



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

**EXTENSÃO DO USO DA EQUAÇÃO DE ESTADO DE
PENG-ROBINSON PARA SISTEMAS DE INTERESSE NA ÁREA
DE ALIMENTOS.**

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por ALESSANDRA LOPES DE OLIVEIRA e aprovada pela Comissão Julgadora em 28.02.97.

Campinas, 28 de fevereiro de 1997

Prof. Dr. FERNANDO ANTONIO CABRAL
Presidente da Banca

Alessandra Lopes de Oliveira

Engenheira de Alimentos

Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral

Orientador

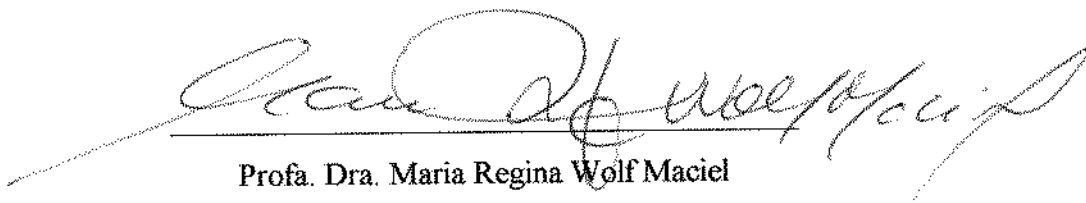
Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos, da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Campinas, fevereiro de 1997

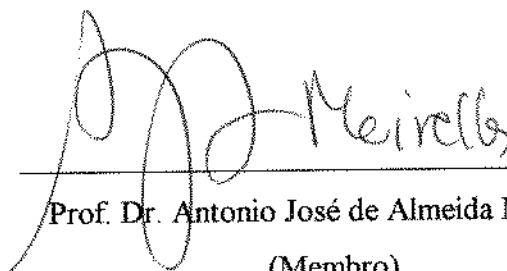
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral
(Orientador)



Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel
(Membro)



Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
(Membro)

Profa. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles
(Suplente)

Campinas, 28 de fevereiro de 1997

*Um galo sozinho não tece uma manhã
ele precisará sempre de outros galos.
De um que apanhe esse grito
e que o lance à outro; de um outro galo
que apanhe o grito de um galo antes
e o lance à outro; e de outros galos
que com muitos outros galos se cruzem
os fios de sol de seus gritos de galo,
para que a manhã, desde uma tênue teia,
se vá tecendo, entre todos os galos.*

(João Cabral de Melo Neto)

**Ao Mauro,
aos meus pais e avós maternos.**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral, pela orientação, apoio e dedicação no decorrer deste trabalho.

À banca examinadora pelo incentivo através das valiosas sugestões e correções.

Ao CNPq pelo suporte financeiro durante 24 meses.

À toda minha família.

A todos os professores e funcionários da Faculdade de Engenharia de Alimentos, que direta ou indiretamente colaboraram com a realização deste trabalho.

Aos amigos: Eduardo Augusto, Maria Carla e Izabel Cristina pelo apoio moral e incentivo durante os momentos difíceis.

A Ana Catarina, Maria Lúcia, Caciano, Denis, Oscar, Ana, Ezequias, Roseli, Carmem, Márcia, Tatiana, Vera, Mayard, Sel, Lia, Andréia, Álvaro, Ranieri e a todos que compartilharam comigo “este momento” da minha vida.

ÍNDICE ANALÍTICO

ÍNDICE DE TABELAS.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
RESUMO	ix
SUMARY.....	x
NOMENCLATURA.....	xi
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1. INTRODUÇÃO.....	1
1.2. OBJETIVOS	3
CAPÍTULO 2	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. EQUILÍBRIO DE FASES	4
2.2. EQUAÇÕES DE ESTADO.....	6
2.2.1. Equações de Estado do Tipo van der Waals.....	6
2.2.2. Equações de Estado do Tipo Perturbada.....	12
2.2.3. Cálculos de Propriedades P-V-T de Misturas com Equações de Estado.....	15
2.2.4. Aplicações da Equação de Estado de PENG-ROBINSON	19
2.2.5. Problemas apresentados na aplicação das EDEs com regra de mistura dependente da composição em misturas multicomponentes	25
2.2.6. Equações Empregadas Neste Trabalho.....	27
CAPÍTULO 3	28
METODOLOGIA.....	28
3.1. DADOS DE EQUILÍBRIO E PROPRIEDADES DOS COMPONENTES PUROS	28

3.2. CORREÇÃO DO PARÂMETRO a DA EQUAÇÃO DE ESTADO PARA PREDIZER CORRETAMENTE A PRESSÃO DE VAPOR DOS COMPOSTOS PUROS.....	29
3.3. CÁLCULO DO COEFICIENTE DE FUGACIDADE (ϕ_i) DOS COMPONENTES NA MISTURA	30
3.4. EQUILÍBRIO DE FASES	31
3.5. AJUSTE DOS PARÂMETROS DE INTERAÇÃO Ka_{ij} e $\bar{K}a_{ji}$	33
CAPÍTULO 4.....	34
RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1. PROPRIEDADES CRÍTICAS E FATOR ACÊNTRICO DOS COMPONENTES PUROS	36
4.2. CORREÇÃO DO PARÂMETRO “ a ” DOS COMPONENTES PUROS PARA O CÁLCULO DA PRESSÃO DE VAPOR	37
4.3. AJUSTE DE PARÂMETROS DE INTERAÇÃO BINÁRIA.....	38
4.3.1. Análise dos dados de equilíbrio binário.....	40
4.3.1.1. Dados de equilíbrio de fases dos binários do sistema Água-Etanol-Benzeno	40
4.3.1.2. Dados de equilíbrio de fases dos binários do sistema Água-Sacarose-Glicose-Fructose.....	47
4.3.1.3. Dados de equilíbrio de fases dos binários do sistema α -Pineno- β -Pineno- (S)-(-)-Limoneno.....	58
4.4. PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES PARA SISTEMAS TERNÁRIOS E QUATERNÁRIOS.....	67
4.4.1. Sistema ternário benzeno-etanol-água	67
4.4.2. Sistemas ternários e quaternário água-sacarose-glicose-frutose	69
4.4.3. Sistema α -Pineno- β -Pineno-(S)-(-)-Limoneno	75
4.5. ANÁLISE DO PROBLEMA DA NÃO INVARIÂNCIA.....	77
CAPÍTULO 5	79
CONCLUSÕES E SUGESTÕES	79
5.1. CONCLUSÕES.....	79
5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	81

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82
ANEXO A.....	89
Cálculo do coeficiente de fugacidade (ϕ_i) da mistura	89
ANEXO B.....	95
Pressão de vapor dos componentes puros e correção do parâmetro a da EDE	95
ANEXO C.....	98

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1: Propriedades críticas e fator acêntrico dos componentes puros	36
Tabela 4.2: Parâmetros de interação binária Ka_{12} Ka_{21} ajustados	39
Tabela 4.2a: Variação nos valores dos parâmetros de interação binária Ka_{12} Ka_{21} com a variação de Temperatura	39
Tabela 4.3: Dados experimentais e valores calculados pelo modelo com os parâmetros: $Ka_{12}=-0,01378-15,524/T$ e $Ka_{21}=0,05268-54,67735/T$ do Equilíbrio Líquido-Vapor do sistema Etanol (1)-Água (2)	41
Tabela 4.4: Dados experimentais e valores calculados com $Ka_{12}=0,37172-28,00/T$ e $Ka_{21}=0,24337-110,49754/T$ do equilíbrio líquido-líquido do sistema Benzeno(1)-Água(2)	41
Tabela 4.5: Dados experimentais e valores calculados pelo modelo do equilíbrio líquido-vapor do sistema Etanol(1)-Benzeno(2)	44
Tabela 4.6a: Dados experimentais isotérmicos e valores calculados pelo modelo do equilíbrio líquido- vapor do sistema Água (1)-Sacarose (2) a 25°C	48
Tabela 4.6b: Dados experimentais e valores calculados pelo modelo do equilíbrio líquido-vapor do sistema Água (1)-Sacarose (2) a 1,0132bar	49
Tabela 4.7: Dados experimentais e valores calculados pelo modelo, a pressão de 1,0132bar com $Ka_{12}=0,29256-56,09449/T$ e $Ka_{21}=0,36283-234,35434/T$ do equilíbrio líquido-vapor do sistema Água(1)-Sacarose(2)	49
Tabela 4.8: Dados experimentais e valores calculados pelo modelo com $Ka_{12} = -0,040$ e $Ka_{21} = -0,100$, do equilíbrio líquido-vapor do sistema Água(1)-Glicose(2)	52

Tabela 4.9: Dados experimentais e valores calculados pelo modelo com $Ka_{12}=-0,040$ e $Ka_{21}=-0,100$, do equilíbrio líquido-vapor do sistema Água(1)-Glicose(2) a pressão de 1,0132 (bar).	55
Tabela 4.10: Dados experimentais e valores calculados pelo modelo com $Ka_{12}=-0,0390$ e $Ka_{21}=-0,0916$, do equilíbrio líquido-vapor do sistema Água(1)-Frutose(2) a Temperatura de 25°C.....	56
Tabela 4.11: Dados experimentais e valores calculados pelo modelo com $Ka_{12}=-0,0390$ e $Ka_{21}=-0,0916$, do equilíbrio líquido-vapor do sistema Água(1)-Frutose(2) a Pressão de 1,0132bar.	57
Tabela 4.12: Dados experimentais e valores calculados pelo modelo com parâmetros: $Ka_{12}=-0,00728438$ e $Ka_{21}=-0,00288086$, do equilíbrio líquido-vapor do sistema α -Pineno(1)- (S)-(-)-Limoneno(2).	59
Tabela 4.13: Dados experimentais e valores calculados pelo modelo com $Ka_{12}=-0,00242783$ e $Ka_{21}=0,00114625$, do equilíbrio líquido-vapor do sistema β -Pineno(1)-(S)-(-)-Limoneno(2).	61
Tabela 4.14: Dados experimentais e valores calculados pelo modelo com $Ka_{12}=0,0041532$ e $Ka_{21}=0,00617975$, do equilíbrio líquido-vapor do sistema α -Pineno(1)- β -Pineno(2).	63
Tabela 4.15: Dados experimentais e valores calculados pelo modelo com $Ka_{12}=0,4062-88,98815/T$, $Ka_{13}=0,37172-28,00/T$, $Ka_{21}=0,0530$, $Ka_{23}=0,01115-24,14883/T$, $Ka_{31}=0,24337-110,49754/T$, $Ka_{32}=-0,00387-34,80924/T$, do equilíbrio líquido-vapor do sistema Benzeno(1)-Etanol(2)-Água(3) a 55°C.	68
Tabela 4.16: Desvios médio e máximo absolutos para a fase vapor do sistema Benzeno(1)-Etanol(2)-Água(3) a 55°C.	68
Tabela 4.17: Valores de Temperatura calculados pelo modelo com $Ka_{12}=-0,29256-56,09449/T$, $Ka_{13}=-0,040$, $Ka_{21}=0,36283-234,35434/T$, $Ka_{23}=0,0$, $Ka_{31}=-0,100$ e $Ka_{32}=0,0$, Equilíbrio Líquido-Vapor do sistema Água(1)-Sacarose(2)-Glicose(3).	70

