

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

ANDRÉ BILIBIO LAZARIN

**MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO
EFLUENTE AQUOSO DE ACETONITRILA COM ADIÇÃO DE ETILENOGLICOL
COMO SOLVENTE**

FRANCISCO BELTRÃO

2023

ANDRÉ BILIBIO LAZARIN

**MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO
EFLUENTE AQUOSO DE ACETONITRILA COM ADIÇÃO DE ETILENOGLICOL
COMO SOLVENTE**

**Thermodynamic modeling of the liquid-vapor equilibrium in aqueous
acetonitrile effluent with the addition of ethylene glycol as a solvent**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. André Zuber

FRANCISCO BELTRÃO

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento do trabalho, mesmo para fins comerciais, sem a possibilidade de alterá-lo, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

ANDRÉ BILIBIO LAZARIN

**MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO
EFLUENTE AQUOSO DE ACETONITRILA COM ADIÇÃO DE ETILENOGLICOL
COMO SOLVENTE**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 07 de dezembro de 2023

Prof. André Zuber

Doutor

Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Prof. Douglas Junior Nicolin

Doutor

Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Profa. Silvane Morés

Doutora

Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

“A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

FRANCISCO BELTRÃO

2023

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo descrever o comportamento da mistura ternária Acetonitrila+Água+Etilenoglicol com base nos parâmetros das misturas binárias, a fim de investigar se o etilenoglicol possibilita a quebra do azeótropo formado em efluentes aquosos de acetonitrila em quantidades viáveis. As aplicações da acetonitrila na indústria são bastante variadas, com destaque para sua presença no setor farmacêutico em colunas cromatográficas, visando isolar, purificar e categorizar moléculas orgânicas para análise, pesquisa e comercialização. O estudo do azeótropo aquoso de acetonitrila, um fenômeno que ocorre em uma fração molar de 0,683 de acetonitrila, foi considerado importante devido à grande relevância comercial dessa molécula, a qual é um subproduto da indústria de acrilonitrila. Em 2008, com a redução da disponibilidade de acetonitrila, várias pesquisas tentaram substituí-la sem sucesso. Por isso, tornou-se atraente encontrar maneiras de reaproveitá-la a partir de efluentes descartados. À medida que o reaproveitamento dela, proveniente do reciclo de efluentes, se torna mais viável, seu custo de mercado também diminui devido à maior oferta. No decorrer deste trabalho, utilizou-se o software EXCEL[®] em conjunto com seu add-in XSEOS[®] para realizar o ajuste de parâmetros termodinâmicos das misturas binárias por meio de modelos de energia de Gibbs em excesso (NRTL e UNIQUAC), utilizando a abordagem gamma-phi e considerando a fase vapor como ideal. Os parâmetros binários permitiram a descrição do comportamento ternário de um conjunto de dados experimentais com desvios pequenos. O modelo UNIQUAC apresentou uma qualidade de ajuste significativamente superior, e a partir dos parâmetros deste modelo, foi possível verificar que o solvente é capaz de extinguir o azeótropo na fração molar de 0,275.

Palavras-chave: acetonitrila; azeótropo; modelagem termodinâmica; XSEOS; equilíbrio líquido-vapor.

ABSTRACT

This work aimed to describe the behavior of the ternary mixture Acetonitrile+Water+Ethylene glycol based on the parameters of binary mixtures, in order to investigate whether ethylene glycol allows breaking the azeotrope formed in aqueous effluents of acetonitrile in viable quantities. The applications of acetonitrile in the industry are quite varied, with a notable presence in the pharmaceutical sector in chromatographic columns, aiming to isolate, purify, and categorize organic molecules for analysis, research, and commercialization. The study of the aqueous acetonitrile azeotrope, a phenomenon that occurs at a molar fraction of 0.683 of acetonitrile, was considered important due to the significant commercial importance of this molecule, which is a byproduct of the acrylonitrile industry. In 2008, with the reduction in the availability of acetonitrile, several unsuccessful attempts were made to replace it. Therefore, finding ways to reuse it from discarded effluents became attractive. As the reuse of acetonitrile from effluent recycling becomes more viable, its market cost also decreases due to increased supply. Throughout this work, the EXCEL[®] software, along with its add-in XSEOS[®], was used to adjust the thermodynamic parameters of binary mixtures using excess Gibbs energy models (NRTL and UNIQUAC), employing the gamma-phi approach, and considering the vapor phase as ideal. The binary parameters allowed the description of the ternary behavior of a set of experimental data with small deviations. The UNIQUAC model showed significantly superior fitting quality, and from the parameters of this model, it was possible to verify that the solvent can break the azeotrope at a molar fraction of 0.275.

Keywords: acetonitrile; azeotrope; thermodynamic modeling; XSEOS; liquid-vapor Equilibrium.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fórmula estrutural da acetonitrila	12
Figura 2 – Curva de UHPLC para isolamento do triptofano	13
Figura 3 – Diagrama temperatura versus composição para uma mistura de ACN e água à pressão ambiente, no qual é evidenciado um azeótropo de mínimo em temperatura.....	14
Figura 4 – Diagrama xy (composição da fase vapor em função da composição da fase líquida), à pressão ambiente, evidenciando a quebra do azeótropo ACN+água com adição de solventes: 1,2-etanoldiol(3) e [EMIM]Cl (4).....	15
Figura 5 – Parâmetros para o ajuste de dados experimentais por NRTL.....	24
Figura 6 – Tabela de dados experimentais	25
Figura 7 – Comando NRTL utilizando o add-in XSEOS	25
Figura 8 – Seleção dos parâmetros do modelo.....	26
Figura 9 – Janela da ferramenta solver	27
Figura 10 – Planilha de cálculos final	28
Figura 11 – Tela da ferramenta solver com Especificações do método GRG	29
Figura 12 – Ponto de quebra de azeótropo por diagrama xy	41
Figura 13 – Volatilidade relativa da ACN com relação a água	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Algumas funções objetivo comuns usadas para se ajustar os parâmetros de equações de estado ou modelos de energia de Gibbs em excesso	19
Tabela 2 – Modelos utilizados para o ajuste dos dados experimentais do Equilíbrio Líquido-Vapor da mistura ACN+água.....	22
Tabela 3 – Parâmetros da equação de Antoine para o cálculo da pressão de vapor das substâncias puras.....	32
Tabela 4 – Parâmetros Constantes r e q do modelo UNIQUAC relacionados respectivamente ao volume e área das moléculas estudadas	33
Tabela 5 – Parâmetros binários ajustados aos modelos NRTL e UNIQUAC e os desvios médios absolutos percentuais referentes à correlação da temperatura (T) e da fração molar das espécies na fase vapor (y).....	33
Tabela 6 – Comparação dos desvios médios absolutos percentuais obtidos para a temperatura (T) e a composição das espécies na fase vapor (y) obtidos neste trabalho com a literatura.....	34
Tabela 7 – Desvios médios absolutos percentuais da temperatura (T) e da composição das espécies na fase vapor (y) em relação à predição do Equilíbrio Líquido-Vapor da mistura ternária, usando apenas os parâmetros binários.....	39

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Ajuste dos dados experimentais pelo modelo NRTL	28
Gráfico 2 – Ajuste NRTL para ACN+Água	35
Gráfico 3 – Ajuste UNIQUAC para ACN+Água	36
Gráfico 4 – Ajuste NRTL para ACN+Etilenoglicol.....	36
Gráfico 5 – Ajuste UNIQUAC para ACN+Etilenoglicol.....	37
Gráfico 6 – Ajuste UNIQUAC Etilenoglicol+Água	37
Gráfico 7 – Ajuste NRTL Etilenoglicol+Água	38
Gráfico 8 – Diagrama xy previsto pelo modelo NRTL para diferentes frações mássicas de Etilenoglicol (W_3)	40
Gráfico 9 – Diagrama xy previsto pelo modelo UNIQUAC para diferentes frações mássicas de Etilenoglicol (W_3)	40
Gráfico 10 – Volatilidade relativa da ACN com relação a água (α_{12}) em função da fração molar de etilenoglicol (x_3), para frações molares constantes de ACN em base isenta de etilenoglicol (x'_1), usando-se o modelo UNIQUAC e os parâmetros determinados neste trabalho.	42
Gráfico 11 – Equação polinomial ajustada para a volatilidade relativa de acetonitrila em água (α_{12}) em função da fração molar de etilenoglicol (x_3) na mistura ternária ...	44

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS	11
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
3.1	Acetonitrila: usos e propriedades	12
3.2	Acetonitrila: Efluente de cromatografia	12
3.3	Azeótropo: conceito e exemplificação	13
3.4	Azeótropo: destilação	14
3.5	Seleção do solvente para a mistura ternária	15
3.6	Modelos para ajuste de curvas de misturas binárias	16
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
4.1	A escassez de ACN	20
4.2	Destilação azeotrópica para quebra do azeótropo aquoso de acetonitrila	21
4.3	Modelagem termodinâmica do ELV ACN+água.	22
5	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	23
5.1	Materiais	23
5.2	Protocolo de ajuste para dados isotérmicos	23
5.3	Protocolo de Ajuste De Dados Isobáricos	29
5.4	Equação Do Cálculo De Composição Com Os Dados Disponíveis	30
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
6.1	Constantes Utilizadas Para Realização Dos Ajustes	32
6.2	Parâmetros Ajustados Para As Misturas Binárias	33
6.3	Parâmetros Da Mistura Ternária	38
6.4	Gráficos xy Em Base Isenta	39
6.5	Ln De Gamma E Volatilidade Relativa Da Mistura Ternária	41
7	CONCLUSÃO	45
	REFERÊNCIAS	46

1 INTRODUÇÃO

A acetonitrila (ACN) é um solvente orgânico amplamente utilizado na indústria, especialmente na área farmacêutica, devido as suas propriedades físico-químicas. Sua capacidade de solubilizar uma ampla gama de compostos polares e apolares, juntamente com sua alta resistência à degradação, devido à ligação C-C, tornou sua substituição por outros solventes uma tarefa difícil, principalmente em aplicações analíticas em colunas de cromatografia (HPLC). Embora haja trabalhos na literatura que buscam alternativas para a ACN, os resultados obtidos são geralmente limitados e insatisfatórios.

A ACN foi descrita por Zarzycki (2010) como um “camaleão de polaridade”, pois sua baixa polaridade em estado puro é altamente afetada na presença de pequenas quantidades de água, influenciando drasticamente o poder de eluição e a eficiência de performance em cromatografia. Protocolos para o uso de ACN são construídos a partir de quantidades específicas de água a ser adicionada, e caso os protocolos sejam alterados, os resultados da cromatografia desviam-se bruscamente do esperado.

De acordo com o relatório publicado por Astute Analytica (*Acetonitrile Market Analysis & Forecast, 2023-2031*), foi reportada uma projeção significativa para a taxa de aumento anual CAGR (*Compound Annual Growth Rate*) de 5,4% para a ACN de 2023-2031. Este valor corrobora a alta demanda e importância comercial da ACN no mercado mundial. A publicação também ressaltou que os preços das matérias-primas para sua síntese tornaram, por vezes, inviável o aumento da produção de ACN.

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), em seu documento intitulado *Acetonitrile* de 2016, além dos usos supracitados, a ACN pode ser usada para moldar plásticos, em baterias de lítio, na extração de ácidos graxos de gordura animal, na detecção de pesticidas em amostras, no tingimento de tecidos e como intermediário na produção de perfumes. Devido aos seus múltiplos usos, sua escassez em 2008, como constatado por um artigo na revista Science (“*The Great Acetonitrile Shortage*”), evidenciou um problema até então despercebido, visto que sua produção era abundante sob impostos baixos, quando comparada a outros solventes (Brettschneider *et al.*, 2010). A partir desta escassez de ACN no mercado global, muitas pesquisas buscaram substituí-la como solvente farmacêutico. Assim, esse solvente recebeu uma atenção especial no que diz respeito ao barateamento e

aperfeiçoamento dos métodos para sua obtenção, seja por meio de síntese ou reciclagem.

Além disso, também de acordo com a EPA, a ACN é um solvente relativamente tóxico e prejudicial à saúde, podendo causar, como efeitos agudos, irritação em mucosas a 500 ppm e, em doses mais altas, fraqueza, náusea e convulsões. Como efeitos crônicos, pode ocasionar intoxicação por cianeto (liberado por meio da metabolização da ACN), podendo resultar em dermatite, problemas no sistema nervoso central e efeitos deletérios no DNA (ainda não correlacionados a câncer). Em razão destes efeitos, é de suma importância o tratamento dos resíduos industriais e laboratoriais que contenham esse solvente.

A ACN é usada na indústria farmacêutica na separação de peptídeos. De acordo com McConvey *et al.* (2012), a ACN utilizada em escala laboratorial requer uma pureza de 99,9%, e a utilizada em escala industrial deve ter pureza de 99,5%. Ambos os valores são considerados muito altos, direcionando o foco para os processos de purificação mais refinados possíveis. A maneira mais eficiente e abundantemente estudada para a purificação e reciclagem de ACN é a destilação (McConvey *et al.*, 2012). Contudo, também é conhecido o fato de que a ACN forma uma mistura azeotrópica com água (a uma temperatura de 349,92 K e fração molar de acetonitrila 0,683) e outros solventes, tornando a destilação mais desafiadora.

