

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS



Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas de Álcoois Superiores contendo 2-propanol, 2-metil-1-propanol e 3-metil-1-butanol

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos

Telma Porcina Vilas Boas Dias Engenheira de Alimentos

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles Orientador

CAMPINAS - 2011

Ficha Catalográfica

D543e	Dias, Telma Porcina Vilas Boas Equilíbrio líquido-vapor de misturas de álcoois superiores contendo 2-propanol, 2-metil-1-propanol e 3-metil-1-butanol / Telma Porcina Vilas Boas Dias Campinas, SP: [s.n], 2011.
	Orientador: Antonio José de Almeida Meirelles Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.
	 Óleo fúsel. Equilíbrio líquido-vapor. Pressão de vapor. Álcoois superiores. Bioetanol. Meirelles, Antonio José de Almeida. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Título.
	cars/bibfea

Título em inglês: Vapor-liquid equilibrium of mixtures containing the following higher alcohols 2-propanol, 2-methyl-1-propanol and 3-methyl-1-butanol Palavras-chave em inglês (Keywords): Fusel oil, Vapor-liquid equilibrium, Vapor pressure, Higher alcohols, Bioethanol Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos Banca examinadora: Antonio José de Almeida Meirelles Helena Finardi Alvares Scanavini Roberta Ceriani Fernando Antonio Cabral Marcelo Lanza Data da Defesa: 18/04/2011 Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos Este exemplar corresponde à redação final da dissertação de mestrado, defendida por Telma Porcina Vilas Boas Dias, aprovado pela comissão julgadora em

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles Orientador – DEA / FEA / Unicamp

Dr^a Helena Finardi Alvares Scanavini Membro – UNISIM / CEPETRO / UNICAMP

> Prof^a. Dr^a. Roberta Ceriani Membro – FEQ / UNICAMP

Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral Membro – DEA / FEA / Unicamp

Prof. Dr. Marcelo Lanza Membro – EQA / CTC / UFSC

Dedicatória

Dedico este trabalho a meus aos meus pais, bases da minha educação, que semearam e cuidaram com atenção e carinho meu crescimento pessoal e profissional.

Aos mestres que souberam ensinar e guiar a direção correta para que esse crescimento fosse possível e que continue indeterminadamente. Àqueles que nos inspiram e fazem sempre querer continuar e melhorar.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a minha família pelo apoio para vencer esta etapa de minha vida, principalmente a minha mãe e meus irmãos, por estarem sempre presentes, mesmo quando ausentes.

A Deus por sempre me acompanhar, guiando meus passos.

Ao Prof. Antonio José pela orientação, paciência, incentivo e ajuda nos momentos difíceis.

Ao Prof. Eduardo Batista, pela co-orientação, e imensa ajuda nos trabalhos desenvolvidos.

Ao corpo docente do curso de Pós-graduação do Departamento de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas pelos ensinamentos, incentivo e auxílio.

Ao CNPq pela concessão da bolsa.

Aos professores membros da banca examinadora, pelas correções e sugestões que contribuíram para a redação final desta dissertação.

Aos colegas do EXTRAE, pelos momentos que passamos juntos e pela ajuda nos experimentos.

Em especial aos grandes amigos pesquisadores Fábio, Rodrigo, Rafael e Folegatti pelas sugestões e auxilio.

À todos aqueles que de uma maneira geral contribuíram para a realização deste trabalho de pesquisa.

۷

Sumário

RESU	IMOxvi
ABST	RACT xviii
CAPÍ	TULO 1. INTRODUÇÃO 1
CAPÍ	TULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA
2.1	Produção de Etanol
2.2	Produção de Cachaça3
2.3	Álcoois Superiores5
2.4	Equilíbrio Líquido – Vapor (ELV)6
2.5	Cálculo da Pressão de Vapor8
2.6	Cálculo do coeficiente de fugacidade 10
2.7	Cálculo do coeficiente de atividade 12
2.8	Testes de consistência termodinâmica de dados de equilíbrio14
2.9	Métodos para a determinação experimental de dados de ELV 21
CAPÍ	TULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS24
3.1	Equipamentos25
3.1.1	Ebuliômetro FISCHER
3.1.2	Cromatógrafo Gasoso28
3.2	Procedimentos Experimentais
CAPÍ	TULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES
4.1	Pressão de Vapor dos componentes puros
4.2	Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor e Consistência Termodinâmica
4.2.1	Sistema 2-metil-1-propanol + 3-metil-1-butanol a 760mmHg
4.2.2	Sistema 2-propanol + 3-metil-1-butanol a 760 mmHg
4.2.3	Sistema 2-propanol + 3-metil-1-butanol a 560mmHg 42
4.2.4	Sistema 2-propanol + 2-metil-1-propanol + 3-metil-1-butanol a 760 mmHg 44
4.2.5	Sistema 2-propanol + 2-metil-1-propanol + 3-metil-1-butanol a 560 mmHg 48
4.3 termo	Modelagem Termodinâmica: Ajuste dos parâmetros de interação dinâmica NRTL, Wilson e UNIQUAC52

4.3.1 Modelagem para o sistema 2-Metil-1-Propanol + 3-metil-1-butanol a 760mmHg53
4.3.2 Modelagem para o sistema 2-propanol + 3-metil-1-butanol a 760mmHg 56
4.3.3 Modelagem para o sistema 2-propanol + 3-metil-1-butanol a 560 mmHg 58
4.3.4 Modelagem para o sistema 2-propanol + 2-metil-1-propanol + 3-metil-1- butanol a 760 mmHg61
4.3.5 Modelagem para o sistema 2-propanol + 2-metil-1-propanol + 3-metil-1- butanol a 560 mmHg65
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 70
BIBLIOGRAFIA
Apêndice A79
Apêndice B
Apêndice C
Apêndice D
Apêndice E94
Apêndice F
Apêndice G101

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Modelos de coeficientes de atividade para fase líquida
Tabela 2.2: Comparação entre os métodos de obtenção de dados de ELV 22
Tabela 4.1: Desvios médios relativos para pressão de vapor calculado pelos modelos de Antoine, Antoine estendido e DIPPR em relação aos dados experimentais
Tabela 4.2: Dados experimentais de ELV para o sistema 2-metil-1-propanol (1) +3-metil-1-butanol (2) a 760 mmHg
Tabela 4.3: Dados experimentais de ELV para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2) a 760 mmHg
Tabela 4.4: Dados experimentais de ELV para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2) a 560 mmHg
Tabela 4.5: Dados experimentais de ELV para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-propanol (2) + 3-metil-1-butanol (3) a 760 mmHg44
Tabela 4.6: Dados experimentais para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-propanol (2) + 3-metil-1-butanol (3) a 560 mmHg48
Tabela 4.7: Desvios médios absolutos para os modelos NRTL, Wilson e UNIQUAC para o sistema 2-metil-1-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2) a 760 mmHg
Tabela 4.8: Desvios médios absolutos para os modelos NRTL, Wilson e UNIQUAC para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2) a 760 mmHg
Tabela 4.9: Desvios médios absolutos para os modelos NRTL, Wilson e UNIQUAC para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2) a 560 mmHg60
Tabela 4.10: Desvios médios absolutos para os modelos NRTL, Wilson e UNIQUAC para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-propanol (2) + 3-metil-1- butanol (3) a 760 mmHg
Tabela 4.11: Desvios médios absolutos para os modelos NRTL, Wilson eUNIQUAC para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-propanol (2) + 3-metil-1-butanol (3) a 560 mmHg
Tabela B.1: Propriedades e especificações dos componentes puros
Tabela B.2: Constantes da equação de Antoine estendida
Tabela B.3: Constantes da equação de Antoine 84
Tabela B.4: Constantes da equação de DIPPR85

Tabela D.1: Pressão de Vapor do 2-metil-1-propanol91
Tabela D.2: Pressão de Vapor do 3-metil-1-butanol
Tabela E.1: Dados da Constante de Equilíbrio e Volatilidade Relativa para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-propanol (2) + 3-metil-1-butanol (3). Dados experimentais a 760 mmHg
Tabela E.2: Dados da Constante de Equilíbrio e Volatilidade Relativa para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-propanol (2) + 3-metil-1-butanol (3). Dados experimentais a 560 mmHg
Tabela F.1: Dados dos coeficientes de fugacidade e composição da fase vapor calculados pela equação da coexistência com o auxílio do programa <i>Thertest.for</i> . Dados para o sistema 2-metil-1-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2). Dados experimentais e calculados a 760 mmHg
Tabela F.2: Dados dos coeficientes de fugacidade e composição da fase vapor calculados pela equação da coexistência com o auxílio do programa <i>Thertest.for</i> . Dados para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2). Dados experimentais e calculados a 760 mmHg
Tabela F.3: Dados dos coeficientes de fugacidade e composição da fase vapor calculados pela equação da coexistência com o auxílio do programa <i>Thertest.for</i> . Dados para o sistema 2- propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2). Dados experimentais e calculados a 560 mmHg
Tabela G.1: Parâmetros de interação binária para sistema 2-metil-1-propanol (1) +3-metil-1-butanol (2)102
Tabela G.2: Parâmetros de interação binária para sistema 2-propanol (1) + 3-metil-

Lista de Figuras

Figura 3.1: Esquema do Ebuliômetro Fischer
Figura 4.1: Curva de pressão de vapor do 2-propanol
Figura 4.2: Curva de pressão de vapor do 2-metil-1-propanol
Figura 4.3: Curva de pressão de vapor do 3-metil-1-butanol
Figura 4.4: Diagrama T-x-y para o sistema 2-metil-1-propanol (1) + 3-metil-1- butanol (2) a 760 mmHg. Dados experimentais e literatura
Figura 4.5: Diagrama x-y para o sistema 2-metil-1-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2) a 760 mmHg. Dados experimentais e literatura
Figura 4.6: Desvios absolutos na composição da fase vapor obtidos pelo método de Van Ness modificado por Fredenslund para o sistema 2-metil-1-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2) a 760 mmHg
Figura 4.7: Diagrama T-x-y para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2) a 760 mmHg obtidos experimentalmente neste trabalho
Figura 4.8: Diagrama x-y para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2) a 760 mmHg obtido experimentalmente neste trabalho
Figura 4.9: Diagrama T-x-y para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2) a 560 mmHg obtidos experimentalmente neste trabalho
Figura 4.10: Diagrama x-y para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2) a 560 mmHg obtidos experimentalmente neste trabalho
Figura 4.11: Diagrama x-y para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-propanol (2) + 3-metil-1-butanol (3) a 760 mmHg obtidos experimentalmente neste trabalho 45
Figura 4.12: Diagrama $K_i - x_1$ para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-propanol (2) + 3-metil-1-butanol (3) a 760 mmHg obtidos experimentalmente neste trabalho.
Figura 4.13: Diagrama $\alpha_{i3} - x_1$ para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-propanol (2) + 3-metil-1-butanol (3) a 760 mmHg obtidos experimentalmente neste trabalho.
Figura 4.14: Diagrama x-y para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-propanol (2) + 3-metil-1-butanol (3) a 560 mmHg obtidos experimentalmente neste trabalho 49

Figura 4. 15: Diagrama $K_i - x_1$ para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-propanol (2) + 3-metil-1-butanol (3) a 560 mmHg obtido experimentalmente neste trabalho. Figura 4.16: Diagrama $\alpha_{i3} - x_1$ para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-propanol (2) + 3-metil-1-butanol (3) a 560 mmHg obtido experimentalmente neste trabalho. Figura 4.17: Diagrama T-x-y para o sistema 2-metil-1-propanol (1) + 3-metil-1butanol (2). Dados experimentais e calculados pelo modelo NRTL a 760 mmHg. 54 Figura 4.18: Diagrama T-x-y para o sistema 2-metil-1-propanol (1) + 3-metil-1butanol (2). Dados experimentais e calculados pelo modelo de Wilson a 760 mmHg......54 Figura 4.19: Diagrama T-x-y para o sistema 2-metil-1-propanol (1) + 3-metil-1butanol (2). Dados experimentais e calculados pelo modelo UNIQUAC a 760 mmHg......55 Figura 4.20: Diagrama T-x-y para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2). Dados experimentais e calculados pelo modelo NRTL a 760 mmHg...... 56 Figura 4.21: Diagrama T-x-y para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2). Figura 4.22: Diagrama T-x-y para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2). Figura 4.23: Diagrama T-x-y para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2). Dados experimentais e calculados pelo modelo NRTL a 560 mmHg...... 59 Figura 4.24: Diagrama T-x-y para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2). Dados experimentais e calculados pelo modelo de Wilson a 560 mmHg. 59 Figura 4.25: Diagrama T-x-y para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2). Figura 4.26: Diagrama x-y para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-butanol (2) + 3-metil-1-butanol (3). Dados experimentais e ajuste NRTL a 760 mmHg. 61 Figura 4.27: Diagrama x-y para o sistema 2-propanol (1) +2-metil-1-butanol (2) + 3-metil-1-butanol (3). Dados experimentais e predição NRTL a 760 mmHg. 62 Figura 4.28: Diagrama x-y para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-butanol (2) + Figura 4.29: Diagrama x-y para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-butanol (2) + 3-metil-1-butanol (3). Dados experimentais e predição Wilson a 760 mmHg...... 63

Figura 4.30: Diagrama x-y. para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-butanol (2) + 3-metil-1-butanol (3). Dados experimentais e ajuste UNIQUAC a 760 mmHg. 63

Figura 4.31: Diagrama x-y para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-butanol (2) + 3-metil-1-butanol (3). Dados experimentais e predição UNIQUAC a 760 mmHg. 64

Figura 4.33: Diagrama x-y para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-butanol (2) + 3-metil-1-butanol (3). Dados experimentais e predição NRTL a 560 mmHg....... 66

Figura 4.35: Diagrama x-y para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-butanol (2) + 3-metil-1-butanol (3). Dados experimentais e predição Wilson a 560 mmHg....... 67

Figura 4.36: Diagrama x-y para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-butanol (2) + 3-metil-1-butanol (3). Dados experimentais e ajuste UNIQUAC a 560 mmHg. 68

Figura 4.37: Diagrama x-y para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-butanol (2) + 3-metil-1-butanol (3). Dados experimentais e predição UNIQUAC a 560 mmHg. 68

Nomenclatura

Letras Latinas

- A Primeiro parâmetro de AntoineParâmetros de interação binária
- B Segundo parâmetro de AntoineSegundo coeficiente virial
- C Terceiro parâmetro de AntoineFator de correção capilar
- d Derivada total
 - Número de conjuntos de dados
- *D* Porcentagem de desvios para o teste de Herington
- *G* Energia livre de Gibbs
- *g* Parâmetro de interação UNIQUAC e NRTL
- H Entalpia
- *h_E* Altura equivalente do fluído manométrico
- *J* Variável dependente das temperaturas de ebulição dos componentes puros
- *K* Constante de Equilíbrio
- m Número de componentes da mistura
- *n* Número de moles
 - Número de componentes da mistura
 - Número de fases em equilíbrio
- P Pressão
- q Parâmetro de área UNIQUAC
- *R* Constante universal dos gases ideais
- r Parâmetro volumétrico UNIQUAC
- S Desvio padrão
- T Temperatura

- V Volume
- *x* Fração molar na fase líquida
- *y* Fração molar na fase vapor
- *Z* Fator de compressibilidade
- *z* Número de coordenação
- *w_M* Peso específico corrigido do fluído manométrico

Subscritos

- _ Propriedade intensiva, ou molar
- c Crítico
- *i* Componente *i* na mistura
- *m* Mistura
- r Reduzido

Sobrescritos

- o Estado padrão
- ^ Propriedade da mistura
- ∞ Diluição infinita
- *E* Grandeza excedente
- *l* Líquido
- v Vapor
- sat Saturação

Letras Gregas

- *α* Volatilidade Relativa
- γ Coeficiente de atividade

- φ Coeficiente de fugacidade
- μ_i Momento dipolar do componente *i*
- μ Potencial químico
- *ω* Fator acêntrico do componente *i*
- η Parâmetro de associação e solvatação
- ho Densidade

Siglas

- *cal* Dados calculados
- *DIPPR* Desing Institute of Pure Component Properties
- ELV Equilíbrio Líquido-Vapor
- *exp* Dados experimentais
- HOC HAYDEN & O'CONNELL
- *MV* Volume Molar
- M Massa Molar (g/mol)
- *NRTL* Non-Random Two Liquid
- *Rd* Raio de Giração
- UNIQUAC Universal Quasichemical

RESUMO

Os álcoois superiores são provenientes, em sua maior parte, de transformações de aminoácidos durante o processo de fermentação. São álcoois com números de átomos de carbono entre três e cinco, como o álcool propílico, álcool amílico e seus isômeros, responsáveis pelo odor de algumas bebidas alcoólicas. Eles estão presentes na composição do óleo fúsel, que é a fração alcoólica menos volátil obtida durante a destilação do etanol. Embora o óleo fúsel seja um dos principais subprodutos da destilação do álcool, não é devidamente aproveitado pelas indústrias. Devido à presença desses álcoois superiores no processo de destilação do etanol, este trabalho tem como objetivo estudar o equilíbrio líquidovapor (ELV) desses componentes. O estudo foi feito com sistemas isobáricos a pressões de 760 e 560 mmHg, formados pelos álcoois superiores 2-propanol, 2metil-1-propanol e 3-metil-1-butanol. O equipamento empregado na obtenção dos dados de equilíbrio (P - T - x - y) foi um ebuliômetro FISCHER ® e a composição das fases em equilíbrio (líquida e vapor condensado) foi determinada utilizando cromatografia gasosa. Os sistemas estudados foram os binários 3-metil-1-butanol + 2-metil-1-propanol a 760 mmHg, 2-propanol + 3-metil-1-butanol a 760 mmHg e 560 mmHg e o ternário 2-propanol + 3-metil-1-butanol + 2-metil-1propanol a 760 mmHg e 560 mmHg, procurando cobrir toda a faixa de composição, incluindo os compostos puros. Os dados de ELV obtidos experimentalmente foram submetidos ao teste de consistência termodinâmica. Outra contribuição consistiu na obtenção dos parâmetros de interação binária de modelos de coeficientes de atividade da fase líquida como as equações de Wilson, UNIQUAC e NRTL. Estas equações são comumente usados em simuladores de processos. Para o ajuste de parâmetros e o teste de consistência foi utilizado o simulador Aspen Plus ®. Os testes de consistência termodinâmica confirmaram a boa qualidade dos dados obtidos pelo ebuliômetro FISCHER ® para os sistemas binários estudados. Os modelos de Wilson, NRTL e UNIQUAC mostraram-se adequados na representação do ELV de todos os sistemas estudados, binários e

ternários, obtendo-se desvios de temperatura e de composição da fase vapor muito próximos para todos os modelos utilizados.