Tabela 4.18: Valores de Temperatura calculados pelo modelo com $Ka_{12}=-0,29256-56,09449/T$, $Ka_{13}=-0,0390$, $Ka_{21}=0,36283-234,35434/T$, $Ka_{23}=0,0$, $Ka_{31}=-0,0916$ e $Ka_{32}=0,0$. Equilíbrio Líquido-Vapor do sistema Água(1)-Sacarose(2)-Frutose(3).....	71
Tabela 4.19: Valores de Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) calculados pelo modelo com $Ka_{12}=-0,040$, $Ka_{13}=-0,0390$, $Ka_{21}=-0,100$, $Ka_{23}=0,0$, $Ka_{31}=-0,0916$ e $Ka_{32}=0,0$. Equilíbrio Líquido-Vapor do sistema Água(1)-Glicose(2)-Frutose(3).....	72
Tabela 4.20: Valores de Temperatura calculados pelo modelo com $Ka_{12}=-0,29256-56,09449/T$, $Ka_{13}=-0,040$, $Ka_{14}=-0,0390$, $Ka_{21}=0,36283-234,35434/T$, $Ka_{23}=0,0$, $Ka_{24}=0,0$, $Ka_{31}=-0,100$, $Ka_{32}=0,0$, $Ka_{34}=0,0$, $Ka_{41}=-0,0916$, $Ka_{42}=0,0$, $Ka_{43}=0,0$. Equilíbrio Líquido-Vapor do sistema Água(1)-Sacarose(2)-Glicose(3)-Frutose(4).....	73
Tabela 4.21: Desvio Médio e Desvio Máximo absoluto para os sistemas que envolvem água e açúcares.....	75
Tabela 4.22: Valores de Fração molar experimentais e calculados pelo modelo com $Ka_{12}=0,0041532$, $Ka_{13}=-0,00728438$, $Ka_{21}=0,00617975$, $Ka_{23}=-0,00242783$, $Ka_{31}=-0,00288086$ e $Ka_{32}=0,00114625$. Equilíbrio Líquido-Vapor do sistema α -pineno(1)- β -Pineno(2)-(S)-(-)-Limoneno(3) a 0,800 bar.....	75
Tabela BI: Constantes da Equação de ANTOINE.....	95
Tabela BII: Constantes da Equação de WAGNER.....	95
Tabela BIII: Parâmetro a corrigido empiricamente para o Benzeno - P^v calculada com a equação de WAGNER.....	95
Tabela BIV: Parâmetro a corrigido empiricamente para o Etanol - P^v calculada com a equação de WAGNER.....	96
Tabela BV: Parâmetro a corrigido empiricamente para a Água - P^v obtidas (Ref).....	96

Tabela BVI: Parâmetro a corrigido empiricamente para o α -Pineno, β -Pineno e Limoneno - P^v calculadas pela equação de ANTOINE.....	97
Tabela BVII - Parâmetro " a " corrigido empiricamente - Valores em função da Temperatura	97
Tabela CI: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Etanol(1)-Água(2) a 25°C - GMEHLING et al. (1982).....	97
Tabela CII: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Etanol(1)-Água(2) a 30°C - GMEHLING et al. (1982).....	98
Tabela CIII: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Etanol(1)-Água(2) a 35°C - GMEHLING et al. (1982).....	98
Tabela CIV: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Etanol(1)-Água(2) a 50°C - GMEHLING et al. (1982).....	98
Tabela CV: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Etanol(1)-Água(2) a 80°C - GMEHLING et al. (1982).....	99
Tabela CVI: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Etanol(1)-Água(2) a 80°C - GMEHLING et al. (1982).....	99
Tabela CVII Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Etanol(1)-Água(2) a 90°C - GMEHLING et al. (1982).....	99
Tabela CVIII Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Etanol(1)-Água(2) a 1,0132 bar - GMEHLING et al. (1982).....	99
Tabela CIX: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Benzeno(1)-Água(2) - CHEN & WAGNER, (1994)	100
Tabela CX: Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido do Sistema Etanol(1)-Benzeno(2) a 25°C - GMEHLING et al. (1981).....	100

Tabela CXI: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Etanol(1)-Benzeno(2) a 35 ^o C - GMEHLING et al. (1981)	100
Tabela CXII: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Etanol(1)-Benzeno(2) a 45 ^o C - GMEHLING et al. (1981)	100
Tabela CXIII: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Etanol(1)-Benzeno(2) a 55 ^o C - GMEHLING et al. (1981)	100
Tabela CXIV: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Etanol(1)-Benzeno(2) a 60 ^o C - GMEHLING et al. (1981)	100
Tabela CXV: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Água(1)-Glicose(2) a 25 ^o C - TAYLOR & ROWLINSON, (1955)	101
Tabela CXVI: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Água(1)-Glicose(2) a 35 ^o C - TAYLOR & ROWLINSON, (1955)	101
Tabela CXVII: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Água(1)-Glicose(2) a 45 ^o C - TAYLOR & ROWLINSON, (1955)	101
Tabela CXVIII: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Água(1)-Glicose(2) a 55 ^o C - TAYLOR & ROWLINSON, (1955)	101
Tabela CXIX: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Água(1)-Glicose(2) a 65 ^o C - TAYLOR & ROWLINSON, (1955)	101
Tabela CXX: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Água(1)-Glicose(2) a 1,0132bar - ABDERAFFI & BOUNAHMIDI, (1994)	102
Tabela CXXI: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Água(1)-Sacarose(2) a 25 ^o C CHEN, (1989).	102
Tabela CXXII: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Água(1)-Sacarose(2) a 1,0132bar - LESCHKE, (1987).	102

Tabela CXXIII: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Água(1)-Sacarose(2) a 1,0132bar - ABDERAFI & BOUNAHMIDI, (1994).....	102
Tabela CXXIV: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Água(1)-Frutose(2) a 25 ^o C - CHIRIFI et al., (1981).....	102
Tabela CXXV: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Água(1)-Frutose(2) a 1,0132bar - ABDERAFI & BOUNAHMIDI, (1994).....	102
Tabela CXXVI: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema α -Pineno(1)-Limoneno(2) a 0,533bar - RODRIGUES & BERNARDO-GIL, (1995).....	103
Tabela CXXVII: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema α -Pineno(1)-Limoneno(2) a 0,800bar - RODRIGUES & BERNARDO-GIL, (1995).....	103
Tabela CXXVIII: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema β -Pineno(1)-Limoneno(2) a 0,533bar - RODRIGUES & BERNARDO-GIL, (1995).....	103

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1: Equilíbrio binário para o sistema Etanol(1)-Água(2) a 1,0132bar - Diagramas da composição na fase líquida (x_1) e na fase vapor (y_1) com a Temperatura e entre os valores das Frações Molares na fase líquida e vapor (x_1 e y_1).....	42
Figura 4.2: Equilíbrio binário para o sistema Benzeno(1)-Água(2) - Diagramas da composição na fase aquosa e na fase orgânica (x_1) com a Temperatura.	43
Figura 4.3a: Equilíbrios binários para o sistema Etanol(1)-Benzeno(2) - Diagramas Isotérmicos (25 e 35 ^o C) da composição com a Pressão.	45
Figura 4.3b: Equilíbrios binários para o sistema Etanol(1)-Benzeno(2) - Diagramas Isotérmicos (45 e 60 ^o C) da composição com a Pressão.	46
Figura 4.4: Dados de equilíbrio binário para o sistema Água(1)-Sacarose(2) - Diagrama da fração molar da Sacarose com a Pressão, para o sistema isotérmico, e com a Temperatura a Pressão constante.	50
Figura 4.5: Dados de equilíbrio binário para o sistema Água(1)-Sacarose(2) - Diagrama da fração molar da Sacarose com Temperatura a Pressão atmosférica.....	51
Figura 4.6a: Dados de equilíbrio binário para o sistema Água(1)-Glicose(2) - Diagrama da fração molar da Glicose com a Pressão (Sistemas isotérmicos a 25, 35 e 45 ^o C).....	53
Figura 4.6b: Dados de equilíbrio binário para o sistema Água(1)-Glicose(2) - Diagrama da fração molar da Glicose com a Pressão (Sistemas isotérmicos a 55 e 65 ^o C).....	54
Figura 4.7: Dados de equilíbrio binário para o sistema Água(1)-Glicose(2) - Diagrama da fração molar da Glicose com a Temperatura.....	55
Figura 4.8: Dados de equilíbrio binário para o sistema Água(1)-Frutose(2) - Diagrama da fração molar da Frutose com a Pressão.....	57
Figura 4.9: Dados de equilíbrio binário para o sistema Água(1)-Frutose(2) - Diagrama da fração molar da Frutose com a Temperatura, à pressão atmosférica.....	58

