

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

Wendhausen, Vania Maria
W482m Medidas de pressao total de misturas binarias de baixa volatilidade / Vania Maria Wendhausen. -- Campinas, SP : [s.n.], 1992.

Orientador : Saul Goncalves d'Avila.
Dissertacao (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Quimica.

1. Metodo da pressao total. 2. Desgaseificacao de substancias liquidas. 3. Metodo de Baker. I. D'Avila, Saul Goncalves. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Quimica. III. Titulo. 20. CDD -660.280 028
-542.7
-660.2

Indices para Catalogo Sistemático:

- 1. Metodo da pressao total 660.280 082
- 2. Desgaseificacao de substancias liquidas 542.7
- 3. Metodo de Baker 660.2

"O desenvolvimento econômico acelerado corre sempre à frente do desenvolvimento social e este sempre à frente do desenvolvimento educacional. É preciso estimular, de qualquer maneira, o último elo da corrente, o da escola. Caso contrário, numa segunda etapa, o atraso educacional aprisionará o avanço social e isto tornará inútil ou mesmo impossível a manutenção do progresso econômico."

Albert Soboul

Aos meus pais, Jove e Dalva,
pelo incentivo e formação, e ao Celso, com
todo meu amor.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Saul Gonçalves d'Ávila pela paciência, amizade, orientação, conhecimentos transmitidos e principalmente pela confiança depositada, elementos fundamentais para a realização deste trabalho.

A todos os amigos da Faculdade de Engenharia Química que demonstraram ajuda e interesse na elaboração deste trabalho.

A técnica Eliana Aparecida Henriques pelo auxílio na parte experimental.

A OXITENO do Brasil pelo fornecimento de reagentes.

Ao CNPQ pela ajuda financeira.

| | Página |
|---------------------------------------------------------------------------|--------|
| Resumo | vi |
| Abstract | vii |
| Índice de figuras | viii |
| Índice de tabelas | ix |
| Nomenclatura | xi |
| CAPÍTULO I Introdução | 1 |
| CAPÍTULO II Método da Pressão Total | 3 |
| CAPÍTULO III Método e Medidas Experimentais | 11 |
| III.1 Introdução | 11 |
| III.2 Descrição e Operação da Aparentagem | |
| III.2.1 Unidade de Desgaseificação | 14 |
| III.2.1.1 Desgaseificação por des- tilação | 16 |
| III.2.1.2 Desgaseificação por con- gelamento | 19 |
| III.2.1.3 Transferência | 20 |
| III.2.2 Equipamento Principal | 21 |
| III.3 Funcionamento da Aparentagem | 25 |
| III.3.1 Preparação da Mistura Binária ... | 25 |
| III.3.2 Modo de Operação | 25 |
| III.4 Teste do Equipamento | 26 |
| III.5 Resultados Experimentais | 30 |
| CAPÍTULO IV Discussão dos Resultados | 39 |
| CAPÍTULO V Conclusões e Sugestões | 53 |
| V.1 Conclusões | 53 |
| V.1 Sugestões | 54 |
| Apêndices | |
| A - Sentido de Integração da Equação Iso- têmica da Coexistência | 56 |
| B - Equação binária do Método de Mixon <i>et al.</i> | 58 |
| C - Método da maximaverossimilhança | 61 |
| D - Modelos empregados no Método de Barker | 63 |
| E - Método de integração numérica de Runge | |

| | |
|------------------------------------------------------------------------|----|
| -Kutta-Fehlberg | 66 |
| F - Estimativa do Erro Experimental | 68 |
| G - Correção de Pressão | 73 |
| H - Propriedades Físicas e Especificação de produtos químicos | 74 |
| I - Extremos de Intervalo para o método "Spline" modificado | 76 |
| J - Dedução da equação IV.1 | 78 |
| K - Resultados para o Método de Mixon et al. | 80 |
| L - Resultados para a Integração da Equa- ção da Coexistência | 92 |
| M - Resultados para o Método de Barker ... | 95 |
| Bibliografia | 98 |

RESUMO

As composições da fase vapor para três sistemas de baixa volatilidade, Ácido Acético/EMMPG, Ácido Acético /AEMMPG e EMMPG/AEMMPG, foram obtidas por meio do Método da Pressão Total, a partir de dados de pressão de vapor das misturas medidos em um isoteniscópio, com desgaseificação prévia da mistura. Foram também medidos dados de pressão de vapor dos compostos puros.

As medidas foram realizadas em nove concentrações diferentes para cada sistema, na faixa de 30 a 60 °C.

Três procedimentos distintos de cálculo das concentrações do vapor foram comparados, a saber: *Mixon et al.*, Integração da Equação Isotérmica da Coexistência e Método de *Bar-ker*. Da análise dos resultados, concluiu-se que, para os sistemas estudados, o Método de *Mixon et al.* é o mais recomendado.

A instalação experimental, composta da célula de equilíbrio e da unidade de desgaseificação, mostrou-se apropriada para realizar medidas de pressão de vapor de misturas de baixa volatilidade.

ABSTRACT

The vapor phase composition for three low volatility systems, Acetic Acid-Propylene glycol methyl ether, Acetic Acid-Propylene glycol methyl ether acetate and Propylene glycol methyl ether-Propylene glycol methyl ether acetate, were obtained by the Total Pressure Method, using mixtures vapor pressure data.

The measurements were done on nine different concentrations for each mixture, over a temperature range of 30 to 60 °C.

Three distinguished procedures for the vapor phase concentration calculation were compared: *Mixon et al.*, Iso-thermic Cohexistence Equation Integration and *Barker's Method*. From the analysis of the results the *Mixon et al.* method is recommended.

The experimental installation, composed by the equilibrium cell and by the degaseification unity, were appropriate to obtain vapor pressure measurements of low volatility mixtures.

figura

| | | |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| II.1. | Curvas típicas de pressão de vapor de misturas binárias | 6 |
| III.1. | Equipamento de desgaseificação | 12 |
| III.2. | Isoteniscópio | 13 |
| III.3a. | Célula para desgaseificação por congelamento | 15 |
| III.3b. | Célula para desgaseificação por destilação | 15 |
| III.4. | Detalhe do equipamento de desgaseificação - ramo C - transferência da amostra | 17 |
| III.5. | Detalhe do equipamento de desgaseificação - ramo A - destilação | 18 |
| III.6. | Aparelho principal | 22 |
| III.7. | Controlador de Temperatura - Esquema Elétrico | 24 |
| III.8. | Pressão de Vapor do etanol ($\log P$ vs. $1/T$) | 28 |
| III.9. | Sistema Ac. Acético/EMMPG - pontos experimentais ... | 32 |
| III.10. | Sistema Ac. Acético/AEMMPG - pontos experimentais .. | 34 |
| III.11. | Sistema EMMPG/AEMMPG - pontos experimentais | 36 |
| III.12. | Pressão de Vapor dos compostos puros ($\log P$ vs. $1/T$) | 38 |
| IV.1. | Pressão de Vapor dos pontos de azeotropia ($\log P$ vs. $1/T$) | 43 |
| IV.2. | Sistema Ac. Acético/EMMPG - resultados por <i>Mixon et al.</i> | 45 |
| IV.3. | Sistema Ac. Acético/EMMPG - resultados por <i>Mixon et al.</i> | 46 |
| IV.4. | Sistema AEMMPG/EMMPG - resultados por <i>Mixon et al.</i> | 47 |

tabela

| | | |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| II.1. | Pontos Experimentais necessários para Integração da Equação Isotérmica da Coexistência | 9 |
| III.1. | Pressão de vapor do Etanol | 27 |
| III.2. | Pressão de vapor do Ácido Acético | 29 |
| III.3. | Pressão Total - sistema Ácido Acético/EMMPG | 31 |
| III.4. | Pressão Total - sistema Ácido Acético/AEMMPG | 33 |
| III.5. | Pressão Total - sistema EMMPG/AEMMPG | 35 |
| III.6. | Pressão de Vapor | 37 |
| IV.1. | Constantes de Antoine | 40 |
| IV.2. | Pontos de Azeotropia por Ajuste Spline Modificado ... | 42 |
| IV.3. | Comparação entre os métodos - Sistema Ácido Acético/EMMPG | 48 |
| IV.4. | Comparação entre os métodos - Sistema Ácido Acético/AEMMPG | 49 |
| IV.5. | Comparação entre os métodos - Sistema EMMPG/AEMMPG | 50 |
| A.1. | Procedimento de Integração da Equação Isotérmica da Coexistência | 57 |
| D.1. | Expressões para $\ln \gamma_i$ | 63 |
| H.1. | Propriedades físicas dos compostos puros | 74 |
| H.2. | Parâmetros de associação das misturas | 74 |
| I.1. | Extremos de intervalo - sistema Ácido Acético/EMMPG . | 76 |
| I.2. | Extremos de intervalo - sistema Ácido Acético/AEMMPG | 76 |
| I.3. | Extremos de intervalo - sistema EMMPG/AEMMPG | 77 |
| K.1a. | Método de Mixon <i>et al</i> - sistema Ácido Acético/EMMPG - $t=30,10$ °C | 80 |
| K.1b. | Método de Mixon <i>et al</i> - sistema Ácido Acético/EMMPG - $t=39,95$ °C | 81 |
| K.1c. | Método de Mixon <i>et al</i> - sistema Ácido Acético/EMMPG - $t=49,90$ °C | 82 |
| K.1d. | Método de Mixon <i>et al</i> - sistema Ácido Acético/EMMPG - $t=59,95$ °C | 83 |

| | | |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| K.2a. | Método de <i>Mixon et al</i> - sistema Ácido Acético/AEMMPG - $t=30,10\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 84 |
| K.2b. | Método de <i>Mixon et al</i> - sistema Ácido Acético/AEMMPG - $t=39,95\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 85 |
| K.2c. | Método de <i>Mixon et al</i> - sistema Ácido Acético/AEMMPG - $t=49,90\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 86 |
| K.2d. | Método de <i>Mixon et al</i> - sistema Ácido Acético/AEMMPG - $t=59,95\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 87 |
| K.3a. | Método de <i>Mixon et al</i> - sistema EMMPG/AEMMPG - $t=30,10\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 88 |
| K.3b. | Método de <i>Mixon et al</i> - sistema EMMPG/AEMMPG - $t=39,95\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 89 |
| K.3c. | Método de <i>Mixon et al</i> - sistema EMMPG/AEMMPG - $t=49,90\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 90 |
| K.3d. | Método de <i>Mixon et al</i> - sistema EMMPG/AEMMPG - $t=59,95\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 91 |
| L.1. | Integração da Equação Isotérmica da Coexistência - sistema Ácido Acético/EMMPG | 92 |
| L.2. | Integração da Equação Isotérmica da Coexistência - sistema Ácido Acético/AEMMPG | 93 |
| L.3. | Integração da Equação Isotérmica da Coexistência - sistema EMMPG/AEMMPG | 94 |
| M.1. | Parâmetros ajustados e desvios médios - sistema Ácido Acético/EMMPG | 95 |
| M.2. | Parâmetros ajustados e desvios médios - sistema Ácido Acético/AEMMPG | 96 |
| M.3. | Parâmetros ajustados e desvios médios - sistema EMMPG/AEMMPG | 97 |

NOMENCLATURA

| | |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A | Parâmetro de interação na equação de Redlich-Kister |
| A | Constante de Antoine |
| A_{ij} | Parâmetros de interação entre os componentes i e j nos modelos de coeficiente de atividade da fase líquida (UNIQUAC, WILSON, NRTL) |
| B | Parâmetro de interação na equação de Redlich-Kister |
| B | Constante de Antoine |
| C_{-} | Parâmetro de interação na equação de Redlich-Kister |
| C | Constante de Antoine |
| $f(x,u)$ | Função qualquer a ser integrada por Runge-Kutta-Fehlberg |
| G^E | Energia livre de Gibbs excedente |
| h | Passo para integração por Runge-Kutta-Fehlberg |
| k_i | Variável auxiliar no método de Runge-Kutta-Fehlberg ($i = 1, \dots, 6$) |
| m | Massa |
| M | Massa molecular |
| n | Número de moles |
| N | Número de pontos |
| P | Pressão |
| P^o | Pressão de vapor do componente puro |
| q | Parâmetro estrutural de volume (UNIQUAC) |
| q' | Parâmetro estrutural de área modificado (UNIQUAC) |
| r | Parâmetro estrutural de área (UNIQUAC) |
| r_d | Raio de Giração |
| R | Constante universal dos gases |
| S | Entropia |
| S | Função de minimização para o método da maximaverossimilhança |
| t | Temperatura expressa em Celsius |
| T | Temperatura absoluta |

| | |
|-------|-------------------------------------------------|
| u | Valor da variável u calculada com passo h |
| u^* | Valor da variável u calculada com passo $h/2$ |
| V | Volume molar |
| x_i | Fração molar do componente i na fase líquida |
| y_i | Fração molar do componente i na fase vapor |
| z | Fator de compressibilidade |
| $ $ | Número de coordenação, = 10 (UNIQUEAC) |

LETRAS GREGAS

| | |
|---------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| α_{12} | Terceiro parâmetro de interação binária para o modelo NRTL ($\alpha_{12} = 0,2$) |
| Δ | Intervalo de integração para diferenças finitas |
| ΔP | Desvio em pressão |
| Δt | Desvio em temperatura |
| Δx | Desvio em fração molar da fase líquida |
| \vec{e}_k | Vetor elementar |
| ϕ | Coefficiente de fugacidade |
| γ | Coefficiente de atividade |
| η | Parâmetro de solvatação |
| μ | Momento dipolar |
| σ_X^2 | Variância estimada da variável X |
| ω | Raio de giração |

SUPERESCRITOS

| | |
|-------|----------------------------|
| o | Valor real |
| v | Vapor |
| l | Líquido |
| exp | Valor experimental |
| vap | Vaporização |
| E | Excedente |
| sat | Nas condições de saturação |
| C | Combinatorial |
| R | Residual |

SOBRESCRITOS

| | |
|-----|--------------------------------|
| 1 | Componente 1 |
| 2 | Componente 2 |
| az | Azeótropo |
| max | máximo |
| m | mistura |
| s | calibração da escala |
| m | medida |
| c | condição crítica |
| c | célula vazia |
| ci | célula contendo o componente i |

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A separação de misturas de substâncias de baixa pressão de vapor a temperatura ambiente e que se decompõem facilmente por ação do calor constitui um problema no desenvolvimento de processos químicos, exigindo operação à vácuo. Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) a baixas pressões são escassos e geralmente não podem ser obtidos nos ebuliômetros usuais.

Este trabalho trata da construção de uma instalação de medidas de dados de ELV pelo Método da Pressão Total, apropriada para operar a baixas pressões. Esta instalação é constituída por uma unidade de desgaseificação de líquidos e uma unidade isotérmica de obtenção de dados de pressão de vapor de componentes puros ou de misturas líquidas. No caso de misturas, a concentração da fase vapor é calculada pelo Método da Pressão Total, empregando três procedimentos matemáticos na resolução da equação de Gibbs-Duhem, Método de Barker (1), método de Nixon *et al.* (2) e método da Integração da Equação da Coexistência (3).

Para demonstrar a utilidade da metodologia baseada no Método da Pressão Total para a obtenção de dados de ELV a baixas pressões, selecionaram-se para estudo três misturas binárias de interesse industrial, a saber:

- (1) Ácido Acético / EMMPG *
- (2) Ácido Acético / AEMMPG **
- (3) EMMPG / AEMMPG

Estes sistemas são encontrados em processos de obtenção de solventes industriais a base de acetatos de éteres glicólicos, que são separados em torres de vácuo.

Os dados foram coletados no intervalo de temperatura de 30 °C a 60 °C, cobrindo uma faixa de pressão entre 6,35 e 90,31 mmHg.

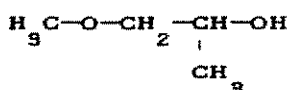
No Capítulo II, é apresentada uma suscinta exposição do Método da Pressão Total e as técnicas matemáticas empregadas para calcular a composição da fase vapor.

O Capítulo III encerra uma descrição detalhada da instalação experimental e de sua operação. São mostrados também na forma de figuras os esquemas e os detalhes pertinentes dos equipamentos utilizados. Ainda neste Capítulo, são apresentados os resultados das medidas experimentais.

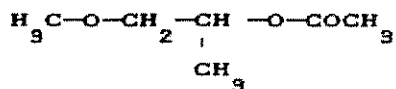
Os diagramas de ELV obtidos pelo Método da Pressão Total e a discussão dos resultados são apresentadas no Capítulo IV.

E, finalmente, no Capítulo V são apresentadas as conclusões deste trabalho, acompanhadas de sugestões resultantes da experiência adquirida.

* EMMPG - Éter Metílico do Mono Propileno Glicol



** AEMMPG - Acetato do Éter Metílico do Mono Propileno Glicol



CAPÍTULO II

MÉTODO DA PRESSÃO TOTAL

A descrição intensiva do ELV para um dado sistema deve fornecer as composições de ambas as fases, a temperatura e a pressão total. Num procedimento experimental típico, para um sistema de N componentes, ou a temperatura ou a pressão total do sistema é mantida constante. A operação normalmente cara e tediosa de células de equilíbrio, mais a obtenção de valores de temperatura ou pressão e $(2N - 2)$ frações molares para uma medida completa, tornam vantajosa a utilização de métodos de predição de dados de ELV de misturas multicomponentes, a partir de dados binários.

Assim, há décadas vem-se coletando dados experimentais binários de ELV em vários tipos de equipamentos, visando a fornecer subsídios para a predição do comportamento de misturas multicomponentes nas mais variadas condições de processos industriais.

Nas últimas duas décadas, o Método da Pressão Total, pela sua simplicidade, tem merecido atenção especial na obtenção de dados de ELV de misturas binárias de não-eletrólitos. Várias configurações de células de equilíbrio têm sido propostas para a coleta de dados.

O Método da Pressão Total (1, 2, 4, 5, 6, 7) consiste em obter diagramas de fase de ELV, a partir de medidas experimentais da pressão total e da composição da fase líquida da mistura. A concentração da fase vapor é calculada com o auxílio da equação de Gibbs-Duhem. As diversas técnicas matemáti-

cas propostas para o cálculo podem ser classificadas em dois tipos (5):

- a - método indireto: envolve primeiramente o cálculo, por algum procedimento matemático julgado como apropriado, dos coeficientes de atividade da fase líquida e o cálculo subsequente da composição do vapor. O Método de Barker (1) é o exemplo clássico deste caso, destacando-se também o Método de Mixon et al. (2).

- b - método direto: envolve cálculo da composição da fase vapor pela integração da Equação Isotérmica da Coexistência (ver Apêndice A), uma equação diferencial de primeira ordem originária da equação de Gibbs-Duhem, que relaciona as composições das fases no equilíbrio, a temperatura e a pressão. O método direto é termodinamicamente rigoroso, não exigindo modelos empíricos ou semi-empíricos nos cálculos dos coeficientes de atividade da fase líquida.

Sayegh e Vera (8) fazem uma excelente revisão das possíveis metodologias de cálculo no Método da Pressão Total.

Neste trabalho, escolheu-se avaliar a utilização dos três métodos citados acima, que julgamos serem mais adequados em trabalhos rotineiros de obtenção de dados de ELV, a saber: Método de Barker(1), Método da Integração da Equação da Coexistência (3) e Método de Mixon et al. (2).

Cabem alguns comentários sobre o rigor termodinâmico associado aos três métodos destacados. O método direto não recorre a modelos da fase líquida, determinando-se a concentração do vapor diretamente dos dados de $P-x_s$ experimentais. Já o método indireto de Barker necessita de um modelo particular, que envolve parâmetros a serem ajustados. O Método de Mixon et al. (Apêndice B), classificado como indireto, mantém o mesmo

rigor que caracteriza a integração da Equação da Coexistência, pois não exige a proposição de um modelo físico para a Energia Livre de Gibbs excedente e conseqüentemente para os coeficientes de atividade da fase líquida. Além disso, o método é comparativamente mais fácil de ser generalizado para sistemas ternários e de mais alta ordem. Maiores detalhes sobre o Método de *Mixon et al.* podem ser encontrados na ref. (2).

As curvas de pressão de vapor de misturas binárias, tipicamente, podem apresentar três configurações, conforme ilustrado na figura II.1; ou seja:

- (a) ausência de pontos extremos (monotônica crescente, sem azeótropo);
- (b) presença de ponto de máximo (azeótropo de máximo);
- (c) presença de ponto de mínimo (azeótropo de mínimo).

Em qualquer um desses casos, o ajuste de parâmetros (Método de Barker) pode ser empregado, mas o mesmo não ocorre com o Método de *Mixon et al.* e com a Integração da Equação Isotérmica da Coexistência. Para estes, o tipo do conjunto de dados experimentais P-T-x determina a possibilidade ou não de sua utilização.

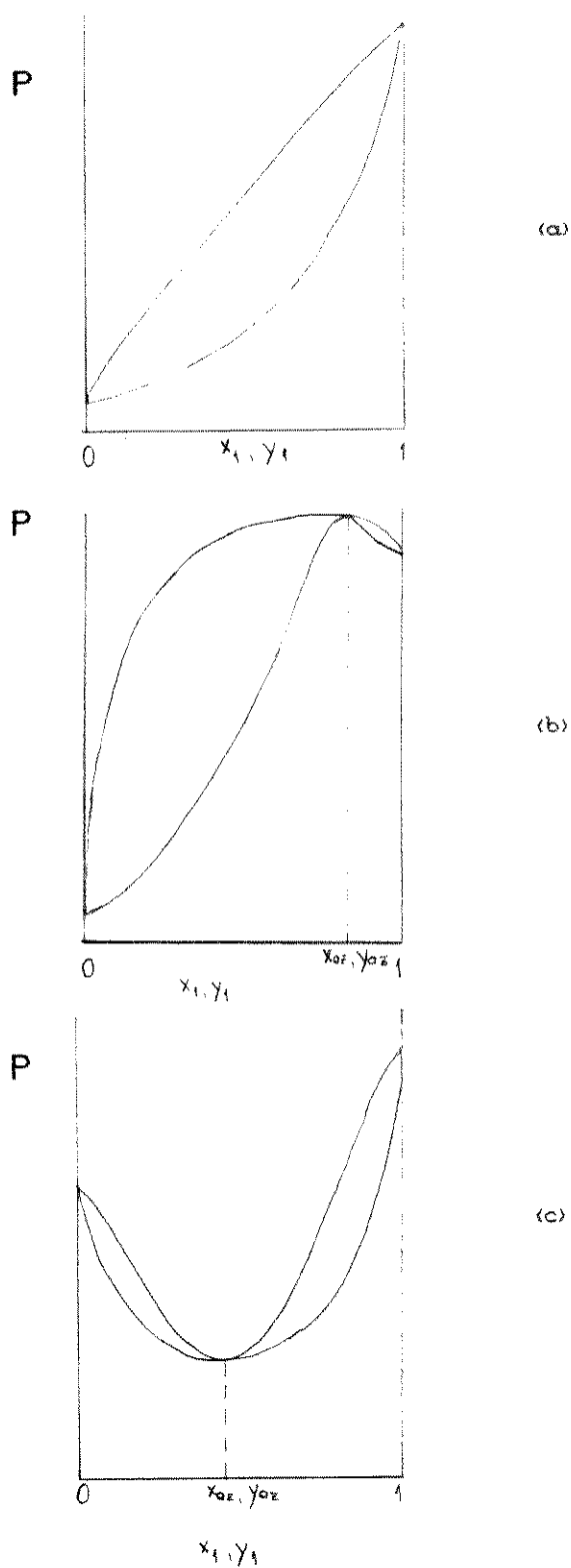


figura II.1 - Curvas típicas de Pressão de Vapor de misturas binárias

- (a) - monotônica crescente
- (b) - presença de azeótropo de máximo
- (c) - presença de azeótropo de mínimo

O método clássico de Barker (1) utiliza modelos de coeficientes de atividade contendo parâmetros a serem ajustados. Na sua forma original, o método emprega a técnica dos mínimos quadrados não linear, que na realidade é um caso particular da técnica da maximaverossimilhança, que leva em conta os desvios padrão das variáveis medidas, como mostra a referência (9). Neste trabalho, ajustaram-se os dados P-T-x₂ pelo método da maximaverossimilhança (Apêndice C), mantendo-se a denominação de Método de Barker pela facilidade de expressão.

