

MODELAGEM DO COMPORTAMENTO LÍQUIDO-VAPOR EM EQUILÍBRIO ISOBÁRICO PARA A MISTURA HEXAMETILDISILOXANO + ACETATO DE SEC-BUTILA

MODELING OF LIQUID-VAPOR BEHAVIOR IN ISOBARIC EQUILIBRIUM FOR A HEXAMETHYLDISILOXANE + SEC-BUTYL ACETATE MIXTURE

Plínio Ribeiro Rodrigues¹; Jéssica Magalhães Neves Nunes²

- 1 Mestre em Engenharia Química. UFBA, 2018. Salvador, BA. Pesquisador da Universidade Federal da Bahia - UFBA. plinioeng@hotmail.com
- 2 Mestre em Engenharia Química. UFBA, 2017. Salvador, BA. Pesquisadora da Universidade Federal da Bahia - UFBA. jessicamagalhaes-10@hotmail.com

Recebido em 29/03/2018; Publicado em 23/06/2019

RESUMO: O hexametildisiloxano (HMDSO) e o acetato de sec-butila (ACSB) são compostos orgânicos utilizados em diversas aplicações tecnológicas, dentre elas a síntese química de vários produtos de interesse farmacêutico. No presente trabalho, as composições da mistura dos compostos em equilíbrio foram determinadas por meio do método Bolha P, calculado pela equação de estado cúbica com parâmetros de Peng-Robinson para a pressão de 101,3 kPa. Os erros médios percentuais entre os dados calculados e os valores experimentais também foram determinados, o que permitiu mostrar a precisão do modelo estudado em simular o sistema termodinâmico. Dessa maneira, o modelo mostrou-se útil para o cálculo da composição do equilíbrio do sistema binário avaliado, refletindo o comportamento real da mistura com precisão média de 90,57%, sendo, portanto, adequado a aplicações tecnológicas que exijam exatidão relativamente elevada e servindo de base para estudos futuros de modelagem do sistema HMDSO + ACSB.

PALAVRAS-CHAVE: Modelagem. Equilíbrio termodinâmico. Hexametildisiloxano. Acetato de sec-butila.

ABSTRACT: Hexamethyldisiloxane (HMDSO) and sec-butyl acetate (ACSB) are organic compounds used in various technological applications, such as the chemical synthesis of various products of pharmaceutical interest. In the present work, mixture compositions of the compounds in equilibrium were determined by the Bubble P method, calculated by the cubic state equation with Peng-Robinson parameters for the pressure of 101.3 kPa. Mean percentage errors between the calculated and the experimental data were also determined, which allowed to indicate the precision of the model studied for the thermodynamic system modeling. In this way, the model proved to be useful for calculating the equilibrium composition of the evaluated binary system, reflecting the actual behavior of the mixture with an average accuracy of 90.57%; and is therefore suitable for technological applications that require relatively high accuracy and serving as basis for HMDSO + ACSB system future modeling studies.

KEYWORDS: Modeling. Thermodynamic equilibrium. Hexamethyldisiloxane. Sec-butyl acetate.

1 INTRODUÇÃO

A simulação de dados termodinâmicos é uma ferramenta importante e robusta para o entendimento de sistemas de fases em equilíbrio de forma mais ampla e clara, sem a necessidade de realização de

procedimentos experimentais, muitas vezes, de execução problemática. A compreensão desses sistemas, como equilíbrios líquido-vapor (ELV), é de grande relevância para uma vasta gama de processos

de engenharia (HATTI-KAUL, 2001 e PATIL-SHINDE; TAMBEA, 2018).

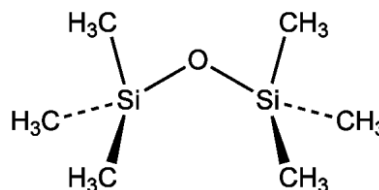
Etapas de separação e purificação de produtos, por exemplo, são bastante dispendiosas e devem ser otimizadas para garantir a máxima viabilidade do processo, desta maneira, o conhecimento acurado do ELV de dado sistema reduz dificuldades significativas na concepção e desenvolvimento do projeto destas etapas (GEBREYOHANNES *et al.*, 2013 e ERSHOVA *et al.*, 2018).