Figura 4.10: Dados de equilíbrio binário para o sistema α -Pineno(1)-(S)-(-)-Limoneno(2) Diagrama da fração molar do α -Pineno com a Temperatura.	60
Figura 4.11: Dados de equilíbrio binário para o sistema β -Pineno(1)-(S)-(-)-Limoneno(2) - Diagrama da fração molar do β -Pineno com a Temperatura.	62
Figura 4.12: Dados de equilíbrio binário para o sistema α -Pineno(1)- β -Pineno(2) - Diagrama da fração molar do α -Pineno com a Temperatura.	64
Figura 4.13: Equilíbrio binário para o sistema Etanol (1)-Água (2) a 1,0132bar - Diagramas da composição na fase líquida (x_1) e na fase vapor (y_1) com a Temperatura. Comparação entre os pontos calculados sem e com correção do parâmetro α	65
Figura 4.14: Equilíbrio binário para o sistema Água(1)-Sacarose(2) a 1,0132bar - Diagramas da composição na fase líquida (x_2) com a Temperatura. Comparação entre os pontos calculados sem e com correção do parâmetro α	66
Figura 4.15: Dados de equilíbrio para o sistema ternário Benzeno(1)-Etanol(2)-Água(3) Diagrama da fração molar do Etanol com a da Água.	69
Figura 4.16: Dados de equilíbrio para o sistema ternário Água(1)-Sacarose(2)-Glicose(3) Diagrama da somatória das frações molares (x_2+x_3) com a Temperatura.	70
Figura 4.17: Dados de equilíbrio para o sistema ternário Água(1)-Sacarose(2)-Frutose(3) Diagrama da somatória das frações molares (x_2+x_3) com a Temperatura.	71
Figura 4.18: Dados de equilíbrio para o sistema ternário Água(1)-Glicose(2)-Frutose(3) - Diagrama da somatória das frações molares (x_2+x_3) com a Temperatura.	72
Figura 4.19: Dados de equilíbrio para o sistema quaternário Água(1)-Sacarose(2)-Glicose(3)- Frutose(4) - Diagrama da somatória das frações molares ($x_2+x_3+x_4$) com a Temperatura.	73
Figura 4.20: Equilíbrio binário para o sistema Água(1)-Glicose(2) a 55°C - Diagramas da composição (x_2) com a Pressão.	77
Figura 4.21: Equilíbrio binário para o sistema α -Pineno(1)- β -Pineno(2), a 0,533bar. Diagramas da composição na fase líquida (x_1) e na fase vapor (y_1) com a Temperatura.	78

Título: “EXTENSÃO DO USO DA EQUAÇÃO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON PARA SISTEMAS DE INTERESSE NA ÁREA DE ALIMENTOS.”

Autor: OLIVEIRA, A., L.¹

Orientador: CABRAL, F., A.²

1. Aluna da Faculdade de Engenharia de Alimentos/DEA/UNICAMP (tese de mestrado)

2. Prof. Dr. da Faculdade de Engenharia de Alimentos/DEA/UNICAMP

RESUMO

Com o objetivo de prever o equilíbrio de fases para sistemas multicomponentes de interesse na área de alimentos, foi empregado o modelo termodinâmico que usa a Equação de Estado de PENG-ROBINSON, com a regra de mistura dependente da composição de STRYJEC & VERA.

Para que a Equação de Estado predissesse corretamente a pressão de vapor dos componentes puros, o parâmetro atrativo a da EDE de PENG-ROBINSON foi corrigido, empiricamente, usando o programa computacional CORR- a . BAS.

Os parâmetros de interação binária foram obtidos pelo ajuste do modelo a dados binários experimentais de equilíbrio de fases, usando o programa CPAR2.PAS, que envolve a minimização de uma função objetivo pelo Método Simplex de NELDER & MEAD (1965), o qual foi escrito em termos dos desvios relativos entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo.

Para a predição do equilíbrio de fases dos sistemas multicomponentes, o programa computacional AJU2.PAS foi empregado para os cálculos, fazendo uso dos parâmetros de interação binária ajustados previamente.

Os resultados obtidos mostraram que o modelo termodinâmico obtido, utilizando-se da EDE de PENG-ROBINSON e regra de mistura dependente da composição, foi um método preditivo adequado, pois conseguiu ajustar-se bem aos dados experimentais de equilíbrio de fases dos sistemas binários e pôde prever os sistemas multicomponentes.

Palavras chave: Equação de Estado, mistura-regras, açúcares, benzeno, etanol, água.

Title: "EXTENSION OF PENG-ROBINSON EQUATION OF STATE FOR SYSTEMS OF INTEREST IN THE FOOD AREA."

Authors: OLIVEIRA, A., L. & CABRAL, F., A.

UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas/FEA/DEA, Campinas SP, Brasil

SUMARY

A thermodynamic model that uses the PENG-ROBINSON equation of state (EOS) and the composition-dependant mixing rules of STRYJEK & VERA, was employed in this work for the prediction of the phase equilibrium for multicomponent systems. The systems analysed are of interest in the food processing area.

The binary interaction parameters were obtained by fitting the model to the experimental binary equilibrium data through the minimization of an objective function, using the Simplex method (NELDER & MEAD, 1965), presented in the computational program CPAR2.PAS.

The parameter a of PENG-ROBINSON EOS was adjusted to correctly predict the vapor pressure of the pure components.

For the prediction of the phase equilibrium of multicomponent systems, the computational program AJU2.PAS was employed. The fitted binary interaction parameters were used.

The results showed that the thermodynamic model based on the PENG-ROBINSON equation of state and the STRYJEK & VERA mixing rule is a good alternative for calculating binary phase equilibrium data and for predicting data for multicomponent systems.

Key words: Equation of State, mixing rules, hydrocarbons, ethanol, benzene, water.

NOMENCLATURA

$\alpha = \alpha_{ij}$	Parâmetro de atração intermolecular (EDE) ($\text{bar cm}^6/\text{g-mol}^2$);
$\alpha(T)$	Parâmetro α em função da temperatura (EDE);
α_m	Parâmetro α para mistura de componentes;
A, B, C	Constantes da Equação de ANTOINE;
$b = b_{ij}$	Parâmetro que representa o volume ocupado pelas moléculas (EDE) ($\text{cm}^3/\text{g-mol}$);
b_m	Parâmetro b para mistura de componentes;
$C(T)$	Fator de correção do parâmetro $\alpha(T)$ da EDE de PENG-ROBINSON para predição correta da pressão de vapor;
f_i	Fugacidade do componente (i), (bar);
f_i^V, f_i^L	Fugacidade do componente (i) nas fases leve e pesada;
g^{ex}	Excesso de Energia Livre de Gibbs;
Ka_{ij}, Ka_{ji}	Parâmetros de interação binária entre os componentes (i) e (j);
$K_i = y_i/x_i$	Coefficiente de distribuição;
M	Peso molecular;
P	Pressão (bar);
P_c	Pressão crítica (bar);
P_r	Pressão reduzida, P/P_c (adimensional);
P_R	Contribuição repulsiva para a pressão, (EDE);
P_A	Contribuição atrativa para pressão, (EDE);
P^V	Pressão de vapor (bar);
q	Função de partição das moléculas (EDE);
Q	Função de partição na forma canônica;
R	Constante dos gases;
T	Temperatura (K) ($^{\circ}\text{C}$);
T_c	Temperatura crítica (K);
T_r	Temperatura reduzida, T/T_c (adimensional);
V_i	Volume parcial molar do componente (i) ($\text{cm}^3/\text{g-mol}$);
V^d	Volume molar do gás ideal ($\text{cm}^3/\text{g-mol}$);
V_m	Volume molar de uma mistura de componentes ($\text{cm}^3/\text{g-mol}$);
$V = V$	Volume molar ($\text{cm}^3/\text{g-mol}$);

V^0	Volume de empacotamento fechado;
V^N	Volume molar de vapor saturado ($\text{cm}^3/\text{g-mol}$);
V^{ex}	Excesso de volume ($\text{cm}^3/\text{g-mol}$);
V^L	Volume molar de líquido saturado ($\text{cm}^3/\text{g-mol}$);
V_c	Volume crítico ($\text{cm}^3/\text{g-mol}$);
$x_i = x_i$	Fração molar do componente (i) na fase pesada (adimensional);
$y_i = y_i$	Fração molar do componente (i) na fase leve (adimensional);
Z	Fator de compressibilidade (EDE), PV/RT (adimensional);
Z_c	Fator Z no ponto crítico, $P_c V_c / RT_c$ (adimensional);

Abreviações

EDE	Equação de Estado;	COR	Chain-of-rotators;
CCOR	Cubic Chain-of-rotators;	RK	Redlich-Kwong;
PR	Peng-Robinson;	PT	Patel e Teja;
PHCT	Perturbed-hard-chain theory;	ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor;

Subíndice/Superíndice

exp	experimental;
calc	calculado;
i, j	componentes i, j;
m	mistura;
ant	anterior;
abs	absoluto;

Símbolos Gregos

$\alpha = \alpha(T_r, \omega)$	Fator de correção do parâmetro α com a temperatura;
ϕ_i, ϕ_m	Coefficiente de fugacidade do componente (i) em solução, de mistura de componentes e componente (i) puro (adimensional);
ω	Fator acêntrico (adimensional);
Λ	Comprimento de onda “de Broglie”;
$\xi=0,74078 \ V^0/V$	Densidade reduzida;

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. INTRODUÇÃO

O equilíbrio de fases pode ser calculado através do emprego de dois métodos: 1) Método γ - ϕ que faz um tratamento distinto das fases líquida e vapor, empregando modelos de coeficientes de atividade (γ_i) para a fase líquida e calculando o coeficiente de fugacidade (ϕ_i) na fase vapor. É normalmente aplicado em misturas à baixas pressões; 2) Método ϕ - ϕ que usa uma única equação de estado para representar propriedades P-V-T de qualquer fase fluida (líquidos, gases, fluidos supercríticos) é muito empregado a pressões elevadas, nas quais o método γ - ϕ não é tão empregado.

O método ϕ - ϕ , à princípio, não tem restrições aos valores de pressão, podendo também ser aplicado a baixas pressões, no entanto, nestas condições as propriedades P-V-T representadas pelo modelo não são tão precisas. Entretanto, pode-se corrigir empiricamente os parâmetros das equações de estado para que estas calculem corretamente pressões de vapor dos componentes puros e, concomitantemente, pode-se aplicar uma regra de mistura mais adequada para que predigam o equilíbrio de fases.

Neste sentido, foi desenvolvida no presente trabalho uma metodologia para predizer o equilíbrio de fases, tomando-se como estudo os seguintes sistemas:

Água(1)-Etanol(2)-Benzeno(3);

Água(1)-Sacarose(2)-Glicose(3)-Frutose(4);

α -Pineno(1)- β -Pineno(2)-(S)-(-)-Limoneno(3)

utilizando-se do método ϕ - ϕ com a EDE de PENG-ROBINSON (1976) e a regra de mistura dependente da composição de STRYJEK & VERA (1986).