Um azeótropo, em termos práticos, representa uma mistura na qual os componentes não podem ser separados por destilação simples, e para ACN+água existem pesquisas para contribuir com a seleção de metodologias e solventes capazes de auxiliar na quebra desse azeótropo e consequente obtenção de ACN em sua forma mais próxima da pureza.

Para possibilitar a quebra deste azeótropo, é necessário estudar a influência que o solvente tem, em diferentes concentrações, no diagrama de equilíbrio líquido-vapor, a fim de se determinar a quantidade mínima necessária a ser empregada no processo. Com isso, reduz-se a quantidade de solvente nessa operação unitária. Para isso, são necessários dados da literatura de todas as combinações binárias dos compostos envolvidos na mistura ternária (ACN+água+solvente), a fim de estimar parâmetros termodinâmicos capazes de prever o comportamento desse sistema complexo. Neste trabalho, conjuntos experimentais disponíveis na literatura foram modelados, para que a representação estimada pelos parâmetros fosse mais fidedigna à realidade físico-química dessas misturas.

2 OBJETIVOS

Este estudo teve como objetivo geral caracterizar o comportamento termodinâmico do azeótropo ACN+água na presença de Etilenoglicol como solvente, com a finalidade de quebrá-lo e analisar sistemas binários compilando múltiplos bancos de dados experimentais obtidos da literatura, aplicando modelos de energia de Gibbs em excesso para compreender o comportamento da mistura.

Para realização do objetivo geral deste trabalho, apresentam-se os seguintes objetivos específicos:

- Compilar da literatura dados experimentais do equilíbrio líquido-vapor das misturas binárias de ACN+água e ACN+Etilenoglicol.
- Ajustar, com os dados obtidos das bases experimentais, os parâmetros dos modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC, utilizando o add-in XSEOS no software Excel.
- Comparar os parâmetros deste trabalho com os obtidos pelos autores de outros trabalhos.
- Elaborar diagramas de equilíbrio líquido-vapor com os parâmetros ajustados para melhor visualização da qualidade dos resultados obtidos a partir da modelagem termodinâmica.
- Analisar a influência das alterações provocadas pelo solvente, em diferentes concentrações, nos diagramas de volatilidade relativa da mistura ternária, bem como sua efetividade na quebra do azeótropo.

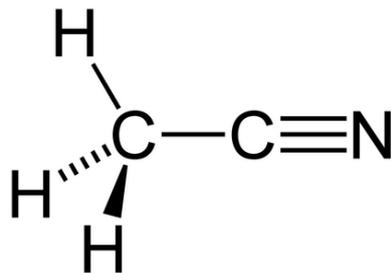
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção, são discutidas as aplicações da ACN, a definição de azeótropo, exemplos de modelos para o ajuste de dados experimentais do equilíbrio líquido-vapor, além de alguns métodos de purificação da ACN, em especial, a destilação azeotrópica.

3.1 Acetonitrila: usos e propriedades

A acetonitrila, ou metil cianeto, é uma molécula pertencente ao grupo orgânico das nitrilas de fórmula molecular C_2H_3N e estrutura mostrada na Figura 1. Diferentemente do que seu nome popular sugere, ela apresenta toxicidade média (NFPA rating 2 “CHERIC, pure components properties”).

Figura 1 – Fórmula estrutural da acetonitrila



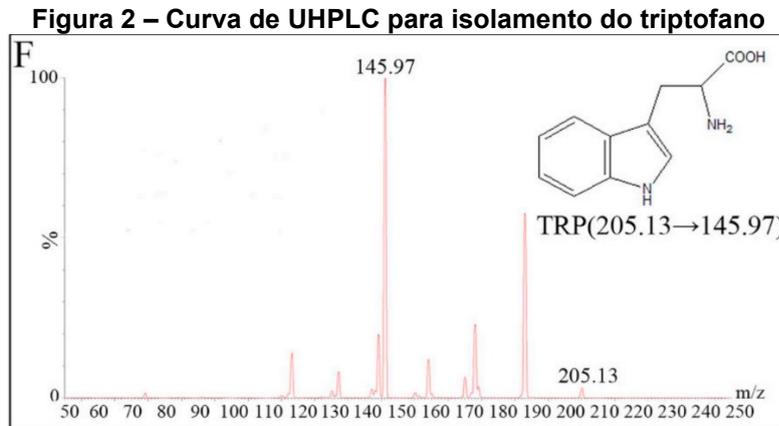
Fonte: <https://study.com/learn/lesson/acetonitrile.html>

A ACN apresenta algumas propriedades que a tornam ideal para uso em alguns processos na indústria de biofármacos principalmente, como alta eficiência em remoção de proteínas, alta força de eluição, é um solvente aprótico não reativo e de baixa viscosidade e tem potencial de desolvatação (Gao et al., 2010a), todos fatores que a tornam um solvente imprescindível para purificação de proteínas e aminoácidos, por exemplo.

3.2 Acetonitrila: Efluente de cromatografia

A acetonitrila é utilizada em colunas cromatográficas como *High Pressure Liquid Chromatography* e *Ultra-high Pressure Liquid Chromatography* (HPLC e UHPLC respectivamente) tanto para larga escala, como produção industrial de

insulina (Petrides *et al.*,1995), quanto para uso laboratorial, como separação de proteínas presentes no sangue (Figura 2).



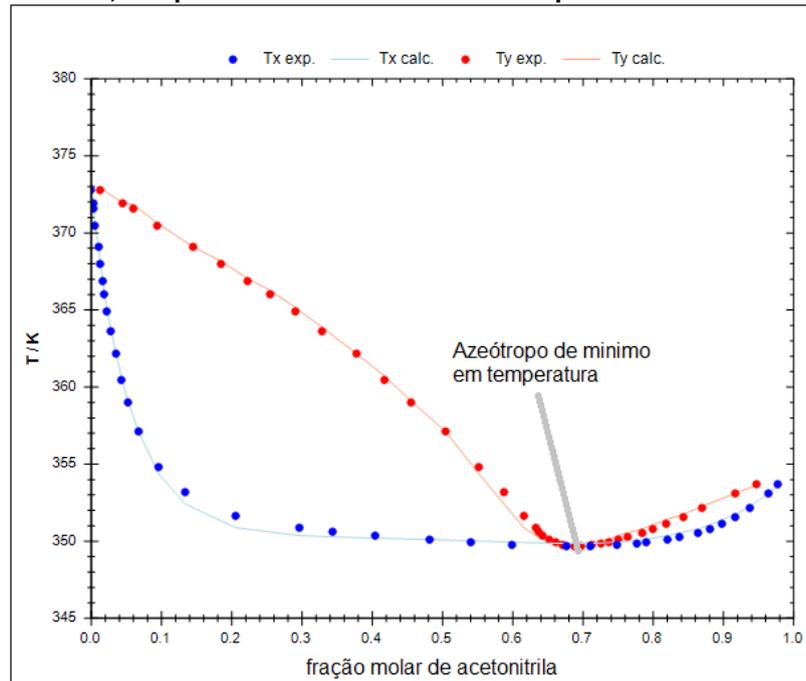
Fonte: Chen, Y. et al. (2019)

Geralmente misturada com outros solventes para a realização do procedimento, como água e/ou metanol (MA *et al.*, 2022), a acetonitrila produz um efluente que não tem utilidade e precisa ser purificada para que seja usada novamente ou simplesmente descartada.

3.3 Azeótropo: conceito e exemplificação

No contexto de misturas, a termodinâmica ideal é frequentemente utilizada para descrever o comportamento de compostos puros. No entanto, alguns sistemas mistos contendo misturas apresentam desvios em relação a esses modelos ideais. Esses desvios podem ser observados em sistemas contendo azeótropo, o qual pode ser constatado quando as linhas do gráfico T_x (temperatura por fração molar na fase líquida) e T_y (temperatura por fração molar na fase vapor) apresentam um valor máximo ou mínimo além de se interceptarem (Koretsky, 2013). Desta maneira, o ponto de bolha e orvalho coincidem para uma dada composição da mistura, limitando o processo de separação dos compostos por meio do equilíbrio líquido-vapor. Como representado na Figura 3, a mistura acetonitrila e água exibe um azeótropo de mínimo em temperatura a $T=349,42\text{ K}$ à pressão atmosférica e fração molar de acetonitrila na fase líquida de $x_{\text{acn}}=0,683$ (Zhang, L. et al., 2017a)

Figura 3 – Diagrama temperatura versus composição para uma mistura de ACN e água à pressão ambiente, no qual é evidenciado um azeótropo de mínimo em temperatura.

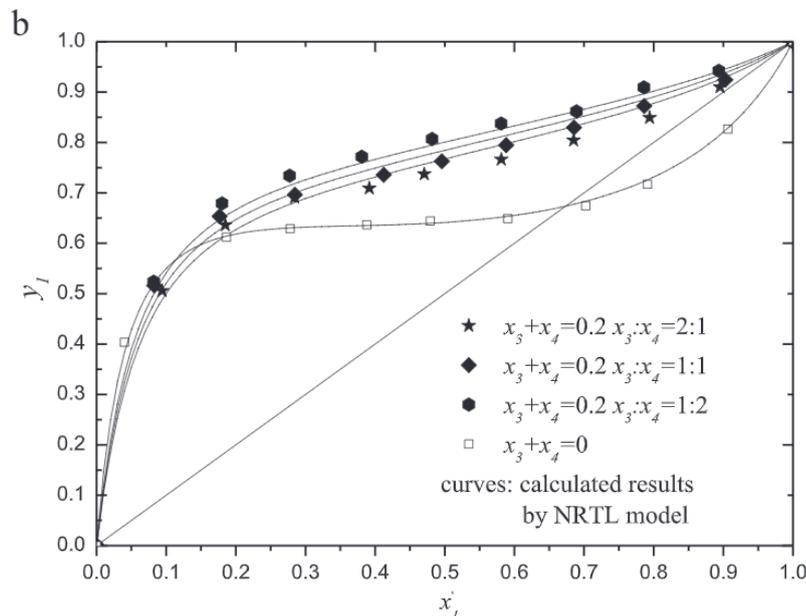


3.4 Azeótropo: destilação

A destilação azeotrópica é um método desenvolvido para superar as limitações de misturas azeotrópicas, que não podem ser separadas por destilação ao atingirem um ponto de temperatura e composição constante. Nesses casos, é adicionada uma terceira substância, com volatilidade relativa diferente da mistura, a fim de remover seletivamente um dos compostos. Esse solvente pode ser adicionado no prato específico da coluna e em quantidade precisa para exercer sua função (Widagdo; Seider, 1996).

O cálculo da proporção e seleção do(s) tipo(s) de solvente(s) são procedimentos bastante sensíveis à composição, exigindo muitos dados experimentais para alimentar modelos matemáticos. Muitas vezes, esses dados para misturas específicas, são escassos ou restritos em termos de faixa de temperatura, pressão e composição. A Figura 4 exemplifica o ajuste de um modelo termodinâmico aos dados experimentais de uma mistura quaternária na tentativa de se quebrar o azeótropo de acetonitrila e água, os solventes em questão são etilenoglicol e [EMIM]Cl (um líquido iônico).

Figura 4 – Diagrama xy (composição da fase vapor em função da composição da fase líquida), à pressão ambiente, evidenciando a quebra do azeótropo ACN+água com adição de solventes: 1,2-etanoldiol(3) e [EMIM]Cl (4).



Fonte: Liu et al. (2014)

3.5 Seleção do solvente para a mistura ternária

A seleção de um solvente para uma destilação azeotrópica, do ponto de vista da química e termodinâmica, depende muitas vezes de tentativa e erro. Deve-se considerar um solvente com as seguintes características: volatilidade relativa diferente do azeótropo (superior ou inferior), com uma seletividade pelo componente que se deseja remover e compatibilidade química com as espécies, ou seja, um solvente que não irá reagir ou alterar as propriedades das substâncias de forma drástica (Smallwood, 2002).

Porém, quando se adentra ao escopo da engenharia, torna-se ainda mais difícil essa decisão, pois devem ser considerados fatores como: toxicidade, disponibilidade no mercado e custo, segurança ambiental, transporte, armazenamento e compatibilidade operacional, pois o solvente não pode se comportar de forma anômala nas condições de pressão e temperatura, às vezes extremas, do processo.

Etilenoglicol ou 1,2-etanodiol é um solvente bastante comum na indústria do álcool devido a sua capacidade de quebrar o azeótropo aquoso de etanol, por ter toxicidade inferior a outros solventes orgânicos, ter um custo baixo, ter baixa pressão de vapor (baixa volatilidade relativa) e alta afinidade com a água (Zhang, Lianzhong

et al., 2017a), é um solvente bastante atraente para os fins deste trabalho.

Outros solventes foram considerados e descartados, como líquidos iônicos e *deep eutetic solvents*, pelo seu elevado custo (embora sejam ambientalmente seguros) e outros como dióxido de enxofre, acetato de butila, metanol, etanol, clorofórmio, tricloroetileno, dioxano, benzeno e tolueno (Smallwood, 2002) foram descartados por formarem sistemas complexos como equilíbrios Líquido-Líquido-Vapor ou formarem azeótropos com a água dificultando o tratamento dela à posteriori.

