventes, as curvas binodais foram simuladas utilizando o simulador Aspen Plus 2004. A escolha dos pontos experimentais foi realizada nas curvas simuladas e este procedimento permitiu que não houvesse um consumo excessivo de reagentes até que se encontrasse a região de formação de duas fases; com isso economizou-se uma parcela significativa no gasto de reagentes e de tempo na realização desses experimentos. Um exemplo dessa curva de extração gerada pelo Aspen Plus é mostrada na **Figura 4.1**.



**Figura 4.1-** Gráfico simulado pelo Aspen Plus para a retirada dos dados experimentais. Valores retirados a partir do banco de dados do Aspen Plus usando o modelo termodinâmico NRTL.

Após esta etapa, para uma maior precisão de preparo das células de equilíbrio, as quantidades dos compostos foram pesadas (método gravimétrico), por este método ser mais preciso do que o método volumétrico. Todos os componentes foram pesados diretamente na

célula para evitar perda de massa no sistema. Quando este procedimento foi concluído, a célula foi imediatamente fechada com a tampa e conectada no banho termostático, mantendo a temperatura constante de 25°C.

Com o objetivo de promover o contato entre as fases, a mistura de cada célula foi agitada vigorosamente com o agitador magnético por um tempo de 2 horas, tempo suficiente para completa homogeneização dos componentes e transferência de massa entre as fases. O tempo de decantação necessário para a separação das fases e o estabelecimento do equilíbrio foi de no mínimo 12 horas. Atingido o equilíbrio, com as duas fases límpidas e transparentes e com a interface bem definida, foram retirados de 8-10 mL de amostra de cada fase utilizando-se seringas de vidro pirex de 10 mL. Depois de coletadas, as amostras das fases aquosa e orgânica foram acondicionadas em frascos âmbar vedados por uma tampa de pressão e uma de rosca. As amostras da fase superior foram retiradas primeiro em relação às amostras da fase inferior, facilitando assim a coleta das mesmas.

Por fim, as amostras foram analisadas de acordo com as técnicas analíticas descritas nos itens **4.1, 4.2 e 4.3**.

#### **4.1- ANÁLISE DO ÁCIDO ACRÍLICO.**

A metodologia usada para a análise do ácido acrílico via HPLC foi adaptada do método descrito pela OSHA (U.S. Department of Labor Occupational Safety & Health Administration). Inicialmente, foi feito um estudo espectrofotométrico, na região do ultravioleta, para definir o melhor comprimento de onda a ser utilizado (comprimento de onda de máxima absorção do ácido acrílico, e portanto melhor sensibilidade), sendo determinado que o melhor comprimento de onda para este analito é 210nm. Após isso, foram feitas algumas fases móveis (acetonitrila/ solução de ácido fosfórico pH=3, aproximadamente) em proporções diferentes para verificar como se comportaria a resolução entre picos cromatográficos interferentes e o pico do ácido acrílico.

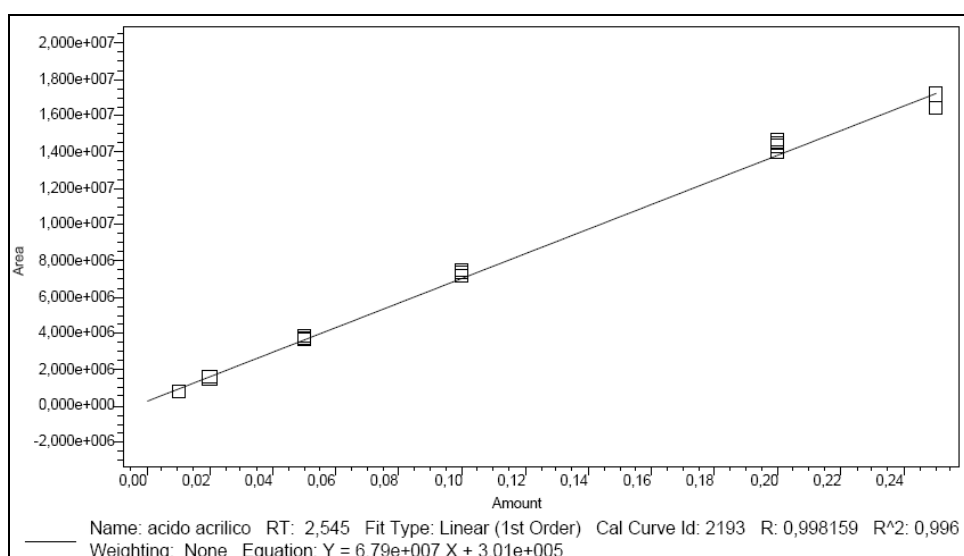
Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico

Para a construção da curva de calibração foi feita uma solução estoque diluída em metanol e a seguir, diluições de pequenas alíquotas desta solução em água ultrapurificada (grau HPLC). Com isso, concentrações conhecidas do analito foram preparadas para serem analisadas e, conseqüentemente, foi elaborada a montagem da curva de calibração. A seguir a **Tabela 4.1.1** mostra a faixa de concentração usada na construção da curva de calibração.

**Tabela 4.1.1-** Faixa de concentração da curva calibração.

	Padrão	Padrão	Padrão	Padrão	Padrão	Padrão
Concentração mg/mL	0,0100	0,0200	0,0500	0,1000	0,2000	0,2500

Geralmente, trabalha-se na região de linearidade das curvas analíticas, por estarem menos sujeitos a erros do que as regiões não-lineares. Com isso, determina-se a equação da curva de calibração através de uma regressão linear, de modo que as concentrações desconhecidas possam ser calculadas diretamente no intervalo definido pela reta. A curva de calibração e sua respectiva equação estão representadas na **Figura 4.1.1**. Na **Figura 4.1.1**, também é possível observar a equação da reta e o coeficiente de correlação obtido para uma curva típica do ácido acrílico, lembrando que as curvas foram consideradas válidas desde que o coeficiente de correlação obtido fosse maior ou igual a 0,99.



**Figura 4.1.1** – Curva de calibração para análise do ácido acrílico.

As curvas analíticas foram refeitas periodicamente e, também, foram testadas diariamente e previamente à injeção das amostras. Para isto, alíquotas da solução padrão ( $C=0,2000\text{mg mL}^{-1}$  ou  $C= 0,1000\text{mg mL}^{-1}$ ) foram injetadas como amostra e quantificadas para verificar se a curva estava respondendo de forma adequada, ou seja, para determinar se a quantificação estava permitindo a obtenção de um pequeno desvio entre a concentração teórica e a concentração observada. Caso isso não fosse verificado outra curva de calibração deveria ser construída.

Após o desenvolvimento do método, avaliação do mesmo, determinação de precisão, exatidão e curva de calibração, realizou-se a injeção e a análise dos pontos experimentais para fazer a quantificação do analito. Verificou-se que as linhas base dos cromatogramas se comportaram de maneira estável e o pico gerado pelo ácido acrílico se encontrava bem definido. A **Figura 4.1.2** apresenta um modelo de relatório gerado pelo software Millenium 3.20 mostrando as condições nas quais as injeções foram realizadas e o seu respectivo cromatograma. Cada amostra foi analisada no mínimo 3 vezes e as médias das determinações foram utilizadas nos cálculos posteriores.





## Relatório da Amostra

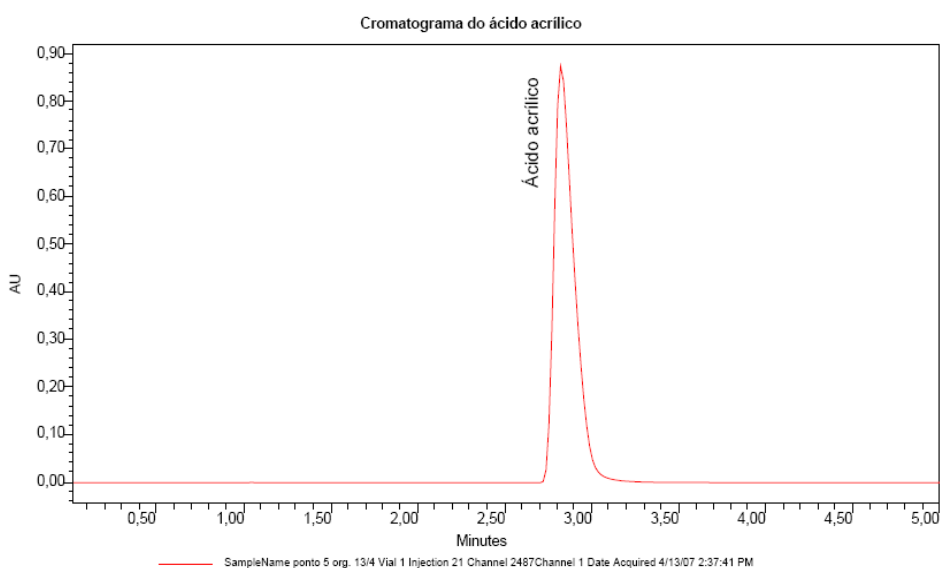
Reported by User: System

Project Name: acidoacrilico\_alex

# of Results: 1

### Informações da amostra

Sample Name:	ponto 5 org. 13/4	Acquired By:	System
Sample Type:	Unknown	Date Acquired:	4/13/07 2:37:41 PM
Vial:	1	Acq. Method Set:	ensaios 97_3 fase unica
Injection #:	21	Date Processed:	4/19/07 2:45:35 PM
Injection Volume:	20,00 ul	Processing Method:	acido acrilico 6
Run Time:	5,0 Minutes	Channel Name:	2487Channel 1
Sample Set Name:		Proc. Chnl. Descr.:	210



	nome da amostra	nome do pico	RT	Area	altura	fração mássica
1	ponto 5 org. 13/4	ácido acrílico	2,823	7061949	878909	0,2856

**Figura 4.1.2** - Relatório gerado pelo software Millenium 3.20.

Com isso, a metodologia para análise do ácido acrílico foi desenvolvida e as análises dos pontos experimentais foram executadas com sucesso.

#### **4.2- ANÁLISE DE ÁGUA E SOLVENTE.**

O conteúdo de água das fases orgânica e aquosa foi analisado pela titulação potenciométrica de Karl Fischer, onde se pesou uma quantidade de massa da amostra original coletada inicialmente da célula de equilíbrio. Mas antes de efetuar as análises, necessitou-se realizar uma calibração do equipamento. Essa calibração foi realizada com água deionizada e passou a fazer parte dos cálculos no fator de correção da solução de Karl Fisher.

As amostras foram analisadas no mínimo três vezes e a média das determinações foram utilizadas nos cálculos posteriores.

Existem alguns questionamentos sobre a eficácia da determinação de água pelo método de Karl Fischer para amostras com uma percentagem alta de água. No entanto, testes com água pura foram realizados e foi encontrada uma percentagem de água de 99,83%, mostrando, assim, que o aparelho disponível tem a capacidade de realizar este tipo de análise. Outra comprovação disso pode ser vista nos trabalhos de WANG (2007) e COLOMBO (1999) que usou essa técnica com sucesso em misturas aquosas contendo altas percentagens de água.

O terceiro componente, solvente, foi obtido por diferença da resposta de cada fase da porcentagem de ácido acrílico e água. Vale ressaltar que o erro é acumulativo. Desse modo, é necessário tomar cuidado com os procedimentos de pesagem, análise e cálculos para que não ocorra um erro elevado na determinação do mesmo.

#### **4.3- ANÁLISE DOS CLORETOS**

As análises dos sais presentes nas fases aquosa e orgânica foram realizadas através da prática de volumetria de precipitação, também chamada de argentometria quando se usa como agente titulante uma solução de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ). Foram retiradas alíquotas das fases orgânicas e aquosas em quantidades diferentes, pois a tendência do sal é de estar quase que na sua totalidade na fase aquosa, consumindo uma quantidade maior de solução

Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico

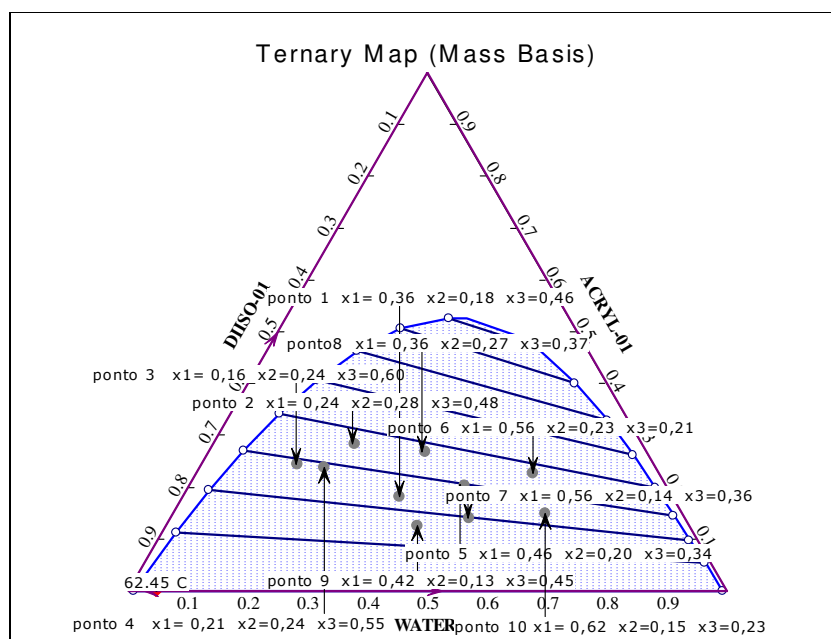
titulante. Por esse fato, concentrações diferentes de nitrato de prata foram feitas. Para a titulação da fase aquosa, usou-se uma solução de nitrato de prata 0,100 mol/L e para a titulação da fase orgânica uma solução dez vezes mais diluída, ou seja, concentração de 0,010 mol/L. Também foram feitas contra provas dos resultados obtidos pela volumetria através da secagem de pequenas quantidades das fases em estufas, obtendo valores muito próximos uns dos outros. Esse procedimento comprova a eficácia das análises dos cloretos por volumetria de precipitação.

## **CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES**

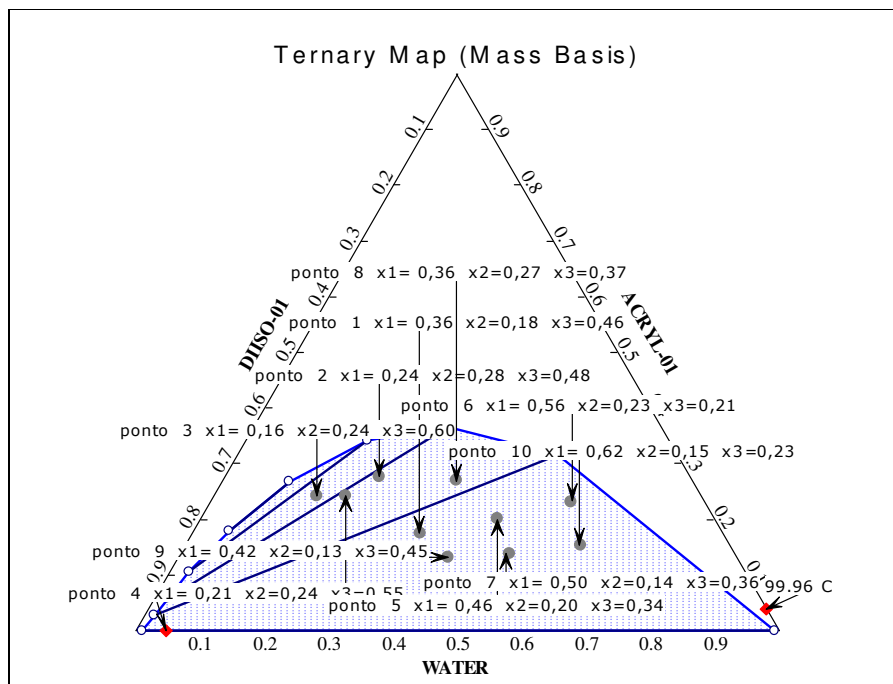
## 5- RESULTADOS DOS SISTEMAS TERNÁRIOS

Para a realização dos experimentos, inicialmente, foi realizado um estudo no software Aspen Plus com o intuito de verificar a região de formação de duas fases, ou seja, a curva de extração gerada através do banco de dados do próprio simulador. Com isso, foi possível obter uma idéia de como se comportaria a curva ternária do sistema para que fosse feita a aquisição dos pontos de mistura e assim a realização experimental dos mesmos. Esse procedimento permitiu uma otimização do tempo e no gasto dos reagentes, tendo em vista essa limitação laboratorial dos componentes.

Foram escolhidos os modelos termodinâmicos UNIQUAC e NRTL para o cálculo dos coeficientes de atividade para a construção das curvas. Os pontos de mistura foram escolhidos aleatoriamente em diferentes lugares dentro da curva de extração, conforme os exemplos apresentados nas **Figuras 5.1 e 5.2**.



**Figura 5.1:** Curva ternária com os pontos de misturas gerada pelo simulador Aspen Plus usando o modelo termodinâmico UNIQUAC e os parâmetros do banco de dados do simulador.



**Figura 5.2:** Curva ternária com os pontos de mistura gerada pelo simulador Aspen Plus usando o modelo termodinâmico NRTL.

Após essa etapa, deu-se início aos experimentos propriamente ditos no laboratório conforme descrito no item 5.1.

### 5.1- DADOS EXPERIMENTAIS.

Para a realização dos experimentos, alguns cuidados foram tomados para que os resultados posteriores fossem obtidos da forma mais precisa, ou seja, com menor erro experimental possível. Numa primeira etapa, as quantidades dos componentes do sistema em questão foram pesadas analiticamente dentro das células, conforme os pontos de mistura obtidos no item 5. Cabe salientar que os pontos de mistura obtidos via simulador

*Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico*

não necessariamente são os mesmos realizados na prática, pois variações podem acontecer durante os experimentos.

As **Tabelas 5.1.1 a 5.1.4** apresentam as frações mássicas dos pontos de mistura usados experimentalmente para os diferentes solventes utilizados para o sistema ternário.

**Tabela 5.1.1:** Pontos de mistura utilizados nos experimentos do sistema: (W1) água + (W2) ácido acrílico + (W3) diisopropil éter.

Pontos de mistura		
W1	W2	W3
0,2403	0,2804	0,4793
0,4610	0,2014	0,3405
0,5600	0,2300	0,2100
0,5000	0,1405	0,3592
0,3603	0,2700	0,3700
0,4198	0,1309	0,4493
0,6199	0,1501	0,2300
0,3400	0,4006	0,2594
0,2590	0,3700	0,3700

**Tabela 5.1.2:** Pontos de mistura utilizados nos experimentos do sistema: (W1) água + (W2) ácido acrílico + (W3) isopropil acetato.

Pontos de mistura		
W1	W2	W3
0,4255	0,3367	0,2378
0,4595	0,2513	0,2892
0,4963	0,1877	0,3160
0,2976	0,3082	0,3942
0,2298	0,2304	0,5398
0,3193	0,1501	0,5306
0,3400	0,3405	0,3200
0,6007	0,1900	0,2100
0,4100	0,1513	0,4410

**Tabela 5.1.3:** Pontos de mistura utilizados nos experimentos do sistema: (W1) água + (W2) ácido acrílico + (W3) 4-metil-2-pentanona.

Pontos de mistura		
W1	W2	W3
0,2306	0,3203	0,4491
0,4899	0,2297	0,2804
0,2871	0,1978	0,5151
0,3901	0,3299	0,2800
0,3865	0,2176	0,3959
0,5740	0,2378	0,1882
0,2105	0,2610	0,5285
0,4005	0,3105	0,2890
0,4013	0,3607	0,2380
0,2498	0,0510	0,6992

**Tabela 5.1.4:** Pontos de mistura utilizados nos experimentos do sistema: (W1) água + (W2) ácido acrílico + (W3) 2-etil-1-hexanol.

Pontos de mistura		
W1	W2	W3
0,4599	0,0797	0,4604
0,5902	0,1106	0,2992
0,7522	0,1614	0,0864
0,6662	0,1395	0,1943
0,3910	0,2294	0,3796
0,5478	0,2645	0,1877
0,5317	0,3105	0,1578
0,2500	0,4200	0,3300
0,5400	0,2500	0,2100
0,3798	0,4680	0,1709



### Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico

As interfaces do sistema apresentaram uma boa nitidez e uma boa equivalência relacionada à disposição das mesmas na célula, ou seja, cada fase (aquosa e orgânica) apresentou um volume tal que a interface ficou localizada no meio da célula, facilitando, assim, as etapas posteriores.

Dando prosseguimento ao experimento para a obtenção dos resultados, se dá a etapa de agitação e o controle de temperatura do sistema através de uma jaqueta de refrigeração contida na célula. O tempo de agitação foi determinado conforme estudos feitos na literatura (ASHOUR, 2006a e 2006b; GOVINDARAJAN, 1997; FERREIRA, 1996) e sendo escolhido o tempo de duas horas, tempo suficiente para promover o contato entre as fases e dar início à transferência de massa das mesmas. A temperatura de 25°C foi mantida constante com uma variação de 0,1°C conforme verificado na prática.

Cumprindo mais essa etapa, chega-se à etapa de equilíbrio termodinâmico, na qual é necessário um tempo de repouso do sistema para que a transferência de massa iniciada durante a agitação chegue ao seu estágio final, isto é, atingira a condição de isofugacidade das fases aquosas e orgânicas. Esse tempo de equilíbrio foi determinado na prática através de experimentos considerando vários tempos de repouso (12h, 15h e 18h). Constatou-se através das análises da fase aquosa e orgânica que não houve mudança das frações mássicas durante a realização dos mesmos, fixando-se assim o tempo de equilíbrio para os experimentos em 12h.

Finalmente, tem-se a etapa da retiradas das amostras para as respectivas análises das fases aquosa e orgânica, obtendo-se, assim, os resultados para a discussão dos mesmos em forma de gráficos e tabelas. Nas **Tabelas 5.1.5 a 5.1.8**, são reportados os resultados das fases orgânica e aquosa dos sistemas: (W1) água + (W2) ácido acrílico + (W3) solvente, conforme análises quantitativas descritas no **Capítulo 3**.

**Tabela 5.1.5:** Resultados das fases orgânica e aquosa do sistema: (W1) água + (W2) ácido acrílico + (W3) diisopropil éter.

Fase Aquosa			Fase Orgânica		
W1	W2	W3	W1	W2	W3
0,8165	0,1495	0,0340	0,0733	0,3206	0,6061
0,8686	0,1156	0,0158	0,0513	0,2310	0,7177
0,8083	0,1710	0,0207	0,0820	0,3447	0,5733
0,8895	0,0901	0,0204	0,0426	0,1876	0,7698
0,8205	0,1516	0,0279	0,0726	0,3064	0,6210
0,8941	0,0797	0,0262	0,0352	0,1602	0,8046
0,8827	0,1015	0,0158	0,0327	0,1545	0,8128
0,7300	0,2351	0,0349	0,2358	0,4580	0,3062
0,7132	0,2512	0,0356	0,1362	0,3964	0,4674

**Tabela 5.1.6:** Resultados das fases orgânica e aquosa do sistema: (W1) água + (W2) ácido acrílico + (W3) isopropil acetato.

Fase Aquosa			Fase Orgânica		
W1	W2	W3	W1	W2	W3
0,7448	0,2022	0,0530	0,2185	0,3679	0,4136
0,7981	0,1408	0,0611	0,1659	0,3388	0,4953
0,8563	0,1072	0,0365	0,1142	0,2639	0,6219
0,8146	0,1369	0,0485	0,1514	0,3120	0,5366
0,8561	0,0936	0,0503	0,1112	0,2418	0,6470
0,8886	0,0733	0,0381	0,0785	0,1778	0,7437
0,7690	0,1791	0,0519	0,1971	0,3533	0,4496
0,8230	0,1276	0,0494	0,1359	0,2851	0,5790
0,8956	0,0733	0,0311	0,0848	0,2022	0,7130
0,7468	0,1299	0,1233	0,1431	0,3089	0,5480

*Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico*

**Tabela 5.1.7:** Resultados das fases orgânica e aquosa do sistema: (W1) água + (W2) ácido acrílico + (W3) 4-metil-2-pentanona.

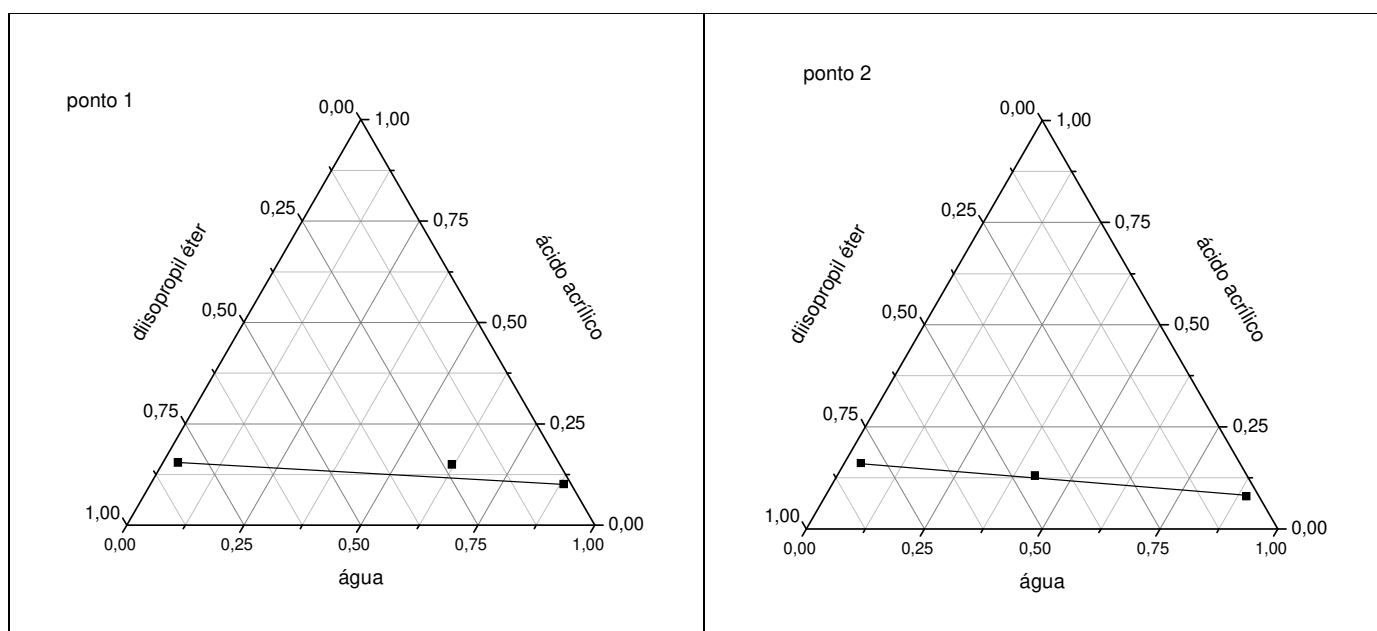
Fase Aquosa			Fase orgânica		
W1	W2	W3	W1	W2	W3
0,8289	0,1334	0,0377	0,1487	0,3351	0,5162
0,8450	0,1245	0,0305	0,1370	0,3156	0,5474
0,9014	0,0807	0,0179	0,0931	0,2172	0,6897
0,7544	0,2005	0,0451	0,2065	0,3932	0,4003
0,8700	0,1036	0,0264	0,1147	0,2901	0,5952
0,8000	0,1606	0,0394	0,1674	0,3694	0,4632
0,8719	0,1002	0,0279	0,1151	0,2958	0,5891
0,7950	0,1705	0,0345	0,1575	0,3706	0,4719
0,7159	0,2357	0,0484	0,2218	0,4318	0,3464
0,9700	0,0074	0,0226	0,0340	0,0572	0,9088

**Tabela 5.1.8:** Resultados das fases orgânica e aquosa do sistema: (W1) água + (W2) ácido acrílico + (W3) 2-etil-1-hexanol.

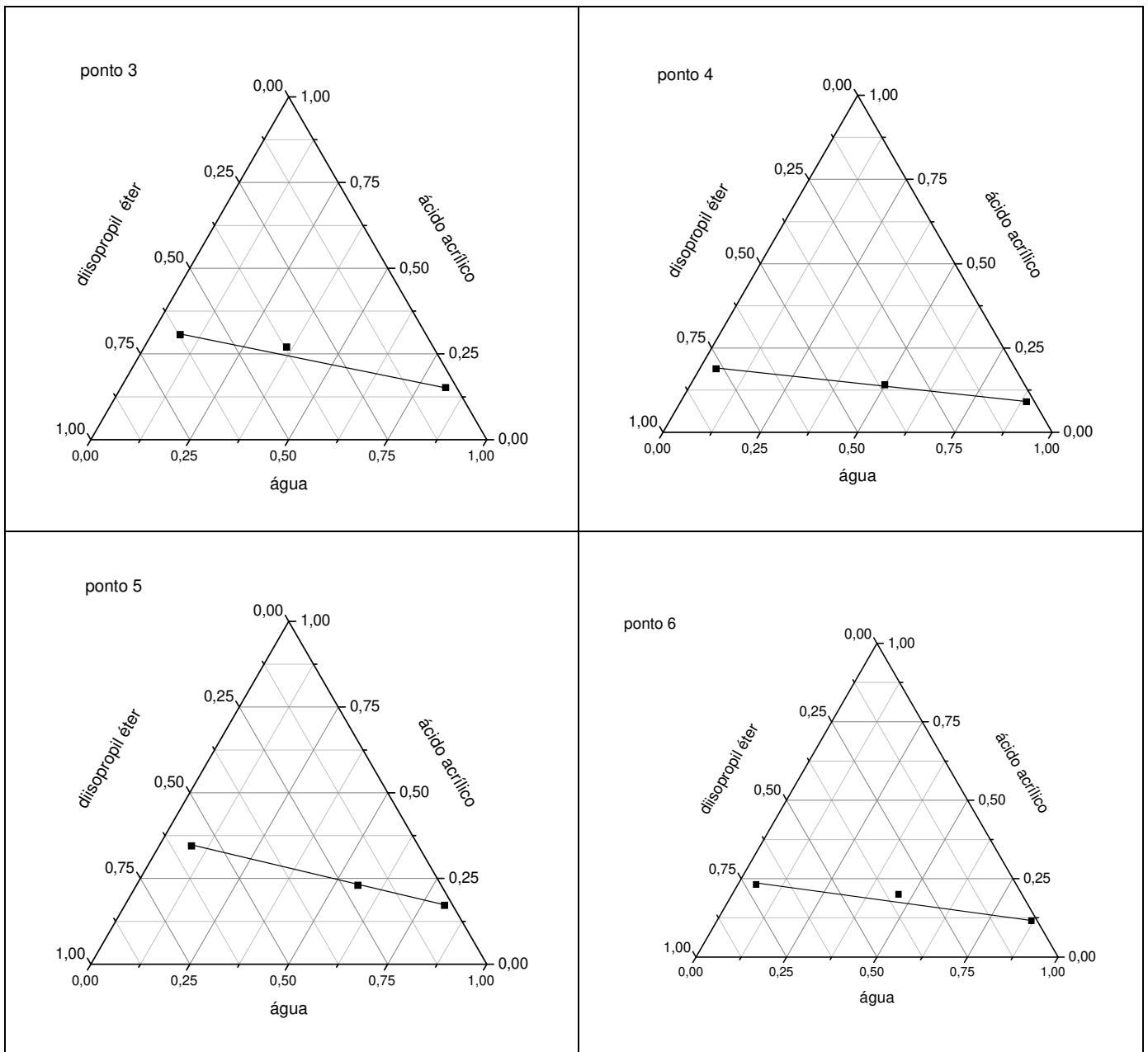
Fase aquosa			Fase orgânica		
W1	W2	W3	W1	W2	W3
0,9543	0,0399	0,0058	0,0342	0,1159	0,8499
0,9200	0,0733	0,0067	0,0417	0,1748	0,7835
0,8404	0,1564	0,0032	0,0546	0,2695	0,6759
0,8700	0,1223	0,0077	0,0505	0,2332	0,7163
0,8250	0,1745	0,0005	0,0632	0,3057	0,6311
0,7400	0,2531	0,0069	0,0772	0,3554	0,5674
0,6920	0,2969	0,0111	0,0978	0,4102	0,4920
0,6180	0,3701	0,0119	0,1186	0,4534	0,4280
0,7600	0,2333	0,0067	0,0760	0,3623	0,5617
0,5200	0,4618	0,0182	0,1913	0,5239	0,2848

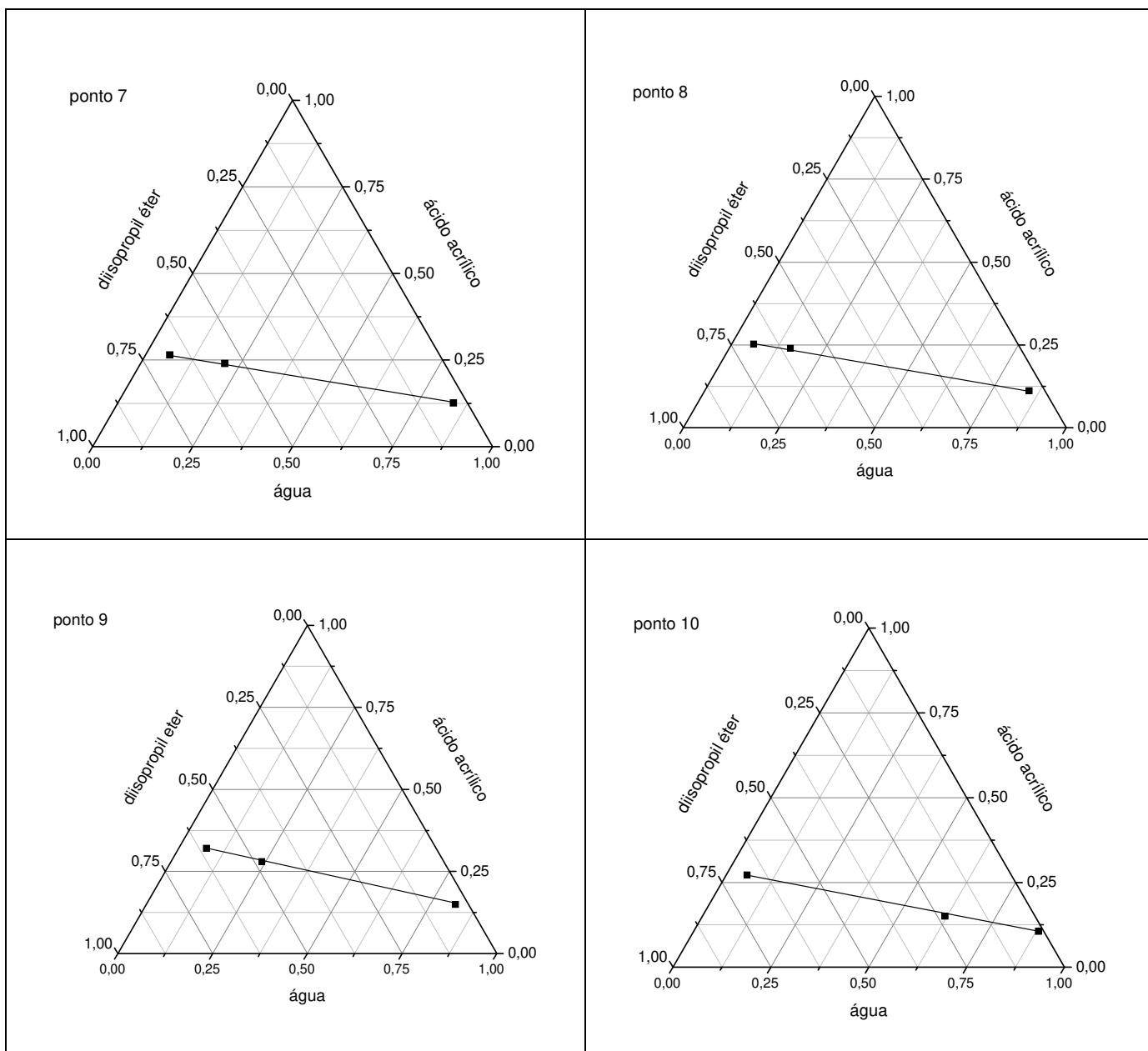
Durante a análise do ácido acrílico das fases aquosa e orgânica, obteve-se uma boa repetibilidade dos resultados, sendo que as análises foram feitas em triplicata, apresentando um desvio padrão menor que 0,01. Para as análises da água em ambas as fases, verificou-se que o equipamento se comportou de maneira satisfatória, obtendo também bons resultados, com desvios padrões menores que 5%.