Um programa que segue o procedimento descrito acima foi obtido na literatura (9), e após correção e adaptação foi utilizado neste trabalho ajustando-se os modelos de UNIQUAC, Wilson, NRTL e Redlich-Kister; cujas equações encontram-se no Apêndice D.

O Método de *Mixon et al.* (Apêndice B) parte da equação II.1, aproximada por uma representação de diferenças finitas, conforme a equação II.2.

$$P = x_1 P_1^o \frac{\phi_1^{s \circ t}}{\phi_1} \exp \left[G + x_2 \frac{\partial G}{\partial x_1} \right] + x_2 P_2^o \frac{\phi_1^{s \circ t}}{\phi_1} \exp \left[G - x_1 \frac{\partial G}{\partial x_1} \right] \quad (\text{II.1})$$

$$\frac{\partial G}{\partial x_1} = \frac{G^{i+1} - G^{i-1}}{2\Delta} \quad (\text{II.2})$$

onde:

- Δ é o intervalo para diferenças finitas.

- $G = G^E / (R.T)$

O tratamento matemático utilizando diferenças finitas é um problema de condições de contorno, e portanto são necessários os valores numéricos de G nos pontos inicial e final

da integração. Os únicos pontos em que, sem determinação experimental, G é conhecido com certeza, para qualquer sistema, são $G(x_1=0) = 0$ e $G(x_1=1) = 0$, e portanto, para utilização do Método de Nixon *et al.* é imprescindível a presença dos pontos $x_1=0$ e $x_1=1$, ou seja, os dados de pressão de vapor dos componentes puros. No entanto, o método não apresenta qualquer restrição ao tratamento de sistemas azeotrópicos.

Na equação isotérmica da coexistência, por outro lado, apresentada na equação II.3, percebem-se pontos singulares, ou seja, valores de x_1 e de y_1 , que anulam simultaneamente seu numerador e denominador.

$$\frac{dy_1}{dP} = \frac{y_1(1-y_1)}{(y_1-x_1)} \frac{z^v - z^l + (x_1 - y_1) \left[\frac{\partial z^v}{\partial y_1} \right]_{T,P}}{P \left[1 + y_1 \left[\frac{\partial \ln \phi_1}{\partial y_1} \right]_{T,P} \right]} \quad (\text{II.3})$$

Na utilização de dados de Pressão Total, estes pontos singulares ($x_1 = y_1 = 0$; $x_1 = y_1 = 1$ e $x_1 = y_1 = x_{az}$) são fundamentais para a solução numérica da equação II.3, e sua presença determina a possibilidade de utilização deste método.

Nestes pontos singulares, a integração não é possível, como discutido nos trabalhos de Krahénbühl (10) e Giordano (11), tendo-se de orientar o sentido da integração numérica. Da literatura (11), verifica-se que a integração deve ser efetuada no sentido das pressões crescentes, de modo a evitar instabilidades, conforme indicado na tabela II.1.

Deve-se ainda lembrar que o início da integração numérica pode ser realizado em qualquer ponto, desde que se respeite o sentido definido pelos pontos singulares.

A tabela II.1 apresenta os pontos experimentais necessários para a Integração da Equação Isotérmica da Coexistência em cada um dos casos da figura II.1.

TABELA II.1

PONTOS EXPERIMENTAIS NECESSARIOS PARA INTEGRAÇÃO DA EQUAÇÃO ISOTÉRMICA DA COEXISTÊNCIA (CURVA COMPLETA)

| tipo de curva | pontos experimentais necessários para a integração |
|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (a) monotônica crescente | $x_1 = 0$ (integra até $x_1 = 1$) |
| (b) azeótropo de máxima pressão | integração feita em duas etapas $x_1 = 0$ (integra até $x_1 = x_{1,az}$) $x_1 = 1$ (integra até $x_1 = x_{1,az}$) |
| (c) azeótropo de mínima pressão | integração feita em duas etapas $x_1 = x_{1,az}$ (integra até $x_1 = 0$) $x_1 = x_{1,az}$ (integra até $x_1 = 1$) |

A solução da equação II.3 pode ser encontrada numericamente usando métodos de integração passo a passo, como p.ex. Runge-Kutta-Fehlberg (12), utilizado neste trabalho (Apêndice E).

Em qualquer dos procedimentos matemáticos utilizados, é desejável que os valores de x_1 em função de P representem o mais rigorosamente possível as medidas experimentais. Eventual inconsistência desta curva refletir-se-á no cálculo da composição da fase vapor. Nos métodos que utilizam técnicas numéricas (Mixon e Coexistência), deve-se adicionalmente escolher técnicas apropriadas de interpolação de dados $P-x_1$. Neste trabalho foi adotada a técnica "spline" modificada, apresentada em detalhes na referência (13).

Para o tratamento dos dados $P-T-x_1$, deve-se ter conhecimento também dos coeficientes de fugacidade da fase vapor e dos volumes molares dos componentes puros líquidos, à temperatura do sistema. Na grande maioria dos casos, a pressão é bastante baixa para que uma equação de estado relativamente simples, como a virial (14), possa ser empregada, como é o caso dos sistemas estudados. Os coeficientes viriais são calculados utilizando a teoria química de Hayden O'Connell. Maiores detalhes podem ser encontrados nas ref. (15, 16). Os volumes molares líquidos são obtidos pela equação de Gunn e Yanada (17).

CAPITULO III

MÉTODOS E MEDIDAS EXPERIMENTAIS

III.1 - Introdução

A obtenção de dados de pressão total versus composição da fase líquida exige a total desgaseificação da amostra, pois caso esta contenha ar, o valor de pressão de vapor medido será superior ao real. Desta forma, a montagem experimental consiste de uma unidade para desgaseificação (18) mostrada na figura III.1; e de um aparelho do tipo equilíbrio estático, baseado no isoteniscópio de Smith e Menzies (19) já modificado (20) para a obtenção de dados, mostrado na figura III.2.

A célula do isoteniscópio, contendo a amostra de composição conhecida previamente, deve ter quase todo seu volume ocupado pela fase líquida. Desta forma, no equilíbrio, o número de moles que passaram para a fase vapor torna-se desprezível em relação ao número de moles da fase líquida, ou seja, a composição do líquido não é alterada significativamente pela vaporização e pode ser considerada constante durante todo o processo de medição.

A temperatura é mantida constante pela utilização de um banho termostático com precisão inferior a 0,1 °C. A pressão total é medida em um manômetro de mercúrio acoplado ao isoteniscópio. O cálculo do erro associado às medidas de composição da fase líquida e à pressão encontram-se no Apêndice F.

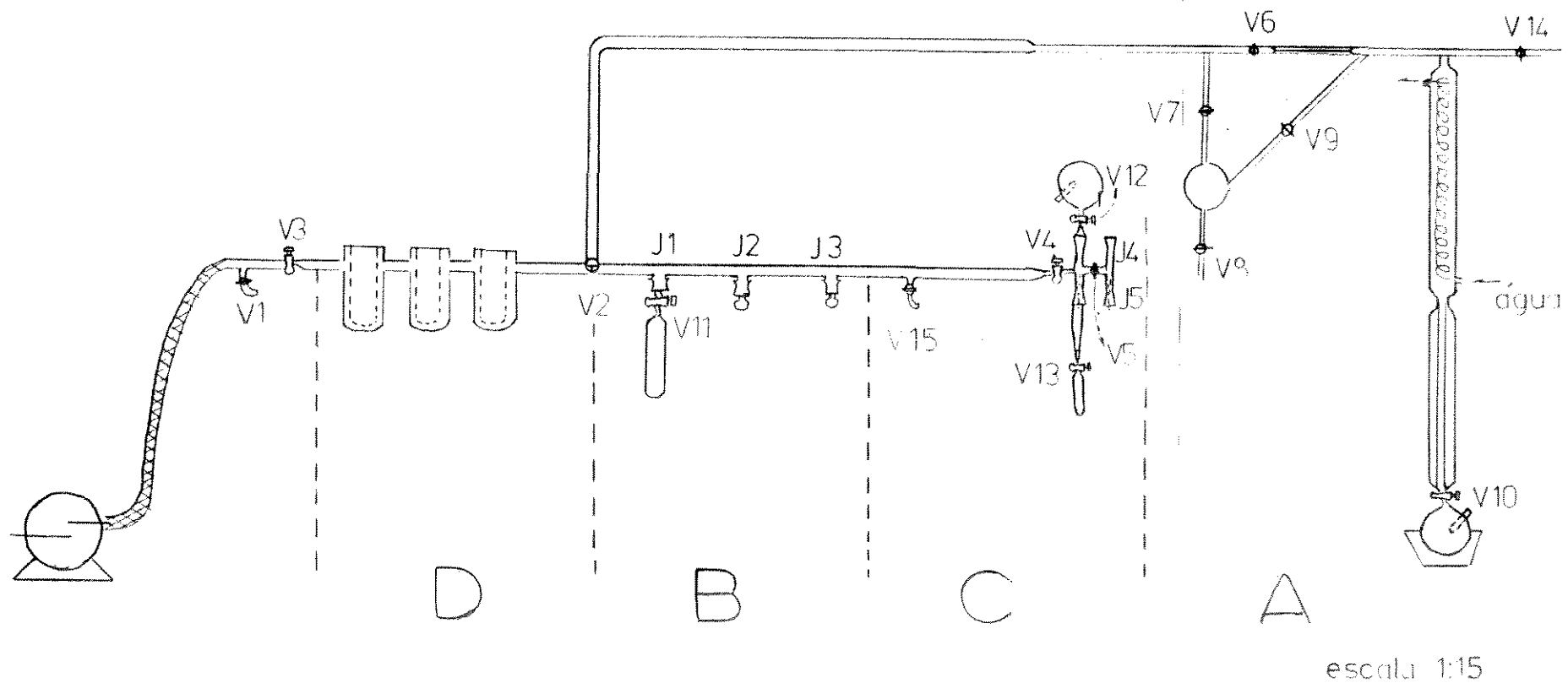


figura III.1 - Equipamento de Desgaseificação

A - Destilação

C - Transferência

B - Congelamento

D - Segurança

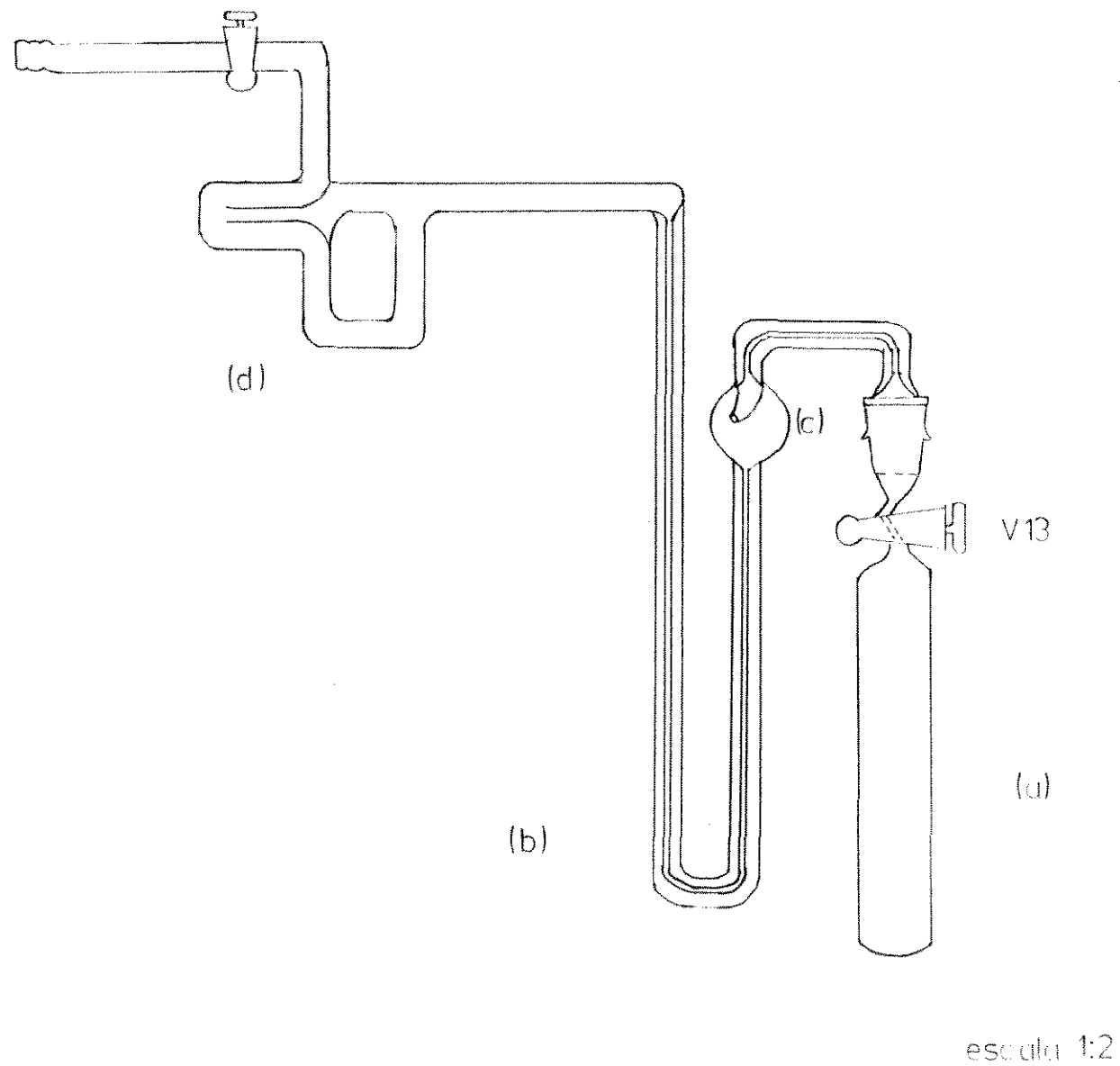


figura III.2 - Isoteniscópio

- (a) - célula de equilíbrio
- (b) - manômetro capilar
- (c) - segurança para a célula
- (d) - segurança para "fuga" do mercúrio

III.2 - Descrição e operação da aparelhagem

III.2.1 - Unidade de desgaseificação

A unidade de desgaseificação, mostrada na figura III.1, baseia-se na desgaseificação por congelamento repetitivo de uma substância líquida (o ar não congela e pode ser retirado pela evacuação do sistema), ou, no caso de substâncias muito voláteis, na destilação à vácuo da mesma (o ar será o componente mais volátil, sendo retirado pela evacuação) e consiste de quatro partes distintas, a seguir:

A. Desgaseificação por destilação

Nesta parte do equipamento conecta-se uma célula do tipo encontrado na figura III.3a, contendo a amostra a ser desgaseificada. Na seqüência (figura III.5), há dois condensadores, um de coluna de recheio e o outro do tipo serpentina no qual circula água, visando que somente o ar seja retirado da amostra. Caso ocorram falhas de operação (como super-aquecimento, p. ex.), parte do vapor da substância contida no balão passará pelos condensadores, mas não pelo capilar, condensando antes deste e podendo ser retirada, se necessário.

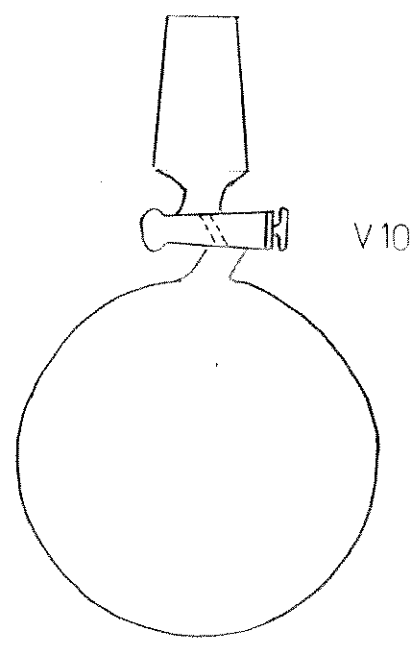
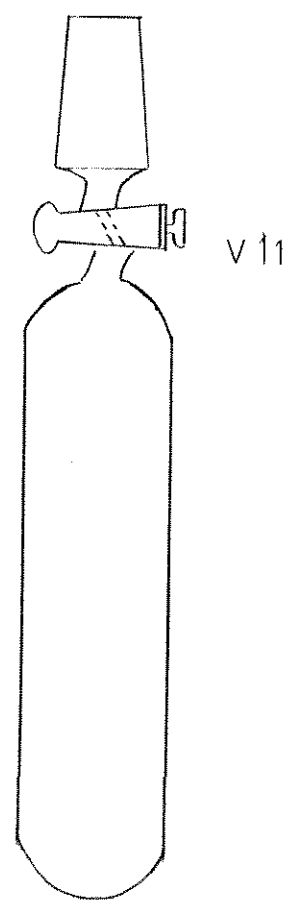
Neste ramo do equipamento são desgaseificadas as substâncias muito voláteis.

B. Desgaseificação por congelamento

Nesta parte do equipamento podem ser desgaseificadas até três substâncias diferentes ao mesmo tempo, utilizando-se o método de congelamento descrito adiante. A célula utilizada neste ramo é reproduzida na figura III.3b.

C. Transferência

As células contendo as amostras desgaseificadas (figuras III.3a e III.3b) são conectadas às juntas superiores



escala 1:2

figura III.3a - Célula de degaseificação por congelamento

figura III.3b - Célula de degaseificação por destilação

deste ramo, e as que serão usadas no isoteniscópio, às juntas inferiores (figura III.4). A seguir é feita a transferência.

D. Segurança

A função desta última parte é impedir que vapores condensáveis atinjam a bomba e prejudiquem seu funcionamento. É constituída de três "cold-trap" operando com uma mistura de acetona e gelo seco colocados em série.

III.2.1.1 - Desgaseificação por destilação

A operação por destilação pode operar conjunta ou separadamente da operação por congelamento e da operação de transferência, bastando para isso que a válvula de três vias V2 da figura III.1 encontre-se aberta para o ramo A desta mesma figura.

No início da operação, temos todas as válvulas numeradas de V1 a V14 fechadas, e os "cold-trap" do ramo D preenchidos com acetona e gelo seco. Para efetuar-se a destilação, efetuam-se os passos seguintes:

1. Liga-se a circulação da água no condensador;
2. Liga-se a bomba de vácuo e abre-se V3;
3. Abre-se a válvula V2 para o(s) ramo(s) a ser(em) utilizado(s);
4. Abrem-se as válvulas V6, V7 e V9;
5. Faz-se vácuo durante aproximadamente 20 min.;
6. Fecha-se a válvula V9;
7. Liga-se a manta de aquecimento;
8. Abre-se a válvula V10.

Esta destilação deverá ser promovida por tempo suficiente para que a substância seja totalmente desgaseificada. Na prática, isto acontece quando a medida de pressão de vapor

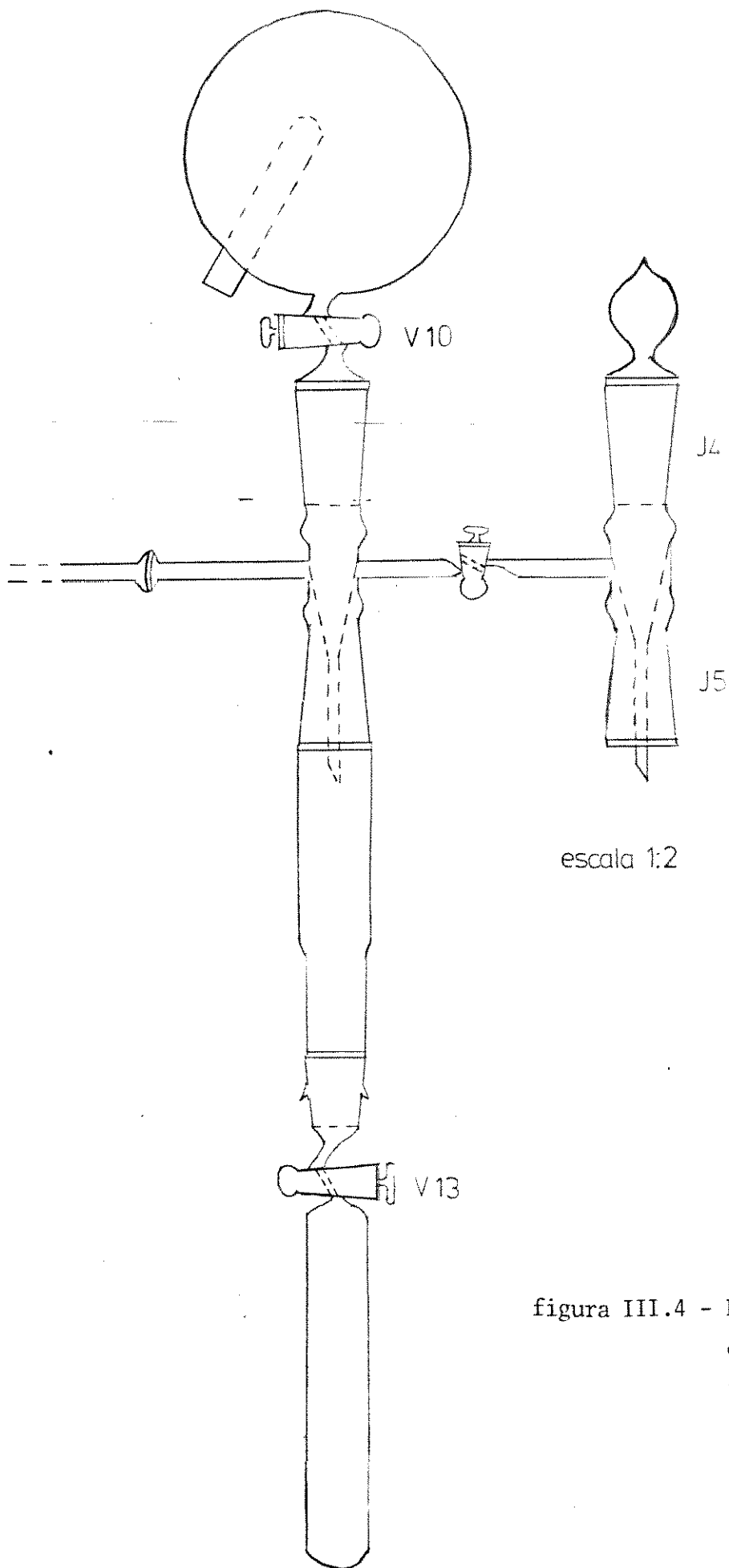
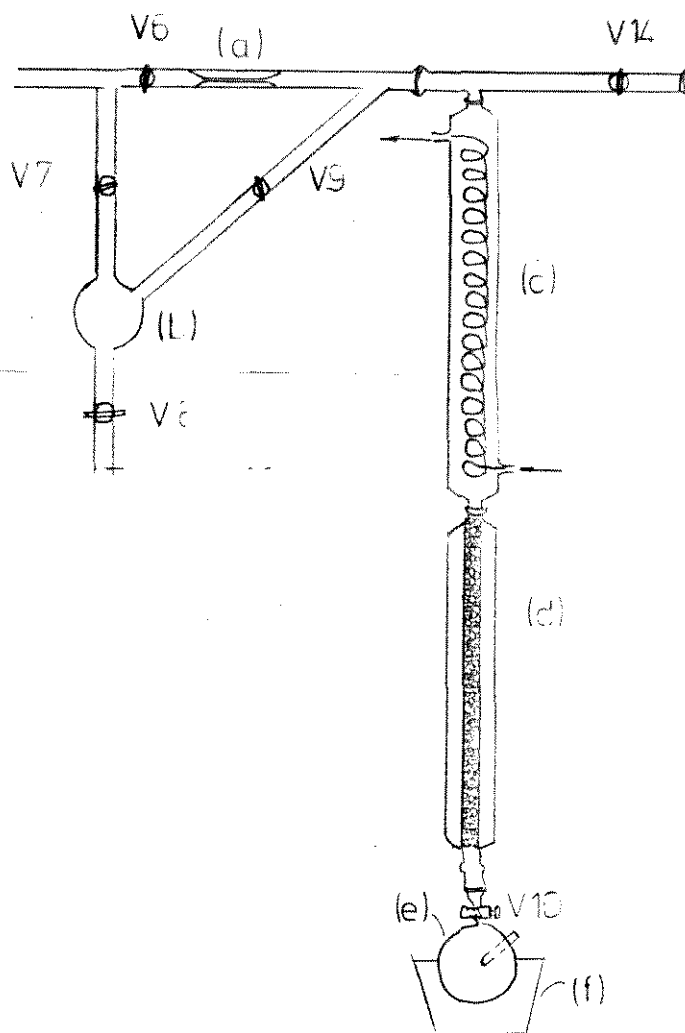


figura III.4 - Detalhe do equipamento
de desgaseificação
ramo C - transferência



escala 1:1

figura III.5 - Detalhe do Equipamento de degaseificação
 ramo A - destilação

é repetida pelo menos duas vezes consecutivas, e o tempo de destilação para que isto ocorra deve ser determinado. Neste trabalho, três horas foram suficientes para todas as substâncias. Para desconectar-se a célula:

9. Desliga-se a manta de aquecimento térmico;
10. Fecha-se as válvulas V10, V6 e V2;
11. Abre-se V14 lentamente e desconecta-se a célula.