Muitos dados de equilíbrio de fases e propriedades termodinâmicas são frequentemente obtidos por meio do uso de modelos matemáticos, como as equações de estado, que são válidas em uma ampla faixa de temperaturas e pressões (KONTOGEORGIS; ECONOMOU, 2010). Entre as diversas alternativas disponíveis na literatura, as equações de estado mais amplamente utilizadas para propósitos práticos e acadêmicos são a Soave-Redlich-Kwong e a Peng-Robinson (VELÁSQUEZ; FORERO, 2017).

O hexametildisiloxano (HMDSO) é um líquido orgânico volátil e hidrofóbico de fórmula molecular $C_6H_{18}OSi_2$. Esse composto, representado pela Figura 1, é largamente utilizado como reagente químico em sínteses orgânicas na indústria farmacêutica, sendo também usado para preparação de revestimentos protetores em metais, plásticos e lentes ópticas por técnica de plasma a rádio frequência (ZHANG *et al.*, 2014, OOI *et al.*, 2018 e MORENT *et al.*, 2009).

Também existem estudos do uso de HMDSO para injeção direta em tecidos para geração de mapas de dinâmica de tumor e oxigenação muscular, devido às suas características de alta sensibilidade em ressonância magnética nuclear de prótons (KODIBAGKAR *et al.*, 2006 e KODIBAGKAR *et al.*, 2008).

Figura 1 - Estrutura química do hexametildisiloxano (HMDSO)



Fonte - Adaptado de SONNENFELD *et al.*, 2001.

O acetato de sec-butila (ACSB) - $C_6H_{12}O_2$ - é bastante utilizado como solvente em diversas aplicações, uma vez que suas propriedades físico-químicas o tornam mais nobre quando comparado a seus similares, podendo ainda ser utilizado como matéria-prima na obtenção de álcool sec-butilico (WANG *et al.*, 2014).

Adicionalmente, o ACSB é ambientalmente amigável, não-tóxico, não-corrosivo, e pode substituir éter metil-terc-butilico como o aditivo da gasolina (WANG *et al.*, 2014 e ZHANG *et al.*, 2015).

O HMDSO e alguns ésteres como ACSB são frequentemente utilizados como solventes intermediários de diversas reações. Adicionalmente, resíduos líquidos do processo precisam ser separados para minimização de impactos ambientais e para a reciclagem de reagentes (ZHANG *et al.*, 2012 e ZHANG *et al.*, 2014).

Nesse contexto, com o desenvolvimento de vastas aplicações tecnológicas para o HMDSO e o ACSB, a destilação pode ser utilizada como ferramenta para a separação da mistura destes componentes (ZHANG *et al.*, 2012). Sendo assim, dados de equilíbrio de fases líquido-vapor são imprescindíveis para o planejamento, andamento e projeto desta operação unitária.

O presente trabalho tem por objetivo a modelagem ELV da mistura HMDSO + ACSB a partir da equação de estado cúbica com parâmetros de Peng-Robinson para o cálculo dos pontos de bolha a pressão de

101,3 kPa. Os resultados de composição do sistema binário foram comparados com resultados experimentais disponíveis na literatura para o cálculo da precisão do modelo em descrever o comportamento da mistura em estudo e para a determinação de sua validade.

2 METODOLOGIA

2.1 CÁLCULO DO PONTO DE BOLHA

Com os valores de temperatura e composição da fase líquida (x_i) do sistema HMDSO + ACSB, disponíveis na literatura científica (ZHANG *et al.*, 2012), os valores da composição da fase gasosa (y_i) foram calculados conforme a Equação 1:

$$y_i^{\text{calculado}} = \frac{x_i \cdot \phi_i^L \cdot P_i^{\text{sat}}}{\phi_i^V \cdot P} \quad (1)$$

Em que: P_i^{sat} = Pressão de saturação do componente i , P = Pressão absoluta do sistema, x_i = Composição da fase líquida do componente i , ϕ_i^L = Fugacidade da fase líquida do componente i e ϕ_i^V = Fugacidade da fase vapor do componente i .