Palavras-chave: óleo fúsel, equilíbrio líquido-vapor, pressão de vapor, álcoois superiores, bioetanol.

ABSTRACT

The higher alcohols are derived, mainly, from the amino acids changes during the fermentation process. These are alcohols with carbon numbers between three and five, such as propyl alcohol, amyl alcohol and their isomers, responsible for the odor of most alcoholic beverages. They are present in the composition of fusel oil, which is the least volatile alcoholic fraction obtained during the ethanol distillation. Although the fusel oil is one of the main by-products of alcohol distillation, it is not properly harnessed by industry. Due to the presence of higher alcohols in the ethanol distillation process, this work aims at studying the vapor-liquid equilibrium (VLE) of these components. The study was developed with isobaric systems at pressures of 760 and 560 mmHg, formed by higher alcohols 2-propanol, 2-methyl-1-butanol and 3-methyl-1-butanol. The equipment used in obtaining the equilibrium data (P - T - x - y) was an ebuliometer FISCHER and the composition of the equilibrium phases (liquid and condensed steam) was determined using gas chromatography. The studied systems were the binary 3-methyl-1-butanol + 2methyl-1-propanol at 760 mmHg, 2-propanol + 3-methyl-1-butanol at 760 mmHg and 560 mmHg and the ternary 2-propanol + 3 - methyl-1-butanol + 2-methyl-1propanol at 760 mmHg and 560 mmHg, always trying to cover the entire composition range including the pure compounds. The VLE data obtained were experimentally tested for thermodynamic consistency. Another contribution was the binary interaction parameters obtained by adjusting the activity coefficient models of the liquid phase (Wilson, NRTL and UNIQUAC) to the experimental data. These equations are commonly used in process simulators. The Aspen Plus simulator was used to adjust the parameters and to test the consistency of the experimental data. The thermodynamic consistency tests confirmed the good data quality obtained by the FISCHER ebuliometer for the binary systems studied. The models Wilson, NRTL and UNIQUAC proved to be adequate for representing the VLE of all studied systems, binary and ternary ones, and the temperature and vapor

composition deviations between experimental and calculated data were low for all the models used.

Keywords: Fusel oil, vapor-liquid equilibrium, vapor pressure, higher alcohols, bietanol.

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2011), órgão ligado ao Ministério da Agricultura, a projeção para a safra de cana de 2010/2011 é de uma colheita recorde, com a indústria sucroalcooleira processando um montante de 624,99 milhões de toneladas de cana de açúcar. O volume representa um aumento de 3,4 % quando comparado ao obtido na safra passada (2009/2010), ou seja, um adicional de 20,48 milhões de toneladas adicionais de produto. Os dados são do terceiro levantamento da safra 2010/2011, realizado pela CONAB em janeiro de 2011. A previsão é de que do total da cana esmagada, 288,75 milhões de toneladas (46,2 %) serão destinadas à produção de açúcar, as quais devem produzir 38,68 milhões de toneladas do produto. O restante 336,24 milhões de toneladas (53,8 %), será destinado à produção de etanol.

Nesta safra, para os principais produtos derivados da cana-de-açúcar, o açúcar e o etanol, observa-se a tendência de expansão mais acentuada para o açúcar. Para o etanol, o estudo indica um crescimento em torno de 7,52 %, devendo atingir uma produção de aproximadamente 27,7 bilhões de litros, sendo que deste total, 8,1 bilhões de litros serão de álcool anidro e 19,6 bilhões de litros serão de álcool hidratado. (CONAB, 2011).

No Brasil a cana-de-açúcar é largamente utilizada para produção de etanol combustível ou de uso industrial (indústrias químicas, farmacêuticas e de bebidas). A produção de etanol é acompanhada pela formação de compostos contaminantes, como glicerol, ácido succínico e álcoois superiores. Os álcoois superiores apresentam um comportamento característico de componentes de volatilidade intermediária, tornando-se voláteis quando diluídos em uma solução rica em água (por exemplo, no caso das misturas com teor de etanol menor que o vinho) e pesados em soluções ricas em etanol. Desta forma eles dificultam a destilação alcoólica, já que não saem como produto de fundo, nem de topo. Se não forem retirados a partir de uma região intermediária dos equipamentos de destilação, eles tendem a aumentar a volatilidade da água e a prejudicar a

separação etanol/água. Por outro lado, no caso de etanol de melhor padrão de qualidade, para aplicações, por exemplo, em indústrias de cosméticos, farmacêutica e alimentícia, estes álcoois são considerados contaminantes e seu teor deve ser reduzido. Porém a sua remoção sempre será acompanhada por frações de etanol, que terá que ser reprocessado (GARCIA, 2008). No caso das bebidas alcoólicas, os alcoóis superiores desempenham papel importante no aroma (RANKINE, 1967; SUOMALAINEN, 1971).

É devido à presença desses álcoois superiores nos produtos obtidos da destilação e de sua importância industrial que este trabalho determinou dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários e ternários, formados por alcoóis superiores, e curvas de pressão de vapor dos compostos puros, em ambos os casos pelo método dinâmico usando ebuliômetro de recirculação FISCHER. Também foi feito o ajuste dos parâmetros de interação binária de modelos de coeficiente de atividade da fase líquida. Na literatura são encontrados poucos dados experimentais para estes sistemas, como os sistemas estudados por Arce et al., 1998; Li et al., 2000; Resa et al, 2004; Resa et al, 2005; Resa et al, 2006. Para os sistemas estudados neste trabalho somente o binário 2-metil-1-propanol / 3-metil-1-butanol a 760 mmHg estava descrito na literatura (RESA & GOENAGA, 2006), sendo que no caso dos outros sistemas (2-propanol / 3-metil-1-butanol a 560 mmHg e 760 mmHg e 2-propanol / 2-metil-1-propanol / 3-metil-1-butanol a 560 mmHg e 760 mmHg) tratam-se de dados inéditos. Desta forma tem-se a necessidade de determinar tais dados em diferentes condições de pressão e temperatura. Dados de equilíbrio líquido-vapor confiáveis são essenciais para a elaboração de diagrama de fases dos sistemas envolvidos, fornecendo não só as informações primárias ao engenheiro para o projeto e operação de unidades de separação, mas também para desenvolver novos métodos de correlação e predição de propriedades termodinâmicas, para testar as teorias de misturas e para aplicações em simuladores de processo.

2

CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Produção de Etanol

O etanol (CH₃CH₂OH), também chamado álcool etílico e, na linguagem popular, simplesmente álcool, é o mais comum dos álcoois, e caracteriza-se por ser um composto orgânico obtido através da fermentação de substâncias amiláceas ou açucaradas, como a sacarose existente no caldo-de-cana, e também mediante processos sintéticos. É um líquido incolor, volátil, inflamável, solúvel em água, com cheiro e sabor característicos (SOLOMONS & FRYHLE, 2009).

Existem diversas utilizações para o álcool etílico, como: produção de bebidas alcoólicas, aplicações na indústria química e farmacêutica, combustível veicular e a produção de energia. Como combustível para automóveis, o etanol tem a vantagem de ser uma fonte de energia renovável e menos poluidora do que os derivados do petróleo.

Existem basicamente dois tipos de álcoois: o anidro, caracterizado pelo teor alcoólico mínimo de 99,3 GL, sendo composto de eta nol ou álcool etílico, é utilizado como combustível para veículos e matéria-prima na indústria de tintas, solventes e vernizes, e o hidratado, mistura hidroalcoólica com teor alcoólico mínimo de 92,6 a 93,8 GL, composto por álcool etílico ou etanol e água, é empregado nas indústrias farmacêutica, alcoolquímica, de bebidas e também utilizado como combustível para veículos e em produtos para limpeza (fixado pela Portaria ANP n.º 126/02).

2.2 Produção de Cachaça

A cachaça, considerada uma bebida genuinamente brasileira, historicamente ocupa posição de destaque no cenário sócio-econômico do país. Segundo o IBRAC, Instituto Brasileiro da Cachaça, o Brasil possui uma capacidade instalada de produção de cachaça de aproximadamente 1,2 bilhão de litros, sendo que atualmente, são mais de 40 mil produtores (4 mil marcas). Produzida em todas as regiões brasileiras, envolve expressivo contingente de mão-de-obra diversificada em sua cadeia produtiva, gerando mais de 600 mil empregos, diretos e indiretos.

Com o aumento da demanda por cachaças de qualidade e o mercado de exportação em alta, todo o processo de fabricação deve ser baseado em práticas criteriosamente determinadas visando obter um produto padronizado e com qualidade comprovada nos aspectos físico-químicos e sensoriais, propiciando segurança e fidelidade de consumo.

A produção da cachaça implica na obtenção do caldo da cana com auxílio de moendas, seguido de filtração e decantação para a retirada das impurezas. Este é então, levado para fermentar na presença do fermento, ou "pé-de-cuba". Depois de terminada a fermentação do mosto, que é todo líquido açucarado apto a fermentar, o caldo é chamado de vinho, que após sedimentação do fermento é destilado (CARDOSO, 2006).

Durante a fermentação alcoólica ocorre o desdobramento dos açúcares do caldo de cana, com formação de dois produtos principais: álcool etílico e dióxido de carbono. Os principais componentes das bebidas destiladas são o etanol e a água, além de uma série de outros compostos voláteis, que destilam juntos. Além desses, há normalmente a formação de pequenas quantidades de outros componentes, os quais recebem a denominação de "compostos secundários" (MASSON, 2005). Apesar de representarem porcentagem bem menor do que os dois componentes majoritários, esses compostos conferem às diferentes cachaças suas características peculiares, como aroma e sabor, os quais, juntamente com os componentes majoritários, irão definir e caracterizar o chamado *flavour* da bebida (FARIA, 1989; MAIA, 1994). Os componentes voláteis do vinho possuem diferentes graus de volatilidade, sendo possível a separação por processo de destilação (SCHWAN & CASTRO, 2001).

4

Os principais componentes secundários formados são: aldeído acético, ácido acético e ésteres desses ácidos, furfural e álcoois superiores, como o amílico, isoamílico, butílico, isobutílico, propílico e isopropílico (LIMA, 2001).

2.3 Álcoois Superiores

Segundo Galhiane (1998), os álcoois superiores são provenientes, em sua maior parte, da transformação dos aminoácidos durante o processo fermentativo. Eles são alcoóis com mais de dois átomos de carbono, formados durante o processo de oxidação. como destaque temos o álcool propílico, álcool amílico e seus isômeros, com até cinco átomos de carbonos, responsáveis pelo odor da bebida; eles tradicionalmente compõem o "*buquet*".

O aroma modifica-se substancialmente e os álcoois tornam-se oleosos com o aumento do número de carbonos; alguns deles lembram fortemente aroma de flores. Em excesso são chamados de óleo fúsel, o qual diminui o valor comercial e a qualidade da cachaça (MAIA, 1994).

O óleo fúsel é a fração menos volátil obtida durante a destilação do álcool. A produção média deste subproduto é estimada em 2,5 litros para cada 1000 litros de álcool. No Brasil uma indústria de porte médio produz aproximadamente 1,5 milhões de litros de álcool por dia (PÉREZ *et al.*, 2001). Entretanto, apesar de o óleo fúsel constituir um dos principais subprodutos da destilação do álcool, ainda não é devidamente aproveitado pelas usinas.

A composição do óleo fúsel varia conforme as condições e materiais utilizados na fermentação, segundo PÉREZ *et al.* (2001), os principais componentes do óleo fúsel são: álcool metílico, álcool etílico, álcool n-propilíco, álcool isoamílico, álcool isobutílico, acetato de metila, acetato de amila, 3-pentanol, álcool n-butílico, acetato de hexila, n-octanol, n-decanol, álcool n-amílico, formiato de etila, álcool 2-butílico, benzoato de metila, acetaldeído e propionaldeído, sendo que os álcoois constituem 77 ± 8 % da massa média de um

5

litro de óleo fúsel e o álcool isoamílico apresenta a maior contribuição a esta porcentagem.

2.4 Equilíbrio Líquido – Vapor (ELV)

O equilíbrio líquido-vapor para um sistema isolado é caracterizado pela igualdade dos potenciais mecânicos, térmicos e químicos nas duas fases. As quantidades intensivas observadas em um sistema líquido-vapor para caracterizar o equilíbrio são a pressão, a temperatura e as composições molares das fases liquida e vapor.

O ponto inicial para todos os cálculos do equilíbrio líquido-vapor é o critério da igualdade dos potenciais químicos dos componentes distribuídos entre as suas fases, o qual pode ser redefinido, como indicado em Prausnitz *et al.* (1980), em termos da igualdade de fugacidades, sendo que ambas as fases estão à mesma temperatura e pressão, então:

$$\hat{f}_{i}^{\nu} = \hat{f}_{i}^{l} \qquad (i = 1, 2, ..., N)$$

$$\hat{f}_{i}^{l} = f(T, P, x_{i})$$

$$\hat{f}_{i}^{\nu} = f(T, P, y_{i})$$
(2.1)

sendo,

 $\hat{f_i}^{\nu}$ = Fugacidade do componente *i* na fase vapor; $\hat{f_i}^{l}$ = Fugacidade do componente *i* na fase líquida;

Para o caso específico de um sistema em equilíbrio líquido-vapor, seguindo a abordagem $\gamma - \hat{\varphi}$ e de acordo com Prausnitz *et al.* (1980), chega-se a:

$$\hat{f}_i^{\nu} = \hat{\varphi}_i^{\nu} y_i P$$
 (*i* = 1, 2, ..., *N*) (2.2)

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i^o$$
 (*i* = 1, 2, ..., *N*) (2.3)

sendo que.

 $\hat{\varphi_i}^{\nu}$ = Coeficiente de fugacidade do componente *i* na fase vapor;

 $y_i =$ Fração molar do componente *i* na fase vapor;

P =Pressão total do sistema;

 x_i = Fração molar do componente *i* na fase líquida;

 γ_i = Coeficiente de atividade do componente *i* na fase liquida;

 $f_i^o \equiv$ Fugacidade do componente *i* no estado padrão, geralmente igual a fugacidade de um líquido puro contendo somente moléculas do componente i à temperatura e pressão do sistema;

Seguindo ainda os procedimentos de Prausnitz *et al.* (1986), partindo da expressão utilizada para calcular tanto a fugacidade da fase vapor como a de um líquido puro, chega-se a:

$$f_i^{o} = P_i^{vp} \varphi_i^{vp} exp\left[\frac{V_i^{L} (P - P_i^{vp})}{RT}\right] \qquad (i = 1, 2, ..., N)$$
(2.4)

sendo,

 P_i^{vp} = Pressão de vapor do componente *i*; φ_i^{vp} = Coeficiente de fugacidade do componente i na P_i^{vp} ; V_i^L = Volume molar do componente *i*; R = Constante universal dos gases ideais; T = Temperatura

Substituindo as Equações (2.2), (2.3) e (2.4) em (2.1), chega-se à equação de ELV:

$$y_i \hat{\varphi}_i^{\ \nu} P = x_i \gamma_i P_i^{\nu p} \varphi_i^{\ \nu p} exp\left[\frac{V_i^{\ L} (P - P_i^{\nu p})}{RT}\right] \qquad (i = 1, 2, ..., N)$$
(2.5)

O termo exponencial é conhecido como fator de Poynting. Em geral, para sistemas estudados a baixas e médias pressões, essa correção é desprezível. O termo $\hat{\varphi_i}^v$ leva em conta os desvios do vapor saturado em relação ao comportamento de gás ideal. Em condições de baixas e médias pressões, todas estas correções são quase sempre negligenciáveis. Se a temperatura é tal que a pressão de saturação P_i^{vp} é baixa, então $\hat{\varphi_i}^v$ é muito próximo da unidade ($\hat{\varphi_i}^v = 1$). Exceções são observadas, como por exemplo com substâncias que têm uma forte tendência a associar-se, entre outras.

Fazendo todas essas considerações a Equação que possibilita o cálculo do ELV, a baixas pressões, pode ser representada por:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{vp} \varphi_i^{vp}$$
 (*i* = 1, 2, ..., *N*) (2.6)

2.5 Cálculo da Pressão de Vapor

Existem na literatura vários tipos de correlação para cálculo de pressão de vapor em função da temperatura, como pode ser visto em Reid *et al.* (1987). Algumas correlações são a DIPPR, Antoine e Antoine estendido.

A equação de Antoine, embora não seja tão precisa fora das faixas dos valores experimentais utilizados no ajuste dos parâmetros, é a mais utilizada nos programas de cálculo de ELV e uma das mais simples. Ela possui a seguinte forma:

$$ln P_i^{vp} = A - \frac{B}{T+C}$$
 ou $log P_i^{vp} = A - \frac{B}{T+C}$ (2.7)

sendo,

 P_i^{vp} = Pressão de vapor do componente *i* em mmHg;

 $T = \text{Temperatura de vapor em } \mathfrak{C};$

A, B, C = As constantes que dependem da substância;

A extensão da equação de Antoine é comumente usada em softwares de simulação, como o caso do Aspen Plus ®, que foi usado neste trabalho. Sendo representada por:

$$\ln P_i^{\nu p} = A - \frac{B}{T+C} + DT + E \ln T + FT^G$$
(2.8)

sendo,

 P_i^{vp} = Pressão vapor do componente i em mmHg;

 $T = \text{Temperatura de vapor em } \mathfrak{C};$

A, B, C, D, E, F e G = As constantes que dependem da substância e estão presentes no banco de dados do simulador;

A equação DIPPR permite representar faixas de temperatura maiores, bem como permite extrapolações mais seguras. Ela possui a forma:

$$\ln P_i^{vp} = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^E$$
(2.9)

sendo,

 $P_i^{vp} \equiv$ Pressão vapor do componente i em Pascal;

 $T \equiv$ Temperatura de vapor em Kelvin;

A, B, C, D $e E \equiv$ As constantes que dependem da substância;

2.6 Cálculo do coeficiente de fugacidade

Segundo Sandler (1986), o coeficiente de fugacidade de um componente de uma mistura de gases e/ou vapor pode ser calculado utilizando-se os seguintes procedimentos: relação P-V-T, princípios de estados correspondentes, regra de Lewis-Randall e modelo de mistura de gás ideal.