3.6 Modelos para ajuste de curvas de misturas binárias

O projeto de equipamentos de separação de mistura utiliza-se de ferramentas de simulação. Estas, por sua vez, consideram a descrição de fenômenos naturais a partir de modelos matemáticos (ou termodinâmicos). Para isso, é necessário transformar dados experimentais (que representam os fenômenos físico-químicos) em representações matemáticas. Na engenharia, os modelos matemáticos, que são expressões genéricas contendo as variáveis que se deseja correlacionar, acompanhadas de parâmetros ajustáveis para diferentes situações, são capazes de descrever o comportamento da mistura etanol+água a partir de um conjunto de parâmetros, de mesmo modo que o mesmo modelo pode também representar a mistura acetonitrila+água a partir de um outro conjunto de parâmetros.

Para misturas em equilíbrio termodinâmico que se afastam da idealidade, como os azeótropos, alguns modelos foram propostos como mostrado nas equações a seguir. Os modelos NRTL e UNIQUAC incluem mais parâmetros ajustáveis e apresentam maior grau de complexidade, sendo assim naturalmente mais adequados para representar misturas azeotrópicas. A seguir serão mostrados alguns modelos termodinâmicos com equações retiradas de *Perry's Chemical Engineering Handbook* (Green e Perry, 2018).

O modelo de energia de Gibbs em excesso de Margules (Eq. 1) com dois parâmetros é o mais simples, podendo ser simplificado a apenas um parâmetro quando as espécies interagem de forma igual entre si, ou seja, os parâmetros de interação intermoleculares são simétricos $A_{ij} = A_{ji}$:

$$\ln \gamma_i = x_j^2 (A_{ij} + 2(A_{ji} - A_{ij})x_i) \quad (1)$$

em que, γ_i é o coeficiente de atividade e x_i é a fração molar da espécie i em solução.

O modelo de Wilson é um pouco mais complexo, mas ainda assim possui dois parâmetros:

$$\frac{G^E}{RT} = x_i x_j (A_{ji} x_i + x_j A_{ij}) \quad (2)$$

$$\frac{G^E}{RT} = - \sum_i x_i \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) \quad (3)$$

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j \Lambda_{kj}} \quad (4)$$

em que, o parâmetro Λ_{ij} descreve as interações moleculares e é dependente da temperatura de acordo com:

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} e^{\frac{-a_{ij}}{RT}} \quad i \neq j \quad (5)$$

Nesse caso V_j e V_i são os volumes molares das substâncias puras e a_{ij} é o parâmetro dependente da composição e temperatura, geralmente V_j e V_i são funções fracas da temperatura e podem ser avaliados a 25°C onde $\Lambda_{ij} = 1$ e $i = j$.

O modelo NRTL, adequado para modelar termodinamicamente azeótropos, apresenta mais parâmetros com dependência das propriedades da mistura:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} \quad (6)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (7)$$

Nesse caso G e τ são variáveis intermediárias definidas e m, j, k são variáveis acessórias.

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (8)$$

No caso de uma mistura binária $\alpha_{21} = \alpha_{12} \equiv \alpha$ e $\tau_{12} = \frac{b_{12}}{RT}$; $\tau_{21} = \frac{b_{21}}{RT}$, em que α , b_{12} e b_{21} são variáveis específicas para uma determinada mistura independentes de temperatura e composição.

E por fim, o modelo UNIQUAC bastante complexo:

$$G^E = G^{\text{comb}} + G^{\text{res}} \quad (9)$$

$$\frac{G^{\text{comb}}}{RT} = \sum_i x_i \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + 5 \sum_i q_i x_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i} \right) \quad (10)$$

$$\frac{G^{\text{res}}}{RT} = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (11)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{comb}} + \ln \gamma_i^{\text{res}} \quad (12)$$

$$\ln \gamma_i^{\text{comb}} = 1 - \frac{\phi_i}{x_i} + \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) - 5 q_i \left(1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} + \ln \left(\frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \right) \quad (13)$$

$$\ln \gamma_i^{\text{res}} = q_i \left(1 - \ln \left(\sum_k \theta_k \tau_{ki} \right) - \sum_j \theta_j \frac{\tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right) \quad (14)$$

Nesse caso a energia de Gibbs em excesso é determinada por duas partes, a parte combinatória G^{comb} , que combina os fatores de forma e tamanho e contém parâmetros de espécies puras apenas, e a parte residual G^{res} que considera as interações intermoleculares que incorpora os parâmetros binários, sendo que as variáveis intermediárias ϕ e θ são descritas por:

$$\phi_i \equiv \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} ; \theta_i \equiv \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (15)$$

Onde a variável q representa a área superficial relativa da molécula e r representa o volume molecular relativo (ambas propriedades de espécie pura). A dependência da temperatura nesse modelo é descrita pelo parâmetro τ_{ij} descrita por:

$$\tau_{ij} = \exp \left(- \frac{a_{ji}}{RT} \right) \quad (16)$$

Escolhido o modelo que servirá de base para os ajustes, é necessário estabelecer uma função objetivo, que permitirá calcular o desvio entre os valores encontrados pelo modelo e os valores experimentais (resíduo). Algumas funções objetivo possíveis estão ilustradas na Tabela 1.

Tabela 1 – Algumas funções objetivo comuns usadas para se ajustar os parâmetros de equações de estado ou modelos de energia de Gibbs em excesso

Variável utilizada	Função objetivo
Pressão	$OF = \sum_{n=1}^i (P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}})_n^2$
Energia de Gibbs em excesso	$OF = \sum_{n=1}^i (g_{\text{exp}}^E - g_{\text{calc}}^E)_n^2$
Coefficiente de atividade	$OF = \sum_{n=1}^i \left[\left(\frac{\gamma_a^{\text{exp}} - \gamma_a^{\text{calc}}}{\gamma_a^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{\gamma_b^{\text{exp}} - \gamma_b^{\text{calc}}}{\gamma_b^{\text{exp}}} \right)^2 \right]_n$
Frações molares	$OF = \sum_{n=1}^i (x_{\text{exp}} - x_{\text{calc}})_n^2$

Fonte: autoria própria

As diferenças entre os valores experimental e os calculados pelo modelo escolhido para cada ponto n são elevadas ao quadrado para se obter um resíduo sempre positivo. Após isso, somam-se os resíduos de todos os i experimentos. O valor dessa soma idealmente será zero, caso o modelo consiga se ajustar perfeitamente aos dados experimentais. Como isso raramente é o caso, faz-se necessário realizar iterações com os dados através da ferramenta solver do Excel, por exemplo, que utiliza métodos numéricos para minimizar a função objetivo variando os parâmetros do modelo.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção é destinada à comparação do apanhado bibliográfico principal pertinente a este trabalho, passando pela importância da ACN, os esforços feitos para conseguir purificá-la e a modelagem termodinâmica feita até então, que auxilia na purificação por meio da destilação.

4.1 A escassez de ACN

A baixa demanda por acrilonitrila, da qual acetonitrila é um subproduto, durante a recessão de 2008, fez com que muitos setores industriais que utilizam acetonitrila enfrentassem as consequências de sua escassez. Até então, seu desempenho formidável em HPLC não propeliu interesse pela sua substituição. Por isso, o estudo do equilíbrio líquido-vapor do efluente aquoso de acetonitrila e principalmente, métodos de recuperá-la, se tornaram importantes.

Entre 2009 e 2011 (quando acetonitrila voltou a ser ofertada como antes da recessão) diversas publicações foram feitas na literatura a respeito de alguns solventes cogitados para substituí-la em casos específicos e mostraram desempenho apenas próximo, como pode ser visto no Quadro 1, que apresenta as cores verde para resultados satisfatórios, laranja para parcialmente satisfatórios (requerem mais pesquisas) e vermelho para insatisfatórios.

Os trabalhos de Brettschneider et al. (2010), Desai et al. (2011) e Gao et al. (2010b) discorrem sobre o potencial do metanol, etanol e isopropanol, respectivamente, como substitutos da acetonitrila devido as suas polaridades e formato, “cabeça” polar e cadeia apolar curta, para aplicações como separação de proteínas, verificação da pureza de aminoácidos e cromatografia em par de íons. Devido ao foco em diferentes aplicações não se pode extrapolar as conclusões dos autores.

Ruiz-Ángel et al. (2010) fizeram um estudo comparativo desses três solventes concluindo então que o etanol seria a melhor escolha, pois se assemelha mais, estruturalmente, à ACN, mas ainda assim apresenta resultados insatisfatórios. Devido as suas propriedades mecânicas e termodinâmicas, a acetona foi cogitada por Keppel; Jacques; Weis (2010) para substituir a ACN na separação de peptídeos. Os resultados foram melhores que os esperados pelos autores, mas ainda assim insatisfatórios.

Quadro 1 – desempenho dos substitutos da acetonitrila em casos especiais

Autor	Solvente(s) estudado(s)	Motivo que fez o solvente ser interessante	Área de interesse	Conclusão
Gao et al. (2010)	metanol	formato molecular e polaridade parecidos com a acetonitrila	separação de proteínas do sangue	ambos separam as proteínas de maneira satisfatória, mas ACN forma picos mais definidos
Desai et al., (2011)	isopropanol	motivos similares ao do metanol, porém polaridade reduzida pode ser de interesse	caracterizar dendrímeros Poliamidoaminas (PAMAM)	apresentou resultados similares a ACN, mas a substituição exige mais pesquisa
Brettschneider et al. (2010)	etanol	formato molecular e polaridade parecidos com a acetonitrila	cromatografia invertida em par de íons	o etanol demonstrou resultados comparáveis a ANC
Keppel; Jacques; Weis, (2010)	Acetona	acetona tem a volatilidade do metanol e viscosidade da ACN	separação de uma mistura de peptídeos	acetona proporcionou picos mais largos e tempo de retenção maior
Ruiz-Angel et al. (2010)	Metanol, etanol e isopropanol	formato molecular e polaridade parecidos com a acetonitrila	cromatografia com fase móvel micelar para atingir tempos de residência e definições maiores	etanol foi o único que demonstrou resultados similares a ANC para essa aplicação, mas ainda apresenta picos menos definidos

Fonte: autoria própria

4.2 Destilação azeotrópica para quebra do azeótropo aquoso de acetonitrila

De acordo com Mcconvey *et al.* (2012), o melhor método para a separação do azeótropo ACN+água é a destilação azeotrópica, pois além de ser o método mais abundantemente pesquisado e entendido (Widagdo; Seider, 1996) dentre os considerados, também é o mais economicamente viável.

Dentre os métodos para se realizar a destilação azeotrópica, a adição de um solvente é o mais simples e já aplicado industrialmente (Acosta-Esquivarosa *et al.*, 2006; Dussel; Stichlmair, 1995), pois outros métodos (*salting out*) podem apresentar corrosão ou (*ionic liquids, sugaring out*) estão em fase de testes iniciais.

Mais recentemente, novos solventes estão sendo estudados para quebrar esse azeótropo. Merecem destaque os líquidos iônicos (Liu *et al.*, 2014^a) e solventes eutéticos (Sharma; Singh; Kushwaha, 2019). Ambas as classes de substâncias

apresentaram equilíbrios termodinâmicos muito complexos, têm um valor alto de mercado e podem requerer altas quantidades de solvente para realizar a quebra.

Devido aos fatores termodinâmicos citados e simplificação do projeto de coluna posteriormente, a destilação azeotrópica com solvente orgânico, formação de mistura ternária e equilíbrio líquido-vapor simples é a melhor opção a ser estudada.

4.3 Modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor (ELV) da mistura de ACN+água.

Devido a importância econômica dessa matéria-prima, o interesse da modelagem do sistema de equilíbrio líquido-vapor de sua mistura aquosa é de interesse desde a segunda metade do século XX Blackford; York (1965), Maslan; Stoddard (1986) e Volpicelli (1967).

Porém, mais recentemente, devido aos eventos citados na seção 4.1 foi retomada a pesquisa do estudo desse equilíbrio, em especial da mistura ternária ou quaternária envolvendo ACN e água juntamente a solventes como: acetato de butila (Acosta et al., 2002), demetil sulfóxido (Zhang, Zhigang et al., 2013), 1,2-etanodiol+cloroeto de 1-etil-3-metilimidazólio (Liu et al., 2014) e etilenoglicol (Zhang, L. et al., 2017b), os últimos dois mais recentes contendo o solvente estudado neste trabalho.

Os modelos utilizados para o ajuste dos modelos são mostrados na Tabela 2 abaixo:

Tabela 2 – Modelos utilizados para o ajuste dos dados experimentais do Equilíbrio Líquido-Vapor da mistura ACN+água

Autor	Modelo(s) utilizado(s) para o ajuste
Volpicelli (1967)	Van Laar, Reidlich-Kister
Acosta et al. (2002)	Wilson, NRTL, UNIQUAC
Zhang, Z et al. (2013)	Wilson, NRTL, UNIQUAC
Liu, H. et al. (2014b)	NRTL
Zhang, L. et al. (2017b)	NRTL

Fonte: autoria própria

5 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Nas seções a seguir são apresentados, para este trabalho, os materiais necessários e a metodologia utilizada em forma de exemplo ilustrativo para misturas binárias sob condições isotérmicas devido a sua simplicidade.