A pressão absoluta foi determinada por meio da Equação 2:

$$P = P_i^{\text{sat}} \cdot x_i + P_j^{\text{sat}} \cdot x_j \quad (2)$$

Os valores das pressões de saturação foram calculados pela Equação 3:

$$\ln P_i^{\text{sat}} = C1i + \frac{C2i}{T + C3i} + C4i \cdot T + C5i \cdot \ln T + C6i \cdot T^{C7i} \quad (3)$$

Em que T = Temperatura do sistema e $C1i$, $C2i$, $C3i$, $C4i$, $C5i$, $C6i$ e $C7i$ são constantes relacionadas às propriedades da mistura em estudo e disponíveis na Tabela 1.

O coeficiente de fugacidade (ϕ) para a mistura foi calculado pela equação proposta por Peng e Robinson (1976) (Equação 4):

$$\ln \phi_i = \frac{B_i}{B_m} (z_m - 1) - \ln(z_m - B_m) - \frac{A_m}{2,8284 \cdot B_m} \frac{-B_i}{B_m} + 2 \frac{y_i \cdot A_i + y_j \cdot A_m}{A_m} \ln \frac{z_m + 2,414 \cdot B_m}{z_m - 0,414 \cdot B_m} \quad (4)$$

Tabela 1 - Valores dos parâmetros da Equação 3 de pressão para a mistura HMDSO-ACSB

Parâmetro	HMDSO	ACSB
Unidade de temperatura	K	K
Unidade de pressão	MPa	MPa
$C1i$	37,1135	38,7855
$C2i$	-5597	-6098
$C3i$	0	0
$C4i$	0	0
$C5i$	-4,1262	-4,2398
$C6i$	$6,3815 \times 10^{-18}$	$2,1506 \times 10^{-18}$
$C7i$	6	6

Fonte - ZHANG *et al.*, 2012.

Em que B_i , B_m , e A_m são parâmetros da equação (PENG; ROBINSON, 1976) e z_m = Fator de compressibilidade, que foi calculado pela equação de estado cúbica (Equação 5) para a mistura com parâmetros de Peng-Robinson (para $U = 2$ e $W = -1$):

$$z_m^3 + (-1 - B_m + U \cdot B_m) \cdot z_m^2 + (A_m + W \cdot B_m^2 - U \cdot B_m - U \cdot B_m^2) z_m + (-A_m \cdot B_m - W \cdot B_m^2 - W \cdot B_m^3) = 0 \quad (5)$$

2.2 ALGORITMO DA ROTINA DE CÁLCULOS

A rotina de cálculos utilizada para a modelagem do ELV do sistema HMDSO + ACSB está apresentada pela Figura 2. Os primeiros valores da composição da mistura foram estimados por meio da Equação 6:

$$y_i = K_i \cdot x_i \quad (6)$$

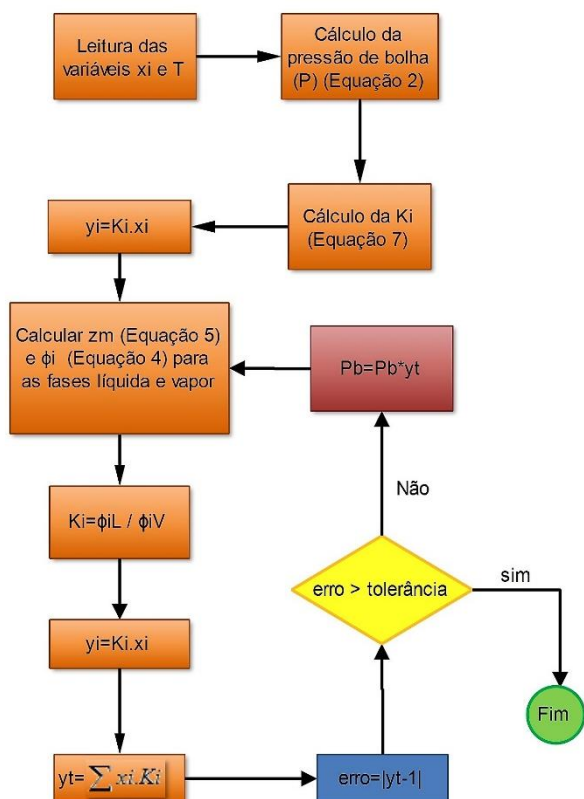
O valor inicial de K_i foi estimado pela equação de Wilson (WILSON, 1964) (Equação 7).

$$\ln K_i = \ln\left(\frac{P_{ci}}{P}\right) + 5,373(1 + \omega_i)\left(1 - \frac{T_{ci}}{T}\right) \quad (7)$$

Na qual P_{ci} = Pressão crítica do componente i , T_{ci} = Temperatura crítica do componente i e ω_i = Fator acêntrico.

Todos os cálculos da simulação realizada no presente trabalho foram executados no *software* MATLAB versão R2016b.

Figura 2 - Rotina de cálculos utilizada para a modelagem do ELV do sistema HMDSO + ACSB com tolerância de 0,0001 na admissão do erro



Fonte - Próprio autor.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados calculados da composição de HMDSO e do éster butílico ACSB, para cada valor de temperatura do equilíbrio de fases, estão dispostos nas Tabelas 2 e 3, respectivamente. Os desvios médios da composição real de HMDSO no ELV foram de 10,13% para o vapor e de 13,21% para o líquido. Para o ACSB observou-se desvio de 8,33% no vapor e de 6,04% no líquido.

A pressão média calculada foi de 97,174 kPa, o que corresponde a um erro de 4,07% do valor real (101,3 kPa). Velásquez e Forero (2017) relataram erros médios no cálculo de pressões de 9,80% e 3,34% para os sistemas acetonitrila + hexano e acetonitrila + butano, respectivamente, utilizando o modelo de Peng-Robinson modificado por Huron-Vidal.

O modelo estudado no presente trabalho, utilizado para o cálculo de composições, obteve precisão média de 90,57% na predição do ELV HMDSO + ACSB, refletindo com boa exatidão o comportamento real da mistura.

Os desvios numéricos em relação aos dados experimentais, que foram bastante significantes em alguns pontos da composição da mistura (Tabelas 2 e 3), diminuindo a precisão final média do modelo, estão ligados a interações entre os componentes do sistema binário que não foram previstas na modelagem termodinâmica avaliada.

Meragawi e colaboradores (2016) revelaram precisões médias para os cálculos de composições dos sistemas metano + isobutano e dióxido de metano + etano + propano de 77,75% e 73,84%, nesta ordem, utilizando a equação cúbica de estado com parâmetros de Peng-Robinson. Valores inferiores ao encontrado para o sistema HMDSO + ACSB (90,57%), revelando uma maior adequação deste sistema ao modelo proposto.

Yue e colaboradores (2018), em seus estudos de modelagem termodinâmica do ELV clorofórmio + etanol encontraram excelente correlação utilizando o

modelo NRLT. Esses descrevem desvio de 0,28% para este sistema em relação à composição real.