Dentre todas as propostas, a que geralmente fornece uma maior exatidão é a das relações P-V-T. A equação virial truncada no segundo termo representa bem a não idealidade da fase vapor a baixas e médias pressões. De acordo com as definições apresentadas por Prausnitz *et al.* (1986):

$$\ln \widehat{\varphi}_{\iota}^{\nu} = \int_{0}^{P} \left(\left[\frac{\partial (nZ)}{\partial n_{i}} \right]_{T,P,n_{j\neq i}} - 1 \right) \frac{dP}{P}$$
(2.10)

sendo,

Z = Fator de compressibilidade;

n = Número total de moles na solução;

 $n_i = N$ úmero de moles do componente *i* na solução;

A equação virial truncada no segundo termo toma a forma:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT}$$
(2.11)

sendo,

P = Pressão total;

V =Volume molar;

T =Temperatura absoluta;

B = O segundo coeficiente virial, função da temperatura e composição, e independente da pressão e densidade;

O coeficiente B está relacionado com a composição da solução através da relação:

$$B = \sum_{i} \sum_{j} y_{i} y_{j} B_{ij}$$
(2.12)

sendo B_{ij} o segundo coeficiente virial cruzado, característico de interações moleculares.

Substituindo a Equação (2.11) na equação (2.12) e em (2.10), chega-se a:

$$\ln \hat{\varphi}_i^V = \frac{P}{BT} \left(\sum_{j=1}^{n} y_j B_{ij} - B \right)$$
(2.13)

Quando temos sistemas para os quais a fase vapor pode ser considerada ideal, ou seja, em sistemas a baixas pressões, baixas temperaturas e formados por compostos que possuem baixa interação, o cálculo do coeficiente de fugacidade pode ser excluído do cálculo do ELV, uma vez que o mesmo é muito próximo da unidade. Em muitos casos, mesmo a pressões moderadas e temperaturas não muito elevadas, vários sistemas apresentam um forte desvio da idealidade na fase vapor. Isso ocorre quando compostos fortemente polares (ácidos orgânicos, álcoois e aldeídos) e capazes de formar pontes de hidrogênio, estão presentes na mistura. Essas pontes de hidrogênio estabelecidas fazem com que novas espécies sejam formadas, acarretando o desvio da idealidade. Nesses casos, é necessário envolver a Teoria química no cálculo do equilíbrio da fase vapor.

Como o sistema estudado é formado por álcoois, o desvio da idealidade da fase vapor pode ser significativo, sendo recomendado quantificar este desvio. Empregou-se para isto a Equação do Virial juntamente com o procedimento de Hayden e O'Connell (1975), que desenvolveram uma correlações para cálculo do segundo coeficiente virial considerando separadamente as interações físicas e as químicas, como pontes de hidrogênio

2.7 Cálculo do coeficiente de atividade

Os coeficientes de atividade da fase líquida podem ser expressos a partir de dados experimentais, seguindo procedimento adotado por Prausnitz *et al.* (1986), isolando o termo γ_i na Equação (2.5), obtendo-se dessa forma um coeficiente "experimental", dado por:

$$\gamma_{i} = \frac{y_{i}P}{x_{i}P_{i}^{pv}} \frac{\widehat{\varphi_{i}}^{V}}{\varphi_{i}^{vp}} exp\left[-\frac{V_{i}^{L}\left(P-P_{i}^{vp}\right)}{RT}\right]$$
(2.14)

Esses valores de coeficiente de atividade são utilizados para auxiliar na estimativa de parâmetros de modelos que os descrevem.

A equação para o coeficiente de atividade em função da temperatura T e fração molar x_i é geralmente obtida a partir de um modelo para a energia livre de Gibbs em excesso através da expressão:

$$ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq 1}}$$
(2.15)

Modelos para a energia livre de Gibbs podem ser encontrados na literatura (REID *et al.*, 1987). Muitos deles são empíricos, mas possuidores de certo embasamento teórico. A uma dada temperatura, a energia livre de Gibbs em excesso de uma mistura é dependente da composição e, em um menor grau, da pressão do sistema. A baixas e médias pressões é aceitável desprezar a dependência da energia de Gibbs em excesso em relação à pressão, já que o efeito é suficientemente pequeno. Dessa forma, os modelos adotados para a representação do coeficiente de atividade da fase líquida também ficam como

função da temperatura e composição. Estes modelos levam em consideração a energia de interação entre as moléculas, expressa na forma de parâmetros de interação binários.

No presente trabalho, adotaram-se três modelos para a representação dos coeficientes de atividade da fase líquida nos cálculos do equilíbrio líquido-vapor: os modelos de Wilson, UNIQUAC e NRTL. Suas expressões derivadas foram retiradas de Gmehling (1977) e são mostradas na Tabela 2-1.

Modelo	Parâmetro	$ln \gamma_i =$
Wilson	$A_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} exp\left[-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ji}}{RT}\right]$ $A_{ij} = A_{ij} = 1$	$-\ln\left(\sum_{j=1}^{m} x_j \Lambda_{ij}\right) + \sum_{k=1}^{m} \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^{m} x_j \Lambda_{kj}}$
NRTL	$\tau_{ji} = \frac{(g_{ji} - g_{ij})}{RT}$	$\frac{\sum_{j=1}^{m} \tau_{ji} G_{ji} x_{j}}{\sum_{l=1}^{m} G_{li} x_{l}} + \sum_{j=1}^{m} \frac{x_{j} G_{ij}}{\sum_{l=1}^{m} G_{lj} x_{l}} \left(\tau_{ji}\right)$
	$G_{ji} = exp(-\alpha_{ji}\tau_{ji})$	$\sum_{i=1}^{m} c_{i}$
	$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$	$- rac{\sum_{n=1}^{m} x_{nj} au_{ni} G_{ni}}{\sum_{l=1}^{m} G_{li} x_l} \Big)$
	$G_{ii} = G_{jj} = 1$	
UNIQUAC	$\tau_{ji} = exp\left[-\frac{u_{ji} - u_{ij}}{RT}\right]$	$\ln \gamma_i^{\ C} + \ln \gamma_i^{\ R}$
	$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1$	$\ln \gamma_i^{\ C} = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\vartheta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j$
	$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1)$	$\left[\left(\sum_{i=1}^{n} \right) \right]$
		$\ln \gamma_i^{\kappa} = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \vartheta_i \tau_{ji} \right) \right]$
		$- \sum_{j=1}^m \frac{\vartheta_i \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^m \vartheta_k \tau_{kj}} \bigg]$
		z = 10

Fabela 2.1: Modelos de	e coeficientes (de atividade	para fase lío	quida
------------------------	------------------	--------------	---------------	-------

sendo,

 \underline{V}_{i}^{L} = Volume molar do componente *i* líquido;

 λ_{ij} = Energia de interação entre os componentes *i* e *j*, $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$;

 $g_{ij} =$ Parâmetro de interação entre os componentes *i* e *j*, $g_{ij} = g_{ji}$;

 α_{ij} = Parâmetro não randômico; $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$;

 q_i = Parâmetro de área do componente *i*;

 r_i = Parâmetro volumétrico do componente *i*;

 u_{ij} = Parâmetro de interação entre os componentes *i* e *j*; $u_{ij} = u_{ji}$;

z = Número de coordenação;

$$\vartheta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \equiv \text{Fração de área};$$

 $\varphi_i = \frac{\gamma_i x_i}{\sum_j \gamma_j x_j} \equiv \text{Fração de volume};$

2.8 Testes de consistência termodinâmica de dados de equilíbrio

A Termodinâmica fornece relações exatas que podem ser empregadas em testes para se verificar a consistência dos dados de ELV. Basicamente todos os testes originaram-se da equação de Gibbs-Duhem e suas mais diversas formas derivadas. Partindo da equação de Gibbs-Duhem a P e T constantes:

$$\sum_{j=1}^{m} x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} \right) \Big|_{T,P,x_{j\neq i}} = 0 \qquad (i = 1, 2, \dots, N)$$
(2.16)

No caso de um sistema binário, a equação fica reduzida a:

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1}\right)\Big|_{T,P} = -x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1}\right)\Big|_{T,P}$$
(2.17)

Seguindo a definição de energia livre de Gibbs relacionada com o coeficiente de atividade, pode-se manipular matematicamente a Equação (2.17) até chegar a:

$$\int_{0}^{1} ln \frac{\gamma_{1}}{\gamma_{2}} dx_{1} = 0 \tag{2.18}$$

Neste trabalho, os dois testes serão aplicados: o teste da área segundo Herington (1951) e o de Van Ness modificado por Fredenslund *et al.* (1977), procurando seguir a análise proposta por Wilsak *et al.* (1995).

2.8.1 Teste da Área

Para a verificação da consistência de dados ELV e apoiado nas relações de Gibbs-Duhem, Herington (1947) propôs o teste integral ou teste de área. Supondo que o vapor possa ser tratado como gás ideal e que o volume molar líquido seja negligenciável, observou-se que a seguinte condição deve ser satisfeita:

$$\left[\ln\alpha_{12} - \ln\left(\frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}}\right)\right] \equiv \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)$$
(2.19)

Dessa forma pode-se expressar a Equação (2-18) da seguinte forma:

$$\int_{0}^{1} \left[ln \,\alpha_{12} - ln \left(\frac{P_{1}^{sat}}{P_{2}^{sat}} \right) \right] dx_{1} = 0 \tag{2.20}$$

sendo,

$$\alpha_{12} = \frac{y_1 x_2}{x_1 y_2}$$
 = volatilidade relativa

De maneira análoga, Redlich e Kister (1948), sugeriram a integração da equação (2.18) para a representação dos coeficientes de atividade. Os autores desenvolveram modelos baseados em série de potências, cujos parâmetros podem ser estimados a partir da regressão dos coeficientes de atividade "experimentais", como os calculados pela Equação (2.14). O valor do modulo da integral é dado pela área sob a curva $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ contra *x*.

O calculo da área dado pela Equação (2.20), embora não seja uma condição, é sugerido por Prausnitz *et al.* (1986) como critério para considerar dados consistentes:

$$D = \left[\frac{A_1 - A_2}{A_1 + A_2}\right] \cdot 100 < 2\% \tag{2.21}$$

sendo,

 A_1 e A_2 = a área acima e a área abaixo da curva $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ contra x₁, respectivamente;

Devido às simplificações necessárias para o desenvolvimento dos testes, estes ficaram restritos a dados obtidos em condições isotérmicas. Pensando nisso, Herington (1951) generalizou este procedimento para incluir dados isobáricos. O autor definiu a seguinte grandeza:

$$J = 150 \frac{\Delta T_{max}}{T_{min}} \tag{2.22}$$

sendo,

 ΔT_{max} = Diferença entre a maior e a menor temperatura de ebulição observada no sistema, em Kelvin, à pressão de operação do sistema;

 T_{min} = Menor temperatura de ebulição observada no sistema, em Kelvin, à pressão de operação;

Baseado na análise de um certo número de dados experimentais, Herington (1951) estipulou um critério de consistência baseada na diferença entre o valor de D calculado pelo teste da área e o valor de J, observadas as seguintes condições:

(D - J) < 10 os dados podem ser consistentes;

(D - J) > 10 os dados possivelmente são inconsistentes;

Entretanto, Wisniak (1994), revalidando o método de Herington (1951) para uma gama maior de sistemas binários, encontrou desvios além dos anunciados como esperados no desenvolvimento da técnica. O autor empregou a correlação de Herington (1951) com os parâmetros empíricos corrigidos, o que acarretou numa alteração do valor da constante, originalmente definida como sendo 150, para o valor de 96, dependendo do sistema em análise. Também pode-se utilizar um modelo de coeficiente de atividade, como Wilson (1964), através da relação termodinâmica entre a energia de Gibbs em excesso e a entalpia de mistura, o que resulta na Equação (2.23):

$$\Delta H = x_1 x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}(\lambda_{12} - \lambda_{11})}{x_1 + x_2 \lambda_{12}} + \frac{\Lambda_{21}(\lambda_{12} - \lambda_{22})}{x_2 + x_1 \lambda_{21}} \right]$$
(2.23)

Emprega-se a Equação (2.17) diretamente na relação obtida por Herington (1951), representada pela inequação (2.24), dispensando-se o uso da constante empírica:

$$\int_{0}^{1} \ln \frac{\gamma_{1}}{\gamma_{2}} dx_{1} < \frac{\Delta H_{m} |T_{1}^{0} - T_{2}^{0}|}{R T_{min}^{2}}$$
(2.24)

sendo,

 T_1^{0} = temperatura de ebulição do componente 1 à pressão do sistema; T_2^{0} = temperatura de ebulição do componente 2 à pressão do sistema;
$\Delta H_m =$ entalpia da mistura;

Caso os resultados encontrados obedeçam a inequação ou desigualdade (2.24), os dados podem ser considerados consistentes.

Testes como os mostrados são conhecidos como "globais" por analisarem toda uma faixa de composição, de x = 0 até x = 1. Bourne (1964), analizando este tipo de teste, verificou que nessa integração pode haver compensação de erros ao longo de todo o caminho, o que poderia fornecer resultados falsos.

2.8.2 Teste de Van Ness – Fredenslund

Van Ness (1959), ao desenvolver as formas exatas da equação de Gibbs-Duhem, mostrou que a integração poderia ser efetivada ao longo de um caminho específico para o qual os dados fossem disponíveis. Essa premissa serviu de base para os testes "locais" de área, nos quais a integração pode ser feita em faixas restritas, detectando-se inconsistências locais.

Van Ness *et al.* (1973) observou que nem todas as variáveis medidas são necessariamente utilizadas. Devido à relação entre os coeficientes de atividade, o termo de pressão total, *P*, é negligenciado. Um fato também notado é que regiões próximas a altas diluições, isto é, $x \to 0$ e $x \to 1$, influenciam grandemente os coeficientes de atividade, γ_i , podendo alterar os resultados finais.

Van Ness *et al.* (1973) analisaram o uso da pressão de vapor nos testes que, em grande parte, não são obtidos juntamente com os dados de ELV, podendo influenciar fortemente os resultados. O que se avalia, segundo os autores, é se a razão entre as pressões de vapor é compatível com os dados $x_1 - y_1$.

Podendo fazer uso de todas as variáveis medidas, P - T - x - y, e baseado no fato de que a termodinâmica fornece relações exatas entre essas variáveis, Van Ness *et al.* (1973) propõem seis maneiras diferentes de se testar a consistência termodinâmica de dados isotérmicos utilizando resultados $P - x_1$, P - $y_1 e x_1 - y_1$. Valores de y_1, x_1 ou *P* são calculados, plotados graficamente contra x_1 e o espelho dos resultados em torno do zero é utilizado como parâmetro para avaliação da consistência. Dados espelhados aleatoriamente podem ser consistentes, enquanto que se observada uma tendência há a indicação de inconsistência. Devido à maior incerteza experimental da variável y_1 , é recomendado que o teste se baseie na análise desta variável. Um dos procedimentos propostos pelos autores é bastante utilizado em trabalhos publicados (GINER *et al*, 2009; JANGA *et al*, 2010; MEJÍA *et al*, 2008), e consiste na integração da equação de Gibbs-Duhem, considerando a fase vapor ideal, na forma:

$$P = x_1 P_1^{\nu p} exp\left(g + x_2 \frac{dg}{dx_1}\right) + x_2 P_2^{\nu p} exp\left(g - x_1 \frac{dg}{dx_1}\right)$$
(2.25)

sendo, $g \equiv \frac{G^E}{RT}$. A relação entre g e x_1 é estabelecida numericamente pelo procedimento proposto por Mixon (1965). Os *y*'s são estimados ou calculados pelas relações de equilíbrio, tomando a pressão total, *P*, calculada pela equação (2.25).

Fredenslund *et al.* (1977) estenderam o método de Van Ness *et al.* (1973) a sistemas isobáricos, considerando a fase vapor não ideal. A equação desenvolvida é praticamente a mesma que a Equação (2.25). O termo "g" foi representado por polinômios de Legendre de até 6^a ordem, cujos coeficientes são calculados por regressão de mínimos quadrados, na qual a soma das diferenças ao quadrado das pressões experimentais e calculadas é minimizada, o que equivale ao método de Barker (1953), também conhecido como método da Pressão Total. Os autores adotam como critério de consistência, o valor médio da diferenças entre os *y* experimentais e os *y* calculados sob a seguinte forma:

$$\left|y_{i(cal)} - y_{i(exp)}\right| \le \delta x_i + \delta y_i \tag{2.26}$$

sendo δx_i e δy_i as incertezas experimentais nas frações molares do liquido e vapor, Fredenslund *et al.* (1977), estabeleceram 0,01 como valor aceitável para $\delta x_i + \delta y_i$, não sendo o mesmo utilizado de forma absoluta, podendo variar de acordo com o sistema. Os resultados que obedecem a inequação (2.26) podem ser considerados consistentes. Caso contrário duas observações podem ser feitas: os dados são inconsistentes ou os métodos para o cálculo das fugacidades, entalpias ou volumes molares são inadequados.

2.8.3 Considerações quanto à escolha do teste

Wilsak & Philip (1995) avaliaram 4 tipos de teste de consistência para sistemas isotérmicos, entre eles o da área segundo Herington (1951) e o de Van Ness *et al.* (1973) e chegaram as conclusões apresentadas abaixo. Suas análises foram ilustradas comparando a eficiência da aplicação de modelos de coeficiente de fugacidade da fase vapor e da atividade da fase líquida adequados e não adequados a determinados sistemas, além da influência do emprego de dados obtidos em regiões próximas à de diluição infinita. Os autores revelam que:

• O uso de pontos próximos à região diluída influencia os testes de consistência de modo apreciável, mas nem sempre favorável.

