

Fig. 4 - Medida acústica típica. a) CO₂ líquido; b) CO₂ gasoso. Reparar nas diferentes escalas utilizadas (10).

A localização no espaço P-T da região crítica é conseguida realizando medidas de tempos de atraso do pulso,

a temperatura constante, à medida que se aumenta a pressão e repetindo-se o processo para diferentes temperaturas.

Representando num gráfico os tempos de atraso observados ($t_{\mu s}$) em função da pressão para as diferentes temperaturas na vizinhança do ponto crítico determinam-se as condições de pressão e temperatura para as quais o tempo de atraso atinge o seu valor máximo - o **ponto crítico**.

Na fig. 5 apresentam-se os resultados obtidos para o CO₂; é de realçar que os tempos de atraso variam 30% com uma oscilação de temperatura de apenas 2 K, e mais de 250% na gama de pressões 7 - 10 MPa (10).

Aplicação a Sistemas Multi-Componentes

Este método simples de medidas acústicas pode ser utilizado quer

para determinar dados de equilíbrio líquido-vapor de componentes puros tal como foi descrito anteriormente, quer para sistemas binários. Kordikowski et al. (10) aplicou o método ao estudo do equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias de refrigerantes (como CF₃CH₂F) com CO₂ ou com C₂H₆. Após mostrarem que os resultados obtidos para componentes puros estão de acordo com valores da literatura, os autores determinaram as linhas críticas dos sistemas binários estudados e verificaram que o composto fluorado adicionado só modificou marginalmente os parâmetros críticos dos solventes de partida. Com fracções molares até 10 % verificou-se um pequeno aumento da pressão crítica (ou mesmo uma ligeira redução no sistema com C₂H₆) e um aumento da temperatura crítica com uma magnitude de alguns Kelvin em relação às temperaturas

mal - a primeira gota de líquido aparece quando se atinge a linha dos pontos de orvalho (p.o.); comprimindo mais, aparecerá maior quantidade de líquido e a quantidade de gás presente vai diminuindo até que desaparece a última bolha de gás no ponto de bolha (p.b.). O trajecto representado pontilhado preto representa a compressão que se acabou de descrever.

O ponto crítico C, por definição, é o ponto de encontro das linhas de pontos de bolha e de pontos de orvalho. Se imaginarmos agora uma compressão a uma temperatura superior à temperatura crítica mas inferior à temperatura de B, nunca ocorrerá uma condensação completa. Uma compressão isotérmica entre C e B cortará necessariamente o "loop" (p,T) em dois pontos de orvalho diferentes como se vê no trajecto representado macejado vertical na curva

(a). Nesta compressão a quantidade de líquido aumentará até um valor máximo e tornará a diminuir até ao segundo ponto de orvalho. Esta evaporação do líquido resultante de um aumento de pressão a temperatura constante é o oposto ao comportamento normal de uma mistura e ao que acontece invariavelmente com uma substância pura. Foi este fenómeno que Kuenen [13] designou por **CONDENSAÇÃO RETRÓGRADA**.

Se a ordem relativa dos pontos for C, A, B tem-se também condensação retrógrada entre dois pontos de orvalho, como é evidente na curva (b). Quando é possível numa mistura terem-se isotérmicas que atravessam dois pontos de orvalho diz-se que apresentam um comportamento retrógrado do 1º tipo.

Se pelo contrário se tiverem isotérmicas que passem por dois pontos

de bolha considera-se que têm um comportamento retrógrado do 2º tipo. Este comportamento é menos vulgar mas ocorre se a ordem dos três pontos designados for A, B, C como se representa na curva (c).

Analogamente, evidenciam-se comportamentos não ortodoxos quando se varia a temperatura a que se encontram estas misturas mantendo a pressão constante. Isobáricas retrógradadas (linhas horizontais a tracejado) podem unir um par de pontos de orvalho, caso em (b), ou um par de pontos de bolha, caso de (a) e (c). Quer dizer assim, que ao aquecermos uma mistura que se encontra a uma pressão superior à pressão crítica, aparecerá gás no ponto de bolha, continuando a aquecer, a quantidade de gás pode aumentar e voltar depois a diminuir até desaparecer completamente no segundo ponto de bolha.