Após um tratamento de dados desses resultados através do software matemático Origin e do simulador Aspen Plus, foi possível fazer um estudo mais aprofundado das características do sistema em questão. Com esses resultados tratados foram construídos os gráficos representando as chamadas *tie lines* ou também conhecidas como linhas de amarração. A seguir, serão expostos pelas **Figuras 5.1.1 a 5.1.4** essas *ties lines* representando os pontos experimentais e seus respectivos sistemas.



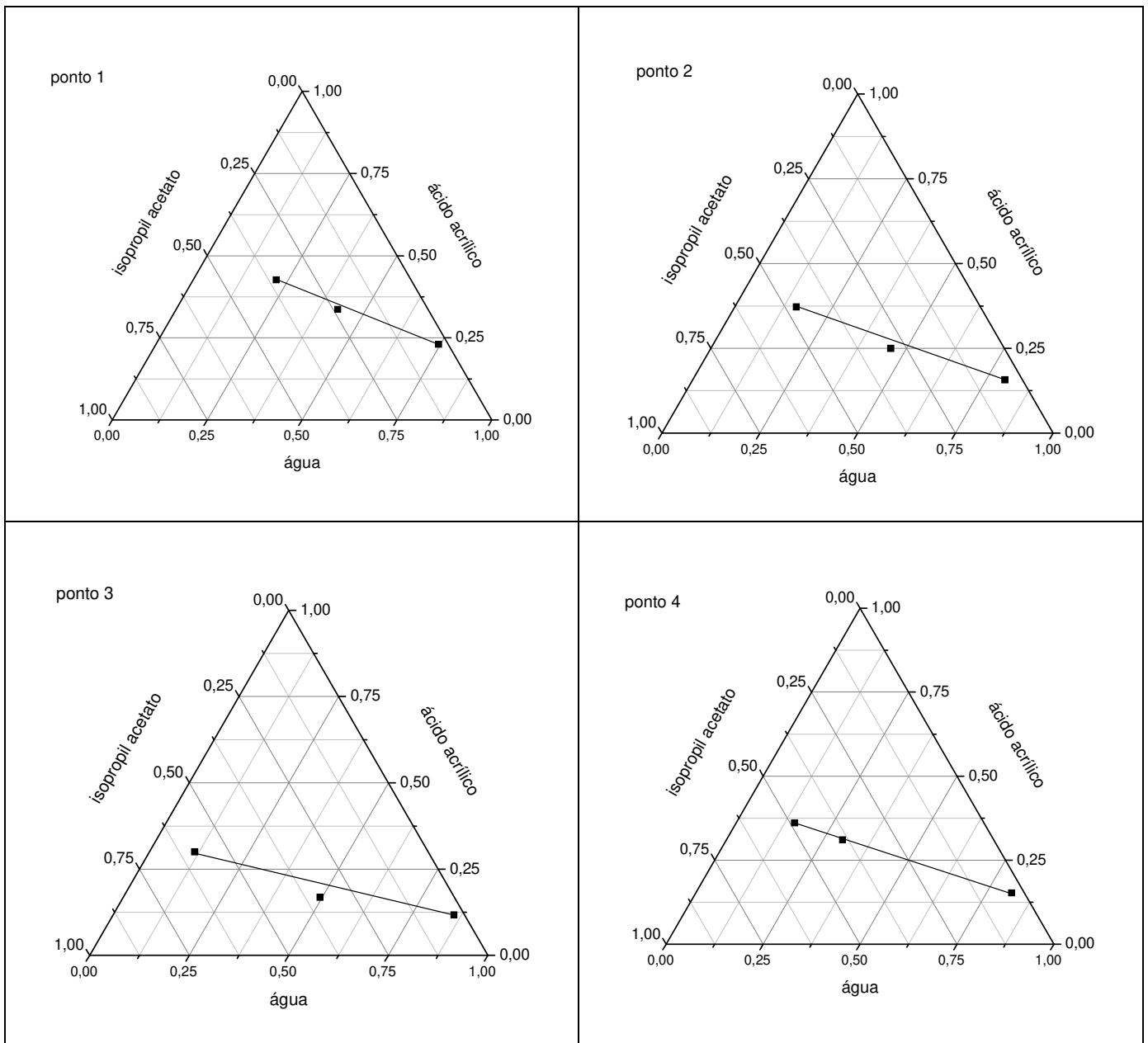
*Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico*

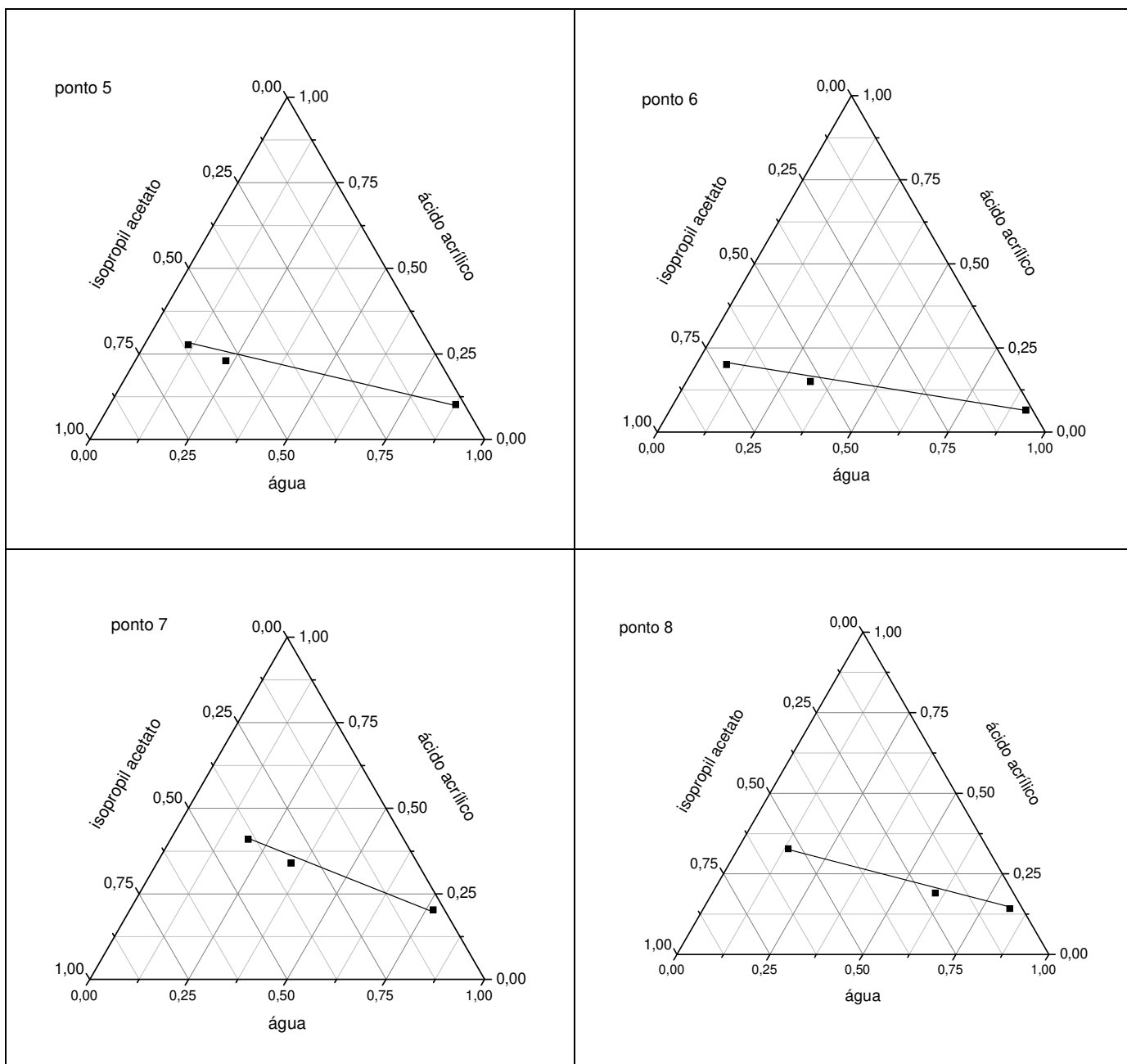




**Figura 5.1.1:** Gráficos representando a construção das *tie lines* para o sistema água + ácido acrílico + Diisopropil éter.

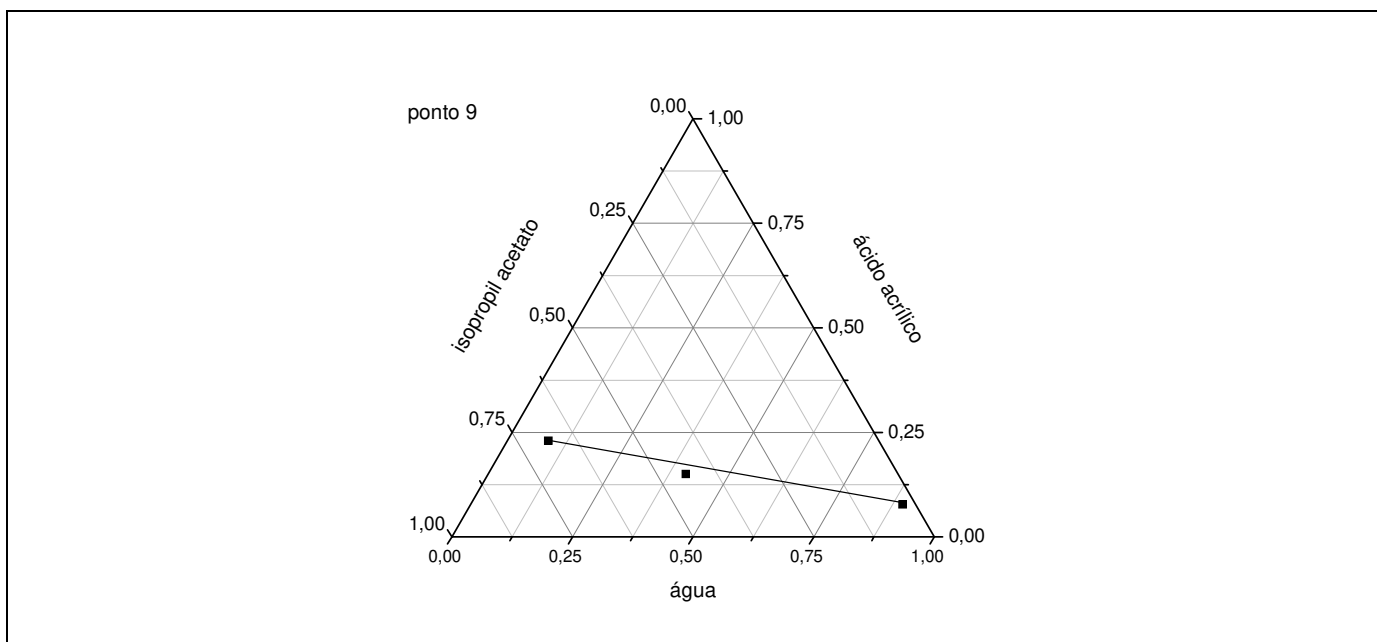
*Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico*



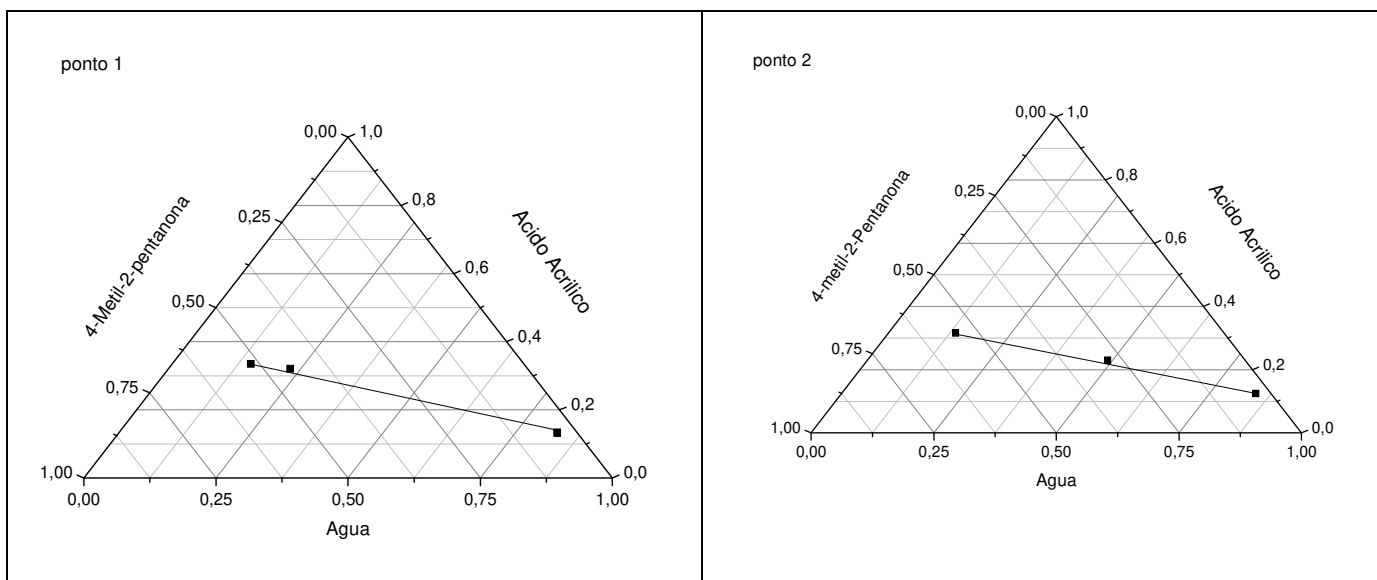


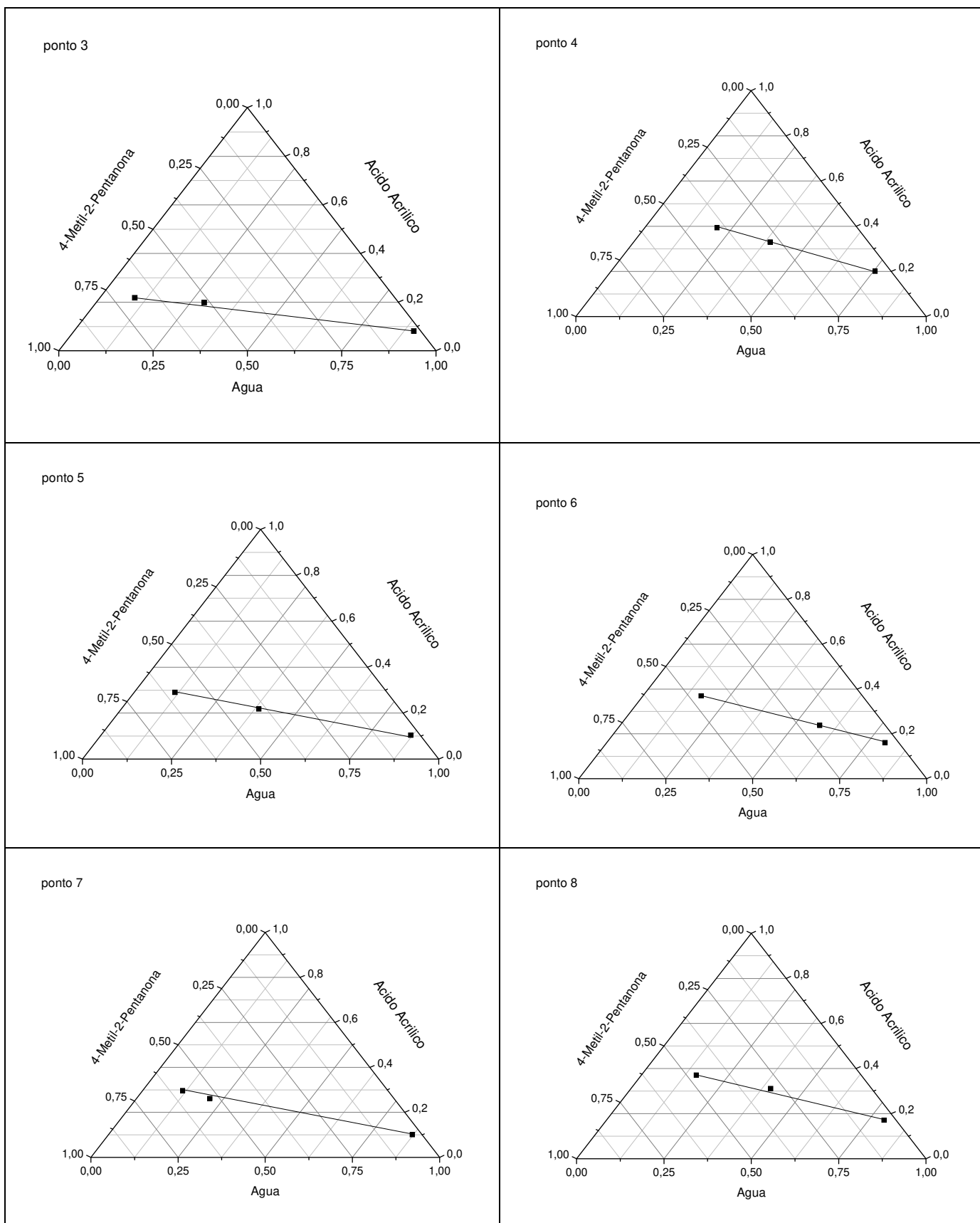


Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico

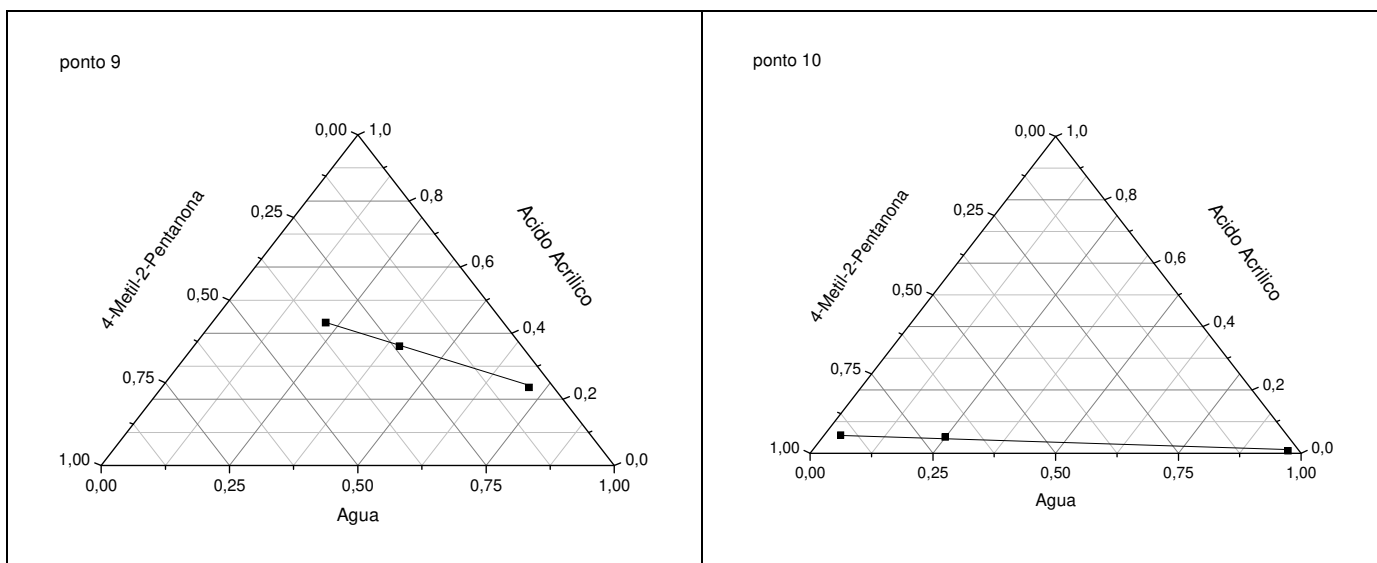


**Figura 5.1.2:** Gráficos representando a construção das *tie lines* para o sistema água + ácido acrílico + isopropil acetato.

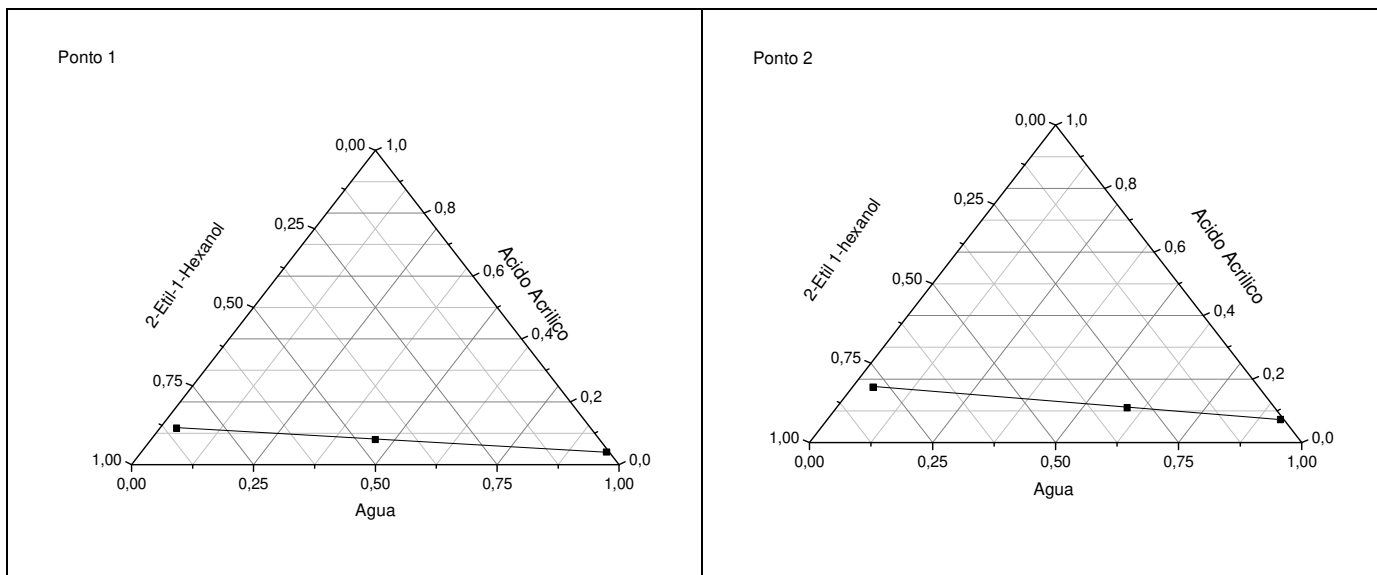




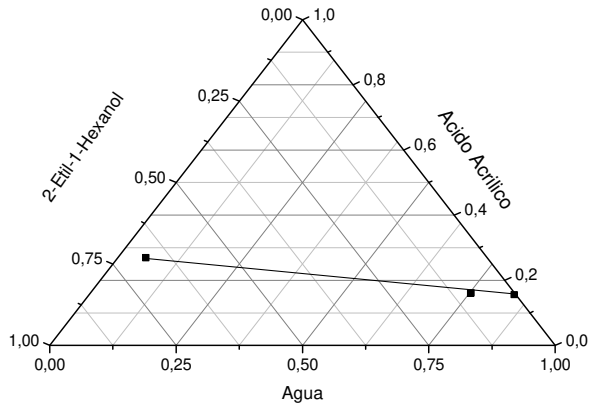
Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico



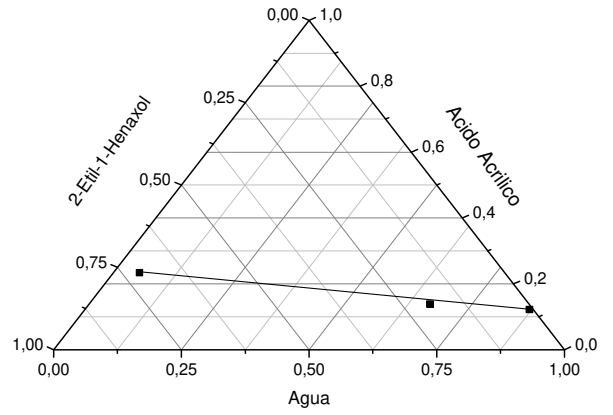
**Figura 5.1.3:** Gráficos representando a construção das *tie lines* para o sistema água + ácido acrílico + 4-metil-2-pentanona.



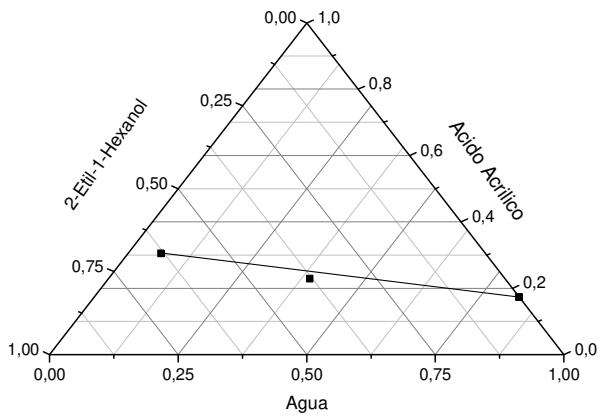
Ponto 3



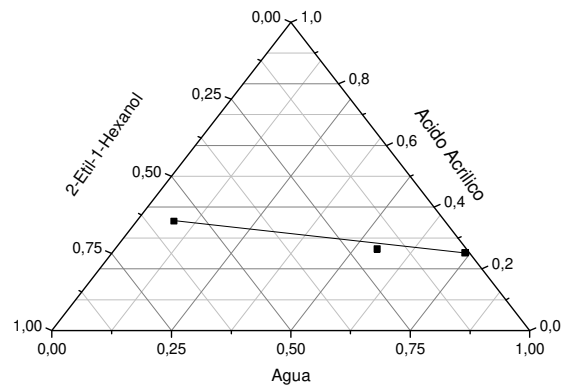
Ponto 4



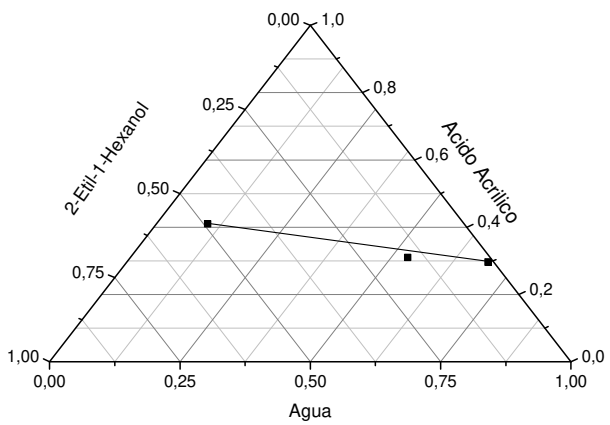
Ponto 5



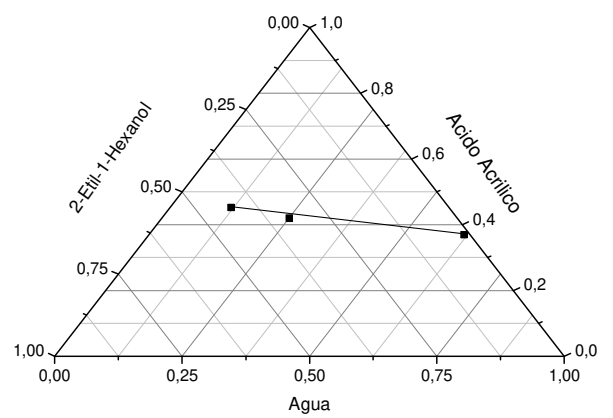
Ponto 6

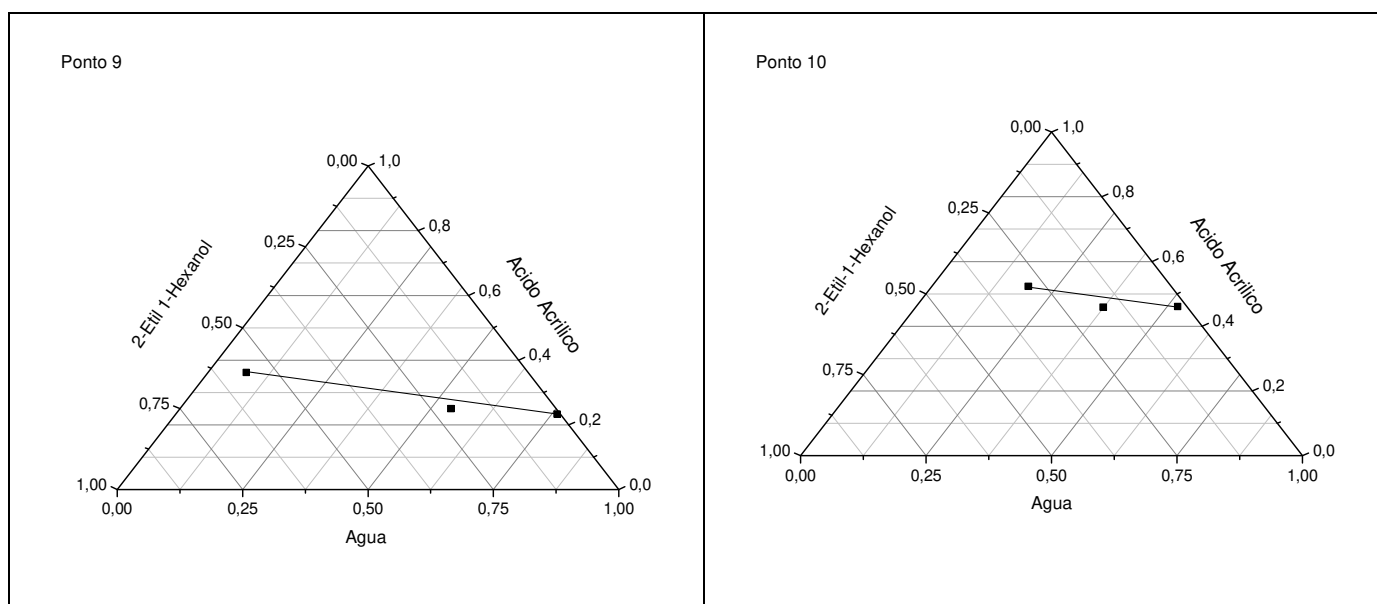


Ponto 7



Ponto 8

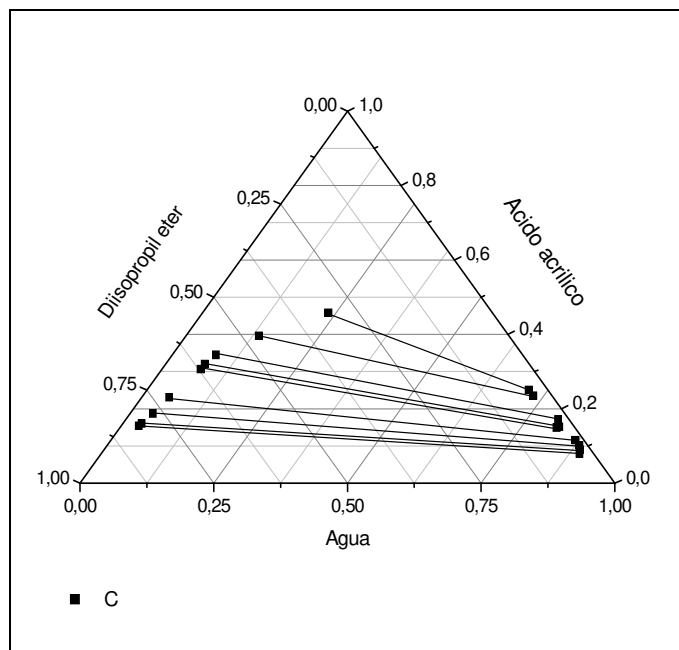




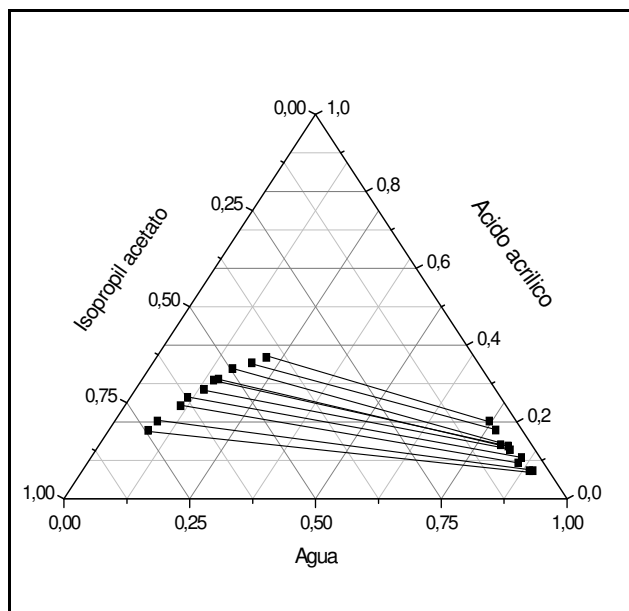
**Figura 5.1.4:** Gráficos representando a construção das *tie lines* para o sistema água + ácido acrílico + 2-etil-1-hexanol.

Verificou-se que durante a construção das *tie lines*, outra importante propriedade do sistema foi alcançado. Essa propriedade que relaciona os pontos de mistura com seus respectivos pontos aquosos e orgânicos deve possuir uma relação de linearidade entre os mesmos, indicando, assim, que os experimentos foram executados de forma satisfatória, apresentando um menor erro experimental embutido nas construções das curvas de extrações ou binodais.

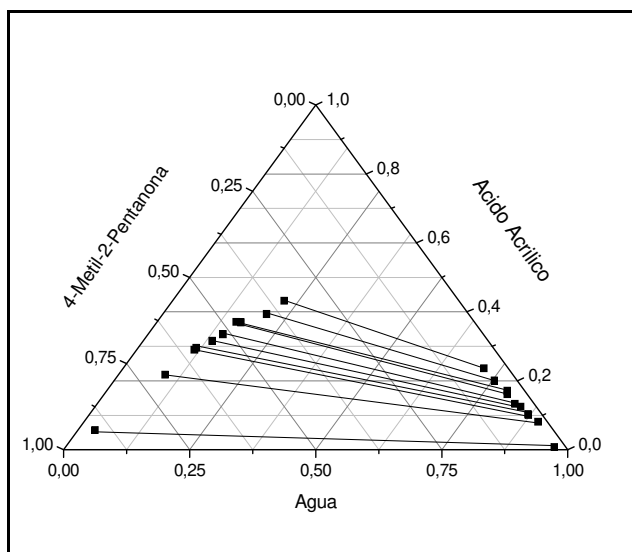
Observou-se que após a junção de todas as *tie lines* dos pontos experimentais dos sistemas, foram obtidas curvas binodais características de um processo de extração líquido-líquido apresentados pelas **Figuras 5.1.1 a 5.1.4**, nos quais as regiões orgânicas e aquosas apresentaram um bom perfil de extração, pois os perfis de ambas as fases se aproximaram dos pares binários água - solvente e água - ácido acrílico, aumentando a região de formação de duas fases do sistema.



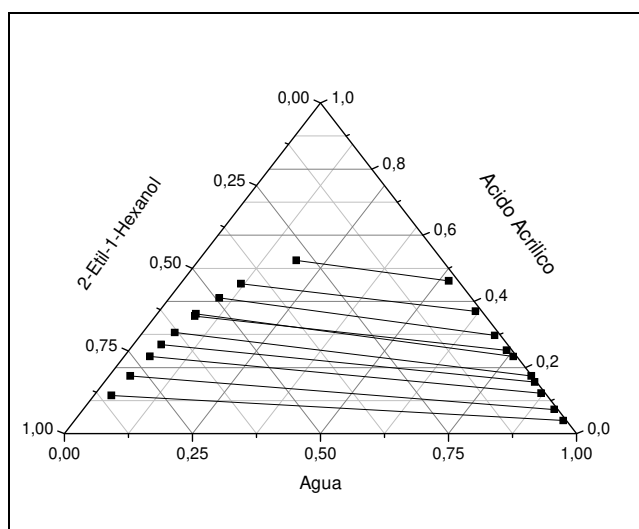
**Figura 5.1.1:** Pontos da curva binodal e linhas de amarração do sistema água + ácido acrílico + diisopropil éter.