A EDE de PENG-ROBINSON é amplamente usada na predição de equilíbrio de fases de misturas de componentes não polares a pressões elevadas, predizendo razoavelmente bem propriedades P-V-T de gases e fluidos supercríticos. Quando ela é aplicada para o cálculo de

equilíbrio de fases de sistemas à baixas pressões (regiões de líquido-vapor) ou sistemas contendo substâncias polares, os resultados podem não ser bons, visto que a equação não prediz corretamente valores de pressão de vapor dos componentes puros nem volumes molares de líquidos saturados.

Para prever a pressão de vapor dos componentes puros, utilizou-se o programa computacional CORR- α .BAS para a correção do parâmetro α da EDE. O programa computacional CPAR2.PAS foi usado para o ajuste dos parâmetros de interação binária (Ka_{12} e Ka_{21}) com base nos dados experimentais disponíveis dos sistemas citados anteriormente. E finalmente, utilizou-se do programa computacional AJU2.PAS para prever os dados de equilíbrio de fases líquido-líquido, líquido-vapor, dos sistemas ternários Água(1)-Etanol(2)-Benzeno(3) à 55°C, Água(1)-Sacarose(2)-Glicose(3), Água(1)-Sacarose(2)-Frutose(3) e Água(1)-Glicose(2)-Frutose(3) à 1,0132bar, e α -Pino(1)- β -Pino(2)-Limoneno(3) à 0,8bar e do sistema quaternário Água(1)-Sacarose(2)-Glicose(3)-Frutose(4) à 1,0132bar.

1.2. OBJETIVOS

Tendo como base os dados experimentais de equilíbrio de fases líquido-líquido e líquido-vapor de sistemas de interesse na área de alimentos, o presente trabalho tem como objetivo ajustar, empiricamente, o parâmetro α da EDE para prever corretamente a pressão de vapor dos componentes puros, ajustar os parâmetros de interação binária (Ka_{12} e Ka_{21}) para o cálculo da fugacidade dos componentes na mistura, e assim, conseguir prever o comportamento do equilíbrio de fases multicomponentes.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. EQUILÍBRIO DE FASES

O equilíbrio de fases implica em uma situação na qual não esteja ocorrendo modificações macroscópicas no sistema em relação ao tempo.

Para que um sistema se encontre em equilíbrio, o potencial químico (μ_i) de cada componente deve possuir o mesmo valor em todos os pontos do sistema. Coexistindo várias fases o potencial químico deve ter o mesmo valor em todas estas fases ($\alpha, \beta, \dots, \pi$).

Outros dois critérios de equilíbrio de fases, além do potencial químico, para um sistema composto por “n” componentes são:

$$\text{Equilíbrio térmico: } T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\pi$$

$$\text{Equilíbrio mecânico: } P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\pi$$

O equilíbrio de fases pode também ser expresso em termos da igualdade de fugacidade dos componentes nas diversas fases, como:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\pi \quad (i, 1, 2, \dots, n)$$

Para uma mistura à temperatura e pressão fixas, a fugacidade de cada componente (f_i) pode ser obtida, a partir de dados do volume parcial molar pela seguinte relação:

$$\ln \phi_i = \ln \left(\frac{f_i}{x_i P} \right) = \frac{1}{RT} \int (\bar{V}_i - V^d) dP \quad [2.1]$$

Onde: ϕ_i = coeficiente de fugacidade;

x_i = fração molar do componente i na mistura;

$\bar{V}_i$ = volume parcial molar do componente na mistura;

$V^d = \left(\frac{RT}{P} \right)$ = volume molar de gás ideal.

O volume parcial molar ($\bar{V}_i$) para uma mistura multicomponente com volume molar (V_m) pode ser escrito como (SZARAWARA & GAWDZIK, 1989):

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V_m}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = V_m + \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} - \sum_{j=1}^k x_j \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_j} \right)_{T, P, x_{i \neq j}} \quad [2.2]$$

$$\text{Onde: } V_m = \sum_{i=1}^n x_i \bar{V}_i = f(T, P, x_1, \dots, x_k) \quad [2.3]$$

2.2. EQUAÇÕES DE ESTADO

2.2.1. Equações de Estado do Tipo van der Waals

O comportamento P-V-T dos gases ideais é dado com bastante precisão pela seguinte relação:

$$PV = RT \quad [2.4]$$

O uso desta equação é bastante amplo nos cálculos termodinâmicos devido à sua simplicidade, sendo uma boa aproximação para gases à baixas densidades. Com base nesta relação introduziu-se o conceito de fator de compressibilidade (Z), que é definido como:

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad [2.5]$$

onde $Z=1$ para gases ideais.

Aceitando-se a suposição de que gases ideais são isentos de forças de interação intermoleculares (repulsão e atração), a aplicabilidade da equação dos gases ideais se restringe a gases em condições tais que esta interação possa ser desprezada. O desvio de Z em relação à unidade indica que há forças de interação intermoleculares, e que elas devem ser consideradas.

O desenvolvimento de equações de estado para fluidos não ideais tem, em geral, seguido três tipos de abordagens: a) equações de estado do tipo de van der Waals; b) equações do tipo do virial; c) equações que utilizam a teoria dos estados correspondentes.

A primeira equação capaz de descrever qualitativamente o comportamento de gases e de líquidos foi proposta por van der Waals, em 1873:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad [2.6]$$

onde o parâmetro a relaciona-se com a força de atração intermolecular e o parâmetro b com o volume das moléculas. A pressão é resultante de dois termos, um de repulsão e outro de atração intermoleculares, como representados na equação (citado por ANDERKO, 1990):

$$P = P_R + P_A \quad [2.7]$$

onde: $P_R = \frac{RT}{V-b}$ e $P_A = -\frac{a}{V^2}$. Esta equação admite um fator de compressibilidade universal ($Z_c=1/3$), no ponto crítico.

Os parâmetros a e b da equação [2.6] foram originalmente admitidos como independentes da temperatura e relacionados às propriedades críticas:

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c} \quad [2.8]$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad [2.9]$$

Sendo obtidos a partir dos critérios de estabilidade no ponto crítico:

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{P_c, T_c} = \left. \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right|_{P_c, T_c} = 0 \quad [2.10]$$

REDLICH & KWONG (1949) propuseram a primeira equação de estado cúbica (RK) com alta aceitabilidade como ferramenta para os cálculos de fugacidade de fluidos não polares. Esta equação foi proposta para satisfazer as condições de contorno nos limites de alta e baixa densidade, escrita da seguinte maneira:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{T^{3/2}V(V+b)} \quad [2.11]$$

$$\text{onde: } a = \frac{0,42748(R^2 T_c^{2,5})}{P_c} \quad [2.12]$$

$$b = \frac{0,0867(RT_c)}{P_c} \quad [2.13]$$

$$Z_c=1/3$$

O sucesso da EDE (RK) estimulou numerosas pesquisas que propunham melhora da equação, pela introdução da dependência da temperatura no parâmetro a . A dependência deste parâmetro com a temperatura é essencial para reproduzir as pressões de vapor (ANDERKO,1990).

WILSON (1964) foi o primeiro a introduzir a forma geral que inter-relaciona a dependência do parâmetro a com a temperatura:

$$a = a_c \alpha \quad [2.14]$$

$$\alpha = T_R \left[1 + (1,57 + 1,62\omega)(T_R)^{-1} \right] \quad [2.15]$$

onde: a é o valor do parâmetro na temperatura T ;
 a_c é o valor do parâmetro a na temperatura crítica;
 T_R = Temperatura reduzida T/T_c ;
 ω = fator acêntrico.

Entretanto, a primeira fórmula para expressar a dependência do parâmetro a com a temperatura que obteve maior divulgação foi a simplificação proposta por SOAVE (1972):

$$\alpha^{\frac{1}{2}} = 1 + K_m \left[1 - T_R^{\frac{1}{2}} \right] \quad [2.16]$$

onde K_m expressa uma função quadrática do fator acêntrico sendo específica para cada substância.

Com esta simplificação, SOAVE fez com que a equação reproduzisse pressões de vapor para substâncias não polares para $T_R=0,7$, correlacionando o parâmetro a com a temperatura e o fator acêntrico (ω). A EDE (S-RK) com dois parâmetros foi escrita como:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad [2.17]$$

$$\text{onde: } a(T_c) = \frac{0,42747R^2 T_c^2}{P_c} \quad [2.18]$$

$$b = \frac{0,08664RT_c}{P_c} \quad [2.19]$$

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_R, \omega) \quad [2.20]$$

$$Z_c = 1/3$$

$$\alpha(T_R, \omega) = \text{função da temperatura e fator acêntrico, com valor unitário para } T=T_c.$$

As pressões de vapor dos componentes no equilíbrio de fases devem ser corretamente representadas pelas EDE. Numerosas equações foram propostas com este propósito onde a função

$\alpha(T_R, \omega)$, que corrige o parâmetro a , contêm usualmente de um a três constantes empíricas, sendo derivadas da pressão de vapor dos componentes individuais. Entre elas, MATHIAS E COPEMAN (1983) propuseram uma equação com três parâmetros:

$$\alpha = \left[1 + C_1 \left(1 - T_R^{-1} \right) + C_2 \left(1 - T_R^{-1} \right)^2 + C_3 \left(1 - T_R^{-1} \right)^3 \right]^2 \quad [2.21]$$

SOAVE, (1986) propôs uma equação com dois parâmetros:

$$\alpha = 1 + m(1 + T_R) + n(T_R^{-1} - 1) \quad [2.22]$$

PENG & ROBINSON (1976) compararam valores de Z_c experimentais com o valor de 1/3 das EDEs de (RK) e (S-RK). Observaram que o fator de compressibilidade destas equações era superestimado, modificaram então o termo de atração da EDE (S-RK), propondo a EDE (PR) com $Z_c=0,307$ na forma:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad [2.23]$$

$$\text{onde: } a(T_c) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad [2.24]$$

$$b = 0,0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad [2.25]$$

$$\alpha^{\frac{1}{2}} = 1 + K_m \left(1 - T_R^{-1} \right) \quad [2.26]$$

$$K_m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad [2.27]$$

$$Z_c=0,307$$

Podendo também ser escrita na forma cúbica em Z , como:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad [2.28]$$

$$\text{onde: } A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad [2.29]$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad [2.30]$$

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad [2.31]$$

As EDE (PR) e (S-RK) são amplamente utilizadas para prever o equilíbrio líquido-vapor de misturas de componentes apolares. No entanto, por considerar um fator de compressibilidade universal para todos os componentes, a predição de propriedades tais como densidades de líquidos é relativamente pobre, e os piores valores são encontrados para líquidos próximos ao ponto crítico.