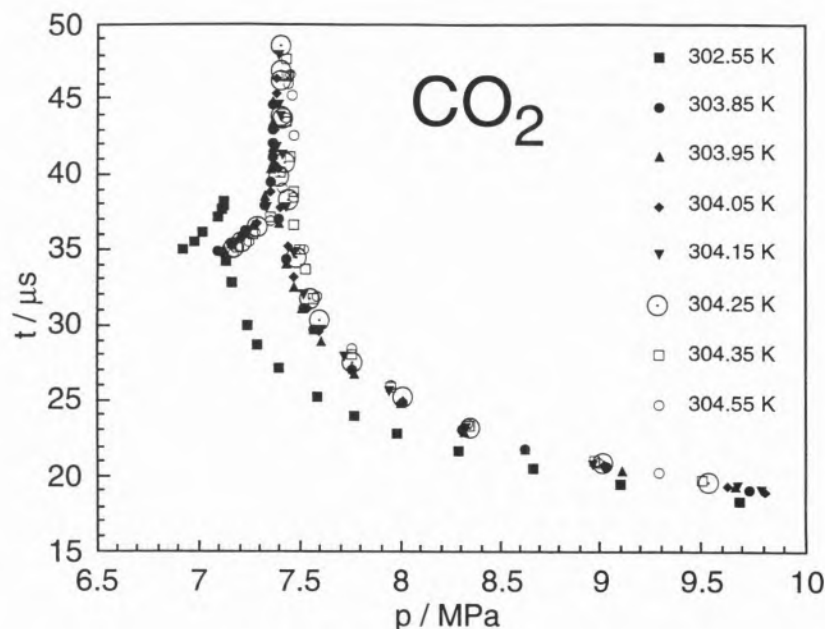


Fig. 5 - Resultados obtidos para o CO_2 (10). Tempos de atraso (μs) versus pressão para isotérmicas próximas do ponto crítico.