Tabela 2 - Erros relativos e composições modeladas para HMDSO a pressão de 101,3 kPa

Temperatura (K)	y1 Calculado	x1 Calculado	Erro (%) em y1	Erro (%) em x1
384,970	0,0226	0,0242	28,9308	40,6976
384,270	0,0432	0,0490	32,8149	48,9361
383,300	0,0940	0,1050	31,1859	45,4293
382,210	0,1535	0,1492	20,0937	25,1677
381,270	0,1806	0,1741	19,1222	23,6505
380,350	0,2201	0,2230	22,4727	28,9762
379,560	0,2767	0,2703	18,5217	22,7520
378,830	0,3404	0,2989	7,8256	8,49364
378,070	0,3854	0,3562	11,402	12,8643
377,500	0,4705	0,3954	0,0425	0,0505
376,930	0,5043	0,4479	4,3618	4,5518
376,400	0,5413	0,4804	3,1490	3,2452
375,840	0,5851	0,5231	2,4345	2,4882
375,370	0,6290	0,5540	0,5756	0,5743
374,970	0,6736	0,6047	0,2828	0,2803
374,650	0,7247	0,6660	0,1653	0,1654
374,270	0,7788	0,7173	1,6312	1,6049
374,150	0,8300	0,7735	2,3427	2,2865
373,900	0,8835	0,8332	3,0320	2,9470
373,800	0,9374	0,9160	1,1764	1,1652
373,700	0,9699	0,9795	1,1717	1,1880

Fonte - Próprio autor.

Tabela 3 - Erros relativos e composições modeladas para ACSB a pressão de 101,3 kPa

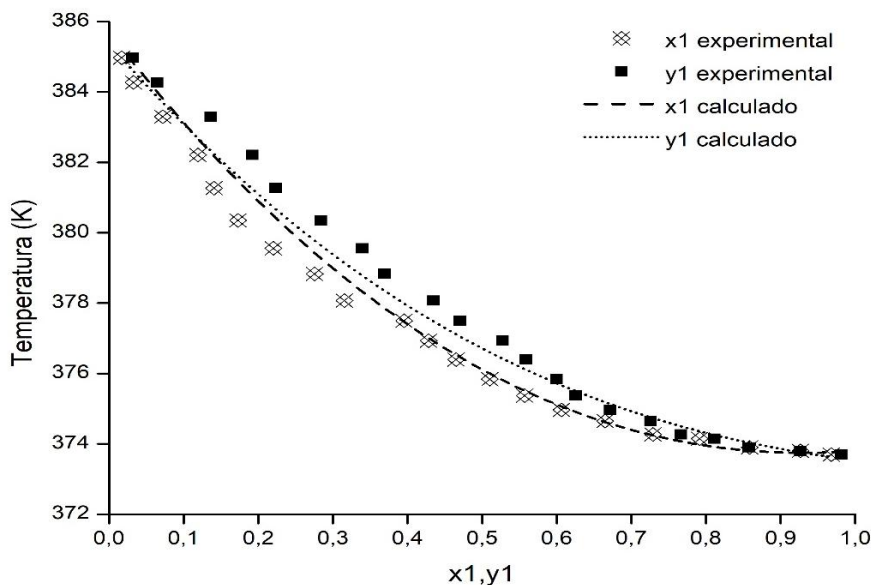
Temperatura (K)	y2 Calculado	x2 Calculado	Erro (%) em y2	Erro(%) em x2
384,970	0,9774	0,9758	0,9502	0,7122
384,270	0,9568	0,9510	2,2549	1,6647
383,300	0,9060	0,8950	4,9339	3,5352
382,210	0,8465	0,8508	4,7778	3,4059
381,270	0,8194	0,8259	5,4976	3,8756
380,350	0,7799	0,7770	8,9093	6,0573
379,560	0,7233	0,7297	9,5245	6,4247
378,830	0,6596	0,7011	4,5822	3,2298
378,070	0,6146	0,6438	8,7787	5,9322
377,500	0,5295	0,6046	0,03775	0,0330
376,930	0,4957	0,5521	4,86566	3,4114
376,400	0,4587	0,5196	3,99002	2,8240
375,840	0,4149	0,4769	3,64726	2,5939
375,370	0,3710	0,4460	0,96102	0,7226
374,970	0,3264	0,3953	0,57873	0,4319
374,650	0,2753	0,3340	0,43779	0,3282
374,270	0,2212	0,2827	5,34873	4,3173
374,150	0,1700	0,2265	10,0529	8,6852
373,900	0,1165	0,1668	18,2456	17,8798
373,800	0,0626	0,0840	14,8299	14,75409
373,700	0,0301	0,0205	61,8279	35,9375

Fonte - Próprio autor.