• Deve-se levar em consideração a identidade das fases, evitando simplificações e adotando sempre modelos apropriados aos sistemas em estudo.

• O teste da área, por si só, não garante a consistência de dados, sendo uma condição necessária, mas não suficiente.

Dois testes foram utilizados neste trabalho: o teste da área segundo Herington (1951) e o de Van Ness *et al.* (1973) modificado por Fredenslund *et al.* (1977), procurando seguir a análise proposta por Wilsak *et al.* (1995).

20

2.9 Métodos para a determinação experimental de dados de ELV

A determinação de curvas de equilíbrio líquido-vapor pode ser feita tanto isobaricamente quanto isotermicamente. Existem vários métodos e a escolha de qual deles deve ser usado depende do sistema a ser determinado.

Segundo Hála *et al.* (1967), citado por Krähenbühl (1987), os métodos são divididos, de acordo com suas técnicas experimentais, em cinco grupos principais:

- método da destilação;

método estático;

- método do ponto de bolha e orvalho;

método de fluxo;

- método de recirculação;

Cada um deles apresenta vantagens e desvantagens, de acordo com os sistemas cujos dados de ELV se deseja determinar. Os métodos de recirculação e estático são os mais utilizados. Especificamente neste trabalho adotou-se o método da recirculação, que é discutido no item 2.9.1.

A Tabela 2.2 mostra as características e faixas de aplicabilidade dos diversos métodos para a obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor.

Método	Faixa de Faixa de Pressão Temperatur		Vantagens	Desvantagens
Destilação	stilação Pequena te		Simplicidade de construção	Baixa Exatidão
Estático	Ampla	Ampla	Grande exatidão	Dificuldade na retirada de amostras e medida da pressão total
Ponto de bolha e orvalho	o de na e Ampla Baixas alho Ampla temperaturas quantidade de temperaturas quantidade de amostra; não requer análise química das fas		Pequena quantidade de amostra; não requer análise química das fases	Construção e alimentação difíceis
Fluxo Ampla		Baixas temperaturas	Tempo reduzido para estabelecimento do equilíbrio	Exige grande controle do processo
Recirculação	Pequena (baixas e médias)	Baixas temperaturas	Atinge rapidamente o equilíbrio	Uso de soluções homogêneas e não reativas

Tabela 2.2: Comparação entre os métodos de obtenção de dados de ELV.

2.9.1 Método de recirculação

O método de recirculação consiste na determinação de dados de equilíbrio de fases líquido-vapor (T, P, x, y) sob condições de regime estacionário, para o qual as variáveis no interior do equipamento não mais variam com o tempo. O método de recirculação é bastante utilizado em regiões de baixas e médias pressões. Neste método se promove a recirculação continua de uma ou duas fases até que se atinja o estado de equilíbrio, e a composição de ambas as fases

é então determinada analiticamente. Este método pode ser classificado, de acordo com a fase de recirculação, em:

- método de recirculação da fase vapor;

- método de recirculação das fases líquida e vapor;

O equipamento empregado para a obtenção de dados equilíbrio líquidovapor foi um ebuliômetro FISCHER, que emprega um sistema de recirculação das duas fases, possibilitando amostragens das mesmas. As características deste equipamento estão descritas no item 3.

CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos os materiais, dispositivos e métodos experimentais para a obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas através da determinação das composições das fases líquida e vapor por cromatografia gasosa.

O equipamento empregado na obtenção dos dados de equilíbrio líquidovapor foi um ebuliômetro FISCHER ® modelo 602. Este estava acoplado a um controlador "M101" que controla o sistema de aquecimento da mistura e bomba de vácuo munida de um regulador de pressão; para a regulagem da pressão utilizouse N₂ como gás inerte. Este conjunto possibilita as leituras das temperaturas das fases líquida e vapor. Na determinação das composições das fases em equilíbrio (líquida e vapor condensado) foi utilizado um cromatógrafo gasoso (Shimadzu GC – 17A).

Os equipamentos utilizados neste trabalho para a determinação experimental dos dados de ELV pertencem ao Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio (EXTRAE) da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP.

Os sistemas foram estudados nas pressões de 560 mmHg e 760 mmHg, valores escolhidos devido em grande parte ao fato de os processos industriais de destilação alcoólica ocorrerem próximos à pressão atmosférica. As pressões abaixo da atmosférica foram sugeridas já que um leve vácuo é fácil de ser implantado, possui baixo custo e diminui o custo energético por diminuir a temperatura necessária na destilação. Já pressões acima da atmosférica não foram estudadas, pois não despertam interesse para o processo industrial. Os sistemas determinados foram os binários 3-metil-1-butanol + 2-metil-1-propanol, 2-propanol + 3-metil-1-butanol e o ternário 2-propanol + 3-metil-1-butanol + 2-metil-1-propanol, compostos puros.

Os dados de ELV obtidos experimentalmente foram submetidos ao teste de consistência termodinâmica. Outra contribuição consistiu na obtenção dos parâmetros de interação dos coeficientes de atividade da fase liquida, adotando-se os modelos Wilson, UNIQUAC e NRTL. Enquanto que para a fase vapor o coeficiente de fugacidade foi calculado pela abordagem de Hayden e O'Connell (1975). Estas equações são comumente usadas em simuladores de processos. Todas as modelagens realizadas nesse trabalho foram feitas com auxilio do simulador comercial Aspen Plus ® 12.1 da Aspen Technology, Inc.

No momento da retirada dos pontos experimentais, foram feitas aproximadamente 30 leituras da pressão e temperatura para se determinar as incertezas ou erros experimentais.. Já para a determinação da composição das fases (vapor e líquida) em cada experimento, três pontos (inicio, meio e fim do diagrama) foram analisados cinco vezes no cromatógrafo. Maiores detalhes são apresentados no Apêndice A.

Todas as substâncias fornecidas pelo fabricante eram designadas como do tipo para análise (P.A) e foram utilizadas sem nenhum tratamento de purificação adicional. No Apêndice B, Tabela B.1 se encontra a especificação dos reagentes e suas propriedades. Uma análise feita em laboratório com todas as substâncias, através de cromatografia gasosa, não demonstrou nenhum pico extra nos cromatograma, indicando, a priori, que os componentes estavam com uma concentração de impurezas abaixo da reconhecível pelo sistema de detecção.

3.1 Equipamentos

3.1.1 Ebuliômetro FISCHER

O equipamento empregado para a obtenção de dados de equilíbrio líquidovapor foi um ebuliômetro (vide Figura 3.1), da marca FISCHER, modelo 602-D, acoplado a um controlador "M101", bomba de vácuo, controlador de pressão e banho termostático. Trata-se de um sistema de recirculação das duas fases possibilitando amostragens das mesmas, obtendo-se desta forma dados de equilíbrio na forma de valores de pressão, temperatura e composições das fases (P - T - x - y).

O ebuliômetro opera com a recirculação das fases líquida e vapor, mantidas em contato até que se atinja o estado de equilíbrio. Após a mistura líquida ser colocada no frasco de mistura (1), ela é então aquecida até entrar em ebulição na câmara (2), com a formação de vapor que arrasta gotículas de líquido. Ambas as fases (vapor + gotículas do líquido) sobem juntas através do tubo (3), denominado "Tubo de Cottrell". Durante o percurso pelo tubo, há o contato entre o vapor e as gotículas de líquido, promovendo as trocas de energia e massa, necessárias para a caracterização do estado de equilíbrio. A mistura de líquido e vapor entra em contato com um termômetro (4), localizado no final do "Tubo de Cottrell", que registra a temperatura de equilíbrio naquele momento, então se separa em uma corrente ascendente de vapor e descendente de líquido. O vapor continua a subir e, posteriormente, atravessa o condensador (5) e retorna ao frasco de mistura (1).

Após algum tempo, quando ambas as fases estiverem recirculando continuamente e não houver mais variação sensível na temperatura de equilíbrio, tem-se o equilíbrio de fases. A partir daí, são retiradas amostras simultaneamente tanto da fase vapor condensado (6), quanto da fase líquida (7), através do acionamento das válvulas (8) e (9), respectivamente, ou através de seringas nos pontos (11) e (12), respectivamente. Deve-se considerar que ao se acionar as válvulas para amostragem, o sistema que está em equilíbrio sofre uma pequena perturbação. Para que não sejam retiradas amostras do sistema perturbado, devese tentar obter, o mais rápido possível, amostras de ambas as fases praticamente ao mesmo tempo. Para tanto, é extremamente necessário que a fase vapor e, principalmente, a fase líquida, estejam recirculando com um fluxo constante. Estas amostras foram analisadas para a determinação de suas composições através de cromatografia gasosa. Desta maneira, temos as propriedades necessárias para a

caracterização do sistema: pressão e temperatura de equilíbrio e as composições das fases líquida e vapor.

Visando impedir a formação de gradientes de temperatura e composição, o que não garantirá a perfeita mistura entre as fases que retornarão ao frasco de ebulição, utiliza-se durante todo o processo um agitador (10) no frasco de mistura (1). Além disso, a agitação facilita a formação contínua das bolhas de vapor, diminuindo o superaquecimento do líquido. A intensidade de agitação é fundamental; se for insuficiente dificultará a recirculação da fase líquida, caso contrário formará um vórtice que dificultará o alcance do equilíbrio.



Figura 3.1: Esquema do Ebuliômetro Fischer

Legenda da Figura 4.1:

- 1 = Frasco de ebulição;
- 2 = Câmara de aquecimento;
- 3 = Tubo de Cottrell;
- 4 = Sensor de temperatura;
- 5 = Condensador da fase vapor;
- 6 = Ponto de amostragem da fase vapor condensado;
- 7 = Ponto para a amostragem da fase líquida;
- 8 = Válvula solenóide para retirar a fase vapor condensado;
- 9 = Válvula solenóide para retirar a fase líquida;
- 10 = Agitador magnético;
- 11 = Ponto de retirada de vapor por seringas;
- 12 = Ponto de retirada de líquido por seringas;
- 13 = Conexões do condensador para colocar as mangueiras de água (entrada);
- 14 = Opção para operação com pressão ou vácuo;
- 15 = Conexões do condensador para colocar as mangueiras de água (saída);

As vantagens desse equipamento consistem em garantir uma boa circulação das fases, possuir um sistema de coleta automatizado e em poder ser acoplado a um controlador, o qual permite um completo acompanhamento do experimento; contudo tem a desvantagem de ter um custo bastante elevado.

3.1.2 Cromatógrafo Gasoso

Nesta seção serão apresentados as condições operacionais e procedimentos para utilização do cromatógrafo a gás (CG). Os compostos foram identificados e quantificados por cromatografia gasosa no cromatógrafo Shimadzu GC – 17 A, injeção automática (Shimadzu AOC – 20i), detector de ionização de chama (FID), coluna DB-WAX, fase estacionária polietileno glicol (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm). As condições de operação do cromatógrafo foram às seguintes:

temperatura de injeção de 250 °C e temperatura de detecção de 320 °C. O programa de temperatura utilizado na coluna foi de 40 °C por 5,3 min, de 40 para 150 °C a uma taxa de 60 °C/min, permanecendo a 150 °C por 5 min, de 150 °C para 200 °C a uma taxa de 75 °C/min, permanecendo a 200 °C por 3 min e 200 °C para 40 °C a uma taxa de -50 °C/min. O volume de am ostra injetado foi de 1,0 μ L. Os gases utilizados foram: o hélio para arraste o hidrogênio para a formação de chama; o fluxo de coluna foi de 2,38266 mL/min, a pressão 242 KPa, a velocidade linear foi de 35,05 cm/s e um split de 100. O tempo total da corrida foi de 19 min.

3.2 **Procedimentos Experimentais**

3.2.1 Teste do Equipamento

Com o intuito de se verificar a qualidade dos dados obtidos no equipamento, o funcionamento do ebuliômetro, o sistema de medição da temperatura e da pressão, e também como treinamento para operar o equipamento, foi realizado um experimento com um sistema já identificado na literatura (RESA & GOENAGA, 2006), testando-se assim a reprodutibilidade dos dados.

O sistema utilizado para realização do teste do equipamento foi o sistema binário 3-metil-1-butanol e 2-metil-1-propanol, e também a curva de pressão de vapor dos componentes puros, utilizando-se a metodologia descrita.

3.2.2 Técnica Experimental

Inicialmente um total de aproximadamente 100 mL de um dos compostos da mistura a ser estudada foi introduzido no frasco de mistura e a pressão foi ajustada para o valor desejado com auxílio do compressor de ar e/ou bomba de vácuo, através de uma válvula reguladora de pressão conectada à linha. Iniciou-se a agitação, o aquecimento e a recirculação das fases.

Na determinação das pressões de vapor para cada ponto experimental, uma vez atingido a temperatura de equilíbrio, esperou-se cerca de 1 hora antes de proceder à leitura da pressão e da temperatura do sistema. Para o primeiro ponto de leitura, amostras da fase líquida e vapor condensado foram coletados. As amostras coletadas foram diluídas em metanol e analisadas por cromatografia gasosa para garantir que os compostos estavam puros.

Já para os dados de equilíbrio líquido-vapor, para cada ponto experimental, depois de atingido a temperatura de equilíbrio, esperou-se cerca de 1 hora antes de proceder à leitura da pressão, da temperatura e a coleta das fases líquidas e vapor condensado em equilíbrio, sendo que após a coleta do ponto retirou-se um certo volume de composto e/ou mistura no frasco e adicionou-se o mesmo volume retirado do segundo composto. Estas retiradas foram feitas repetidamente até cobrir toda a faixa de composição da mistura. As amostras coletadas foram acondicionadas, já diluídas em metanol, em frascos adequados e submetidas à refrigeração Com isto evitavam-se perdas de seus constituintes, que posteriormente foram analisadas por cromatografia gasosa para a determinação das composições das fases líquida e vapor. A identificação dos álcoois foi realizada comparando-se os tempos de retenção dos componentes das amostras com os padrões dos álcoois e a quantificação foi efetuada por padronização externa, obtendo-se as massas das amostras através da curva de calibração. As curvas foram construídas plotando-se a área do cromatograma versus a concentração da solução e ajuste de curva de regressão; as curvas utilizadas e seus R² podem ser encontradas no Apêndice C.

30

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados dos experimentos realizados neste trabalho. Inicia-se com os resultados obtidos na determinação das curvas de pressão de vapor dos componentes puros, e posteriormente a determinação dos dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários contendo 2-metil-1-propanol + 3-metil-1-butanol a 760 mmHg, 2-propanol + 3-metil-1-butanol a 560 mmHg e 760 mmHg; e por fim, os sistemas ternários contendo 2-metil-1-propanol + 2-propanol + 3-metil-1-butanol a 560 mmHg e 760 mmHg; e por fim, os sistemas ternários contendo 2-metil-1-propanol + 2-propanol + 3-metil-1-butanol a 560 mmHg e 760 mmHg.

Os experimentos de pressão de vapor e de dados de equilíbrio líquidovapor do sistema binário 2-metil-1-propanol/3-metil-1-butanol a 760 mmHg tiveram a finalidade de aperfeiçoar a técnica empregada e também treinar o operador no uso dos equipamentos empregados na análise.

4.1 Pressão de Vapor dos componentes puros

Os dados de pressão de vapor dos componentes puros serviram como testes do dispositivo e método experimental aplicado, e também para estimar as constantes de Antoine e DIPPR através do programa *Regress*, disponível no Laboratório de Propriedades Termodinâmicas, Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP e as constantes de Antoine estendida foram obtidas do simulador Aspen Plus ®. Todas as constantes se encontram no Apêndice B, Tabelas B.2, B.3 e B.4.

O programa *Regress* utiliza um arquivo de entrada que contem as seguintes informações: o nome da substância, o modelo usado na regressão, unidades de pressão e temperatura, número de pontos experimentais e os pares de dados de pressão de vapor e temperatura.

As pressões de vapor P^{vp} em função da temperatura T para as substâncias puras (2-propanol e 2-metil-1-propanol) foram determinadas experimentalmente neste trabalho com o ebuliômetro Fischer ®, as quais estão apresentadas nas

Tabelas D.1 e D.2, encontradas no Apêndice D, e graficamente nas Figuras 4.1 e 4.2.



Figura 4.1: Curva de pressão de vapor do 2-propanol.



Figura 4.2: Curva de pressão de vapor do 2-metil-1-propanol.

Para os compostos estudados os dados de pressão de vapor experimentais apresentaram uma boa concordância com os modelos e com dados obtidos na literatura (Figuras 4.1 e 4.2). Os dois modelos (Antoine e DIPPR) utilizados neste trabalho estimaram muito bem os valores de pressão de vapor, apresentando desvios (Tabela 4.1) com valores próximos para o 2-propanol (0,0007 para Antoine e 0,0006 para DIPPR) e 2-metil-1-propanol (0,0026 para Antoine e 0,0025 para DIPPR), sendo que o modelo Antoine estendido teve um desvio um pouco maior (0,0057 para o 2-propanol e 0,0058 para o 2-metil-1-propanol), o que pode ser explicado pelo fato de as constantes utilizadas serem do banco de dados do simulador Aspen Plus ® e não constantes ajustadas aos dados experimentais como as dos modelos Antoine e DIPPR.

Para o composto 3-metil-1-butanol, não foi realizado o experimento para a curva de pressão de vapor. Os dados utilizados para este composto foram retirados do trabalho de Cepeda (2010), que está apresentado na Tabela D.3, encontrado no Apêndice D, e representado graficamente na Figura 4.3.



Figura 4.3: Curva de pressão de vapor do 3-metil-1-butanol

Para o composto 3-metil-1-butanol, os dados da literatura também apresentaram uma boa concordância com os modelos (Figura 4.3). Os desvios observados apresentaram o mesmo comportamento de que dos outros compostos (Tabela 4.1), mas estes desvios foram maiores para os três modelos quando comparado com os desvios para o 2-propanol e 2-metil-1-butanol, o que em parte, deve ser consequência da maior faixa de temperatura empregada na determinação destes dados oriundos da literatura.