Um terceiro parâmetro, dependente do fator de compressibilidade no ponto crítico, foi usado por vários autores com o intuito de aumentar a flexibilidade na predição de todas as propriedades termodinâmicas. Embora este parâmetro faça com que as equações de estado predigam corretamente o fator de compressibilidade no ponto crítico, as isotermas para baixas e altas pressões obtidas apresentam valores intoleráveis. Para um melhor resultado global, os autores obtiveram um fator de compressibilidade aparente no ponto crítico (calculado) (ζ), não necessariamente coincidente com o valor de Z_c experimental.

A EDE de FULLER (1976) contém um terceiro parâmetro, $c(T)$:

$$P = \frac{RT}{V - b(T)} - \frac{a(T)}{V[V + c(T)b(T)]} \quad [2.32]$$

O parâmetro b na EDE de FULLER, equação [2.32], varia com a temperatura assim como o parâmetro da EDE de HEYEN (1980):

$$P = \frac{RT}{V - b(T)} - \frac{a(T)}{V^2 + (b(T) + c)V - b(T)c} \quad [2.33]$$

HEYEN (1980) admitiu três opções para o cálculo do fator de compressibilidade aparente no ponto crítico (ζ): determinar o valor experimental de Z_c , ajustar o valor experimental de Z_c ou calculá-lo como função de ω (citado por ANDERKO, 1990).

PATEL E TEJA (1982) usando a forma sugerida por HEYEN (1980), propuseram a EDE (PT) que engloba as EDE de Peng-Robinson (PR) e de Soave (S-RK). Tratam ζ como sendo um parâmetro ajustável dependente da temperatura para $0,9 < T_R < 1,0$, visando obter uma melhor reprodução das densidades de líquidos saturados, além de satisfazer a igualdade de fugacidades na

curva de saturação de forma análoga às EDE (PR) e (S-RK). A EDE (PT) fica sendo escrita na forma:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+c(V-b)} \quad [2.34]$$

Esta equação reduz-se a equação de (S-RK) com $c=0$ e à de (PR) quando $c=b$.

O desenvolvimento da forma de três parâmetros foi feito pelo fato que a aceitabilidade da predição de ambas as regiões de baixas e altas densidades requer que ζ seja tratado como um parâmetro empírico.

As equações de estado descritas até então, contém o termo de repulsão da EDE de van der Waals, expresso em termos do volume excluído ($RT/(V-b)$), o que é uma super-simplificação da realidade, sendo válidas para baixas densidades e podendo não fornecer estimativas corretas para densidades elevadas, ou seja, para líquidos.

Equações mais realistas para o termo de repulsão de van der Waals, com movimento de translação de moléculas foram obtidas por (citados por ANDERKO, 1990):

SCOTT (1971)

$$Z_{rep} = \frac{RT(V+b)}{V(V-b)} \quad [2.35]$$

GUGGENHEIM (1965)

$$Z_{rep} = \frac{RT}{V(V-b)^4} \quad [2.36]$$

e CARNAHAN-STARLING (1969)

$$Z_{rep} = \frac{(1 + \eta + \eta^2 - \eta^3)}{(1 - \eta)^3} \quad [2.37]$$

$$\text{onde: } \eta = \frac{b}{4V} \quad [2.38]$$

A equação desenvolvida por CARNAHAN-STARLING (1969) é uma expressão que representa o fator de compressibilidade para esferas rígidas. Para corpos rígidos convexos, não esféricos, BOUBLIK & NEZBEDA (1977) deduziram uma forma mais geral:

$$Z_{rep} = \frac{1 + (3\alpha - 2)\xi + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)\xi^2 - \alpha^2 \xi^3}{(1 - \xi)^3} \quad [2.39]$$

onde: $\xi = 0,74078 \frac{V^0}{V}$ (densidade reduzida) [2.40]

V^0 = Volume de empacotamento fechado;

α = Parâmetro de não esfericidade de corpo rígido;

para $\alpha = 1$ temos a EDE de CARNAHAN & STARLING.

Visando obter equações de estado mais corretas, vários autores adaptaram expressões para a contribuição do termo atrativo ajustando-o através de simulação de dados em computadores. ALDER et al. (1972) obtiveram expressões usando o potencial do poço quadrado. BERET & PRAUSNITZ (1975) utilizaram as expressões de CARNAHAN-STARLING (1969) e de ALDER et al. (1972) para construir uma equação para moléculas consideradas como segmentos de cadeia (PHCT=Perturbed Hard Chain Theory), para fluidos puros:

$$Q = \left[\frac{1}{N!} \right] \left[\frac{V}{\Lambda^3} \right]^N (q_{rep} q_{at} q_{r,v})^N \quad [2.41]$$

onde: q = função de partição por molécula;

Q = função de partição na forma canônica;

Λ = comprimento de onda de “de Broglie”;

N = número total de moléculas.

2.2.2. Equações de Estado do Tipo Perturbada

Estas equações admitem que a estrutura de um fluido determina, primeiramente as forças repulsivas de curto alcance. As forças atrativas de longo alcance dependem menos da estrutura e podem ser consideradas como uma perturbação.

A teoria da perturbação da cadeia rígida (PHCT), desenvolvida por BERET & PRAUSNITZ (1975), é aplicável tanto para moléculas simples quanto para complexas, bem como para o cálculo de propriedades de gases e líquidos. O modelo obedece às seguintes condições de contorno: a) a baixas pressões segue a lei dos gases ideais; b) a densidades moderadas satisfaz a equação do virial; c)

obtem a densidades de fluidos, tal como as obtidas pelas teorias de ALDER et al. (1972) e de BARKER & HENDERSON (1972); d) obtém a densidade de fluidos de moléculas complexas (polímeros) descritas pelas teorias de PRIGOGINE (1957) e FLORY (1970) (citado por CABRAL, 1993).

Em misturas multicomponentes os movimentos rotacional e o vibracional de uma cadeia de moléculas são retardados, muitas vezes pela presença de outras moléculas, por isso algumas medidas rotacionais acabam dependendo da temperatura e também da densidade. Com respeito a isso DONOHUE & PRAUSNITZ (1978) admitem que o termo final da função de partição da equação [2.41] pode ser calculado como:

$$q_{r,v} = (q_{r,v})_{ext} (q_{r,v})_{int} \quad [2.42]$$

onde: $(q_{r,v})_{ext}$ = contribuição da função de partição externa (dependentes da densidade);

$(q_{r,v})_{int}$ = contribuição da função de partição interna (independente da densidade).

A suposição feita por esta equação é de que a contribuição da função de partição rotacional e vibracional pode ser calculada através da contribuição de um movimento de translação equivalente.

VILMALCHAND & DONOHUE (1985) e VILMALCHAND et al. (1986) incorporaram contribuições de forças anisotrópicas, Z^{ani} na equação (PHCT), gerando a teoria da perturbação da cadeia anisotrópica rígida (PACT). KIN et al. (1986) desenvolveram uma versão simplificada da PHCT, (SPHCT: Simplificação da Teoria da Perturbação da Cadeia Rígida) (citado por ANDERKO, 1990).

CHIEN et al. (1983) adaptaram uma aproximação para estruturas de moléculas de cadeias semelhantes, utilizando-se da Teoria da Perturbação da Cadeia. Como resultado apresentaram uma equação do tipo perturbada denominada COR (Chain-of-rotators Equation of State), a qual inclui contribuição do movimento de rotação no movimento de translação e de contribuição atrativa.

A equação COR foi obtida a partir da equação [2.41] com: a) a função de partição translacional de NITTA et al. (1977), a qual foi obtida a partir da equação de estado da esfera rígida de CARNAHAN & STARLING (1969); b) a função de partição rotacional obtida pela combinação da equação de CHIEN et al., com a equação de estado de BOUBLIK & NEZBEDA (1977); c) termo de atração com perturbação obtido pela expressão de ALDER et al. (1972), em termos de

uma série de potência do potencial do poço quadrado. Três parâmetros são ajustados para os componentes puros a partir de dados P-V-T. Para uma mistura de componentes, usa-se um parâmetro de interação binária, (citado por CABRAL, 1993).

DEITERS (1981, 1982) desenvolveu um argumento diferente para a EDE de van der Waals derivando uma relação semi-empírica da função de distribuição radial de fluidos com a função potencial do poço quadrado, envolvendo correções para formas moleculares não esféricas, potencial de repulsão flexível e efeitos de corpo triplo. Tal equação mostra ser capaz de representar as propriedades P-V-T para uma extensa faixa de pressão usando somente três parâmetros: T_c , P_c e V_c (citado por ANDERKO, 1990).

Algumas investigações propuseram também equações simplificadas combinando equações cúbicas de estado com várias teorias práticas adotadas para o argumento da EDE de van der Waals.

GUO et al. (1985) e KIM et al. (1986) propuseram uma versão simplificada da EDE (COR), chamada EDE (CCOR) (Cubic Chain-of-rotators). Os autores derivaram, analiticamente, uma aproximação para o centro rígido da molécula e contribuição da pressão rotacional.

A EDE (CCOR) foi escrita como:

$$P = \frac{RT \left(1 + 0,77 \frac{b}{V}\right)}{V - 0,42b} + \frac{C^R \left(0,055 \frac{RTb}{V}\right)}{V - 0,42b} - \frac{a(T)}{V(V + c(T))} - \frac{bd}{V(V + c(T))(V - 0,42b)} \quad [2.43]$$

O primeiro termo da equação [2.43] representa o termo de repulsão e é uma simplificação do termo não atrativo da equação de CARNAHAN & STARLING (1969; 1972) para a esfera rígida. O segundo termo expressa a contribuição rotacional de moléculas poliatômicas, sendo uma simplificação da EDE (COR). O terceiro e quarto termos representam a contribuição por atração (citado por CABRAL, 1993).

Quando aplicada a substâncias não polares com $a=f(T)$ e $c=f(T)$ e demais parâmetros independentes da temperatura, os parâmetros a , b , c , d e c^R puderam ser correlacionados com ω , P_c e T_c .