**Figura 5.1.2:** Pontos da curva binodal e linhas de amarração do sistema água + ácido acrílico + isopropil acetato

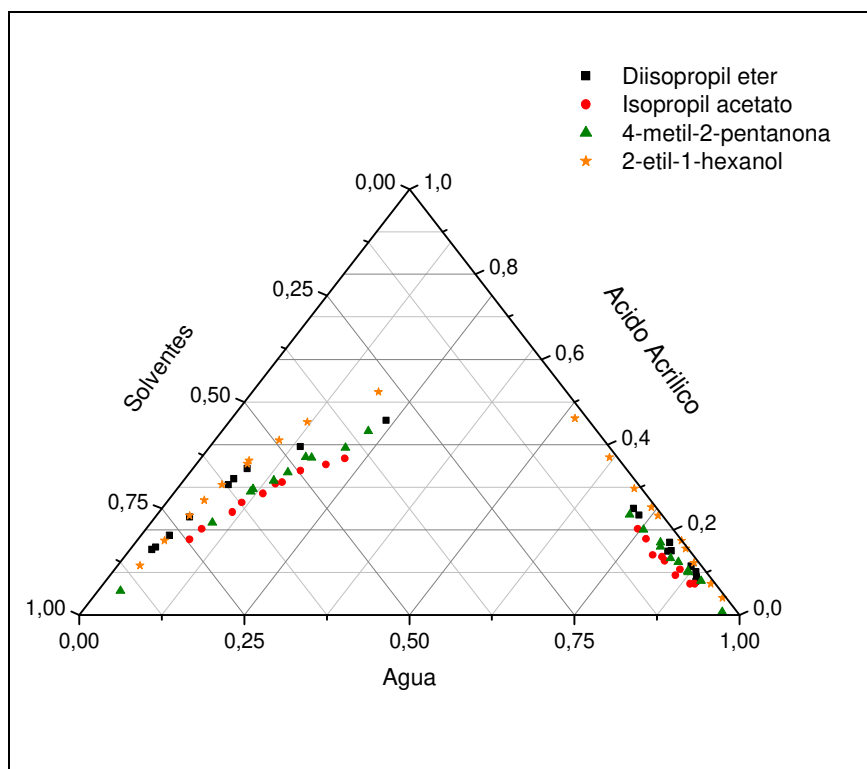


**Figura 5.1.3:** Pontos da curva binodal e linhas de amarração do sistema água + ácido acrílico + 4-metil-2-pentanona.



**Figura 5.1.4:** Pontos da curva binodal e linhas de amarração do sistema água + ácido acrílico + 2-2til-1-hexanol

A **Figura 5.1.5** apresenta as comparações entre os pontos da curva binodal dos solventes usados nos sistemas ternários para a extração do ácido acrílico.



**Figura 5.1.5:** Comparação entre Pontos da curva binodal para o ácido acrílico utilizando diferentes solventes.

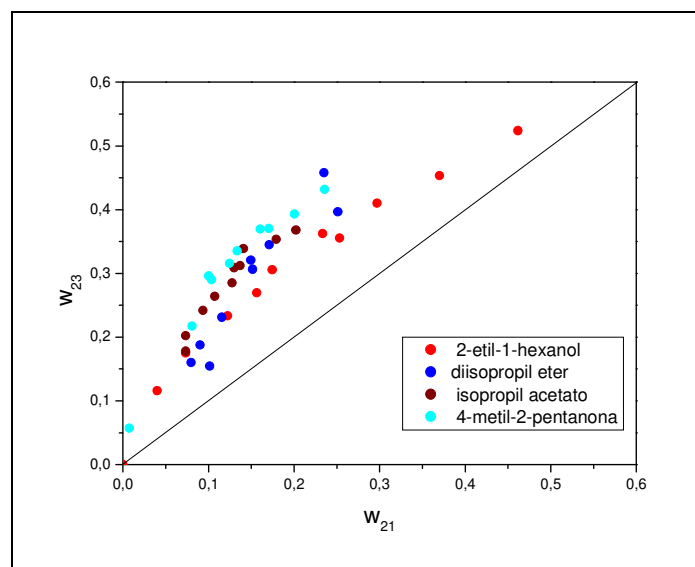
Através da **Figura 5.1.5**, observa-se que o melhor solvente verificado na prática com relação à região de formação de duas fases para a extração do ácido acrílico é o 2-etil-1-hexanol, principalmente em relação à percentagem de água na fase orgânica. Em seguida vem os solventes diisopropil éter, 4-metil-2-pentanona e isopropil acetato. Os solventes 2-etil-1-hexanol e diisopropil éter apresentaram boa semelhança dos perfis na região orgânica, começando a diferenciar a partir do ponto  $X_1= 0,08$ ,  $X_2= 0,35$  e  $X_3=0,57$ , aproximadamente. A partir daí, o solvente 2-etil-1-hexanol tende a aumentar a região de extração, atingindo visualmente uma tendência de extração máxima de ácido acrílico por volta de 0,57 em fração mássica. Para a região aquosa, o solvente 2-etil-1-hexanol se mostra melhor do que o solvente diisopropil éter, pois o comprimento da tie line é maior, o que produzirá maior separação. De maneira global todos os solventes apresentaram



Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico

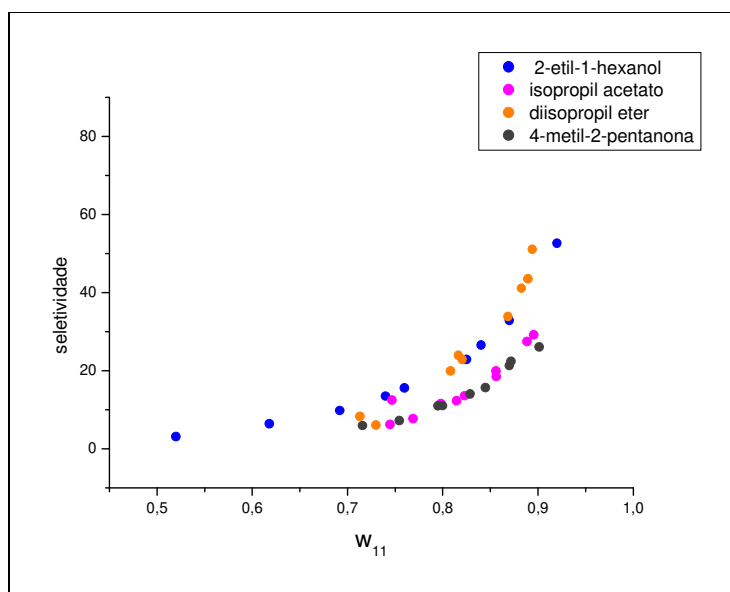
perfis de extrações coerentes dentro do processo de extração líquido-líquido, indicando que todos os experimentos foram realizados de forma satisfatória.

Os cálculos dos coeficientes de distribuição e seletividade foram realizados conforme mostrados no Capítulo 2 e estão apresentados pelas Figuras 5.1.6 e 5.1.7, respectivamente.



**Figura 5.1.6:** Coeficiente de distribuição para os solventes usados nos sistemas ternários

Através da **Figura 5.1.6** observa-se que os solventes possuem uma adequada capacidade de extração, pois o ácido acrílico está distribuído majoritariamente na fase orgânica, isto é, os pontos se concentram na região superior do quadrante do gráfico  $x_{23}$  versus  $x_{21}$  confirmando a maior distribuição do soluto no solvente extrator, em relação à água. A **Figura 5.1.6** também mostra que apesar do solvente 4-metil-2-pentanona apresentar uma região de formação de duas fases menor em relação aos outros solventes, é o solvente que possui maior valor de  $K$  e conseqüente maior capacidade de extração.



**Figura 5.1.7:** Seletividade para os solventes usados nos sistemas ternários

Analisando-se a **Figura 5.1.7**, observa-se que os solventes utilizados apresentaram boa seletividade e que a mesma aumenta conforme o aumento da quantidade de água, o que concorda com o observado por ATIK (2007). Altas seletividades do solvente podem minimizar o número de estágios e taxas de refluxo requeridas em um processo prático de extração ( COLOMBO, 1999; ATIK, 2007; SANTIAGO, 2007; CEHRELI, 2002).

Após essa etapa, deram-se início às regressões dos dados experimentais para a obtenção dos parâmetros binários e as curvas bifásicas usando o simulador Aspen Plus, conforme item **5.2**.

## 5.2- REGRESSÃO DE PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Foram considerados dois modelos termodinâmicos para a modelagem termodinâmica, UNIQUAC (Universal Quasi Chemical) e NRTL (Non-Random Two-Liquid). Comparações entre os valores experimentais, valores calculados e seus respectivos

desvios (RMSE = Root mean square error =  $\sqrt{\frac{1}{N} \sum_i (x_i^{\text{exp}} - x_i^{\text{pred}})^2}$ ) serão apresentados nas

**Tabelas 5.2.1 a 5.2.8**, mostrando posteriormente através de gráficos que os dois modelos podem representar os sistemas em estudo.

Primeiramente, foi usado o modelo termodinâmico UNIQUAC para iniciar as simulações. Para esse modelo, o banco de dados do próprio simulador foi utilizado para cálculo dos parâmetros binários (LLE-LIT, dados da literatura e LLE-ASPEN, valores do banco de dados do Aspen ) com os quais foram feitos os cálculos de equilíbrio obtendo novos parâmetros de interação binária..

Estes valores poderão ser vistos através das **Tabelas 5.2.9 a 5.2.12**. Já para a regressão usando o modelo termodinâmico NRTL, foi necessário fazer a estimativa (R-PCES, valores estimados) de alguns parâmetros binários (água-ácido acrílico e ácido acrílico-solvente) antes que fosse feita a simulação. Essa estimativa foi feita usando o método de contribuição de grupos UNIFAC-LL (Universal Functional-Group Activity Coefficient) (FREDENSLUND, 1977) do próprio simulador. Esse procedimento foi utilizado devido ao fato de que o banco de dados do Aspen não possui os parâmetros NRTL necessário. As **Tabelas 5.2.13 a 5.2.16** reportam esses valores.

A simulações foram feitas usando a função objetivo de *maximum-likelihood* e o algoritmo de *Britt-Luecke*, considerando um número máximo de iterações igual a 50 e tamanho do passo de 0,1.

**Tabela 5.2.1:** Modelagem termodinâmica do sistema água + ácido acrílico + diisopropil éter usando o modelo termodinâmico UNIQUAC.

Fase orgânica								
W1			W2			W3		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,0733	0,0861	17,5171	0,3206	0,2981	-7,0239	0,6061	0,6158	1,5969
0,0513	0,0494	-3,6961	0,2310	0,2011	-12,9483	0,7177	0,7495	4,4318
0,0820	0,0790	-3,6475	0,3447	0,2827	-17,9799	0,5733	0,6383	11,3322
0,0426	0,0427	0,1553	0,1876	0,1772	-5,5528	0,7698	0,7802	1,3446
0,0726	0,0793	9,2180	0,3064	0,2832	-7,5594	0,6210	0,6375	2,6521
0,0352	0,0390	10,7902	0,1602	0,1630	1,7767	0,8046	0,7980	-0,8258
0,0327	0,0380	16,2353	0,1545	0,1592	3,0650	0,8128	0,8028	-1,2358
0,2358	0,1506	-36,1310	0,4580	0,3953	-13,6885	0,3062	0,4541	48,2986
0,1362	0,1469	7,8749	0,3964	0,3915	-1,2346	0,4674	0,4616	-1,2477
RMSE		0,0291	RMSE		0,0331	RMSE		0,0555
RMSE %		15,5144	RMSE %		9,6014	RMSE %		16,6532
Fase aquosa								
W1			W2			W3		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,8165	0,8060	-1,2870	0,1495	0,1675	12,0416	0,0340	0,0265	-22,0414
0,8686	0,8696	0,1100	0,1156	0,1106	-4,3598	0,0158	0,0199	25,8495
0,8083	0,8166	1,0243	0,1710	0,1582	-7,4989	0,0207	0,0252	21,9505
0,8895	0,8843	-0,5866	0,0901	0,0971	7,7590	0,0204	0,0186	-8,6921
0,8205	0,8164	-0,5056	0,1516	0,1583	4,4503	0,0279	0,0253	-9,3132
0,8941	0,8929	-0,1380	0,0797	0,0892	11,9193	0,0262	0,0179	-31,5505
0,8827	0,8950	1,3921	0,1015	0,0873	-13,9741	0,0158	0,0177	12,0001
0,7300	0,7235	-0,8911	0,2351	0,2386	1,4827	0,0349	0,0379	8,6512
0,7132	0,7274	1,9884	0,2512	0,2354	-6,3039	0,0356	0,0373	4,6471
RMSE		0,0083	RMSE		0,0113	RMSE		0,0045
RMSE %		1,0552	RMSE %		8,6892	RMSE %		18,3606

**Tabela 5.2.2:** Modelagem termodinâmica do sistema água + ácido acrílico + diisopropil éter usando o modelo termodinâmico NRTL.

Fase orgânica								
W1			W2			W3		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,0733	0,0769	4,9074	0,3206	0,3076	-4,0452	0,6061	0,6155	1,5462
0,0513	0,0464	-9,6171	0,2310	0,2139	-7,4017	0,7177	0,7397	3,0697
0,0820	0,0712	-13,1470	0,3447	0,2937	-14,8049	0,5733	0,6351	10,7820
0,0426	0,0400	-6,0505	0,1876	0,1870	-0,3104	0,7698	0,7730	0,4105
0,0726	0,0711	-2,0257	0,3064	0,2933	-4,2810	0,6210	0,6356	2,3491
0,0352	0,0366	3,9339	0,1602	0,1709	6,6794	0,8046	0,7925	-1,5020
0,0327	0,0368	12,6785	0,1545	0,1723	11,4965	0,8128	0,7909	-2,6954
0,2358	0,2422	2,7075	0,4580	0,4717	2,9817	0,3062	0,2862	-6,5449
0,1362	0,1417	4,0259	0,3964	0,4123	4,0090	0,4674	0,4460	-4,5732
RMSE		0,0052	RMSE		0,0213	RMSE		0,0260
RMSE %		7,6730	RMSE %		7,5314	RMSE %		4,7960
Fase aquosa								
W1			W2			W3		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,8165	0,8003	-1,9836	0,1495	0,1730	15,7345	0,0340	0,0267	-21,5510
0,8686	0,8688	0,0175	0,1156	0,1105	-4,3736	0,0158	0,0207	31,0396
0,8083	0,8108	0,3122	0,1710	0,1636	-4,3143	0,0207	0,0256	23,4489
0,8895	0,8865	-0,3421	0,0901	0,0940	4,3254	0,0204	0,0195	-4,1866
0,8205	0,8114	-1,1044	0,1516	0,1630	7,5333	0,0279	0,0255	-8,4561
0,8941	0,8966	0,2791	0,0797	0,0845	5,9817	0,0262	0,0189	-27,7217
0,8827	0,8954	1,4444	0,1015	0,0856	-15,6362	0,0158	0,0189	19,7519
0,7300	0,7291	-0,1215	0,2351	0,2354	0,1311	0,0349	0,0355	1,6577
0,7132	0,7242	1,5384	0,2512	0,2398	-4,5400	0,0356	0,0360	1,2155
RMSE		0,0084	RMSE		0,0114	RMSE		0,0043
RMSE %		1,0495	RMSE %		8,5743	RMSE %		18,9433

**Tabela 5.2.3:** Modelagem termodinâmica do sistema água + ácido acrílico + isopropil acetato usando o modelo termodinâmico UNIQUAC.

Fase orgânica								
W1			W2			W3		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,2185	0,1828	-16,3585	0,3679	0,3448	-6,2743	0,4136	0,4724	14,2231
0,1659	0,1546	-6,8094	0,3388	0,3024	-10,7333	0,4953	0,5430	9,6227
0,1142	0,1155	1,1186	0,2639	0,2369	-10,2367	0,6219	0,6476	4,1385
0,1514	0,1422	-6,0787	0,3120	0,2851	-8,6213	0,5366	0,5727	6,7278
0,1112	0,1134	1,9343	0,2418	0,2273	-5,9844	0,6470	0,6593	1,9041
0,0785	0,0900	14,6423	0,1778	0,1768	-0,5904	0,7437	0,7333	-1,4044
0,1971	0,1695	-13,9848	0,3533	0,3275	-7,2917	0,4496	0,5029	11,8607
0,1359	0,1359	-0,0246	0,2851	0,2733	-4,1524	0,5790	0,5909	2,0504
0,0848	0,0901	6,2845	0,2022	0,1795	-11,2228	0,7130	0,7304	2,4352
0,1431	0,1806	26,2230	0,3089	0,3272	5,9133	0,5480	0,4922	-10,1809
RMSE		0,0195	RMSE		0,0227	RMSE		0,0379
RMSE %		12,2189	RMSE %		7,7535	RMSE %		7,8571
Fase aquosa								
W1			W2			W3		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,7448	0,7471	0,3103	0,2022	0,1946	-3,7360	0,0530	0,0582	9,8921
0,7981	0,7929	-0,6557	0,1408	0,1533	8,8801	0,0611	0,0538	-11,8984
0,8563	0,8525	-0,4394	0,1072	0,1042	-2,7742	0,0365	0,0432	18,4551
0,8146	0,8118	-0,3467	0,1369	0,1385	1,2038	0,0485	0,0497	2,4245
0,8561	0,8559	-0,0217	0,0936	0,0979	4,5412	0,0503	0,0462	-8,0819
0,8886	0,8884	-0,0180	0,0733	0,0707	-3,5331	0,0381	0,0408	7,2169
0,7690	0,7683	-0,0963	0,1791	0,1765	-1,4478	0,0519	0,0552	6,4231
0,8230	0,8218	-0,1469	0,1276	0,1293	1,3455	0,0494	0,0489	-1,0280
0,8956	0,8886	-0,7795	0,0733	0,0725	-1,1253	0,0311	0,0389	25,0990
0,7468	0,7551	1,1159	0,1299	0,1790	37,7777	0,1233	0,0659	-46,5585
RMSE		0,0041	RMSE		0,0163	RMSE		0,0187
RMSE %		0,5219	RMSE %		12,5195	RMSE %		18,8235

**Tabela 5.2.4:** Modelagem termodinâmica do sistema água + ácido acrílico + isopropil acetato usando o modelo termodinâmico NRTL.

Fase orgânica								
W1			W2			W3		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,2185	0,1528	-30,0511	0,3679	0,2950	-19,8142	0,4136	0,5522	33,5005
0,1659	0,1445	-12,9271	0,3388	0,2729	-19,4568	0,4953	0,5827	17,6389
0,1142	0,1068	-6,4415	0,2639	0,2305	-12,6728	0,6219	0,6627	6,5605
0,1514	0,1298	-14,2430	0,3120	0,2616	-16,1683	0,5366	0,6086	13,4195
0,1112	0,1127	1,3225	0,2418	0,2279	-5,7638	0,6470	0,6595	1,9268
0,0785	0,0900	14,6252	0,1778	0,1922	8,0974	0,7437	0,7178	-3,4796
0,1971	0,1461	-25,8869	0,3533	0,2853	-19,2339	0,4496	0,5686	26,4627
0,1359	0,1269	-6,6008	0,2851	0,2554	-10,4285	0,5790	0,6177	6,6843
0,0848	0,0871	2,6796	0,2022	0,1913	-5,4080	0,7130	0,7217	1,2150
0,1431	0,1932	35,0225	0,3089	0,2920	-5,4616	0,5480	0,5148	-6,0669
RMSE		0,0326	RMSE		0,0443	RMSE		0,0716
RMSE %		18,6484	RMSE %		13,5268	RMSE %		15,6703
Fase aquosa								
W1			W2			W3		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,7448	0,7564	1,5607	0,2022	0,1816	-10,1661	0,0530	0,0619	16,8523
0,7981	0,7903	-0,9765	0,1408	0,1516	7,6609	0,0611	0,0581	-4,8987
0,8563	0,8551	-0,1371	0,1072	0,1053	-1,7925	0,0365	0,0396	8,4799
0,8146	0,8118	-0,3417	0,1369	0,1380	0,7758	0,0485	0,0502	3,5494
0,8561	0,8538	-0,2649	0,0936	0,1014	8,3476	0,0503	0,0448	-11,0248
0,8886	0,8921	0,3885	0,0733	0,0720	-1,8051	0,0381	0,0360	-5,5890
0,7690	0,7736	0,6034	0,1791	0,1682	-6,0896	0,0519	0,0582	12,0734
0,8230	0,8201	-0,3495	0,1276	0,1307	2,3966	0,0494	0,0492	-0,3674
0,8956	0,8947	-0,1017	0,0733	0,0720	-1,7550	0,0311	0,0333	7,0646
0,7468	0,7358	-1,4713	0,1299	0,1806	38,9973	0,1233	0,0836	-32,1736
RMSE		0,0061	RMSE		0,0181	RMSE		0,0132
RMSE %		0,8004	RMSE %		13,4368	RMSE %		13,3275

**Tabela 5.2.5:** Modelagem termodinâmica do sistema água + ácido acrílico + 4-metil-2-pentanona usando o modelo termodinâmico UNIQUAC.

Fase orgânica								
W1			W2			W3		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,1487	0,1496	0,6224	0,3351	0,3590	7,1207	0,5162	0,4914	-4,8018
0,1370	0,1346	-1,7268	0,3156	0,3355	6,3122	0,5474	0,5298	-3,2071
0,0931	0,0893	-4,0705	0,2172	0,2420	11,4139	0,6897	0,6687	-3,0450
0,2065	0,2098	1,5883	0,3932	0,4277	8,7843	0,4003	0,3625	-9,4479
0,1147	0,1147	-0,0403	0,2901	0,2987	2,9505	0,5952	0,5867	-1,4303
0,1674	0,1727	3,1383	0,3694	0,3902	5,6384	0,4632	0,4371	-5,6308
0,1151	0,1139	-1,0779	0,2958	0,2969	0,3570	0,5891	0,5893	0,0313
0,1575	0,1709	8,4791	0,3706	0,3885	4,8336	0,4719	0,4406	-6,6260
0,2218	0,2349	5,8895	0,4318	0,4458	3,2317	0,3464	0,3194	-7,7995
0,0340	0,0322	-5,1476	0,0572	0,0424	-25,8620	0,9088	0,9253	1,8203
RMSE		0,0064	RMSE		0,0200	RMSE		0,0235
RMSE %		4,0811	RMSE %		10,2042	RMSE %		5,2314
Fase aquosa								
W1			W2			W3		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,8289	0,8262	-0,3289	0,1334	0,1423	6,6841	0,0377	0,0315	-16,4193
0,8450	0,8455	0,0615	0,1245	0,1244	-0,1135	0,0305	0,0301	-1,2418
0,9014	0,9007	-0,0759	0,0807	0,0724	-10,2913	0,0179	0,0269	50,2202
0,7544	0,7415	-1,7110	0,2005	0,2194	9,4095	0,0451	0,0391	-13,2112
0,8700	0,8707	0,0750	0,1036	0,1008	-2,7295	0,0264	0,0286	8,2407
0,8000	0,7945	-0,6917	0,1606	0,1716	6,8414	0,0394	0,0339	-13,8410
0,8719	0,8718	-0,0171	0,1002	0,0997	-0,4972	0,0279	0,0285	2,3200
0,7950	0,7965	0,1844	0,1705	0,1698	-0,3890	0,0345	0,0337	-2,3277
0,7159	0,7047	-1,5669	0,2357	0,2517	6,7757	0,0484	0,0436	-9,8193
0,9700	0,9659	-0,4227	0,0074	0,0096	29,3914	0,0226	0,0245	8,5197
RMSE		0,0059	RMSE		0,0094	RMSE		0,0046
RMSE %		0,7872	RMSE %		10,9706	RMSE %		18,4581



**Tabela 5.2.6:** Modelagem termodinâmica do sistema água + ácido acrílico + 4-metil-2-pentanona usando o modelo termodinâmico NRTL.

Fase orgânica								
W1			W2			W3		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,1487	0,1464	-1,5225	0,3351	0,3482	3,9103	0,5162	0,5054	-2,0999
0,1370	0,1295	-5,4908	0,3156	0,3310	4,8931	0,5474	0,5395	-1,4469
0,0931	0,0880	-5,4249	0,2172	0,2584	18,9862	0,6897	0,6535	-5,2469
0,2065	0,1889	-8,5405	0,3932	0,3759	-4,4022	0,4003	0,4352	8,7298
0,1147	0,1116	-2,6955	0,2901	0,3062	5,5391	0,5952	0,5822	-2,1803
0,1674	0,1641	-1,9589	0,3694	0,3619	-2,0216	0,4632	0,4739	2,3201
0,1151	0,1119	-2,7663	0,2958	0,3065	3,6101	0,5891	0,5816	-1,2722
0,1575	0,1540	-2,2012	0,3706	0,3554	-4,1098	0,4719	0,4906	3,9622
0,2218	0,2018	-9,0143	0,4318	0,3803	-11,9230	0,3464	0,4179	20,6344
0,0340	0,0395	16,1723	0,0572	0,0539	-5,8218	0,9088	0,9066	-0,2386
RMSE		0,0093	RMSE		0,0239	RMSE		0,0291
RMSE %		7,0798	RMSE %		8,1230	RMSE %		7,5068
Fase aquosa								
W1			W2			W3		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,8289	0,8197	-1,1066	0,1334	0,1462	9,6039	0,0377	0,0341	-9,6517
0,8450	0,8427	-0,2738	0,1245	0,1273	2,2496	0,0305	0,0300	-1,5959
0,9014	0,9056	0,4706	0,0807	0,0723	-10,3852	0,0179	0,0220	23,1202
0,7544	0,7597	0,7076	0,2005	0,1931	-3,6874	0,0451	0,0472	4,5566
0,8700	0,8696	-0,0445	0,1036	0,1043	0,6752	0,0264	0,0261	-1,1823
0,8000	0,7969	-0,3853	0,1606	0,1645	2,4274	0,0394	0,0386	-2,0711
0,8719	0,8695	-0,2715	0,1002	0,1043	4,1281	0,0279	0,0261	-6,3412
0,7950	0,8030	1,0108	0,1705	0,1598	-6,2658	0,0345	0,0371	7,6737
0,7159	0,7360	2,8109	0,2357	0,2101	-10,8476	0,0484	0,0538	11,2495
0,9700	0,9731	0,3164	0,0074	0,0078	4,9604	0,0226	0,0192	-15,2038
RMSE		0,0079	RMSE		0,0105	RMSE		0,0029
RMSE %		1,0615	RMSE %		6,5090	RMSE %		10,5522

**Tabela 5.2.7:** Modelagem termodinâmica do sistema água + ácido acrílico + 2-etil-1-hexanol usando o modelo termodinâmico UNIQUAC.

Fase orgânica								
W1			W2			W3		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,0342	0,0250	-26,9251	0,1159	0,1824	57,3469	0,8499	0,7926	-6,7369
0,0417	0,0405	-2,9600	0,1748	0,2604	48,9584	0,7835	0,6992	-10,7651
0,0546	0,0563	3,0514	0,2695	0,3229	19,8105	0,6759	0,6208	-8,1455
0,0505	0,0637	26,0698	0,2332	0,3476	49,0592	0,7163	0,5887	-17,8098
0,0632	0,0426	-32,6514	0,3057	0,2705	-11,5113	0,6311	0,6869	8,8458
0,0772	0,0890	15,3428	0,3554	0,4173	17,4041	0,5674	0,4937	-12,9889
0,0978	0,1112	13,6603	0,4102	0,4629	12,8394	0,4920	0,4260	-13,4201
0,1186	0,1231	3,7529	0,4534	0,4829	6,5096	0,4280	0,3940	-7,9359
0,0760	0,0856	12,5684	0,3623	0,4089	12,8618	0,5617	0,5055	-9,9965
0,1913	0,1535	-19,7820	0,5239	0,5228	-0,2157	0,2848	0,3238	13,6843
RMSE		0,0159	RMSE		0,0620	RMSE		0,0695
RMSE %		18,6391	RMSE %		30,4891	RMSE %		11,4978
Fase aquosa								
W1			W2			W3		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,9543	0,9581	0,4018	0,0399	0,0389	-2,6280	0,0058	0,0030	-48,0317
0,9200	0,9135	-0,7070	0,0733	0,0832	13,5163	0,0067	0,0033	-50,7854
0,8404	0,8623	2,6004	0,1564	0,1337	-14,4991	0,0032	0,0040	25,7220
0,8700	0,8375	-3,7400	0,1223	0,1580	29,1853	0,0077	0,0045	-40,9821
0,8250	0,9072	9,9675	0,1745	0,0895	-48,7263	0,0005	0,0033	559,0422
0,7400	0,7542	1,9193	0,2531	0,2387	-5,7044	0,0069	0,0071	3,4060
0,6920	0,6867	-0,7647	0,2969	0,3026	1,9171	0,0111	0,0107	-3,6065
0,6180	0,6531	5,6730	0,3701	0,3337	-9,8219	0,0119	0,0132	10,8545
0,7600	0,7654	0,7078	0,2333	0,2279	-2,3014	0,0067	0,0067	-0,1479
0,5200	0,5759	10,7421	0,4618	0,4026	-12,8268	0,0182	0,0216	18,5430
RMSE		0,0360	RMSE		0,0377	RMSE		0,0022
RMSE %		5,2259	RMSE %		19,8201	RMSE %		178,9530

**Tabela 5.2.8:** Modelagem termodinâmica do sistema água + ácido acrílico + 2-etil-1-hexanol usando o modelo termodinâmico NRTL.

Fase orgânica								
W1			W2			W3		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,0342	0,0331	-3,2021	0,1159	0,1128	-2,6921	0,8499	0,8541	0,4960
0,0417	0,0439	5,2972	0,1748	0,1853	6,0075	0,7835	0,7708	-1,6222
0,0546	0,0655	20,0363	0,2695	0,3192	18,4402	0,6759	0,6153	-8,9712
0,0505	0,0598	18,3713	0,2332	0,2874	23,2285	0,7163	0,6529	-8,8575
0,0632	0,0661	4,5447	0,3057	0,3190	4,3389	0,6311	0,6150	-2,5568
0,0772	0,0713	-7,6297	0,3554	0,3491	-1,7688	0,5674	0,5796	2,1460
0,0978	0,1407	43,9018	0,4102	0,5564	35,6384	0,4920	0,3029	-38,4400
0,1186	0,1597	34,6384	0,4534	0,5806	28,0527	0,4280	0,2597	-39,3159
0,0760	0,0745	-1,9128	0,3623	0,3657	0,9422	0,5617	0,5597	-0,3489
0,1913	0,2048	7,0609	0,5239	0,6115	16,7147	0,2848	0,1837	-35,4901
RMSE		0,0199	RMSE		0,0713	RMSE		0,0908
RMSE %		20,0918	RMSE %		18,1168	RMSE %		21,1092
Fase aquosa								
W1			W2			W3		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,9543	0,9552	0,0978	0,0399	0,0408	2,2712	0,0058	0,0040	-31,7147
0,9200	0,9235	0,3852	0,0733	0,0725	-1,0791	0,0067	0,0039	-41,0850
0,8404	0,8586	2,1634	0,1564	0,1375	-12,0799	0,0032	0,0039	22,2409
0,8700	0,8697	-0,0326	0,1223	0,1262	3,1769	0,0077	0,0041	-46,7697
0,8250	0,8749	6,0480	0,1745	0,1218	-30,2118	0,0005	0,0033	564,6939
0,7400	0,7149	-3,3879	0,2531	0,2792	10,3211	0,0069	0,0058	-15,2514
0,6920	0,6383	-7,7569	0,2969	0,3530	18,8827	0,0111	0,0087	-21,4884
0,6180	0,5992	-3,0457	0,3701	0,3899	5,3544	0,0119	0,0109	-8,3553
0,7600	0,7310	-3,8187	0,2333	0,2635	12,9344	0,0067	0,0055	-17,2248
0,5200	0,5195	-0,1055	0,4618	0,4622	0,0760	0,0182	0,0184	1,0883
RMSE		0,0274	RMSE		0,0287	RMSE		0,0020
RMSE %		3,7004	RMSE %		13,1687	RMSE %		180,3654

Conforme pode ser verificado nas **Tabelas 5.2.1 a 5.2.8** e posteriormente pelas Figuras **5.2.1 a 5.2.4** (que apresentam a comparação entre os dados experimentais e os calculados por UNIQUAC e NRTL), os desvios apresentados usando os dois modelos termodinâmicos durante os cálculos foram considerados baixos, não ocasionando grandes diferenças na forma das curvas tanto na região orgânica como na região aquosa.

**Tabela 5.2.9:** Parâmetros binários do banco de dados do Aspen Plus e calculados com o modelo termodinâmico UNIQUAC para o sistema água + ácido acrílico + diisopropil éter.

Componente i	Água	Água	Ac. Acrílico
Componente j	Ac. Acrílico	Isopropil éter	Isopropil éter
Temperatura	25°C	25°C	25°C
Banco de dados	LLE-LIT	LLE-ASPEN	LLE-LIT
aij	0,0000	-1,0492	0,0000
aji	0,0000	-0,3218	0,0000
bij	-78,9900	202,9366	-95,1440
bji	104,2400	-497,1593	248,1900
Regressão	R-DATA	R-DATA	R-DATA
aij	-0,2281	-1,0492	0,0000
aji	0,0000	-0,3218	0,0000
bij	-78,9900	226,3355	-95,1440
bji	104,2400	-497,1593	248,1900

**Tabela 5.2.10:** Parâmetros binários do banco de dados do Aspen Plus e calculados com o modelo termodinâmico UNIQUAC para o sistema água + ácido acrílico + isopropil acetato.

Componente i	Água	Água	Ac. Acrílico
Componente j	Ac. Acrílico	iso acetato	iso acetato
Temperatura	25°C	25°C	25°C
Banco de dados	LLE-LIT	LLE-ASPEN	LLE-LIT
aij	0,0000	-7,5766	0,0000
aji	0,0000	5,8636	0,0000
bij	-78,9900	2131,1350	402,6600
bji	104,2400	-2150,0088	-719,0300
Regressão	R-DATA	R-DATA	R-DATA
aij	-0,3314	-7,5766	0,0000
aji	0,0000	5,8636	0,0000
bij	-78,9900	2165,1942	402,6600
bji	104,2400	-2150,0088	-719,0300

**Tabela 5.2.11:** Parâmetros binários do banco de dados do Aspen Plus e calculados com o modelo termodinâmico UNIQUAC para o sistema água + ácido acrílico + 4-metil-2-pentanona.

Componente i	Água	Água	Ac. Acrílico
Componente j	Ac. Acrílico	meti 1-01	metil-01
Temperatura	25°C	25°C	25°C
Banco de dados	LLE-LIT	LLE-ASPEN	LLE-LIT
aij	0,0000	-17,2877	0,0000
aji	0,0000	-134,0453	0,0000
bij	-78,9900	1068,2748	-300,3400
bji	104,2400	5680,1948	386,9600
Regressão	R-DATA	R-DATA	R-DATA
aij	0,1205	-17,2877	0,0000
aji	0,0000	-134,0453	0,0000
bij	-78,9900	1089,8435	-300,3400
bji	104,2400	5680,1948	386,9600

**Tabela 5.2.12:** Parâmetros binários do banco de dados do Aspen Plus e calculados com o modelo termodinâmico UNIQUAC para o sistema água + ácido acrílico + 2-etil-1-hexanol.

Componente i	Água	Água	Ac. Acrílico
Componente j	Ac. Acrílico	2-ETH-01	2-ETH-01
Temperatura	25°C	25°C	25°C
Banco de dados	LLE-LIT	LLE-ASPEN	LLE-LIT
aij	0,0000	0,0000	0,0000
aji	0,0000	0,0000	0,0000
bij	-78,9900	147,4143	298,5600
bji	104,2400	-874,7028	-298,3200
Regressão	R-DATA	R-DATA	R-DATA
aij	-0,2403	0,0000	0,0000
aji	0,0000	0,0000	0,0000
bij	-78,9900	-54,1015	298,5600
bji	104,2400	-874,7028	-298,3200

**Tabela 5.2.13:** Parâmetros binários do banco de dados do Aspen Plus e calculados com o modelo termodinâmico NRTL para o sistema água + ácido acrílico + diisopropil éter.