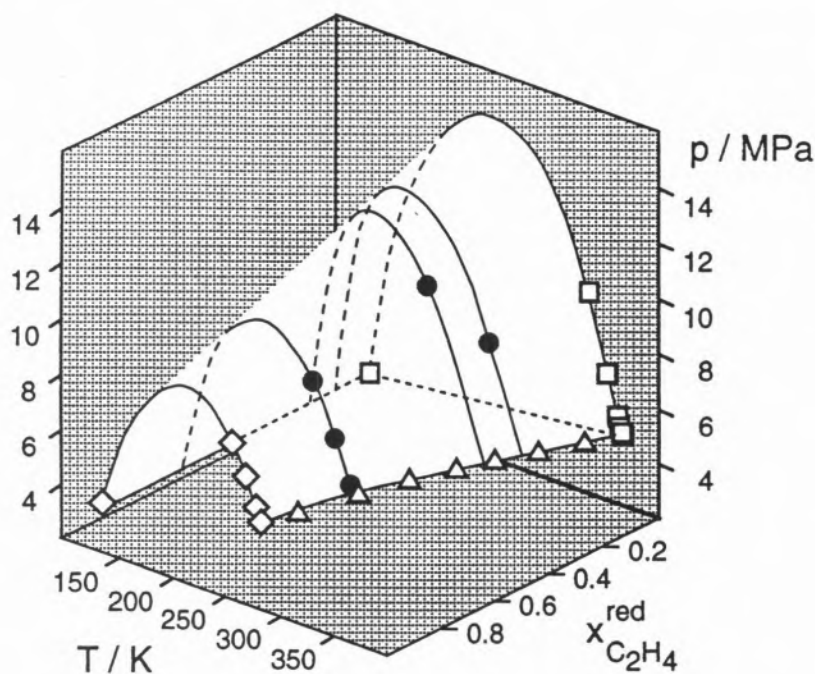


Fig. 6 - Cubo de fases (p, T, x_{red}) obtido para a mistura $\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{CHCH}_2$. A fração molar reduzida representa a razão das frações molares de dois componentes da mistura, $x_{\text{red}} = x_{\text{C}_2\text{H}_4} / (x_{\text{C}_2\text{H}_4} + x_{\text{CH}_3\text{CHCH}_2})$. A superfície crítica ternária está representada sobre um fundo sombreado para sua melhor visualização. Os símbolos \bullet representam pontos críticos ternários; os símbolos não preenchidos representam pontos críticos binários, \diamond $\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4$, \square $\text{CO} + \text{CH}_3\text{CHCH}_2$ (11) e Δ $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{CHCH}_2$ (12).

críticas do CO_2 e do C_2H_6 . Estas conclusões permitiram concluir que $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ é um bom modificador a utilizar em extracções supercríticas com estes solventes, pois reúne duas vantagens importantes: por um lado é um bom solvente para componentes polares, por outro, não altera de forma significativa os parâmetros críticos do solvente supercrítico onde foi introduzido.

Outro sistema multi-componente que foi estudado pelo método acústico (11) foi o sistema $\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{CHCH}_2$; este sistema ternário é actualmente utilizado na produção de polímeros alifáticos de policetonas.

Uma dificuldade suplementar quando se estudam misturas ternárias é que não é possível a representação gráfica dos pontos experimentais, já que são necessárias 4 coordenadas para definir um ponto - temperatura, pressão e duas frações molares. Tem portanto de se encontrar uma forma de converter a informação a 4 dimensões em apenas 3. A melhor forma é representar os dados da mistura ternária crítica num "cubo de fases", como ilustrado na fig. 6. Esta representação resulta numa forma simples de comparar dados experimentais, já que os dados relativos a misturas ternárias são mais facilmente determinados utilizando a metodologia "quasi-binária", em que a relação entre dois componentes é mantida constante.

O conhecimento da superfície crítica desta mistura ternária é essencial para otimizar a síntese destes polímeros pois a mistura reacional tem de ser homogénea por forma a produzir o polímero com elevado rendimento. A superfície crítica determinada para este último sistema ternário tem um máximo na pressão que é bem pronunciado e que é resultado das diferenças químicas entre o CO e os alcenos. Os autores só puderam determinar parcialmente a superfície crítica e parece pouco provável que haja um máximo global na pressão. Misturas quasi-binárias com razões

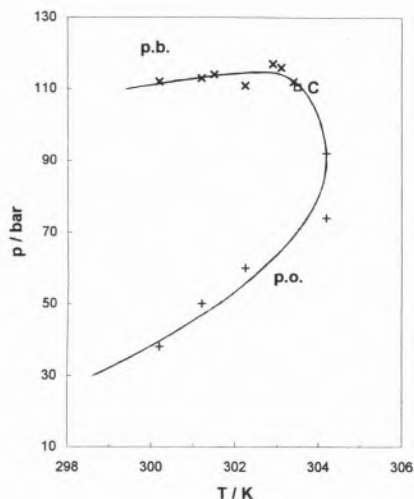


Fig. 7 - Perfil da curva de equilíbrio (p,T) para a mistura ternária de composição 42% CO + 18% C₂H₄ + 40% CH₃CHCH₂. C representa o ponto crítico; p.b. representa a linha de pontos de bolha e p.o. representa a linha de pontos de orvalho.

C₂H₄:CH₃CHCH₂ de 3:1 caem numa linha contínua e direita que liga o ponto crítico do CO com o ponto crítico da mistura quasi-binária. A pressão crítica apresenta variações rápidas com a composição e com a temperatura o que tem consequências na produção industrial dos polímeros alifáticos de policetonas; assim, é necessário um controle preciso de todos os parâmetros de reacção, principalmente quando se pretende produzir polímeros com elevado conteúdo de CH₃CHCH₂, pois verificou-se que as alterações mais drásticas no diagrama de fases ocorrem nas regiões de maior fracção molar de propeno.