Um detalhamento mais breve da metodologia utilizada como referência para a realização dos ajustes de misturas binárias sob condições isobáricas é apresentado na sequência.

5.1 Materiais

Para a realização deste trabalho, foi utilizado um computador próprio com processador AMD Rayzen® 7 5800X3D, 8 núcleos e base clock de 3,40 GHz. O software utilizado foi o EXCEL® do pacote office 365 pessoal de 2021 com a ferramenta numérica solver para minimização dos erros obtidos pelas funções objetivo e suplemento de pacote de modelos termodinâmicos XSEOS® em sua versão 12.10.21.

Para encontrar os artigos que contêm os dados experimentais, utilizou-se o portal de periódicos da Capes e duas bases de dados *Wiley Online Library* e a *Web of Science*, ambas bases referências para artigos na área de química e engenharia.

A pesquisa foi conduzida utilizando palavras-chave como *acetonitrile*, *ethyleneglycol*, *water*, *vapor-liquid equilibrium*, *binary mixture* e *experimental data*. Não foi proposta restrição de datas devido à escassez de dados verificada no decorrer da pesquisa.

5.2 Protocolo de ajuste para dados isotérmicos

Nesta seção, será tomado um exemplo para ilustrar os passos seguidos para se fazer o ajuste de parâmetros termodinâmicos no software Excel. O exemplo é de uma mistura binária de 2-propanol e água (compostos a e b, respectivamente) com dados isotérmicos e pressão experimental variável (P^{exp}).

Inicialmente, para fazer o tratamento dos dados experimentais no Excel, faz-se necessário escolher um dos modelos termodinâmicos disponibilizados pelo XSEOS. Nesse caso, utilizou-se o modelo NRTL, que exige inputs de alguns

parâmetros (alfa é o parâmetro de aleatoriedade – que varia entre zero e um – e os demais são parâmetros de interação molecular entre os compostos).

Como visto na seção 3.6, $\alpha_{21} = \alpha_{12} \equiv \alpha$ serão considerados 0,3 com base no trabalho de Renon, H. e Prausnitz, J. M. (1968), água+2-propanol se classifica no tipo de solução VI. Os parâmetros b_{12} e b_{21} serão os parâmetros variáveis (nota-se que $b_{22} = b_{11} = 0$, pois a interação de uma espécie com si mesma é irrelevante).

É importante também separar algumas células da planilha eletrônica para declarar os valores da pressão de saturação (P^{sat}), da constante dos gases (R), temperatura (T) e parâmetros de Antoine (A, B e C). É importante ressaltar que as unidades de todos esses parâmetros devem estar compatíveis com as indicadas na planilha XSEOS, para que as equações tenham consistência dimensional como visto na Figura 5.

Figura 5 – Parâmetros para o ajuste de dados experimentais por NRTL

parametros NRTL				
alfa	0.3	0.3	α_{11}	α_{12}
	0.3	0.3	α_{21}	α_{22}
Interações binárias (cal/mol)	0	-270.3	b_{11}	b_{12}
	840.8	0	b_{21}	b_{22}

Constantes	
R (cal/(mol.K))	1.987
T(K)	303.15

Parâmetros de Antoine			
	A	B	C
2-propanol	23.5856	3640.2	-53.54
Água	23.1963	3816.44	-46.13

Pressões de saturação		
	P_sat_(Pa)	P_sat_(kPa)
2-propanol	8119.71	8.12
Água	4219.60	4.22

Fonte: autoria própria

As pressões utilizadas para os cálculos terão unidade de kPa e as temperaturas de Kelvin, os parâmetros de Antoine utilizados são para cálculo de P^{sat} em Pa. Portanto, é necessária a conversão de unidades. Em seguida, constroem-se as colunas de dados experimentais encontrados no exemplo, como ilustradas na Figura 6, e uma tabela com as colunas onde serão realizados os cálculos ilustrados

na Figura 10.

Figura 6 – Tabela de dados experimentais

Dados experimentais		
P_exp (kPa)	x_a	y_a
4.2796	0	0
4.5063	0.0015	0.0254
4.9462	0.0111	0.1374
5.6395	0.0231	0.2603
6.2928	0.0357	0.3577
7.3327	0.0649	0.4604
8.0393	0.1168	0.5316
8.386	0.197	0.5547
8.4659	0.2271	0.5611
8.5859	0.312	0.5659
8.6793	0.3958	0.5907
8.7726	0.4477	0.589
8.8792	0.5009	0.6098
8.9192	0.6369	0.6462
8.9059	0.7542	0.7296
8.7593	0.8245	0.7752
8.426	0.9363	0.8892
8.0926	1	1

Fonte: autoria própria

Na primeira coluna de cálculos serão copiados os dados da fração molar do composto *a* na fase líquida (x_a) e por subtração ($1 - x_a$) determina-se a fração molar do composto *b* na fase líquida (x_b). Em seguida, com as duas células imediatamente abaixo das colunas “Ln_gamma_a” e “Ln_gamma_b” selecionadas insere-se o comando “=NRTL()” para chamar a função do add-in XSEOS como ilustrado na Figura 7.

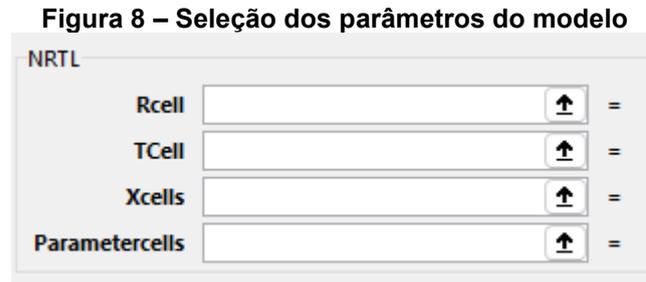
Figura 7 – Comando NRTL utilizando o add-in XSEOS

Ln_gamma_a	Ln_gamma_b
=NRTL()	

Fonte: autoria própria

Feito isso, clica-se no botão “inserir função” imediatamente à esquerda da barra de fórmulas e uma tela similar à Figura 8 deve aparecer, na qual se selecionam os valores da constante dos gases (R_{cell}), da temperatura do sistema (T_{cell}), dados

de composição da fase líquida (Xcells, somente a primeira linha) e a tabela de parâmetros (Parametercells). Uma vez que os cálculos serão executados para diferentes linhas, com diferentes valores de composição, pode-se fixar os valores de Rcell, Tcell e Parametercells pressionando F4 do teclado no ato de seleção destes valores.



Fonte: autoria própria

Ao clicar enter devem aparecer os valores dos logaritmos dos coeficientes de atividade da fase líquida referentes aos dois compostos. Arrastando o nó das células, esse cálculo é replicado para cada par de composição das próximas linhas. Após isso, é possível calcular a pressão para cada linha utilizando a lei de Raoult modificada indicado pela Eq. (17)

$$P y_i = x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} \quad (17)$$

E o critério de gás ideal, onde a soma das pressões parciais dos compostos multiplicadas por suas respectivas frações molares resulta na pressão do sistema, que é indicada pela Eq. (18).

$$P = P y_a + P y_b \quad (18)$$

A união dessas equações resulta na Eq. (19) utilizada para calcular a pressão total do sistema (P^{calc}).

$$P^{\text{calc}} = x_a \gamma_a P_a^{\text{sat}} + x_b \gamma_b P_b^{\text{sat}} \quad (19)$$

Com a P^{calc} para cada ponto, calcula-se o desvio por meio do quadrado das diferenças entre P^{calc} e P^{exp} . Em uma célula específica, calcula-se a soma de todos os desvios a fim de se estabelecer a função objetivo, como mostrado na Tabela 1, que será minimizada pela ferramenta solver, a qual está localizada no canto superior direito na aba “dados”.

A Figura 9 ilustra a tela do Solver. No espaço “definir objetivo”, é selecionada a célula contendo a soma dos desvios, e no espaço “alterando células variáveis”, são selecionadas as células equivalentes aos parâmetros b_{12} e b_{21} . É importante manter o método de solução como “GRG não linear” e em “opções” selecionar “derivativo central”. Ao clicar no botão “resolver”, a ferramenta irá realizar iterações para minimizar os residuais em cada ponto variando os parâmetros selecionados.

Figura 9 – Janela da ferramenta solver

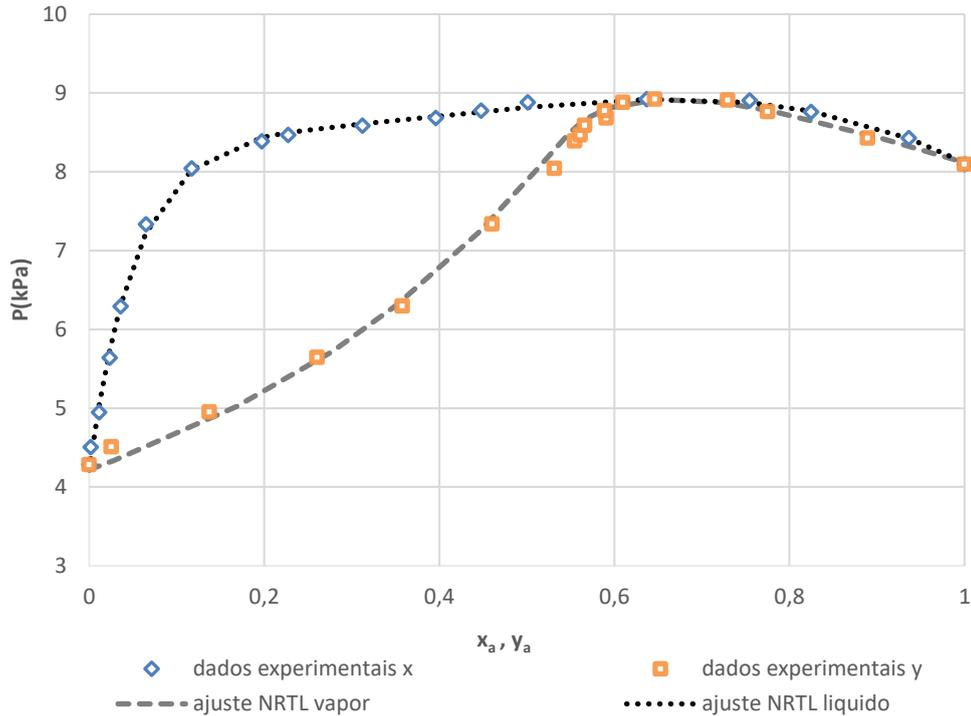
The image shows the Solver tool interface with the following settings:

- Definir Objetivo:** \$V\$27
- Para:** Máx., Mín., Valor de: 0
- Alterando Células Variáveis:** \$F\$10,\$E\$11
- Sujeito às Restrições:** (Empty list)
- Tornar Variáveis Irrestritas Não Negativas
- Selecionar um Método de Solução:** GRG Não Linear
- Opções:** (Button)
- Método de Solução:** Seleccione o mecanismo GRG Não Linear para Problemas do Solver suaves e não lineares. Seleccione o mecanismo LP Simplex para Problemas do Solver lineares. Seleccione o mecanismo Evolutionary para problemas do Solver não suaves.
- Buttons:** Ajuda, Resolver, Fechar

Fonte: autoria própria

Sabendo que a pressão do sistema foi calculada com base na composição do líquido, seu valor é usado para calcular a composição da fase vapor por meio da lei de Raoult modificada para o composto a. Após isso, é possível plotar o diagrama Pxy do ELV, com os dados experimentais e a função do modelo para avaliar a qualidade do ajuste. O diagrama e a tabela de cálculos pronta são mostrados a seguir no Gráfico 1 e na Figura 10.

Gráfico 1 – Ajuste dos dados experimentais pelo modelo NRTL



Fonte: autoria própria

É possível observar na Figura 10, como indicado pela célula ao lado de “SOMA”, que a função objetivo não atingiu o valor de 0, mas observando o ajuste no diagrama pode-se concluir que foi bem-sucedido.