Componente i	Água	Água	Ac. Acrílico
Componente j	Ac. Acrílico	Isopropil éter	Isopropil éter
Temperatura	25°C	25°C	25°C
Banco de dados	R-PCES	LLE-ASPEN	R-PCES
aij	0,0000	8,0209	0,0000
aji	0,0000	0,0350	0,0000
bij	2060,3114	-766,4165	1598,7275
bji	-750,7983	422,9778	-60,7684
cij	0,3000	0,2000	0,3000
Regressão	R-DATA	R-DATA	R-DATA
aij	0,0000	8,0209	0,0000
aji	0,0000	0,0350	0,0000
bij	1140,9643	-883,2885	641,5263
bji	-322,0061	328,7315	-336,7749
cij	0,3000	0,2000	0,3000

**Tabela 5.2.14:** Parâmetros binários do banco de dados do Aspen Plus e calculados com o modelo termodinâmico NRTL para o sistema água + ácido acrílico + isopropil acetato

Componente i	Água	Água	Ac. Acrílico
Componente j	Ac. Acrílico	iso acetato	iso acetato
Temperatura	25°C	25°C	25°C
Banco de dados	R-PCES	LLE-ASPEN	R-PCES
aij	0,0000	26,9000	0,0000
aji	0,0000	-1,4234	0,0000
bij	2060,3114	-6530,3008	11210,4003
bji	-750,7983	618,5185	-1770,9790
cij	0,3000	0,2000	0,3000
Regressão	R-DATA	R-DATA	R-DATA
aij	-4,4262	26,9000	0,0000
aji	0,0000	-1,4234	0,0000
bij	2060,3114	-6596,4341	11210,4003
bji	-750,7983	618,5185	-1770,9790
cij	0,3000	0,2000	0,1707

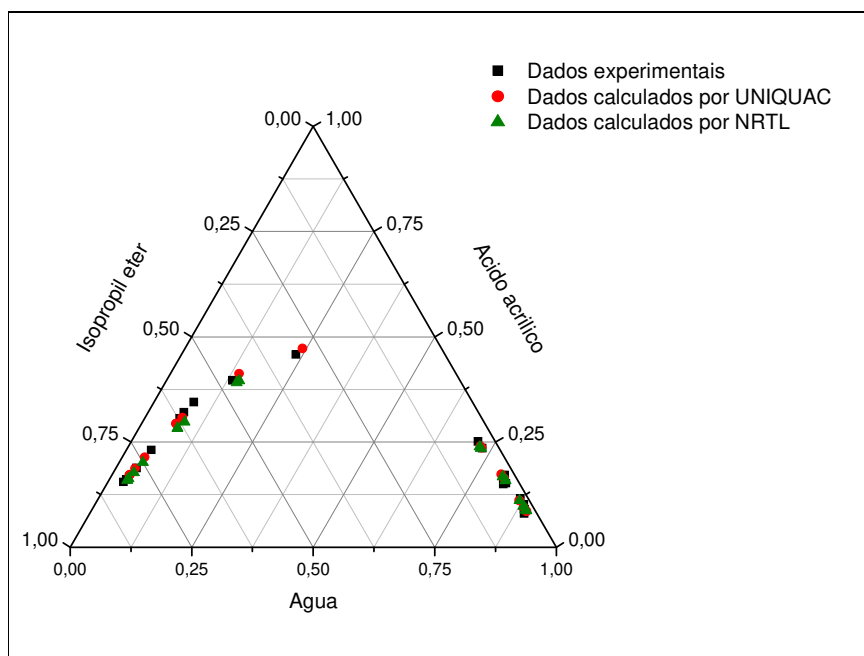
**Tabela 5.2.15:** Parâmetros binários do banco de dados do Aspen Plus e calculados com o modelo termodinâmico NRTL para o sistema água + ácido acrílico + 4-metil-2-pentanona.

Componente i	Água	Água	Ac. Acrílico
Componente j	Ac. Acrílico	meti 1-01	metil-01
Temperatura	25°C	25°C	25°C
Banco de dados	R-PCES	LLE-ASPEN	R-PCES
aij	0,0000	1,2587	0,0000
aji	0,0000	282,1266	0,0000
bij	2060,3114	-761,6760	1218,7881
bji	-750,7983	-2671,4629	61,0958
cij	0,3000	0,2000	0,3000
Regressão	R-DATA	R-DATA	R-DATA
aij	0,0000	1,2587	0,0000
aji	0,0000	282,1266	0,0000
bij	1351,9173	-712,5577	2070,8830
bji	-407,7633	-2773,6154	-549,8624
cij	0,3000	0,2000	0,3000

**Tabela 5.2.16:** Parâmetros binários do banco de dados do Aspen Plus e calculados com o modelo termodinâmico NRTL para o sistema água + ácido acrílico + 2-etil-1-hexanol.

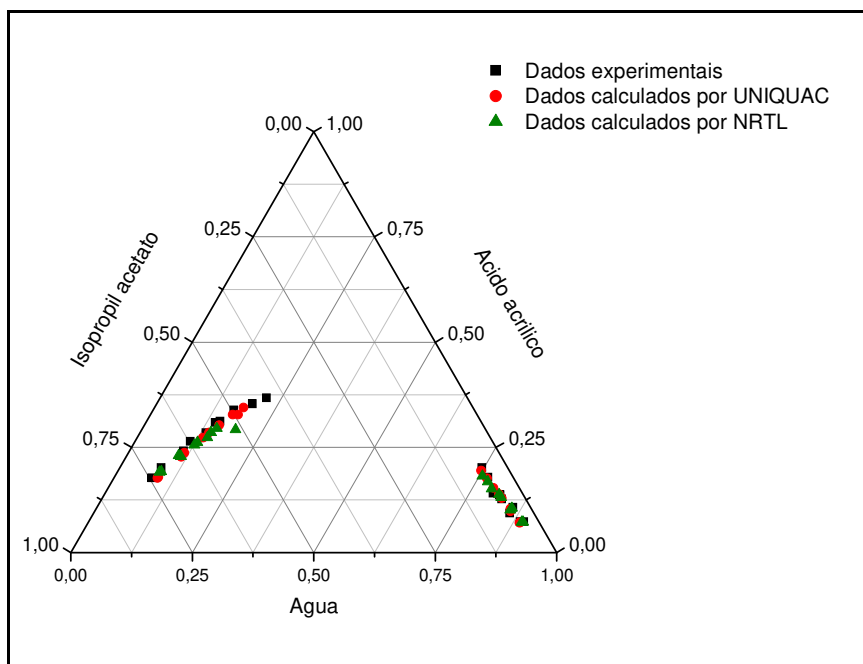
Componente i	Água	Água	Ac. Acrílico
Componente j	Ac. Acrílico	2-ETH-01	2-ETH-01
Temperatura	25°C	25°C	25°C
Banco de dados	R-PCES	LLE-ASPEN	R-PCES
aij	0,0000	0,0000	0,0000
aji	0,0000	0,0000	0,0000
bij	2060,3114	450,1900	1693,2890
bji	-750,7983	450,1900	18,6510
cij	0,3000	0,2000	0,3000
Regressão	R-DATA	R-DATA	R-DATA
aij	0,0000	0,0000	0,0000
aji	0,0000	0,0000	0,0000
bij	1204,3602	1893,3563	1480,3504
bji	-106,7426	595,1222	-50,5788
cij	0,3000	0,3000	0,3000

Através dos dados experimentais e calculados são apresentados gráficos ternários para comparação. Percebe-se que, para os sistemas ternários, ambos os modelos representam de forma adequada os dados experimentais apresentando curvas semelhantes às obtida experimentalmente. Isto comprova que os modelos termodinâmicos UNIQUAC e NRTL podem representar de forma coerente e satisfatória os dados experimentais utilizando o simulador Aspen Plus, considerado uma ferramenta robusta e de grande importância para simulações de processos e regressões de dados experimentais. As **Figuras 5.2.1 a 5.2.4** reportam essas comparações.

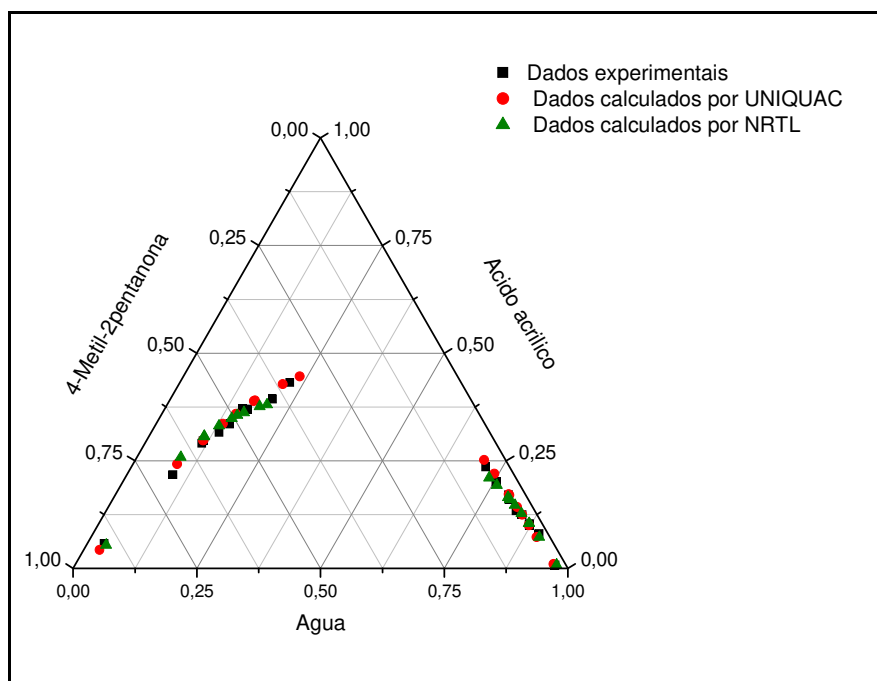


**Figura 5.2.1:** Comparação dos valores experimentais e calculados usando os modelos termodinâmicos UNIQUAC e NRTL.

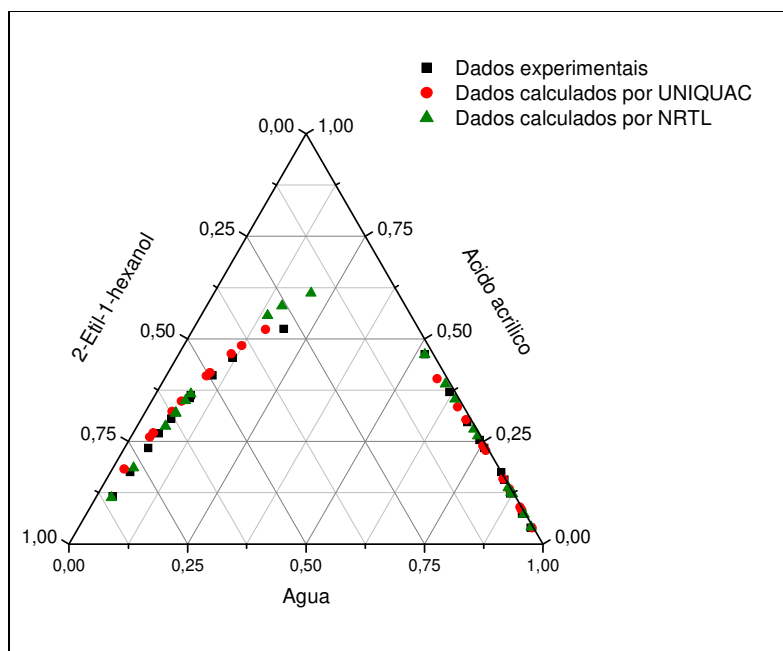




**Figura 5.2.2:** Comparação dos valores experimentais e calculados usando os modelos termodinâmicos UNIQUAC e NRTL.



**Figura 5.2.3:** Comparação dos valores experimentais e calculados usando os modelos termodinâmicos UNIQUAC e NRTL.



**Figura 5.2.4:** Comparação dos valores experimentais e calculados usando os modelos termodinâmicos UNIQAC e NRTL.

## **CAPÍTULO 6: RESULTADOS DOS SISTEMAS QUATERNÁRIOS**

## **6- RESULTADOS DOS SISTEMAS QUATERNÁRIOS.**

Inicialmente, os sais utilizados durante os experimentos foram comprados isentos de água, porém para o sal  $\text{CaCl}_2$  anidro não ocorreu solubilização do mesmo no sistema. Já para o sal  $\text{MgCl}_2$ , a solubilização ocorreu normalmente possibilitando a realização dos experimentos envolvendo esse sal. Por esse motivo o  $\text{CaCl}_2$  anidro foi substituído por  $\text{CaCl}_2$  di-hidratado para a realização dos experimentos envolvendo esse sal. Entretanto, após ter dado início aos experimentos, verificou-se a necessidade de fazer alguns ajustes durante os cálculos para a obtenção das frações mássicas do sistema. Isto se deve ao fato de que a massa de sal ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) pesada para dentro da célula não era uma massa real de sal anidro, pois deve ser descontado o valor da água. Para comprovar este ajuste, foi feita uma verificação se após a solubilização do sal, a sua água de hidratação iria para a fase aquosa mudando assim a fração mássica da água dos pontos de mistura.

Através de experimentos realizados, foi verificado que realmente a água contida no sal após a solubilização altera a fração mássica do ponto de mistura referente à quantidade de água, justificando-se, assim, a diferença entre a massa de sal teórica (10%) e a real (7,5% aproximadamente) para os sistemas envolvendo  $\text{CaCl}_2$ . Cabe também salientar que os pontos de mistura foram baseados nos pontos de misturas ternários com o acréscimo do quarto componente que no presente caso é o sal. As **Tabelas 6.1.1 a 6.1.4** demonstram esses valores.

### 6.1- DADOS EXPERIMENTAIS.

**Tabela 6.1.1:** Pontos de mistura para o sistema: (W1) água + (W2) ácido acrílico + (W3) diisopropil éter + (W4) CaCl<sub>2</sub> 10%.

Pontos de mistura			
W1	W2	W3	W4
0,3890	0,1787	0,3571	0,0752
0,2676	0,2783	0,3780	0,0761
0,1738	0,1208	0,6295	0,0759
0,2335	0,2412	0,4488	0,0765
0,4844	0,1999	0,2385	0,0772
0,4845	0,2299	0,2099	0,0757
0,4086	0,2598	0,2587	0,0729
0,4449	0,1304	0,3490	0,0757

**Tabela 6.1.2:** Pontos de mistura para o sistema: (W1) água + (W2) ácido acrílico + (W3) diisopropil éter + (W4) MgCl<sub>2</sub> 5 %.

Pontos de mistura			
W1	W2	W3	W4
0,3201	0,4046	0,2246	0,0507
0,2031	0,2718	0,4756	0,0495
0,5438	0,2104	0,1957	0,0501
0,2100	0,2394	0,4994	0,0512
0,4289	0,2416	0,2795	0,0500
0,5604	0,2297	0,1601	0,0498
0,4297	0,2104	0,3101	0,0500
0,3602	0,2702	0,3198	0,0498
0,4199	0,2193	0,3101	0,0507

**Tabela 6.1.3:** Pontos de mistura para o sistema: (W1) água + (W2) ácido acrílico + (W3) isopropil acetato + (W4) CaCl<sub>2</sub> 10%.

Ponto de mistura			
W1	W2	W3	W4
0,3848	0,2004	0,3393	0,0755
0,2518	0,2803	0,3935	0,0744
0,295	0,151	0,4786	0,0754
0,3223	0,3583	0,2443	0,0751
0,5748	0,1894	0,1605	0,0753
0,3842	0,1661	0,3741	0,0756
0,2503	0,3294	0,3445	0,0758
0,4039	0,2802	0,2403	0,0756
0,4695	0,1786	0,2771	0,0748

**Tabela 6.1.4:** Pontos de mistura para o sistema: (W1) água + (W2) ácido acrílico + (W3) isopropil acetato + (W4) MgCl<sub>2</sub> 5%.

Pontos de mistura			
W1	W2	W3	W4
0,3699	0,3806	0,1997	0,0498
0,4999	0,1203	0,3299	0,0499
0,3308	0,2197	0,3997	0,0498
0,1801	0,3701	0,3996	0,0502
0,2689	0,2103	0,4708	0,0500
0,2896	0,2999	0,3604	0,0501
0,5502	0,1897	0,2099	0,0502
0,3283	0,1793	0,4428	0,0496
0,2147	0,3004	0,4352	0,0497

Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico

Após a etapa de pesagem, os mesmos procedimentos citados anteriormente no **item 5.1** foram realizados; porém devido ao acréscimo do sal, foi necessária a inclusão de uma metodologia para análise do mesmo. A metodologia escolhida descrita no **item 4.3** foi a volumetria de precipitação conhecida, também, como argentometria, usando  $\text{AgNO}_3$  como agente titulante. As titulações foram feitas usando alíquotas diferentes das fases aquosa e orgânica, pois a tendência do sal é de estar quase que em sua totalidade na fase aquosa, necessitando, assim, de um volume maior de titulante. Também foram feitas comparações dos resultados obtidos por volumetria através da secagem de determinadas alíquotas e posteriores pesagem para a quantificação da massa de sal. Verificou-se que ambos os resultados foram satisfatórios, comprovando a eficácia da volumetria de precipitação para a determinação da quantidade de sal do sistema. Porém, para a determinação da fração de sal na fase orgânica, a pesagem não é aconselhável, pois se verificou que esta ocasiona erros. As **Tabelas 6.1.5 a 6.1.8** reportam os resultados das análises dos experimentos envolvendo sal.

**Tabela 6.1.5:** Equilíbrio líquido-líquido do sistema: (W1) água + (W2) ácido acrílico + (W3) diisopropil éter + (W4)  $\text{CaCl}_2$  10%.

Fase orgânica				Fase aquosa			
W1	W2	W3	W4	W1	W2	W3	W4
0,0519	0,2925	0,6539	0,0017	0,7982	0,0291	0,0052	0,1675
0,0802	0,3857	0,5326	0,0015	0,7312	0,0372	0,0082	0,2234
0,0302	0,1280	0,8409	0,0009	0,7187	0,0136	0,0165	0,2712
0,0691	0,3293	0,5993	0,0023	0,7102	0,0273	0,0112	0,2513
0,0742	0,3573	0,5654	0,0031	0,8170	0,0622	0,0063	0,1145
0,0874	0,4110	0,4989	0,0027	0,7931	0,0682	0,0079	0,1308
0,0435	0,2398	0,7157	0,0011	0,8377	0,0330	0,0104	0,1189
0,0507	0,2651	0,6835	0,0007	0,8450	0,0423	0,0222	0,0905

**Tabela 6.1.6:** Equilíbrio líquido-líquido do sistema: (W1) água + (W2) ácido acrílico + (W3) diisopropil éter + (W4) MgCl<sub>2</sub> 5%.

Fase orgânica				Fase aquosa			
W1	W2	W3	W4	W1	W2	W3	W4
0,1733	0,5044	0,3210	0,0013	0,7296	0,1095	0,0149	0,1460
0,0935	0,4206	0,4850	0,0009	0,7432	0,0378	0,0146	0,2044
0,0600	0,3234	0,6149	0,0017	0,7576	0,0497	0,0204	0,1723
0,0817	0,4085	0,5074	0,0025	0,7212	0,0267	0,0117	0,2404
0,0459	0,2934	0,6600	0,0007	0,7823	0,0478	0,0179	0,1520
0,0481	0,1918	0,7585	0,0015	0,7908	0,0947	0,0146	0,0999
0,0999	0,4272	0,4708	0,0021	0,7706	0,0591	0,0214	0,1489
0,0682	0,3824	0,5463	0,0031	0,8006	0,0728	0,0185	0,1081
0,0475	0,2493	0,7009	0,0023	0,7624	0,0501	0,0148	0,1727

**Tabela 6.1.7:** Equilíbrio líquido-líquido do sistema: (W1) água + (W2) ácido acrílico + (W3) isopropil acetato + (W4) CaCl<sub>2</sub> 10%.

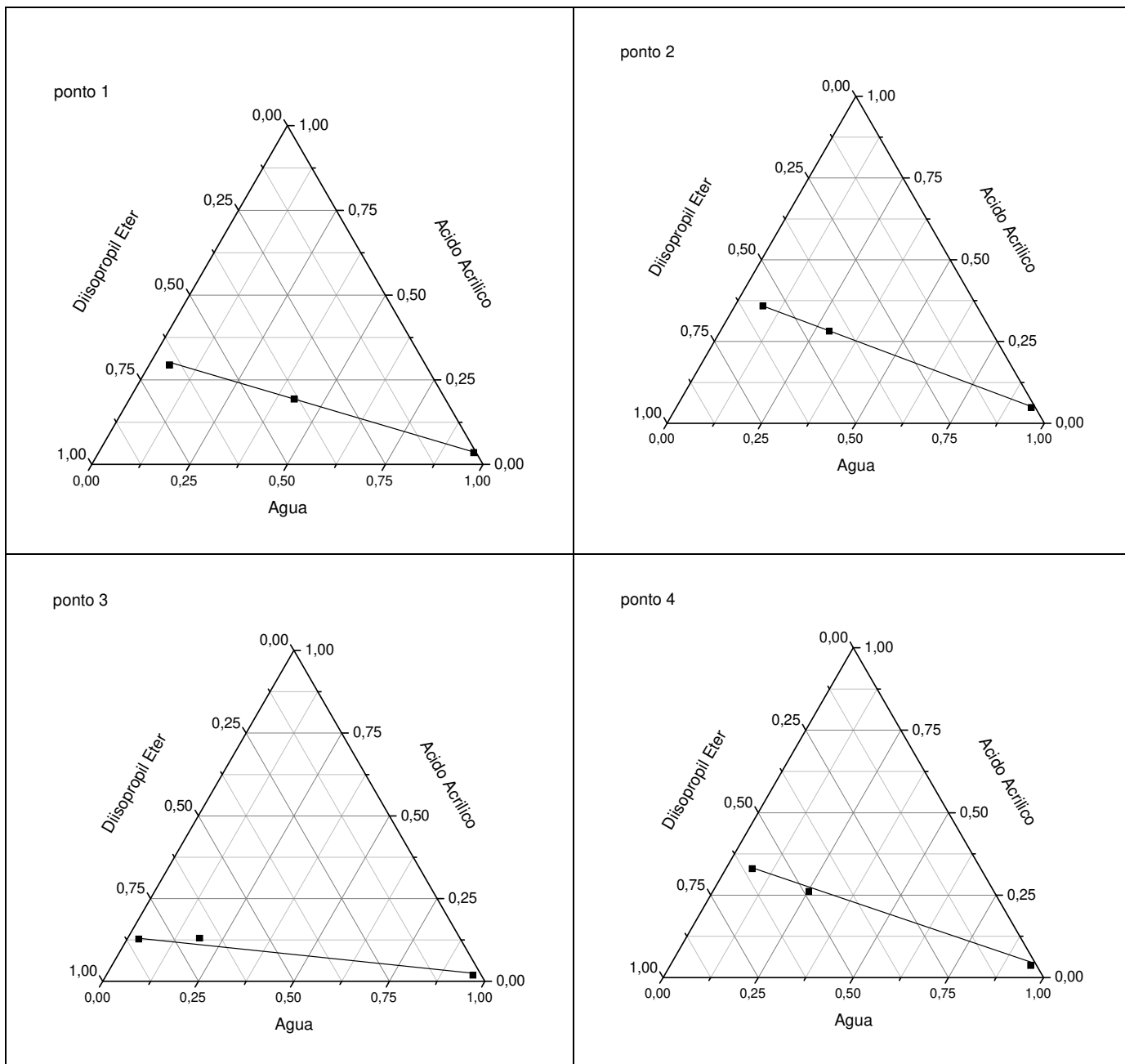
Fase orgânica				Fase aquosa			
W1	W2	W3	W4	W1	W2	W3	W4
0,0750	0,3210	0,6025	0,0015	0,7109	0,0115	0,0163	0,2613
0,0994	0,3738	0,5238	0,0030	0,7258	0,0322	0,0105	0,2315
0,0550	0,2175	0,7256	0,0019	0,7794	0,0127	0,0114	0,1965
0,1585	0,5094	0,3309	0,0012	0,702	0,0526	0,0157	0,2297
0,1005	0,3916	0,5061	0,0018	0,7805	0,0831	0,0237	0,1127
0,0686	0,2777	0,6532	0,0005	0,7752	0,0328	0,0137	0,1783
0,1095	0,423	0,4628	0,0047	0,7061	0,0329	0,018	0,2430
0,1318	0,4556	0,4100	0,0026	0,7522	0,0682	0,0193	0,1603
0,0842	0,3515	0,5620	0,0023	0,7935	0,0520	0,0230	0,1315



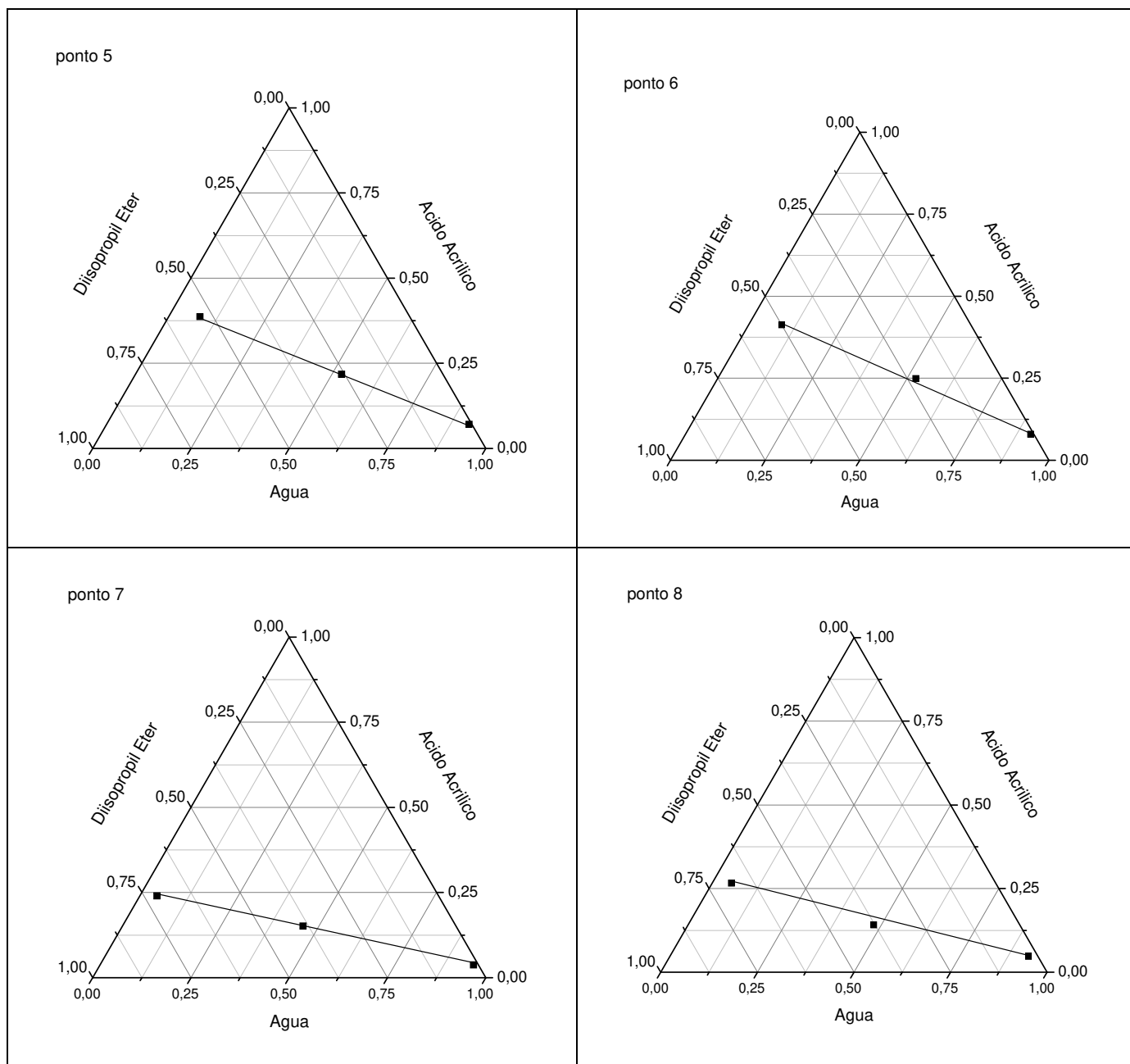
**Tabela 6.1.8:** Equilíbrio líquido-líquido do sistema: (W1) água + (W2) ácido acrílico + (W3) isopropil acetato + (W4) MgCl<sub>2</sub> 5%.

Fase orgânica				Fase aquosa			
W1	W2	W3	W4	W1	W2	W3	W4
0,1453	0,5356	0,3174	0,0017	0,7561	0,0906	0,0093	0,1440
0,0273	0,2048	0,7666	0,0013	0,8323	0,0196	0,0115	0,1366
0,0509	0,3239	0,6231	0,0021	0,8627	0,0505	0,0107	0,0761
0,0999	0,4292	0,4695	0,0014	0,8238	0,0749	0,0078	0,0935
0,0459	0,2937	0,6575	0,0029	0,7993	0,0378	0,0092	0,1537
0,0699	0,3955	0,5330	0,0016	0,8047	0,0456	0,0065	0,1432
0,0816	0,4105	0,5054	0,0025	0,8405	0,0637	0,0097	0,0861
0,0379	0,2770	0,6832	0,0019	0,8553	0,0324	0,0079	0,1044
0,0642	0,3581	0,5766	0,0011	0,7854	0,0540	0,0138	0,1468

Com esses resultados, foram construídas as *ties lines* para os sistemas com base livre de sal. Esse procedimento é comum, pois para apresentar um sistema quaternário real é necessário que o diagrama contenha quatro eixos, o que torna muito difícil a visualização dos mesmos e a interpretação dos resultados. Segundo SANTIAGO (2007), a representação dos resultados de sistemas quaternários através de gráficos ternários mostra-se adequada; porém, foi necessário fazer uma correção de todos os valores para representar o sistema em base livre de sal. Essa correção foi realizada utilizando uma relação entre a fração mássica de sal e a fração mássica dos outros componentes dos sistemas, e é dada pela equação  $W_i^* = \frac{W_i}{1 - W_4}$ , onde  $W_i^*$  é fração mássica corrigida de cada componente,  $W_i$  é a fração mássica de cada componente e  $W_4$  é a fração mássica do sal. As **Figuras 6.1.1 a 6.1.4** expõem essas *ties lines*. Novamente, a relação de linearidade entre os pontos aquosos, orgânicos e de misturas foi obedecida e pequenos desvios podem ser vistos em determinados gráficos do ponto de mistura, porém esses desvios se devem ao erro experimental embutido durante a execução dos experimentos, conforme citado anteriormente no **item 5.1**.

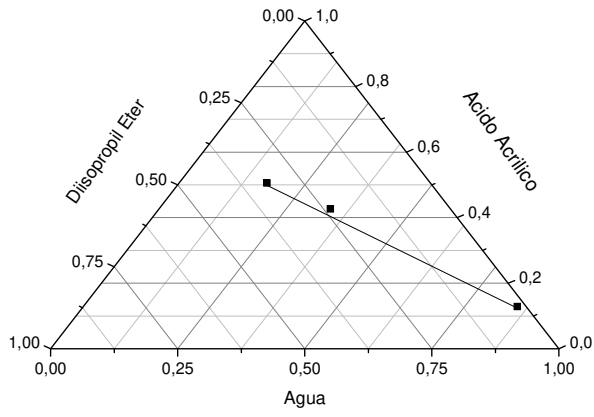


Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico

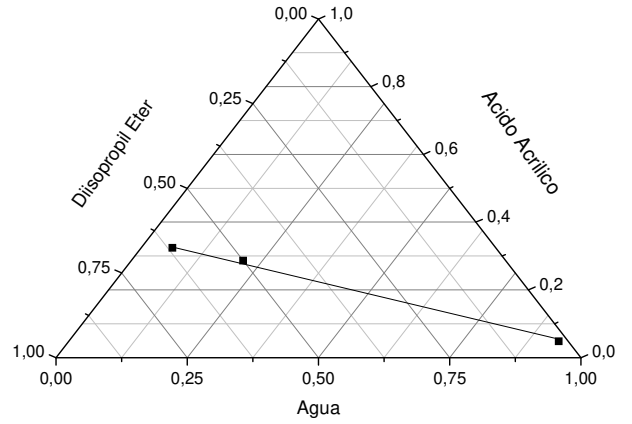


**Figura 6.1.1:** Representação das *tie lines* para o sistema água + ácido acrílico + diisopropil éter + CaCl<sub>2</sub> 10%.

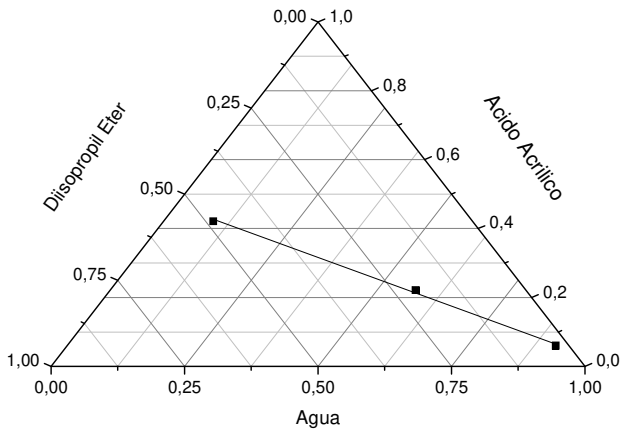
ponto 1



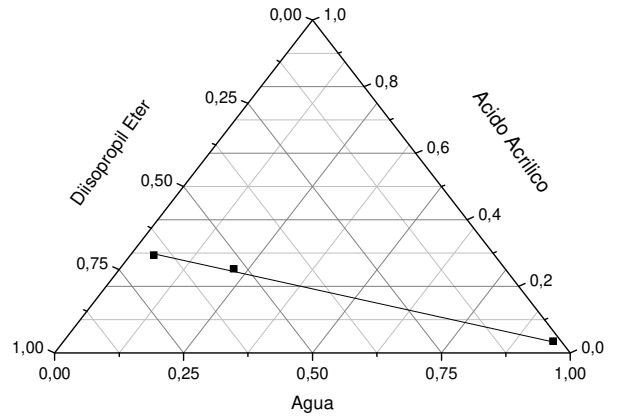
ponto 2



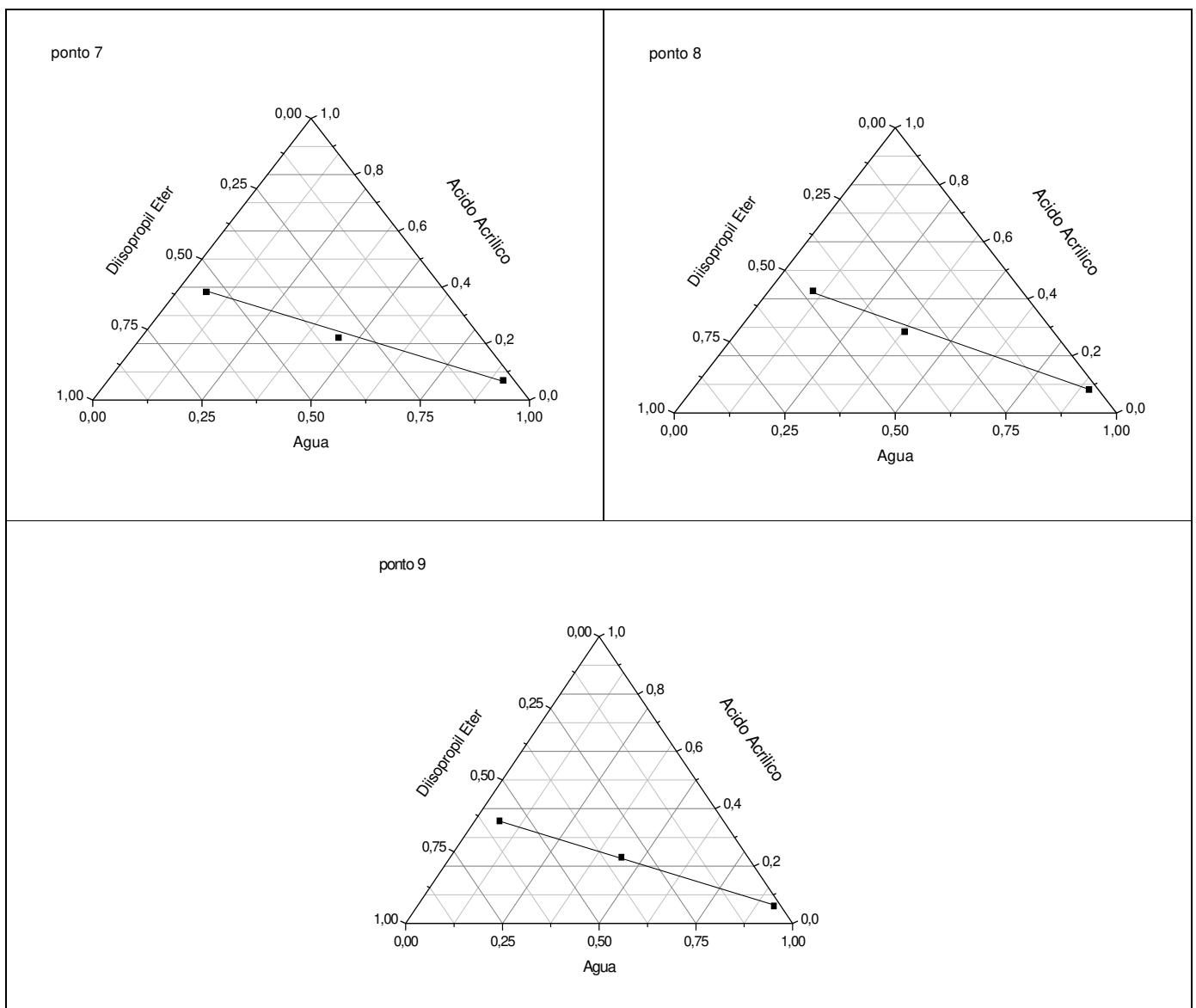
ponto 3



ponto 4

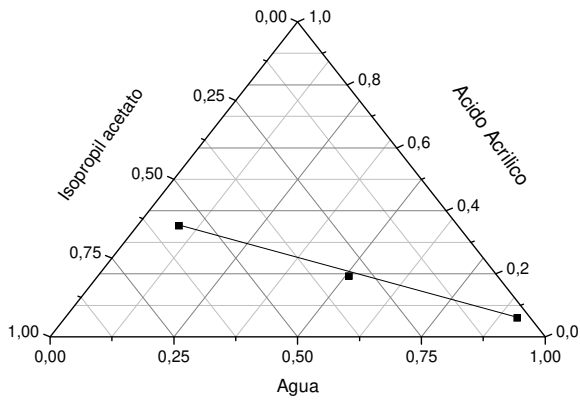


Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico

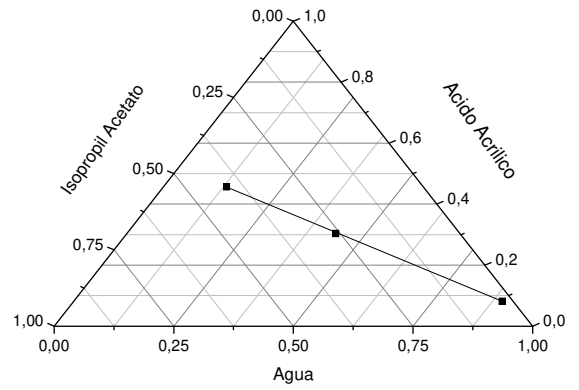


**Figura 6.1.2:** Representação das *tie lines* para o sistema água + ácido acrílico + diisopropil éter + MgCl<sub>2</sub> 5%.