Caso ocorram problemas de condensação anterior ao capilar, deve-se fechar V7 e abrir V9 até que todo o líquido se encontre no balão de segurança. Torna-se a fechar V9.

III.2.1.2 - Desgaseificação por congelamento

As células contendo as substâncias a serem desgaseificadas serão conectadas nos pontos J1, J2 e J3 do ramo B da figura III.1. Caso não sejam usadas três células ao mesmo tempo, as juntas restantes deverão ser tampadas.

No início da operação as válvulas de V1 a V14 deverão estar fechadas e a(s) célula(s) de descongelamento conectadas ao ramo B da figura III.1.

1. Coloca-se um banho de acetona e gelo seco envolvendo a célula, a fim de proceder-se o congelamento lentamente;
2. Após a amostra totalmente congelada, abre-se V11;
3. Liga-se a bomba e abre-se V3;
4. Abre-se V2 para o ramo B e procede-se o evacuoamento por, no mínimo, 15 min.;
5. Fecha-se V11, V2 e V3 e desliga-se a bomba;
6. Retira-se o banho refrigerante lentamente, deixando a amostra liquefazer;
7. Repete-se do passo 1 em diante até que não sejam

observadas bolhas no descongelamento.

Normalmente, são necessários dois congelamentos para que a amostra se desgaseifique totalmente. Cabe ressaltar que o não aparecimento de bolhas no descongelamento é condição necessária mas não suficiente para a desgaseificação. Esta só pode ser garantida pela repetição de medidas de pressão de vapor.

III.2.1.3 - Transferência

As etapas de operação da aparelhagem são as seguintes:

1. Conectar a célula contendo a substância menos volátil na parte superior do ramo C da figura III.1. A célula do isoteniscópio será conectada na parte inferior;
2. Efetuar vácuo na linha até a válvula V5, com as juntas J4 e J5 fechadas e a válvula V13 aberta;
3. Fechar V13 e V2 e abrir V15;
4. Desconectar a célula do isoteniscópio e retirar a graxa de alto vácuo da junta com auxílio de um papel absorvente, para pesagem da célula;
5. Conectar novamente a célula ao ramo C e efetuar vácuo na linha até a válvula V5;
6. Fechar V4;
7. Abrir lentamente V12 controlando o nível na célula inferior;
8. Fechar V12, V13 e V2 e abrir V15;
9. Repetir o passo 4;
10. Conectar a célula contendo a segunda substância e a célula do isoteniscópio nas partes superior e inferior, respectivamente;
11. Fechar V15 e abrir V2 e V4, até que seja reestabele-

- cido o vácuo na linha;
12. Fechar V4 e abrir V13;
 13. Repetir os passos 7 a 9.

Efetuar o mesmo procedimento para as demais células.

Conhecendo-se a massa de cada componente colocada na célula e seu peso molecular, determina-se o número de moles e a fração molar em cada célula.

O procedimento de transferência para substâncias puras é o mesmo que para misturas, apenas não necessitando pesagem (a fração molar é sempre 1), e enchendo-se toda a célula com a substância.

III.2.2 - Equipamento principal

A figura III.6 apresenta um esquema do aparelho principal utilizado, que consiste do seguinte:

A. Isoteniscópio

Este aparelho constitui a parte principal do equipamento, e é mostrado em detalhe na figura III.2. Consiste de uma célula de equilíbrio de volume aproximado de 30 cm³ (a), contendo a mistura binária ou o composto puro. Esta célula é ligada a um manômetro capilar de mercúrio (b).

Este manômetro capilar, que tem por finalidade o estabelecimento do equilíbrio das pressões, possui um sistema de segurança (c), que impede a contaminação da amostra por mercúrio.

Para impedir que o mercúrio contido no capilar saia do isoteniscópio, indo para o manômetro principal ou mesmo

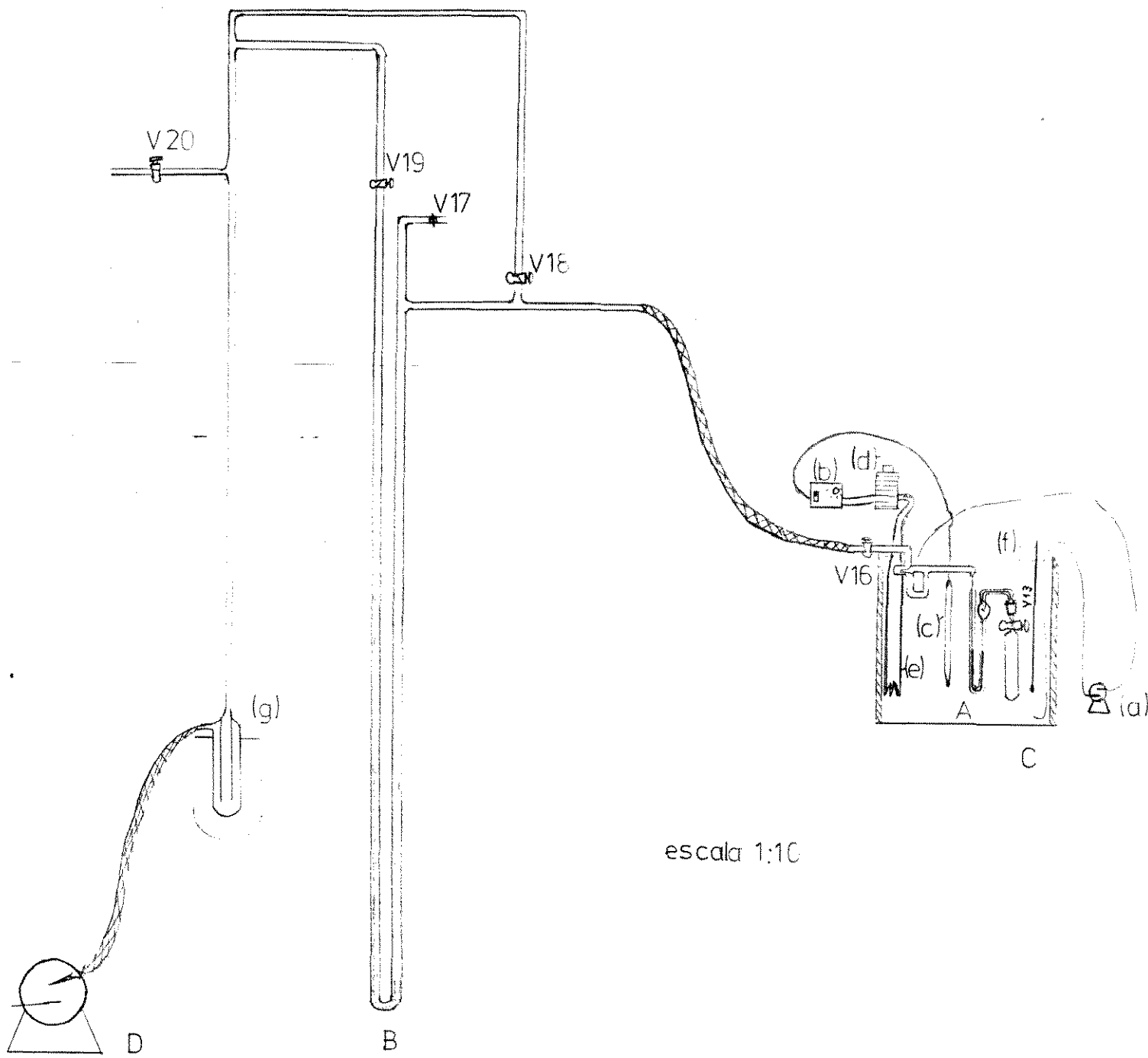


figura III.6 - Equipamento Principal

- | | |
|-------------------------|-----------------------------------|
| A - Isoteniscônio | (a) - bomba de circulação de água |
| B - Manômetro | (b) - controlador de temperatura |
| C - Banho Termos-tático | (c) - termômetro de contato |
| D - Bomba de alto vácuo | (d) - potenciômetro |
| | (e) - resistência de aquecimento |
| | (f) - termometro de leitura |
| | (g) - "cold-tran" |

para o "cold-trap", existe o ramo de segurança, (d).

B. Manômetro de mercúrio de tubo fechado

Consiste de um tubo em U, de vidro, com diâmetro interno de 10 mm. O ramo da direita é ligado diretamente ao sistema cuja pressão se quer determinar e possui uma válvula V17 para admissão de ar e uma válvula V18 conectando-o ao sistema de vácuo.

O ramo da esquerda é evacuado até o valor limite da bomba, 10^{-4} mmHg, e a válvula V19 é mantida fechada. A pressão neste ramo é suficientemente menor que o erro na determinação da pressão do sistema.

A altura da coluna de mercúrio fornece a pressão total medida no sistema, e será determinada por um catetômetro com escala de aço e precisão de 0,05 mm.

Os valores de pressão total serão corrigidos devido à expansão térmica da escala e para 0 °C.

C. Banho termostático

Consiste de uma cuba de seção retangular tendo três de suas faces isoladas com isopor. A quarta face, não isolada, permite a visualização do manômetro do isoteniscópio.

Um controlador de temperatura (b), ligado a um termômetro de contato (c), um potenciômetro (d) e uma resistência (e), mantém o banho isotérmico. Um esquema elétrico do controle é mostrado na figura III.7. Uma bomba de circulação de água (a) impede o estabelecimento de gradientes de temperatura.

A temperatura é medida com um termômetro de vidro

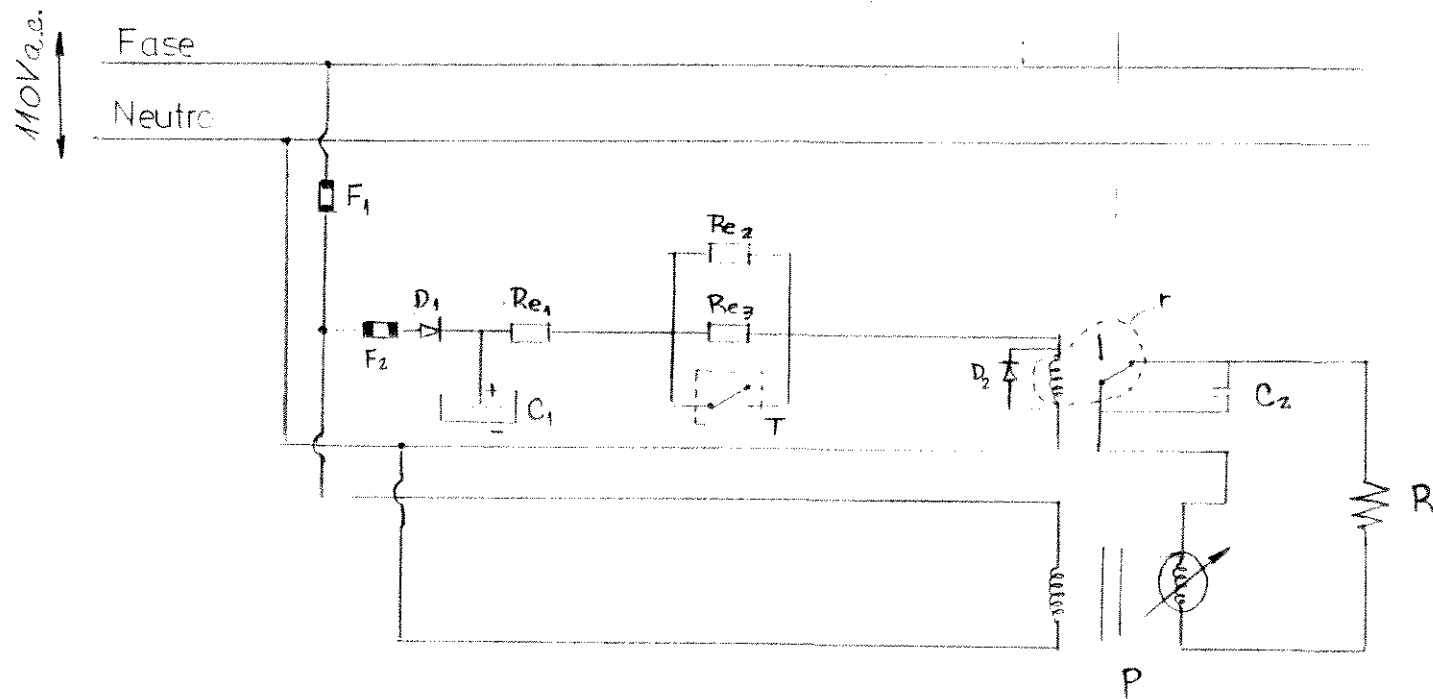


figura III.7 - Controlador de temperatura - esquema elétrico

- | | |
|----------------------------------|------------------------------------------|
| F1 - fusível (10A) | C1 - capacitor eletrolítico (2,2 F/350V) |
| F2 - fusível (100mA) | C2 - capacitor poliéster (0,1 F/250V) |
| D1 - diodo (tipo 1N4007) | Re1- resistor (27k / 1/2 W) |
| D2 - diodo (tipo 1N4004) | Re2- resistor (150k / 1/4 W) |
| P - notenciômetro | Re3- resistor (82k / 1/2 W) |
| R - resistência | r - relê |
| T - termômetro de contato (relê) | |

- já deve ter sua temperatura estabelecida;
7. A pressão de vapor da mistura ocasionará uma diferença de altura no manômetro capilar. Usando-se adequadamente as torneiras de admissão de ar (V17) e vácuo (V18), deve-se nivelar os ramos deste manômetro, provocando uma diferença de altura entre os níveis do manômetro principal;
 8. Após o estabelecimento do equilíbrio, ler a diferença de altura no manômetro principal com auxílio do catetômetro.
 9. O valor de pressão total correspondente ao ELV será aquele no qual em pelo menos duas medidas sucessivas tenham sido coincidentes;
 10. Aumentar a temperatura do banho para um novo valor e repetir as etapas referentes aos passos 7 a 9.

Os valores de pressão medidos em mmHg pelo catetômetro são corrigidos devidamente conforme explicitado no Apêndice G.

III.4 - Teste do equipamento

Para testar o equipamento mediu-se a pressão de vapor do etanol na faixa de 29,7 a 64,9 °C e de 77 a 436 mmHg, e do ácido acético na faixa de 20 a 112 mmHg. A concordância com os dados existentes na literatura (21) é excelente, conforme mostram as tabelas III.1 e III.2. Os dados são também visualizados pelas figuras III.8 e III.12.

TABELA III.1

PRESSÃO DE VAPOR DO ETANOL

| T (°C) | P _{exp} (mmHg) | P _{lit} (mmHg)* | (P _{lit} - P _{exp}) (mmHg) |
|--------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------|
| 29,70 | 77,15 | 77,14 | -0,01 |
| 35,15 | 103,91 | 104,01 | 0,10 |
| 40,05 | 134,68 | 134,66 | -0,02 |
| 45,00 | 173,22 | 173,16 | -0,06 |
| 50,00 | 221,07 | 221,19 | 0,12 |
| 55,00 | 280,16 | 280,10 | -0,06 |
| 59,95 | 350,92 | 351,00 | 0,08 |
| 64,9 | 436,54 | 436,50 | -0,04 |

*: valores calculados a partir da equação de pressão de vapor ajustada na própria referência:

$$\log P = A - \frac{B}{t + C} \quad \left. \begin{array}{l} P : [\text{kPa}] \\ t : [^{\circ}\text{C}] \end{array} \right\}$$

$$A = 7,24222 \quad \{A (\text{mmHg}) = A (\text{kPa}) + 0,8750970\}$$

$$B = 1595,811$$

$$C = 226,448$$

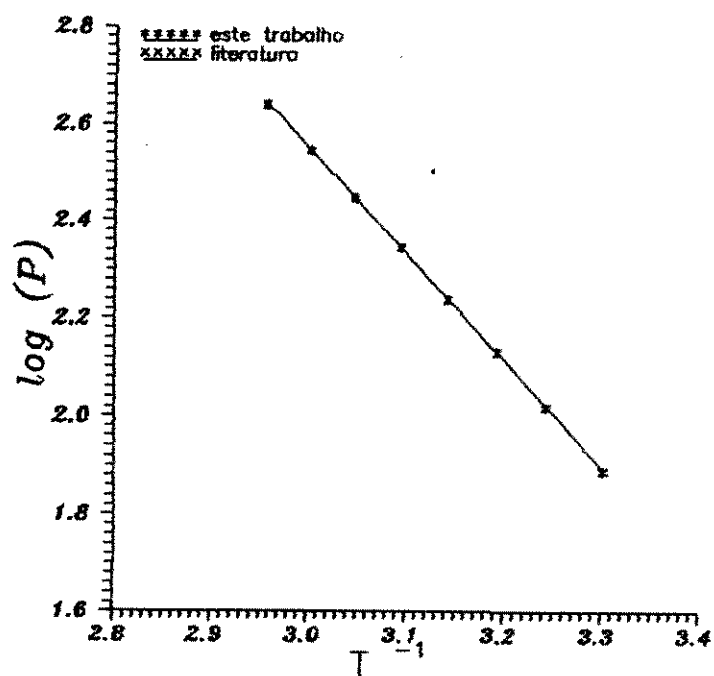


figura III.8 - PRESSAO DE VAPOR DO ETANOL

TABELA III.2

PRESSÃO DE VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO

| T (°C) | P _{exp} (mmHg) | P _{lit} (mmHg)* | (P _{lit} - P _{exp}) (mmHg) |
|--------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------|
| 30,10 | 20,50 | 20,54 | 0,04 |
| 35,00 | 26,73 | 26,82 | 0,09 |
| 39,85 | 34,70 | 34,75 | 0,05 |
| 44,95 | 44,75 | 44,71 | -0,04 |
| 49,80 | 56,77 | 56,86 | 0,09 |
| 55,00 | 72,30 | 72,19 | -0,11 |
| 59,95 | 90,31 | 90,25 | -0,06 |
| 64,9 | 112,00 | 111,98 | -0,02 |

*: valores calculados a partir da equação de pressão de vapor ajustada na própria referência:

$$\log P = A - \frac{B}{t + C} \quad \left. \begin{array}{l} P : [\text{kPa}] \\ t : [^{\circ}\text{C}] \end{array} \right\}$$

$$A = 6,50390 \quad \{A (\text{mmHg}) = A (\text{kPa}) + 0,8750970\}$$

$$B = 1527,764$$

$$C = 221,742$$

A comparação dos valores experimentais e da literatura (21) para o Ácido acético (tabela III.2) mostra a eficácia do equipamento para medidas de pressão mais baixas que as encontradas na tabela III.1.

III.5 - Resultados Experimentais

As três substâncias (Ácido Acético, EMMPG e AEMMPG) foram desgaseificadas por destilação, sendo que, para todas, três horas foi um prazo suficiente para a total desgaseificação.

Os valores isotérmicos da pressão total, em milímetros de mercúrio, vs. fração molar da fase líquida para os sistemas Ácido Acético/EMMPG, Ácido Acético/AEMMPG e EMMPG/AEMMPG são apresentados nas tabelas III.3, III.4 e III.5, respectivamente. Estes dados isotérmicos foram obtidos para as temperaturas de 30,10 °C, 39,95 °C, 49,90 °C e 59,95 °C e as curvas são mostradas nas figuras III.9, III.10 e III.11.

Pontos adicionais de pressões de vapor dos componentes puros foram obtidos também nas temperaturas de 35,0 °C, 44,95 °C, 55,0 °C e 64,9 °C e estão mostrados na tabela III.6 e figura III.12, juntamente com aqueles coletados nas condições das misturas. Os dados de pressão de vapor do ácido acético concordam com aqueles recomendados por Boublik *et al.* (21), como se viu na tabela III.2. Para os demais componentes, não existem dados na literatura para comparação.