A Figuras 3 e 4 revelam a resposta gráfica das composições de HMDSO e ACSB, no líquido (x_1, x_2) e no gás (y_1, y_2), em função da temperatura, nas

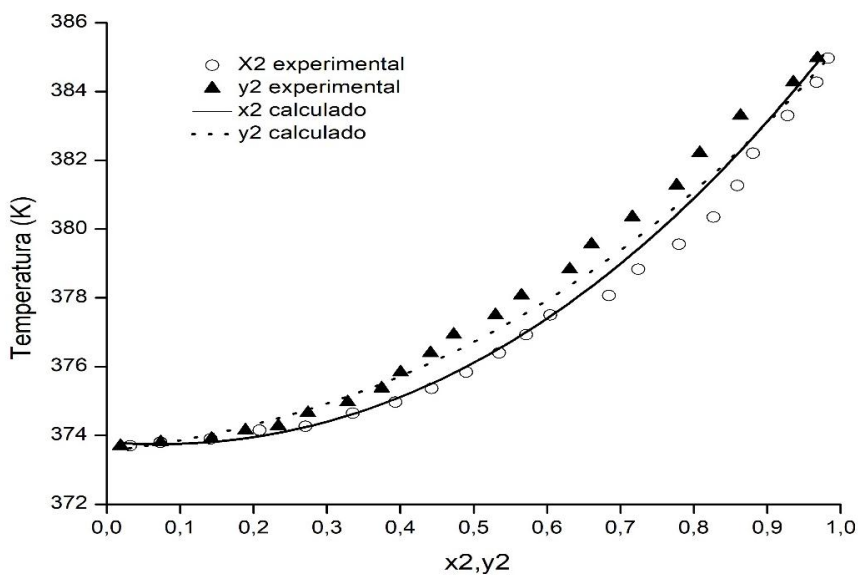
quais se pode observar o ajuste dos dados modelados pela equação de estado cúbica com parâmetros de Peng-Robinson e os dados experimentais.

Figura 3 - Composição de HMDSO, calculada numericamente e fornecida pela literatura, em função da temperatura da mistura a pressão de 101,3 kPa



Fonte - Próprio autor.

Figura 4 - Composição de ACSB, calculada numericamente e fornecida pela literatura, em função da temperatura da mistura a pressão de 101,3 kPa



Fonte - Próprio autor.

Observando-se as Figuras 2 e 3, percebe-se uma tendência geral de aumento do erro absoluto do modelo com o aumento da temperatura do sistema binário. Essa tendência também foi observada por Meragawi e colaboradores (2016).

Dessa maneira, é possível afirmar que a realização de modificações no modelo de Peng-Robinson pode ser bastante útil para a correção dos desvios mais substanciais observados em determinados pontos modelados, o que refletiria em menores erros absolutos e relativos.

4 CONCLUSÕES

De acordo com os dados obtidos no presente estudo pode-se afirmar que o uso do modelo da equação de estado cúbica com parâmetros de Peng-Robinson pode ser considerado para prever as composições do ELV do sistema HMDSO + ACSB a 101,3 kPa. Os