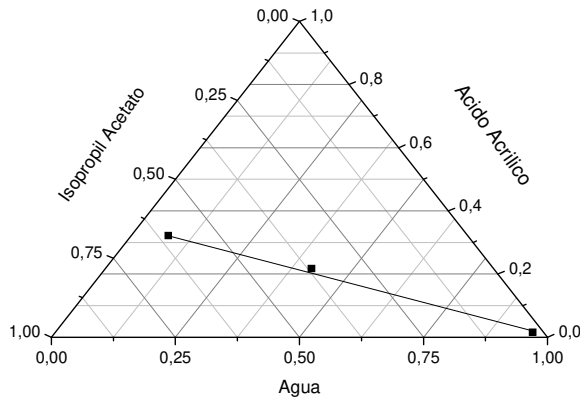
ponto 1



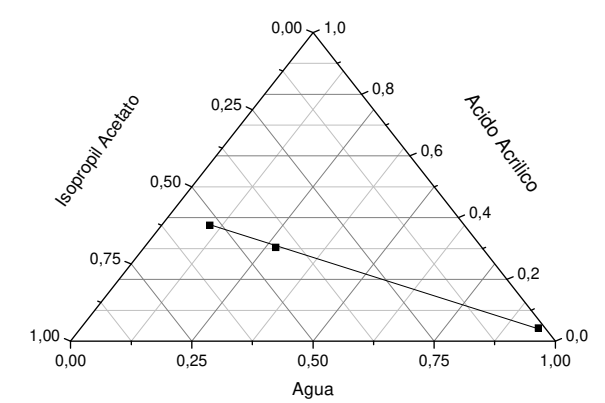
ponto 2



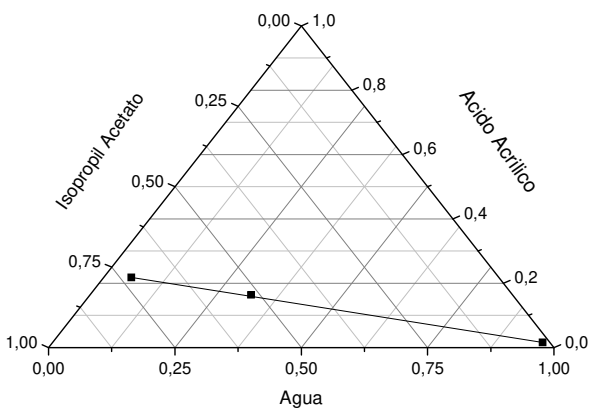
ponto 3



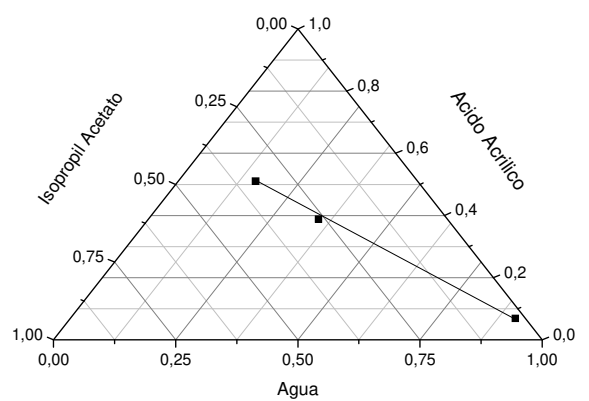
ponto 4



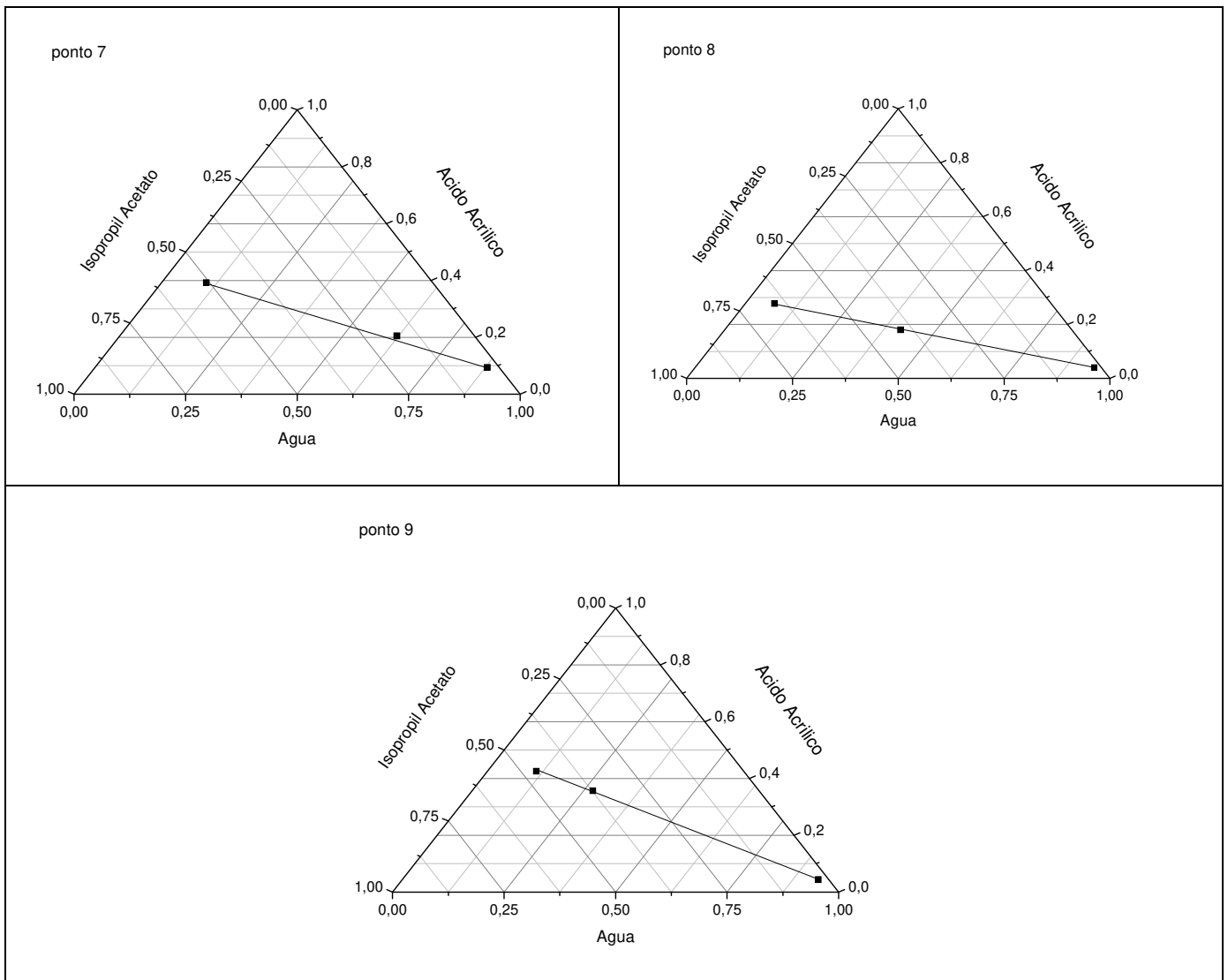
ponto 5



ponto 6

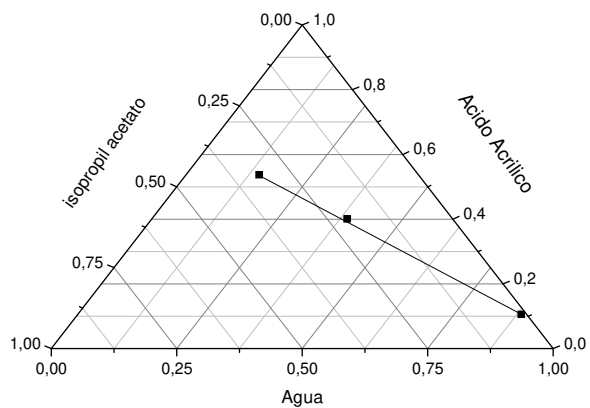


Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico

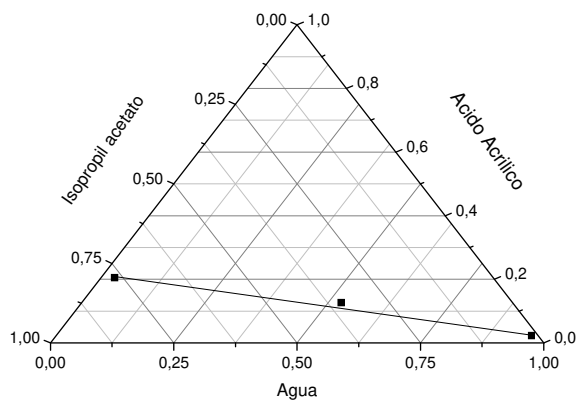


**Figura 6.1.3:** Representação das *tie lines* para o sistema água + ácido acrílico + isopropil acetato + CaCl<sub>2</sub> 10%.

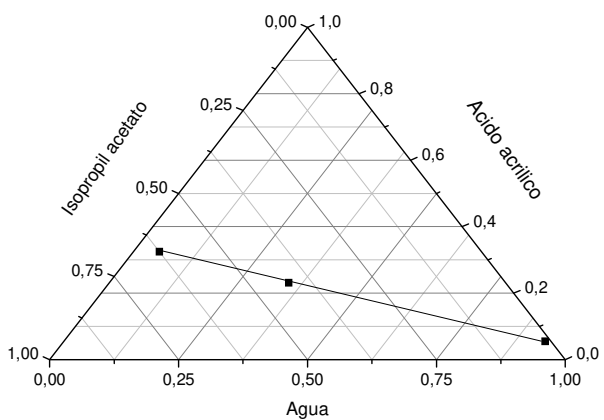
ponto 1



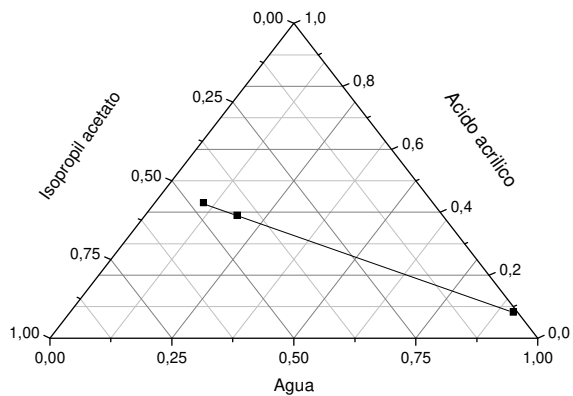
ponto 2



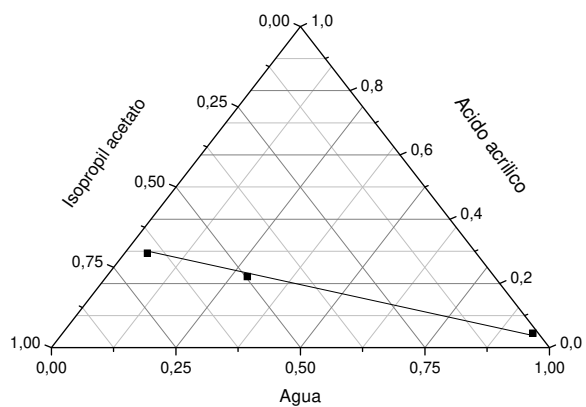
ponto 3



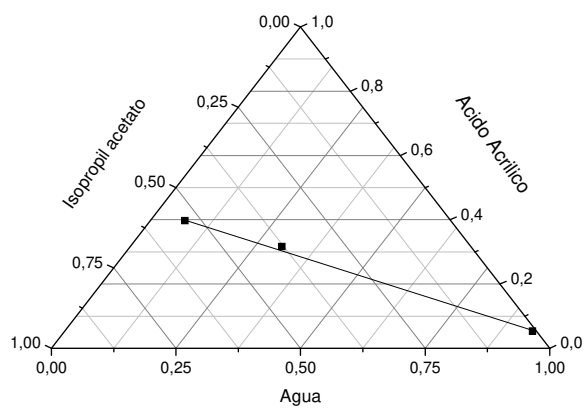
ponto 4



ponto 5

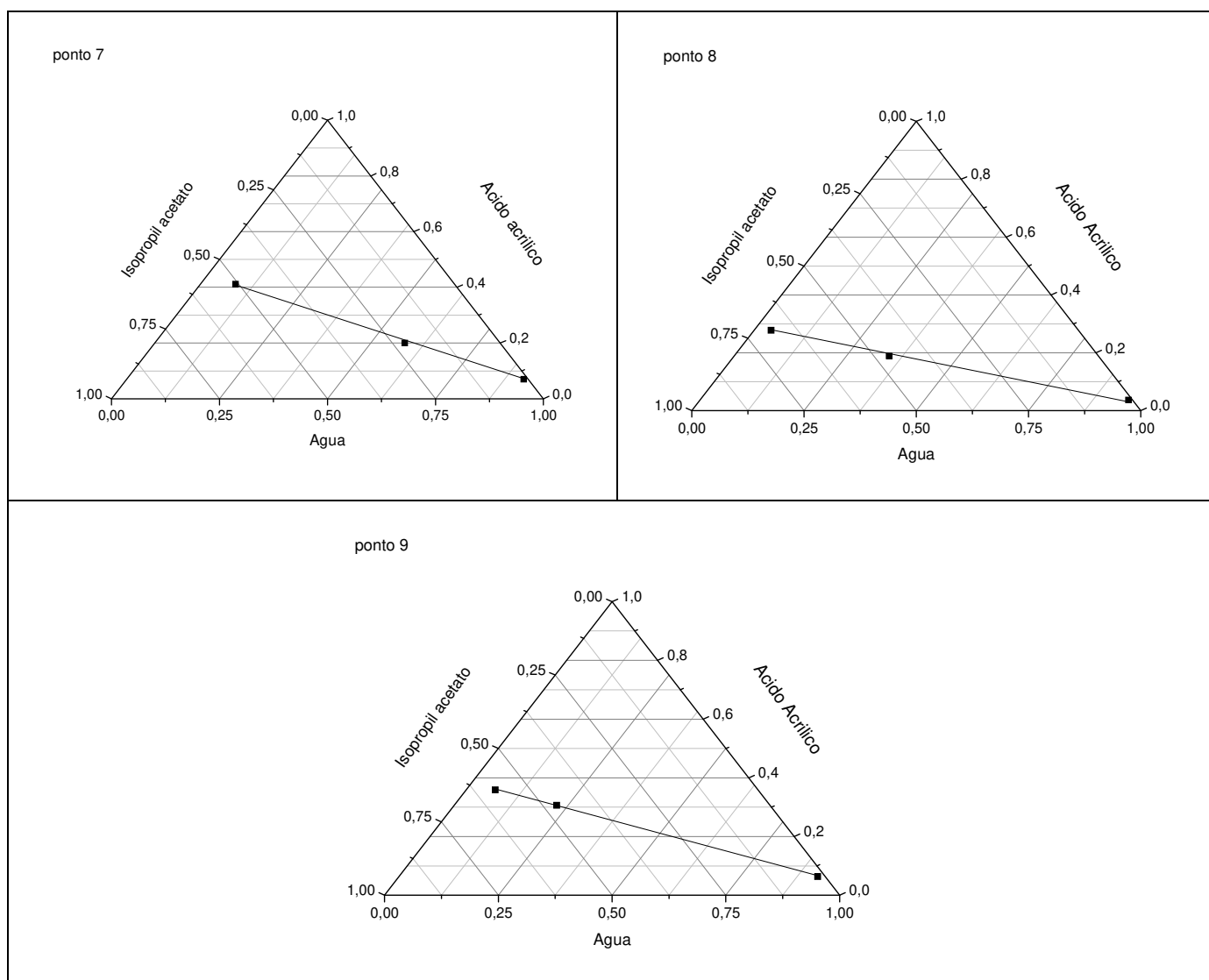


ponto 6





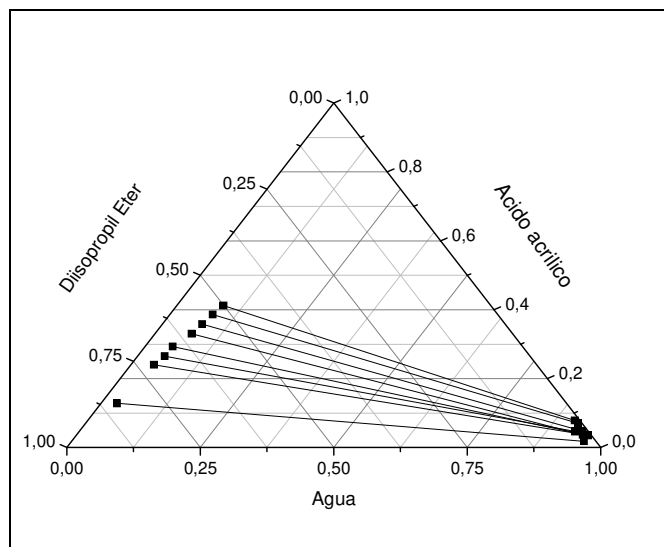
Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico



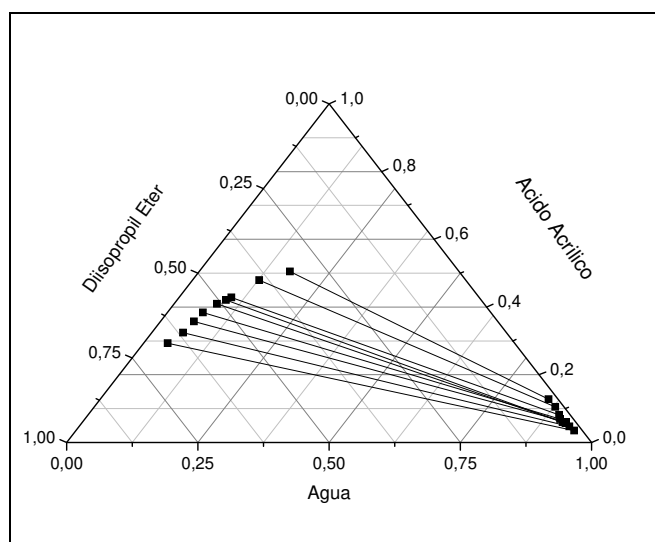
**Figura 6.1.4:** Representação das *tie lines* para o sistema água + ácido acrílico + isopropil acetato +  $MgCl_2$  5%.

O conjunto das *ties lines* de cada sistema mostradas nas **Figuras 6.1.1 a 6.1.4**, resulta nas curvas binodais para os sistemas quaternários em base livre de sal. Conforme pode ser visto pelas Figuras **6.1.1 a 6.1.4**, as *tie lines* apresentaram um bom comportamento para os dois solventes e sais usados em diferentes concentrações. A Figura **6.1.5** mostra a comparação entre os sistemas. Percebe-se que não houve mudanças significativas nas regiões bifásicas das curvas para os quatros sistemas estudados com o acréscimo de sal. Uma possível causa pode estar relacionada à força iônica dos sais, pois ambos são cloretos,

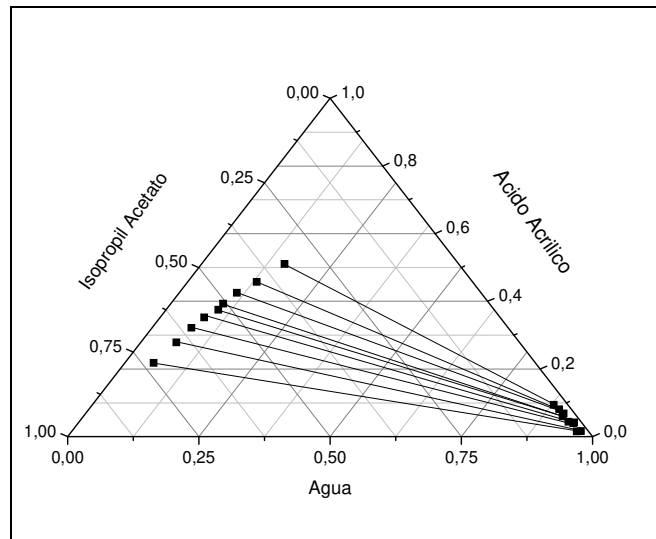
fazendo com que o efeito *salting - out* gerado após a adição dos dois diferentes tipos de sais no sistema fosse similar.



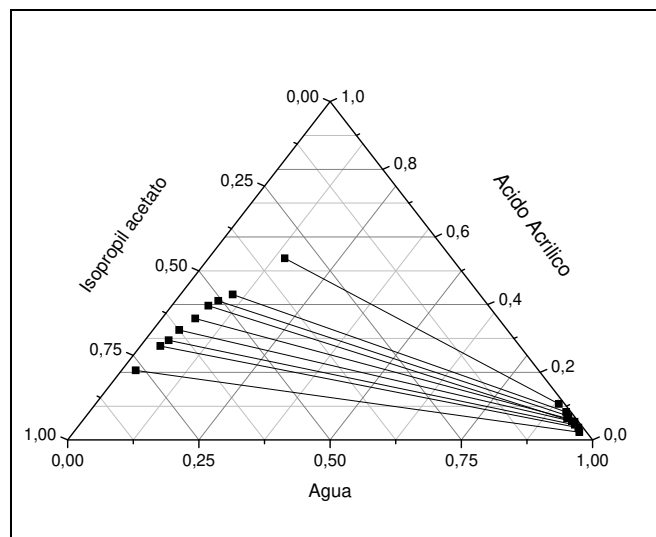
**Figura 6.1.1:** Equilíbrio líquido-líquido do sistema água + ácido acrílico + diisopropil éter + CaCl<sub>2</sub> 10%.



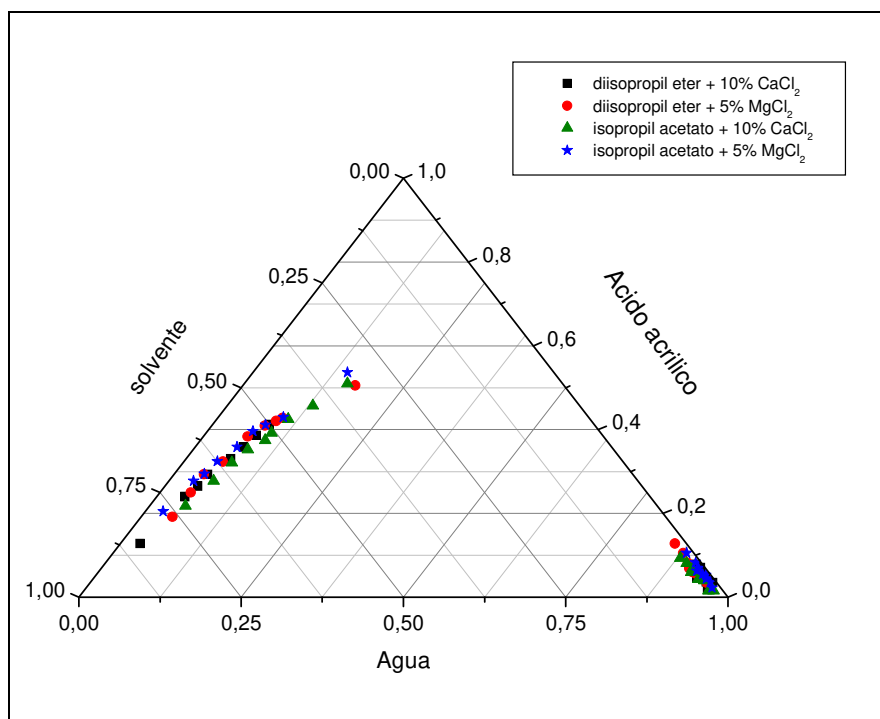
**Figura 6.1.2:** Equilíbrio líquido-líquido do sistema água + ácido acrílico + diisopropil éter + MgCl<sub>2</sub> 5%.



**Figura 6.1.3:** Equilíbrio líquido-líquido do sistema água + ácido acrílico + isopropil acetato +  $\text{CaCl}_2$  10%.



**Figura 6.1.4:** Equilíbrio líquido-líquido do sistema água + ácido acrílico + isopropil acetato +  $\text{MgCl}_2$  5%.



**Figura 6.1.5:** Comparação entre as *tie lines* para o sistema quaternário utilizando os solventes diisopropil éter e isopropil acetato com os sais  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{MgCl}_2$  em porcentagens de 10% e 5 %, respectivamente.

## 6.2-REGRESSÃO DE PARÂMETROS PARA OS SISTEMAS QUATERNÁRIOS

Segue-se, praticamente, o mesmo procedimento usado durante a regressão dos sistemas ternários, com algumas modificações importantes, as quais devem ser consideradas na simulação. Pelo fato do sistema conter sal, foi necessário usar o modelo eletrolítico existente dentro do simulador para os modelos UNIQUAC e ELECNRTL para a obtenção dos parâmetros binários. A mesma necessidade de realizar estimativas quando se considerou o modelo termodinâmico NRTL ocorreu, conforme citado anteriormente no item 5.2. Tabelas comparativas serão apresentadas mostrando os valores experimentais, valores estimados e seus respectivos desvios. A seguir as **Tabelas 6.2.1 a 6.2.8** mostram os resultados dos cálculos usando os dois modelos e as **Tabelas 6.2.9 a 6.2.16** reportam seus respectivos parâmetros binários dos sistemas.

**Tabela 6.2.1:** Modelagem termodinâmica do sistema água + ácido acrílico + diisopropil éter + CaCl<sub>2</sub> 10% usando o modelo termodinâmico UNIQUAC.

Fase aquosa											
W1			W2			W3			W4		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,7982	0,8656	8,4442	0,0291	0,0348	19,6910	0,0052	0,0068	30,7131	0,1675	0,0928	-44,6142
0,7312	0,8180	11,8663	0,0372	0,0522	40,3507	0,0082	0,0111	35,7391	0,2234	0,1187	-46,8701
0,7187	0,8858	23,2543	0,0136	0,0118	-13,2668	0,0165	0,0111	-32,5890	0,2512	0,0913	-63,6733
0,7102	0,8182	15,2139	0,0273	0,0405	48,4523	0,0112	0,0157	40,0964	0,2513	0,1255	-50,0466
0,8170	0,8334	2,0107	0,0622	0,0559	-10,1834	0,0063	0,0067	5,6947	0,1145	0,1040	-9,1286
0,7931	0,8135	2,5704	0,0682	0,0620	-9,1588	0,0079	0,0084	6,0542	0,1308	0,1162	-11,1760
0,8377	0,8552	2,0939	0,0330	0,0302	-8,4198	0,0104	0,0111	6,8432	0,1189	0,1034	-13,0144
0,8450	0,8230	-2,5999	0,0423	0,0340	-19,6125	0,0222	0,0200	-9,9252	0,0905	0,1230	35,8767
RMSE		0,0815	RMSE		0,0086	RMSE		0,0029	RMSE		0,0863
RMSE %		11,2146	RMSE %		25,4526	RMSE %		25,2605	RMSE %		39,3874
Fase orgânica											
W1			W2			W3			W4		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,0519	0,0488	-5,9170	0,2925	0,3097	5,8738	0,6539	0,6166	-5,7053	0,0017	0,0249	1364,5396
0,0802	0,0760	-5,2585	0,3857	0,3834	-0,5879	0,5326	0,5035	-5,4729	0,0015	0,0371	2375,5780
0,0302	0,0308	1,8723	0,1280	0,1520	18,7191	0,8409	0,7959	-5,3568	0,0009	0,0214	2279,8877
0,0691	0,0598	-13,4965	0,3293	0,3137	-4,7276	0,5993	0,5899	-1,5667	0,0023	0,0366	1490,5680
0,0742	0,0753	1,5345	0,3573	0,4061	13,6692	0,5654	0,4863	-13,9865	0,0031	0,0322	938,7379
0,0874	0,0912	4,3894	0,4110	0,4250	3,4123	0,4989	0,4451	-10,7777	0,0027	0,0386	1329,9652
0,0435	0,0473	8,6608	0,2398	0,2794	16,5234	0,7157	0,6457	-9,7826	0,0010	0,0276	2662,3726
0,0507	0,0548	8,1183	0,2651	0,2896	9,2294	0,6835	0,6208	-9,1781	0,0007	0,0348	4878,4854
RMSE		0,0045	RMSE		0,0271	RMSE		0,0528	RMSE		0,0304
RMSE %		7,1664	RMSE %		10,9790	RMSE %		8,5540	RMSE %		2461,2727

**Tabela 6.2.2:** Modelagem termodinâmica do sistema água + ácido acrílico + diisopropil éter + CaCl<sub>2</sub> 10% usando o modelo termodinâmico ELECNRTL.

Fase aquosa											
W1			W2			W3			W4		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,7982	0,8168	2,3279	0,0291	0,0356	22,2814	0,0052	0,0105	102,3760	0,1675	0,1371	-18,1424
0,7312	0,7415	1,4032	0,0372	0,0439	18,0925	0,0082	0,0105	28,0615	0,2234	0,2041	-8,6354
0,7187	0,9412	30,9521	0,0136	0,0126	-6,9986	0,0165	0,0132	-20,1039	0,2512	0,0330	-86,8566
0,7102	0,7209	1,5077	0,0273	0,0309	13,2602	0,0112	0,0128	14,4888	0,2513	0,2353	-6,3472
0,8170	0,8177	0,0854	0,0622	0,0646	3,8074	0,0063	0,0080	27,5453	0,1145	0,1097	-4,1930
0,7931	0,7890	-0,5150	0,0682	0,0702	2,9553	0,0079	0,0080	0,6892	0,1308	0,1328	1,5399
0,8377	0,8425	0,5750	0,0330	0,0299	-9,3513	0,0104	0,0110	5,6534	0,1189	0,1166	-1,9502
0,8450	0,8498	0,5707	0,0423	0,0314	-25,7622	0,0222	0,0107	-51,7984	0,0905	0,1081	19,4187
RMSE		0,0791	RMSE		0,0055	RMSE		0,0048	RMSE		0,0787
RMSE %		11,0035	RMSE %		15,0954	RMSE %		43,8130	RMSE %		32,3823
Fase orgânica											
W1			W2			W3			W4		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,0519	0,0556	7,0642	0,2925	0,3072	5,0258	0,6539	0,5978	-8,5736	0,0017	0,0394	2217,3952
0,0802	0,0706	-11,9252	0,3857	0,3295	-14,5624	0,5326	0,5330	0,0745	0,0015	0,0668	4355,6369
0,0302	0,0303	0,2838	0,1280	0,1882	47,0262	0,8409	0,7741	-7,9482	0,0009	0,0075	728,5735
0,0691	0,0626	-9,3429	0,3293	0,2678	-18,6749	0,5993	0,5941	-0,8684	0,0023	0,0755	3180,7286
0,0742	0,0681	-8,1563	0,3573	0,3925	9,8377	0,5654	0,5059	-10,5319	0,0031	0,0335	982,2351
0,0874	0,0745	-14,8158	0,4110	0,4026	-2,0464	0,4989	0,4803	-3,7365	0,0027	0,0427	1481,5278
0,0435	0,0495	13,7835	0,2398	0,2854	18,9993	0,7157	0,6333	-11,5093	0,0010	0,0318	3081,6023
0,0507	0,0496	-2,1523	0,2651	0,2919	10,0944	0,6835	0,6292	-7,9485	0,0007	0,0294	4094,1507
RMSE		0,0070	RMSE		0,0431	RMSE		0,0516	RMSE		0,0439
RMSE %		9,7477	RMSE %		20,4981	RMSE %		7,5661	RMSE %		2827,4176

**Tabela 6.2.3:** Modelagem termodinâmica do sistema água + ácido acrílico + diisopropil éter + MgCl<sub>2</sub> 5% usando o modelo termodinâmico UNIQUAC.

Fase aquosa											
W1			W2			W3			W4		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,7296	0,7488	2,6265	0,1095	0,0852	-22,2246	0,0149	0,0163	9,6393	0,1460	0,1497	2,5594
0,7432	0,7267	-2,2188	0,0378	0,0489	29,3433	0,0146	0,0171	17,3371	0,2044	0,2073	1,4026
0,7576	0,7628	0,6827	0,0497	0,0517	3,9515	0,0204	0,0162	-20,6483	0,1723	0,1694	-1,6970
0,7212	0,6997	-2,9777	0,0267	0,0377	41,3130	0,0117	0,0159	35,6187	0,2404	0,2467	2,6113
0,7823	0,7811	-0,1486	0,0478	0,0537	12,3317	0,0179	0,0153	-14,2857	0,1520	0,1498	-1,4310
0,7908	0,8186	3,5208	0,0947	0,0681	-28,0811	0,0146	0,0148	1,3146	0,0999	0,0985	-1,4430
0,7706	0,7665	-0,5385	0,0591	0,0620	4,9060	0,0214	0,0176	-17,9244	0,1489	0,1540	3,4155
0,8006	0,8126	1,4965	0,0728	0,0632	-13,2514	0,0185	0,0167	-9,8579	0,1081	0,1076	-0,4719
0,7624	0,7684	0,7883	0,0501	0,0503	0,4438	0,0148	0,0148	0,2804	0,1727	0,1664	-3,6329
RMSE		0,0153	RMSE		0,0137	RMSE		0,0028	RMSE		0,0040
RMSE %		2,0200	RMSE %		21,6482	RMSE %		17,3618	RMSE %		2,2957
Fase orgânica											
W1			W2			W3			W4		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,1733	0,1433	-17,2998	0,5044	0,5354	6,1505	0,3210	0,2587	-19,4003	0,0013	0,0625	4710,1565
0,0935	0,0891	-4,6842	0,4206	0,3224	-23,3585	0,4850	0,5157	6,3333	0,0009	0,0728	7989,8923
0,0600	0,0679	13,1294	0,3234	0,2898	-10,3819	0,6149	0,5892	-4,1847	0,0017	0,0531	3025,2466
0,0817	0,0829	1,4311	0,4085	0,2513	-38,4846	0,5074	0,5799	14,2954	0,0024	0,0859	3479,4061
0,0459	0,0531	15,7470	0,2934	0,2518	-14,1771	0,6600	0,6517	-1,2633	0,0007	0,0434	6100,7775
0,0481	0,0354	-26,4381	0,1918	0,2113	10,1802	0,7585	0,7279	-4,0399	0,0016	0,0254	1489,6206
0,0999	0,0962	-3,6779	0,4272	0,3981	-6,8007	0,4708	0,4516	-4,0759	0,0021	0,0540	2472,2048
0,0682	0,0740	8,4348	0,3824	0,3600	-5,8489	0,5463	0,5326	-2,5006	0,0031	0,0334	976,5844
0,0475	0,0500	5,2213	0,2493	0,2264	-9,1668	0,7009	0,6756	-3,6047	0,0023	0,0479	1984,2656
RMSE		0,0118	RMSE		0,0670	RMSE		0,0379	RMSE		0,0544
RMSE %		13,1425	RMSE %		17,1316	RMSE %		8,7694	RMSE %		4186,2688

**Tabela 6.2.4:** Modelagem termodinâmica do sistema água + ácido acrílico + diisopropil éter + MgCl<sub>2</sub> 5% usando o modelo termodinâmico ELECNRTL.