KUBIC (1986) desenvolveu uma quarta EDE por simplificação da generalização da função de partição da EDE de van der Waals, feita por BERET-PRAUSNITZ (1975). Para o termo repulsivo ele usou a aproximação da equação de centro rígido desenvolvida para a equação (CCOR), ficando:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{1,19cbRT}{V(V-0,42b)} - \frac{a}{(V+d)^2} \quad [2.44]$$

2.2.3. Cálculos de Propriedades P-V-T de Misturas com Equações de Estado

O método mais amplamente usado para estender o uso das EDE para misturas de componentes é adotar a mistura como sendo um pseudo componente puro nas mesmas condições de temperatura e pressão, como proposto por van der Waals, em 1890. As constantes médias características da composição da mistura são obtidas, a partir de uma regra de mistura clássica relacionada às constantes dos componentes puros na forma de uma função quadrática em fração molar:

$$a_m = \sum_i \sum_j a_{ij} x_i x_j \quad [2.45]$$

$$b_m = \sum_i \sum_j b_{ij} x_i x_j \quad [2.46]$$

$$\text{onde: } a_{ij} = (1 - K a_{ij}) (a_{ii} a_{jj})^{\frac{1}{2}} \quad [2.47]$$

$$b_{ij} = (1 - K b_{ij}) \left(\frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} \right) \quad [2.48]$$

Os parâmetros de interação binária $K a_{ij}$ e $K b_{ij}$ são obtidos pelo ajuste da equação a dados experimentais de equilíbrio binário de todos os pares de componentes da mistura.

O desempenho de algumas equações de estado com a regra de mistura clássica no cálculo de equilíbrio, foi testado por HAN et al. (1988), que analisaram a predição do equilíbrio líquido-vapor de cinco sistemas (misturas simétricas, misturas com hidrogênio, com dióxido de carbono, com metano e com nitrogênio) utilizando-se de sete equações de estado, sendo cinco cúbicas (SOAVE,

1972; PENG-ROBINSON, 1976; KUBIC, 1982; HEYEN, 1983 e CCOR de KIN et al., 1986) e duas não cúbicas (COR de CHIEN et al., 1983 e HCBKS de COX et al., 1971 e STARLING & HAN, 1972). Os resultados apresentaram diferença insignificante entre as equações, havendo apenas uma exceção para a equação de HEYEN que apresentou resultados piores. A aplicação de uma equação complexa como a HCBKS não ofereceu nenhuma vantagem, pois seus resultados foram inferiores aos obtidos pelas equações mais simples, como as de SOAVE e PENG-ROBINSON.

ADACHI & SUGIE (1985) e IWAI et al (1988) mostraram que a regra de mistura clássica com dois parâmetros é adequada para misturas que contêm componentes polares que não desviam muito da idealidade (ex. álcool + álcool, água + álcoois inferiores) (citado por ANDERKO, 1990).

A regra de mistura clássica, quando aplicada à misturas contendo componentes polares, nem sempre é eficiente. A incapacidade da regra de mistura clássica para representar o equilíbrio de fases para misturas fortemente não ideal pode ser compreendida pela análise do excesso de energia de Gibbs calculada pela EDE com esta regra. Se uma EDE puder descrever as propriedades dos componentes puros e da mistura de componentes no mesmo estado físico (ex.: líquido), a uma determinada condição de temperatura e pressão, o excesso de energia de Gibbs pode ser calculado como (citado por ANDERKO, 1990):

$$g^{ex}(T, P, x) = RT \left(\ln \phi_{mis} - \sum x_i \ln \phi_i \right) \quad [2.49]$$

onde: ϕ_{mis} = coeficiente de fugacidade da mistura;

ϕ_i = coeficiente de fugacidade do componente (i).

VIDAL (1978) derivou, para os limites de pressão infinita, o excesso de energia de Gibbs calculado pela EDE (RK) com a regra de mistura clássica. Para alcançar uma equação explícita, assumiu $V=b$ à pressão infinita e $V^{ex}=0$ obtendo:

$$g^{ex}(P = \infty) = \ln 2 \left(\frac{-a}{b} + \sum x_i \frac{a_i}{b_i} \right) \quad [2.50]$$

Se o parâmetro de interação K_{aij} for ajustado na regra de mistura para que o parâmetro a tenda a zero, a equação [2.50] para um sistema binário fica sendo:

$$g^{ex}(P = \infty) = \ln 2 \left(x_1 \frac{b_{11}}{b} \right) \left(x_2 \frac{b_{22}}{b} \right) \left\{ \left[\frac{\left(\frac{a_{11}}{b_{11}} \right)^{\frac{1}{2}}}{\frac{b_{11}}{b}} \right] - \left[\frac{\left(\frac{a_{22}}{b_{22}} \right)^{\frac{1}{2}}}{\frac{b_{22}}{b}} \right] \right\}^2 \quad [2.51]$$

HURON & VIDAL (1979) deduziram uma equação mais geral para a equação [2.50], onde:

$$g^{ex}(P = \infty) = \Lambda \left(\frac{-a}{b} + \sum x_i \frac{a_i}{b_i} \right) \quad [2.52]$$

onde Λ é um parâmetro característico para a equação de estado usada.

PANDIT & SINGH (1987) utilizaram-se da equação [2.52] para redivulgar os parâmetros de contribuição de grupo, através do método ASOG em conjunto com EDEs cúbicas.

SHENG et al. (1989) também reformularam o método UNIFAC, combinando os termos calculados pela EDE (PATEL-TEJA). O coeficiente de fugacidade dos componentes foi determinado através da equação [2.49].

GUPTE et al. (1986) combinaram a equação de van der Waals com o método por contribuição de grupo da equação UNIFAC modificada e propuseram a equação denominada UNIWAALS:

$$\frac{g^{ex}}{RT|_{EDE}} = \frac{g^{ex}}{RT|_{modelo}} \quad [2.53]$$

Esta equação preserva a alta qualidade da equação UNIFAC para pressões baixas e moderadas e dá excelentes resultados a altas pressões, quando a dependência do modelo de g^{ex} com a temperatura for boa (citado por ANDERKO).

Os métodos que combinam o modelo de excesso de energia de Gibbs com parâmetros da EDE, são equivalentes à expressão de parâmetros cruzados (a_{ij}) de uma equação de estado adequada em função da composição. O uso do modelo de energia de Gibbs para uma fase líquida não é

essencial para obter uma boa exatidão; no entanto, é possível construir empiricamente uma regra de mistura dependente da composição que seja simples e mais exata.

STRYJEK & VERA (1986, (a) e (b)), ADACHI & SUGIE (1986) e PANAGIOTOPOULOS & REID (1986) propuseram regras de mistura contendo dois parâmetros binários.

STRYJEK & VERA (1986):

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_{ij} a_{ji})^{\frac{1}{2}} (1 - x_i K a_{ij} - x_j K a_{ji}) \quad [2.54]$$

ADACHI & SUGIE (1986):

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_{ij} a_{ji})^{\frac{1}{2}} (1 - l_{ij} + m_{ij} (x_i - x_j)) \quad [2.55]$$

e PANAGIOTOPOULOS & REID (1986):

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_{ij} a_{ji})^{\frac{1}{2}} (1 - K a_{ij} + (K a_{ij} - K a_{ji}) x_i) \quad [2.56]$$

As equações [2.54] [2.55] [2.56] são muito similares.

Além da equação [2.54], STRYJEK & VERA (1986 (a)) propuseram também uma outra regra de mistura dependente da composição:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_{ij} a_{ji})^{\frac{1}{2}} \frac{1 - K a_{ij} K a_{ji}}{(x_i K a_{ij} + x_j K a_{ji})} \quad [2.57]$$

e concluíram que ambas podiam ser usadas com confiança para correlatar os dados de ELV dos sistemas estudados.

SCHWARTZENTRUBER et al. (1987) introduziram um terceiro parâmetro na regra de mistura dependente da composição de PANAGIOTOPOUL & REID, equação [2.56], com o intuito de ampliar sua flexibilidade. A equação proposta correlacionou bem os dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema ternário: metanol-CO₂-propano e seus binários (citado por ANDERKO, 1990).

SCHWARTZENTRUBER et al. (1989) desenvolveram um procedimento eficiente para estender o método de contribuição de grupo UNIFAC para altas pressões, usando a regra de mistura dependente da composição de SCHWARTZENTRUBER et al. (1987).

2.2.4. Aplicações da Equação de Estado de PENG & ROBINSON

Recentemente, estudos têm sido feitos a respeito dos parâmetros de interação binária usados para melhorar a capacidade das equações cúbicas de estado para modelos com misturas polares.

SAKO et al. (1991) estudaram o equilíbrio de fases no processo de extração e concentração de furfural usando dióxido de carbono supercrítico. Os dados de equilíbrio líquido-vapor a alta pressão foram obtidos para dois sistemas binários (CO_2 -água e CO_2 -furfural) e um sistema ternário (CO_2 -água-furfural). Os dados experimentais foram comparados com resultados calculados por várias equações de estado e verificaram que a EDE de PENG-ROBINSON e a de SOAVE-REDLICH-KWONG combinadas com a regra de mistura proposta por PANAGIOTOPOULOS, em 1986, equação [2.56], correlacionaram satisfatoriamente os dados de equilíbrio para os dois sistemas binários e predisseram bem o sistema ternário.

WILLSON et al. (1991) estudaram o equilíbrio de fases à alta pressão em sistemas ternários de ácido propiônico e água com Etanol, SF_6 , CClF_3 , CF_3H , e C_2F_6 visando identificar o solvente adequado a ser usado na recuperação de produtos fermentados. Os dados experimentais foram correlacionados com a EDE de PENG-ROBINSON combinada com uma regra da mistura dependente da densidade, obtendo sucesso na predição qualitativa do comportamento das características experimentalmente observadas, para todos os casos.

CHELUGET & VERA (1991) desenvolveram um método para calcular o equilíbrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes usando a EDE de PENG-ROBINSON combinada com a regra da mistura dependente da composição de STRYJEK-VERA (PRSV), equação [2.57], e com o modelo GSCNP (Propriedade de Número de Carbono Simples Generalizada) para estimar as constantes da EDE de PRSV. Com este trabalho propuseram maior versatilidade na representação da curva de distribuição molar de combustíveis fósseis, tais como: fração de petróleo, derivados de carvão e gás natural condensado. Os resultados obtidos foram bons para a fase líquida e satisfatórios para a fase vapor.

CHANG (1992) propôs a utilização da EDE de PENG-ROBINSON com a regra de mistura clássica para calcular a solubilidade de dióxido de carbono dissolvido em soluções orgânicas à elevadas temperaturas, reproduzindo quantitativamente o diagrama de fases P vs x.