dados do equilíbrio binário foram calculados de forma eficiente, com precisão média de 90,57%. Observou-se ainda um aumento do erro absoluto para os componentes da mistura nas fases vapor e líquida com o aumento da temperatura do sistema. Portanto, pode-se afirmar que os resultados obtidos neste trabalho se constituem de base para o suprimento de dados essenciais sobre a modelagem do sistema HMDSO + ACSB em operações em que esta se faça necessária.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a professora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia, Dra. Silvana Mattedi e Silva, pela motivação e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ERSHOVA, O. *et al.*. Vapor pressure, vapor-liquid equilibria, liquid-liquid equilibria and excess enthalpy of the system consisting of isophorone, furfural, acetic acid and water. **Chemical Engineering Science**, v. 176, p. 19 - 34, 2018.
- GEBREYOHANNES, S. *et al.*. Improved QSPR generalized interaction parameters for the nonrandom two-liquid activity coefficient model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 339, p. 20 - 30, 2013.
- HATTI-KAUL, R. Aqueous two-phase systems: A general review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 19, n. 3, p. 269 - 277, 2001.
- KODIBAGKAR, V. D. *et al.*. Proton Imaging of siloxanes to map tissue oxygenation levels (PISTOL): a tool for quantitative tissue oximetry. **NMR in Biomedicine**, v. 21, n. 8, p. 899 - 907, 2008.
- KODIBAGKAR, V. D. *et al.*. A novel 1H NMR approach to quantitative tissue oximetry using hexamethyldisiloxane. **Magnetic Resonance Medicine**, v. 55, n. 4, p. 743 - 748, 2006.
- KONTOGEOORGIS, G. M.; ECONOMOU, I. G. Equations of state: from the ideas of Van der Waals to association theories. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 55, n. 2, p. 421 - 437, 2010.
- MERAGAWI, S. E. *et al.*. Hydrate - Fluid Phase Equilibria Modeling using PC-SAFT and Peng-Robinson Equations of State. Hydrate - fluid phase equilibria modeling using PC-SAFT and Peng-Robinson equations of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 413, p. 209 - 219, 2016.
- MORENT, R. *et al.*. Organic-inorganic behaviour of HMDSO films plasma-polymerized at atmospheric pressure. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 10-11, p. 1366 - 1372, 2009.
- OOI, P. C. *et al.*. Fabrication of transparent bistable switching memory device using plasmopolymerized hexamethyldisiloxane layers with embedded graphene quantum dots. **Thin Solid Films**, v. 645, p. 45 - 50, 2018.

PATIL-SHINDEA, V.; TAMBEA, S. S. Genetic programming based models for prediction of vapor-liquid equilibrium. **Calphad**, v. 60, p. 68 - 80, 2018.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, n. 1, p. 59 - 64, 1976.

SONNENFELD, A. *et al.*. Deposition process based on organosilicon precursors in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure - A comparison. **Plasmas and Polymers**, v. 6, p. 237 - 266, 2001.

VELÁSQUEZ, J. A. L.; FORERO, L. A. G. Calculation of complex phase equilibria of DMF/alkane and acetonitrile/alkane systems using a modified Peng-Robinson EoS and the Huron-Vidal mixing rules. **Journal of Molecular Liquids**, v. 243, p. 600 - 610, 2017.

WANG, H. *et al.*. A benign preparation of sec-butanol via transesterification from sec-butyl acetate using the acidic Imidazolium ionic liquids as catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 246, p. 366 - 372, 2014.

WILSON, G. M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 2, p. 127 - 130, 1964.

YUE, K. *et al.*. Isobaric vapor-liquid equilibrium for chloroform + ethanol + 1,3-dimethylimidazolium dimethylphosphate at 101.3 kPa. **Fluid Phase Equilibria**, v. 466, p. 14-18, 2018.

ZHANG, X. *et al.*. Isobaric vapor-liquid equilibrium for ternary system of sec-butyl alcohol + sec-butyl acetate + N,N-dimethyl acetamide at 101.3 kPa. **Fluid Phase Equilibria**, v. 394, p. 83 - 87, 2015.

ZHANG, W. *et al.*. Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria for hexamethyl disiloxane + vinyl acetate system at 101.3 kPa. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 2, p. 177 - 180, 2014.

ZHANG, W. *et al.*. Isobaric Vapor-liquid Equilibrium of Hexamethyl Disiloxane + Sec-butyl Acetate System at Normal Pressure. **Energy Procedia**, v.16, p. 1078 - 1083, 2012.