Fase aquosa											
W1			W2			W3			W4		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,7296	0,722771	-0,9360	0,1095	0,108354	-1,0470	0,0149	0,021418	43,7433	0,146	0,147458	0,9985
0,7432	0,746159	0,3981	0,0378	0,036681	-2,9614	0,0146	0,014474	-0,8621	0,2044	0,202686	-0,8384
0,7576	0,75989	0,3022	0,0497	0,052726	6,0887	0,0204	0,015198	-25,4984	0,1723	0,172186	-0,0661
0,7212	0,709771	-1,5848	0,0267	0,031966	19,7226	0,0117	0,013982	19,5022	0,2404	0,244282	1,6146
0,7823	0,784185	0,2410	0,0478	0,047807	0,0144	0,0179	0,01531	-14,4689	0,152	0,152698	0,4592
0,7908	0,795983	0,6554	0,0947	0,086581	-8,5736	0,0146	0,017804	21,9465	0,0999	0,099632	-0,2678
0,7706	0,761918	-1,1266	0,0591	0,074246	25,6274	0,0214	0,016661	-22,1445	0,1489	0,147175	-1,1585
0,8006	0,806033	0,6786	0,0728	0,068505	-5,8993	0,0185	0,016691	-9,7789	0,1081	0,108771	0,6205
0,7624	0,767203	0,6299	0,0501	0,045864	-8,4557	0,0148	0,014967	1,1287	0,1727	0,171967	-0,4247
RMSE		0,0062	RMSE		0,0064	RMSE		0,0036	RMSE		0,0017
RMSE %		0,8334	RMSE %		11,8907	RMSE %		21,6615	RMSE %		0,8499
Fase orgânica											
W1			W2			W3			W4		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,1733	0,129535	-25,2541	0,5044	0,422762	-16,1851	0,321	0,388284	20,9608	0,0013	0,059419	4470,6976
0,0935	0,084459	-9,6694	0,4206	0,385861	-8,2595	0,485	0,459622	-5,2325	0,0009	0,070058	7684,2178
0,06	0,057296	-4,5072	0,3234	0,30154	-6,7593	0,6149	0,588677	-4,2646	0,0017	0,052487	2987,4870
0,0817	0,086956	6,4327	0,4085	0,388198	-4,9698	0,5074	0,436344	-14,0040	0,0024	0,088502	3587,5986
0,0459	0,051515	12,2324	0,2934	0,266726	-9,0913	0,66	0,637675	-3,3826	0,0007	0,044084	6197,7514
0,0481	0,042663	-11,3044	0,1918	0,190781	-0,5312	0,7585	0,739755	-2,4713	0,0016	0,026801	1575,0727
0,0999	0,085101	-14,8138	0,4272	0,386054	-9,6315	0,4708	0,478865	1,7131	0,0021	0,04998	2279,9796
0,0682	0,076939	12,8131	0,3824	0,366893	-4,0551	0,5463	0,521847	-4,4762	0,0031	0,034322	1007,1463
0,0475	0,04964	4,5060	0,2493	0,258379	3,6416	0,7009	0,641927	-8,4139	0,0023	0,050054	2076,2678
RMSE		0,0163	RMSE		0,0357	RMSE		0,0420	RMSE		0,0540
RMSE %		12,7989	RMSE %		8,2055	RMSE %		9,3829	RMSE %		4112,9443



**Tabela 6.2.5:** Modelagem termodinâmica do sistema água + ácido acrílico + isopropil acetato + CaCl<sub>2</sub> 10% usando o modelo termodinâmico UNIQUAC.

Fase aquosa											
W1			W2			W3			W4		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,7109	0,7647	7,5649	0,0115	0,0169	47,1790	0,0163	0,0671	311,9202	0,2613	0,1513	-42,1153
0,7258	0,7067	-2,6356	0,0322	0,0340	5,6817	0,0105	0,0551	424,4476	0,2315	0,2042	-11,7785
0,7794	0,7974	2,3060	0,0127	0,0159	25,4082	0,0114	0,0355	211,6229	0,1965	0,1512	-23,0662
0,7020	0,6468	-7,8573	0,0526	0,0492	-6,3848	0,0157	0,0765	386,9577	0,2297	0,2275	-0,9732
0,7805	0,6390	-18,1316	0,0831	0,0497	-40,2396	0,0237	0,0846	257,0488	0,1127	0,2267	101,1848
0,7752	0,7245	-6,5376	0,0328	0,0303	-7,4979	0,0137	0,0484	253,2179	0,1783	0,1967	10,3465
0,7061	0,6817	-3,4586	0,0329	0,0347	5,3882	0,0180	0,0822	356,7912	0,2430	0,2014	-17,1085
0,7522	0,6397	-14,9508	0,0682	0,0500	-26,6340	0,0193	0,0827	328,3301	0,1603	0,2276	41,9568
0,7935	0,6795	-14,3685	0,0520	0,0361	-30,5898	0,0230	0,0797	246,3177	0,1315	0,2048	55,7167
RMSE		0,0785	RMSE		0,0140	RMSE		0,0528	RMSE		0,0665
RMSE %		10,2451	RMSE %		26,4450	RMSE %		315,8651	RMSE %		44,6570
Fase orgânica											
W1			W2			W3			W4		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,0750	0,1661	121,5107	0,3210	0,7345	128,8238	0,6025	0,0305	-94,9308	0,0015	0,0688	4486,7350
0,0994	0,1695	70,5630	0,3738	0,7051	88,6258	0,5238	0,0266	-94,9167	0,0030	0,0988	3191,7054
0,0550	0,1535	179,0610	0,2175	0,7661	252,2463	0,7256	0,0153	-97,8921	0,0019	0,0651	3325,5783
0,1585	0,1869	17,9394	0,5094	0,6518	27,9451	0,3309	0,0406	-87,7366	0,0012	0,1207	9961,1943
0,1005	0,1912	90,2820	0,3916	0,6408	63,6343	0,5061	0,0457	-90,9796	0,0018	0,1223	6695,6863
0,0686	0,1650	140,4925	0,2777	0,7196	159,1106	0,6532	0,0228	-96,5103	0,0005	0,0927	18435,4672
0,1095	0,1824	66,5457	0,4230	0,6735	59,2246	0,4628	0,0418	-90,9735	0,0047	0,1023	2077,4029
0,1318	0,1906	44,5903	0,4556	0,6424	41,0025	0,4100	0,0445	-89,1444	0,0026	0,1225	4612,1168
0,0842	0,1818	115,9614	0,3515	0,6735	91,6050	0,5620	0,0405	-92,7909	0,0023	0,1042	4428,4273
RMSE		0,0813	RMSE		0,3433	RMSE		0,5115	RMSE		0,0996
RMSE %		105,3466	RMSE %		121,0165	RMSE %		92,9314	RMSE %		7961,7104

**Tabela 6.2.6:** Modelagem termodinâmica do sistema água + ácido acrílico + isopropil acetato + CaCl<sub>2</sub> 10% usando o modelo termodinâmico ELECNRTL.

Fase aquosa											
W1			W2			W3			W4		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,7109	0,6208	-12,6756	0,0115	0,0044	-61,9740	0,0163	0,0137	-15,6933	0,2613	0,3611	38,1921
0,7258	0,7311	0,7343	0,0322	0,0169	-47,6570	0,0105	0,0198	88,5378	0,2315	0,2322	0,3110
0,7794	0,7905	1,4305	0,0127	0,0096	-24,4559	0,0114	0,0170	49,2353	0,1965	0,1828	-6,9497
0,7020	0,6576	-6,3267	0,0526	0,0586	11,3191	0,0157	0,0165	5,1818	0,2297	0,2673	16,3891
0,7805	0,4313	-44,7459	0,0831	0,0117	-85,8708	0,0237	0,0034	-85,8381	0,1127	0,5536	391,2547
0,7752	0,7852	1,2925	0,0328	0,0198	-39,5727	0,0137	0,0237	72,7889	0,1783	0,1713	-3,9327
0,7061	0,7066	0,0694	0,0329	0,0305	-7,4099	0,0180	0,0193	7,1552	0,2430	0,2437	0,2715
0,7522	0,7497	-0,3327	0,0682	0,0766	12,2788	0,0193	0,0176	-8,5948	0,1603	0,1561	-2,6280
0,7935	0,5042	-36,4598	0,0520	0,0092	-82,3753	0,0230	0,0042	-81,8742	0,1315	0,4825	266,9008
RMSE		0,1549	RMSE		0,0288	RMSE		0,0105	RMSE		0,1912
RMSE %		19,8230	RMSE %		50,2983	RMSE %		57,7648	RMSE %		158,5049
Fase orgânica											
W1			W2			W3			W4		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,0750	0,0484	-35,4247	0,3210	0,2484	-22,6014	0,6025	0,6410	6,3923	0,0015	0,0621	4040,3413
0,0994	0,1439	44,8055	0,3738	0,2772	-25,8524	0,5238	0,4991	-4,7157	0,0030	0,0798	2560,0092
0,0550	0,0757	37,5723	0,2175	0,1439	-33,8216	0,7256	0,7411	2,1363	0,0019	0,0393	1968,2222
0,1585	0,1751	10,4986	0,5094	0,4149	-18,5566	0,3309	0,3069	-7,2452	0,0012	0,1031	8488,4687
0,1005	0,0999	-0,5590	0,3916	0,2013	-48,5962	0,5061	0,7771	53,5413	0,0018	-0,0783	-4450,4329
0,0686	0,1456	112,3078	0,2777	0,3328	19,8263	0,6532	0,4802	-26,4874	0,0005	0,0414	8182,9725
0,1095	0,1534	40,0884	0,4230	0,4152	-1,8388	0,4628	0,3477	-24,8620	0,0047	0,0836	1679,6298
0,1318	0,1656	25,6632	0,4556	0,3883	-14,7736	0,4100	0,3971	-3,1350	0,0026	0,0489	1782,2222
0,0842	0,1436	70,5535	0,3515	0,4122	17,2609	0,5620	0,6522	16,0506	0,0023	-0,2080	-9142,7156
RMSE		0,0420	RMSE		0,0921	RMSE		0,1191	RMSE		0,0954
RMSE %		52,3250	RMSE %		25,6940	RMSE %		22,5437	RMSE %		5529,3169

**Tabela 6.2.7:** Modelagem termodinâmica do sistema água + ácido acrílico + isopropil acetato + MgCl<sub>2</sub> 5% usando o modelo termodinâmico UNIQUAC.

Fase aquosa											
W1			W2			W3			W4		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,7561	0,7470	-1,2002	0,0906	0,0983	8,4591	0,0093	0,0083	-10,8324	0,1440	0,1464	1,6792
0,8323	0,9378	12,6731	0,0196	0,0229	16,6641	0,0115	0,0109	-4,8491	0,1366	0,0284	-79,1996
0,8627	0,8676	0,5673	0,0505	0,0453	-10,3523	0,0107	0,0096	-10,3172	0,0761	0,0775	1,8889
0,8238	0,8252	0,1756	0,0749	0,0735	-1,8670	0,0078	0,0084	7,5612	0,0935	0,0929	-0,6825
0,7993	0,8017	0,3063	0,0378	0,0372	-1,4815	0,0092	0,0102	10,4034	0,1537	0,1509	-1,8511
0,8047	0,8056	0,1177	0,0456	0,0522	14,4568	0,0065	0,0094	44,3071	0,1432	0,1328	-7,2759
0,8405	0,8411	0,0733	0,0637	0,0627	-1,5916	0,0097	0,0088	-9,3248	0,0861	0,0874	1,5124
0,8553	0,8557	0,0428	0,0324	0,0331	2,2883	0,0079	0,0103	30,4686	0,1044	0,1009	-3,3660
0,7854	0,7847	-0,0863	0,0540	0,0496	-8,1161	0,0138	0,0097	-29,9512	0,1468	0,1560	6,2628
RMSE		0,0353	RMSE		0,0043	RMSE		0,0020	RMSE		0,0364
RMSE %		4,2495	RMSE %		9,0966	RMSE %		21,8281	RMSE %		26,6430
Fase orgânica											
W1			W2			W3			W4		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,1453	0,1333	-8,2446	0,5356	0,4860	-9,2681	0,3174	0,3217	1,3580	0,0017	0,0590	3371,1202
0,0273	0,0248	-9,2361	0,2048	0,2038	-0,4939	0,7666	0,7651	-0,1955	0,0013	0,0063	387,0528
0,0509	0,0547	7,4908	0,3239	0,3293	1,6813	0,6231	0,5946	-4,5676	0,0021	0,0213	914,4031
0,0999	0,0937	-6,1634	0,4292	0,4394	2,3819	0,4695	0,4360	-7,1328	0,0014	0,0308	2101,6014
0,0459	0,0472	2,8136	0,2937	0,2825	-3,8043	0,6575	0,6279	-4,5076	0,0029	0,0424	1362,7484
0,0699	0,0671	-4,0274	0,3955	0,3544	-10,3992	0,5330	0,5380	0,9356	0,0016	0,0406	2434,8134
0,0816	0,0785	-3,8247	0,4105	0,4024	-1,9658	0,5054	0,4920	-2,6479	0,0025	0,0271	982,9157
0,0379	0,0396	4,4257	0,2770	0,2640	-4,6859	0,6832	0,6703	-1,8850	0,0019	0,0261	1272,6824
0,0642	0,0646	0,6803	0,3581	0,3391	-5,3060	0,5766	0,5482	-4,9246	0,0011	0,0481	4269,0192
RMSE		0,0050	RMSE		0,0236	RMSE		0,0211	RMSE		0,0350
RMSE %		5,8328	RMSE %		5,4897	RMSE %		3,7952	RMSE %		2245,0660

**Tabela 6.2.8:** Modelagem termodinâmica do sistema água + ácido acrílico + isopropil acetato + MgCl<sub>2</sub> 5% usando o modelo termodinâmico ELECNRTL

Fase aquosa											
W1			W2			W3			W4		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,7561	0,7562	0,0188	0,0906	0,0902	-0,4051	0,0093	0,0089	-4,8051	0,1440	0,1447	0,4668
0,8323	0,9401	12,9515	0,0196	0,0214	9,4228	0,0115	0,0097	-15,4343	0,1366	0,0287	-78,9657
0,8627	0,8650	0,2715	0,0505	0,0472	-6,5291	0,0107	0,0093	-13,5360	0,0761	0,0785	3,1580
0,8238	0,8232	-0,0702	0,0749	0,0760	1,4284	0,0078	0,0084	8,0001	0,0935	0,0924	-1,1927
0,7993	0,8084	1,1405	0,0378	0,0367	-2,8932	0,0092	0,0108	17,5503	0,1537	0,1441	-6,2698
0,8047	0,8109	0,7758	0,0456	0,0521	14,3065	0,0065	0,0095	45,9003	0,1432	0,1274	-10,9987
0,8405	0,8370	-0,4197	0,0637	0,0657	3,1841	0,0097	0,0087	-9,8327	0,0861	0,0886	2,8488
0,8553	0,8596	0,5033	0,0324	0,0326	0,6936	0,0079	0,0100	26,9519	0,1044	0,0977	-6,3782
0,7854	0,7805	-0,6190	0,0540	0,0489	-9,5116	0,0138	0,0108	-21,8261	0,1468	0,1598	8,8623
RMSE		0,0362	RMSE		0,0032	RMSE		0,0019	RMSE		0,0369
RMSE %		4,3500	RMSE %		5,3700	RMSE %		21,7000	RMSE %		26,9000
Fase orgânica											
W1			W2			W3			W4		
Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença	Valor exp.	Valor est.	%diferença
0,1453	0,1447	-0,4370	0,5356	0,4754	-11,2470	0,3174	0,3206	1,0201	0,0017	0,0593	3390,3533
0,0273	0,0258	-5,5760	0,2048	0,2030	-0,8890	0,7666	0,7648	-0,2310	0,0013	0,0064	393,3682
0,0509	0,0511	0,3986	0,3239	0,3381	4,3952	0,6231	0,5894	-5,4164	0,0021	0,0214	919,5523
0,0999	0,0909	-9,0266	0,4292	0,4410	2,7504	0,4695	0,4376	-6,7867	0,0014	0,0305	2076,8930
0,0459	0,0481	4,7902	0,2937	0,2988	1,7269	0,6575	0,6125	-6,8366	0,0029	0,0406	1299,3001
0,0699	0,0652	-6,7362	0,3955	0,3669	-7,2234	0,5330	0,5292	-0,7047	0,0016	0,0386	2314,5812
0,0816	0,0740	-9,2804	0,4105	0,4073	-0,7821	0,5054	0,4915	-2,7522	0,0025	0,0272	987,7288
0,0379	0,0396	4,4474	0,2770	0,2760	-0,3493	0,6832	0,6591	-3,5265	0,0019	0,0253	1230,2529
0,0642	0,0647	0,7307	0,3581	0,3497	-2,3566	0,5766	0,5361	-7,0292	0,0011	0,0496	4409,1247
RMSE		0,0044	RMSE		0,0233	RMSE		0,0271	RMSE		0,0347
RMSE %		5,6537	RMSE %		4,8946	RMSE %		4,6326	RMSE %		2255,4446

**Tabela 6.2.9:** Parâmetros binários do banco de dados do Aspen Plus e calculados com o modelo termodinâmico UNIQUAC para o sistema água + ácido acrílico + diisopropil éter + CaCl<sub>2</sub> 10%.

Componente i	Água	Água	Ac. Acrílico	Água	Ác. Acrílico	iso éter
Componente j	Ac. Acrílico	iso éter	iso éter	CaCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>
Temperatura	25°C	25°C	25°C	25°C	25°C	25°C
Banco de dados	LLE-LIT	LLE-ASPEN	LLE-LIT	R-DATA	R-DATA	R-DATA
a <sub>ij</sub>	0,0000	-1,0492	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
a <sub>ji</sub>	0,0000	-0,3218	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
b <sub>ij</sub>	-78,9900	202,9366	-95,1440	2427,3372	29,2906	2215,6754
b <sub>ji</sub>	104,2400	-497,1593	248,1900	778,6056	-1436,6545	820,0277
Regressão	R-DATA	R-DATA	R-DATA	R-DATA	R-DATA	R-DATA
a <sub>ij</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
a <sub>ji</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
b <sub>ij</sub>	-124,0690	-930,4436	152,0968	2427,3372	29,2906	2215,6754
b <sub>ji</sub>	-56,0743	-314,0734	61,4974	778,6056	-1436,6545	820,0277

**Tabela 6.2.10:** Parâmetros binários do banco de dados do Aspen Plus e calculados com o modelo termodinâmico ELECNRTL para o sistema água + ácido acrílico + diisopropil éter + CaCl<sub>2</sub> 10%.

Componente i	Água	Água	Ac. Acrílico	Água
Componente j	Ac. Acrílico	iso éter	iso éter	CaCl <sub>2</sub>
Temperatura	25°C	25°C	25°C	25°C
Banco de dados	R-PCES	LLE-ASPEN	R-PCES	R-DATA
a <sub>ij</sub>	0,0000	8,0209	0,0000	0,0000
a <sub>ji</sub>	0,0000	0,0350	0,0000	0,0000
b <sub>ij</sub>	2060,3114	-766,4165	1598,7275	-942,4272
b <sub>ji</sub>	-750,7983	422,9778	-60,7684	10000,0000
c <sub>ij</sub>	0,3000	0,2000	0,3000	0,3000
Regressão	R-DATA	R-DATA	R-DATA	R-DATA
a <sub>ij</sub>	0,0000	8,0209	0,0000	0,0000
a <sub>ji</sub>	0,0000	0,0350	0,0000	0,0000
b <sub>ij</sub>	641,4662	-938,2899	-242,5121	-942,4272
b <sub>ji</sub>	-32,7834	306,5600	-668,4527	10000,0000
c <sub>ij</sub>	0,3000	0,2000	0,3000	0,3000

**Tabela 6.2.11:** Parâmetros binários do banco de dados do Aspen Plus e calculados com o modelo termodinâmico UNIQUAC para o sistema água + ácido acrílico + diisopropil éter + MgCl<sub>2</sub> 5 %.

Componente i	Água	Água	Ac. Acrílico	Água	Ac. Acrílico	iso éter
Componente j	Ac. Acrílico	iso éter	iso éter	MgCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>
Temperatura	25°C	25°C	25°C	25°C	25°C	25°C
Banco de dados	LLE-LIT	LLE-ASPEN	LLE-LIT	R-DATA	R-DATA	R-DATA
aij	0,0000	-1,0492	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
aji	0,0000	-0,3218	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
bij	-78,9900	202,9366	-95,1440	946,1884	985,0907	-557,6301
bji	104,2400	-497,1593	248,1900	-288,9903	-2191,1318	-1689,0489
Regressão	R-DATA	R-DATA	R-DATA	R-DATA	R-DATA	R-DATA
aij	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
aji	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
bij	-373,3464	-77,1252	146,8469	946,1884	985,0907	-557,6301
bji	59,7931	-2624,7881	-1045,0410	-288,9903	-2191,1318	-1689,0489

**Tabela 6.2.12:** Parâmetros binários do banco de dados do Aspen Plus e calculados com o modelo termodinâmico ELECNRTL para o sistema água + ácido acrílico + diisopropil éter + MgCl<sub>2</sub> 5 %.

Componente i	Água	Água	Ac. Acrílico	Água	Ac. Acrílico
Componente j	Ac. Acrílico	iso éter	iso éter	MgCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>
Temperatura	25°C	25°C	25°C	25°C	25°C
Banco de dados	R-PCES	LLE-ASPEN	R-PCES	R-DATA	R-DATA
aij	0,0000	8,0209	0,0000	0,0000	0,0000
aji	0,0000	0,0350	0,0000	0,0000	0,0000
bij	2060,3114	-766,4165	1598,7275	-10000,0000	5734,353
bji	-750,7983	422,9778	-60,7684	530,2888	3362,956
cij	0,3000	0,2000	0,3000	0,3000	0,3000
Regressão	R-DATA	R-DATA	R-DATA	R-DATA	R-DATA
aij	0,0000	8,0209	0,0000	0,0000	0,0000
aji	0,0000	0,0350	0,0000	0,0000	0,0000
bij	1907,9436	-820,3672	12817,1605	-10000,0000	5734,353
bji	-407,4297	139,9895	546,9158	530,2888	3362,956
cij	0,3000	0,2000	0,3000	0,3000	0,3000

**Tabela 6.2.13:** Parâmetros binários do banco de dados do Aspen Plus e calculados com o modelo termodinâmico UNIQUAC para o sistema água + ácido acrílico + isopropil acetato + CaCl<sub>2</sub> 10%.

Componente i	Água	Água	Ac. Acrílico	Água	Ac acrílico	Iso acetato
Componente j	Ac. Acrílico	iso acetato	iso acetato	CaCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>
Temperatura	25°C	25°C	25°C	25°C	25°C	25°C
Banco de dados	LLE-LIT	LLE-ASPEN	LLE-LIT	R-DATA	R-DATA	R-DATA
aij	0,0000	-7,5766	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
aji	0,0000	5,8636	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
bij	-78,9900	2131,1350	402,6600	-4953,0883	-656,0225	10000,0000
bji	104,2400	-2150,0088	-719,0300	-10000,0000	-10000,0000	8849,5524
Regressão	R-DATA	R-DATA	R-DATA	R-DATA	R-DATA	R-DATA
aij	0,0000	-7,5766	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
aji	0,0000	5,8636	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
bij	-868,8900	20919,9943	4429,2600	-4953,0883	-656,0225	10000,0000
bji	-938,1600	6629,2490	6471,2700	-10000,0000	-10000,0000	8849,5524

**Tabela 6.2.14:** Parâmetros binários do banco de dados do Aspen Plus e calculados com o modelo termodinâmico ELECRTL para o sistema água + ácido acrílico + isopropil acetato + CaCl<sub>2</sub> 10%.

Componente i	Água	Água	Ac. Acrílico	Água
Componente j	Ac. Acrílico	iso acetato	iso acetato	CaCl <sub>2</sub>
Temperatura	25°C	25°C	25°C	25°C
Banco de dados	R-PCES	LLE-ASPEN	R-PCES	R-DATA
aij	0,0000	26,9000	0,0000	0,0000
aji	0,0000	-1,4234	0,0000	0,0000
bij	2060,3114	-6530,3008	11210,4003	-305,0764
bji	-750,7983	618,5185	-1770,9790	-49,7433
cij	0,3000	0,2000	0,3000	0,3000
Regressão	R-DATA	R-DATA	R-DATA	R-DATA
aij	0,0000	26,9000	0,0000	0,0000
aji	0,0000	-1,4234	0,0000	0,0000
bij	870,4384	-1163,1317	-724,9354	-305,0764
bji	114,4817	1935,7799	-361,3182	-49,7433
cij	0,3000	0,2000	0,3000	0,3000

**Tabela 6.2.15:** Parâmetros binários do banco de dados do Aspen Plus e calculados com o modelo termodinâmico UNIQUAC para o sistema água + ácido acrílico + isopropil acetato + MgCl<sub>2</sub> 5 %.

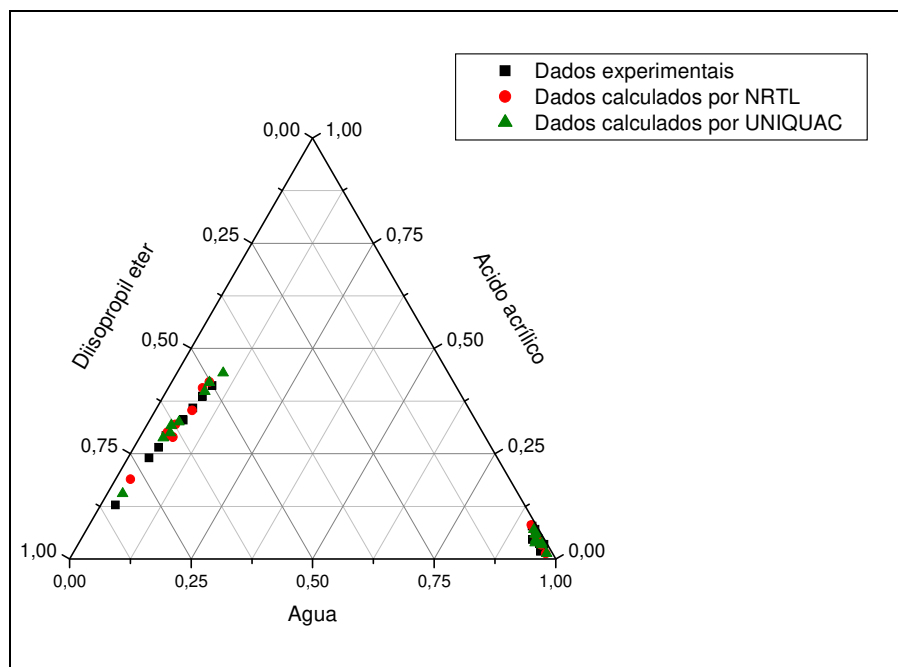
Componente i	Água	Água	Ac. Acrílico	Água	Ac. Acrílico	iso acetato
Componente j	Ac. Acrílico	iso acetato	iso acetato	MgCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>
Temperatura	25°C	25°C	25°C	25°C	25°C	
Banco de dados	LLE-LIT	LLE-ASPEN	LLE-LIT	R-DATA	R-DATA	R-DATA
aij	0,0000	-7,5766	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
aji	0,0000	5,8636	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
bij	-78,9900	2131,1350	402,6600	-2980,1248	-1256,9164	-841,6364
bji	104,2400	-2150,0088	-719,0300	-1012,6161	-731,1035	-984,3361
Regressão	R-DATA	R-DATA	R-DATA	R-DATA	R-DATA	R-DATA
aij	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
aji	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
bij	-429,3310	-114,6113	204,1530	-2980,1248	-1256,9164	-841,6364
bji	131,3974	-1476,0163	-209,3753	-1012,6161	-731,1035	-984,3361

**Tabela 6.2.16:** Parâmetros binários do banco de dados do Aspen Plus e calculados com o modelo termodinâmico ELECNRTL para o sistema água + ácido acrílico + isopropil acetato + MgCl<sub>2</sub> 5 %.

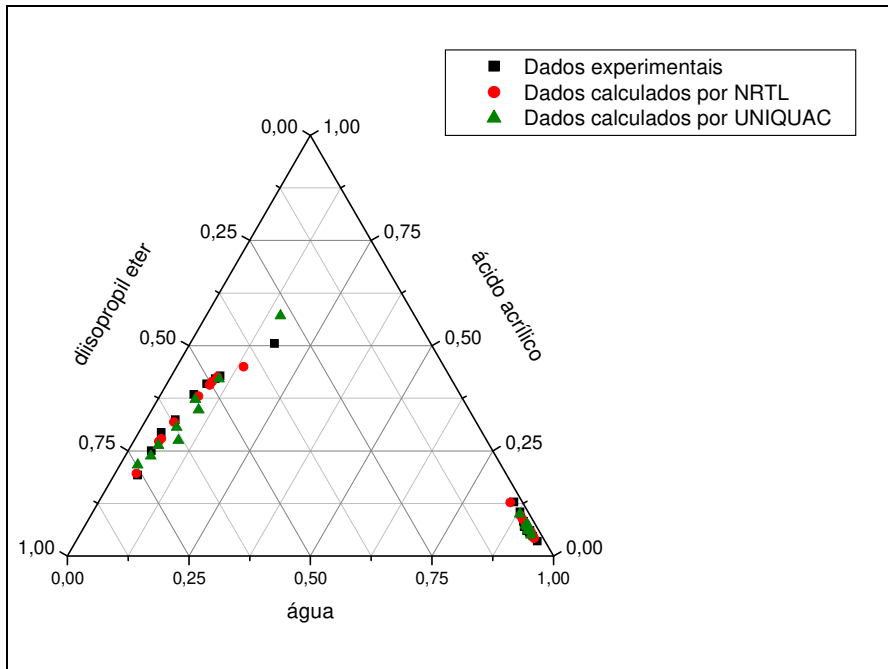
Componente i	Água	Água	Ac. Acrílico	Água	Ac. Acrílico
Componente j	Ac. Acrílico	iso acetato	iso acetato	MgCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>
Temperatura	25°C	25°C	25°C	25°C	25°C
Banco de dados	R-PCES	LLE-ASPEN	R-PCES	R-DATA	R-DATA
aij	0,0000	26,9000	0,0000	0,0000	0,0000
aji	0,0000	-1,4234	0,0000	0,0000	0,0000
bij	2060,3114	-6530,3008	11210,4003	-111,9486	1145,2254
bji	-750,7983	618,5185	-1770,9790	-200,6500	486,0534
cij	0,3000	0,2000	0,3000	0,3000	0,3000
Regressão	R-DATA	R-DATA	R-DATA	R-DATA	R-DATA
aij	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
aji	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
bij	1069,7146	1546,3321	1468,9850	-111,9486	1145,2254
bji	-205,2158	421,3459	-796,5626	-200,6500	486,0534
cij	0,3000	0,2000	0,3000	0,3000	0,3000



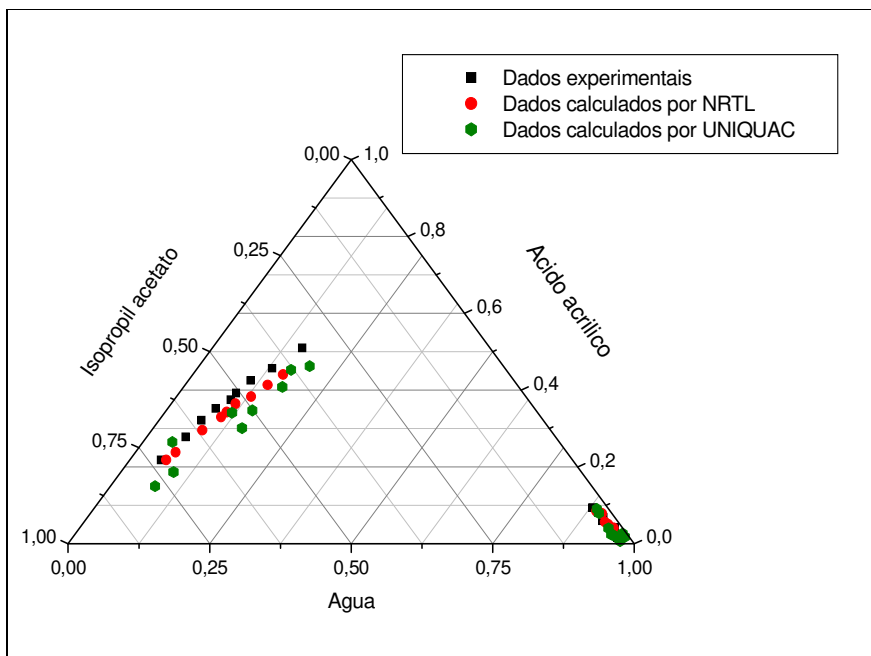
As Figuras 6.2.1 a 6.2.4 representam os valores experimentais e calculados pelos dois modelos termodinâmicos utilizados no trabalho. Apesar das dificuldades encontradas durante as simulações dos sistemas, verifica-se que os dois modelos, tanto UNIQUAC como ELECNRTL, podem representar de forma satisfatória sistemas quaternários envolvendo sais, obtendo valores estimados próximos aos dados experimentais e, conseqüentemente, *tie lines* semelhantes às experimentais. De maneira global, os cálculos usando o simulador Aspen Plus foram realizados com sucesso.



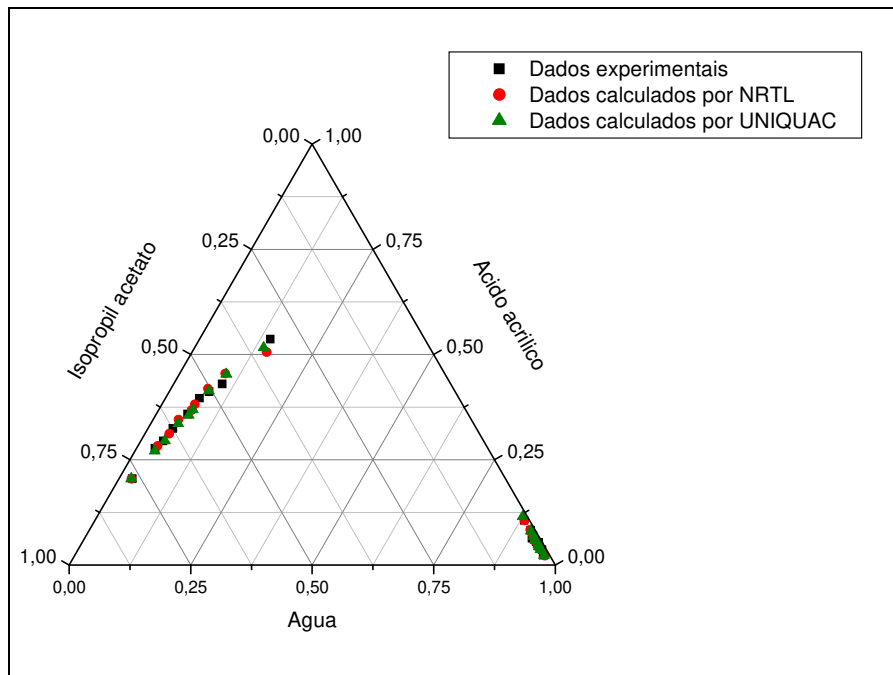
**Figura 6.2.1:** Comparação entre dados experimentais e calculados do sistema água + ácido acrílico + isopropil éter + 10% CaCl<sub>2</sub>.