Tabela 4.1: Desvios médios relativos para pressão de vapor calculado pelos modelos de Antoine, Antoine estendido e DIPPR em relação aos dados

experimentais.

Compostos	2-propanol	2-metil-1-propanol	3-metil-1-butanol
Antoine	0,0007	0,0026	0,0186*
Antoine estendido	0,0057	0,0058	0,0237*
DIPPR	0,0006	0,0025	0,0211*

* Desvios calculados pela comparação entre dados obtidos da literatura (CEPEDA, 2010) e calculados utilizando os modelos de Antoine, Antoine estendido e DIPPR.

4.2 Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor e Consistência Termodinâmica

Uma vez determinadas as composições da fase vapor e líquida, e confirmada a consistência termodinâmica dos dados de ELV obtidos experimentalmente, diagramas T - x - y e x - y foram construídos para os sistemas estudados.

Neste trabalho a qualidade dos dados experimentais obtidos com o ebuliômetro FISCHER ® foi testada utilizando o simulador Aspen Plus para realizar o teste da área. Os dados foram considerados consistentes para valores menores que 10 %. Além deste teste também foi aplicado o teste de Van Ness

modificado por Fredenslund *et al.* (1977), no qual os dados são considerados consistentes para valores de $\Delta y \leq 0,01$. Este teste foi aplicado através do programa *Thertest.for*, disponível no Laboratório de Propriedades Termodinâmicas, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, . Estes dois testes estão descritos no Item 2.8.

O programa *Thertest* foi elaborado na linguagem FORTRAN77. Para utilizálo, basta modificar o arquivo de entrada que o acompanha (consist.dat) com os seus dados experimentais. Os dados necessários para o programa são as propriedades dos compostos (temperatura crítica, pressão crítica, raio de giração, parâmetro de associação e solvatação, fator de compressibilidade crítico, momento dipolar e as constantes de Antoine) e os dados do sistema (pressão do sistema, número de pontos experimentais, e os dados x - y - T). O programa irá gerar um arquivo de nome *consist.out* com o resultado do teste de consistência termodinâmica. Neste arquivo deve-se observar os valores indicados em MEAN DEV IN Y. Serão considerados termodinamicamente consistentes aqueles dados cujos resultados apresentem valor menor do que 0,01.

4.2.1 Sistema 2-metil-1-propanol + 3-metil-1-butanol a 760mmHg

As medidas do equilíbrio líquido-vapor para o sistema 2-metil-1-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2) foram realizadas a pressão constante de 760 mmHg. Os valores dos dados experimentais estão apresentados na Tabela 4.2. Nas Figuras 4.4 e 4.5 é ilustrado o comportamento dos dados experimentais obtidos neste trabalho e os dados obtidos por Resa e Goenaga (2006). As curvas apresentadas nestas figuras são linhas suavizadas obtidas pelo ajuste de um polinômio de 5ª ordem, que tem como objetivo apenas ilustrar a tendência média dos dados experimentais, sendo que os resultados obtidos pelos ajustes dos modelos serão apresentados no item 4.3

	(°C) T	X ₁	y 1	X2	У2
_	107,58	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000
	109,66	0,8847	0,9378	0,1153	0,0622
	111,22	0,7892	0,8952	0,2108	0,1048
	112,69	0,7146	0,8477	0,2854	0,1523
	115,51	0,5666	0,7488	0,4334	0,2512
	116,54	0,5080	0,7113	0,4920	0,2887
	118,43	0,4355	0,6408	0,5645	0,3592
	119,45	0,3892	0,5964	0,6108	0,4036
	123,41	0,2163	0,4107	0,7837	0,5893
	124,81	0,1822	0,3527	0,8178	0,6473
	126,07	0,1404	0,2861	0,8596	0,7139
	127,05	0,1034	0,2235	0,8966	0,7765
	130,02	0,0295	0,0692	0,9705	0,9308
	131,56	0,0000	0,0000	1,0000	1,0000

Tabela 4.2: Dados experimentais de ELV para o sistema 2-metil-1-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2) a 760 mmHg



Figura 4.4: Diagrama T-x-y para o sistema 2-metil-1-propanol (1) + 3-metil-1butanol (2) a 760 mmHg. Dados experimentais e literatura.



Figura 4.5: Diagrama x-y para o sistema 2-metil-1-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2) a 760 mmHg. Dados experimentais e literatura.

Para o sistema 2-metil-1-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2), o valor para o teste de área foi de 6,26 %, logo o sistema estudado pode ser considerado consistente. E para o teste de Van Ness modificado por Fredenslund *et al.* (1977), obteve-se $\overline{\Delta y} = 0,00439$. Como os dados são considerados consistentes para valores de $\Delta y \leq 0,01$, os dados obtidos para o sistema 2-metil-1-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2) também apresentaram consistência.

Resa & Goenaga (2006) verificou a consistência termodinâmica dos seus dados por meio do teste do Dechema, e obteve $\overline{\Delta y} = 0,008$; os quais foram considerados consistentes. Aplicando o teste de área, o valor foi de 90,85 %, e portanto os dados não foram considerados consistentes. Para o teste de Van Ness modificado por Fredenslund *et al.* (1977), obteve-se $\overline{\Delta y} = 0,00410$ e os dados foram considerados consistentes.

Como os dados experimentais deste trabalho e os de Resa e Goenaga (2006) não foram determinados nas mesmas composições, empregou-se o programa *Thertest.for*, baseado na equação de Van Ness modificado por Fredenslund *et al.* (1977), para calcular valores de composição da fase vapor associado aos valores da composição da fase líquida. Por fim calculou-se os desvios entre os y obtidos experimentalmente e os calculados. Na Figura 4.6 está representada a distribuição dos desvios entre os valores de y experimentais e os calculados em função de x_1 , para os dados experimentais e para os de Resa & Goenaga (2006). Tanto os desvios obtidos neste trabalho, quanto os obtidos por Resa e Goenaga (2006) se encontram variando na mesma faixa (0,0003 à 0,0149).

38



Figura 4.6: Desvios absolutos na composição da fase vapor obtidos pelo método de Van Ness modificado por Fredenslund para o sistema 2-metil-1-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2) a 760 mmHg

4.2.2 Sistema 2-propanol + 3-metil-1-butanol a 760 mmHg

Os dados experimentais de ELV obtidos para o sistema 2-propanol (1) + 3metil-1-butanol (2) na pressão de 760 mmHg são apresentados na Tabela 4.3 e nas Figuras 4.7 e 4.8 é ilustrado o comportamento dos dados experimentais obtidos.

		. ,	-	
(𝔅) T	X ₁	y 1	X2	y 2
131,55	0,0000	0,0000	1,0000	1,0000
130,56	0,0095	0,0452	0,9905	0,9548
128,52	0,0222	0,1172	0,9778	0,8828
122,18	0,0840	0,3202	0,9160	0,6798
118,10	0,1275	0,429	0,8725	0,5710
112,10	0,2082	0,5627	0,7918	0,4373
108,99	0,2621	0,6583	0,7379	0,3417
105,80	0,3358	0,7277	0,6642	0,2723
101,00	0,4497	0,8053	0,5503	0,1947
94,57	0,5578	0,8739	0,4422	0,1261
88,61	0,7394	0,9555	0,2606	0,0445
86,16	0,8218	0,9739	0,1782	0,0261
83,97	0,9131	0,9861	0,0869	0,0139
82,22	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000

Tabela 4.3: Dados experimentais de ELV para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2) a 760 mmHg



Figura 4.7: Diagrama T-x-y para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2) a 760 mmHg obtidos experimentalmente neste trabalho.



Figura 4.8: Diagrama x-y para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2) a 760 mmHg obtido experimentalmente neste trabalho.

Para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2), o valor para o teste de área foi de 1,38 %, logo o sistema estudado pode ser considerado consistente. Para o teste de Van Ness modificado por Fredenslund *et al.* (1977), obteve-se $\overline{\Delta y} = 0,01076$. Como os dados são considerados consistentes para valores de $\Delta y \leq 0,01$, o resultado obtido foi muito próximo deste valor, ainda que pouco acima, os dados podem ser considerados consistentes.

4.2.3 Sistema 2-propanol + 3-metil-1-butanol a 560mmHg

Os dados experimentais de ELV obtidos para o sistema 2-propanol (1) + 3metil-1-butanol (2) na pressão de 560 mmHg são apresentados na Tabela 4.4 e nas Figuras 4.9 e 4.10 é ilustrado o comportamento dos dados experimentais obtidos.

			-	
(°C) T	X ₁	y 1	X2	y ₂
74,71	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000
75,71	0,9500	0,9911	0,0500	0,0089
82,86	0,6651	0,9410	0,3349	0,0590
85,68	0,5799	0,9124	0,4201	0,0876
89,65	0,4745	0,8650	0,5255	0,1350
94,45	0,3660	0,7972	0,6340	0,2028
99,83	0,2723	0,7078	0,7277	0,2922
109,58	0,1232	0,4340	0,8768	0,5660
113,57	0,0825	0,3329	0,9175	0,6671
117,45	0,0443	0,1997	0,9557	0,8003
118,91	0,0297	0,1433	0,9703	0,8567
121,45	0,0133	0,0574	0,9867	0,9426
122,53	0,0000	0,0000	1,0000	1,0000

Tabela 4.4: Dados experimentais de ELV para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2) a 560 mmHg



Figura 4.9: Diagrama T-x-y para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2) a 560 mmHg obtidos experimentalmente neste trabalho.



Figura 4.10: Diagrama x-y para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2) a 560 mmHg obtidos experimentalmente neste trabalho.

Aplicando-se o teste de consistência para o sistema 2-propanol (1) + 3metil-1-butanol (2) a 560 mmHg, obteve-se 7,87 % para o teste de área e $\overline{\Delta y}$ = 0,00736 para Van Ness modificado por Fredenslund *et al.* (1977), logo o sistema estudado pode ser considerado consistente nos dois testes aplicados.

4.2.4 Sistema 2-propanol + 2-metil-1-propanol + 3-metil-1-butanol a 760 mmHg

Os dados experimentais de ELV coletados para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-propanol (2) + 3-metil-1-butanol (3) na pressão de 760 mmHg são apresentados na Tabela 4.5. Na Figura 4.11 é ilustrado o comportamento dos dados experimentais obtidos.

(Ƴ) T	X ₁	X ₂	X ₃	y 1	y 2	y 3
82,22	1,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000
83,07	0,8951	0,0571	0,0478	0,9574	0,0272	0,0154
84,84	0,8052	0,0986	0,0962	0,9309	0,0471	0,0220
86,71	0,7101	0,1445	0,1454	0,8950	0,0730	0,0320
88,41	0,6331	0,1857	0,1812	0,8564	0,1026	0,0410
90,62	0,5431	0,2204	0,2365	0,8134	0,1308	0,0558
94,37	0,4360	0,2677	0,2963	0,7251	0,1900	0,0849
98,11	0,3432	0,3053	0,3515	0,6334	0,2485	0,1181
101,4	0,2738	0,3321	0,3941	0,5499	0,2995	0,1506
105,13	0,1986	0,3592	0,4422	0,4440	0,3643	0,1917
107,05	0,0558	0,7853	0,1589	0,1246	0,7984	0,0770
107,19	0,0365	0,9151	0,0484	0,0429	0,9317	0,0254
107,24	0,0436	0,8617	0,0947	0,0814	0,8674	0,0512

Tabela 4.5: Dados experimentais de ELV para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-propanol (2) + 3-metil-1-butanol (3) a 760 mmHg

-	(°C) T	X ₁	X ₂	Х ₃	y 1	y 2	y 3
-	107,58	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
	109,78	0,0602	0,6237	0,3161	0,1435	0,7035	0,1530
	111,04	0,0711	0,5157	0,4132	0,1822	0,5990	0,2188
	111,85	0,0835	0,4254	0,4911	0,2215	0,5046	0,2739
	112,41	0,1039	0,3332	0,5629	0,2784	0,3940	0,3276
	113,72	0,1090	0,2542	0,6368	0,3025	0,3194	0,3781
	118,36	0,0874	0,1805	0,7321	0,2560	0,2442	0,4998
	123,53	0,0501	0,0759	0,8740	0,1396	0,1365	0,7239
	125,2	0,0393	0,0412	0,9195	0,1140	0,0655	0,8205
	125,81	0,0503	0,0564	0,8933	0,1135	0,0867	0,7998
	131,55	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	1,0000

Continuação da Tabela 4.5



Figura 4.11: Diagrama x-y para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-propanol (2) + 3-metil-1-butanol (3) a 760 mmHg obtidos experimentalmente neste trabalho.

Como pode ser observado na Figura 4.11 e Tabela 4.5, a fase vapor apresenta-se sempre com composições mais elevadas para o 2-propanol, já que este é o composto de maior volatilidade no sistema em questão. No caso do composto menos volátil (3-metil-1-butanol), nota-se que as composições de fase vapor são sempre menores que a correspondente na fase líquida. Já para o componente de volatilidade intermediária (2-metil-1-propanol), observa-se casos em que a composição da fase vapor é maior do que a da fase líquida, principalmente nos casos em que o composto menos volátil (3-metil-1-butanol) está presente em maior quantidade na mistura (região inferior e à esquerda da Figura 4.11) ou então quando o próprio composto de volatilidade intermediária tem maior quantidade no sistema (lado esquerdo e superior da Figura 4.11)

Nas Figuras 4.12 e 4.13 estão representadas a constante de equilíbrio e a volatilidade relativa dos compostos, sendo que seus valores encontram-se no Apêndice E e foram calculados pelas Equações (4.1 e 4.2):



Figura 4.12: Diagrama $K_i - x_1$ para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-propanol (2) + 3-metil-1-butanol (3) a 760 mmHg obtidos experimentalmente neste trabalho.

$$K_{i} = \frac{y_{i}}{x_{i}}$$
(4.1)
$$\alpha_{i3} = \frac{y_{i/x_{i}}}{y_{3/x_{2}}}$$
(4.2)

sendo,

i = composto 1,2 ou 3;

A Figura 4.12 reafirma o mencionado acima quanto à maior quantidade de 2-propanol na fase vapor, já que os valores da constante de equilíbrio são sempre maiores do que 1. No caso do 3-metil-1-butanol estes valores são sempre menores do que 1, enquanto para o componente de volatilidade intermediária a constante de equilíbrio apresenta valores maiores do que 1 para as soluções com maior quantidade deste composto.



Figura 4.13: Diagrama $\alpha_{i3} - x_1$ para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-propanol (2) + 3-metil-1-butanol (3) a 760 mmHg obtidos experimentalmente neste trabalho.

A Figura 4.13 somente confirma que 2-propanol é o componente mais volátil, com 2-metil-1-propanol apresentando volatilidade intermediária, e o 3-metil-1-butanol sendo o menos volátil.

4.2.5 Sistema 2-propanol + 2-metil-1-propanol + 3-metil-1-butanol a 560 mmHg

Os dados experimentais de ELV obtidos para o sistema 2-propanol (1) + 2metil-1-propanol (2) + 3-metil-1-butanol (3) na pressão de 560 mmHg são apresentados na Tabelas 4.6. Na Figura 4.14 é ilustrado o comportamento dos dados experimentais obtidos.

		()			•	
(Ƴ) T	X ₁	X2	X3	y 1	y 2	y 3
74,71	1,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000
75,86	0,9434	0,0310	0,0256	0,9889	0,0091	0,0020
77,00	0,8838	0,0618	0,0544	0,9765	0,0191	0,0045
80,10	0,7356	0,1396	0,1247	0,9299	0,0565	0,0135
82,16	0,6500	0,1847	0,1654	0,8913	0,0866	0,0221
93,81	0,2867	0,3519	0,3614	0,6112	0,2845	0,1043
94,48	0,2332	0,4767	0,2901	0,5105	0,4007	0,0887
95,24	0,1878	0,5767	0,2355	0,4252	0,5034	0,0714
95,98	0,1374	0,6924	0,1702	0,3342	0,6134	0,0524
97,07	0,0824	0,8264	0,0912	0,2094	0,7626	0,0280
98,76	0,1816	0,3688	0,4496	0,4733	0,3624	0,1643
99,41	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
102,05	0,1823	0,1768	0,6410	0,5142	0,1949	0,2910
102,39	0,1016	0,4325	0,4660	0,3061	0,4886	0,2053

Tabela 4.6: Dados experimentais para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1propanol (2) + 3-metil-1-butanol (3) a 560 mmHg

-	(Ƴ) T	X ₁	X ₂	X3	y 1	y 2	y 3
-	104,37	0,1575	0,1414	0,7011	0,4819	0,1698	0,3484
	105,01	0,1589	0,1216	0,7196	0,4756	0,1504	0,3740
	106,33	0,1402	0,1071	0,7527	0,4523	0,1382	0,4096
	108,56	0,1177	0,0861	0,7962	0,4125	0,1202	0,4673
	112,90	0,0702	0,0506	0,8792	0,3014	0,0855	0,6131
	113,92	0,0603	0,0444	0,8954	0,2690	0,0778	0,6532
	114,84	0,0534	0,0392	0,9074	0,2470	0,0720	0,6810
	115,92	0,0422	0,0316	0,9261	0,2114	0,0620	0,7266
	117,16	0,0335	0,0246	0,9419	0,1797	0,0514	0,7690
	122,53	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	1,0000

Continuação da Tabela 4.6



Figura 4.14: Diagrama x-y para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-propanol (2) + 3-metil-1-butanol (3) a 560 mmHg obtidos experimentalmente neste trabalho.

Na Figura 4.14 e Tabela 4.6 pode-se observar que para o 2-propanol (composto mais volátil) a fase vapor apresenta-se sempre com composição mais elevada do que a fase líquida. Já para o 3-metil-1-butanol (composto menos volátil), nota-se o inverso: as composições da fase vapor são sempre menores que da fase líquida. No caso do 2-metil-1-propanol (composto de volatilidade intermediária), observa-se casos em que a composição da fase vapor é menor do que a da fase líquida, principalmente nos casos em que o composto mais volátil (2-propanol) está presente em menor quantidade no sistema.