TABELA III.3

PRESSÃO TOTAL
SISTEMA AC. ACÉTICO (1) / EMMPG (2)

| x_1 | P (mmHg) | | | |
|--------|----------|---------|--------|---------|
| | 30,1°C | 39,95°C | 49,9°C | 59,95°C |
| 0,0000 | 14,20 | 26,29 | 46,40 | 78,10 |
| 0,0145 | 15,56 | 28,15 | 47,92 | 79,53 |
| 0,0854 | 17,25 | 29,75 | 52,15 | 83,44 |
| 0,3104 | 19,18 | 32,53 | 55,27 | 88,49 |
| 0,6097 | 20,08 | 34,13 | 56,96 | 90,33 |
| 0,7018 | 20,30 | | | |
| 0,8132 | 20,40 | 34,65 | 57,15 | 90,55 |
| 0,8975 | 20,50 | 34,78 | 57,14 | 90,55 |
| 0,9617 | 20,52 | 34,72 | 57,02 | 90,47 |
| 1,0000 | 20,50 | 34,70 | 56,77 | 90,31 |

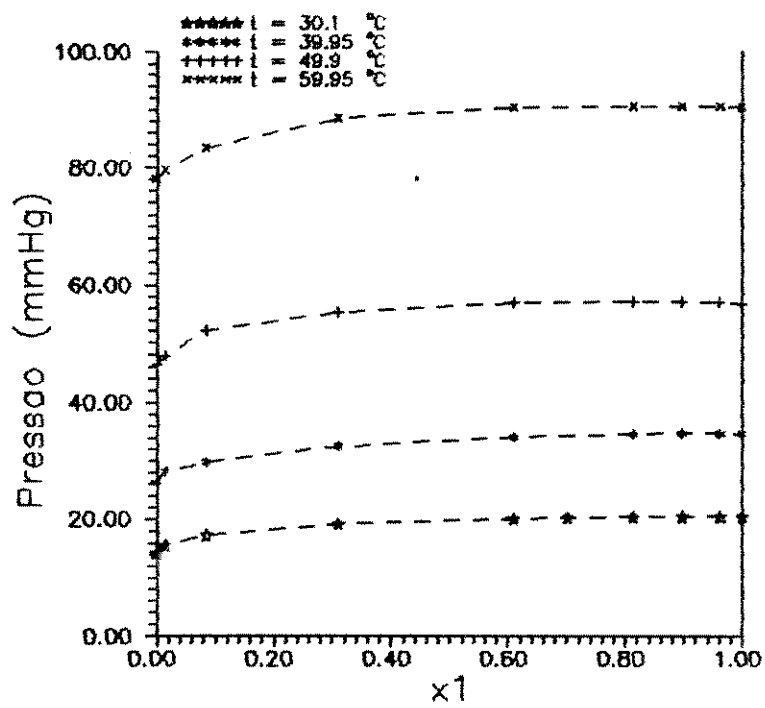


figura III.9 - SISTEMA: ACIDO ACETICO / EMMPG
 pontos experimentais

TABELA III.4

PRESSÃO TOTAL
SISTEMA AC. ACÉTICO (1) / AEMMPG (2)

| x_1 | P (mmHg) | | | |
|--------|----------|---------|--------|---------|
| | 30,1°C | 39,95°C | 49,9°C | 59,95°C |
| 0,0000 | 6,35 | 11,42 | 18,10 | 29,88 |
| 0,1310 | 10,65 | 18,30 | 29,80 | 43,31 |
| 0,2609 | 13,48 | 23,10 | 37,03 | 55,15 |
| 0,5431 | 17,77 | 30,52 | 46,63 | 73,52 |
| 0,6545 | 18,87 | 32,26 | 51,70 | 79,50 |
| 0,6825 | 19,09 | 32,64 | 52,12 | 80,84 |
| 0,8732 | 20,04 | 34,16 | 55,74 | 88,47 |
| 0,9654 | 20,34 | 34,60 | 56,47 | 89,50 |
| 1,0000 | 20,50 | 34,70 | 56,77 | 90,31 |

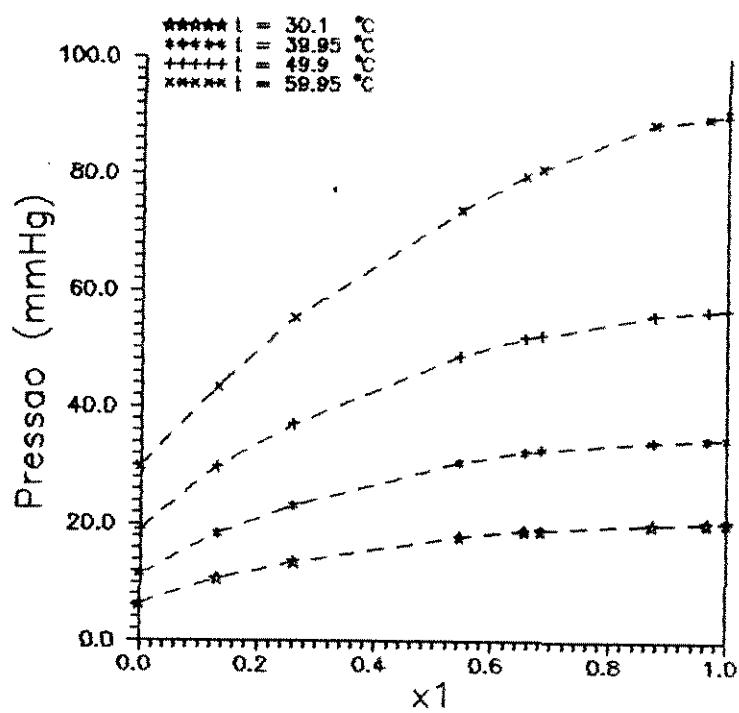


figura III.10 – SISTEMA: ACIDO ACETICO / AEMMPG
 pontos experimentais

TABELA III.5

PRESSÃO TOTAL
SISTEMA EMMPG (1) / AEMMPG (2)

| x_1 | P (mmHg) | | | |
|--------|----------|---------|--------|---------|
| | 30,1°C | 39,95°C | 49,9°C | 59,95°C |
| 0,0000 | 6,35 | 11,42 | 19,10 | 29,88 |
| 0,1544 | 9,35 | 15,61 | 30,19 | 54,61 |
| 0,2930 | 10,92 | 18,91 | 37,68 | 67,01 |
| 0,4602 | 12,40 | 22,33 | 44,36 | 76,10 |
| 0,6421 | 13,46 | 24,74 | 47,22 | 80,03 |
| 0,7209 | 13,78 | 25,84 | 47,62 | 80,92 |
| 0,8172 | 13,94 | 26,60 | 47,82 | 81,32 |
| 0,8629 | 14,03 | 26,62 | 47,60 | 81,20 |
| 1,0000 | 14,20 | 26,29 | 46,40 | 78,10 |

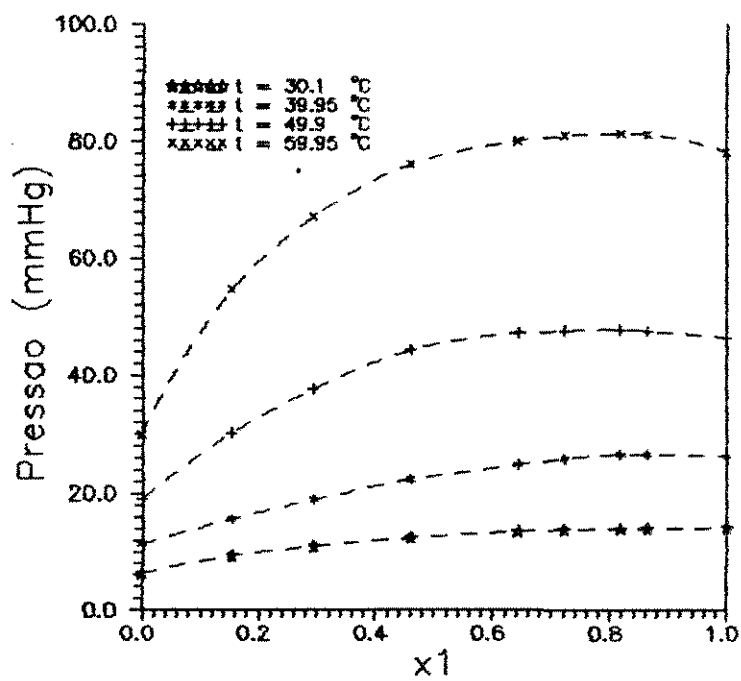


figura III.11 - SISTEMA: EMMPG / AEMMPG
pontos experimentais

TABELA III.6

PRESSÃO DE VAPOR

| T (°C) | P (mmHg) HAc | P (mmHg) EMMPO | P (mmHg) AEMMPO |
|--------|-----------------|-------------------|--------------------|
| 30,10 | 20,50 | 14,20 | 6,35 |
| 35,00 | 26,73 | 19,50 | 8,57 |
| 39,95 | 34,70 | 26,29 | 11,42 |
| 44,95 | 44,75 | 35,12 | 15,06 |
| 49,90 | 56,77 | 46,40 | 19,10 |
| 55,00 | 72,30 | 60,90 | 24,24 |
| 59,95 | 90,31 | 78,10 | 29,88 |
| 64,90 | 112,00 | 99,40 | 36,30 |

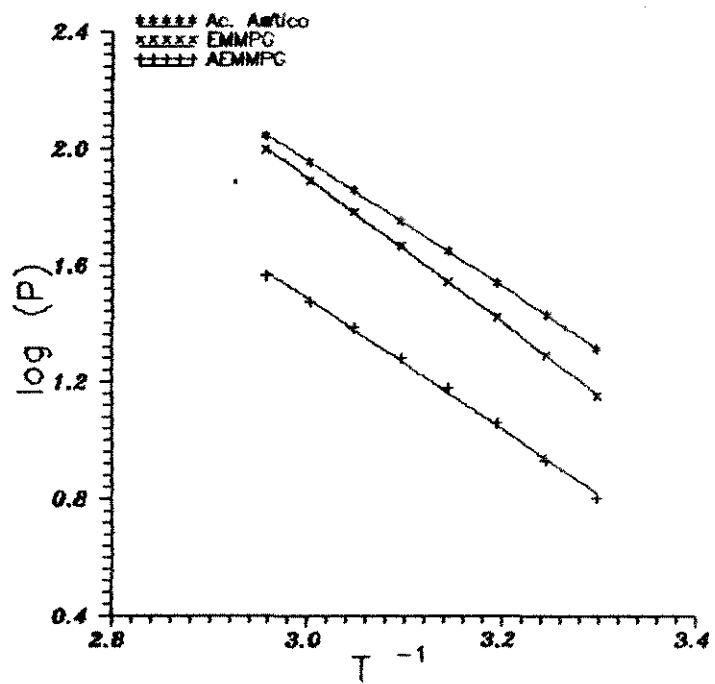


figura III.12 - PRESSAO DE VAPOR DOS COMPOSTOS PUROS

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os dados de pressão de vapor para cada um dos três componentes (Ácido Acético, EMMPG e AEMMPG) foram ajustados pela equação de Antoine empregando o programa ANTLOG10, existente no Laboratório de Propriedades Termodinâmicas, que faz uso do método dos mínimos quadrados não linear.

A equação de Antoine empregada é da forma:

$$\log (P) = A - \frac{B}{t + C} \quad (\text{IV.1})$$

onde: P - pressão expressa em mmHg;
t - temperatura expressa em °C;
A,B,C - constantes de Antoine.

A tabela IV.1 apresenta os valores de A, B e C e os desvios médio e máximo em temperatura (Δt e Δt_{\max}) e pressão (ΔP e ΔP_{\max}) para os três componentes.

TABELA IV.1
CONSTANTES DE ANTOINE

| | Ac.Acético | EMMPG | AEMMPG |
|-------------------|------------|----------|----------|
| A | 7,31797 | 6,832620 | 4,021684 |
| B | 1492,214 | 1131,213 | 363,1299 |
| C | 218,3299 | 169,0549 | 82,64291 |
| Δt | 0,02 | 0,02 | 0,06 |
| Δt_{\max} | 0,03 | 0,05 | 0,10 |
| ΔP | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| ΔP_{\max} | 0,09 | 0,11 | 0,07 |

A partir dos desvios médio e máximo, e da visualização gráfica dos dados experimentais (figura III.12), observa-se a boa correlação dos dados de pressão de vapor dos componentes puros pela equação de Antoine.

Para cálculo da composição da fase vapor das misturas binárias por qualquer dos métodos propostos neste trabalho, são necessários valores de outras propriedades físicas e termodinâmicas, tais como constantes críticas e fator acêntrico. Seus valores encontram-se listados no Apêndice H.

Como indica Nunhez (13), a escolha dos extremos de intervalo utilizados no ajuste dos dados de P vs x_1 pelo Método Spline Modificado é fundamental para se obter bons valores interpolados de pressão total, estes determinantes da boa qualidade dos valores de composição da fase vapor nos Métodos de Mixon e da Coexistência. Seguindo a orientação de Nunhez (13), os intervalos escolhidos sempre foram aqueles que redundavam

no menor valor da função objetivo, característica do ajuste, descartando-se as possibilidades de alisamento contrárias à realidade física, como por exemplo, existência de pontos de inflexão. Além disto, para curvas achatadas como as presentes neste trabalho, a escolha dos extremos de intervalo é crítica para a determinação da existência e da localização do ponto de azeotropia.

Por análise visual das figuras III.9, III.10 e III.11, nota-se que os sistemas Ácido Acético/EMMPG e EMMPG/AEMMPG poderão apresentar azeotropia de máximo na região concentrada no componente mais volátil. Uma judiciosa escolha dos intervalos permitiu se determinar o ponto de máximo das curvas pela mudança do sinal da derivada fornecida pelo Método Spline Modificado. Os resultados são mostrados na tabela IV.2 e os extremos de intervalo escolhidos são apresentados no Apêndice I. Cabe registrar a grande sensibilidade dos resultados aos pontos fixados como extremos de intervalo. Devido ao achatamento acentuado da curva, vários valores de x_1 são possíveis, adotando-se a concentração da fase líquida correspondente ao menor valor da função objetivo. Assim, considera-se necessária a confirmação experimental em ebuliômetro apropriado dos valores da tabela IV.2.

Considerando fase vapor ideal, a pressões baixas, a pressão de vapor de uma mistura azeotrópica varia com a temperatura conforme a equação abaixo (Apêndice J):

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H_m^{v \text{ a p}}}{R}$$

onde: $\Delta H_m^{v \text{ a p}}$ = entalpia de vaporização da mistura no ponto de azeotropia.

Assim, o gráfico de $\ln P$ vs. $1/T$ deve ser linear, o que se verifica com os dados da tabela IV.2, conforme mostra a

figura IV.1. Este resultado pode ser considerado como indicativo da boa qualidade dos valores de azeotropia calculados.

TABELA IV.2
PONTOS DE AZEOTROPIA POR AJUSTE SPLINE MODIFICADO

| SISTEMA | | TEMPERATURA (°C) | | | |
|-----------------------|-------|------------------|--------|--------|--------|
| | | 30,10 | 39,95 | 49,90 | 59,95 |
| Ac. Acético/ EMMPG | x_1 | 0,9811 | 0,9218 | 0,8638 | 0,8236 |
| | P | 20,50 | 34,73 | 57,18 | 90,62 |
| EMMPG/ AEMMPG | x_1 | ----- | 0,9080 | 0,8438 | 0,8381 |
| | P | ----- | 26,80 | 47,68 | 81,27 |

Observa-se que não foi determinada azeotropia no sistema EMMPG/AEMMPG a 30,10 °C pelo Método Spline Modificado.

Extrapolando-se a reta correspondente da figura IV.1 para a temperatura de 30,1 °C para o sistema EMMPG/AEMMPG, obtém-se um valor de pressão de 14,49 mmHg, acima de todos os valores experimentais obtidos para esse sistema, nesta condição de temperatura. Não é possível, porém, calcular-se o valor correspondente de x_1 . A observação dos pontos experimentais (tabela III.5) não é conclusiva sobre a existência de azeótropo neste valor de pressão, sugerindo a necessidade de obtenção de mais pontos na faixa de composição de 0,8629 a 1,0000 para se confirmar a presença de máximo na curva.

Os resultados calculados pelos métodos de *Mixon et al.*, *Coexistência e Barker*, são dados nos Apêndices K, L e M, respectivamente. Além da concentração da fase vapor, o Método de *Mixon et al.* fornece também dados de G^E/RT , γ_1 e γ_2 . No A-

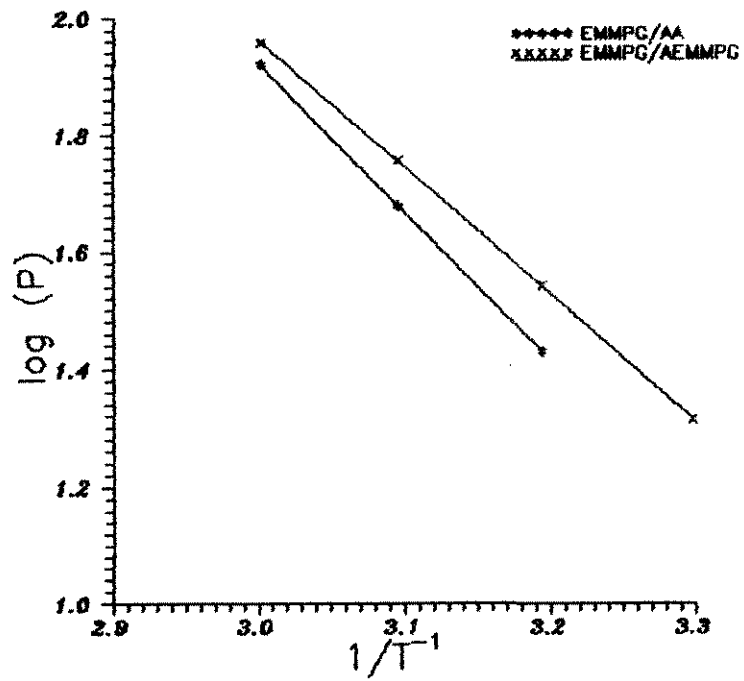


figura IV.1 – PRESSAO DE VAPOR DOS PONTOS DE AZEOTROPIA

pêndice L, referente ao Método de Integração da Equação da Coexistência, são dados apenas os valores de y_1 resultantes da integração. O Apêndice M apresenta os parâmetros e os desvios médios quadráticos nas variáveis experimentais obtidos pelo Método de Barker para os quatro modelos de G^E utilizados neste trabalho. Observando-se os resultados, nota-se que no sistema EMMPG/AEMMPG, às temperaturas de 39,95 e 49,9 °C, não foi possível o ajuste de parâmetros para nenhum dos modelos empregados, apesar de aparentemente as isotermas $P-x_1$ não seguirem tendências diferentes das outras isotermas deste sistema, como se vê na figura III.11. Além disto, vê-se sistemas onde o único ajuste que pode ser considerado satisfatório é UNIQUAC, fazendo com que este seja considerado a melhor escolha de modelo para estes sistemas, nestas condições.

Para visualizar as curvas isotérmicas $P-x_1-y_1$, os resultados de *Mixon et al.* e Coexistência são equivalentes, e por isso apresentam-se graficados somente os resultados de *Mixon*, nas figuras IV.2 a IV.4. As linhas tracejadas ligam os pontos de azeotropia encontrados matematicamente.

Uma análise comparativa do desempenho dos três métodos, pode ser generalizada por meio das tabelas IV.3 a IV.5, onde são apresentados os valores de x_1 e P experimentais; os valores de P "alisados" pelo Método Spline Modificado; y_1 calculados pelos métodos de *Mixon et al.* e Coexistência, e os resultados de ponto de bolha utilizando os parâmetros obtidos para o modelo UNIQUAC. Os valores de azeotropia calculados pelo método Spline modificado são apresentados em negrito nas colunas x_1 e $P(int)$. Os demais dados de y_1 e P em negrito são obtidos para esses valores de azeotropia.

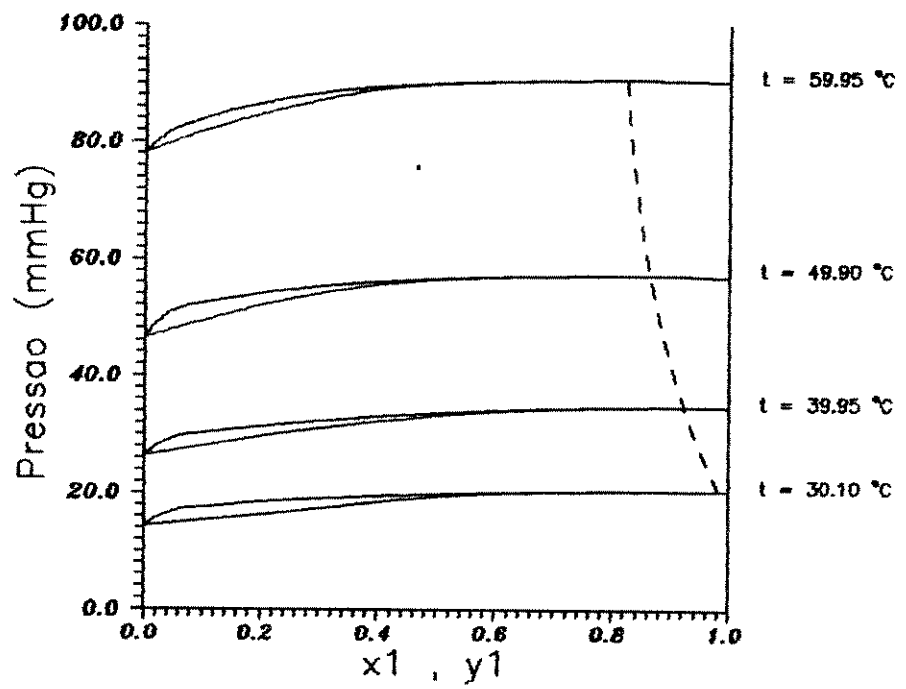


figura IV.2 – Sistema Ac. Acetico / EMMPG resultados por Mixon et al.

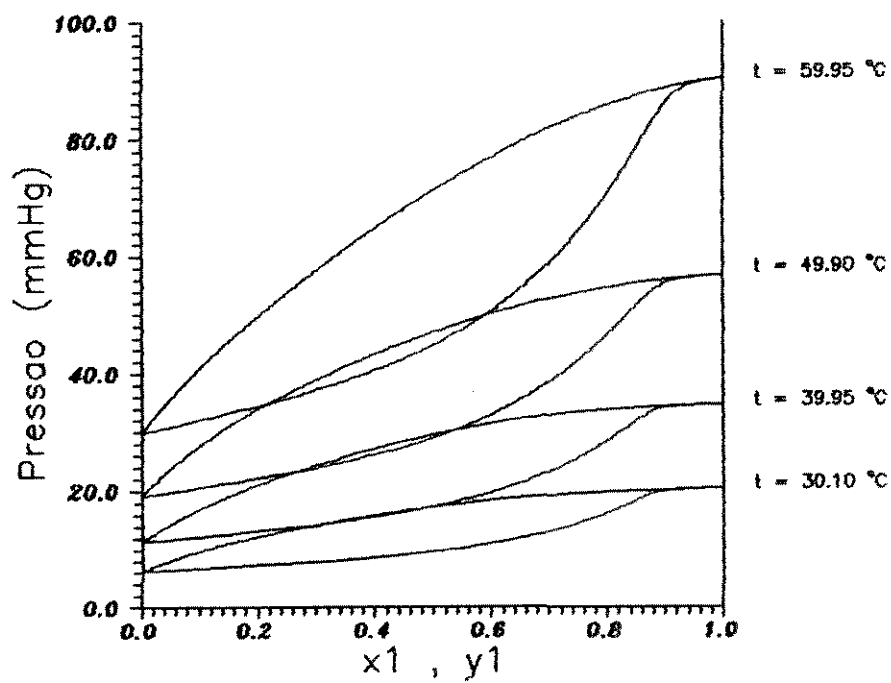


figura IV.3 – Sistema Ac. Acetico / AEMMPG resultados por Mixon et al.

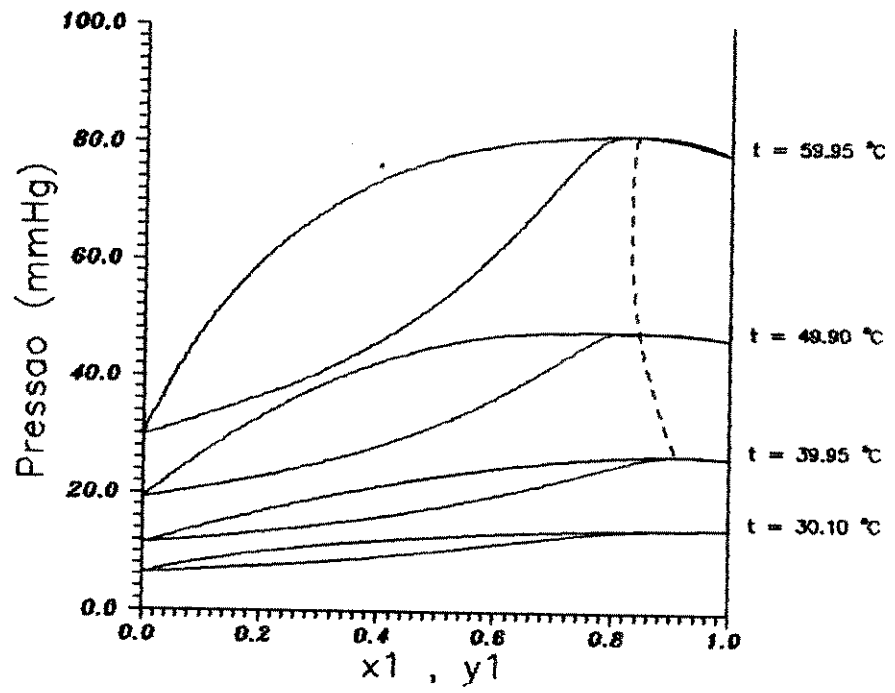


figura IV.4 – Sistema EMMPG /AEMMPG resultados por Mixon et al.