Figura 10 – Planilha de cálculos final

x_a	x_b	Ln_gamma_a	Ln_gamma_b	P calculada (kPa)	Desvio	y_a_calc
0	1	2.344199985	0	4.219595121	0.00360059	0
0.0015	0.9985	2.330139603	1.05452E-05	4.338508485	0.02815399	0.028857
0.0111	0.9889	2.242131756	0.000566452	5.023538093	0.00598118	0.168888
0.0231	0.9769	2.136771111	0.002395572	5.721069449	0.00665357	0.277756
0.0357	0.9643	2.031425701	0.005582197	6.302004597	8.4725E-05	0.350725
0.0649	0.9351	1.806520398	0.017443128	7.224005659	0.01181446	0.44419
0.1168	0.8832	1.464805193	0.051333497	8.026413664	0.00016606	0.511233
0.197	0.803	1.053794618	0.127015588	8.435660911	0.00246621	0.543932
0.2271	0.7729	0.928949609	0.160575666	8.498097249	0.00103666	0.549381
0.312	0.688	0.643977602	0.264977077	8.607476434	0.00046554	0.560396
0.3958	0.6042	0.438969292	0.376633926	8.700456923	0.00044762	0.572949
0.4477	0.5523	0.341079489	0.447891993	8.760000635	0.00015874	0.58365
0.5009	0.4991	0.259247922	0.521580858	8.818814321	0.00364643	0.597684
0.6369	0.3631	0.115520048	0.708997655	8.91794957	1.5636E-06	0.650903
0.7542	0.2458	0.046166486	0.865948304	8.878868353	0.00073071	0.722303
0.8245	0.1755	0.021779679	0.956956901	8.770294715	0.00012088	0.780146
0.9363	0.0637	0.00255237	1.096321736	8.426432903	1.874E-07	0.904524
1	0	0	1.172652964	8.119709539	0.00073493	1
SOMA					0.06626405	

Fonte: autoria própria

5.3 Protocolo de ajuste de dados isobáricos

Determinar os parâmetros dos modelos das misturas binárias sob condições isobáricas é uma tarefa mais complexa. Geralmente, os modelos de energia de Gibbs em excesso apresentam parâmetros dependentes da temperatura. Contudo, é de praxe nas modelagens de sistemas isobáricos negligenciar a dependência dos parâmetros com a temperatura, a fim de se restringir a quantidade de variáveis a serem ajustadas para modelar determinado conjunto de dados, forçando a obtenção de parâmetros capazes de correlacionar dados para uma faixa de temperatura com fidedignidade.

Para isso foi seguida a metodologia utilizada por (Kamihama et al., 2012). O artigo em si não apresenta detalhes da metodologia, mas sim seu documento suporte anexo que detalha o procedimento (Parsana et al., 2020).

O ajuste é separado em duas etapas. Primeiramente, utilizam-se os dados de temperaturas (T), de composições (x) e de pressão (P constante) como *inputs* para estimar os parâmetros do modelo utilizando a ferramenta *solver*. A função objetivo a ser minimizada nessa etapa utiliza as pressões, experimental e calculada (utilizando a Equação 19), como ilustrado na Tabela 1.

Nessa primeira etapa, é importante ressaltar que foi empregado o método GRG não linear para ajuste de funções não lineares, e foi adicionada a opção de “inícios múltiplos” do *solver* como ilustrado na Figura 11.

Figura 11 – Tela da ferramenta solver com Especificações do método GRG

The image shows a screenshot of the Solver tool interface. At the top, there are three tabs: 'Todos os Métodos', 'GRG Não Linear', and 'Evolutionary'. The 'GRG Não Linear' tab is selected. Below the tabs, there are several settings:

- Convergência:** A text box containing '0000000000000001'.
- Derivativos:** A section with two radio buttons: 'Encaminhar' (unselected) and 'Central' (selected).
- Multi-inicialização:** A section with a checked checkbox 'Usar Início Múltiplo'.
- Tamanho da População:** A text box containing '100'.
- Propagação Aleatória:** A text box containing '5'.
- Limites Necessários em Variáveis:** A checked checkbox.

Fonte: autoria própria

Essa necessidade se deu pelo fato de que os valores estimados dos parâmetros pela ferramenta são altamente sensíveis a estimativas iniciais, por existirem muitos mínimos locais. Portanto, para determinar o mínimo global da função objetivo, optou-se pela adoção de um método mais confiável ao se utilizar inícios múltiplos. Neste caso, é importante fornecer ao *solver* do Excel os limites das variáveis (parâmetros dos modelos), os quais foram estipulados com base nos artigos de referência dos conjuntos de dados experimentais. Ao iniciar o processo de minimização da função, o *solver* realiza automaticamente uma amostragem de valores da função objetivo, fazendo combinações de valores dos parâmetros, conforme a faixa de valores fornecida pelo usuário. Este procedimento consome um tempo computacional maior, mas permite ao usuário ter uma certeza maior de que o valor encontrado de mínimo da função corresponde ao mínimo global.

Em uma segunda etapa, calcula-se a temperatura de cada ponto experimental que seja capaz de retornar o valor da pressão, conforme o critério de equilíbrio de fases imposto pela Equação 19. Desta maneira, cada conjunto Txy deverá encontrar uma temperatura, obtida a partir do modelo termodinâmica e de seu conjunto de parâmetros ajustados na etapa anterior, a partir de diversas iterações numéricas.

Assim, são dadas as temperaturas experimentais como estimativas iniciais e neste momento os parâmetros termodinâmicos são considerados fixos. A função objetivo a ser minimizada neste momento é a de isofugacidade, as células variáveis foi a coluna com todas as temperaturas.

Com a coluna de temperaturas calculadas numericamente pelo *solver* (T_{calc}) pode-se estimar a composição da fase vapor pelo modelo (y_{calc}).

Para observar a qualidade dos ajustes foram plotados diagramas com os dados experimentais (gráfico dispersão de pontos) e os dados estimados pelo modelo (linha sólida).

5.4 Cálculo de composição em base livre de etilenoglicol

Para os dados experimentais relativos à mistura ternária, a literatura traz as frações molares de dois compostos (y_1 e y_2) na fase vapor e, portanto, subtraindo de 1 esses dois valores, a fração molar do terceiro composto (y_3) é facilmente encontrada.

Contudo, os dados experimentais da fase líquida, por um delineamento do

experimento, são apresentados em fração molar de ACN em base livre de Etilenoglicol (x'_1) e fração mássica de Etilenoglicol (w_3). Essa maneira de apresentação faz sentido, pois inicialmente tem-se uma mistura apenas de acetonitrila e água, e adiciona-se massa de Etilenoglicol aos poucos para observar a quebra do azeótropo.

Para a realização do cálculo com os modelos de energia de Gibbs em excesso (NRTL e UNIQUAC), são necessárias as frações molares dos três compostos na fase líquida, para isso, a fração molar de ACN na fase líquida (x_1), da água (x_2) e do Etilenoglicol (x_3) devem ser escritas em função de x'_1 e w_3 . Esse cálculo foi feito manipulando as Equações 20, 21, 22 e 23.

$$w_3 = x_3 \frac{M_3}{M} \quad (20)$$

$$M = x_3 M_3 + x_2 M_2 + x_1 M_1 \quad (21)$$

$$x'_1 = \frac{x_1}{1 - x_3} \quad (22)$$

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad (23)$$

Assim encontrando as Equações 24, 25 e 26 que calculam a composição da fase líquida para cada dado experimental.

$$x_3 = \frac{w_3}{M_3} * \frac{M_2 + x'_1 [M_1 - M_2]}{1 - \frac{w_3}{M_3} (M_3 - M_2 + x'_1 [M_2 - M_1])} \quad (24)$$

$$x_2 = 1 - x'_1 + x'_1 x_3 - x_3 \quad (25)$$

$$x_1 = x'_1 (1 - x_3) \quad (26)$$

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação dos resultados será feita da seguinte maneira: primeiramente serão apresentados os valores de constantes pertinentes para a realização dos cálculos e em seguida os valores obtidos nos ajustes de parâmetros para as misturas binárias juntamente com os diagramas ELV. Após esgotada a discussão dos conjuntos binários, serão apresentados os resultados obtidos para o ajuste dos dados da mistura ternária e suas particularidades, por fim será feita uma análise da volatilidade relativa para constatar e aferir a composição da quebra do azeótropo.

6.1 Constantes utilizadas para realização dos ajustes

Esta seção será dedicada a apresentação das constantes utilizadas neste trabalho, bem como particularidades de cada uma. Para encontrar as pressões de saturação das substâncias puras em cada temperatura, foram utilizados os coeficientes de Antoine, apresentados na Tabela 3, que seguem a Equação 27 para o cálculo da P^{sat} .

Tabela 3 – Parâmetros da equação de Antoine para o cálculo da pressão de vapor das substâncias puras

	A $\left[\frac{\text{kPa}}{\text{K}}\right]$	B [K]	C [K]	Ref.
Água	7,07405	1657,459	46,13	(Kamihama et al., 2012)
ACN	6,00769	1186,797	58,079	(Acosta et al., 2002)
Etilenoglicol	6,69332	1706,33	106,38	(Kamihama et al., 2012)

Fonte: autoria própria

$$\log(P^{\text{sat}}[\text{kPa}]) = A - \frac{B}{(T[\text{K}] - C)} \quad (27)$$

O parâmetro de não randomicidade do modelo NRTL (α_{12} e α_{21}), como apresentado na seção 3.6, foi considerado como 0,3. De acordo com Renon e Prausnitz (1968), todas as misturas deste trabalho encaixam-se no grupo I, que engloba sistemas em equilíbrio líquido-vapor e misturas de compostos polares e/ou apolares de cadeia curta. Os grupos II a VII são reservados para descrever compostos carbonados de cadeia longa e equilíbrio líquido-líquido.

Os parâmetros de área (q) e volume (r), apresentados na Equação 15,

também foram retirados da literatura e são apresentados na Tabela 4 a seguir.

Tabela 4 – Parâmetros Constantes r e q do modelo UNIQUAC relacionados respectivamente ao volume e área das moléculas estudadas

	r	q	Ref.
Água	0,9200	1,4000	(Kamihama et al., 2012)
ACN	1,8701	1,7240	(Qiao; Yang; Qu, 2016)
Etilenoglicol	2,4088	2,2480	(Kamihama et al., 2012)

Fonte: autoria própria

6.2 Parâmetros ajustados para as misturas binárias

Conforme apresentado na seção 3.6, os modelos que conseguem contemplar comportamentos termodinâmicos mais complexos, especialmente para sistemas que apresentam a condição de azeotropia no equilíbrio líquido-vapor, são NRTL e UNIQUAC, e, portanto, estes foram os modelos utilizados para realizar os ajustes dos parâmetros do comportamento termodinâmico das misturas deste trabalho. É importante observar que embora as misturas binárias de Etilenoglicol+Água e Etilenoglicol+ACN não formem azeótropos e possam ser descritas por modelos termodinâmicos mais simples, para integrar os parâmetros binários ao modelo ternário eles precisam ser provenientes de um mesmo modelo. Portanto, os modelos aplicados a todas as misturas foram determinados com base na mais complexa.

A seguir, na Tabela 5, são apresentados os valores de parâmetros de interação binários, bem como os desvios encontrados para as temperaturas e composições para as diferentes misturas e para os dois diferentes modelos.

Tabela 5 – Parâmetros binários ajustados aos modelos NRTL e UNIQUAC e os desvios médios absolutos percentuais referentes à correlação da temperatura (T) e da fração molar das espécies na fase vapor (y)

Modelo	$\tau_{12}(G_{12})[J.mol^{-1}]$	$\tau_{21}(G_{21})[J.mol^{-1}]$	α	Desvio abs T(%)	Desvio abs y(%)
ACN(1)+água(2)					
NRTL	1654,5629	5549,3838	0,3	0,0636	4,2116
UNIQUAC	-925,1216	5114,9330		0,0842	3,4129
ACN(1)+Etilenoglicol(3)					
NRTL	-1908,0937	2459,4556	0,3	0,0208	0,1028
UNIQUAC	-1190,4731	1593,3460		0,0221	0,0792
Água(2)+Etilenoglicol(3)					
NRTL	-1167,6821	985,3266	0,3	0,1304	0,4593
UNIQUAC	-639,6192	-545,0992		0,1259	0,4221

Fonte: autoria própria

De maneira geral, como esperado o modelo UNIQUAC foi capaz de representar melhor os dados experimentais devido aos menores desvios para composição. O modelo NRTL, contudo, apresentou menores desvios para temperatura nas misturas 1+2 e 1+3. Para demonstrar a acurácia dos parâmetros, além de plotar os diagramas ELV, eles foram comparados aos parâmetros encontrados nos artigos base, tendo a mesma ordem de grandeza.

Como pode ser conferido na Tabela 6 a seguir, são apresentados os desvios em porcentagem e como os artigos base para cada mistura foram múltiplos, a título de simplificação foram apresentados apenas os desvios das referências mais recentes, ou seja, Acosta et al. (2002) para a mistura 1+2, Qian et al. (2013) para a mistura 1+3 e Moura-Neto et al. (2020) para a mistura 2+3.