Nas Figuras 4.15 e 4.16 estão representadas a constante de equilíbrio e a volatilidade relativa dos compostos, sendo que seus valores encontram-se no Apêndice E e foram calculados pelas Equações (4.1) e (4.2) apresentadas anteriormente.



Figura 4. 15: Diagrama $K_i - x_1$ para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-propanol (2) + 3-metil-1-butanol (3) a 560 mmHg obtido experimentalmente neste trabalho.

Através da Figura 4.15 podemos comprovar que a composição de 2propanol na fase vapor é sempre maior que a da fase líquida, já que os valores da constante de equilíbrio são sempre maiores do que 1; enquanto que para o 3metil-1-butanol observa-se o contrário: a composição da fase vapor é menor que da fase líquida, pois os valores da constante são sempre menores do que 1. Já para o componente 2-metil-1-propanol a constante de equilíbrio apresenta valores maiores e menores do que 1.



Figura 4.16: Diagrama $\alpha_{i3} - x_1$ para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-propanol (2) + 3-metil-1-butanol (3) a 560 mmHg obtido experimentalmente neste trabalho.

Na Figura 4.16 observa-se que o 3-metil-1-butanol é o composto menos volátil, sendo que o 2-propanol é o mais volátil, e que o 2-metil-1-propanol tem volatilidade intermediária.

4.3 Modelagem Termodinâmica: Ajuste dos parâmetros de interação termodinâmica NRTL, Wilson e UNIQUAC

Como explicado anteriormente (Item 2.6), o sistema estudado é formado por álcoois e não pode simplesmente ser considerado como ideal, ou seja, o desvio da idealidade da fase vapor pode ser representativo. Dessa forma, a partir de dados ELV experimentais, foi testada a equação de estado de Hayden e O'Connell (1975), que leva em consideração a chamada "Teoria Química" para a determinação do coeficiente de fugacidade da fase vapor. Esta teoria considera a hipótese de dimerização na fase vapor e apresenta boas predições nos casos que envolvem mistura que podem associar-se fortemente por pontes de hidrogênio bastante estáveis, fazendo com que desvios significativos da idealidade possam acontecer na fase vapor mesmo a pressões baixas

No programa *Thertest.for*, que se baseia na equação da coexistência (FREDENSLUND *et al.*, 1977), os valores das constantes de Antoine dos compostos, a pressão, as temperaturas e as composições da fase líquida e vapor são inseridos como dados de entrada, juntamente com os parâmetros de solvatação e dissociação destes compostos, além dos dados P - T - x - y obtidos experimentalmente. Os coeficientes de fugacidade para cada ponto experimental obtido neste programa mostram que o desvio da idealidade deve ser levado em consideração (Tabelas F.1, F.2 e F.3 do Apêndice F).

A partir disto, os modelos de energia de Gibbs em excesso como NRTL, Wilson e UNIQUAC foram utilizados na determinação dos parâmetros de interação binária com o auxílio do simulador Aspen Plus ®, considerando a não-idealidade da fase vapor segundo Hayden e O'Connell (1975). Para os sistemas binários os três modelos foram ajustados aos dados experimentais. Já no caso dos sistemas ternários abordou-se a questão de duas formas diferentes: em primeiro lugar empregou-se os parâmetros ajustados exclusivamente ao dados binários para a predição do sistema multicomponente e, posteriormente, os modelos foram ajustados diretamente aos dados ternários experimentais. No Apêndice G (Tabelas G.1, G.2 e G.3), são apresentados os valores dos parâmetros de interação obtidos para cada ajuste. Para a escolha do modelo que melhor correlaciona os dados, foram comparados os desvios médios absolutos entre os valores calculados pelo simulador e os experimentais para cada modelo, através da equação (4.4):

$$\Delta_{absoluto} = \frac{|Experimental - Calculado|}{2}$$
(4.3)

$$\Delta_{m\acute{e}dio} = \frac{\sum \Delta_{absoluto}}{n} \tag{4.4}$$

sendo

n = número de pontos experimentais do sistema

4.3.1 Modelagem para o sistema 2-Metil-1-Propanol + 3-metil-1butanol a 760mmHg

Os resultados obtidos com os modelos NRTL, Wilson e UNIQUAC e sua comparação com os valores experimentais podem ser vistos nas Figuras 4.17, 4.18 e 4.19 para os dados de sistema 2-metil-1-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2). A 760 mmHg. Estas Figuras mostram um bom ajuste, com baixos desvios entre os valores experimentais e os calculados com o auxílio dos modelos.


Figura 4.17: Diagrama T-x-y para o sistema 2-metil-1-propanol (1) + 3-metil-1butanol (2). Dados experimentais e calculados pelo modelo NRTL a 760 mmHg.



Figura 4.18: Diagrama T-x-y para o sistema 2-metil-1-propanol (1) + 3-metil-1butanol (2). Dados experimentais e calculados pelo modelo de Wilson a 760 mmHg.



Figura 4.19: Diagrama T-x-y para o sistema 2-metil-1-propanol (1) + 3-metil-1butanol (2). Dados experimentais e calculados pelo modelo UNIQUAC a 760 mmHg.

Para o sistema 2-metil-1-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2) os dados calculados pelo modelo apresentaram uma boa concordância com os dados experimentais conforme apresentado na Tabela 4.7. Os três modelos utilizados neste trabalho calcularam muito bem os dados experimentais, apresentando os mesmos desvios (Tabela 4.7).

Tabela 4.7: Desvios médios absolutos para os modelos NRTL, Wilson e UNIQUAC para o sistema 2-metil-1-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2) a 760 mmHg.

	Desvio Médio em T	Desvio Médio em y ₁
NRTL	0,06	0,0023
Wilson	0,06	0,0023
UNIQUAC	0,06	0,0023

4.3.2 Modelagem para o sistema 2-propanol + 3-metil-1-butanol a 760mmHg

Os resultados obtidos com os modelos NRTL, Wilson e UNIQUAC e sua comparação com os valores experimentais podem ser vistos nas Figuras 4.20, 4.21 e 4.22 para os dados de sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2). Estas Figuras mostram um bom ajuste, com baixos desvios entre os valores experimentais e os calculados com o auxílio dos modelos



Figura 4.20: Diagrama T-x-y para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2). Dados experimentais e calculados pelo modelo NRTL a 760 mmHg.



Figura 4.21: Diagrama T-x-y para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2). Dados experimentais e calculados pelo modelo de Wilson a 760 mmHg.



Figura 4.22: Diagrama T-x-y para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2). Dados experimentais e calculados pelo modelo UNIQUAC a 760 mmHg.

Para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2) a 760 mmHg os dados calculados apresentaram uma boa concordância com os dados experimentais, conforme apresentado na Tabela 4.8. Os três modelos utilizados neste trabalho calcularam muito bem aos dados experimentais. O modelo de Wilson apresentou valor menor de desvio médio na temperatura (T), enquanto que para a composição da fase vapor (y) apresentou maior desvio, apesar destes serem praticamente os mesmos para os três modelos (Tabela 4.8).

Tabela 4.8: Desvios médios absolutos para os modelos NRTL, Wilson e UNIQUAC para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2) a 760 mmHg.

	Desvios Médios em T	Desvios Médios em y ₁
NRTL	0,18	0,0050
Wilson	0,17	0,0051
UNIQUAC	0,18	0,0050

4.3.3 Modelagem para o sistema 2-propanol + 3-metil-1-butanol a 560 mmHg

Os resultados obtidos com os modelos NRTL, Wilson e UNIQUAC e sua comparação com os valores experimentais podem ser vistos nas Figuras 4.23, 4.24 e 4.25 para os dados de sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2) a 560 mmHg. Estas Figuras mostram um bom ajuste, com baixos desvios entre os valores experimentais e os calculados com o auxílio dos modelos



Figura 4.23: Diagrama T-x-y para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2). Dados experimentais e calculados pelo modelo NRTL a 560 mmHg.



Figura 4.24: Diagrama T-x-y para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2). Dados experimentais e calculados pelo modelo de Wilson a 560 mmHg.



Figura 4.25: Diagrama T-x-y para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2). Dados experimentais e calculados pelo modelo UNIQUAC a 560 mmHg.

Para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2) a 560 mmHg, os dados calculados apresentaram uma boa concordância com os modelos conforme apresentados na Tabela 4.9. Os três modelos descreveram muito bem aos dados experimentais, porém o modelo de NRTL apresentou valor menor de desvio médio (0,0016) na composição da fase vapor (y), enquanto que o modelo de Wilson apresentou maior desvio (0,0018). Para os desvios na temperatura (T) os três modelos apresentaram desvios iguais (0,09).

Tabela 4.9: Desvios médios absolutos para os modelos NRTL, Wilson e UNIQUAC para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2) a 560 mmHg.

	Desvios Médios em T	Desvios Médios em y ₁
NRTL	0,09	0,0016
Wilson	0,09	0,0018
UNIQUAC	0,09	0,0017

4.3.4 Modelagem para o sistema 2-propanol + 2-metil-1-propanol + 3-metil-1-butanol a 760 mmHg

Os resultados obtidos com os modelos NRTL, Wilson e UNIQUAC e sua comparação com os valores experimentais podem ser vistos nas Figuras 4.26, 4.27, 4.28, 4.29, 4.30 e 4.31 para os dados de sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-propanol (2) + 3-metil-1-butanol (3) a 760 mmHg. Estas Figuras mostram um bom ajuste, com baixos desvios entre os valores experimentais e os calculados com o auxílio dos modelos



Figura 4.26: Diagrama x-y para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-butanol (2) + 3-metil-1-butanol (3). Dados experimentais e ajuste NRTL a 760 mmHg.



Figura 4.27: Diagrama x-y para o sistema 2-propanol (1) +2-metil-1-butanol (2) + 3-metil-1-butanol (3). Dados experimentais e predição NRTL a 760 mmHg.



Figura 4.28: Diagrama x-y para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-butanol (2) + 3-metil-1-butanol (3). Dados experimentais e ajuste Wilson a 760 mmHg.



Figura 4.29: Diagrama x-y para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-butanol (2) + 3-metil-1-butanol (3). Dados experimentais e predição Wilson a 760 mmHg.



Figura 4.30: Diagrama x-y. para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-butanol (2) + 3-metil-1-butanol (3). Dados experimentais e ajuste UNIQUAC a 760 mmHg.



Figura 4.31: Diagrama x-y para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-butanol (2) + 3-metil-1-butanol (3). Dados experimentais e predição UNIQUAC a 760 mmHg.

Para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-propanol (2) + 3-metil-1-butanol (3) a 760 mmHg, os dados experimentais tiveram uma boa concordância com os modelos ajustados e preditos conforme apresentados na Tabela 4.10. Os três modelos utilizados neste trabalho descrevem muito bem aos dados experimentais. Como podemos observar na Tabela 4.10 tanto para os desvios na temperatura (T), quanto para a composição na fase vapor (y_i), em geral os dados para o modelo predito tiveram desvios menores quando comparados aos dados do modelo ajustado. Para o ajuste aos dados ternários o modelo de NRTL apresentou valor menor de desvio na temperatura (T) (0,16) e os modelos Wilson e UNIQUAC apresentaram praticamente os mesmos desvios (~0,36). Já para os desvios na composição da fase vapor (y_i) o modelo NRTL apresentou desvios menores para y₁ e maiores para y₂ em relação aos desvios para Wilson e UNIQUAC, sendo que, para y₁, os desvios foram iguais para estes dois modelos; e para y₂ o modelo UNIQUAC apresentou menor desvio. Já para os dados para os dados preditos, os três modelos

apresentaram praticamente os mesmos desvios para Temperatura (T) e composição da fase vapor (y_i) (Tabela 4.10).

Tabela 4.10: Desvios médios absolutos para os modelos NRTL, Wilson e UNIQUAC para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-propanol (2) + 3-metil-1butanol (3) a 760 mmHg

		Desvio Médio	Desvio Médio	Desvio Médio
		em T	em y ₁	em y ₂
	NRTL	0,16	0,0075	0,0043
Ajuste	Wilson	0,35	0,0079	0,0039
	UNIQUAC	0,36	0,0079	0,0034
	NRTL	0,23	0,0058	0,0035
Predição	Wilson	0,24	0,0059	0,0035
	UNIQUAC	0,24	0,0059	0,0036

4.3.5 Modelagem para o sistema 2-propanol + 2-metil-1-propanol + 3-metil-1-butanol a 560 mmHg

Os resultados obtidos com os modelos NRTL, Wilson e UNIQUAC e sua comparação com os valores experimentais podem ser vistos nas Figuras 4.32, 4.33, 4.34, 4.35, 4.36 e 4.37 para os dados de sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-propanol (2) + 3-metil-1-butanol (3) a 560 mmHg. Estas Figuras mostram um bom ajuste, com baixos desvios entre os valores experimentais e os calculados com o auxílio dos modelos



Figura 4.32: Diagrama x-y para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-butanol (2) + 3-metil-1-butanol (3). Dados experimentais e ajuste NRTL a 560 mmHg.



Figura 4.33: Diagrama x-y para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-butanol (2) + 3-metil-1-butanol (3). Dados experimentais e predição NRTL a 560 mmHg.



Figura 4.34: Diagrama x-y para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-butanol (2) + 3-metil-1-butanol (3). Dados experimentais e ajuste Wilson a 560 mmHg.



Figura 4.35: Diagrama x-y para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-butanol (2) + 3-metil-1-butanol (3). Dados experimentais e predição Wilson a 560 mmHg.



Figura 4.36: Diagrama x-y para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-butanol (2) + 3-metil-1-butanol (3). Dados experimentais e ajuste UNIQUAC a 560 mmHg.



Figura 4.37: Diagrama x-y para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-butanol (2) + 3-metil-1-butanol (3). Dados experimentais e predição UNIQUAC a 560 mmHg.

Para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-propanol (2) + 3-metil-1-butanol (3) a 560 mmHg, os dados experimentais tiveram uma boa concordância com os modelos ajustados e preditos conforme apresentados na Tabela 4.11. Os três modelos utilizados neste trabalho descrevem muito bem aos dados experimentais. Os modelos ajustados tiveram maiores desvios para a temperatura (T) e composição da fase vapor (y_2), já a composição da fase vapor (y_1) os desvios foram menores quando comparado aos desvios observados no modelo predito. Para o modelo ajustado, Wilson forneceu os menores desvios para temperatura (T) e y_1 , enquanto que para y_2 os desvios foram maiores do que os obtidos com NRTL e UNIQUAC. Para y_2 o modelo NRTL apresentou o menor desvio (0,0016). Já para os modelos preditos, os desvios obtidos para a temperatura e composição da fase vapor foram praticamente os mesmos (Tabela 4.11).

Tabela 4.11: Desvios médios absolutos para os modelos NRTL, Wilson e UNIQUAC para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-propanol (2) + 3-metil-1-

		Desvio Médio	Desvio Médio	Desvio Médio
		em T	em y ₁	em y ₂
	NRTL	0,17	0,0054	0,0016
Ajuste	Wilson	0,09	0,0046	0,0027
	UNIQUAC	0,11	0,0047	0,0021
	NRTL	0,10	0,0053	0,0016
Predição	Wilson	0,09	0,0054	0,0016
	UNIQUAC	0,10	0,0056	0,0015

butanol (3) a 560 mmHg

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para cada componente puro 2-propanol, 2-metil-1-propanol e 3-metil-1butanol, as pressões de vapor experimentais foram correlacionadas através do uso da equação de Antoine, Antoine estendido e DIPPR.

Os dados medidos foram do tipo P - T - x - y, sendo a fase vapor calculada através do método de Hayden e O'Connell (1975) para a determinação dos coeficientes de fugacidade. Estes coeficientes apresentaram desvios do comportamento ideal, o que descarta a hipótese de que $\hat{\varphi}_i^{\ \nu} = 1$.

O sistema 2-metil-1-propanol(1) / 3-metil-1-butanol(2) apresentou boa concordância com dados de Resa e Goenaga (2006), além de ter sua consistência termodinâmica confirmada através dos dois testes aplicados. Assim verificou-se que a qualidade dos dados obtidos através do ebuliômetro FISCHER são confiáveis, podendo-se ser utilizado para determinação de bons dados de ELV.

Os testes de consistência termodinâmica utilizados (método de Van Ness-Fredeslund e o teste de área) para os sistemas binários estudados confirmam a boa qualidade dos dados obtidos pelo ebuliômetro FISCHER.

Os modelos NRTL, Wilson e UNIQUAC mostraram-se adequados na representação do ELV de todos os sistemas binários e ternários determinados, apresentando baixos desvios da temperatura e da composição da fase vapor em cada sistema.

Como propostas que poderiam ser desenvolvidas para trabalhos futuros tem-se a questão referente a taxa de aquecimento do ebuliômetro. Este parâmetro precisa ser explorado através de um planejamento experimental, pois não se sabe ao certo o quanto esta taxa pode influenciar nos dados de ELV, uma vez que não foram testados em diferentes taxas. Propõe-se também a aplicação de outros testes de consistência termodinâmica em trabalhos posteriores, para uma melhor

verificação da consistência dos resultados e que a curva de pressão de vapor para o composto 3-metil-1-butanol seja determinada experimentalmente.

Além disso, deve-se considerar o resultado deste trabalho com outros da literatura (ARCE *et al.*, 1998; LI *et al.*, 2000; GMEHLING & ONKEN, 1977; RESA *et al*, 2004; RESA *et al*, 2005; RESA & GOENAGA, 2006; RESA *et al*, 2006) para auxiliar a capacidade de descrever adequadamente o equilíbrio líquido-vapor em óleo fúsel.

BIBLIOGRAFIA

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Glosário**. Disponível: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 26 de janeiro de 2011.

ARCE, A.; MARTÍNEZ-AGEITOS, J.; RODIL, E.; SOTO, A.. Measurement and prediction of isobaric vapour-liquid equilibrium data of the system ethanol + methanol + 2-methoxy-2-methylpropane. Fluid Phase Equilibria, 146, p. 139-153, 1998.