TABELA IV.3
COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS - SIST. ACIDO ACÉTICO / EMMPG

| Temp. | x ₁ exp. | P (mmHg) | | y ₁ coex. | y ₁ Mixon | y ₁ Bark. | P(mmHg) Bark. |
|--------|---------------------|----------|--------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------|
| | | exp. | int. | | | | |
| 30,10 | 0,0000 | 14,20 | 14,20 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 14,21 |
| | 0,0145 | 15,56 | 15,31 | 0,0746 | 0,0746 | 0,0625 | 14,75 |
| | 0,0854 | 17,25 | 17,37 | 0,3003 | 0,3003 | 0,3189 | 17,41 |
| | 0,3104 | 19,18 | 19,12 | 0,4667 | 0,4667 | 0,4680 | 19,35 |
| | 0,6097 | 20,09 | 20,12 | 0,6395 | 0,6395 | 0,6310 | 20,15 |
| | 0,7019 | 20,30 | 20,20 | 0,7170 | 0,7170 | 0,7080 | 20,25 |
| | 0,8132 | 20,40 | 20,42 | 0,8188 | 0,8188 | 0,8144 | 20,29 |
| | 0,8975 | 20,50 | 20,48 | 0,8990 | 0,8990 | 0,8997 | 20,32 |
| | 0,9617 | 20,52 | 20,50 | 0,9619 | 0,9619 | 0,9636 | 20,40 |
| | 0,9811 | | 20,50 | 0,9811 | 0,9811 | 0,9822 | 20,44 |
| 1,0000 | 20,50 | 20,50 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 20,48 | |
| 39,95 | 0,0000 | 26,29 | 26,29 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 26,32 |
| | 0,0145 | 28,15 | 27,99 | 0,0535 | 0,0535 | 0,0390 | 26,83 |
| | 0,0854 | 29,75 | 30,01 | 0,2232 | 0,2232 | 0,2343 | 29,76 |
| | 0,3104 | 32,53 | 32,41 | 0,4147 | 0,4147 | 0,4302 | 33,03 |
| | 0,6097 | 34,13 | 34,19 | 0,6405 | 0,6405 | 0,6225 | 34,26 |
| | 0,8132 | 34,65 | 34,67 | 0,8174 | 0,8174 | 0,8135 | 34,35 |
| | 0,8975 | 34,78 | 34,73 | 0,8980 | 0,8980 | 0,8999 | 34,40 |
| | 0,9218 | | 34,73 | 0,9218 | 0,9218 | 0,9244 | 34,44 |
| | 0,9617 | 34,72 | 34,72 | 0,9615 | 0,9615 | 0,9638 | 34,55 |
| | 1,0000 | 34,70 | 34,70 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 34,71 |
| 49,90 | 0,0000 | 46,40 | 46,40 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 46,36 |
| | 0,0145 | 47,92 | 48,25 | 0,0475 | 0,0475 | 0,0368 | 47,22 |
| | 0,0854 | 52,15 | 52,05 | 0,2011 | 0,2011 | 0,2126 | 51,63 |
| | 0,3104 | 55,27 | 55,32 | 0,3839 | 0,3839 | 0,3982 | 56,22 |
| | 0,6097 | 56,96 | 56,94 | 0,6197 | 0,6197 | 0,6033 | 57,30 |
| | 0,8132 | 57,15 | 57,16 | 0,8142 | 0,8142 | 0,8070 | 56,67 |
| | 0,8638 | | 57,18 | 0,8638 | 0,8638 | 0,8615 | 56,54 |
| | 0,8975 | 57,14 | 57,16 | 0,8962 | 0,8962 | 0,8974 | 56,51 |
| | 0,9617 | 57,02 | 56,99 | 0,9602 | 0,9602 | 0,9633 | 56,64 |
| | 1,0000 | 56,77 | 56,77 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 56,85 |
| 59,95 | 0,0000 | 78,10 | 78,10 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 78,15 |
| | 0,0145 | 79,53 | 79,58 | 0,0313 | 0,0313 | 0,0350 | 79,50 |
| | 0,0854 | 83,44 | 83,42 | 0,1529 | 0,1529 | 0,2026 | 86,39 |
| | 0,3104 | 88,49 | 88,50 | 0,3687 | 0,3687 | 0,3904 | 93,82 |
| | 0,6097 | 90,33 | 90,35 | 0,6161 | 0,6161 | 0,5903 | 94,89 |
| | 0,8132 | 90,55 | 90,52 | 0,7045 | 0,7045 | 0,7945 | 92,43 |
| | 0,8236 | | 90,62 | 0,8236 | 0,8236 | 0,8061 | 92,27 |
| | 0,8975 | 90,55 | 90,58 | 0,8966 | 0,8966 | 0,8890 | 91,22 |
| | 0,9617 | 90,47 | 90,45 | 0,9610 | 0,9610 | 0,9597 | 90,53 |
| | 1,0000 | 90,31 | 90,31 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 90,30 |

TABELA IV.4
 COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS - SIST. ACIDO ACETICO / AEMMPG

| Temp. | x ₁ exp. | P (mmHg) | | y ₁ coex. | y ₁ Mixon | y ₁ Barker | P(mmHg) Barker |
|-------|------------------------|----------|-------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------|
| | | exp. | int. | | | | |
| 30,10 | 0,0000 | 6,35 | 6,35 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 6,32 |
| | 0,1310 | 10,65 | 10,65 | 0,5663 | 0,5663 | 0,5611 | 10,11 |
| | 0,2609 | 13,48 | 13,47 | 0,7144 | 0,7144 | 0,7466 | 14,02 |
| | 0,5431 | 17,77 | 17,78 | 0,8376 | 0,8376 | 0,8416 | 17,93 |
| | 0,6545 | 18,87 | 18,87 | 0,8629 | 0,8629 | 0,8581 | 18,63 |
| | 0,6825 | 19,09 | 19,08 | 0,8681 | 0,8681 | 0,8626 | 18,79 |
| | 0,8732 | 20,04 | 20,03 | 0,9072 | 0,9072 | 0,9126 | 20,01 |
| | 0,9654 | 20,34 | 20,36 | 0,9695 | 0,9695 | 0,9680 | 20,47 |
| | 1,0000 | 20,50 | 20,50 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 20,48 |
| 39,95 | 0,0000 | 11,42 | 11,42 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 11,47 |
| | 0,1310 | 18,30 | 18,28 | 0,5380 | 0,5380 | 0,5295 | 17,53 |
| | 0,2609 | 23,10 | 23,14 | 0,6977 | 0,6977 | 0,7250 | 23,91 |
| | 0,5431 | 30,52 | 30,46 | 0,8293 | 0,8293 | 0,8317 | 30,69 |
| | 0,6545 | 32,26 | 32,28 | 0,8562 | 0,8562 | 0,8504 | 31,92 |
| | 0,6825 | 32,64 | 32,65 | 0,8619 | 0,8619 | 0,8554 | 32,20 |
| | 0,8732 | 34,16 | 34,24 | 0,9033 | 0,9033 | 0,9087 | 34,17 |
| | 0,9654 | 34,60 | 34,61 | 0,9677 | 0,9677 | 0,9663 | 34,79 |
| | 1,0000 | 34,70 | 34,70 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 34,71 |
| 49,90 | 0,0000 | 19,10 | 19,10 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 19,14 |
| | 0,1310 | 29,80 | 29,76 | 0,5164 | 0,5164 | 0,5107 | 28,66 |
| | 0,2609 | 37,03 | 37,10 | 0,6774 | 0,6774 | 0,7084 | 38,31 |
| | 0,5431 | 48,63 | 48,51 | 0,8190 | 0,8190 | 0,8216 | 48,91 |
| | 0,6545 | 51,70 | 51,64 | 0,8506 | 0,8506 | 0,8445 | 51,13 |
| | 0,6825 | 52,12 | 52,31 | 0,8576 | 0,8576 | 0,8506 | 51,65 |
| | 0,8732 | 55,74 | 55,65 | 0,9086 | 0,9086 | 0,9116 | 55,29 |
| | 0,9654 | 56,47 | 56,54 | 0,9690 | 0,9690 | 0,9690 | 56,68 |
| | 1,0000 | 56,77 | 56,77 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 56,85 |
| 59,95 | 0,0000 | 29,88 | 29,88 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 29,86 |
| | 0,1310 | 43,31 | 43,64 | 0,4712 | 0,4712 | 0,4663 | 42,21 |
| | 0,2609 | 55,15 | 54,87 | 0,6523 | 0,6523 | 0,6831 | 56,16 |
| | 0,5431 | 73,52 | 73,75 | 0,8211 | 0,8211 | 0,8254 | 74,77 |
| | 0,6545 | 79,50 | 79,66 | 0,8584 | 0,8584 | 0,8527 | 79,05 |
| | 0,6825 | 80,84 | 80,97 | 0,8665 | 0,8665 | 0,8594 | 80,03 |
| | 0,8732 | 88,47 | 88,08 | 0,9196 | 0,9196 | 0,9193 | 86,67 |
| | 0,9654 | 89,50 | 89,83 | 0,9708 | 0,9708 | 0,9719 | 89,59 |
| | 1,0000 | 90,31 | 90,31 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 90,30 |

TABELA IV.5
COMPARAÇÃO ENTRE OS METODOS - SIST. EMMPG / AEMMPG

| Temp. | x ₁ exp. | P (mmHg) | | y ₁ coex. | y ₁ Mixon | y ₁ Barker | P(mmHg) Barker |
|--------|---------------------|----------|--------|----------------------|----------------------|-----------------------|----------------|
| | | exp. | int. | | | | |
| 30,10 | 0,0000 | 6,35 | 6,35 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 6,32 |
| | 0,1544 | 9,35 | 9,32 | 0,4115 | 0,4115 | 0,4147 | 9,28 |
| | 0,2930 | 10,92 | 10,97 | 0,5614 | 0,5614 | 0,5691 | 11,02 |
| | 0,4602 | 12,40 | 12,40 | 0,6765 | 0,6765 | 0,6780 | 12,40 |
| | 0,6421 | 13,46 | 13,43 | 0,7660 | 0,7660 | 0,7663 | 13,38 |
| | 0,7209 | 13,78 | 13,73 | 0,8037 | 0,8037 | 0,8043 | 13,70 |
| | 0,8172 | 13,94 | 13,99 | 0,8521 | 0,8521 | 0,8562 | 14,00 |
| | 0,8629 | 14,03 | 14,07 | 0,8814 | 0,8814 | 0,8848 | 14,11 |
| 1,0000 | 14,20 | 14,20 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 14,20 | |
| 39,95 | 0,0000 | 11,42 | 11,42 | 0,0000 | 0,0000 | | |
| | 0,1544 | 15,61 | 15,61 | 0,3776 | 0,3776 | | |
| | 0,2930 | 18,91 | 18,93 | 0,5644 | 0,5644 | | |
| | 0,4602 | 22,33 | 22,25 | 0,7041 | 0,7041 | | |
| | 0,6421 | 24,74 | 24,92 | 0,8037 | 0,8037 | | |
| | 0,7209 | 25,84 | 25,75 | 0,8378 | 0,8378 | | |
| | 0,8172 | 26,60 | 26,49 | 0,8765 | 0,8765 | | |
| | 0,8629 | 26,62 | 26,71 | 0,8937 | 0,8937 | | |
| 0,9080 | | 26,80 | 0,9080 | 0,9080 | | | |
| 1,0000 | 26,29 | 26,29 | 1,0000 | 1,0000 | | | |
| 49,90 | 0,0000 | 19,10 | 19,10 | 0,0000 | 0,0000 | | |
| | 0,1544 | 30,19 | 30,10 | 0,4571 | 0,4571 | | |
| | 0,2930 | 37,68 | 37,87 | 0,6280 | 0,6280 | | |
| | 0,4602 | 44,36 | 44,16 | 0,7331 | 0,7331 | | |
| | 0,6421 | 47,22 | 47,34 | 0,7887 | 0,7887 | | |
| | 0,7209 | 47,62 | 47,66 | 0,7968 | 0,7968 | | |
| | 0,8172 | 47,82 | 47,68 | 0,8233 | 0,8233 | | |
| | 0,8438 | | 47,68 | 0,8438 | 0,8438 | | |
| 0,8629 | 47,60 | 47,67 | 0,8585 | 0,8585 | | | |
| 1,0000 | 46,40 | 46,40 | 1,0000 | 1,0000 | | | |
| 59,95 | 0,0000 | 29,88 | 29,88 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 29,87 |
| | 0,1544 | 45,91 | 46,06 | 0,4485 | 0,4485 | 0,5259 | 54,56 |
| | 0,2930 | 59,81 | 59,60 | 0,6389 | 0,6389 | 0,6584 | 67,33 |
| | 0,4602 | 72,90 | 73,01 | 0,7637 | 0,7637 | 0,7321 | 75,54 |
| | 0,6421 | 81,83 | 81,83 | 0,8335 | 0,8335 | 0,7802 | 79,78 |
| | 0,7209 | 83,19 | 83,19 | 0,8011 | 0,8011 | 0,8008 | 80,87 |
| | 0,7474 | | 83,28 | 0,7474 | 0,7474 | 0,8087 | 81,12 |
| | 0,8172 | 82,72 | 82,73 | 0,8192 | 0,8192 | 0,8342 | 81,68 |
| 0,8629 | 81,88 | 81,88 | 0,8280 | 0,8280 | 0,8570 | 81,74 | |
| 1,0000 | 78,10 | 78,10 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 78,18 | |

Pela observação destas tabelas, vê-se que os resultados obtidos pela Integração da Equação Isotérmica da Coexistência e pelo método de *Mixon et al.* são idênticos, diferindo apreciavelmente dos valores obtidos pelo Método de Barker.

A razão destas diferenças é evidente quando se recorre dos fundamentos de cada método. O Método de Barker é essencialmente um ajuste de parâmetros de um modelo escolhido para a fase líquida. Logo, diferenças na pressão deverão ser encontradas, caso o modelo não seja realista para o sistema em questão. Como os Métodos de *Mixon et al.* e Coexistência trabalham com valores "alisados" de pressão, a diferença ($P(\text{exp}) - P(\text{int})$) é necessariamente menor que aquela dada pelo Método de Barker.

Devido aos grandes desvios em P observados, concluiu-se pela não recomendação deste método para o tratamento destes dados experimentais. A escolha entre os Métodos de *Mixon et al.* e Coexistência só pode ser realizada em termos de diferenças no tempo de computação, uma vez que os valores calculados da concentração da fase vapor são praticamente coincidentes, como pode se ver das tabelas IV.3 a IV.5. Nestes casos, o Método de *Mixon et al.* apresentou o menor tempo de computação e, portanto, seus resultados são aqueles considerados neste trabalho.

As curvas de pressão de vapor dos sistemas binários apresentam formas pouco comuns, acentuadamente achatadas, cuja ocorrência pode ser explicada como segue:

Tanto no ácido como no éter puros, há formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas, o que não ocorre no caso do acetato. Assim, nas combinações ácido/acetato e éter/acetato, deve ocorrer quebra acentuada de ligações quando a concentração do mais volátil aumenta na fase líquida, resultando em desvios positivos da lei de Raoult ($\gamma_i > 1$). A ocorrência

de azeótropo nestes dois casos é possibilitada pela existência de ligações de hidrogênio entre as moléculas do éter ou do ácido e destes com o acetato. Observando-se as figuras IV.3 e IV.4, nota-se a ocorrência de azeótropo na mistura éter/acetato e tendência à formação de azeótropo na mistura ácido/acetato, justamente na região concentrada em ácido ou éter.

No sistema ácido/éter, existe possibilidade de formação e quebra de ligações de hidrogênio simultaneamente. Portanto, espera-se que a ocorrência de azeótropo tenha lugar na região concentrada em ácido, onde as ligações são mais fortes, o que realmente acontece. Observa-se também na figura IV.2, a quase total coincidência das curvas $P-x'_s$ e $P-y'_s$, o que evidencia a presença de fortes ligações.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

V.1 - Conclusões

O isoteniscópio usado por Gomes (20), modificado pela simples introdução de uma torneira de alto vácuo na célula de equilíbrio, mostrou-se adequado para a medida de pressão de vapor de compostos puros e de pressão total de soluções em ELV, na faixa de 6 a 440 mmHg. Esta modificação e a desgaseificação prévia de grandes quantidades de uma mesma substância tornaram possível a obtenção de uma curva completa em três dias, em média. Além disso, a instalação completa, incluindo a parte de desgaseificação, é de fácil operação:

Entre os sistemas estudados, um apresentou azeotropia em todas as temperaturas (Ácido Acético/EMMPG), outro só não apresentou a temperatura de 30,10 °C (EMMPG/AEMMPG) e o terceiro não apresentou azeotropia. Dos três procedimentos empregados para calcular a concentração da fase vapor, Barker diferiu dos outros dois, e por apresentar valores de pressão discrepantes dos pontos experimentais, foi considerado inadequado para o tratamento destes dados. Tal conclusão não invalida, evidentemente, o emprego do Método de Barker a outros sistemas mais bem comportados.

Os três procedimentos empregados têm suas vantagens e desvantagens. O método de Nixon & *et al.* e a Integração da Equação da Coexistência recorrem a um alisamento da curva P vs x_1 que é crítico para a obtenção dos valores finais da concentração da fase vapor. Nem sempre o melhor ajuste matemático

(menor valor da função objetivo), fornecerá a curva de pressão total correta. É necessário que a forma da curva seja fisicamente possível, e o tempo de procura do melhor conjunto de extremos de intervalos aumenta com o número de pontos experimentais. Em termos de tempo de computação, o método de Nixon mostra-se muito mais conveniente do que a Equação da Coexistência, pois o mesmo sempre converge de forma rápida, e não há necessidade da informação do ponto exato de azeotropia, apesar do ajuste spline fornecê-lo. No entanto é imprescindível a presença dos pontos de pressão de vapor dos componentes puros em qualquer caso. Já a Integração da Equação da Coexistência converge de forma muito lenta, mesmo tendo sido otimizada pela utilização do método de Runge-Kutta-Fehlberg, e o azeótropo, quando existente, é ponto chave para a integração da curva completa. No caso de azeótropo de mínimo, pode-se prescindir dos dados de componentes puros.

O ajuste de parâmetros recorre a um modelo para o coeficiente de atividade da fase líquida, e não pode ser quantificado até que ponto um mau ajuste é fruto de dados não confiáveis ou inadequação do modelo empregado. Porém é o único procedimento aplicável a qualquer tipo de conjunto de dados, sendo por isso amplamente utilizado em aplicações industriais.

Devido à forma das curvas experimentais aqui empregadas, para este trabalho o procedimento mais simples e rápido foi o de Nixon *et al.* No entanto, baseando-se em outros trabalhos, pode-se afirmar que com curvas mais simples não seriam encontradas maiores dificuldades no Método de Barker.

V.2 - Sugestões

As seguintes sugestões quanto a parte experimental para trabalhos futuros são feitas:

1. Acoplamento ao equipamento de desgaseificação de um manômetro capilar ou um transdutor de pressão para conhecimento de vazamentos no sistema.

2. Utilização de uma célula graduada no isoteniscópio, para facilidade de transferência e melhor distribuição das composições experimentais.

3. Substituição da bomba de agitação do banho termostático por uma que seja resistente a temperaturas mais altas e a outros fluídos de circulação, uma vez que esta tem como limite superior 70 °C e só pode ser utilizada para água.

4. Substituição das torneiras de alto vácuo das células por válvulas do tipo 'Young', pois as mesmas possibilitam uma verificação prévia da desgaseificação.

5. Uso de transdutor de pressão de alta precisão para substituição do catetômetro na medida de pressão.

6. Deteminação experimental dos pontos de azeotropia em ebuliômetros adequados.

APÊNDICE A

SENTIDO DE INTEGRAÇÃO DA EQUAÇÃO ISOTÉRMICA DA COEXISTÊNCIA

Amarante (3) discute o sentido da integração da equação isotérmica da coexistência, através de um estudo da estabilidade nos pontos singulares ($x_1=0$; $x_1=1$; $x_1^{az}=y_1^{az}$). A tabela A.1 resume os resultados da análise, com as recordações pertinentes a este trabalho.

Para se realizar a integração com segurança, é necessário identificar o tipo de sistema estudado no que diz respeito às singularidades, estabelecendo a seguir a direção de integração e a derivada no ponto inicial (3). Em qualquer sistema isotérmico, resulta que a integração deve ser realizada no sentido das pressões crescentes. A tabela A.1 apresenta um resumo do procedimento de integração da equação isotérmica da coexistência.

Tabela A.1 - Procedimento de integração da equação isotérmica da coexistência.

| Tipo de Sistema | Singularidade | Direção de Integração | Derivada no Ponto Inicial |
|-----------------------------|-------------------------------|------------------------|---------------------------|
| Não azeotrópico | (0,0) - instável | afasta deste ponto | $(dy_1/dP)_0$ |
| | (1,1) - estável | na direção deste ponto | desnecessária |
| Azeótropo de mínima pressão | (0,0) - estável | na direção deste ponto | desnecessária |
| | (x_{az}, y_{az}) - instável | afasta deste ponto | $(dy_1/dP)_{az}$ |
| | (1,1) - estável | na direção deste ponto | desnecessária |
| Azeótropo de máxima pressão | (0,0) - instável | na direção deste ponto | $(dy_1/dP)_0$ |
| | (x_{az}, y_{az}) - estável | afasta deste ponto | desnecessária |
| | (1,1) - instável | na direção deste ponto | $(dy_1/dP)_1$ |

APENDICE B

EQUAÇÃO BINÁRIA DO MÉTODO DE MIXON *et al.*

A Pressão total de um sistema binário é dada por (2):

$$P = x_1 P_1^o \frac{\phi_1^{x_2}}{\phi_1} \exp \left[G + x_2 \frac{\partial G}{\partial x_1} \right] + x_2 P_2^o \frac{\phi_1^{x_1}}{\phi_1} \exp \left[G - x_1 \frac{\partial G}{\partial x_1} \right] \quad (B.1)$$

A equação (B.1) pode ser representada por diferenças finitas da seguinte forma: a variável independente x_1 é considerada como coordenada ortogonal e pode ser discretizada em extremos de intervalo Δ , na forma:

$$x_1 = \alpha \Delta \quad \text{para valores inteiros de } \alpha \quad (B.2)$$

Com esta representação, a pressão total e a energia livre de Gibbs excedente têm valores para todos os extremos de intervalos e podem ser consideradas como vetores, designados por $P(\alpha)$ e $G(\alpha)$. Se, além disso, define-se \bar{e}^k como vetor elementar (1 na k -ésima posição e 0 nas outras),

$$\bar{e}^k = (0, 0, \dots, 1, 0, \dots) \quad (B.3)$$

então as derivadas parciais podem ser representadas por diferenças finitas como:

$$\frac{\partial G}{\partial x_1} = \frac{G(\alpha+1) - G(\alpha-1)}{2\Delta} \quad (\text{B.4})$$

- Δ é o intervalo para diferenças finitas.