Para a mistura ternária, de composição próxima à utilizada na produção dos polímeros referidos, 42% CO + 18% C₂H₄ + 40% CH₃CHCH₂ realizaram-se medidas acústicas em isotérmicas fazendo grandes varrimentos de pressão. As medidas realizadas a temperaturas superiores à temperatura crítica mostraram alterações do sinal acústico observado no osciloscópio. Conse-

guiu-se identificar o processo de condensação retrógrada que ocorre neste sistema. A representação gráfica das linhas de bolha e de orvalho obtidas para esta mistura estão na fig. 7; na mesma figura está também identificado o ponto crítico determinado.

CONCLUSÃO

O método acústico aqui descrito quando utilizado em sistemas multicomponentes permite a determinação de parâmetros críticos de misturas de fluidos e evidencia alguns comportamentos invulgares que podem ocorrer na região do ponto crítico. A previsão de propriedades na região crítica ou quase-crítica é difícil e sabe-se que os modelos teóricos de fluidos se têm mostrado incapazes. É natural assim, que se aguarde com alguma expectativa os futuros desenvolvimentos desta técnica e se estudem as suas potencialidades de aplicação a outras misturas e a sistemas heterogêneos, que são actualmente objecto de grande estudo, como microemulsões em CO₂ supercrítico.

Aguardemos, para ver se será no final do séc. XX ou já no séc. XXI que as técnicas usuais de monitorização de diagramas de fases, que surgiram no séc. XIX com van der Waals e seus seguidores, e que ainda continuam na sua essência inalteradas, serão ou não revolucionadas.

Agradecimentos

A autora agradece reconhecidamente à Fundação Calouste Gulbenkian a bolsa atribuída que permitiu a deslocação à Universidade de Nottingham, onde se iniciou o desenvolvimento da técnica acústica aqui descrita; ao Prof. Dr. Manuel Nunes da Ponte pelo incentivo; ao Prof. Martyn Poliakoff e ao Dr. Steve

Howdle pelo acolhimento e entusiasmo com que a receberam e ainda à Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica o projecto concedido (nº PBIC/C/QUI/2134/95) que está a permitir a continuação dos trabalhos.

*Departamento de Química
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade Nova de Lisboa
Quinta da Torre
2825 Monte de Caparica

REFERÊNCIAS

1. M.A. McHugh e V.J. Krukonis *Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice*, 2nd ed.; Butterworth-Heinemann, Boston, 1994.
2. J.S. Rowlinson e F.L. Swinton *Liquids and Liquid Mixtures*, 3rd ed.; Butterworths, London, 1982.
3. C. Cagniard de La Tour, *Ann. Chim.* **22** (1822) 410.
4. E. B. Freyer, C.J. Hubbard e D.H. Andrews, *J. Am. Soc.* **51** (1929) 759.
5. Lord Raleigh *Proc. London Math. Soc.* **1872**, 1, 93.
6. C.F. Curtiss, C.A. Boyd, H.B. Palmer, *J. Chem. Phys.* **19** (1951) 801.
7. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York, 1954.
8. M. Nunes da Ponte em *Colóquio/Ciências*, Nº 16, Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1995, p.24.
9. V.K. Popov, J.A. Banister, V. N. Bagratashvili, S.M. Howdle, M. Poliakoff, *J. Supercritical Fluids*, **7** (1994) 69.
10. A. Kordikowski, D. G. Robertson, A. Aguiar Ricardo, V.K. Popov, S.M. Howdle, M. Poliakoff, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 9522.
11. A. Kordikowski, D. G. Robertson, A. Aguiar Ricardo, S.M. Howdle, M. Poliakoff, *J. Phys. Chem.* ****** (1996) **.
12. G.G. Haselden, F.A. Holland, M.B. King, R. F. Strickland-Constable, *Proc. Roy. Soc. London*, **A240** (1957) 1.
13. J. P. Kuenen, *Communs phys. Lab. Univ. Leiden*, Nº4 (1892)..