Tabela 6 – Comparação dos desvios médios absolutos percentuais obtidos para a temperatura (T) e a composição das espécies na fase vapor (y) obtidos neste trabalho com a literatura

Sistema	Este trabalho		Artigo de Referência	
	Des.Abs.T (%)	Des.Abs.y (%)	Des.Abs.T (%)	Des.Abs.y (%)
NRTL				
1+2	0,08	4,16	0,35	0,92
1+3	0,02	0,10	0,29	0,5
2+3	0,13	0,46	0,09	0,1
UNIQUAC				
1+2	0,06	3,41	0,38	0,92
1+3	0,02	0,08	-	-
2+3	0,12	0,42	0,12	0,31

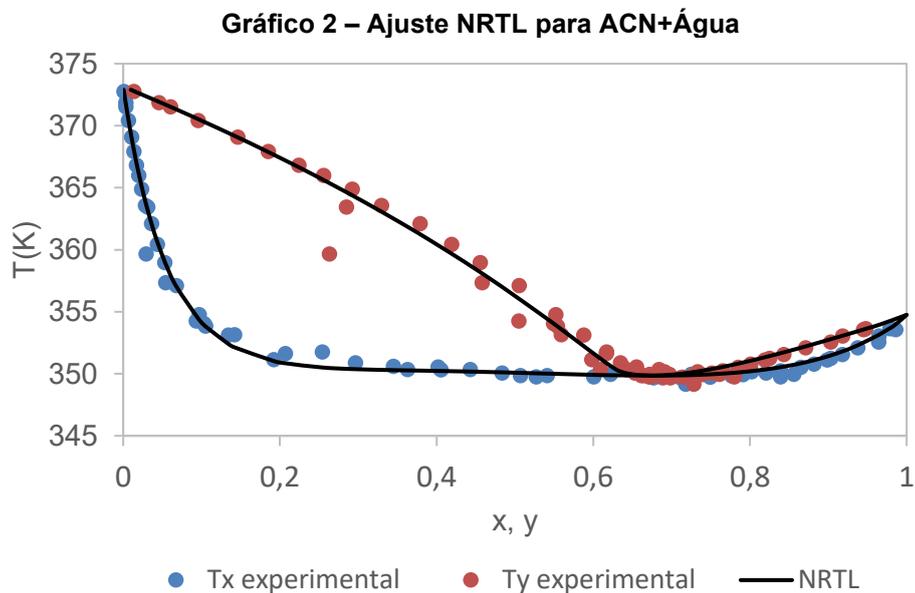
Fonte: autoria própria

É possível observar que para a mistura 1+2 neste trabalho foram obtidos, com relação as referências, de maneira geral desvios menores para a temperatura e maiores para composição, isso se deve ao fato de que a função objetivo principal utilizada se ateu as temperaturas, quanto os artigos de referência utilizaram *softwares* onde provavelmente a metodologia de resolução focou em minimizar os desvios de composição.

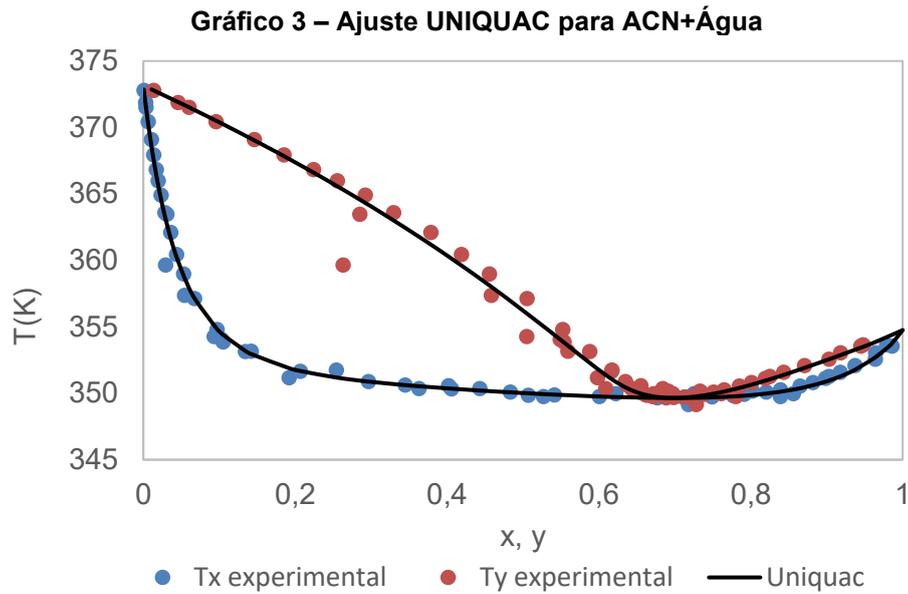
Também é importante considerar que para essa mistura foi utilizado o maior número de conjunto de dados experimentais diferentes, portanto é de se esperar que a composição, a qual varia apenas de 0 a 1, e por isso apresenta sensibilidade maior quando ajustada, apresente desvios mais significativos.

Por isso foi proposta, para a mistura de ACN+água, a verificação do desvio caso o ajuste fosse comparado apenas com um conjunto de dados experimentais nesse caso de Acosta *et al.* (2002), assim verificando que o desvio de composição (Des.abs.y(%)) diminuíram para 2,26 e 2,39, e os desvios de temperatura (Des.abs.T(%)) diminuíram para 0,04 e 0,07 para os modelos UNIQUAC e NRTL respectivamente.

Para o ajuste da mistura ACN+água foram utilizados três conjuntos de dados experimentais, sendo 11 dados de Blackford e York (1965), 13 dados de Maslan e Stoddard (1986) e 37 dados de Acosta *et al.* (2002), totalizando um ajuste com 61 dados. Nos Gráfico 2 e Gráfico 3 a seguir é possível constatar visualmente a qualidade do ajuste.

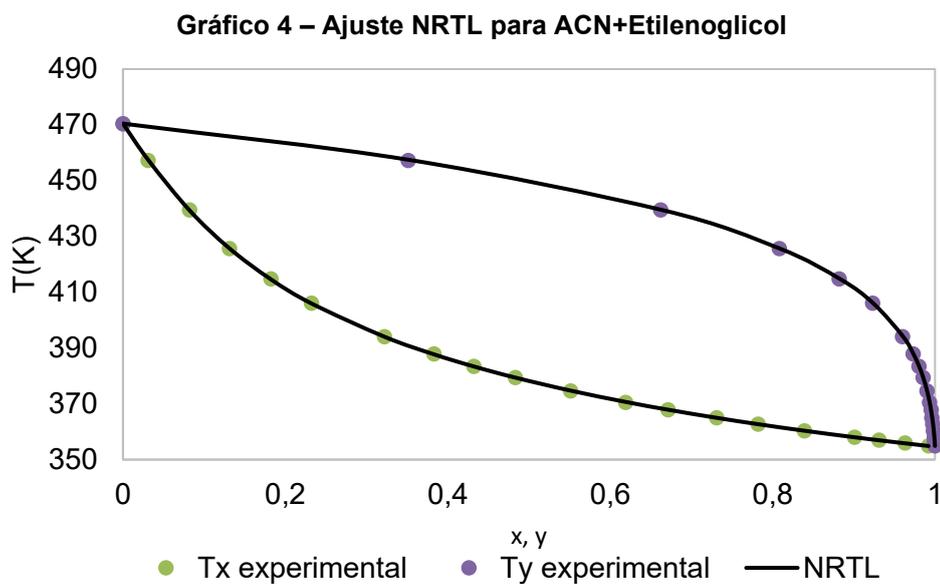


Fonte: autoria própria

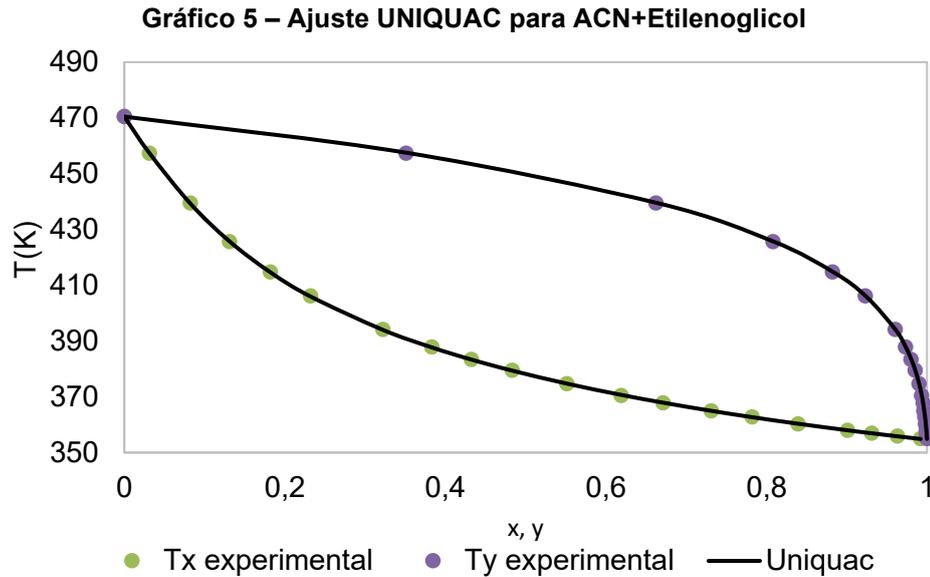


Fonte: autoria própria

Para o ajuste da mistura ACN+Etilenoglicol foi utilizado apenas um conjunto de dados, Qian et al. (2013), com 19 dados, por ser uma mistura incomum, a literatura a respeito é bastante escassa, e, portanto, foi encontrado apenas um conjunto de dados experimentais recente. Nos Gráfico 4 e Gráfico 5 é possível observar a qualidade do ajuste. A mistura em questão apresenta um comportamento bastante comum, por isso ambos os modelos conseguiram representar muito bem os pontos. Se fossem plotadas no mesmo diagrama, as linhas referentes aos modelos estariam praticamente sobrepostas.

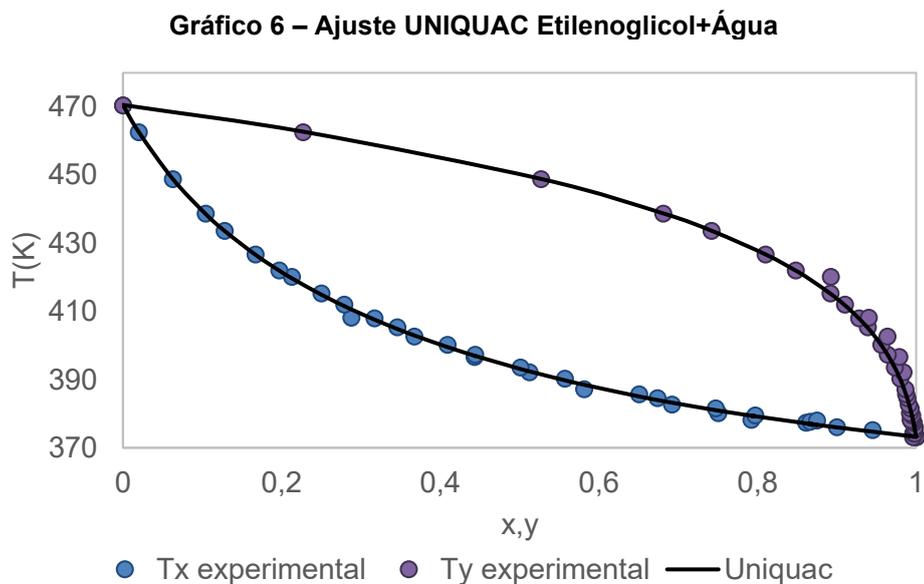


Fonte: autoria própria



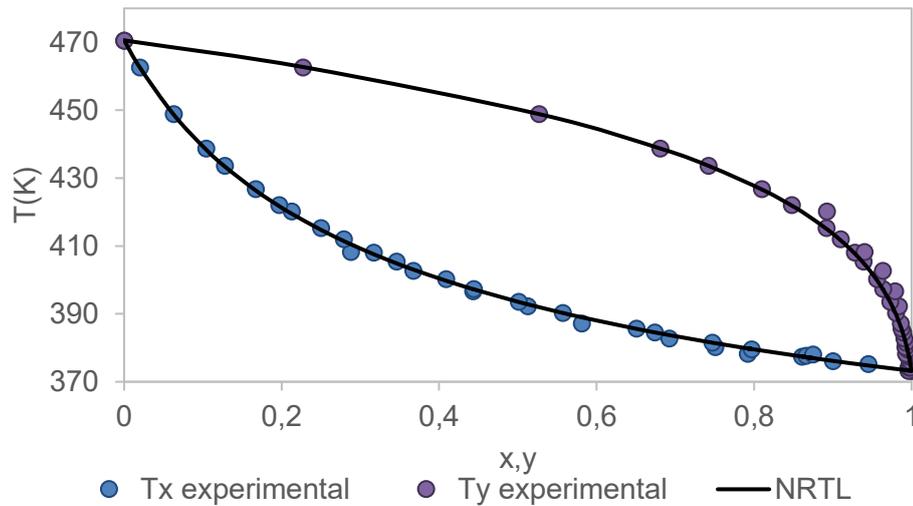
Fonte: autoria própria

Para o ajuste da mistura Etilenoglicol+Água foram utilizados dois conjuntos de dados experimentais, Kamihama et al. (2012) com 20 dados e Moura-Neto et al. (2020) com 16 dados, totalizando 36 dados. Nos Gráfico 6 e Gráfico 7 é possível observar a qualidade do ajuste, essa mistura também apresenta um comportamento bastante comum, por isso ambos os modelos conseguiram representar muito bem os conjuntos de dados.



Fonte: autoria própria

Gráfico 7 – Ajuste NRTL Etilenoglicol+Água



Fonte: autoria própria

6.3 Parâmetros Da Mistura Ternária

Os dados de mistura ternária foram obtidos por vários experimentos onde se fixa a fração de um dos componentes, nesse caso o Etilenoglicol, e variam-se os outros dois para se obter o diagrama de equilíbrio. Os dados experimentais dessa mistura foram retirados de Zhang et al. (2017). Para se estimar os valores do coeficiente de atividade foram utilizados os parâmetros binários obtidos.