BARKER, J. A.. Determination of activity coefficients from total pressure measurements. Austr. Journal Chemical, n 6, p 207-210, 1953.

BEJARANO, A.; QUEZADA, N.; FUENTE, J. C. de La; Complementary vapor pressure data for 2-methyl-1-propanol and 3-methyl-1-butanol at a pressure range of (15 to 177) KPa. J. Chem. Thermodynamics 41, p.1020–1024, 2009

BOURNE, J. R. Possible errors in the application of the area test to vapourliquid equilibria. Chem. Eng. Sci., v.19, p.508-509, 1964

CARDOSO, M. das G. **Produção de aguardente de cana.** 2^ª ed. Lavras: Editora UFLA, 2006. 445p.

CEPEDA, E. A. Isobaric vapor-liquid equilibrium for binary mixtures of 3methyl-1-butanol + 3-methyl-1-butyl ethanoate and 1-pentanol + pentyl ethanoate at 101.3 KPa. J. Chem. Eng., 55, p. 2349–2354, 2010 CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira: cana-de-açúcar, terceiro levantamento da safra 2010/2011**. Janeiro de 2011. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_01_06_09_14_50_boleti m cana 30 lev safra 2010 2011..pdf> Acesso em: 22 de janeiro 2011.

DDBST (Dortmund Data Bank Software and Separation Technology). Dados compostos 2-propanol Disponível em: < http://www.ddbst.com> Acesso em: 03 de novembro 2010.

DIPPR, DIPPR (The Design Institute for Physical Property Data). Data Compilation of Pure Compound Properties. 1985

FARIA, J. B. A influência do cobre na qualidade das aguardentes de cana.1989. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. SP.

FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P.. Vapour-liquid equilibria using UNIFAC – A group contribution method. New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1977. 380p.

GALHIANE, M. S. Análise de aroma e bebidas por cromatografia gasosa de alta resolução. 99 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química e Física de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP). São Carlos/SP, 1998.

GARCIA, V.. Subproduto da destilaria de óleo fúsel: caracterização da composição química e estudo de sua aplicação industrial. São Caetano do Sul: Escola de Engenharia de Mauá. 112p. Dissertação (Mestrado), 2008.

GINER, I.; MONTÃNO, D.; HARO, M.; ARTIGAS, H.; LAFUENTE, C.. Study of isobaric vapour–liquid equilibrium of some cyclic ethers with 1chloropropane: Experimental results and SAFT-VR modeling. Fluid Phase Equilibria, 278, 2009, p. 62–67.

GMEHLING, J.; ONKEN, U.. Vapour-liquid equilibrium data collection chemistry data series. Frankfurt: Dechema, v. 1-7, a partir de 1977.

HAYDEN, J. G. e O'CONNELL, J. P. A generalized method for predicting second virial coefficients. Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and development, vol. 14, nº 3, p. 209-216, 1975.

HERINGTON, E. F. G. Tests for consistency of experimental isobaric vaporliquid equilibrium data. Journal of Institute of Petroleum, v.37, p. 457-470, 1951.

HERINGTON, E. F. G. A thermodynamic test for the internal consistency of experimental data on volatility ratios. Nature, v.160, n.4070, p.610-611, 1947.

IBRAC – INSTITUTO BRASILEIRO DA CACHAÇA. Disponível em: http://www.ibraccachacas.org. Acesso em: 27 Janeiro. 2011.

JANGA, S.; HYEONGA, S.; SHINB, M. S.; KIMA, H. Isobaric vapor-liquid equilibria for the n-heptane + ethylene glycol monopropyl ether and n-octane + ethylene glycol monopropyl ether systems. Fluid Phase Equilibria, 298, 2010, p. 270–275.

KRÄHENBÜHL, M. A.. Tratamento termodinâmico de dados de equilíbrio líquido-vapor. 209p. Tese de Mestrado – Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP. Campinas/SP. 1987. LI, J.; CHEN, C.; WANG, J.. Vapor-liquid equilibrium data and their correlation for binary systems consisting of ethanol, 2-propanol, 1,2-ethanediol and methyl benzoate. Fluid Phase Equilibria 169, p. 75-84, 2000.

LIMA, U.A. Aguardentes. IN: AQUARONE, E.; LIMA, U.A.; BORZONI, W. COORD. **Biotecnologia industrial: alimentos e bebidas produzidos por fermentação**. São Paulo: Edgard Blucher, 2001. V. S. p.145 – 182.

MAIA, A. B. R. A. **Componentes secundários da aguardente.** STAB, Piracicaba, v. 12, n. 6, p. 29-34, jul./ago. 1994.

MASSON, J. **Parâmetros físico-químicos e cromatográficos em aguardentes de cana queimada e não queimadas**. 69 p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Departamento de Ciências de Alimentos, Universidade Federal de Lavras, Lavras/MG, 2005.

MEJÍA, A.; SEGURA, H.; CARTES, M.; CALVO, C.. Vapor–liquid equilibria and interfacial tensions for the ternary system acetone + 2,2'-oxybis[propane] + cyclohexane and its constituent binary systems. Fluid Phase Equilibria, 270, 2008, p. 75–86.

MIXON, F. O.; GUNOWSKI, B.; CARPENTER, B. H. Computation of vapourliquid equilibrium data from solution vapour-pressure measurements. Ind. Eng. Chem. Fund., v.4, n.4, p.455-459, 1965

PÉREZ, E. R.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. Análise dos álcoois, ésteres e compostos carbonílicos em amostras de óleo fúsel. Química Nova, v. 24, n. 1, p. 10-12, 2001.

PRAUSNITZ, J. M.; et al. Computer calculation for multicomponent vapourliquid and liquid-liquid equilibria. New Jersey: Prentice Hall, 1980. 353 p.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. M.; AZEVEDO, E. G.. Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria. 2ed. New Jersey: Prentice Hall, 1986. 600 p.

RANKINE, B.C. Formation of higher alcohols by wine yeasts relationship to taste thresholds. Journal of the Science of Food and Agriculture, London, v.18, p.583-589, 1967.

REDLICH, O.; KISTER, A. T.. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. Ind. Eng. Chem., v.40, n.2, p.345-348, 1948.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E.. The properties of gases and liquids. 4ed. New York: McGraw-Hill, Inc., 1987. 741 p.

RESA, J. M.; GONZÁLEZ, C.; GOENAGA, J. M.; Iglesias, M. Density, refractive index, speed of sound at 298.15 K and vapor-liquid equilibria at 101.3 kPa for binary mixtures of ethyl acetate + 1-pentanol and ethanol + 2-methyl-1-propanol. J. Chem. Eng. Data 2004, 49, 804-808.

RESA, J. M.; GONZÁLEZ, C.; GOENAGA, J. M.. Density, refractive index, speed of sound at 298.15 K, and vapor-liquid equilibria at 101.3 kPa for binary mixtures of methanol + 2-methyl-1-butanol and ethanol + 2-methyl-1-butanol. J. Chem. Eng. Data 2005, 50, 1570-1575.

RESA, J. M.; GOENAGA, J. M.. Vapor-liquid equilibria at 101.3 KPa for binary mixtures containing 2-methyl-1-propanol + 2-methyl-1-butanol, 2-methyl-1-propanol + 3-methyl-1-butanol, and 2-methyl-1-propanol + 1-pentanol. J. Chem. Eng. Data 2006, 51, p. 1892-1895

RESA, J. M.; GONZÁLEZ, C.; GOENAGA, J. M.. Density, refractive index, speed of sound at 298.15 K, and vapor-liquid equilibria at 101.3 kPa for binary mixtures of propanol + 2-methyl-1-butanol and propanol + 3-methyl-1-butanol. J. Chem. Eng. Data 2006, 51, p. 73-78.

SANDLER, B.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P.. Calculation of vapourliquid equilibria in mixed Solvent / salt systems using an extended UNIQUAC equation. Chem Eng. Sci, v. 41, 1986. 1171 p.

SCHWAN, R. F.; CASTRO, H. A. Fermentação alcoólica. IN: CARDOSO, M. G. Produção artesanal de aguardente. Lavras: UFLA, 2001.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 9^ª Edição. Editora: LTC. 698p., 2009.

SUOMALAINEN, H. **Yeast and its effect on the flavor of alcoholic beverages.** Journal of the Institute of Brewing, London, v.77, p.164-177, 1971.

UNICA – União da Agroindústria Canavieira de São Paulo. Disponível em: http://portalunica.com.br> Acesso em: 14 de outubro de 2010.

VAN NESS, H. C.. Exact forms of the unrestricted Gibbs-Duhen Equation. Chem. Eng. Sci., v.10, p.225-228, 1959.

VAN NESS, H. C.; BYER, S. M.; GIBBS, R. E.. Vapour-liquid equilibrium: part I. An appraisal of data reduction methods. AIChE Journal, v. 19, p. 238,1973. WILSAK, R. A.;PHILIP, L. J. Thermodynamic consistency tests based on the Gibbs-Duhen equation applied to isothermal, binary vapor-liquid equilibrium data: data evaluation and model testing. Fluid Phase Equilibria, n.103, p.155-197, 1995.

WILSON, G. M.. Vapour-liquid equilibrium. XI: A new expression for the excess free energy of mixing. J. Am. Chem. Soc., v.86, p.127-130, 1964

WISNIAK, J. The Herington test for thermodynamic consistency. Ind. Chem. Res., v. 33, n.1, p.177-180, 1994.

Apêndice A

Incertezas experimentais

Em todas as medidas realizadas as incertezas experimentais estão presentes e tem-se a necessidade de serem contabilizadas. Uma análise do valor mais representativo e das incertezas numa experiência permite concluir sobre a precisão e a exatidão dos resultados medidos e esses resultados devem ser apresentados na forma:

$$x_i \pm \delta_i$$
 (A.1)

sendo

 $x_i \equiv$ valor da variável medida

 $\delta_i \equiv$ incerteza experimental

Os erros podem ser classificados quanto à sua origem em sistemáticos ou aleatórios. No primeiro caso, podem ser eliminados ou, pelo menos, quantificados, por calibração dos aparelhos de medida. No último caso, é possível estimar o seu valor a partir de medições sucessivas da mesma grandeza.

Para se conseguir um valor mais próximo da realidade a solução é repetir várias vezes a medição. A repetição de uma medida da variável x_v nas mesmas condições experimentais conduz a uma distribuição aleatória de resultados em torno de um valor médio que pode ser considerado como o melhor valor obtido nesta medida. Em um grande número de situações, esta repetição realizada *N* vezes nas mesmas condições experimentais conduz a um valor médio que se aproxima do "verdadeiro".

O desvio padrão pode ser calculado para exprimir a dispersão dos resultados, pela expressão:

$$S_{\chi} = \sqrt{\frac{\Sigma(x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$
 (A. 2)

sendo

 $S_x = \text{desvio padrão};$

 $\bar{x} =$ valor médio;

N = número de amostras;

O resultado final (número elevado de determinações nas mesmas condições experimentais) pode apresentar-se como:

 $x \pm S_x \tag{A. 4}$

Neste trabalho os desvios observados foram:

Temperatura (°C): $x \pm 0,0649$

Pressão (mmHg): $x \pm 0,3556$

Composição da fase vapor e líquida: $x \pm 0,000924$

<u>Apêndice B</u> Propriedades estimadas, obtidas na literatura e informadas pelo fabricante para os componentes utilizados nos sistemas determinados

Nome	2-propanol	2-metil-1-propanol 3-met		3-metil-1-butanol	
Fabricante	SIGMA-ALDRICH	SIGMA-ALDRICH		SIGMA-ALDRICH	
CAS	67.63-0 ^ª	78.83-1 ª		123.51-3 ª	
Pureza	≥99,50% ^a	≥9	9,50% ^a	≥99,00% ª	
M (g/mol)	60.0950 ^a	74	1.1216 ^a	88.1482 ^a	
Fórmula	C ₃ H ₈ O ^a	C	₄ H ₁₀ O ^a	C ₃ H ₁₂ O ^a	
ρ (g/ml)	0,785 ^{(25°C) a}	0,8	303 ^{(25°C) a}	0.809 ^{(25°C) a}	
T _c (K)	508,4 ^b	5	547,7 ^b	577,2 [†]	
P _c (bar)	47,0 ^b	42,4 ^b		39,3 ^f	
Rd x 10 ⁻¹⁰ (m)	2,726 ^b	3,140 ^b		3,684 ^d	
η _{associação}	1,32 ^b	1,90 ^b		1,55 ^d	
μ	1,66 ^b		1,64 ^b	1,80 ^f	
Zc	0,248 ^b	(),257 ^b	0,268 [†]	
V _c (cm ³ /mol)	220,0 ^c	2	273,0 °	330,0 ^d	
Tb (K)	355,4 °	3	381,0 °	405,2 °	
ω	0,665 ^c	(),592 °	0,556 ^d	
r (UNIQUAC)	2,7792 ^f	3	,4535 ^f	4,1279 [†]	
q = q' (UNIQUAC)	2,5080 ^f	3	,0480 ^f	3,5880 ^f	
MV (m ³ /Kmol)	0,083108 ^f	0,	10256 ^f	0,12246 ^f	
n	2-metil-1-propanol + 3-metil	-1-butanol	2-propanol + 3-metil-1-butanol		
I solvatação	1,55		1,55		

Tabela R	1. Propriedades	e especificações	dos componentes	nuros
ubolu D.	1. I Tophouuuoo	o oopoomouyooo		purou

^a Informado pelo fabricante;

^b Fredenslund et al (1977);

^c Reid et al (1987);

^d Cepeda (2010);

^eLi *et al.* (2000);

^f Banco de dados do simulador Aspen Plus;

Tabela B.2: Constantes da equação de Antoine estendida

	Constantes de Antoine estendida							
Componente	А	В	С	D	E	F	G	Validade (K)
2-propanol	64,9171	-7607,00	0	0	-7,40860	0,43986E-17	6,0	185,28 – 508,30
2-metil-1-propanol	110,267	-10504,0	0	0	-13,9210	0,16898E-16	6,0	165,15 – 547,80
3-metil-1-butanol	95,5071	-10237,0	0	0	-11,6950	0,68003E-17	6,0	155,95 – 577,20
Etanol	61,7911	-7122,30	0	0	-7,14240	0,28853E-05	2,0	159,05 - 514,00

Banco de dados do simulador Aspen Plus;

Tabela B.3: Constantes	da equação de Antoine
------------------------	-----------------------

Componente	А	В	C	Validade (°C)
2-propanol ^a	7,47809	1223,02	183,856	52,05 - 83,41
2-metil-1-butanol ^a	7,76703	1496,91	198,682	74,69 - 109,10
3-metil-1-butanol ^b	7,76177	1615,03	199,524	63,20 – 139,90

^a Dados experimentais obtidos neste trabalho;

^b Dados experimentais obtidos de Cepeda (2010);

^{*} Constantes ajustadas a dados experimentais – Equação de Antoine: $\log P(mmHg) = A - \frac{B}{T(^{\circ}C) + c}$;

		Constantes de DIPPR					
Componente	A	В	С	D	E	Validade (K)	
2-propanol ^a	101,35	-8889,30	-11,049	6,2661E-07	2,0	325,2 - 356,56	
2-metil-1-butanol ^a	-90,336	-1794,80	18,734	-3,2747E-05	2,0	347,84 - 382,25	
3-metil-1-butanol ^b	-427,10	1161,00	70,645	-8,6344E-05	2,0	336,35 - 413,05	

Tabela B.4: Constantes da equação de DIPPR

^a Dados experimentais obtidos neste trabalho;

^b Dados experimentais obtidos de Cepeda (2010)

^{*} Constantes ajustadas a dados experimentais – Equação de DIPPR: $ln P_i^{\nu p}(Pa) = A + \frac{B}{T(K)} + C ln T(K) + DT(K)^E$

Apêndice C

Curvas de calibração para quantificação dos componentes por cromatografia gasosa

- Sistema 2-metil-1-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2)

(1)
$$y = 1,1836 \ 10^{-7} x + 4,1237 \ 10^{-4}$$

 $R^2 = 0,9995$
(2) $y = 1,1713 \ 10^{-7} x + 5,2359 \ 10^{-4}$
 $R^2 = 0,9995$

- Sistema 2-propanol (1) +3-metil-1-butanol (2)

(1)
$$y = 1,2243 \ 10^{-7} x + 2,091510^{-4}$$

 $R^2 = 0,9996$
(2) $y = 9,2341 \ 10^{-8} x - 3,6351 \ 10^{-4}$
 $R^2 = 0,9994$

- Sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-propanol (2) + 3-metil-1-butanol (3)

(1)
$$y = 1,22120 \ 10^{-7} x - 1,3245 \ 10^{-3}$$

 $R^2 = 0,9954$

(2)
$$y = 1,2212 \ 10^{-7} \text{ x} - 1,324510^{-3}$$

 $R^2 = 0,9954$

(3)
$$y = 1,2126 \ 10^{-7} \ x - 1,3333 \ 10^{-3} \ R^2 = 0,9946$$

(1)
$$y = 1,6339 \ 10^{-7} x$$

 $R^2 = 0,9982$

(2)
$$y = 1,1984 \ 10^{-7} x$$

 $R^2 = 0,9974$

(3)
$$y = 1,2013 \ 10^{-7} x$$

 $R^2 = 0,9969$

sendo,

x =Área do cromatograma;

y = Composição do composto (0,0004 $\leq y \leq$ 0,1000);