GAO et al. (1992) propuseram uma simples correlação para avaliar os parâmetros de interação binária Ka_{ij} da EDE de PENG-ROBINSON para misturas de hidrocarbonetos leves (C_1 - C_{10}), como função da temperatura crítica e do fator de compressibilidade crítico para cada componente. O parâmetro a da regra de mistura clássica usada foi descrito conforme a equação [2.47] e o parâmetro b como:

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad [2.58]$$

Valores de Ka_{ij} para todos os possíveis pares binários foram determinados pelo ajuste dos dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas experimentais envolvendo parafinas, cicloalcanos, alquenos e hidrocarbonetos aromáticos. Para pares de hidrocarbonetos notaram que os parâmetros de interação binária foram muito próximos de zero e considerados como zero por muitos autores. Esta aproximação conduz a resultados não muito corretos. A correlação proposta no referido trabalho foi a seguinte:

$$1 - Ka_{ij} = \left[\frac{2(Tc_i Tc_j)^{\frac{1}{2}}}{(Tc_i + Tc_j)} \right]^{Zc_{ij}} \quad [2.59]$$

$$\text{onde: } Zc_{ij} = \left(\frac{Zc_i + Zc_j}{2} \right) \quad [2.60]$$

Zc_i e Zc_j são os fatores de compressibilidade críticos de dois componentes. Este procedimento rendeu resultados ruins quando comparados aos valores de Ka_{ij} calculados pelo ajuste dos dados experimentais.

Soluções aquosas de alcanolaminas são comumente usadas para retirar gases ácidos (CO_2 e H_2S) de correntes de hidrocarbonetos. CARROL et al. (1992) fizeram um estudo do equilíbrio de fases do sistema água-metildietanolamina-propano. As medidas experimentais foram corretamente correlacionadas pela EDE de PENG-ROBINSON, modificada pela regra de mistura dependente da composição de STRYJEK-VERA, equação [2.54]. Tal informação mostrou ser proveitosa para

projetos de processo que retiram gases ácidos de gás liquefeito de petróleo (GLP) que é um valioso subproduto do processamento de gás natural.

LEE & HOLDER (1993) estudaram o equilíbrio líquido-vapor de dois sistemas líquidos derivados de carvão: tolueno-naftaleno e ciclohexano-naftaleno. Os resultados experimentais foram corretamente descritos com a EDE de PENG-ROBINSON, usando uma regra de mistura dependente da densidade, cujo parâmetro b é dado conforme a equação [2.58] e o parâmetro a conforme equação [2.47]. Nesta versão da EDE de PENG-ROBINSON, o parâmetro de interação binária Ka_{ij} não é uma simples constante, pois varia linearmente com a densidade da mistura ($1/V$):

$$Ka_{ij} = \alpha_{ij} + \frac{\beta_{ij}}{V} \quad [2.61]$$

Os parâmetros α_{ij} e β_{ij} foram ajustados para minimizar o erro entre os dados experimentais e os calculados. A referente pesquisa demonstrou que os parâmetros de interação binária ajustados pela EDE de PENG-ROBINSON modificada foram úteis na predição do comportamento de fases de sistemas líquidos derivados de carvão representados pelos sistemas tolueno-naftaleno e ciclohexano-naftaleno.

O gás natural rico em H_2S , quando em reservatórios, tem a característica de acumular enxofre de maneira a causar obstrução nas paredes de tubulações ou até mesmo nas paredes dos próprios reservatórios. Isto é decorrente de pequenas variações nas condições de pressão e temperatura, que possam influenciar no estado supercrítico ou próximo às condições críticas em que o gás se encontra, podendo causar efeitos significativos na solubilidade do soluto no gás. GU et al. (1993) mediram a solubilidade do enxofre, em misturas ácidas supercríticas ou próximas a região crítica, de gás natural com alto teor de H_2S com CH_4 , CO_2 , H_2S . Mediram os dados P-V-T de misturas ácidas de gás natural com alto teor de H_2S e modelaram o comportamento de fase de misturas fluidas com alto teor de H_2S em reservatórios. A EDE de PENG-ROBINSON foi usada para calcular o coeficiente de fugacidade (ϕ_i) para o soluto sólido. A expressão derivada para ϕ_i foi a seguinte:

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - b) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2\sum_i y_i a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left[\frac{Z + (\sqrt{2} + 1)B}{Z - (\sqrt{2} - 1)B} \right] \quad [2.62]$$

onde A, B e Z são representadas pelas expressões [2.29] a [2.31].

Para representar os dados de solubilidade do soluto sólido na região próxima à região crítica, além do coeficiente de interação binária Ka_{ij} para o parâmetro α , foi proposta a seguinte regra de mistura modificada para o parâmetro b :

$$b = y_1 b_1 + y_2 b_2 F(y_1) \quad [2.63]$$

A função de correção $F(y_1)$ foi introduzida para considerar o efeito das moléculas do soluto nas propriedades volumétricas das moléculas do solvente, sendo proposta da seguinte forma:

$$F(y_1) = 1,0 + \beta_{12} y_1 \exp(-\alpha_{12} y_1) \quad [2.64]$$

no qual os coeficientes de interação binária β_{12} e α_{12} são dependentes da temperatura. Os dados de solubilidade do enxofre em H_2S foram medidos e modelados com sucesso pelo uso da EDE de PENG-ROBINSON, segundo a modificação proposta pelos autores.

Os tocoferóis são substâncias usadas como antioxidante em alimentos e estão presentes em pequenas quantidades em óleos comestíveis. O projeto de extração de tocoferóis usando fluidos supercríticos requer um detalhado conhecimento do equilíbrio de fases envolvido no processamento, especialmente quando os dados experimentais são necessários para cálculos de extração em alta escala. PEREIRA et al. (1993) estudaram o equilíbrio de fases da mistura CO_2 +dl- α -tocoferol à temperatura de 292 a 333K e pressões acima de 26MPa. A EDE de Peng-Robinson foi usada para correlacionar o equilíbrio de fases líquido-vapor com a regra de mistura dependente da composição de PANAGIOTOPOULOS-REID, equação [2.56], obtendo-se boa conformidade com os dados experimentais.

Líquidos orgânicos, compostos por componentes com volatilidade relativa próxima da unidade, são difíceis de separar por destilação e métodos alternativos são frequentemente empregados. Uma alternativa para a separação destas misturas azeotrópicas é explorar a eficiência do gás comprimido como solvente. A solubilidade relativa dos dois componentes no gás comprimido é dependente da interação do gás com cada um dos componentes. BENDALE & ENIK (1993) estudaram o uso de CO_2 supercrítico na separação de duas misturas azeotrópicas modelo, benzeno-acetonitrila e benzeno-ciclohexano. Os resultados obtidos demonstraram que um fluido supercrítico é muito efetivo na separação de misturas azeotrópicas nas proximidades da temperatura crítica. Para descrever as fases líquida e supercrítica utilizaram-se da EDE de PENG-ROBINSON modificada

pela regra de mistura dependente da pressão e composição. Para a mistura multicomponente os parâmetros a e b foram dados, conforme as equações [2.47] e [2.58], nas quais Ka_{ij} definido como um parâmetro de interação que descreve o desvio do parâmetro a_{ij} , com respeito a média geométrica dos parâmetros dos componentes puros a_i e a_j , foi modificado pela expressão δ como função da pressão (no referente trabalho):

$$\delta = \alpha_{ij} + \beta_{ij}P \quad [2.65]$$

e comparado com o parâmetro calculado pela regra de mistura dependente da composição (PANAGIOTOPOULOS & REID, 1986):

$$\delta = Ka_{ij} - (Ka_{ij} - Ka_{ji})x_i \quad [2.66]$$

O ajuste dos dados experimentais dos sistemas binários obtido pela EDE de PENG-ROBINSON com as regras de mistura dependentes da pressão e composição, demonstrou a capacidade destas regras de misturas em simular corretamente o equilíbrio de fases dos sistemas binários desde baixas pressões até a pressão crítica da mistura. As curvas que representam os valores de ponto de orvalho e ponto de bolha obtidas pelo ajuste dos parâmetros de interação binária pelas regras de mistura dependente da pressão e composição tiveram valores muito próximos aos pontos experimentais, dando muito boa descrição do envelope de duas fases, igualmente na região próxima ao ponto crítico. No entanto, foram incapazes de predizer a mudança da composição azeotrópica (em base livre de CO₂) na presença de CO₂ supercrítico.

WENG et al. (1994) estudaram o equilíbrio líquido-vapor a alta pressão para misturas contendo fluido supercrítico: CO₂+2-metil-1-pentanol, CO₂+1-octanol e CO₂+1-decanol. A referente pesquisa teve como objetivo observar o comportamento do equilíbrio de fases do dióxido de carbono+álcool em sistemas à elevadas pressões e como segundo objetivo, examinar a validade da aplicação das EDEs com regras de mistura em sistemas com fluidos supercríticos. Duas EDEs, PENG-ROBINSON e PATEL-TEJA com quatro diferentes regras de mistura foram investigadas. A regra de mistura A define os parâmetros cruzados a_{ij} e b_{ij} como:

$$a_{ij} = (1 - Ka_{ij})\sqrt{a_i a_j} \quad [2.67]$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad [2.68]$$

onde Ka_{ij} é um parâmetro de interação binária constante.

A regra de mistura B introduz o parâmetro de interação binária Kb_{ij} no parâmetro b_{ij} :

$$b_{ij} = \frac{(1 - Kb_{ij})(b_i + b_j)}{2} \quad [2.69]$$

A regra de mistura C inclui a equação [2.68] para b_{ij} e a regra combinada para a_{ij} com dependência da densidade:

$$a_{ij} = (1 - K1_{ij} - K2_{ij} \rho) \sqrt{a_i a_j} \quad [2.70]$$

E, finalmente, a regra D também inclui a equação [2.68] para b_{ij} , sendo a_{ij} calculado segundo a regra dependente da composição de PANAGIATOPOULOS & REID (1986), equação [2.56]. Nos resultados obtidos, conclui-se que a regra de mistura D é geralmente superior às outras regras, e que a EDE de PENG-ROBINSON com esta regra de mistura forneceu melhores resultados para a maioria dos sistemas supercríticos analisados. As outras regras de mistura (A, B e C) produziram erros na descrição do envelope de fases ao redor das regiões críticas, enquanto que a regra de mistura D pôde prever corretamente o equilíbrio líquido-vapor (ELV) nas proximidades das regiões críticas.