Sabendo que para misturas binárias a matriz de parâmetros é 2x2 com elementos 12 e 21 diferentes de 0, para mistura ternária a matriz de parâmetros é 3x3 com elementos 12, 13, 21, 23, 31 e 32 diferentes de 0, foram considerados ACN(1), Água(2) e Etilenoglicol(3) sendo então os parâmetros 12 e 21 os obtidos pelo ajuste dos dados da mistura ACN+Água, os parâmetros 13 e 31 os obtidos pelo ajuste dos dados da mistura ACN+Etilenoglicol, e os parâmetros 32 e 23 os obtidos pelo ajuste dos dados Água+Etilenoglicol.

Os parâmetros das misturas binárias foram empregados para prever o comportamento da mistura ternária sem a utilização de qualquer parâmetro adicional. Na Tabela 7, são apresentados os desvios encontrados para cada um dos modelos. Embora estimar os parâmetros diretamente com os dados da mistura ternária possivelmente melhorasse os desvios, é importante observar que o objetivo do trabalho era prever o comportamento da mistura ternária com os parâmetros binários estimados, e como isso foi possível, não se fez necessário re-estimar nenhum

parâmetro.

Tabela 7 – Desvios médios absolutos percentuais da temperatura (T) e da composição das espécies na fase vapor (y) em relação à predição do Equilíbrio Líquido-Vapor da mistura ternária, usando apenas os parâmetros binários

	Desvio abs T(%)	Desvio abs y(%)
UNIQUAC	1,1878	2,7660
NRTL	1,5896	11,6490

Fonte: autoria própria

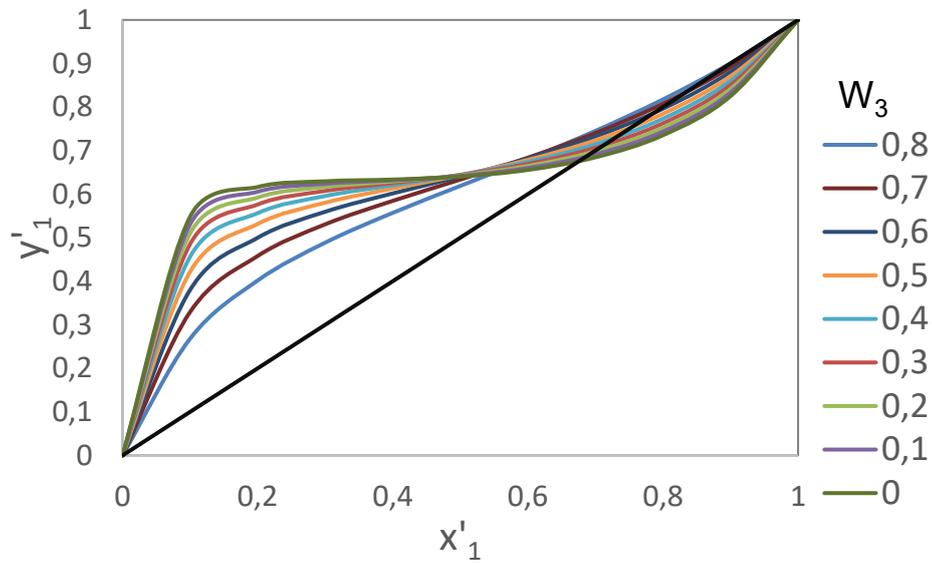
É possível observar que para o modelo UNIQUAC o desvio relativo à composição da fase vapor é significativamente menor que o desvio encontrado para o modelo NRTL. Isso se deve ao fato de que o modelo UNIQUAC se utiliza de correlações mais robustas matematicamente, além de parâmetros que levam em consideração fatores de forma das moléculas (r e q) os quais não são considerados no modelo NRTL (que considera apenas parâmetros de energia e interação intermolecular). Por causa dessas diferenças, a metodologia utilizada neste trabalho pareceu resultar em parâmetros mais confiáveis aplicando o modelo UNIQUAC.

6.4 Gráficos xy em base isenta de etilenoglicol

Para observar a quebra do azeótropo, um gráfico esclarecedor é o diagrama xy, que apresenta a fração molar de ACN (em base isenta de etilenoglicol) na fase líquida, no eixo x, e na fase vapor, no eixo y, como ilustrado na Figura 4. A seguir são apresentados no Gráfico 8 as previsões do modelo NRTL, e no Gráfico 9 as previsões do modelo UNIQUAC.

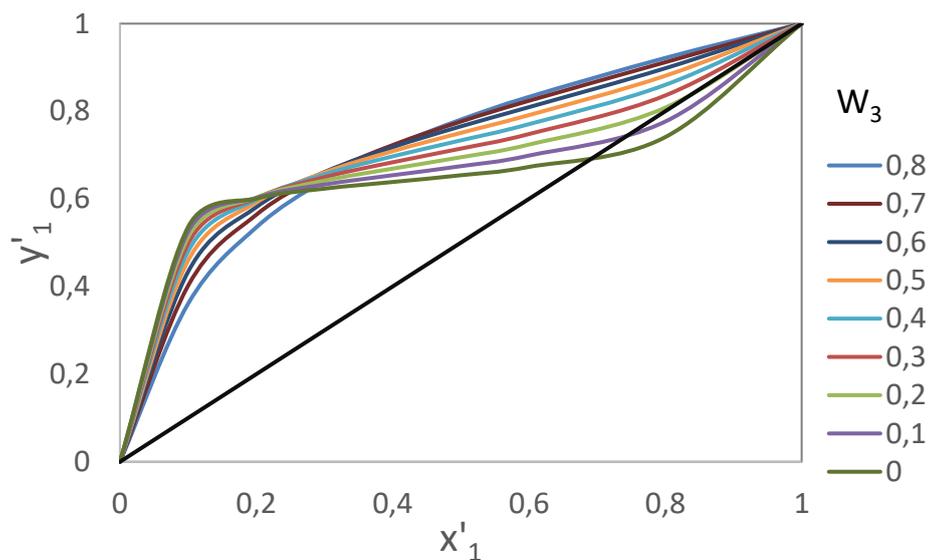
A linha preta serve apenas como guia, pois representa a região onde os valores de composição na fase líquida (x_1) e fase vapor (y_1) são iguais. Qualquer curva que cruze essa região indica a formação de um azeótropo. Portanto, a ideia com a adição de Etilenoglicol é fazer com que a curva se distancie da linha de apoio ($x=y$).

Gráfico 8 – Diagrama xy previsto pelo modelo NRTL para diferentes frações mássicas de Etilenoglicol (W_3)



Fonte: autoria própria

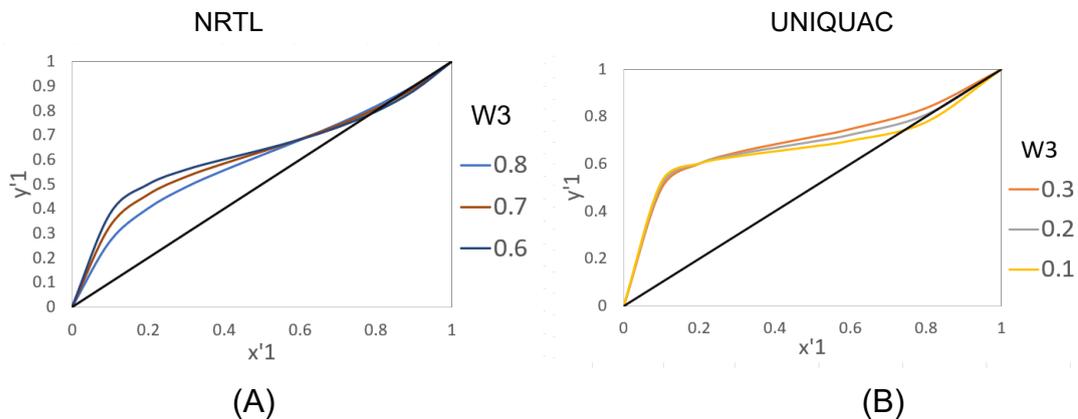
Gráfico 9 – Diagrama xy previsto pelo modelo UNIQUAC para diferentes frações mássicas de Etilenoglicol (W_3)



Fonte: autoria própria

Para facilitar a visualização da composição capaz de quebrar o azeótropo a Figura 12 apresenta os dois gráficos anteriores somente com as curvas pertinentes, próximas do ponto de quebra.

Figura 12 – Ponto de quebra de azeótropo por diagrama xy



Fonte: autoria própria

A Figura 12(A) é possível constatar que o modelo NRTL prevê a quebra do azeótropo com frações mássicas de etilenoglicol próximas ou até superiores a 0,8, o que não está em acordo com a literatura e seria extremamente inviável em aplicações práticas, já na Figura 12(B) é possível constatar que o modelo UNIQUAC prevê a quebra do azeótropo já em frações mássicas de etilenoglicol entre 0,2 e 0,3, o que está de acordo com o trabalho de Zhang et al. (2017).

Diversas hipóteses podem ser formuladas para explicar as razões pelas quais o modelo NRTL não logrou descrever o comportamento da mistura ternária. Essa inadequação pode derivar tanto de uma limitação na robustez matemática inerente ao modelo quanto da insuficiente consideração dos parâmetros em relação à geometria das moléculas presentes na mistura.

Adicionalmente, a possível incongruência entre a função objetivo, direcionada à minimização dos desvios de pressão, o critério de isofugacidade e a aplicação do software XSEOS sugere que tais procedimentos podem não ter sido plenamente compatíveis com este modelo termodinâmico específico.

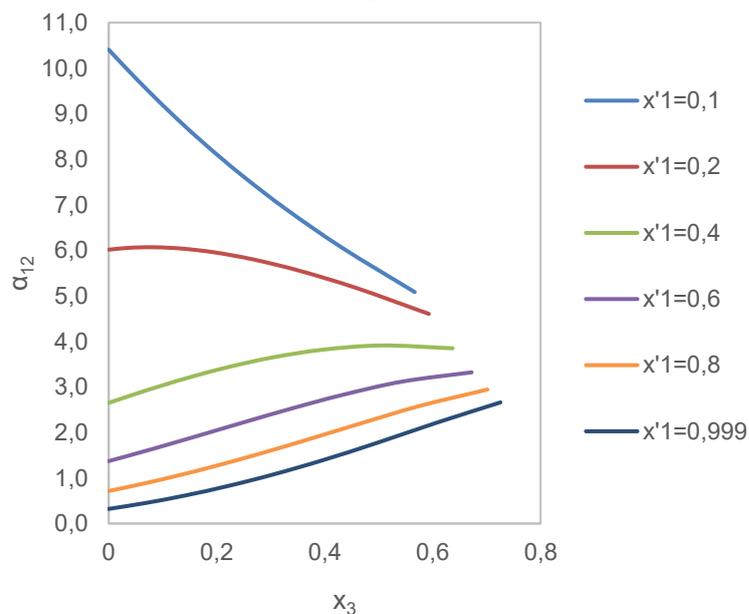
6.5 Volatilidade Relativa Da Mistura Ternária

A análise comparativa e simultânea dos diagramas do coeficiente de atividade e da volatilidade relativa (Equação 27) da mistura para diferentes concentrações de etilenoglicol pode demonstrar significados físicos muito interessantes e auxiliar no cálculo da composição exata de etilenoglicol necessária para quebrar o azeótropo dependendo de cada composição.

$$\alpha_{21} = \frac{P_2^{\text{sat}}}{P_1^{\text{sat}}} * \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \quad (27)$$

Essa etapa foi feita utilizando apenas os parâmetros do modelo UNIQUAC, pois foram os que se aproximaram mais da literatura e do comportamento físico esperado da mistura. No Gráfico 10, são apresentados os valores de volatilidade relativa da ACN com relação a água no eixo vertical (α_{12}) e a fração molar de etilenoglicol no eixo horizontal (x_3), os valores estimados pelos parâmetros deste trabalho foram muito similares aos encontrados por Zhang et al. (2017) que são ilustrados na Figura 13. As linhas presentes no Gráfico 10 correspondem à fração molar constante de ACN em base isenta de etilenoglicol.

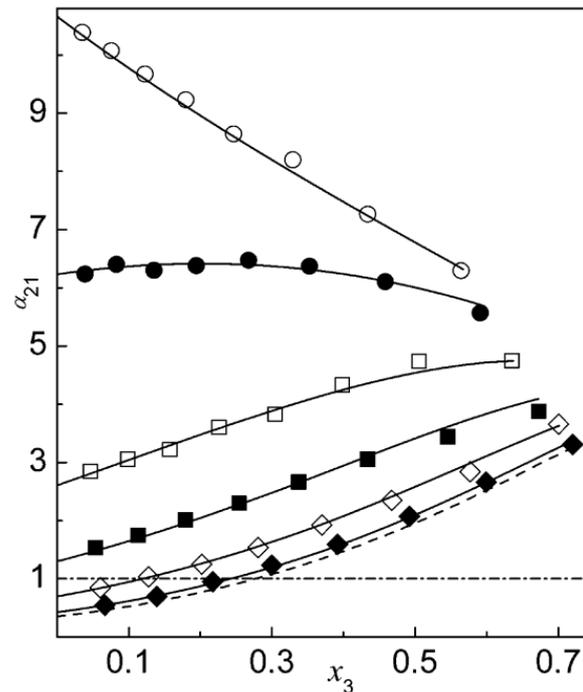
Gráfico 10 – Volatilidade relativa da ACN com relação a água (α_{12}) em função da fração molar de etilenoglicol (x_3), para frações molares constantes de ACN em base isenta de etilenoglicol (x'_1), usando-se o modelo UNIQUAC e os parâmetros determinados neste trabalho.