Apêndice D

Dados de pressão de vapor
Expe	erimental	Anto	ine	Antoine es	stendida	DIPF	PR
Τ℃	P (mmHg)	P (mmHg)	$\Delta_{relativo}$	P (mmHg)	$\Delta_{relativo}$	P (mmHg)	$\Delta_{relativo}$
52,05	196,5912	196,6695	-0,0004	199,5558	-0,0151	195,6534	0,0048
54,85	226,4811	226,2293	-0,0011	228,7292	-0,0099	225,0025	0,0065
62,58	327,4394	327,5366	0,0003	328,5772	-0,0035	325,6921	0,0053
65,73	378,2861	378,3513	0,0002	378,6309	-0,0009	376,2361	0,0054
70,84	474,3315	474,4698	0,0003	473,3172	0,0021	471,8722	0,0052
74,10	545,5724	545,6245	0,0001	543,4386	0,0039	542,6720	0,0053
74,71	559,9510	559,8596	-0,0002	557,4707	0,0044	556,8348	0,0056
76,83	611,9678	611,7097	-0,0004	608,5935	0,0055	608,4152	0,0058
79,69	688,5716	687,7934	-0,0011	683,6455	0,0072	684,0780	0,0065
82,22	759,8350	761,3489	0,0020	756,2459	0,0047	757,1893	0,0035
83,41	798,9357	798,0859	-0,0011	792,5217	0,0080	793,6882	0,0066
Δ	médio		0,0006		0,0058		0,0006

Tabela D.: Pressão de Vapor do 2-propanol

$$\Delta_{relativo} = \frac{|P_{experimental} - P_{calculada}|}{P_{experimental}} \quad e \quad \Delta_{médio} = \frac{\Delta_{relativo}}{n}$$

Expe	rimental	Anto	pine	Antoine e	stendida	DIP	PR
(°C) T	P (mmHg)	P (mmHg)	$\Delta_{relativo}$	P (mmHg)	$\Delta_{relativo}$	P (mmHg)	$\Delta_{relativo}$
74,69	196,5162	195,5708	0,00481	191,9404	0,0233	195,5440	0,0049
77,92	226,4361	226,5929	-0,0007	223,1965	0,0143	226,4426	0,00003
86,39	327,5144	328,1251	-0,0019	325,6732	0,0056	327,8130	-0,0009
89,84	378,3836	379,1647	-0,0021	377,2000	0,0031	378,8597	-0,0013
95,41	474,4290	475,4340	-0,0021	474,2854	0,0003	475,2029	-0,0016
98,94	545,5424	546,3364	-0,0015	545,6529	-0,0002	546,1542	-0,0011
99,41	559,9961	556,4039	0,0064	555,7753	0,0075	556,2257	0,0067
101,91	611,9078	612,5684	-0,0011	612,1898	-0,0005	612,3911	-0,0008
105,04	688,5416	689,4049	-0,0013	689,2063	-0,0010	689,1521	-0,0009
107,58	759,9700	757,4421	0,0033	757,2376	0,0036	757,0267	0,0039
109,10	798,8382	800,7325	-0,0024	800,4408	-0,0020	800,1584	-0,0017
Δ_r	nédio		0,0026		0,0056		0,0025

Tabela D.1: Pressão de Vapor do 2-metil-1-propanol

 $\Delta_{relativo} = \frac{|P_{experimental} - P_{calculada}|}{P_{experimental}} \quad e \quad \Delta_{médio} = \frac{\Delta_{relativo}}{n}$

Cepe	eda (2010)	Antoi	ine	Antoine es	tendida	DIPF	PR
(Ƴ) T	P (mmHg)	P (mmHg)	$\Delta_{relativo}$	P (mmHg)	$\Delta_{relativo}$	P (mmHg)	$\Delta_{relativo}$
63,20	39,5283	41,1643	-0,0414	38,7935	0,0186	43,3429	-0,0965
73,75	69,3807	71,0953	-0,0247	68,3525	0,0148	72,1047	-0,0393
81,05	97,2080	101,2992	-0,0421	98,5832	-0,0141	101,2046	-0,0411
81,15	99,3082	101,7787	-0,0249	99,0653	0,0024	101,6678	-0,0238
83,15	111,2341	111,7812	-0,0049	109,1362	0,0189	111,3399	-0,0010
83,70	128,1855	114,6737	0,1054	112,0527	0,1259	114,1402	0,1096
86,60	132,0859	130,9964	0,0082	128,5428	0,0268	129,9714	0,0160
87,50	150,9874	136,4452	0,0963	134,0583	0,1121	135,2668	0,1041
90,90	156,0878	158,7931	-0,0173	156,7264	-0,0041	157,0385	-0,0061
92,30	164,8636	168,8533	-0,0242	166,9519	-0,0127	166,8660	-0,0121
95,15	188,8655	191,0009	-0,0113	189,5006	-0,0034	188,5545	0,0016
96,35	196,8162	201,0315	-0,0214	199,7272	-0,0148	198,3996	-0,0080
98,35	214,8177	218,7327	-0,0182	217,7926	-0,0138	215,8045	-0,0046
107,50	312,4007	317,3198	-0,0157	318,6775	-0,0201	313,2968	-0,0029
108,40	327,3269	328,7547	-0,0044	330,3962	-0,0094	324,6490	0,0082
116,45	446,8868	447,1930	-0,0007	451,8204	-0,0110	442,4816	0,0099
118,20	482,2897	477,1419	0,0107	482,5169	-0,0005	472,3029	0,0207
119,50	499,3911	500,4502	-0,0021	506,4005	-0,0140	495,5072	0,0078

Tabela D.2: Pressão de Vapor do 3-metil-1-butanol

Сере	eda (2010)	Antoi	ne	Antoine es	tendido	DIP	PR
(Ƴ) T	P (mmHg)	P (mmHg)	$\Delta_{relativo}$	P (mmHg)	$\Delta_{relativo}$	P (mmHg)	$\Delta_{relativo}$
122,40	556,4708	555,8592	0,0011	563,1464	-0,0120	550,6302	0,0105
123,75	581,0728	583,3310	-0,0039	591,2621	-0,0175	577,9300	0,0054
125,10	611,0002	611,9151	-0,0015	620,5009	-0,0155	606,3071	0,0077
129,90	721,6343	723,0735	-0,0020	734,0377	-0,0172	716,3072	0,0074
130,60	749,9867	740,5902	0,0125	751,9027	-0,0026	733,5802	0,0219
131,40	760,0375	761,0352	-0,0013	772,7444	-0,0167	753,7167	0,0083
132,00	776,0138	776,6714	-0,0008	788,6769	-0,0163	769,0990	0,0089
134,90	857,0205	856,0151	0,0012	869,4251	-0,0145	846,8951	0,0118
137,80	942,9775	941,8878	0,0012	956,6249	-0,0145	930,5596	0,0132
139,90	1004,0326	1008,3723	-0,0043	1023,9947	-0,0199	994,9177	0,0091
	$\Delta_{m\acute{e}dio}$		0,0176		0,0218		0,0208

Continuação da Tabela D.3

$$\Delta_{relativo} = \frac{|P_{experimental} - P_{calculada}|}{P_{experimental}} \quad e \quad \Delta_{médio} = \frac{\Delta_{relativo}}{n}$$

Apêndice E

Volatilidade relativa e constante de equilíbrio

	(°C) T	K ₁	K ₂	K ₃	α ₁₃	α ₂₃
-	83,07	1,0696	0,4764	0,3222	3,3199	1,4786
	84,84	1,1561	0,4777	0,2287	5,0554	2,0888
	86,71	1,2604	0,5052	0,2201	5,7269	2,2955
	88,41	1,3527	0,5525	0,2263	5,9783	2,4418
	90,62	1,4977	0,5935	0,2359	6,3478	2,5153
	94,37	1,6631	0,7097	0,2865	5,8041	2,4770
	98,11	1,8456	0,8140	0,3360	5,4930	2,4226
	101,40	2,0084	0,9018	0,3821	5,2557	2,3600
	105,13	2,2356	1,0142	0,4335	5,1570	2,3395
	107,05	2,2330	1,0167	0,4846	4,6080	2,0981
	107,19	1,1753	1,0181	0,5248	2,2396	1,9401
	107,24	1,8670	1,0066	0,5407	3,4532	1,8618
	109,78	2,3837	1,1279	0,4840	4,9248	2,3304
	111,04	2,5626	1,1615	0,5295	4,8394	2,1935
	111,85	2,6527	1,1862	0,5577	4,7563	2,1268
	112,41	2,6795	1,1825	0,5820	4,6041	2,0318
	113,72	2,7752	1,2565	0,5938	4,6741	2,1162
	118,36	2,9291	1,3529	0,6827	4,2904	1,9817
	123,53	2,7864	1,7984	0,8283	3,3642	2,1713
	125,20	2,9008	1,5898	0,8923	3,2508	1,7816
	125,81	2,2565	1,5372	0,8953	2,5203	1,7169

Tabela E.1: Dados da Constante de Equilíbrio e Volatilidade Relativa para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-propanol (2) + 3-metil-1-butanol (3). Dados experimentais a 760 mmHg.

Т	K ₁	K ₂	K ₃	α ₁₃	α ₂₃
75,86	1,0483	0,2925	0,0795	13,1816	3,6779
77,00	1,1048	0,3086	0,0819	13,4932	3,7690
80,10	1,2641	0,4049	0,1086	11,6404	3,7284
82,16	1,3713	0,4687	0,1337	10,2561	3,5055
93,81	2,1318	0,8086	0,2885	7,3887	2,8025
94,48	2,1893	0,8406	0,3059	7,1570	2,7480
95,24	2,2642	0,8728	0,3031	7,4693	2,8794
95,98	2,4319	0,8859	0,3081	7,8932	2,8753
97,07	2,5414	0,9227	0,3073	8,2714	3,0032
98,76	2,6057	0,9827	0,3654	7,1302	2,6890
102,05	2,8209	1,1023	0,4540	6,2135	2,4281
102,39	3,0139	1,1299	0,4405	6,8414	2,5648
104,37	3,0596	1,2003	0,4969	6,1573	2,4156
105,01	2,9934	1,2374	0,5198	5,7592	2,3807
106,33	3,2252	1,2896	0,5442	5,9265	2,3697
108,56	3,5045	1,3968	0,5868	5,9718	2,3803
112,90	4,2956	1,6881	0,6973	6,1601	2,4209
113,92	4,4648	1,7527	0,7295	6,1200	2,4025
114,84	4,6218	1,8368	0,7505	6,1579	2,4473
115,92	5,0044	1,9594	0,7846	6,3783	2,4973
117,16	5,3678	2,0864	0,8164	6,5751	2,5557

Tabela E.2: Dados da Constante de Equilíbrio e Volatilidade Relativa para o sistema 2-propanol (1) + 2-metil-1-propanol (2) + 3-metil-1-butanol (3). Dados experimentais a 560 mmHg.

Apêndice F

Cálculo do coeficiente de fugacidade

(𝔅) T	x ₁ exp	y ₁ exp	y ₁ cal	\hat{arphi}_1	\widehat{arphi}_2
131,56	0,0000	0,0000	0,0000	0,9764	0,9676
130,02	0,0295	0,0692	0,0678	0,9756	09671
127,05	0,1034	0,2235	0,2158	0,9741	0,9661
126,07	0,1404	0,2861	0,2800	0,9735	0,9658
124,81	0,1822	0,3527	0,3461	0,9728	0,9655
123,41	0,2163	0,4107	0,3958	0,9721	0,9650
119,45	0,3892	0,5964	0,5990	0,9699	0,9642
118,43	0,4355	0,6408	0,6432	0,9694	0,9640
116,54	0,5080	0,7113	0,7060	0,9684	0,9635
115,51	0,5666	0,7488	0,7516	0,9679	0,9634
112,69	0,7146	0,8477	0,8514	0,9664	0,9629
111,22	0,7892	0,8952	0,8949	0,9656	0,9626
109,66	0,8847	0,9378	0,9454	0,9648	0,9625
107,58	1,0000	1,0000	1,0000	0,9636	0,9622

Tabela F.1: Dados dos coeficientes de fugacidade e composição da fase vapor calculados pela equação da coexistência com o auxílio do programa *Thertest.for*. Dados para o sistema 2-metil-1-propanol (1) + 3-metil-1butanol (2). Dados experimentais e calculados a 760 mmHg.

(Ƴ) T	x ₁ exp	y ₁ exp	y ₁ cal	\hat{arphi}_1	\hat{arphi}_2
82,22	0,0000	0,0000	0,0000	0,9821	0,9676
83,97	0,0095	0,0452	0,0515	0,9817	0,9672
86,16	0,0222	0,1172	0,1150	0,9810	0,9665
88,61	0,0840	0,3202	0,3477	0,9788	0,9643
94,57	0,1275	0,4290	0,4585	0,9775	0,9628
101,00	0,2082	0,5627	0,5984	0,9755	0,9603
105,80	0,2621	0,6583	0,6646	0,9745	0,9589
108,99	0,3358	0,7277	0,7360	0,9734	0,9574
112,10	0,4497	0,8053	0,8233	0,9717	0,9549
118,10	0,5578	0,8739	0,8886	0,9693	0,9509
122,18	0,7394	0,9555	0,9557	0,9668	0,9467
128,52	0,8218	0,9739	0,9732	0,9656	0,9448
130,56	0,9131	0,9861	0,9872	0,9646	0,9430
131,55	1,0000	1,0000	1,0000	0,9637	0,9414

Tabela F.2: Dados dos coeficientes de fugacidade e composição da fase vapor calculados pela equação da coexistência com o auxílio do programa *Thertest.for*. Dados para o sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2). Dados experimentais e calculados a 760 mmHg.

		•		•	
(°C) T	x ₁ exp	y ₁ exp	y ₁ cal	\widehat{arphi}_1	\widehat{arphi}_2
122,53	0,0000	0,0000	0,0000	0,9852	0,9735
121,45	0,0133	0,0574	0,0703	0,9848	0,9732
118,91	0,0297	0,1433	0,1483	0,9841	0,9724
117,45	0,0443	0,1997	0,2100	0,9837	0,9720
113,57	0,0825	0,3329	0,3453	0,9826	0,9708
109,58	0,1232	0,4340	0,4577	0,9815	0,9695
99,83	0,2723	0,708	0,7042	0,9788	0,9658
94,45	0,3660	0,7972	0,7915	0,9773	0,9634
89,65	0,4745	0,8650	0,8594	0,9757	0,9609
85,68	0,5799	0,9124	0,9054	0,9744	0,9586
82,86	0,6651	0,941	0,9334	0,9734	0,9569
75,71	0,9500	0,9911	0,9929	0,9706	0,9518
74,71	1,0000	1,0000	1,0000	0,9701	0,9510

Tabela F.3: Dados dos coeficientes de fugacidade e composição da fase vapor calculados pela equação da coexistência com o auxílio do programa *Thertest.for*. Dados para o sistema 2- propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2). Dados experimentais e calculados a 560 mmHg.

Apêndice G

Parâmetros de interação

Parâmetro obtidos pelo simulador Aspen Plus ® Modelo -0,8394565 A₁₂ 2,13753227 A₂₁ 330,664906 B₁₂ NRTL -798,36834 B₂₁ $C_{12} = C_{21}$ 0,3 -0,6126316 A₁₂ A₂₁ -0,6932789 Wilson 216,279185 B₁₂ 254,488909 B₂₁ 0,36439109 A₁₂ -0,8338317 A₂₁ UNIQUAC -105,13624 B₁₂ 272,417573 B₂₁

Tabela G.1: Parâmetros de interação binária para sistema 2-metil-1-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2)

Modelo	Parâmetro obtidos pelo simulador Aspen Plus ®		
	A ₁₂	-6,3511905	
	A ₂₁	3,14157757	
NRTL	B ₁₂	3008,46119	
	B ₂₁	-1575,024	
	C ₁₂ = C ₂₁	0,3	
	A ₁₂	-1,2139609	
Wilson	A ₂₁	4,03320594	
	B ₁₂	787,678269	
	B ₂₁	-2229,9871	
	A ₁₂	-1,2412009	
UNIQUAC	A ₂₁	0,40858751	
	B ₁₂	90,7133228	
	B ₂₁	79,3970408	

Tabela G.2: Parâmetros de interação binária para sistema 2-propanol (1) + 3-metil-1-butanol (2)

Tabela G.3: Parâmetros de interação para o sistema ternário 2-propanol (1) + 2metil-1-propanol (2) + 3-metil-1-butanol (3)

Modelo simulador Aspen Plus ® Predição Ajuste A12 20,647555 1,42011102 A21 -24,218218 2,66764076	2
A ₁₂ 20,647555 1,42011102 A ₂₁ -24,218218 2,66764076	2 3
A ₂₁ -24,218218 2,6676407	6
	•
B ₁₂ -7517,8066 -721,60804	
B ₂₁ 8676,85549 -790,23759)
A ₁₃ -1,2139609 -0,9499296	;
Wilson A ₃₁ 4,03320594 -4,0789468	5
B ₁₃ 787,678269 695,253068	3
B ₃₁ -2229,9871 784,37829	
A ₂₃ -0,6126316 -3,3535707	,
A ₃₂ -0,6932789 -3,2974272	
B ₂₃ 216,279185 1682,9453	
B ₃₂ 254,488909 -462,47642	2
A ₁₂ -15,171086 0,96069494	ł
A ₂₁ 12,4272622 0,51181508	3
B ₁₂ 5421,44278 -330,2775	
B ₂₁ -4480,1277 -192,546	
A ₁₃ -1,2412009 -3,7238675	
A ₃₁ 0,40858751 0,3339476	
B ₁₃ 90,7133228 870,36706	
B ₃₁ 79,3970408 159,915619)
A ₂₃ 0,36439109 -1,0822508	6
A ₃₂ -0,8338317 -0,593005	
B ₂₃ -105,13624 -85,629487	,
B ₃₂ 272,417573 511,894500	6

Modelo	Parâmetro obtidos pelo simulador Aspen Plus ®	Predição	Ajuste
	A ₁₂	27,6356364	3,91419914
	A ₂₁	-27,114223	-25,428943
	B ₁₂	-10000	-1843,7268
	B ₂₁	9926,60985	10000
	C ₁₂	0,3	0,3
	A ₁₃	-6,3511905	30,0968225
	A ₃₁	3,14157757	-0,9415145
NRTL	B ₁₃	3008,46119	-10000
	B ₃₁	-1575,024	-118,68736
	C ₁₃	0,3	0,3
	A ₂₃	-0,8394565	-24,704953
	A ₃₂	2,13753227	12,4893635
	B ₂₃	330,664906	10000
	B ₃₂	-798,36834	-5111,6623
	C ₂₃	0,3	0,3

Continuação da Tabela G.3