- $G = G^E / (R.T)$

A representação da equação (B.1) por diferenças finitas torna-se:

$$P = x_1 P_1^o \frac{\phi_1^{\alpha+1}}{\phi_1} \exp \left[G + x_2 \frac{G(\alpha+1) - G(\alpha-1)}{2\Delta} \right] + x_2 P_2^o \frac{\phi_1^{\alpha+1}}{\phi_1} \exp \left[G - x_1 \frac{G(\alpha+1) - G(\alpha-1)}{2\Delta} \right] \quad (\text{B.5})$$

A equação (B.5) mostra uma dependência explícita da pressão, P , no extremo de intervalo α , com os extremos de intervalo vizinhos. O problema computacional é encontrar os valores da energia livre de Gibbs excedente em todos os pontos que reproduzam as pressões experimentais observadas de acordo com a equação (B.5).

O procedimento computacional para esta resolução é uma combinação do método de Newton com a técnica de relaxação em bloco. O resultado final é a equação (B.6) repetida para todos os extremos de intervalo, formando um sistema matricial que é resolvido de forma análoga à referência (2).

$$- \frac{P_1^{(n)} - P_1^{id}}{2\Delta} g(\alpha-1) + P^{(n)}(\alpha)g(\alpha) +$$

$$\frac{P_1^{(n)} - P_1^{id}}{2 \Delta} g(\alpha+1) = P(\alpha) - P^{(n)}(\alpha) \quad (B.6)$$

sendo:

$$P_i = \frac{\gamma_i x_i P_i^{sat} \phi_i^{sat}}{\phi_i} \left. \vphantom{P_i} \right\} \begin{array}{l} \text{a cada iteração } n, \\ \text{para todos os extremos de intervalo} \\ x_j = \alpha \Delta \quad (\alpha \text{ é inteiro}) \end{array}$$

$$P = P_1 + P_2$$

onde

$$\gamma_i = \exp \left[G + x_i \frac{\partial G}{\partial x_j} \right] \quad \begin{array}{l} i= 1,2 \\ j= 1,2 \end{array}$$

APÊNDICE C

MÉTODO DA MAXIMAVEROSSIMILHANÇA

No método da maximaverossimilhança, pressupõe-se que todas as variáveis medidas estão sujeitas a erros randômicos. Efetuando-se várias vezes estas medidas, o seu valor médio deve aproximar-se do valor real. Usualmente, a distribuição de uma variável medida em relação ao seu valor real é aproximada pela distribuição normal, caracterizada por uma variância associada. Se os métodos de medição estão relacionados, então há também covariância associada entre as variáveis medidas. Estas (variâncias e covariâncias) devem ser conhecidas ou estimadas. As variâncias podem ser estimadas pela obtenção de dados em um único equipamento experimental, enquanto as covariâncias são quase sempre negligenciáveis.

Para cada experimento, o valor real das variâncias medidas estão sujeitos a pelo menos uma restrição. Como o número de pontos experimentais excede o número de parâmetros a serem estimados, não há satisfação exata das condições de restrição, e deve-se proceder a otimização de parâmetros e valores reais correspondentes às variáveis medidas por intermédio de um critério estatístico apropriado.

Se este critério for baseado no método da maximaverossimilhança, ele levará aos parâmetros que melhor aproximam o conjunto de dados como um todo. A função de verossimilhança é definida como o conjunto de probabilidades dos valores observados das variáveis para qualquer série de valores reais, parâmetros de um modelo e variâncias dos erros. A melhor estimativa dos parâmetros deste modelo e dos valores

reais é aquela que maximiza esta função de verossimilhança assumindo distribuição normal para erros experimentais.

Para medidas de ELV binário utilizando-se o método da pressão total, os parâmetros procurados são aqueles que minimizam a função objetivo:

$$S = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{(P_i^O - P_i^{\text{exp}})^2}{\sigma^2_{P_i}} + \frac{(T_i^O - T_i^{\text{exp}})^2}{\sigma^2_{T_i}} + \frac{(x_{1i}^O - x_{1i}^{\text{exp}})^2}{\sigma^2_{x_{1i}}} \right\} \quad (\text{C.1})$$

sujeita a condição de equilíbrio de fases (igualdade de fugacidades para cada componente).

O importante aqui é que todos os dados experimentais são utilizados. O valor real de cada variável medida é também encontrado durante a estimativa de parâmetros.

Neste trabalho foi utilizado o programa encontrado na referência (9), conforme citado no Capítulo II.

APÊNDICE D
MODELOS EMPREGADOS NO MÉTODO DE BARKER

TABELA D.1
EXPRESSÕES PARA $\ln \gamma_i$ (23,17)

| MODELO (PARAM. AJUST.) | $\ln \gamma_1 =$ $\ln \gamma_2 =$ |
|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| UNIQUAC A_{ij} | (1) $= \ln \gamma_1^C + \ln \gamma_1^R$ $= \ln \gamma_2^C + \ln \gamma_2^R$ |
| WILSON A_{ij} | (2) $= -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right]$ $= -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right]$ |
| NRTL A_{ij} | (3) $= x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right]$ $= x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]$ |
| REDLICH- KISTER A, B, C | $= x_2^2 \left[A - B(1 - 4x_1) + C(1 - 8x_1 + 12x_1^2) + \dots \right]$ $= x_1^2 \left[A + B(1 - 4x_2) + C(1 - 8x_2 + 12x_2^2) + \dots \right]$ |

(d)

$$\ln \gamma_1^C = \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\vartheta_1}{\varphi_1} + \varphi_2 \left[l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right]$$

$$\ln \gamma_1^R = -q_1' \ln (\vartheta_1' + \vartheta_2' \tau_{21}) + \vartheta_2' q_1' \left[\frac{\tau_{21}}{\vartheta_1' + \vartheta_2' \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\vartheta_1' \tau_{12} + \vartheta_2'} \right]$$

$$\ln \gamma_2^C = \ln \frac{\varphi_2}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\vartheta_2}{\varphi_2} + \varphi_1 \left[l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right]$$

$$\ln \gamma_2^R = -q_2' \ln (\vartheta_2' + \vartheta_1' \tau_{12}) + \vartheta_1' q_2' \left[\frac{\tau_{12}}{\vartheta_2' + \vartheta_1' \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\vartheta_2' \tau_{21} + \vartheta_1'} \right]$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

$$\vartheta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}$$

$$\vartheta_i' = \frac{q_i' x_i}{\sum_j q_j' x_j}$$

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$$

$$\tau_{ij} = \exp \left[- \left(\frac{A_{ij}}{T} \right) \right]$$

e:

r_i - parâmetro estrutural de volume do componente i

q_i - parâmetro estrutural de área do componente i

q_i' - parâmetro estrutural de área modificado do componente i

u_{ij} - parâmetro de interação entre i e j $u_{ij} = u_{ji}$

z - número de coordenação (usualmente, $z=10$)

γ_i^C - contribuição combinatorial do coef. de atividade

γ_i^R - contribuição residual do coef. de atividade

(2)

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp \left[- \frac{A_{ij}}{R T} \right] \quad \lambda_{ij} = \lambda_{ji}$$

V_i = Volume molar do componente i puro

(3)

$$G_{ij} = \exp \left[- \alpha_{12} \tau_{ij} \right]$$

$$\tau_{ij} = \left[\frac{A_{ij}}{R T} \right]$$

$\alpha_{12} = 0,2$ (prática usual da literatura (23))

APÊNDICE E

MÉTODO DE INTEGRAÇÃO NUMÉRICA DE RUNGE-KUTTA-FEHLBERG

Os métodos de integração passo a passo precisam ser calculados para um intervalo h e para um intervalo $h/2$ com resultados equivalentes para poder afirmar-se que a integração numérica foi efetuada corretamente (12). O método de Runge-Kutta-Fehlberg tem seus intervalos definidos de tal forma que é possível, em um mesmo passo de integração, calcular o valor da função para os dois intervalos, diminuindo sensivelmente o tempo de execução de uma rotina computacional. As equações deste método encontram-se abaixo:

$$\frac{du}{dx} = f(x, u)$$

$$\left. \begin{aligned} u_{i+1} &= u_i + \left[\frac{25}{216} k_1 + \frac{1408}{2565} k_2 + \frac{2197}{4104} k_4 - \frac{1}{5} k_5 \right] \\ u_{i+1}^* &= u_i + \left[\frac{16}{135} k_1 + \frac{6656}{12825} k_2 + \frac{28561}{56430} k_4 - \frac{9}{50} k_5 + \frac{2}{55} k_6 \right] \end{aligned} \right\} , i \geq 0$$

$$k_1 = h \cdot f(x_i, u_i)$$

$$k_2 = h \cdot f(x_i + \frac{h}{4}, u_i)$$

$$k_3 = h \cdot f(x_i + \frac{3}{8} h, u_i + \frac{3}{32} k_1 + \frac{9}{32} k_2)$$

$$k_4 = h \cdot f(x_i + \frac{12}{13} h, u_i + \frac{1932}{2197} k_1 - \frac{7200}{2197} k_2 + \frac{7296}{2197} k_3)$$

$$k_5 = h \cdot f(x_i + h, u_i + \frac{439}{216} k_1 - 8k_2 + \frac{3680}{513} k_3 - \frac{845}{4104} k_4)$$

$$k_6 = h \cdot f(x_i + \frac{h}{2}, u_i - \frac{8}{27} k_1 + 2k_2 - \frac{3544}{2565} k_3 + \frac{1859}{4104} k_4 - \frac{11}{40} k_5)$$

onde:

$f(x,u)$ - função qualquer a ser integrada

u - valor da variável u calculada com passo h

u^* - valor da variável u calculada com passo $h/2$

condição inicial (x_0, u_0) é dada.

APÊNDICE F

ESTIMATIVA DO ERRO EXPERIMENTAL

Os erros que acompanham uma medida podem ser classificados em duas categorias:

- Erros determinados ou sistemáticos: possuem um valor definido, e pelo menos em princípio, podem ser medidos (se detectados) e computados no resultado final.

- Erros indeterminados: não possuem valor definido, não são mensuráveis e flutuam de um modo aleatório.

1. Erros sistemáticos:

As limitações de cada peça do equipamento podem dar uma idéia do erro sistemático.

a. Banho termostático:

constância da temperatura: $\pm 0,1$ °C

b. Ramo evacuado do manômetro:

precisão: 10^{-4} mmHg

c. catetômetro:

precisão: $\pm 0,05$ mmHg

d. fase líquida no equilíbrio igual a composição líquida inicial:

erro: no máximo 1,8 % (incerteza sempre na quarta casa decimal ou adiante)

2. Erros acidentais:

Para estimar o erro envolvido no cálculo das frações molares e no cálculo da pressão, utilizou-se um método relativamente simples:

Se uma quantidade q é função de várias quantidades medidas x, y, z, \dots tal que $q = f(x, y, z, \dots)$, o erro em q , relativo aos erros em x, y, z, \dots supostos finitos e pequenos, pode ser escrito na forma

$$\Delta q = \frac{\partial q}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial q}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial q}{\partial z} \Delta z + \dots \quad (\text{F.1})$$

Os sinais e magnitudes de x, y, z, \dots são tomados de modo que Δq seja máximo. Conseqüentemente, este método superestima o erro, pois é improvável que todos os erros individuais ocorram simultaneamente com seu valor máximo.

2.1. Erro no cálculo das frações molares:

As frações molares dos componentes são expressas por:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (\text{F.2})$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (\text{F.3})$$

o número de moles de cada componente é

$$n_1 = m_1/M_1 \quad ; \quad m_1 = m_{c1} - m_{c2} - m_c \quad (\text{F.4})$$

$$n_2 = m_2/M_2 \quad ; \quad m_2 = m_{c2} - m_c \quad (\text{F.5})$$

$$n_t = n_1 + n_2 \quad (\text{F.6})$$

onde:

m_c = massa da célula vazia

m_{c_i} = massa da célula com o componente i

Da equação (F.1) o erro no número de moles será:

$$\Delta n_1 = \frac{\Delta(m_{c1} - m_{c2} - m_c)}{M_1} \quad (\text{F.7})$$

$$\Delta n_2 = \frac{\Delta(m_{c2} - m_c)}{M_2} \quad (\text{F.8})$$

e

$$\Delta x_i = \frac{n_j \Delta n_i - n_i \Delta n_j}{(n_i + n_j)^2} \quad (\text{F.9})$$

Sabendo-se que o erro na massa m é igual ao erro na leitura da balança (0,0001 g), então:

$$\Delta(m_{c1} - m_{c2} - m_c) = 0,0003 \quad (\text{F.10})$$

$$\Delta(m_{c2} - m_c) = 0,0002 \quad (\text{F.11})$$

Substituindo-se as equações de (F.4) a (F.8) e (F.10) e (F.11) em (F.9), e lembrando que os sinais e magnitudes são tomados de modo que o erro seja máximo, o erro total na fração molar pode ser representado por:

$$\Delta x_1 = \frac{m_2 \cdot 0,0002 - m_1 \cdot 0,0003}{(m_1/M_1 + m_2/M_2)^2 \cdot M_1 \cdot M_2} \quad (\text{F.12})$$

analogamente para Δx_2 .

O erro máximo calculado para Δx_1 foi $8,6 \cdot 10^{-4} \%$.

2.2. Erro no cálculo da pressão

As equações E.1 e E.2 combinadas, fornecem a rotina de cálculo para a pressão. As variáveis que influenciam significativamente no resultado são temperatura ambiente (ou de leitura), t_m , e a deflexão lida no manômetro, Δh .

Tendo em mente que, para o valor de Δh , são lidas duas alturas no catetômetro, L_1 e L_2 , o erro em Δh é dado por:

$$\Delta(\Delta h) = \Delta (L_2 - L_1) \quad (F.13)$$

o erro em cada uma das leituras é de 0,05 mmHg (precisão do catetômetro). Então:

$$\Delta(\Delta h) = 0,10 \quad (F.14)$$

O erro na temperatura ambiente é o erro de leitura do termômetro,

$$\Delta t_m = 0,05 \quad (F.15)$$

Da equação (F.1), o erro máximo no cálculo da pressão é dado por:

$$\Delta P = \frac{\partial P}{\partial (\Delta h)} \Delta(\Delta h) + \frac{\partial P}{\partial t_m} \Delta t_m \quad (F.16)$$

chamando-se:

$$\left. \begin{aligned} c_1 &= 0,0302650496 \\ c_2 &= 1,818 \cdot 10^{-4} \\ c_3 &= 0,997159604 \\ c_4 &= 1 + c_2 t_m \\ \alpha &= 8,1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{F}^{-1} = 1,458 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \\ t_s &= 32 \text{ } ^\circ\text{F} = 0 \text{ } ^\circ\text{C} \end{aligned} \right\} \quad (F.17)$$

calculando-se as derivadas parciais:

$$\frac{\partial P}{\partial t_m} = \frac{\alpha \cdot \Delta h \cdot c_3 \cdot c_4 - [\Delta h (1 + \alpha \cdot t_m) + c_1 \cdot c_4] c_3 \cdot c_2}{c_4^2} \quad (\text{F.18})$$

$$\frac{\partial P}{\partial (\Delta h)} = \frac{\Delta h \cdot c_2}{c_4} \quad (\text{F.19})$$

Substituindo-se (F.14), (F.15) e (F.17) a (F.19) em (F.16), observa-se que o erro máximo ocorre para o máximo valor de Δh e o mínimo de t_m . Nos pontos experimentais obtidos, $\Delta h = 90,5$ mmHg e $t_m = 25,0$ °C. A utilização destes valores fornece:

$$\Delta P = 0,0497$$

Como os valores de pressão são lidos duas vezes, e o valor final é sua média aritmética, o erro máximo é o dobro deste valor,

$$\Delta P_{\text{max}} = 0,10 \text{ mmHg}$$

APENDICE G

CORREÇÃO DE PRESSÃO

Para medidas de pressão, foi utilizado um catetômetro, sendo necessário a correção do valor lido quanto à expansão térmica. Desta forma:

$$\Delta h^{\circ} = \Delta h (1 + \alpha (t - t_s)) \quad (G.1)$$

onde:

t - temperatura de leitura, (°F)

t_s - temperatura de calibração da escala, 32 °F

α - coeficiente de expansão linear do material da escala, $8,1 \cdot 10^{-6}$ °F⁻¹

Δh - deflexão lida no manômetro, (mmHg)

Δh° - deflexão real do manômetro, (mmHg)

Esta deflexão real (diferença real entre os meniscos), depende de fatores como aceleração da gravidade e temperatura locais e efeitos de capilaridade. Uma dedução completa da forma final da equação de correção de pressão encontra-se na referência (24). A equação (G.2) fornece sua forma final:

$$P = \frac{(\Delta h^{\circ} + 0,0302650496(1+1,818 \cdot 10^{-4} t_m)) \cdot 0,997159604}{(1+1,818 \cdot 10^{-4} t_m)} \quad (G.2)$$

onde:

t_m - temperatura de leitura, °C

P - valor corrigido da pressão, mmHg

APÊNDICE H

PROPRIEDADES FÍSICAS E ESPECIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS

As propriedades físicas dos compostos puros utilizadas encontram-se na tabela H.1. A tabela H.2 apresenta os parâmetros de associação das misturas.

Tabela H.1 - Propriedades físicas dos compostos puros referências (9, 25, 26)

| PROPRIEDADE | AC.ACÉTICO | EMMPG | AEMMPG |
|------------------------------|------------|--------|--------|
| ω | 0,447 | 0,719 | 0,490 |
| T_c (K) | 592,7 | 550,76 | 595,95 |
| P_c (atm) | 57,9 | 42,81 | 30,31 |
| V_c (cm ³ /mol) | 171,0 | 294,0 | 411,0 |
| η | 4,5 | 1,55 | 0,53 |
| μ (debye) | 1,3 | 1,0 | 1,9 |
| r_d (Å) | 2,595 | 3,6 | 4,2 |

Tabela H.2 - Parâmetros de associação das misturas (26)

| | Ac.Acético/ EMMPG | Ac.Acético/ AEMMPG | EMMPG/ AEMMPG |
|--------------|----------------------|-----------------------|------------------|
| η_{1-2} | 3,2 | 2,7 | 1,0 |

Os produtos químicos encontram-se especificados abaixo:

1. Ácido Acético

Fabricante : MERCK S.A.

Características: glacial p.a. (100%)

2. EMMPG

Procedência : OXITENO DO BRASIL S.A.

Características: 99,52% puro

análise cromatográfica

3. AEMMPG

Procedência : OXITENO DO BRASIL S.A.

Características: 99,23 % puro

análise cromatográfica

APÊNDICE I

EXTREMOS DE INTERVALO PARA O MÉTODO "SPLINE" MODIFICADO

Os asterísticos * indicam que o ponto é extremo de intervalo.

TABELA I.1

EXTREMOS DE INTERVALO
SISTEMA AC. ACÉTICO (1) / EMMPG (2)

| x_1 | P (mmHg) | | | |
|--------|----------|---------|---------|---------|
| | 30,1°C | 39,95°C | 49,9°C | 59,95°C |
| 0,0000 | 14,20 * | 26,29 * | 46,40 * | 78,10 * |
| 0,0145 | 15,56 | 28,15 | 47,92 | 79,53 |
| 0,0854 | 17,25 * | 29,75 * | 52,15 * | 83,44 * |
| 0,3104 | 19,18 | 32,53 | 55,27 | 88,49 |
| 0,6097 | 20,09 * | 34,13 | 56,96 | 90,33 * |
| 0,7019 | 20,30 | | | |
| 0,8132 | 20,40 | 34,65 | 57,15 | 90,55 |
| 0,8975 | 20,50 | 34,78 | 57,14 * | 90,55 * |
| 0,9617 | 20,52 | 34,72 | 57,02 | 90,47 |
| 1,0000 | 20,50 * | 34,70 * | 56,77 * | 90,31 * |

TABELA I.2

EXTREMOS DE INTERVALO
SISTEMA AC. ACÉTICO (1) / AEMMPG (2)

| x_1 | P (mmHg) | | | |
|--------|----------|---------|---------|---------|
| | 30,1°C | 39,95°C | 49,9°C | 59,95°C |
| 0,0000 | 6,35 * | 11,42 * | 19,10 * | 29,88 * |
| 0,1310 | 10,65 | 18,30 | 29,80 | 43,31 |
| 0,2609 | 13,48 * | 23,10 * | 37,03 * | 55,15 * |
| 0,5431 | 17,77 | 30,52 | 48,63 | 73,52 |
| 0,6545 | 18,87 | 32,26 | 51,70 | 79,50 |
| 0,6825 | 19,09 * | 32,64 * | 52,12 | 80,84 |
| 0,8732 | 20,04 | 34,16 | 55,74 * | 88,47 |
| 0,9654 | 20,34 | 34,60 | 56,47 | 89,50 |
| 1,0000 | 20,50 * | 34,70 * | 56,77 * | 90,31 * |

TABELA I.3
EXTREMOS DE INTERVALO
SISTEMA EMMPG (1) / AEMMPG (2)

| x_i | P (mmHg) | | | |
|--------|----------|---------|---------|---------|
| | 30,1°C | 39,95°C | 49,9°C | 59,95°C |
| 0,0000 | 6,35 * | 11,42 * | 19,10 * | 29,88 * |
| 0,1544 | 9,35 | 15,61 | 30,19 | 54,61 |
| 0,2930 | 10,92 * | 18,91 * | 37,68 * | 67,01 |
| 0,4602 | 12,40 | 22,33 | 44,36 | 76,10 * |
| 0,6421 | 13,46 | 24,74 | 47,22 * | 80,03 |
| 0,7209 | 13,78 | 25,84 | 47,62 | 80,92 * |
| 0,8172 | 13,94 | 26,60 * | 47,82 * | 81,32 |
| 0,8629 | 14,03 | 26,62 | 47,60 | 81,20 |
| 1,0000 | 14,20 * | 26,29 * | 46,40 * | 78,10 * |

APÊNDICE J

DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO IV.1

Partindo-se da equação de Gibbs-Duhem na forma:

$$-S \, dT + V \, dP + \sum n_i \, d\mu_i = 0 \quad (\text{J.1})$$

e escrevendo-a para a fase vapor e para a fase líquida, em base molar, temos:

Vapor:

$$-S^v \, dT + V^v \, dP + \sum y_i \, d\mu_i^v = 0 \quad (\text{J.2})$$

Líquida:

$$-S^l \, dT + V^l \, dP + \sum x_i \, d\mu_i^l = 0 \quad (\text{J.3})$$

No equilíbrio, $\mu_i^v = \mu_i^l$, e no ponto de azeotropia, $x_i = y_i$. Desta forma, de (J.2) e (J.3), tem-se:

$$-S^v \, dT + V^v \, dP = -S^l \, dT + V^l \, dP \quad (\text{J.4})*$$

O asterístico indica que a equação é válida somente no ponto de azeotropia. Rearranjando (J.4)*,

$$(V^v - V^l) \, dP = (S^v - S^l) \, dT \quad (\text{J.5})*$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S^{vap}}{\Delta V^{vap}} \quad (\text{J.6})*$$

$$\text{como } \Delta S^{\text{vap}} = \Delta H^{\text{vap}} / T \quad (\text{J.7})$$

a equação (J.6)* torna-se:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^{\text{vap}}}{T \cdot \Delta V^{\text{vap}}} \quad (\text{J.8})^*$$

Supondo fase vapor ideal, a pressões baixas,

$$\Delta V^{\text{vap}} \approx V^g = \frac{R \cdot T}{P} \quad (\text{J.9})$$

e desta forma, (J.8)* fica:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^{\text{vap}}}{R \cdot T^2} \quad (\text{J.10})^*$$

rearranjando-se (J.10)*, chega-se a equação (IV.1).