**Figuras 6.2.2:** Comparação entre dados experimentais e calculados do sistema água + Acido acrílico + isopropil éter + 5%  $MgCl_2$



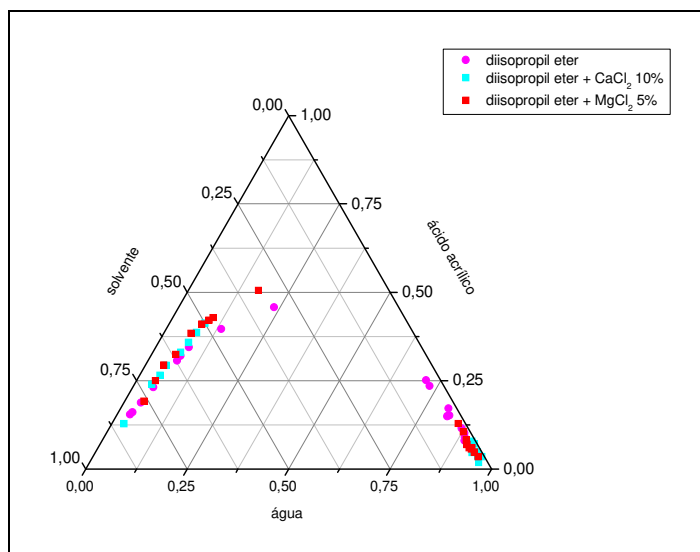
**Figura 6.2.3:** Comparação entre dados experimentais e calculados do sistema água + Acido acrílico + isopropil acetato + 10%  $CaCl_2$ .



**Figura 6.2.4:** Comparação entre dados experimentais e calculados do sistema água + Acido acrílico + isopropil acetato + 5% MgCl<sub>2</sub>.

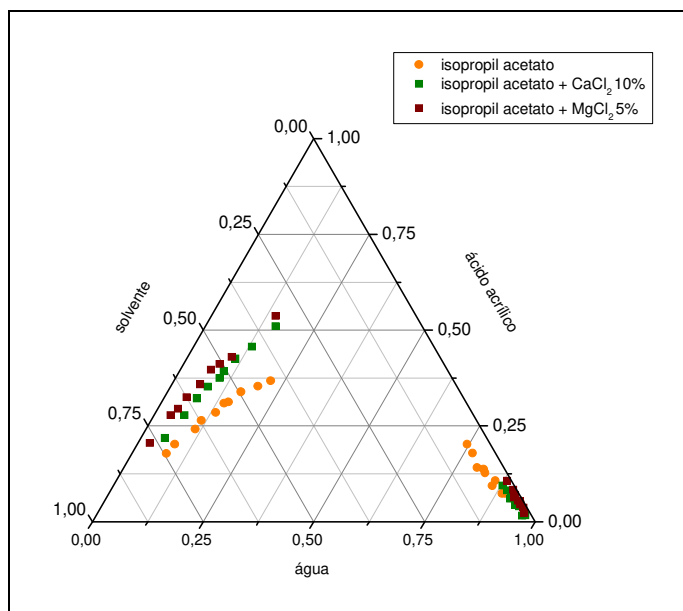
### 6.3- COMPARAÇÕES ENTRE OS SISTEMAS TERNÁRIOS E QUATERNÁRIOS.

Inicialmente, foram comparados os sistemas com os solventes diisopropil éter e isopropil acetato ternários sem sal e quaternários com sal, usando as diferentes concentrações de sais apresentados nas **Figuras 6.3.1 e 6.3.2**.



**Figura 6.3.1:** Comparação entre o sistema ternário e quaternário usando o solvente diisopropil éter e os sais CaCl<sub>2</sub> 10% e MgCl<sub>2</sub> 5%.

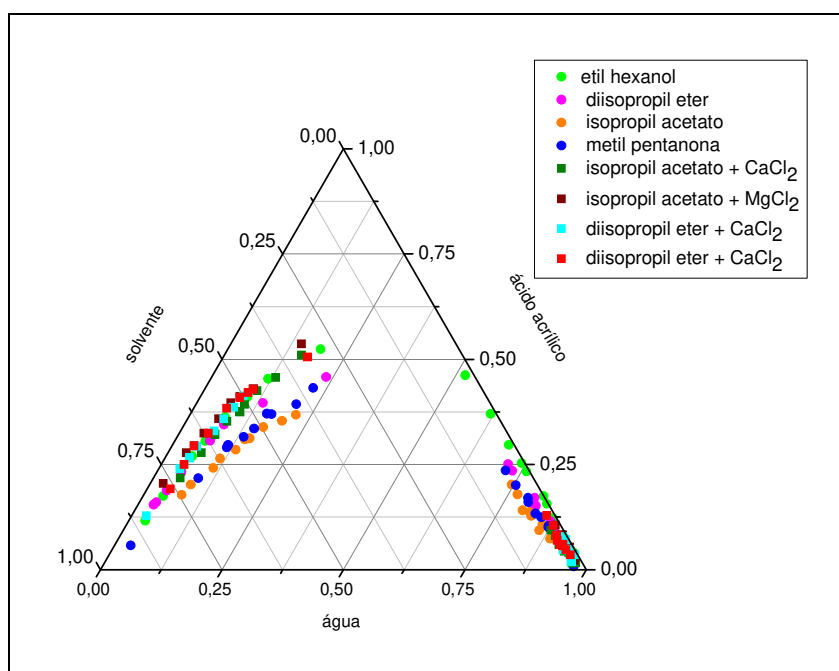
Conforme pode ser visto pela Figura 6.3.1 para o solvente diisopropil éter, não houve mudança significativa na bifásica, indicando que a introdução do eletrólito no sistema quaternário não causou efeito *salting-out*, ou seja, o efeito de solvatação gerado pelo sal não foi suficiente para que aumentasse a extração do ácido acrílico.



**Figura 6.3.2:** Comparação entre o sistema ternário e quaternário usando o solvente isopropil acetato e os sais CaCl<sub>2</sub> 10% e MgCl<sub>2</sub> 5%.

De acordo com a **Figura 6.3.2**, para o solvente isopropil acetato, observa-se um aumento na região bifásica, tanto no que se refere à proximidade dos pares binários quanto à amplitude da região, indicando que a introdução do eletrólito no sistema quaternário causou um efeito significativo na extração.

Em relação à comparação dos sistemas ternários e quaternários em geral, os resultados podem ser vistos na **Figura 6.3.3**.



**Figura 6.3.3:** Comparação entre todos os sistemas ternários e quaternários

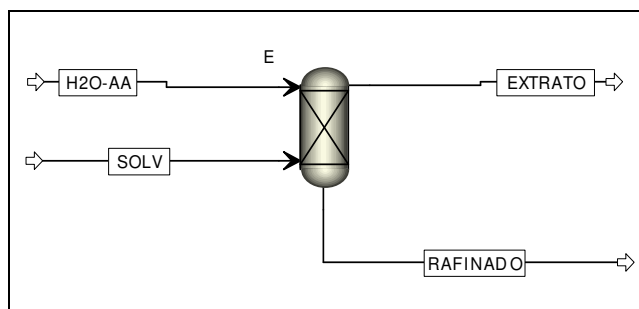
A **Figura 6.3.3** mostra que o solvente 2-etil-1-hexanol apresenta a maior região bifásica comparada aos outros solventes usados para os sistemas ternários, igualando-se aos resultados obtidos pelos sistemas quaternários. O gráfico também mostra que para os sistemas quaternários, as regiões bifásicas se aproximam mais dos pares binários, tanto para a fase orgânica quanto para a fase aquosa, quando comparado com os sistemas ternários. De todos os solventes apresentados no gráfico para a extração do ácido acrílico, o que mostrou uma menor região bifásica foi o solvente isopropil acetato.

**CAPÍTULO 7- SIMULAÇÃO DE UMA COLUNA  
EXTRATORA PARA PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO**

## **7.1- PROCESSO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA UMA COLUNA EXTRATORA.**

A procura por alternativas para diminuir o consumo de energia dos processos de separação tem estimulado o interesse no desenvolvimento de novos processos de extração líquido-líquido, para uso industrial. O desenvolvimento de modelos termodinâmicos para a predição do equilíbrio de fases para misturas altamente não ideais características da extração líquido-líquido também contribuiu para as pesquisas na área de extração (Camino, et. al., 1984). Entretanto, apesar dos modelos de extração de vários componentes em múltiplo estágio serem similares aos modelos de destilação, não é encontrada na literatura quantidades semelhantes de trabalhos a respeito da simulação de colunas de extração como ocorre com as colunas de destilação.

A coluna de extração líquido-líquido (ELL) é uma operação de transferência de massa na qual uma solução líquida (alimentação) é contatada com um segundo líquido imiscível ou parcialmente miscível (solvente), escolhido cuidadosamente de modo a extrair o componente de interesse (soluto). Duas correntes resultam desse contato: o extrato, rico em solvente e soluto e o refinado que pode ser definido como uma solução residual contendo baixas concentrações de soluto. A **Figura 7.1** mostra um esquema básico de uma coluna de extração.



**Figura 7.1:** Esquema básico de uma coluna de extração.

A alimentação e o solvente são postos em contato nos diversos pratos ou estágios, os quais compõem a coluna. Um estágio ideal é aquele no qual extrato e refinado estão em equilíbrio.

A operação de extração envolve três etapas básicas:

1- Solvente e mistura devem ser postos em íntimo contato, a fim de que a operação proceda adequadamente, ou seja, aconteça uma maior transferência de massa entre as

correntes de alimentação. Isto pode ser conseguido através de vários tipos de aparelhos, tais como misturadores, vasos agitados, colunas de pratos, torres de empacotamento ou contactores centrífugos.

2- Extrato e refinado devem ser separados; este estágio pode ser feito por tanques de decantação ou centrífugas.

3- Recuperação do solvente existente nas fases extrato e refinado. Esta etapa normalmente é realizada através de um processo de destilação simples sempre que possível.

## **7.2- SISTEMAS DE EXTRAÇÃO**

A separação de componentes de uma solução por extração pode ser efetuada de várias formas, dependendo da natureza e do arranjo físico dos equipamentos empregados.

Uma classificação conveniente é a seguinte:

- **Solventes simples;**
- **Solventes mistos;**
- **Duplo solvente (extração fracionada).**

**Sistema de solvente simples:** inclui os sistemas que consistem de três componentes (os dois componentes a serem separados e o solvente). Nesse tipo de processo os contatos entre as correntes pode serem feitas por dois caminhos:

→ Contato simples: nesta categoria estão incluídos os arranjos de equipamentos onde solvente e mistura a ser separada estão intimamente contactados, permitindo a aproximação máxima do equilíbrio e, conseqüentemente, a separação dos componentes.

→ Contato contínuo: inclui arranjos onde solvente e misturas a serem separadas estão continuamente em contato dentro do equipamento durante toda a operação. Neste tipo de contato, o equilíbrio termodinâmico não é totalmente atingido.

**Sistema de Solventes mistos:** inclui aqueles arranjos que empregam uma solução de solventes constituída de pelo menos 2 componentes, onde a relação de solubilidade são tais que a simplificação para um sistema ternário é difícil.



**Sistema de Duplo Solvente:** a mistura a ser separada é distribuída entre dois solventes imiscíveis. O sistema deve conter no mínimo quatro solventes.

A dificuldade encontrada na separação de fases é usualmente maior quando as fases estão dispersas em alto grau no equipamento contactante. A grande diferença entre as densidades das duas fases tende a tornar a separação mais fácil, mas a presença de agentes emulsificantes em alguns casos pode causar maiores dificuldades no processo de separação do que quando as diferenças de densidades forem menores.

Os equipamentos usados no processo de extração líquido-líquido podem operar em regime contínuo ou por batelada. Na operação descontínua (batelada), mistura-se uma massa de alimentação líquida com outra massa de solvente em um tanque agitado, sendo que, após a decantação das fases, o extrato se separa do refinado.

A maioria dos equipamentos de extração opera com fluxo contínuo e pode ser dividido em duas categorias distintas (Treybal, 1980):

- Equipamentos de simples estágios: este fornece um estágio de contato em um aparelho simples ou combinação de aparelhos. Uma cascata em contracorrente de estágios pode ser arranjada para intensificar a separação.
- Equipamento de multi-estágios: neste, muitos estágios podem ser incorporados em um dispositivo simples.

Na presente simulação, a coluna usada é a de torres de pratos perfurados, também chamada de coluna de extração.

### **7.3-RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES REALIZADAS.**

Posteriormente à aquisição dos dados de equilíbrio termodinâmico através dos experimentos via laboratório e regressões dos parâmetros termodinâmicos, deram-se início às simulações de uma coluna extratora usando o software Aspen Plus. Para isso, algumas considerações foram feitas durante as simulações.

Tendo em vista que a mistura a ser separada consiste de sistemas diluídos envolvendo água e ácido acrílico, foram supostos vários cenários para a realização das simulações. Os solventes utilizados nas simulações foram os mesmos usados experimentalmente para a aquisição dos dados termodinâmicos e consiste dos seguintes:

- Solvente: diisopropil éter
- Solvente: isopropil acetato
- Solvente: 4-metil-2-pentanona
- Solvente: 2-etil-1-hexanol

Para cada solvente, foram usadas duas variações da corrente de alimentação versus solvente, 100/50 e 100/75 em fluxo mássico respectivamente. Após essa definição, foi estabelecido através de simulações preliminares o número de estágios que a coluna de extração deveria conter. Percebeu-se que a partir de 30 estágios, os valores das frações mássicas das correntes de refinado e extrato não mudavam significativamente, fixando-se assim o número de estágios da coluna de extração entre 5 e 30 estágios.

Posteriormente a essa etapa, foram definidas as concentrações da corrente de alimentação ( água - ácido acrílico) nas seguintes proporções em frações mássicas:

Caso 1: Ácido acrílico: 0,05

Água: 0,95

Caso 2: Ácido acrílico: 0,10

Água: 0,90

Caso 3: Ácido acrílico: 0,15

Água: 0,85

Caso 4: Ácido acrílico: 0,20

Água: 0,80

Caso 5: Ácido acrílico: 0,25

Água: 0,75

Os parâmetros termodinâmicos usados durante as simulações da coluna extratora foram àqueles regredidos pelo modelo NRTL durante as regressões dos dados experimentais vistos no Capítulo 5 deste trabalho. As **Tabelas 7.3.1.1 a 7.3.4.2** mostram os resultados das simulações da coluna extratora.

### 7.3.1- SOLVENTE DIISOPROPIL ÉTER.

**Tabela: 7.3.1.1-** Simulações comparando os diferentes casos na proporção alimentação/solvente 100/50 em fluxo mássico.

Fração mássica da corrente de alimentação		0,95 W <sub>H2O</sub> e 0,05 W <sub>AA</sub>		0,90 W <sub>H2O</sub> e 0,10 W <sub>AA</sub>		0,85 W <sub>H2O</sub> e 0,15 W <sub>AA</sub>		0,80 W <sub>H2O</sub> e 0,20 W <sub>AA</sub>		0,75 W <sub>H2O</sub> e 0,25 W <sub>AA</sub>	
Fração mássica da corrente de saída		extrato	refinado	extrato	refinado	extrato	refinado	extrato	refinado	extrato	refinado
nº de pratos	componentes										
5	Água	0,0225	0,9754	0,0503	0,9718	0,0779	0,9706	0,1023	0,9706	0,1242	0,9717
	Ácido acrílico	0,0729	0,0112	0,1440	0,0144	0,2024	0,0154	0,2498	0,0152	0,2883	0,0141
	Diisopropil éter	0,9046	0,0134	0,8057	0,0138	0,7197	0,0141	0,6479	0,0142	0,5876	0,0142
10	Água	0,0245	0,9795	0,0539	0,9792	0,0816	0,9801	0,1056	0,9813	0,1268	0,9828
	Ácido acrílico	0,0790	0,0074	0,1520	0,0074	0,2098	0,0065	0,2557	0,0052	0,2926	0,0037
	Diisopropil éter	0,8965	0,0132	0,7941	0,0134	0,7087	0,0135	0,6387	0,0135	0,5805	0,0135
15	Água	0,0252	0,9809	0,0550	0,9815	0,0825	0,9826	0,1063	0,9839	0,1274	0,9851
	Ácido acrílico	0,0812	0,0060	0,1544	0,0053	0,2117	0,0040	0,2571	0,0028	0,2935	0,0016
	Diisopropil éter	0,8937	0,0131	0,7906	0,0132	0,7058	0,0133	0,6366	0,0134	0,5791	0,0134
20	Água	0,0256	0,9817	0,0555	0,9826	0,0829	0,9837	0,1066	0,9849	0,1276	0,9858
	Ácido acrílico	0,0822	0,0053	0,1554	0,0043	0,2125	0,0030	0,2576	0,0018	0,2938	0,0008
	Diisopropil éter	0,8922	0,0130	0,7891	0,0132	0,7046	0,0132	0,6357	0,0133	0,5786	0,0133
25	Água	0,0258	0,9821	0,0558	0,9831	0,0832	0,9843	0,1068	0,9854	0,1276	0,9862
	Ácido acrílico	0,0829	0,0049	0,1560	0,0038	0,2129	0,0025	0,2579	0,0013	0,2939	0,0005
	Diisopropil éter	0,8913	0,0130	0,7882	0,0131	0,7039	0,0132	0,6353	0,0133	0,5784	0,0133
30	Água	0,0259	0,9824	0,0559	0,9835	0,0832	0,9844	0,1069	0,9857	0,1277	0,9864
	Ácido acrílico	0,0832	0,0047	0,1564	0,0034	0,2130	0,0024	0,2581	0,0010	0,2940	0,0003
	Diisopropil éter	0,8909	0,0130	0,7877	0,0131	0,7039	0,0132	0,6351	0,0133	0,5783	0,0133

- W<sub>H2O</sub>= Fração mássica de água na corrente de alimentação
- W<sub>AA</sub>= Fração mássica de ácido acrílico na corrente de alimentação

**Tabela: 7.3.1.2-** Simulações comparando os diferentes casos na proporção alimentação/solvente 100/75 em fluxo mássico.

Fração mássica da corrente de alimentação		0,95 W <sub>H2O</sub> e 0,05 W <sub>AA</sub>		0,90 W <sub>H2O</sub> e 0,10 W <sub>AA</sub>		0,85 W <sub>H2O</sub> e 0,15 W <sub>AA</sub>		0,80 W <sub>H2O</sub> e 0,20 W <sub>AA</sub>		0,75 W <sub>H2O</sub> e 0,25 W <sub>AA</sub>	
Fração mássica da corrente de saída		extrato	refinado	extrato	refinado	extrato	refinado	extrato	refinado	extrato	refinado
nº de pratos	componentes										
5	Água	0,0134	0,9833	0,0193	0,9768	0,0263	0,9724	0,0342	0,9701	0,0428	0,9698
	Ácido acrílico	0,0530	0,0082	0,1027	0,0145	0,1489	0,0188	0,1912	0,0210	0,2294	0,0214
	Diisopropil éter	0,9336	0,0085	0,8780	0,0087	0,8249	0,0088	0,7746	0,0088	0,7277	0,0089
10	Água	0,0138	0,9875	0,0203	0,9854	0,0279	0,9852	0,0362	0,9862	0,0450	0,9877
	Ácido acrílico	0,0576	0,0042	0,1106	0,0062	0,1584	0,0064	0,2009	0,0055	0,2381	0,0040
	Diisopropil éter	0,9286	0,0083	0,8691	0,0084	0,8137	0,0084	0,7629	0,0083	0,7169	0,0083
15	Água	0,0140	0,9890	0,0207	0,9884	0,0284	0,9891	0,0367	0,9901	0,0454	0,9910
	Ácido acrílico	0,0592	0,0027	0,1132	0,0033	0,1612	0,0026	0,2031	0,0017	0,2396	0,0009
	Diisopropil éter	0,9268	0,0083	0,8661	0,0083	0,8104	0,0082	0,7601	0,0082	0,7150	0,0082
20	Água	0,0141	0,9898	0,0209	0,9899	0,0286	0,9906	0,0369	0,9913	0,0455	0,9916
	Ácido acrílico	0,0601	0,0019	0,1145	0,0019	0,1622	0,0012	0,2038	0,0005	0,2399	0,0002
	Diisopropil éter	0,9258	0,0083	0,8647	0,0082	0,8092	0,0082	0,7593	0,0082	0,7146	0,0082
25	Água	0,0142	0,9903	0,0210	0,9906	0,0287	0,9913	0,0369	0,9917	0,0455	0,9918
	Ácido acrílico	0,0606	0,0014	0,1151	0,0012	0,1627	0,0006	0,2040	0,0002	0,2400	0,0000
	Diisopropil éter	0,9252	0,0083	0,8639	0,0082	0,8086	0,0082	0,7591	0,0082	0,7145	0,0082
30	Água	0,0142	0,9906	0,0210	0,9911	0,0287	0,9916	0,0369	0,9918	0,0455	0,9918
	Ácido acrílico	0,0610	0,0011	0,1155	0,0007	0,1629	0,0003	0,2041	0,0001	0,2400	0,0000
	Diisopropil éter	0,9248	0,0082	0,8635	0,0082	0,8084	0,0082	0,7590	0,0082	0,7145	0,0082

**7.3.2- SOLVENTE ISOPROPIL ACETATO.**

**Tabela: 7.3.2.1-** Simulações comparando os diferentes casos na proporção alimentação/solvente 100/50 em fluxo mássico.

Fração mássica da corrente de alimentação		0,95 W <sub>H2O</sub> e 0,05 W <sub>AA</sub>		0,90W <sub>H2O</sub> e 0,10 W <sub>AA</sub>		0,85 W <sub>H2O</sub> e 0,15 W <sub>AA</sub>		0,80 W <sub>H2O</sub> e 0,20 W <sub>AA</sub>		0,75 W <sub>H2O</sub> e 0,25 W <sub>AA</sub>	
Fração mássica da corrente de saída		extrato	refinado	extrato	refinado	extrato	refinado	extrato	refinado	extrato	refinado
nº de pratos	componentes										
5	Água	0,0323	0,9656	0,0445	0,9541	0,0585	0,9462	0,0738	0,9420	0,0898	0,9415
	Ácido acrílico	0,0675	0,0144	0,1310	0,0256	0,1893	0,0333	0,2411	0,0375	0,2861	0,0382
	Isopropil acetato	0,9002	0,0200	0,8245	0,0203	0,7523	0,0205	0,6851	0,0205	0,6241	0,0203
10	Água	0,0331	0,9686	0,0466	0,9619	0,0621	0,9604	0,0786	0,9629	0,0951	0,9675
	Ácido acrílico	0,0722	0,0116	0,1407	0,0182	0,2025	0,0200	0,2554	0,0180	0,2990	0,0138
	Isopropil acetato	0,8946	0,0198	0,8127	0,0199	0,7354	0,0195	0,6660	0,0191	0,6059	0,0186
15	Água	0,0334	0,9694	0,0473	0,9647	0,0634	0,9659	0,0803	0,9704	0,0966	0,9754
	Ácido acrílico	0,0735	0,0108	0,1440	0,0156	0,2073	0,0149	0,2601	0,0110	0,3026	0,0064
	Isopropil acetato	0,8931	0,0198	0,8086	0,0197	0,7293	0,0192	0,6596	0,0186	0,6008	0,0182
20	Água	0,0334	0,9697	0,0477	0,9661	0,0642	0,9688	0,0811	0,9742	0,0972	0,9787
	Ácido acrílico	0,0739	0,0106	0,1456	0,0144	0,2098	0,0122	0,2624	0,0075	0,3041	0,0034
	Isopropil acetato	0,8926	0,0197	0,8067	0,0195	0,7261	0,0191	0,6565	0,0183	0,5987	0,0179
25	Água	0,0335	0,9698	0,0478	0,9666	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro
	Ácido acrílico	0,0741	0,0105	0,1462	0,0139	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro
	Isopropil acetato	0,8924	0,0197	0,8060	0,0195	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro
30	Água	0,0335	0,9698	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro
	Ácido acrílico	0,0742	0,0104	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro
	Isopropil acetato	0,8924	0,0197	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro

\*Erro= Erro na simulação durante o cálculo de balanço de massa.

**Tabela: 7.3.2.2-** Simulações comparando os diferentes casos na proporção alimentação/solvente 100/75 em fluxo mássico.

Fração mássica da corrente de alimentação		0,95 W <sub>H2O</sub> e 0,05 W <sub>AA</sub>		0,90W <sub>H2O</sub> e 0,10 W <sub>AA</sub>		0,85 W <sub>H2O</sub> e 0,15 W <sub>AA</sub>		0,80 W <sub>H2O</sub> e 0,20 W <sub>AA</sub>		0,75 W <sub>H2O</sub> e 0,25 W <sub>AA</sub>	
Fração mássica da corrente de saída		extrato	refinado	extrato	refinado	extrato	refinado	extrato	refinado	extrato	refinado
nº de pratos	componentes										
5	Água	0,0304	0,9741	0,0395	0,9704	0,0494	0,9684	0,0597	0,9678	0,0702	0,9682
	Ácido acrílico	0,0559	0,0055	0,1070	0,0093	0,1530	0,0113	0,1939	0,0120	0,2301	0,0114
	Isopropil acetato	0,9136	0,0203	0,8535	0,0203	0,7976	0,0203	0,7464	0,0203	0,6997	0,0204
10	Água	0,0311	0,9781	0,0408	0,9778	0,0509	0,9781	0,0613	0,9786	0,0716	0,9790
	Ácido acrílico	0,0601	0,0018	0,1132	0,0023	0,1596	0,0021	0,1999	0,0015	0,2349	0,0010
	Isopropil acetato	0,9089	0,0201	0,8460	0,0199	0,7895	0,0198	0,7388	0,0198	0,6935	0,0200
15	Água	0,0313	0,9792	0,0411	0,9795	0,0512	0,9799	0,0615	0,9800	0,0718	0,9800
	Ácido acrílico	0,0612	0,0007	0,1146	0,0007	0,1607	0,0004	0,2006	0,0002	0,2352	0,0001
	Isopropil acetato	0,9075	0,0201	0,8444	0,0198	0,7881	0,0197	0,7379	0,0198	0,6930	0,0199
20	Água	0,0314	0,9796	0,0411	0,9801	0,0513	0,9803	0,0615	0,9802	0,0718	0,9801
	Ácido acrílico	0,0617	0,0003	0,1150	0,0002	0,1609	0,0001	0,2007	0,0000	0,2353	0,0000
	Isopropil acetato	0,9070	0,0201	0,8439	0,0197	0,7878	0,0196	0,7378	0,0197	0,6930	0,0199
25	Água	0,0314	0,9799	0,0412	0,9802	0,0513	0,9804	0,0615	0,9803	0,0718	0,9801
	Ácido acrílico	0,0619	0,0001	0,1151	0,0001	0,1610	0,0000	0,2007	0,0000	0,2353	0,0000
	Isopropil acetato	0,9067	0,0200	0,8437	0,0197	0,7877	0,0196	0,7378	0,0197	0,6930	0,0199
30	Água	0,0314	0,9800	0,0412	0,9802	0,0513	0,9804	0,0615	0,9803	0,0718	0,9801
	Ácido acrílico	0,0619	0,0001	0,1151	0,0000	0,1610	0,0000	0,2007	0,0000	0,2353	0,0000
	Isopropil acetato	0,9067	0,0200	0,8437	0,0198	0,7877	0,0196	0,7378	0,0197	0,6930	0,0199

**7.3.3- SOLVENTE 4-METIL-2-PENTANONA.**

**Tabela: 7.3.3.1-** Simulações comparando os diferentes casos na proporção alimentação/solvente 100/50 em fluxo mássico.

Fração mássica da corrente de alimentação		0,95 W <sub>H2O</sub> e 0,05 W <sub>AA</sub>		0,90W <sub>H2O</sub> e 0,10 W <sub>AA</sub>		0,85 W <sub>H2O</sub> e 0,15 W <sub>AA</sub>		0,80 W <sub>H2O</sub> e 0,20 W <sub>AA</sub>		0,75 W <sub>H2O</sub> e 0,25 W <sub>AA</sub>	
Fração mássica da corrente de saída		extrato	refinado	extrato	refinado	extrato	refinado	extrato	refinado	extrato	refinado
nº de pratos	componentes										
5	Água	0,0274	0,9650	0,0387	0,9525	0,0522	0,9437	0,0674	0,9387	0,0838	0,9376
	Ácido acrílico	0,0669	0,0150	0,1301	0,0269	0,1884	0,0352	0,2408	0,0399	0,2863	0,0409
	4-metil-2-pentanona	0,9057	0,0200	0,8313	0,0207	0,7594	0,0211	0,6918	0,0214	0,6299	0,0215
10	Água	0,0281	0,9678	0,0407	0,9599	0,0557	0,9573	0,0723	0,9592	0,0894	0,9640
	Ácido acrílico	0,0713	0,0123	0,1394	0,0198	0,2016	0,0223	0,2555	0,0205	0,3000	0,0160
	4-metil-2-pentanona	0,9006	0,0198	0,8199	0,0202	0,7427	0,0204	0,6723	0,0203	0,6107	0,0200
15	Água	0,0283	0,9685	0,0413	0,9625	0,0570	0,9626	0,0740	0,9669	0,0911	0,9724
	Ácido acrílico	0,0724	0,0117	0,1425	0,0174	0,2064	0,0173	0,2605	0,0133	0,3040	0,0080
	4-metil-2-pentanona	0,8993	0,0198	0,8161	0,0201	0,7365	0,0201	0,6654	0,0198	0,6049	0,0195
20	Água	0,0284	0,9688	0,0416	0,9636	0,0577	0,9654	0,0749	0,9708	0,0918	0,9761
	Ácido acrílico	0,0728	0,0115	0,1439	0,0164	0,2089	0,0147	0,2630	0,0096	0,3057	0,0046
	4-metil-2-pentanona	0,8988	0,0198	0,8145	0,0200	0,7334	0,0199	0,6621	0,0196	0,6025	0,0194
25	Água	0,0284	0,9688	0,0418	0,9642	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro	0,0922	0,9780
	Ácido acrílico	0,0729	0,0114	0,1446	0,0158	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro	0,3065	0,0028
	4-metil-2-pentanona	0,8987	0,0198	0,8136	0,0200	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro	0,6013	0,0193
30	Água	0,0284	0,9688	0,0419	0,9645	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro	0,0924	0,9790
	Ácido acrílico	0,0729	0,0114	0,1450	0,0155	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro	0,3070	0,0018
	4-metil-2-pentanona	0,8987	0,0198	0,8131	0,0200	*Erro	*Erro	*Erro	*Erro	0,6006	0,0192

\*Erro= Erro na simulação durante o cálculo de balanço de massa.

**Tabela: 7.3.3.2-** Simulações comparando os diferentes casos na proporção alimentação/solvente 100/75 em fluxo mássico.

Fração mássica da corrente de alimentação		0,95 W <sub>H2O</sub> e 0,05 W <sub>AA</sub>		0,90W <sub>H2O</sub> e 0,10 W <sub>AA</sub>		0,85 W <sub>H2O</sub> e 0,15 W <sub>AA</sub>		0,80 W <sub>H2O</sub> e 0,20 W <sub>AA</sub>		0,75 W <sub>H2O</sub> e 0,25 W <sub>AA</sub>	
Fração mássica da corrente de saída		extrato	refinado	extrato	refinado	extrato	refinado	extrato	refinado	extrato	refinado
nº de pratos	componentes										
5	Água	0,0257	0,9746	0,0342	0,9703	0,0437	0,9679	0,0537	0,9671	0,0642	0,9676
	Ácido acrílico	0,0558	0,0059	0,1069	0,0099	0,1531	0,0122	0,1944	0,0130	0,2310	0,0125
	4-metil-2-pentanona	0,9185	0,0195	0,8589	0,0198	0,8032	0,0199	0,7519	0,0199	0,7048	0,0199
10	Água	0,0264	0,9786	0,0355	0,9780	0,0452	0,9782	0,0555	0,9788	0,0659	0,9795
	Ácido acrílico	0,0600	0,0020	0,1134	0,0027	0,1602	0,0024	0,2009	0,0018	0,2361	0,0012
	4-metil-2-pentanona	0,9136	0,0193	0,8511	0,0194	0,7946	0,0194	0,7437	0,0193	0,6980	0,0193
15	Água	0,0266	0,9799	0,0358	0,9799	0,0456	0,9802	0,0557	0,9805	0,0660	0,9806
	Ácido acrílico	0,0613	0,0009	0,1150	0,0009	0,1615	0,0006	0,2017	0,0003	0,2366	0,0001
	4-metil-2-pentanona	0,9121	0,0193	0,8492	0,0193	0,7929	0,0193	0,7426	0,0192	0,6974	0,0193
20	Água	0,0266	0,9804	0,0359	0,9805	0,0456	0,9806	0,0557	0,9807	0,0660	0,9807
	Ácido acrílico	0,0618	0,0004	0,1155	0,0003	0,1618	0,0001	0,2019	0,0000	0,2366	0,0000
	4-metil-2-pentanona	0,9115	0,0192	0,8487	0,0192	0,7925	0,0192	0,7424	0,0192	0,6973	0,0193
25	Água	0,0267	0,9806	0,0359	0,9807	0,0457	0,9807	0,0558	0,9808	0,0660	0,9807
	Ácido acrílico	0,0620	0,0002	0,1157	0,0001	0,1619	0,0000	0,2019	0,0000	0,2367	0,0000
	4-metil-2-pentanona	0,9113	0,0192	0,8485	0,0192	0,7925	0,0192	0,7423	0,0192	0,6973	0,0193
30	Água	0,0267	0,9807	0,0359	0,9807	0,0457	0,9808	0,0558	0,9808	0,0660	0,9807
	Ácido acrílico	0,0621	0,0001	0,1157	0,0000	0,1619	0,0000	0,2019	0,0000	0,2367	0,0000
	4-metil-2-pentanona	0,9111	0,0192	0,8484	0,0192	0,7924	0,0192	0,7423	0,0192	0,6973	0,0193



**7.3.4- SOLVENTE 2-ETIL-1-HEXANOL.**

**Tabela: 7.3.4.1-** Simulações comparando os diferentes casos na proporção alimentação/solvente 100/50 em fluxo mássico.

Fração mássica da corrente de alimentação		0,95 W <sub>H2O</sub> e 0,05 W <sub>AA</sub>		0,90W <sub>H2O</sub> e 0,10 W <sub>AA</sub>		0,85 W <sub>H2O</sub> e 0,15 W <sub>AA</sub>		0,80 W <sub>H2O</sub> e 0,20 W <sub>AA</sub>		0,75 W <sub>H2O</sub> e 0,25 W <sub>AA</sub>	
Fração mássica da corrente de saída		extrato	refinado	extrato	refinado	extrato	refinado	extrato	refinado	extrato	refinado
nº de pratos	componentes										
5	Água	0,1806	0,9979	0,2046	0,9970	0,2264	0,9968	0,2462	0,9971	0,2644	0,9977
	Ácido acrílico	0,0726	0,0017	0,1305	0,0026	0,1769	0,0028	0,2143	0,0025	0,2447	0,0019
	2-etil-1-hexanol	0,7469	0,0004	0,6649	0,0004	0,5967	0,0004	0,5395	0,0004	0,4910	0,0004
10	Água	0,1813	0,9995	0,2055	0,9995	0,2273	0,9996	0,2468	0,9996	0,2648	0,9996
	Ácido acrílico	0,0743	0,0001	0,1324	0,0001	0,1783	0,0001	0,2152	0,0000	0,2451	0,0000
	2-etil-1-hexanol	0,7444	0,0003	0,6621	0,0004	0,5944	0,0004	0,5379	0,0004	0,4901	0,0004
15	Água	0,1814	0,9996	0,2056	0,9996	0,2273	0,9996	0,2469	0,9996	0,2648	0,9996
	Ácido acrílico	0,0745	0,0000	0,1325	0,0000	0,1784	0,0000	0,2152	0,0000	0,2451	0,0000
	2-etil-1-hexanol	0,7442	0,0003	0,6619	0,0004	0,5943	0,0004	0,5379	0,0004	0,4901	0,0004
20	Água	0,1814	0,9997	0,2056	0,9996	0,2273	0,9996	0,2469	0,9996	0,2648	0,9996
	Ácido acrílico	0,0745	0,0000	0,1325	0,0000	0,1784	0,0000	0,2152	0,0000	0,2451	0,0000
	2-etil-1-hexanol	0,7442	0,0003	0,6619	0,0004	0,5943	0,0004	0,5379	0,0004	0,4901	0,0004
25	Água	0,1814	0,9997	0,2056	0,9996	0,2273	0,9996	0,2469	0,9996	0,2648	0,9996
	Ácido acrílico	0,0745	0,0000	0,1325	0,0000	0,1784	0,0000	0,2152	0,0000	0,2451	0,0000
	2-etil-1-hexanol	0,7442	0,0003	0,6619	0,0004	0,5943	0,0004	0,5379	0,0004	0,4901	0,0004
30	Água	0,1814	0,9997	0,2056	0,9996	0,2273	0,9996	0,2469	0,9996	0,2648	0,9996
	Ácido acrílico	0,0745	0,0000	0,1325	0,0000	0,1784	0,0000	0,2152	0,0000	0,2451	0,0000
	2-etil-1-hexanol	0,7442	0,0003	0,6619	0,0004	0,5943	0,0004	0,5379	0,0004	0,4901	0,0004

**Tabela: 7.3.4.2-** Simulações comparando os diferentes casos na proporção alimentação/solvente 100/75 em fluxo mássico.