Fonte: autoria própria

As diferentes curvas apresentadas são isopletras de fração molar de ANC na fase líquida em base isenta de etilenoglicol, o que significa que é a composição de ACN inicial que se tinha na mistura antes da adição de etilenoglicol, por isso é possível verificar o comportamento da volatilidade relativa conforme etilenoglicol é adicionado.

Figura 13 – Volatilidade relativa da ACN com relação a água



Fonte: Zhang *et al.* (2017)

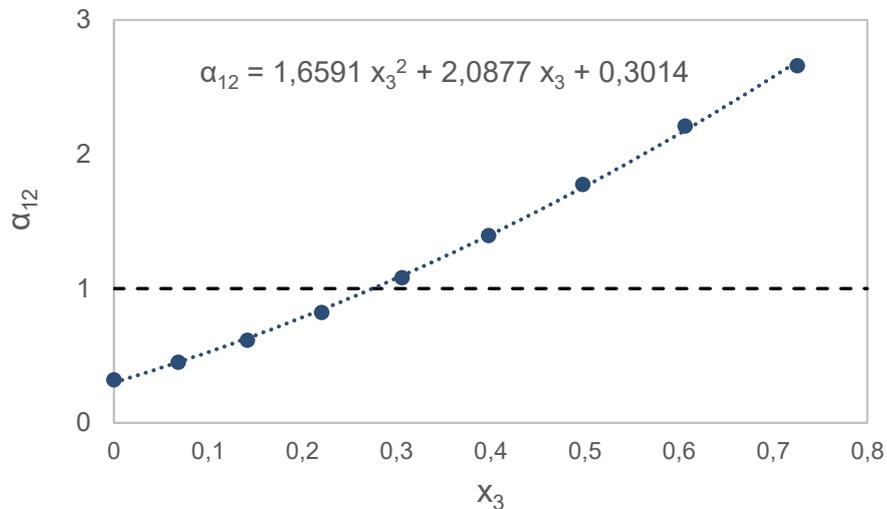
Um comportamento anômalo observado, é que para misturas pobres em acetonitrila inicialmente (isopletras de $0,1 < x'_1 < 0,2$) a volatilidade relativa da ANC com relação a água tende a diminuir, isso significa que a adição de etilenoglicol impediria a evaporação da acetonitrila, o oposto do desejado para a destilação.

Já para misturas inicialmente ricas em ACN (isopletras $0,6 < x'_1 < 1$) o oposto é observado, verificando que a volatilidade relativa da acetonitrila com relação a água aumenta, portanto conforme se adiciona etilenoglicol a mistura favorece a evaporação de ACN, um comportamento desejado.

Essa diferença de comportamento entre as isopletras é anômala pois para misturas que se comportam dentro da idealidade, o aumento ou diminuição da volatilidade relativa dos compostos da mistura binária conforme um terceiro composto é adicionado, é similar independentemente da composição inicial da mistura.

A metodologia utilizada pelo artigo para encontrar a composição exata de etilenoglicol que seria capaz de quebrar o azeótropo é observar na linha correspondente a $x'_1 = 1$, onde os valores de α_{12} se tornam maiores que 1. Para isso, foi feito um ajuste polinomial como apresentado no Gráfico 11.

Gráfico 11 – Equação polinomial ajustada para a volatilidade relativa de acetonitrila em água (α_{12}) em função da fração molar de etilenoglicol (x_3) na mistura ternária



Fonte: autoria própria

Utilizando a equação ajustada no Excel, para $\alpha_{12}=1$ tem-se um valor de $x_3=0,275$. Para fins de comparação, o valor encontrado por Zhang et al. (2017) foi de 0,277, o que é bastante próximo do encontrado neste trabalho, considerando que os parâmetros utilizados para fazer essa estimativa não levaram em consideração os dados experimentais deste artigo.

A partir desse resultado pode-se perceber o sucesso da metodologia deste trabalho, considerando que Zhang *et al.* (2017) utilizou uma metodologia que ajustou os parâmetros apenas da mistura ternária sem identificar os parâmetros dos sistemas binários, o que exige um poder computacional muito superior comparado a alternativa proposta por este trabalho de prever o comportamento da mistura ternária apenas com os parâmetros binários.

7 CONCLUSÃO

O presente trabalho detalhou o procedimento metodológico empregado na obtenção de parâmetros termodinâmicos, utilizando a ferramenta *Solver* do software Excel[®] e seu add-in XSEOS[®]. Essa abordagem foi aplicada tanto para dados experimentais isotérmicos quanto isobáricos, destacando-se como uma contribuição significativa para a compreensão e aplicação prática da termodinâmica nesse contexto específico.

Por fim, o trabalho foi capaz de ajustar parâmetros para as misturas binárias com desvios pequenos para os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC. Além disso, também foi possível utilizar esses parâmetros para prever o comportamento da mistura ternária. Nessa etapa, os parâmetros estimados pelo modelo NRTL não foram adequados, conforme verificado pelo desvio alto e desacordo com a literatura do diagrama xy.

Já o modelo UNIQUAC foi capaz de prever o comportamento da mistura ternária e obteve valores próximos da literatura, inclusive quando se é apresentada a composição de Etilenoglicol capaz de quebrar o azeótropo, a partir de análises feitas com o diagrama de volatilidade relativa, assim chegando a o valor de fração molar de 0,275 de etilenoglicol para quebrar o azeótropo.

REFERÊNCIAS

ACOSTA, J. *et al.* **A thermodynamic study on binary and ternary mixtures of acetonitrile, water and butyl acetate.** *Fluid Phase Equilibria*. [S.l.]: [s.n.], 2002.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Acetonitrile**. 2016. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/acetonitrile.pdf>> . Acesso em: 04 abr. 2023.

ACOSTA-ESQUIJAROSA, J. *et al.* Recovery of acetonitrile from aqueous waste by a combined process: Solvent extraction and batch distillation. **Separation and Purification Technology**, nov. 2006. v. 52, n. 1, p. 95–101.

BLACKFORD, D. S.; YORK, R. **Vapor-liquid Equilibria of the System Acrylonitrile-Acetonitrile-Water**. [S.l.]: [s.n.], 1965.

BRETTSCHEIDER, F. *et al.* Replacement of acetonitrile by ethanol as solvent in reversed phase chromatography of biomolecules. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, 15 mar. 2010. v. 878, n. 9–10, p. 763–768.

CHEN, Y. *et al.* Ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry quantitative profiling of tryptophan metabolites in human plasma and its application to clinical study. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, 1 out. 2019. v. 1128.

CHERIC, pure componets properties. [s.d.]. Disponível em: <<https://www.cheric.org/research/kdb/hcprop/showprop.php?cmpid=1386>>. Acesso em: 7 mar. 2023.

DESAI, A. M. *et al.* Acetonitrile shortage: Use of isopropanol as an alternative elution system for ultra/high performance liquid chromatography. **Analytical Methods**, jan. 2011. v. 3, n. 1, p. 56–58.

DUSSEL, R.; STICHLMAIR, J. **SEPARATION OF AZEOTROPIC MIXTURES BY BATCH DISTILLATION USING AN ENTRAINER.** *Computers them. Engng.* [S.l.]: [s.n.], 1995.

GAO, H. *et al.* **Bioanalytical solutions to acetonitrile shortages.** *Bioanalysis*.

_____ *et al.* Bioanalytical solutions to acetonitrile shortages. **Bioanalysis**, set. 2010b. v. 2, n. 9, p. 1627–1640.

GREN, D. W.; SOUTHARD, M. Z. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. [S.l.]: [s.n.], 2019.

GREEN, D.W. and PERRY, R.H. (2018). **Perry's Chemical Engineering Handbook**, 9ª Edição. Nova York: McGraw-Hill Education.

KAMIHAMA, N. *et al.* Isobaric vapor-liquid equilibria for ethanol + water + ethylene glycol and its constituent three binary systems. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 9 fev. 2012. v. 57, n. 2, p. 339–344.

KEPPEL, T. R.; JACQUES, M. E.; WEIS, D. D. The use of acetone as a substitute for acetonitrile in analysis of peptides by liquid chromatography/electrospray ionization mass spectrometry. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, 15 jan. 2010. v. 24, n. 1, p. 6–10.

KORETSKY, Mi. D. **Engineering and Chemical Thermodynamics**. [S.l.]: [s.n.], 2013.

LIU, H. *et al.* Isobaric vapor-liquid equilibrium of ethanenitrile+water+1,2-ethanediol+1-ethyl-3-methylimidazolium chloride. **Fluid Phase Equilibria**, 25 set. 2014a. v. 378, p. 13–20.

_____ *et al.* Isobaric vapor-liquid equilibrium of ethanenitrile+water+1,2-ethanediol+1-ethyl-3-methylimidazolium chloride. **Fluid Phase Equilibria**, 25 set. 2014b.

MA, W. *et al.* Development of a Simple, Underivatized Method for Rapid Determination of Free Amino Acids in Honey Using Dilute-and-Shoot Strategy and Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. **Molecules**, 1 fev. 2022. v. 27, n. 3.

MASLAN, F. D.; STODDARD, E. A. **Acetonitrile-Water Liquid-Vapor Equilibrium**. [S.l.]: [s.n.], 1986.

MCCONVEY, I. F. *et al.* The importance of acetonitrile in the pharmaceutical industry and opportunities for its recovery from waste. **Organic Process Research and Development**, 19 abr. 2012. v. 16, n. 4, p. 612–624.

MOURA-NETO, M. H. *et al.* Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium Measurements and Modeling of Water + Monoethylene Glycol + NaCl Mixtures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 8 out. 2020. v. 65, n. 10, p. 4827–4836.

PARSANA, V. M. *et al.* **Supporting Informtion for: Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium Data of Binary Systems Containing 2-Ethoxyethanol, 2-Ethoxyethylacetate, and Toluene**. [S.l.]: [s.n.], 2020.

PETRIDES, D.; SAPIDOU, E.; CALANDRANIS, J. **Computer-Aided Process Analysis and Economic Evaluation for Biosynthetic Human Insulin Production- A Case Study**. [S.l.]: [s.n.], 1995.

QIAN, G. F. *et al.* (Vapour + liquid) equilibria in the ternary system (acetonitrile + n-propanol + ethylene glycol) and corresponding binary systems at 101.3 kPa. **Journal**

of **Chemical Thermodynamics**, 2013. v. 67, p. 241–246.

QIAO, M.; YANG, S.; QU, L. Liquid-liquid equilibrium data for (n-hexane + ethyl acetate + acetonitrile) ternary system at (298.15, 308.15, and 318.15) K. **Fluid Phase Equilibria**, 15 jul. 2016. v. 419, p. 84–87.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. **Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures**. [S.l.]: [s.n.], 1968.

RUIZ-ÁNGEL, M. J. *et al.* Performance of short-chain alcohols versus acetonitrile in the surfactant-mediated reversed-phase liquid chromatographic separation of β -blockers. **Journal of Chromatography A**, 5 nov. 2010. v. 1217, n. 45, p. 7090–7099.

SHARMA, B.; SINGH, N.; KUSHWAHA, J. P. Ammonium-based deep eutectic solvent as entrainer for separation of acetonitrile–water mixture by extractive distillation. **Journal of Molecular Liquids**, 1 jul. 2019. v. 285, p. 185–193.

SMALLWOOD, I. M. **Solvent Recovery Handbook, Second edition**. [S.l.]: [s.n.], 2002.

VOLPICELLI, G. Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria of the System Acrylonitrile-Acetonitrile-Water. **Journal of Chemical Engineering Data**, 1967. p. 150–154.

WIDAGDO, S.; SEIDER, W. D. **Azeotropic Distillation. Separations JOURNAL REVIEW**. Hoboken: [s.n.], 1996.

ZHANG, L. *et al.* Experimental Measurement and Modeling of Vapor-Liquid Equilibrium for the Ternary System Water + Acetonitrile + Ethylene Glycol. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 11 maio. 2017a. v. 62, n. 5, p. 1725–1731.

_____ *et al.* Experimental Measurement and Modeling of Vapor-Liquid Equilibrium for the Ternary System Water + Acetonitrile + Ethylene Glycol. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 11 maio. 2017b. v. 62, n. 5, p. 1725–1731.

ZHANG, Zhigang *et al.* Isobaric vapor-liquid equilibrium for the extractive distillation of acetonitrile + water mixtures using dimethyl sulfoxide at 101.3 kPa. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 12 dez. 2013. v. 58, n. 12, p. 3364–3369.