APÊNDICE K

RESULTADOS DO MÉTODO DE MIXON *et al.*

TABELA K.1a

MÉTODO DE MIXON *et al.*SISTEMA AC. ACÉTICO / EMMPG - $t = 30,10^{\circ}\text{C}$

| x_1 | y_1 | P(mmHg) | G^E/RT | γ_1 | γ_2 |
|-------|--------|---------|----------|------------|------------|
| 0,00 | 0,0000 | 14,20 | 0,0000 | ----- | 1,0000 |
| 0,05 | 0,2571 | 16,82 | 0,1103 | 6,4454 | 1,0181 |
| 0,10 | 0,3181 | 17,52 | 0,1845 | 3,7999 | 1,0584 |
| 0,15 | 0,3601 | 18,00 | 0,2381 | 2,7959 | 1,1037 |
| 0,20 | 0,3973 | 18,41 | 0,2775 | 2,2713 | 1,1523 |
| 0,25 | 0,4307 | 18,76 | 0,3059 | 1,9418 | 1,2053 |
| 0,30 | 0,4609 | 19,07 | 0,3252 | 1,7122 | 1,2637 |
| 0,35 | 0,4888 | 19,32 | 0,3363 | 1,5414 | 1,3290 |
| 0,40 | 0,5152 | 19,54 | 0,3400 | 1,4091 | 1,4022 |
| 0,45 | 0,5410 | 19,72 | 0,3368 | 1,3044 | 1,4843 |
| 0,50 | 0,5676 | 19,87 | 0,3271 | 1,2213 | 1,5751 |
| 0,55 | 0,5970 | 20,00 | 0,3114 | 1,1569 | 1,6715 |
| 0,60 | 0,6317 | 20,10 | 0,2903 | 1,1102 | 1,7663 |
| 0,65 | 0,6718 | 20,20 | 0,2649 | 1,0777 | 1,8549 |
| 0,70 | 0,7153 | 20,28 | 0,2360 | 1,0542 | 1,9413 |
| 0,75 | 0,7603 | 20,35 | 0,2039 | 1,0363 | 2,0307 |
| 0,80 | 0,8064 | 20,41 | 0,1687 | 1,0226 | 2,1261 |
| 0,85 | 0,8534 | 20,45 | 0,1307 | 1,0124 | 2,2287 |
| 0,90 | 0,9014 | 20,48 | 0,8984 | 1,0054 | 2,3394 |
| 0,95 | 0,9503 | 20,50 | 0,4625 | 1,0013 | 2,4590 |
| 1,00 | 1,0000 | 20,50 | 0,0000 | 1,0000 | ----- |

TABELA K.1b
MÉTODO DE MIXON *et al.*
SISTEMA AC. ACÉTICO / EMMPG - $t = 39,95^{\circ}\text{C}$

| x_1 | y_1 | P(mmHg) | G^E/RT | γ_1 | γ_2 |
|-------|--------|---------|----------|------------|------------|
| 0,00 | 0,0000 | 26,29 | 0,0000 | ----- | 1,0000 |
| 0,05 | 0,1846 | 29,36 | 0,0992 | 5,2332 | 1,0175 |
| 0,10 | 0,2392 | 30,20 | 0,1638 | 3,1582 | 1,0557 |
| 0,15 | 0,2824 | 30,81 | 0,2088 | 2,3791 | 1,0971 |
| 0,20 | 0,3250 | 31,36 | 0,2412 | 1,9809 | 1,1395 |
| 0,25 | 0,3665 | 31,86 | 0,2641 | 1,7351 | 1,1835 |
| 0,30 | 0,4067 | 32,32 | 0,2794 | 1,5658 | 1,2300 |
| 0,35 | 0,4456 | 32,73 | 0,2882 | 1,4407 | 1,2800 |
| 0,40 | 0,4833 | 33,10 | 0,2913 | 1,3437 | 1,3344 |
| 0,45 | 0,5203 | 33,42 | 0,2889 | 1,2666 | 1,3938 |
| 0,50 | 0,5571 | 33,70 | 0,2817 | 1,2041 | 1,4588 |
| 0,55 | 0,5943 | 33,95 | 0,2698 | 1,1535 | 1,5294 |
| 0,60 | 0,6328 | 34,15 | 0,2535 | 1,1129 | 1,6052 |
| 0,65 | 0,6730 | 34,33 | 0,2331 | 1,0808 | 1,6849 |
| 0,70 | 0,7152 | 34,47 | 0,2091 | 1,0559 | 1,7681 |
| 0,75 | 0,7592 | 34,57 | 0,1816 | 1,0369 | 1,8546 |
| 0,80 | 0,8049 | 34,65 | 0,1509 | 1,0226 | 1,9450 |
| 0,85 | 0,8521 | 34,70 | 0,1173 | 1,0122 | 2,0401 |
| 0,90 | 0,9004 | 34,73 | 0,0808 | 1,0053 | 2,1406 |
| 0,95 | 0,9498 | 34,73 | 0,0417 | 1,0013 | 2,2473 |
| 1,00 | 1,0000 | 34,70 | 0,0000 | 1,0000 | ----- |

TABELA K.1c
MÉTODOS DE MIXON *et al.*
SISTEMA AC. ACÉTICO / EMMPG - $t = 49,90^{\circ}\text{C}$

| x_1 | y_1 | P(mmHg) | G^E/RT | γ_1 | γ_2 |
|-------|--------|---------|----------|------------|------------|
| 0,00 | 0,0000 | 46,40 | 0,0000 | ----- | 1,0000 |
| 0,05 | 0,1638 | 51,04 | 0,0961 | 4,9615 | 1,0180 |
| 0,10 | 0,2164 | 52,33 | 0,1585 | 3,0350 | 1,0542 |
| 0,15 | 0,2581 | 53,23 | 0,2018 | 2,2996 | 1,0947 |
| 0,20 | 0,2988 | 54,00 | 0,2327 | 1,9191 | 1,1365 |
| 0,25 | 0,3381 | 54,66 | 0,2542 | 1,6815 | 1,1803 |
| 0,30 | 0,3762 | 55,21 | 0,2681 | 1,5163 | 1,2270 |
| 0,35 | 0,4132 | 55,68 | 0,2753 | 1,3939 | 1,2774 |
| 0,40 | 0,4499 | 56,06 | 0,2768 | 1,2999 | 1,3318 |
| 0,45 | 0,4871 | 56,36 | 0,2730 | 1,2267 | 1,3898 |
| 0,50 | 0,5260 | 56,60 | 0,2643 | 1,1700 | 1,4501 |
| 0,55 | 0,5672 | 56,78 | 0,2515 | 1,1267 | 1,5115 |
| 0,60 | 0,6109 | 56,91 | 0,2350 | 1,0936 | 1,5732 |
| 0,65 | 0,6565 | 57,01 | 0,2151 | 1,0684 | 1,6354 |
| 0,70 | 0,7038 | 57,07 | 0,1924 | 1,0490 | 1,6984 |
| 0,75 | 0,7522 | 57,12 | 0,1670 | 1,0342 | 1,7628 |
| 0,80 | 0,8013 | 57,15 | 0,1391 | 1,0230 | 1,8297 |
| 0,85 | 0,8502 | 57,17 | 0,1088 | 1,0142 | 1,9076 |
| 0,90 | 0,8986 | 57,16 | 0,0759 | 1,0068 | 2,0092 |
| 0,95 | 0,9480 | 57,04 | 0,0397 | 1,0018 | 2,1396 |
| 1,00 | 1,0000 | 56,77 | 0,0000 | 1,0000 | ----- |

TABELA K.1d
MÉTODO DE MIXON *et al.*
SISTEMA AC. ACÉTICO / EMMPG - $t = 59,95^{\circ}\text{C}$

| x_1 | y_1 | P(mmHg) | G^E/RT | γ_1 | γ_2 |
|-------|--------|---------|----------|------------|------------|
| 0,00 | 0,0000 | 78,10 | 0,0000 | ----- | 1,0000 |
| 0,05 | 0,1079 | 82,01 | 0,0772 | 3,6987 | 1,0125 |
| 0,10 | 0,1714 | 83,90 | 0,1296 | 2,5800 | 1,0394 |
| 0,15 | 0,2262 | 85,37 | 0,1681 | 2,0977 | 1,0693 |
| 0,20 | 0,2756 | 86,58 | 0,1969 | 1,8143 | 1,1021 |
| 0,25 | 0,3202 | 87,57 | 0,2179 | 1,6186 | 1,1389 |
| 0,30 | 0,3608 | 88,36 | 0,2321 | 1,4724 | 1,1803 |
| 0,35 | 0,3989 | 88,97 | 0,2400 | 1,3589 | 1,2265 |
| 0,40 | 0,4361 | 89,43 | 0,2423 | 1,2701 | 1,2770 |
| 0,45 | 0,4745 | 89,77 | 0,2395 | 1,2018 | 1,3299 |
| 0,50 | 0,5156 | 90,02 | 0,2322 | 1,1507 | 1,3827 |
| 0,55 | 0,5599 | 90,19 | 0,2211 | 1,1131 | 1,4339 |
| 0,60 | 0,6067 | 90,32 | 0,2069 | 1,0853 | 1,4836 |
| 0,65 | 0,6549 | 90,43 | 0,1899 | 1,0637 | 1,5340 |
| 0,70 | 0,7033 | 90,52 | 0,1703 | 1,0460 | 1,5881 |
| 0,75 | 0,7518 | 90,58 | 0,1481 | 1,0316 | 1,6474 |
| 0,80 | 0,8005 | 90,62 | 0,1235 | 1,0201 | 1,7124 |
| 0,85 | 0,8496 | 90,62 | 0,0963 | 1,0113 | 1,7837 |
| 0,90 | 0,8991 | 90,57 | 0,0667 | 1,0050 | 1,8623 |
| 0,95 | 0,9491 | 90,48 | 0,0346 | 1,0013 | 1,9512 |
| 1,00 | 1,0000 | 90,31 | 0,0000 | 1,0000 | ---- |

TABELA K.2a
MÉTODO DE MIXON *et al.*
SISTEMA AC. ACÉTICO / AEMMPG - $t = 30,10^{\circ}\text{C}$

| x_1 | y_1 | P(mmHg) | G^E/RT | γ_1 | γ_2 |
|-------|--------|---------|----------|------------|------------|
| 0,00 | 0,0000 | 6,35 | 0,0000 | ----- | 1,0000 |
| 0,05 | 0,3421 | 8,23 | 0,0903 | 5,0583 | 1,0098 |
| 0,10 | 0,5100 | 9,81 | 0,1611 | 3,7431 | 1,0329 |
| 0,15 | 0,6039 | 11,13 | 0,2190 | 3,0531 | 1,0636 |
| 0,20 | 0,6641 | 12,26 | 0,2667 | 2,6089 | 1,0981 |
| 0,25 | 0,7071 | 13,27 | 0,3056 | 2,2964 | 1,1392 |
| 0,30 | 0,7406 | 14,19 | 0,3368 | 2,0660 | 1,1855 |
| 0,35 | 0,7677 | 15,06 | 0,3611 | 1,8877 | 1,2379 |
| 0,40 | 0,7904 | 15,86 | 0,3790 | 1,7435 | 1,2983 |
| 0,45 | 0,8094 | 16,59 | 0,3906 | 1,6228 | 1,3689 |
| 0,50 | 0,8256 | 17,26 | 0,3960 | 1,5194 | 1,4531 |
| 0,55 | 0,8395 | 17,86 | 0,3951 | 1,4288 | 1,5555 |
| 0,60 | 0,8515 | 18,38 | 0,3875 | 1,3482 | 1,6830 |
| 0,65 | 0,8621 | 18,83 | 0,3729 | 1,2754 | 1,8472 |
| 0,70 | 0,8714 | 19,20 | 0,3504 | 1,2089 | 2,0658 |
| 0,75 | 0,8797 | 19,50 | 0,3193 | 1,1479 | 2,3713 |
| 0,80 | 0,8881 | 19,74 | 0,2779 | 1,0930 | 2,8117 |
| 0,85 | 0,8976 | 19,95 | 0,2248 | 1,0448 | 3,4925 |
| 0,90 | 0,9182 | 20,13 | 0,1572 | 1,0128 | 4,2952 |
| 0,95 | 0,9559 | 20,31 | 0,08038 | 1,0017 | 4,8251 |
| 1,00 | 1,0000 | 20,50 | 0,0000 | 1,0000 | ----- |

TABELA K.2b
MÉTODO DE MIXON *et al.*
SISTEMA AC. ACÉTICO / AEMMPG - $t = 39,95^{\circ}\text{C}$

| x_1 | y_1 | P(mmHg) | G^E/RT | γ_1 | γ_2 |
|-------|--------|---------|----------|------------|------------|
| 0,00 | 0,0000 | 11,42 | 0,0000 | ----- | 1,0000 |
| 0,05 | 0,3070 | 14,34 | 0,0860 | 4,7068 | 1,0090 |
| 0,10 | 0,4759 | 16,87 | 0,1540 | 3,5624 | 1,0304 |
| 0,15 | 0,5760 | 19,08 | 0,2100 | 2,9489 | 1,0579 |
| 0,20 | 0,6421 | 21,03 | 0,2565 | 2,5481 | 1,0907 |
| 0,25 | 0,6897 | 22,78 | 0,2949 | 2,2612 | 1,1289 |
| 0,30 | 0,7263 | 24,39 | 0,3260 | 2,0450 | 1,1725 |
| 0,35 | 0,7557 | 25,87 | 0,3505 | 1,8743 | 1,2226 |
| 0,40 | 0,7797 | 27,24 | 0,3687 | 1,7344 | 1,2807 |
| 0,45 | 0,7997 | 28,48 | 0,3808 | 1,6162 | 1,3494 |
| 0,50 | 0,8167 | 29,59 | 0,3868 | 1,5142 | 1,4313 |
| 0,55 | 0,8313 | 30,59 | 0,3865 | 1,4247 | 1,5314 |
| 0,60 | 0,8441 | 31,47 | 0,3795 | 1,3450 | 1,6557 |
| 0,65 | 0,8553 | 32,22 | 0,3657 | 1,2733 | 1,8150 |
| 0,70 | 0,8654 | 32,85 | 0,3441 | 1,2081 | 2,0254 |
| 0,75 | 0,8746 | 33,37 | 0,3140 | 1,1486 | 2,3173 |
| 0,80 | 0,8838 | 33,79 | 0,2739 | 1,0947 | 2,7386 |
| 0,85 | 0,8936 | 34,12 | 0,2223 | 1,0465 | 3,4030 |
| 0,90 | 0,9145 | 34,37 | 0,1560 | 1,0139 | 4,2032 |
| 0,95 | 0,9533 | 34,56 | 0,0801 | 1,0021 | 4,7681 |
| 1,00 | 1,0000 | 34,70 | 0,0000 | 1,0000 | ----- |

TABELA K.2c
MÉTODO DE MIXON *et al.*
SISTEMA AC. ACÉTICO / AEMMPG - $t = 49,90^{\circ}\text{C}$

| x_1 | y_1 | P(mmHg) | G^E/RT | γ_1 | γ_2 |
|-------|--------|---------|----------|------------|------------|
| 0,00 | 0,0000 | 19,10 | 0,0000 | ----- | 1,0000 |
| 0,05 | 0,2899 | 23,69 | 0,0832 | 4,4783 | 1,0087 |
| 0,10 | 0,4547 | 27,61 | 0,1491 | 3,4142 | 1,0296 |
| 0,15 | 0,5541 | 30,98 | 0,2031 | 2,8314 | 1,0568 |
| 0,20 | 0,6206 | 33,92 | 0,2476 | 2,4477 | 1,0895 |
| 0,25 | 0,6691 | 36,56 | 0,2840 | 2,1730 | 1,1275 |
| 0,30 | 0,7072 | 38,99 | 0,3132 | 1,9673 | 1,1705 |
| 0,35 | 0,7382 | 41,26 | 0,3359 | 1,8059 | 1,2196 |
| 0,40 | 0,7640 | 43,36 | 0,3525 | 1,6744 | 1,2761 |
| 0,45 | 0,7858 | 45,31 | 0,3631 | 1,5639 | 1,3422 |
| 0,50 | 0,8047 | 47,10 | 0,3678 | 1,4692 | 1,4202 |
| 0,55 | 0,8213 | 48,73 | 0,3665 | 1,3865 | 1,5144 |
| 0,60 | 0,8361 | 50,20 | 0,3589 | 1,3135 | 1,6295 |
| 0,65 | 0,8494 | 51,53 | 0,3449 | 1,2483 | 1,7748 |
| 0,70 | 0,8620 | 52,71 | 0,3238 | 1,1897 | 1,9617 |
| 0,75 | 0,8739 | 53,73 | 0,2949 | 1,1368 | 2,2146 |
| 0,80 | 0,8861 | 54,62 | 0,2571 | 1,0894 | 2,5676 |
| 0,85 | 0,8991 | 55,35 | 0,2092 | 1,0471 | 3,1067 |
| 0,90 | 0,9196 | 55,95 | 0,1483 | 1,0161 | 3,8156 |
| 0,95 | 0,9552 | 56,42 | 0,0769 | 1,0027 | 4,4189 |
| 1,00 | 1,0000 | 56,77 | 0,0000 | 1,0000 | ----- |

TABELA K.2d
MÉTODO DE MIXON *et al.*
SISTEMA AC. ACÉTICO / AEMMPG - t = 59,95°C

| x_1 | y_1 | P(mmHg) | G^E/RT | γ_1 | γ_2 |
|-------|--------|---------|----------|------------|------------|
| 0,00 | 0,0000 | 29,88 | 0,0000 | ----- | 1,0000 |
| 0,05 | 0,2453 | 35,64 | 0,0733 | 3,7571 | 1,0076 |
| 0,10 | 0,4057 | 40,80 | 0,1316 | 2,9640 | 1,0258 |
| 0,15 | 0,5113 | 45,46 | 0,1795 | 2,5145 | 1,0496 |
| 0,20 | 0,5861 | 49,73 | 0,2190 | 2,2136 | 1,0780 |
| 0,25 | 0,6425 | 53,72 | 0,2514 | 1,9958 | 1,1106 |
| 0,30 | 0,6875 | 57,54 | 0,2776 | 1,8306 | 1,1473 |
| 0,35 | 0,7244 | 61,20 | 0,2981 | 1,6999 | 1,1888 |
| 0,40 | 0,7553 | 64,70 | 0,3134 | 1,5923 | 1,2363 |
| 0,45 | 0,7815 | 68,04 | 0,3234 | 1,5011 | 1,2914 |
| 0,50 | 0,8040 | 71,19 | 0,3284 | 1,4221 | 1,3561 |
| 0,55 | 0,8238 | 74,15 | 0,3282 | 1,3525 | 1,4337 |
| 0,60 | 0,8413 | 76,90 | 0,3226 | 1,2904 | 1,5280 |
| 0,65 | 0,8570 | 79,44 | 0,3113 | 1,2343 | 1,6462 |
| 0,70 | 0,8715 | 81,75 | 0,2938 | 1,1833 | 1,7978 |
| 0,75 | 0,8851 | 83,83 | 0,2695 | 1,1365 | 2,0016 |
| 0,80 | 0,8984 | 85,66 | 0,2372 | 1,0938 | 2,2865 |
| 0,85 | 0,9119 | 87,24 | 0,1957 | 1,0550 | 2,7227 |
| 0,90 | 0,9286 | 88,55 | 0,1424 | 1,0223 | 3,4054 |
| 0,95 | 0,9578 | 89,57 | 0,0754 | 1,0042 | 4,1693 |
| 1,00 | 1,0000 | 90,31 | 0,0000 | 1,0000 | ----- |

TABELA K.3a
MÉTODO DE MIXON *et al.*
SISTEMA EMMPG / AEMMPG - $t = 30,10^{\circ}\text{C}$

| x_1 | y_1 | P(mmHg) | G^E/RT | γ_1 | γ_2 |
|-------|--------|---------|----------|------------|------------|
| 0,00 | 0,0000 | 6,35 | 0,0000 | ----- | 1,0000 |
| 0,05 | 0,1924 | 7,49 | 0,0372 | 2,0286 | 1,0019 |
| 0,10 | 0,3176 | 8,44 | 0,0705 | 1,8886 | 1,0078 |
| 0,15 | 0,4057 | 9,25 | 0,1000 | 1,7623 | 1,0178 |
| 0,20 | 0,4717 | 9,94 | 0,1254 | 1,6504 | 1,0320 |
| 0,25 | 0,5239 | 10,53 | 0,1469 | 1,5533 | 1,0503 |
| 0,30 | 0,5677 | 11,04 | 0,1646 | 1,4716 | 1,0720 |
| 0,35 | 0,6060 | 11,51 | 0,1786 | 1,4038 | 1,0965 |
| 0,40 | 0,6401 | 11,94 | 0,1893 | 1,3454 | 1,1248 |
| 0,45 | 0,6708 | 12,32 | 0,1965 | 1,2935 | 1,1581 |
| 0,50 | 0,6988 | 12,66 | 0,2003 | 1,2463 | 1,1978 |
| 0,55 | 0,7246 | 12,97 | 0,2005 | 1,2029 | 1,2458 |
| 0,60 | 0,7487 | 13,23 | 0,1968 | 1,1626 | 1,3048 |
| 0,65 | 0,7716 | 13,46 | 0,1890 | 1,1253 | 1,3781 |
| 0,70 | 0,7941 | 13,66 | 0,1766 | 1,0909 | 1,4703 |
| 0,75 | 0,8169 | 13,82 | 0,1591 | 1,0600 | 1,5870 |
| 0,80 | 0,8417 | 13,95 | 0,1362 | 1,0336 | 1,7312 |
| 0,85 | 0,8717 | 14,05 | 0,1076 | 1,0149 | 1,8839 |
| 0,90 | 0,9092 | 14,13 | 0,0743 | 1,0050 | 2,0109 |
| 0,95 | 0,9526 | 14,18 | 0,0382 | 1,0010 | 2,1053 |
| 1,00 | 1,0000 | 14,20 | 0,0000 | 1,0000 | ----- |

TABELA K.3b
MÉTODOS DE MIXON *et al.*
SISTEMA EMMPG / AEMMPG - $t = 39,95^{\circ}\text{C}$

| x_1 | y_1 | P(mmHg) | G^E/RT | γ_1 | γ_2 |
|-------|--------|---------|----------|------------|------------|
| 0,00 | 0,0000 | 11,42 | 0,0000 | ----- | 1,0000 |
| 0,05 | 0,1534 | 12,82 | 0,0205 | 1,4966 | 1,0003 |
| 0,10 | 0,2738 | 14,18 | 0,0403 | 1,4778 | 1,0014 |
| 0,15 | 0,3707 | 15,49 | 0,0594 | 1,4571 | 1,0034 |
| 0,20 | 0,4501 | 16,75 | 0,0776 | 1,4348 | 1,0067 |
| 0,25 | 0,5163 | 17,95 | 0,0948 | 1,4109 | 1,0117 |
| 0,30 | 0,5722 | 19,09 | 0,1108 | 1,3855 | 1,0188 |
| 0,35 | 0,6200 | 20,15 | 0,1256 | 1,3585 | 1,0286 |
| 0,40 | 0,6614 | 21,15 | 0,1387 | 1,3305 | 1,0416 |
| 0,45 | 0,6975 | 22,07 | 0,1500 | 1,3017 | 1,0587 |
| 0,50 | 0,7296 | 22,92 | 0,1593 | 1,2723 | 1,0809 |
| 0,55 | 0,7581 | 23,69 | 0,1664 | 1,2424 | 1,1100 |
| 0,60 | 0,7840 | 24,39 | 0,1706 | 1,2122 | 1,1477 |
| 0,65 | 0,8074 | 25,01 | 0,1718 | 1,1816 | 1,1984 |
| 0,70 | 0,8293 | 25,55 | 0,1692 | 1,1511 | 1,2655 |
| 0,75 | 0,8496 | 26,00 | 0,1624 | 1,1204 | 1,3612 |
| 0,80 | 0,8699 | 26,38 | 0,1497 | 1,0908 | 1,4930 |
| 0,85 | 0,8890 | 26,66 | 0,1310 | 1,0606 | 1,7158 |
| 0,90 | 0,9069 | 26,80 | 0,1016 | 1,0271 | 2,1706 |
| 0,95 | 0,9402 | 26,71 | 0,0561 | 1,0054 | 2,7771 |
| 1,00 | 1,0000 | 26,29 | 0,0000 | 1,0000 | ----- |