Fração mássica da corrente de alimentação		0,95 W <sub>H2O</sub> e 0,05 W <sub>AA</sub>		0,90W <sub>H2O</sub> e 0,10 W <sub>AA</sub>		0,85 W <sub>H2O</sub> e 0,15 W <sub>AA</sub>		0,80 W <sub>H2O</sub> e 0,20 W <sub>AA</sub>		0,75 W <sub>H2O</sub> e 0,25 W <sub>AA</sub>	
Fração mássica da corrente de saída		extrato	refinado	extrato	refinado	extrato	refinado	extrato	refinado	extrato	refinado
nº de pratos	componentes										
5	Água	0,1718	0,9993	0,1885	0,9991	0,2039	0,9991	0,2183	0,9991	0,2319	0,9993
	Ácido acrílico	0,0515	0,0003	0,0952	0,0005	0,1325	0,0005	0,1644	0,0005	0,1920	0,0004
	2-etil-1-hexanol	0,7767	0,0004	0,7163	0,0004	0,6636	0,0004	0,6172	0,0004	0,5762	0,0004
10	Água	0,1720	0,9996	0,1888	0,9996	0,2042	0,9996	0,2185	0,9996	0,2320	0,9996
	Ácido acrílico	0,0518	0,0000	0,0955	0,0000	0,1327	0,0000	0,1646	0,0000	0,1920	0,0000
	2-etil-1-hexanol	0,7762	0,0004	0,7158	0,0004	0,6631	0,0004	0,6170	0,0004	0,5760	0,0004
15	Água	0,1721	0,9996	0,1888	0,9996	0,2042	0,9996	0,2185	0,9996	0,2319	0,9996
	Ácido acrílico	0,0518	0,0000	0,0955	0,0000	0,1327	0,0000	0,1646	0,0000	0,1921	0,0000
	2-etil-1-hexanol	0,7762	0,0004	0,7158	0,0004	0,6631	0,0004	0,6170	0,0004	0,5761	0,0004
20	Água	0,1721	0,9996	0,1888	0,9996	0,2042	0,9996	0,2185	0,9996	0,2319	0,9996
	Ácido acrílico	0,0518	0,0000	0,0955	0,0000	0,1327	0,0000	0,1646	0,0000	0,1920	0,0000
	2-etil-1-hexanol	0,7762	0,0004	0,7157	0,0004	0,6631	0,0004	0,6169	0,0004	0,5760	0,0004
25	Água	0,1721	0,9996	0,1888	0,9996	0,2042	0,9996	0,2185	0,9996	0,2319	0,9996
	Ácido acrílico	0,0518	0,0000	0,0955	0,0000	0,1327	0,0000	0,1646	0,0000	0,1921	0,0000
	2-etil-1-hexanol	0,7762	0,0004	0,7157	0,0004	0,6631	0,0004	0,6169	0,0004	0,5760	0,0004
30	Água	0,1721	0,9996	0,1888	0,9996	0,2042	0,9996	0,2185	0,9996	0,2319	0,9996
	Ácido acrílico	0,0518	0,0000	0,0955	0,0000	0,1327	0,0000	0,1646	0,0000	0,1921	0,0000
	2-etil-1-hexanol	0,7762	0,0004	0,7157	0,0004	0,6631	0,0004	0,6169	0,0004	0,5760	0,0004

### Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico

Considerando-se uma faixa de concentração de ácido acrílico de 0,05 a 0,25 e de água de 0,95 a 0,75 em fração mássica para misturas diluídas, as simulações mostraram uma boa recuperação do ácido acrílico na corrente de refinado. Percebeu-se nas **Tabelas 7.3.1.1 a 7.3.4.2** que à medida que a concentração de ácido acrílico aumenta na corrente de alimentação, sua recuperação também aumentou, porém isto ocasionou um aumento da concentração de água na corrente de extrato. Este fato é inconveniente para o processo de extração, tendo em vista que a corrente de extrato deve ser utilizada nas etapas posteriores de destilação para permitir a completa recuperação do ácido acrílico com purezas elevadas e a presença de água inviabiliza este objetivo.

Conforme pode ser visto nas **Tabelas 7.3.1.1 a 7.3.4.2**, o comportamento das simulações em relação ao número de estágios foi o esperado, pois houve um aumento na recuperação do ácido acrílico com o aumento do número de estágios empregado na coluna de extração.

Para exemplificar o perfil das composições da coluna extratora, foram construídos gráficos utilizando a proporção de alimentação em fração mássica de 0,15 ácido acrílico e 0,85 de água. Este procedimento foi realizado para todas as proporções citadas anteriormente e os perfis de composição mudaram apenas em relação às inclinações iniciais das curvas, devido aos valores de concentração de alimentação ser mais elevados. As **Figuras 7.3.1 a 7.3.4** mostram os perfis de composição ao longo da coluna extratora para água, ácido acrílico e solvente, relacionando os diferentes números de estágios.

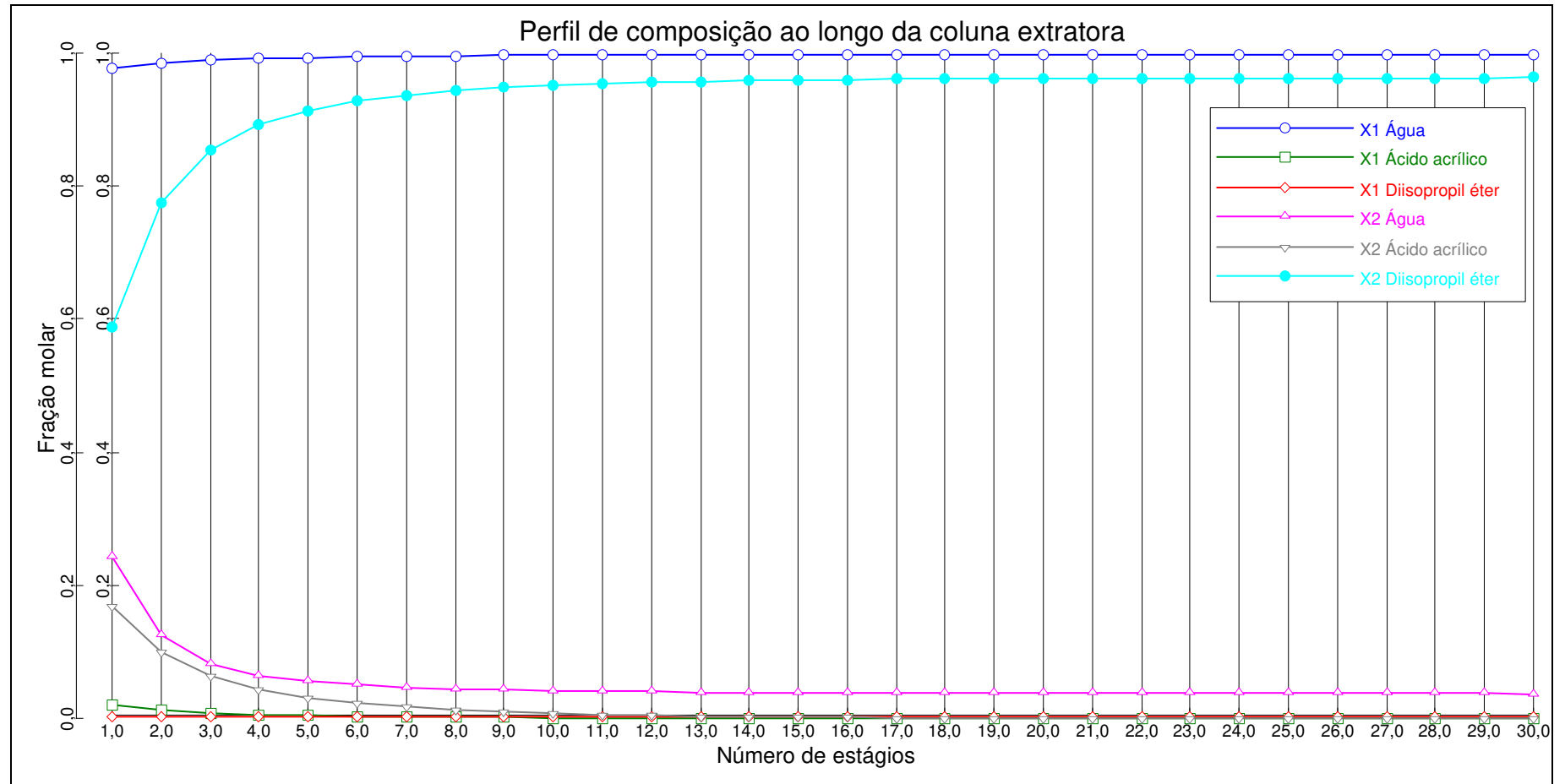


Figura 7.3.1: Perfil de concentração para ácido acrílico e água utilizando como solvente diisopropil éter.

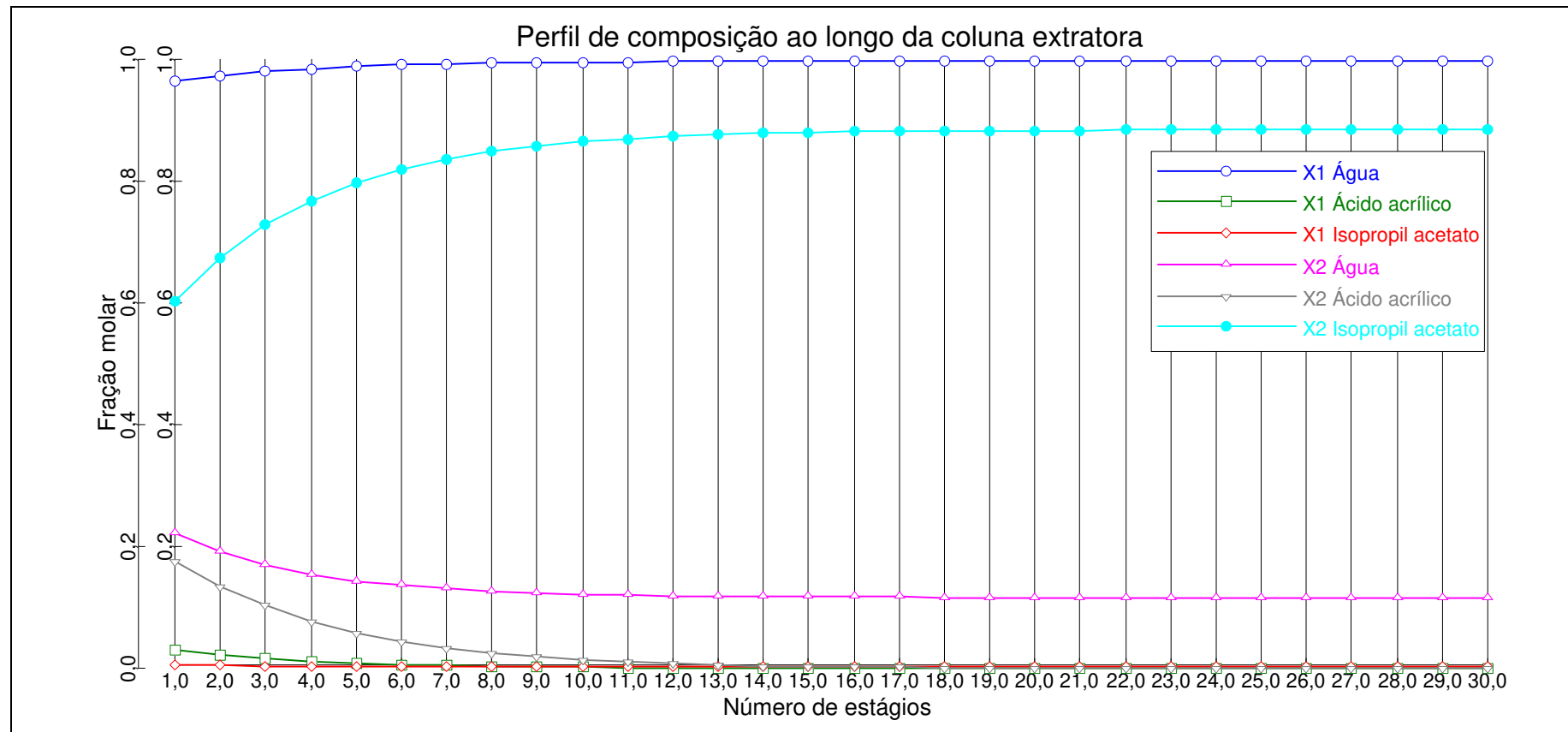


Figura 7.3.2: Perfil de concentração para ácido acrílico e água utilizando como solvente isopropil acetato.

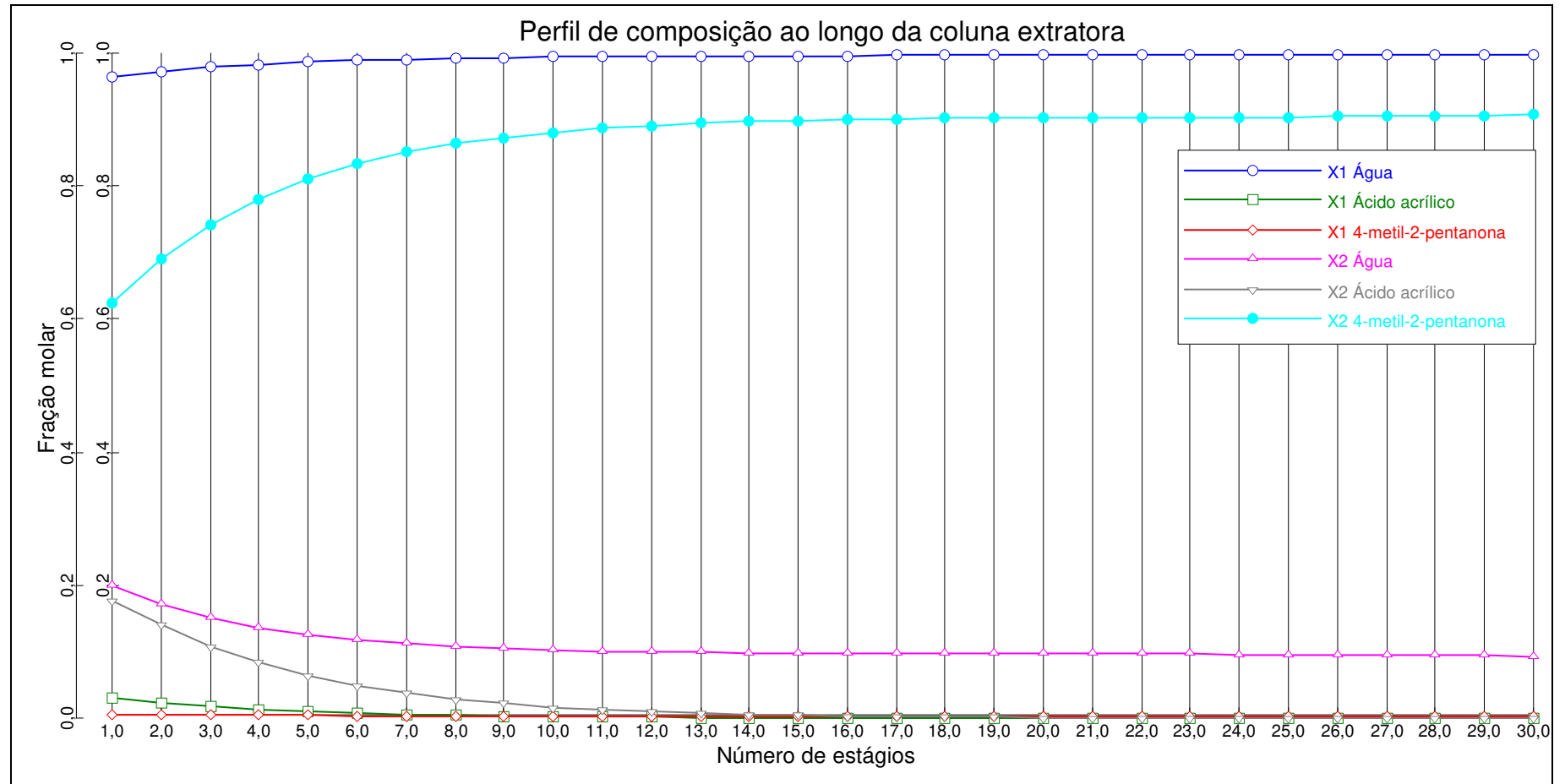
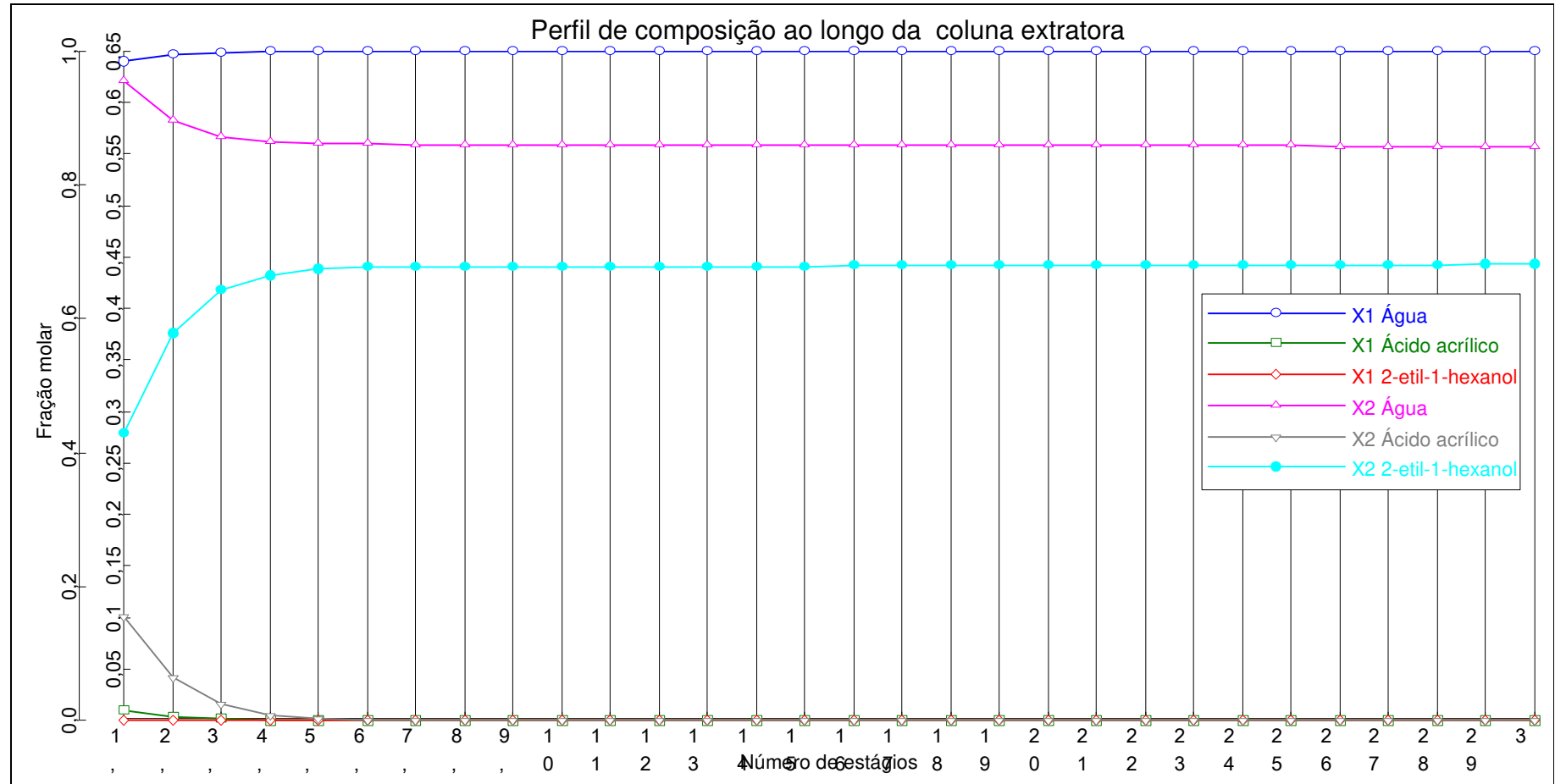


Figura 7.3.3: Perfil de concentração para ácido acrílico e água utilizando como solvente 4-metil-2-pentanona.



**Figura 7.3.4:** Perfil de concentração para ácido acrílico e água utilizando como solvente 2-etil-1-hexanol.

Para os solventes utilizados durante as simulações, o 2-etil-1-hexanol apresentou uma recuperação de ácido acrílico acima de 99,99% na corrente de refinado com apenas 05 estágios como pode ser visto na **Figura 7.3.4**, porém na corrente de extrato, a fração mássica da água encontrada possui valores muito elevados, impossibilitando a recuperação em etapas posteriores de purificação, pois o ideal seria que essa corrente possuísse apenas solvente e ácido acrílico. Isto pode ser explicado devido ao valor do coeficiente de distribuição desse solvente ser menor do que os o valor dos outros solventes. Conforme pode ser visto na **Figura 7.3.1**, o solvente diisopropil éter recuperou praticamente todo o ácido acrílico com número de estágios maiores, porém a concentração de água na corrente de extrato diminuiu consideravelmente em relação ao solvente 2-etil-1-hexanol, indicando ser um solvente promissor para trabalhar em colunas de extração.

Em comparação às conclusões obtidas experimentalmente dos solventes, verifica-se na construção das curvas binodais que o solvente que melhor representou a região de extração foi o 2-etil-1-hexanol proporcionando uma maior área bifásica, porém durante as simulações este solvente recuperou juntamente com o ácido acrílico uma grande quantidade de água, o que dificulta etapas posteriores da separação entre o solvente e o ácido acrílico.

Para os solventes 4-metil-2-pentanona e isopropil acetato, os resultados das simulações em relação à recuperação do ácido acrílico foram considerados satisfatórios, porém o mesmo problema da quantidade de água persistiu na corrente de extrato.

Conclui-se que os resultados das simulações realizadas pelo software Aspen Plus mostraram que os solventes usados experimentalmente para a extração do ácido acrílico possuem capacidade de extração satisfatória. O solvente de destaque foi o diisopropil éter, pois se conseguiu extrair quantidades elevadas de ácido acrílico com poucos números de pratos teóricos na coluna, atingindo rapidamente a estabilidade. Outro fato importante constatado foi a pequena presença de água na corrente de refinado, proporcionando facilidades durante a destilação do ácido acrílico/solvente para uma possível purificação e regeneração do solvente no sistema.



## **CAPÍTULO 8- CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

## 8.1- CONCLUSÃO

Após o término dos experimentos, interpretações e discussões dos dados obtidos para ambos os sistemas realizados, ternários e quaternários, foi possível chegar às seguintes conclusões:

- A parte experimental foi executada com sucesso;
- As análises tanto da fase aquosa quanto da fase orgânica dos componentes de cada sistema forneceram valores coerentes de equilíbrio líquido-líquido, possibilitando as construções das curvas ternárias de forma satisfatória;
- As *tie lines* de todos os sistemas apresentaram bons comportamentos no que diz respeito à formação das regiões bifásicas dos sistemas;
- Para os sistemas ternários, entre os solventes escolhidos no estudo do processo de extração líquido-líquido para a purificação do ácido acrílico, o que mostrou uma maior região bifásica, foi o solvente 2-etil-1-hexanol, seguido dos solventes diisopropil éter, 4-metil-2-pentanona e isopropil acetato. Para o solvente 2-etil-1-hexanol, a curva de solubilidade aproximou-se de forma satisfatória dos eixos dos pares binários água – ácido acrílico e água – solvente, indicando assim um decréscimo na região de homogeneidade do sistema e, conseqüentemente, uma maior extração por parte do solvente;
- Para os sistemas quaternários utilizando os sais  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{MgCl}_2$  não houve mudanças significativas referente às regiões bifásicas; uma possível explicação é devido às forças iônicas dos sais serem semelhantes, proporcionando pequenos efeitos *salting-out* nos sistemas. Porém, em comparação com os sistemas ternários percebe-se claramente o efeito que o sal proporciona para o aumento da região bifásica,

### Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico

comprovando assim a eficácia de se introduzir eletrólitos no processo de extração líquido-líquido;

- Em relação à modelagem termodinâmica dos dados experimentais utilizando os modelos termodinâmicos UNIQUAC e NRTL, ambos se mostraram adequados para representar os dados experimentais, tanto nos sistemas ternários quanto quaternários, mostrando que ambos os modelos termodinâmicos podem representar os dados experimentais para posteriores simulações de colunas extratoras para a recuperação do ácido acrílico;
- No âmbito das simulações realizada pelo software Aspen Plus, o solvente de destaque foi o diisopropil éter, que apresentou poucos pratos teóricos usados na coluna de extração e os perfis de concentração ao longo da coluna atingiram estabilidade rapidamente, com valores das correntes de extrato e refinado características de um processo de extração.

Enfim, o trabalho em questão foi realizado com sucesso, atingindo os objetivos descritos de forma satisfatória, contribuindo assim para a comunidade científica em termos de dados de equilíbrio para processos de extração líquido-líquido envolvendo ácido acrílico.

## **8.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Após o término do trabalho, considerando-se as discussões e conclusões relatadas no mesmo, algumas sugestões de trabalhos futuros foram levantadas, como por exemplo:

- Escolher os dois melhores solventes, que no presente caso foram os solventes 2-etil-1-hexanol e diisopropil éter para a realização de experimentos com sistemas quaternários.

- Utilizar sais com forças iônicas diferentes, pois assim o poder de solvatação dos mesmos iria aumentar, proporcionando maior eficiência do solvente.
- Escolher outros solventes com polaridades superiores àqueles usados durante o trabalho;

## **9-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AKEDO M. Biological formation of acrylic acid by *Clostridium propionicum*. Dissertation. Massachusetts Institute of Technology, 1983.

ALBAR., Introducción a la Química Orgánica, 1999.

[www.telecable.es/personales/albatros1/quimic/industrial/acroleina.htm](http://www.telecable.es/personales/albatros1/quimic/industrial/acroleina.htm).

ALJIMAZ, A.S.; FANDARY, M.S. H.; ALKANDARY, J.A.; FAHIM, M.A., Liquid-liquid equilibria of the ternary system water + acetic acid + 1-heptanol, *J. Chem. Eng. Data* 2000, 45, 301-303.

ALVAREZ, M.E.T.; MORAES, E.B.; MACHADO, A.B.; MACIEL FILHO, R.; WOLF-MACIEL, M.R. Evaluation of Liquid-Liquid Extraction Process for Separating Acrylic Acid Produced from Renewable Sugars, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2007, 136, 451-461.

AQUINO, E.V. Equilíbrio líquido-líquido em sistema de análise em fluxo monossegmentado: investigação sobre o efeito da composição da fase orgânica e do ligante extrator. Tese de Mestrado, IQ/UNICAMP, Campinas (2000).

ARCE, A.; BLANCO, A.; SOUZA, P.; VIDAL, I. Liquid-liquid equilibria of the ternary mixtures water + propanoic acid + methyl ethyl ketone and water + propanoic acid + methyl propyl ketone. *J. Chem. Eng. Data* 1995, 40, 225-229.

Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico

ASHOUR, I.; ABU-EISHAH, S.I., Liquid-liquid equilibria for cyclohexane + ethylbenzene + sulfolane at (303.15, 313.15, and 323.15) K, *J. Chem. Eng. Data* 2006a, 51, 859-863.

ASHOUR, I.; ABU-EISHAH, S.I. Liquid Liquid Equilibria of Ternary and Six-Component Systems Including Cyclohexane, Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Cumene, and Sulfolane at 303.15K, *J. Chem. Eng. Data* 2006b, 51, 1717-1722.

ATIK, Z.; CHAOU, M., Solubilities and phase equilibria for ternary solutions of r,r,r-trifluorotoluene, water, and 2-propanol at three temperatures and pressure of 101.2 kPa *J. Chem. Eng. Data* 2007, 52, 932-935.

BROCKINTON L., SAVAGE P., HUNTER D., Acrylic Acid capacity expands worldwide, Chemical Week, October 15, 1986.

COLOMBO, A.; BATTILANA, P.; RAGAINI, V.; BIANCHI, C.L.; CARVOLI, G. Liquid-liquid equilibria of the ternary systems water + acetic acid + ethyl acetate and water + acetic acid + isophorone (3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-one) *J. Chem. Eng. Data* 1999, 44, 35-39.

CHUBAROV G.A., DANOV S.M., LOGUTOV V.I., OBMELYUKHINA T.N. Liquid-Liquid equilibrium in ternary systems formed during extraction of acrylic acid from aqueous solutions by aliphatic carboxylic acids or their methyl esters, *Plenum Publishing Corporation*, 1985, p. 1671-1673,.

ÇEHRELI, S. Liquid-Liquid Equilibria of the Acetic Acid-Water-Mixed Solvent (Cyclohexyl Acetate - Cyclohexanol) System, *Braz. J. Chem. Eng.* 2002, 19,1, [ cited 2007-07-18], pp. 45-54.

DANNER H., URMÖS M., GARTNER M., BRAUN R., Biotechnological Production of Acrylic Acid from Biomass, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 70-72, 1998.

DE FRÈ, R., VERHOEYE, L. A. Phase equilibria in systems composed of an aliphatic and an aromatic hydrocarbon and sulfolano. *J. Appl. Chem. Biotechnology*, 1976, 26, 469-487.

DRAMUR, U.; TATLI, B. Liquid-liquid equilibria of water + acetic acid + phthalic esters (dimethyl phthalate and diethyl phthalate) ternaries. *J. Chem. Eng. Data* 1993, 38, 23-25.

FELDER R.M., ROUSEAU R.W. Elementary Principles Of Chemical Processes, 2<sup>a</sup> ed, Wiley, New York, 1986.

FERREIRA M. L.; Solvent Extration of Picric Acid from Aqueous Solutions, Departament de Engenharia Quimica, Instituto Superior Técnico, tese de doutorado, Universidade Técnica de Lisboa 1096, Lisboa Codex. Portugal.

FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. *Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC: A Group-Contribution Method*. Elsevier: Amersterdam, 1977.

FRERE; F.J. Ternary system diisopropyl ether-isopropyl alcohol-water at 25° C. *Ind. Eng. Chem.* 1949, 2365-2367.

GOVINDARAJAN, M. SABARATHINAM, P. Effect of Some Inorganic Salts on the Ternary Liquid-Liquid Equilibria of the Water + 4-Methyl-2-Pentanone + Propanoic or Butanoic Acid at 35°C; Departament of Technology, Annamalai University, Annamalainagar 608 002, India.

GOMIS-YAGUES, V., RUIZ-BÉVIA, F., RAMOS-NOFUENTES, M., FERNÁNDEZ-TORRES, M.J. The influence of the temperature on the liquid-liquid equilibrium of the ternary system 1-butanol/1-propanol/water. *Fluid Phase Equilibria*, (1998), 149, 139-145.

GUNTER G.C., LANGFOR R.H., JACKSON J.E., MILLER D.J. Catalysts and Supports for Conversion of Lactic Acid to Acrylic Acid and 2,3-Pentanedione, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, vol. 34, p. 974-980

HODGSON B., MCGARRY J.D. A direct pathway for conversion of Propionate into pyruvate in *Moraxella Lwoffii*, *Biochemistry J.*, 1968, v.107, p.7-18.

Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico

HOLMEN R.E. Production of Acrylates by Catalytic Dehydration of Lactic Acid and Alkyl Lactates. *U.S.Patent* 1958, 2,859,240,

JANSENS P.J., Ph. D. *Thesis*, Technical University Delft, The Netherlands, 1994.

KIRBASÜLAR, S.I.; SÜAHIN, S.; BILGIN, M. Liquid-liquid equilibria of (water + acetic acid + diethyl succinate or diethyl glutarate or diethyl adipate) ternary systems, *J. Chem. Eng. Data* 2007, 52, 1108-1112.

KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4<sup>th</sup> ed.; Wiley-Interscience, Inc.: New York, 1992; 1, p 121.

LIN, W.C.; YANG, C.H.; PAN, T.C.; TSAO, C.W. Liquid-liquid equilibria of alkane (C10-C14) + hexylbenzene + sulfolane, *J. Chem. Eng. Data* 2007, 52, 1060-1064

LINTOMEN, L. Avaliação do Processo de Extração Líquido-Líquido para Recuperação e Purificação do Ácido Cítrico. Campinas: FEQ, UNICAMP, 1999. Tese de Mestrado.

MALMARY, G.; FAIZAL, M.; ALBET, J.; MOLINIER, J., Liquid-liquid equilibria of acetic, formic, and oxalic acids between water and tributyl phosphate + dodecane, *J. Chem. Eng. Data* 1997, 42, 985-987.

MARKUS, Y., KERLTES, A.S. Ion exchange and solvent extraction of metal complex, London, Wiley-Interscience, 1969, apud Leygue Alba, R.S.A. Extração líquido-líquido por fase única: estudo da separação de molibdênio com tiocianato e água-etanol-álcool amílico. Tese de Mestrado, IQ/UNICAMP, Campinas (1980).

MONNERAT, S.M. Desacidificação de Óleos Vegetais por Meio de Extração Líquido-Líquido: Determinação de dados de Equilíbrio. Tese de Mestrado, FEA/UNICAMP, Campinas (1995).

O'BRIEN D.J., PANZER C.C., EISELE W.P. Biological Production of Acrylic-Acid from cheese whey by resting cells of *Clostridium-Propionicum*, *Biotechnol. Prog.* 1990, 6, p. 237-242.

PERRY, R.H; GREEN, D. Perry's Chemical Engineering Handbook, Sixth Edition, (1984).

PINTO, R. T. P, Extração Salina para Concentração de Ácido Cítrico: Dados De Equilíbrio e Simulação do Processo.FEQ/DPQ/UNICAMP, Campinas (2003). Tese de Doutorado

RAMOS R.F., FRATTA R.A., GRETTERS J.M.E., PEREIRA W.E. Estudos Para a Implantação de uma Fábrica de Ácido Acrílico e Acrilatos: Avaliação técnica e Econômica, [www.maua.br/imt/publicações/8.TG-Qu%Edmica.pdf](http://www.maua.br/imt/publicações/8.TG-Qu%Edmica.pdf). 2000

RESA, J.M.; GOENAGA, J.M.; IGLESIAS, M.; GONZALEZ-OLMOS, R.; POZUELO, D. Liquid-liquid equilibrium diagrams of ethanol + water +(ethyl acetate or 1-pentanol) at several temperatures, *J. Chem. Eng. Data* 2006, 51, 1300-1305

SANDLER, S.I. Models for thermodynamic and phase equilibria calculations. New York:M. Dekker, 1993.

SANTIAGO, R.S.; AZNAR, M. Liquid-liquid equilibria for quaternary mixtures of nonane + undecane + (benzene or toluene or *m*-xylene) + sulfolane at 298.15 and 313.15K, *Fluid Phase Equilibria* 2007, 253, 137-141

SANTOS, G.R. Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Eletrolíticos Aquosos. Tese de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas (1999).

SAWICKI R.A. Catalyst for Dehydration of Lactic Acid to Acrylic Acid, *U.S. Patent* 4,729,978, 1988.



Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico

SCHWEIGER G., BUCKEL W. Identification of Acrylate, The Product of the Dehydration of (R)-Lactate Catalyzed by cell-free-Extracts from Clostridium-Propionicum *FEBS*, 1985, v.185, n.2, p.253-256.

SILVA, L.H.M. da, Equilíbrio de Fases em Sistemas Aquosos PEG/Fosfato de potássio. Tese de Mestrado, FEA/UNICAMP, Campinas (1994).

STRAGEVITCH, L.; d'ÁVILA, S. G. Application of a Generalised Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data. *Braz. J. Chem. Eng.* 1997, 14, 41-52.

TREYBAL, R.E. Líquid Extraction. New York: Mc. Graw-Hill, 1951.

TREYBAL, R.E. Líquid Extraction. New York: Mc. Graw-Hill, 1969.

WANG, L.; CHENG, Y.; XIAO, X.; LI, X.; Liquid-liquid equilibria for the ternary systems acetic acid + water + butyl acetate and acetic acid + water + 2-methyl propyl acetate at 304.15 K, 332.15K, and 366.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 2007, ASAP Article.

XIAO, X.; WANG, L.; DING, G.; LI, XI, Liquid-liquid equilibria for the ternary system water + acetic acid + propyl acetate, *J. Chem. Eng. Data* 2006, 51, 582-583.

<http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/pv2005/2005.html>, acessado em 12 de fevereiro de 2007.