TABELA K.3c
 MÉTODO DE MIXON *et al.*
 SISTEMA EMMPG / AEMMPG - $t = 49,90^{\circ}\text{C}$

| x_1 | y_1 | P(mmHg) | G^E/RT | γ_1 | γ_2 |
|-------|--------|---------|----------|------------|------------|
| 0,00 | 0,0000 | 19,10 | 0,0000 | ----- | 1,0000 |
| 0,05 | 0,2066 | 22,90 | 0,0363 | 2,0416 | 1,0007 |
| 0,10 | 0,3480 | 26,48 | 0,0713 | 1,9882 | 1,0029 |
| 0,15 | 0,4503 | 29,82 | 0,1048 | 1,9313 | 1,0072 |
| 0,20 | 0,5275 | 32,90 | 0,1364 | 1,8715 | 1,0139 |
| 0,25 | 0,5873 | 35,70 | 0,1661 | 1,8084 | 1,0242 |
| 0,30 | 0,6346 | 38,20 | 0,1933 | 1,7422 | 1,0389 |
| 0,35 | 0,6725 | 40,39 | 0,2178 | 1,6731 | 1,0596 |
| 0,40 | 0,7034 | 42,28 | 0,2389 | 1,6027 | 1,0874 |
| 0,45 | 0,7288 | 43,87 | 0,2566 | 1,5312 | 1,1251 |
| 0,50 | 0,7498 | 45,17 | 0,2698 | 1,4597 | 1,1750 |
| 0,55 | 0,7668 | 46,19 | 0,2783 | 1,3875 | 1,2437 |
| 0,60 | 0,7806 | 46,92 | 0,2807 | 1,3153 | 1,3374 |
| 0,65 | 0,7903 | 47,39 | 0,2766 | 1,2414 | 1,4750 |
| 0,70 | 0,7966 | 47,62 | 0,2635 | 1,1675 | 1,6768 |
| 0,75 | 0,7972 | 47,68 | 0,2404 | 1,0919 | 2,0090 |
| 0,80 | 0,8101 | 47,68 | 0,2025 | 1,0402 | 2,3512 |
| 0,85 | 0,8476 | 47,68 | 0,1588 | 1,0244 | 2,5154 |
| 0,90 | 0,8899 | 47,60 | 0,1126 | 1,0141 | 2,7207 |
| 0,95 | 0,9368 | 47,24 | 0,0601 | 1,0038 | 3,0966 |
| 1,00 | 1,0000 | 46,40 | 0,0000 | 1,0000 | ----- |

TABELA K.3d
 MÉTODO DE MIXON *et al.*
 SISTEMA EMMPG / AEMMPG - t = 59,95°C

| x_1 | y_1 | P(mmHg) | G^E/RT | γ_1 | γ_2 |
|-------|--------|---------|----------|------------|------------|
| 0,00 | 0,0000 | 29,88 | 0,0000 | ----- | 1,0000 |
| 0,05 | 0,2766 | 39,40 | 0,0534 | 2,7956 | 1,0021 |
| 0,10 | 0,4253 | 47,36 | 0,1026 | 2,5832 | 1,0086 |
| 0,15 | 0,5177 | 53,97 | 0,1474 | 2,3882 | 1,0200 |
| 0,20 | 0,5805 | 59,44 | 0,1877 | 2,2110 | 1,0367 |
| 0,25 | 0,6260 | 63,95 | 0,2232 | 2,0514 | 1,0598 |
| 0,30 | 0,6609 | 67,68 | 0,2537 | 1,9100 | 1,0888 |
| 0,35 | 0,6889 | 70,82 | 0,2794 | 1,7852 | 1,1249 |
| 0,40 | 0,7118 | 73,44 | 0,2999 | 1,6731 | 1,1697 |
| 0,45 | 0,7307 | 75,56 | 0,3152 | 1,5706 | 1,2258 |
| 0,50 | 0,7467 | 77,25 | 0,3247 | 1,4765 | 1,2966 |
| 0,55 | 0,7600 | 78,56 | 0,3282 | 1,3894 | 1,3872 |
| 0,60 | 0,7716 | 79,55 | 0,3248 | 1,3091 | 1,5040 |
| 0,65 | 0,7814 | 80,25 | 0,3143 | 1,2348 | 1,6591 |
| 0,70 | 0,7905 | 80,76 | 0,2953 | 1,1670 | 1,8662 |
| 0,75 | 0,7984 | 81,06 | 0,2673 | 1,1043 | 2,1635 |
| 0,80 | 0,8144 | 81,22 | 0,2280 | 1,0583 | 2,4934 |
| 0,85 | 0,8451 | 81,26 | 0,1816 | 1,0340 | 2,7765 |
| 0,90 | 0,8825 | 80,98 | 0,1293 | 1,0164 | 3,1456 |
| 0,95 | 0,9309 | 80,04 | 0,0687 | 1,0040 | 3,6572 |
| 1,00 | 1,0000 | 78,10 | 0,0000 | 1,0000 | ----- |

APÊNDICE L

RESULTADOS DA INTEGRAÇÃO DA EQUAÇÃO DA COEXISTÊNCIA

TABELA L.1
 INTEGRAÇÃO DA EQUAÇÃO ISOTÉRMICA DA COEXISTÊNCIA
 SISTEMA ACIDO ACETICO / EMMPG

| t = 30,10 °C | | | t = 39,95 °C | | |
|--------------|----------------|----------------|--------------|----------------|----------------|
| P (mmHg) | x ₁ | y ₁ | P (mmHg) | x ₁ | y ₁ |
| 14,20 | 0,0000 | 0,0000 | 26,29 | 0,0000 | 0,0000 |
| 15,46 | 0,0240 | 0,1237 | 27,98 | 0,0275 | 0,1015 |
| 16,72 | 0,0481 | 0,2473 | 29,67 | 0,0682 | 0,2045 |
| 17,98 | 0,1480 | 0,3584 | 31,35 | 0,1994 | 0,3245 |
| 19,24 | 0,3342 | 0,4800 | 32,04 | 0,3921 | 0,4773 |
| 20,50 | 0,9811 | 0,9811 | 34,73 | 0,9218 | 0,9218 |
| 20,50 | 0,9906 | 0,9906 | 34,72 | 0,9712 | 0,9710 |
| 20,50 | 1,0000 | 1,0000 | 34,70 | 1,0000 | 1,0000 |
| t = 49,90 °C | | | t = 59,95 °C | | |
| P (mmHg) | x ₁ | y ₁ | P (mmHg) | x ₁ | y ₁ |
| 46,40 | 0,0000 | 0,0000 | 78,10 | 0,0000 | 0,0000 |
| 48,56 | 0,0232 | 0,0761 | 80,61 | 0,0320 | 0,0691 |
| 50,71 | 0,0464 | 0,1522 | 83,11 | 0,0791 | 0,1448 |
| 52,87 | 0,1297 | 0,2412 | 85,61 | 0,1601 | 0,2362 |
| 55,02 | 0,2827 | 0,3630 | 88,12 | 0,2847 | 0,3484 |
| 57,18 | 0,8638 | 0,8638 | 90,62 | 0,8235 | 0,8235 |
| 56,97 | 0,9781 | 0,9758 | 90,47 | 0,9540 | 0,9531 |
| 56,77 | 1,0000 | 1,0000 | 90,31 | 1,0000 | 1,0000 |

TABELA L.2
 INTEGRAÇÃO DA EQUAÇÃO ISOTÉRMICA DA COEXISTÊNCIA
 SISTEMA ÁCIDO ACÉTICO / AEMMPG

| t = 30,10 °C | | | t = 39,95 °C | | |
|--------------|----------------|----------------|--------------|----------------|----------------|
| P (mmHg) | x ₁ | y ₁ | P (mmHg) | x ₁ | y ₁ |
| 6,35 | 0,0000 | 0,0000 | 11,42 | 0,0000 | 0,0000 |
| 7,77 | 0,0376 | 0,2575 | 13,74 | 0,0399 | 0,2448 |
| 9,18 | 0,0801 | 0,4431 | 16,07 | 0,0843 | 0,4229 |
| 10,60 | 0,1297 | 0,5658 | 18,40 | 0,1327 | 0,5531 |
| 12,01 | 0,1889 | 0,6508 | 20,73 | 0,1915 | 0,6340 |
| 13,43 | 0,2584 | 0,7127 | 23,06 | 0,2587 | 0,6961 |
| 14,84 | 0,3374 | 0,7610 | 25,39 | 0,3337 | 0,7461 |
| 16,26 | 0,4271 | 0,8007 | 27,72 | 0,4192 | 0,7874 |
| 17,67 | 0,5342 | 0,8351 | 30,04 | 0,5227 | 0,8233 |
| 19,09 | 0,6845 | 0,8685 | 32,37 | 0,6621 | 0,8577 |
| 20,50 | 1,0000 | 1,0000 | 34,70 | 1,0000 | 1,0000 |
| t = 49,90 °C | | | t = 59,95 °C | | |
| P (mmHg) | x ₁ | y ₁ | P (mmHg) | x ₁ | y ₁ |
| 19,10 | 0,0000 | 0,0000 | 29,88 | 0,0000 | 0,0000 |
| 22,87 | 0,0410 | 0,2379 | 35,92 | 0,0527 | 0,2541 |
| 26,63 | 0,0876 | 0,4137 | 41,97 | 0,1125 | 0,4321 |
| 30,40 | 0,1402 | 0,5410 | 48,01 | 0,1798 | 0,5560 |
| 34,17 | 0,2047 | 0,6252 | 54,05 | 0,2544 | 0,6464 |
| 37,94 | 0,2783 | 0,6906 | 60,10 | 0,3349 | 0,7133 |
| 41,70 | 0,3605 | 0,7436 | 66,14 | 0,4215 | 0,7666 |
| 45,47 | 0,4544 | 0,7875 | 72,18 | 0,5167 | 0,8106 |
| 49,24 | 0,5672 | 0,8264 | 78,22 | 0,6261 | 0,8495 |
| 53,00 | 0,7144 | 0,8654 | 84,27 | 0,7619 | 0,8883 |
| 56,77 | 1,0000 | 1,0000 | 90,31 | 1,0000 | 1,0000 |

TABELA L.3
 INTEGRAÇÃO DA EQUAÇÃO ISOTÉRMICA DA COEXISTÊNCIA
 SISTEMA EMMPG / AEMMPG

| t = 30,10 °C | | | t = 39,95 °C | | |
|--------------|----------------|----------------|--------------|----------------|----------------|
| P (mmHg) | x ₁ | y ₁ | P (mmHg) | x ₁ | y ₁ |
| 6,35 | 0,0000 | 0,0000 | 11,42 | 0,0000 | 0,0000 |
| 7,14 | 0,0347 | 0,1333 | 14,50 | 0,1122 | 0,2975 |
| 7,92 | 0,0726 | 0,2491 | 17,57 | 0,2342 | 0,4953 |
| 8,71 | 0,1167 | 0,3470 | 20,65 | 0,3750 | 0,6407 |
| 9,49 | 0,1674 | 0,4287 | 23,73 | 0,5529 | 0,7596 |
| 10,28 | 0,2288 | 0,5018 | 26,80 | 0,9080 | 0,9080 |
| 11,06 | 0,3021 | 0,5693 | 26,55 | 0,9691 | 0,9630 |
| 11,85 | 0,3895 | 0,6330 | 26,29 | 1,0000 | 1,0000 |
| 12,63 | 0,4956 | 0,6963 | | | |
| 13,42 | 0,6413 | 0,7676 | | | |
| 14,20 | 1,0000 | 1,0000 | | | |
| t = 49,90 °C | | | t = 59,95 °C | | |
| P (mmHg) | x ₁ | y ₁ | P (mmHg) | x ₁ | y ₁ |
| 19,10 | 0,0000 | 0,0000 | 29,88 | 0,0000 | 0,0000 |
| 24,82 | 0,0768 | 0,2824 | 40,16 | 0,0548 | 0,2910 |
| 30,53 | 0,1615 | 0,4681 | 50,44 | 0,1234 | 0,4685 |
| 36,25 | 0,2610 | 0,5977 | 60,71 | 0,2142 | 0,5934 |
| 41,96 | 0,3915 | 0,6982 | 70,99 | 0,3533 | 0,6904 |
| 47,68 | 0,8438 | 0,8438 | 81,27 | 0,8381 | 0,8315 |
| 47,04 | 0,9619 | 0,9519 | 79,69 | 0,9590 | 0,9434 |
| 46,40 | 1,0000 | 1,0000 | 78,10 | 1,0000 | 1,0000 |

APÊNDICE M

RESULTADOS PARA O MÉTODO DE BARKER

TABELA M.1
 PARAMETROS AJUSTADOS E DESVIOS MÉDIOS
 SISTEMA ACIDO ACÉTICO / EMMPG

| UNIQUEAC | | | | | | |
|----------------|---------|----------|--------|------|--------|--------|
| t (°C) | A12 | A21 | ΔP | Δt | Δx | |
| 30,10 | -167,39 | 566,61 | 0,28 | 0,00 | 0,0000 | |
| 39,95 | -173,43 | 531,65 | 0,50 | 0,00 | 0,0000 | |
| 49,90 | -187,99 | 560,78 | 0,06 | 0,17 | 0,0002 | |
| 59,95 | -188,01 | 560,84 | 0,06 | 0,17 | 0,0002 | |
| WILSON | | | | | | |
| t (°C) | A12 | A21 | ΔP | Δt | Δx | |
| 30,10 | | | | | | |
| 39,95 | 918,78 | - 28,018 | 1,00 | 0,12 | 0,0001 | |
| 49,90 | 1595,6 | -146,9 | 0,20 | 0,05 | 0,0002 | |
| 59,95 | | | | | | |
| NRTL | | | | | | |
| t (°C) | A12 | A21 | ΔP | Δt | Δx | |
| 30,10 | 471,73 | 1846,9 | 0,29 | 0,00 | 0,0000 | |
| 39,95 | -309,90 | 1153,8 | 0,98 | 0,11 | 0,0001 | |
| 49,90 | -603,61 | 1892,8 | 0,06 | 0,17 | 0,0002 | |
| 59,95 | -584,18 | 1662,4 | 0,47 | 0,00 | 0,0000 | |
| REDLICH-KISTER | | | | | | |
| t (°C) | A | B | C | ΔP | Δt | Δx |
| 30,10 | 772,68 | -349,76 | 187,98 | 0,28 | 0,00 | 0,0000 |
| 39,95 | 685,21 | -309,16 | 202,80 | 0,54 | 0,02 | 0,0000 |
| 49,90 | 664,15 | -334,52 | 222,94 | 0,03 | 0,09 | 0,0002 |
| 59,95 | 605,76 | -282,54 | 143,11 | 0,28 | 0,08 | 0,0000 |

TABELA M.2
 PARAMETROS AJUSTADOS E DESVIOS MÉDIOS
 SISTEMA ÁCIDO ACÉTICO / AEMMPG

| UNIQUAC | | | | | | |
|----------------|---------|--------|--------|------|--------|--------|
| t (°C) | A12 | A21 | ΔP | Δt | Δx | |
| 30,10 | -31,603 | 279,72 | 0,17 | 0,13 | 0,0005 | |
| 39,95 | -30,119 | 277,80 | 0,43 | 0,00 | 0,0000 | |
| 49,90 | -46,412 | 299,35 | 0,65 | 0,00 | 0,0000 | |
| 59,95 | -37,257 | 267,32 | 0,10 | 0,26 | 0,0009 | |
| WILSON | | | | | | |
| t (°C) | A12 | A21 | ΔP | Δt | Δx | |
| 30,10 | 870,73 | 438,51 | 0,23 | 0,20 | 0,0003 | |
| 39,95 | -160,96 | 173,65 | 9,59 | 0,56 | 0,0009 | |
| 49,90 | -157,68 | 171,66 | 14,65 | 0,01 | 0,0000 | |
| 59,95 | 765,19 | 381,82 | 0,10 | 0,26 | 0,0009 | |
| NRTL | | | | | | |
| t (°C) | A12 | A21 | ΔP | Δt | Δx | |
| 30,10 | 889,12 | 203,57 | 0,18 | 0,14 | 0,0005 | |
| 39,95 | | | | | | |
| 49,90 | | | | | | |
| 59,95 | 952,96 | 62,458 | 0,10 | 0,27 | 0,0009 | |
| REDLICH-KISTER | | | | | | |
| t (°C) | A | B | C | ΔP | Δt | Δx |
| 30,10 | 946,06 | 56,321 | 173,61 | 0,06 | 0,07 | 0,0001 |
| 39,95 | | | | | | |
| 49,90 | | | | | | |
| 59,95 | 868,99 | 76,798 | 159,16 | 0,03 | 0,10 | 0,0002 |

TABELA M.3
 PARAMETROS AJUSTADOS E DESVIOS MÊDIOS
 SISTEMA EMMPG / AEMMPG

| UNIQUAC | | | | | | |
|----------------|--------|--------|--------|------|--------|--------|
| t (°C) | A12 | A21 | ΔP | Δt | Δx | |
| 30,10 | 16,537 | 48,253 | 0,04 | 0,03 | 0,0000 | |
| 39,95 | | | | | | |
| 49,90 | | | | | | |
| 59,95 | 106,3 | 12,527 | 0,02 | 0,08 | 0,0001 | |
| WILSON | | | | | | |
| t (°C) | A12 | A21 | ΔP | Δt | Δx | |
| 30,10 | 511,57 | 51,539 | 0,04 | 0,03 | 0,0000 | |
| 39,95 | | | | | | |
| 49,90 | | | | | | |
| 59,95 | 652,61 | 496,01 | 0,03 | 0,11 | 0,0001 | |
| NRTL | | | | | | |
| t (°C) | A12 | A21 | ΔP | Δt | Δx | |
| 30,10 | 497,60 | 32,590 | 0,04 | 0,03 | 0,0000 | |
| 39,95 | | | | | | |
| 49,90 | | | | | | |
| 59,95 | 1090,2 | -52,75 | 0,02 | 0,08 | 0,0001 | |
| REDLICH-KISTER | | | | | | |
| | A | B | C | ΔP | Δt | Δx |
| 30,10 | 487,26 | 29,967 | 31,316 | 0,04 | 0,03 | 0,0000 |
| 39,95 | | | | | | |
| 49,90 | | | | | | |
| 59,95 | 859,61 | 150,88 | 17,191 | 0,02 | 0,08 | 0,0001 |

BIBLIOGRAFIA

1. BARKER J.A., "Determination of activity coefficients from total pressure measurements", *Austr. Jour. of Chem.* 1953 **6** 207.
2. MIXON F.O. GUMOWSKI B. e CARPENTER B.H., "Computation of Vapor-Liquid Equilibrium Data from Solution Vapor Pressure Measurements", *I&EC Fund.* 1965 **4** 455.
3. AMARANTE J.C.A., "Equação Isotérmica da Coexistência a Alta Pressão", Tese M. Sc., 1974 COPPE/UFRJ.
4. HÁLA E. PICK J. FRIED V. e VILÍM O., "Vapour-Liquid-Equilibrium", 2a. ed., 1967, Pergamon Press, New York.
5. LJUNGLIN J.J. e VAN NESS H.C., "Calculation of Vapour-Liquid Equilibria from Vapour Pressure Data", *Chem. Eng. Sci.* 1962 **17** 531.
6. RAMALHO R.S. e DELMAS U., "Isothermal and Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium Data and Excess Free Energies by the Total Pressure Method", *Can. J. Chem. Eng.* 1968 **46** 32.
7. TAO L.C., "How to Compute Binary Vapor-Liquid Equilibrium Compositions... from Experimental P-x or t-x Data", *I&EC* 1961 **53** 307.
8. SAYEGH S.G. e VERA J.H., "Model-free Methods for Vapor-Liquid Equilibria Calculations", *Chem. Eng. Sci.* 1980 **35** 2247.
9. PRAUSNITZ J.M. ANDERSON T.F. GRENS E.A. ECLERT C.A. HSIEH R. e O'CONNELL J.P., "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-liquid and Liquid-liquid Equilibria", 1980, Prentice Hall, Inc.
10. KRAHENBUHL M.A., "Tratamento Termodinâmico de dados de Equilíbrio Líquido-Vapor", Tese de M.Sc., 1987, FEC/UNICAMP.
11. GIORDANO R.C., "Termodinâmica do Equilíbrio Aplicada à Destilação Etanol-Água", Tese de M.Sc., 1985, DEQ/UNICAMP.
12. JOHNSTON R.L., "Numerical Methods - A software Approach",

- 1982, Pergamon Press, New York.
13. NUNHEZ J.R. MORI M. e d'AVILA S.G., "Método Spline Modificado Aplicado a Ajustes de Dados Termodinâmicos", 1989, DPQ/FEC/UNICAMP.
 14. VAN NESS H.C., "Classical Thermodynamics of Non Electrolyte Solution", 1a. ed., 1964, Pergamon Press.
 15. NOTHNAGEL K.H. ABRAMS D.S. e PRAUSNITZ J.M., "Generalized Correlation for Fugacity Coefficients in Mixtures at Moderate Pressures", *I&EC Process. Des. Dev.* 1973 12 25.
 16. HAYDEN J.G. e O'CONNELL J.P., "A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients", *I&EC Process. Des. Dev.* 1975 14 209.
 17. PRAUSNITZ J.M. LICHTENTHALER R.N. e AZEVEDO E.G., "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 2a. ed., 1986, Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
 18. NIEDERBERG J., Tese M.Sc., 1990 COPPE/UFRJ.
 19. SMITH A. e MENZIES A.W.C., "Studies in Vapor Pressure: III. A Static Method for Determining the Vapor Pressure of Solids and Liquids", *J. Amer. Chem. Soc.* 1910 32 1412.
 20. GOMES N.R., "Energia Livre de Gibbs de Sistemas Álcool-Éter", Tese M. Sc., 1978 COPPE/UFRJ.
 21. BOUBLÍK T. FRIED V. e HALA E., "The Vapour Pressures of Pure Substances", 2a. ed., 1984, Elsevier.
 22. SEGERLIND L.J., "Applied Finite Element Analysis", 1976, John Willey & sons.
 23. GMEHLING J. e ONKEN U., "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", DECHEMA, 1977, Frankfurt.
 24. BENEDICT R.P., "Fundamentals of Temperature, Pressure and Flow measurements", 1969, Wiley, New York.
 25. REID R.C. PRAUSNITZ J.M. e POLING B.E., "The Properties of Gases and Liquids", 4a. ed., 1986, McGraw-Hill Book Company, New York.
 26. BANCO DE DADOS - LABORATÓRIO DE PROPRIEDADES TERMODINAMICAS/DPQ/FEQ - UNICAMP