Exo-tetrahidrociclopentadieno (Exo-THDCPD) é o maior componente do JP-10 que é um combustível altamente energético usado em jato propulsor. Um dos métodos de produção do Exo-THDCPD consiste na hidrogenação do ciclopentadieno (DCPD) seguido por uma reação de isomerização. Nesta reação o n-hexano é geralmente usado para dissolver o DCPD sólido. O conhecimento da solubilidade do hidrogênio, em misturas de n-hexano e DCPD em uma ampla faixa de temperatura, é essencial para o projeto de produção de Exo-THDCPD. FU & TAN (1994) determinaram a solubilidade do hidrogênio em misturas de n-hexano e deciclopentadieno, as composições do equilíbrio líquido-vapor foram medidas para o sistema ternário H_2 -n-hexano-deciclopentadieno às temperaturas de 313 à 363K com pressão variando de 2,0 à 5,5MPa. A EDE de PENG-ROBINSON com α calculado pelo método de HARMENS E KNAPP (1980):

$$\alpha = \left[1 + K_1 \left(1 - Tr^{\frac{1}{2}} \right) - K_2 \left(1 - \frac{1}{Tr} \right) \right]^2 \quad [2.71]$$

foi usada para calcular o coeficiente de fugacidade das espécies do sistema ternário H_2 -n-hexano-deciclopentadieno, com a regra da mistura clássica cujos parâmetros a_{ij} e b_{ij} foram definidos pelas equações [2.47] e [2.48]. A EDE de PENG-ROBINSON com a regra de mistura clássica e α proposto correlacionou, satisfatoriamente, os dados experimentais do sistema ternário H_2 -n-hexano-deciclopentadieno.

ABDERAFI & BOUNAHMIDI (1994) mediram e modelaram os dados de equilíbrio líquido-vapor à pressão atmosférica de misturas binárias, ternárias e quaternárias de sacarose, glicose, frutose e água. Este estudo consiste no uso de modelos termodinâmicos para prever ELV de sucos sintéticos de açúcares contendo sacarose, glicose, frutose e água à pressão atmosférica.

Os modelos termodinâmicos usados foram:

1. Modelo baseado na EDE de PENG-ROBINSON com a regra de mistura clássica;
2. Modelo baseado na EDE de LEE-KESLER;
3. Modelo baseado na expressão do excesso de energia livre de Gibbs, representado pelo modelo NRTL.

Os parâmetros de interação para os modelos termodinâmicos que usam as EDEs de PENG-ROBINSON, LEE-KESLER e o modelo NRTL foram determinados a partir dos dados experimentais do ELV obtido para as seguintes misturas binárias: sacarose-água, glicose-água, frutose-água e para as misturas ternárias sacarose-frutose-água, glicose-frutose-água e sacarose-glicose-água. Os parâmetros de interação binária foram usados para prever o equilíbrio líquido-vapor da mistura quaternária glicose-frutose-sacarose-água. Dos modelos termodinâmicos usados, o que usa a EDE de PENG-ROBINSON foi o melhor em termos da predição do ELV da mistura quaternária.

2.2.5. Problemas apresentados na aplicação das EDEs com regra de mistura dependente da composição em misturas multicomponentes

MICHELSSEN & KISTENMACHER (1990) levantaram o problema da regra de mistura dependente da composição, tomando como exemplo a regra de SCHWARTZENTRUBER-RENON (1989), que descreve o coeficiente de interação binária como:

$$Ka_{ij} = k_{ij} + l_{ij}(x_i - x_j) \quad [2.72]$$

com $k_{ij} = k_{ji}$ e $l_{ij} = -l_{ji}$.

O parâmetro α da equação de estado é calculado como:

$$\alpha = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - Ka_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad [2.73]$$

Observaram que a regra definida pelas equações [2.72] e [2.73] são não invariantes para a divisão de um componente em número igual de subcomponentes, ou melhor, se a partir de uma mistura binária (x_1, x_2) formarmos uma mistura ternária onde o componente (2) é subdividido em dois componentes iguais com as mesmas propriedades críticas, o parâmetro α (equação [2.73]) terá valor diferente quando considerado dois ou três componentes na mistura. Este problema é de grande interesse, já que problemas similares ocorrem em misturas que contém componentes semelhantes, como por exemplo: $\text{CO}_2\text{-nC}_5\text{-iC}_5$ e misturas de fração de petróleo que associam componentes semelhantes.

MATHIAS et al. (1991) também discutiram o problema da não invariância, investigando a fonte de origem desta deficiência e propuseram uma nova fórmula. A nova regra de mistura proposta assume que b é dado pela usual média da fração molar, equação[2.68]. No entanto, a foi dado pela soma do termo quadrático usual e um termo adicional assimétrico (polar):

$$\alpha = \alpha^{(0)} + \alpha^{(1)} \quad [2.74]$$

$$\alpha^{(0)} = \sum_i \sum_j x_i x_j \alpha_{ij}^{(0)} (1 - K_{ij}) \quad [2.75]$$

onde: $\alpha_{ij}^{(0)} = \sqrt{a_i a_j}$.

$K_{ij} = K_{ji}$ é o parâmetro binário simétrico.

PANAGIOTOPOULOS & REID (1986), propuseram que $\alpha^{(1)}$ pode ser escrito como:

$$\alpha^{(1)} = \sum_i \sum_j x_i x_j^2 \alpha_{ij}^{(0)} I_{ji} \quad [2.76]$$

onde: $I_{ii} = I_{jj} = 0$ e $I_{ji} = -I_{ij}$.

A equação proposta como alternativa da equação[2.76], foi:

$$\alpha^{(1)} = \sum_i \left(\sum_j x_j \alpha_{ij}^{(0)\frac{1}{3}} I_{ij}^{\frac{1}{3}} \right)^3 \quad [2.77]$$

E a seguinte dependência da temperatura foi usada:

$$K_{ij} = \frac{K_{ij}^{(0)} + K_{ij}^{(1)}}{T} \quad [2.78]$$

$$I_{ij} = \frac{I_{ij}^{(0)} + I_{ij}^{(1)}}{T} \quad [2.79]$$

Analisando os dados experimentais de misturas multicomponentes, notaram que esta simples reformulação na regra de mistura eliminou o problema da não invariância. Comparando as duas

regras, equações [2.76] e [2.77], notaram que o erro é muito grande quando dois componentes são similares e o terceiro diferente, e que a nova formulação não fornece melhora significativa na predição do ELL de misturas ternárias.

2.2.6. Equações Empregadas Neste Trabalho

Acompanhando o desenvolvimento dos estudos na representação de propriedades P-V-T de componentes puros pelas equações de estado, observa-se que os autores, visando tornar estas equações mais exatas, incluem um número maior de parâmetros, aumentando assim a complexibilidade das equações como pode ser observado nos itens 2.2.1 e 2.2.2.

Entretanto, para o cálculo do equilíbrio de fases de misturas, as equações de estado mais simples foram equiparáveis às complexas, como demonstrado por HAN et al. (1988).

A melhora na representação do equilíbrio de fases por equações de estado é obtida às custas de regras de misturas mais complexas, tornando-as mais flexíveis ao ajuste. Portanto, neste trabalho optou-se pelo uso de uma equação de estado simples (PENG-ROBINSON) utilizando-se de uma regra de mistura mais flexível, se comparada à regra de mistura clássica.

A regra de mistura dependente da composição (STRYJEK & VERA) foi usada neste trabalho, visto que constitui uma simples e bem sucedida regra aplicada às equações de estado em misturas complexas.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

A metodologia empregada neste trabalho teve como passo inicial, coletar da literatura dados de equilíbrio de fases para sistemas de interesse na área de alimentos.

A partir dos pares de componentes dos sistemas escolhidos ajustou-se os parâmetros de interação binária que foram usados no programa computacional (AJU2.PAS) para o cálculo do equilíbrio de fases dos sistemas multicomponentes, assim como a correção do parâmetro a da equação de estado, a qual tem como finalidade corrigir a pressão de vapor dos componentes puros.

Os itens a seguir descrevem detalhadamente, a metodologia empregada.

3.1. DADOS DE EQUILÍBRIO E PROPRIEDADES DOS COMPONENTES PUROS

Selecionou-se da literatura dados de equilíbrio de fases com no mínimo 3 componentes.

O critério de escolha baseou-se em:

- Sistemas de interesse na área de alimentos;
- Disponibilidade dos dados de equilíbrio binário entre os componentes do sistema escolhido;
- Disponibilidade de valores de pressão de vapor dos componentes puros na faixa de temperatura do sistema.

3.2. CORREÇÃO DO PARÂMETRO a DA EQUAÇÃO DE ESTADO PARA PREDIZER CORRETAMENTE A PRESSÃO DE VAPOR DOS COMPOSTOS PUROS

O programa computacional CORR- a .BAS foi desenvolvido para corrigir empiricamente o parâmetro a da equação de PENG-ROBINSON (PR) com a temperatura, mantendo-se o parâmetro b constante, da seguinte forma:

$$a(T)^{corr} = a(T)^{PR} c(T) \quad [3.1]$$

onde: $a(T)^{corr}$ = parâmetro $a(T)$ modificado;

$a(T)^{PR}$ = parâmetro $a(T)$ original da equação;

$c(T)$ = correção em função da temperatura para que: $f^V = f^L$ à (T, P^V)

Adotando-se como critério de ajuste a função objetivo:

$$\left[\ln \frac{f^V}{f^L} \right]^2 < 10^{-12} \quad [3.2]$$

Calculada a partir do coeficiente de fugacidade:

$$\ln \phi_i^V - \ln \phi_i^L = \ln \left(\frac{f_i^V / P^V}{f_i^L / P^V} \right) = \ln(f^V / f^L) = \frac{P^V}{RT} (V^V - V^L) + \ln \left[\frac{V^L - b}{V^V - b} \right] + \frac{a}{2\sqrt{2}RT} \ln \left\{ \frac{[V^V + b(1 - \sqrt{2})][V^L + b(1 + \sqrt{2})]}{[V^V + b(1 + \sqrt{2})][V^L + b(1 - \sqrt{2})]} \right\} \quad [3.3]$$

Onde: V^L = volume molar do líquido predito pela equação;

V^V = volume molar do vapor predito pela equação.

A Figura 3.1 apresenta o fluxograma que descreve as etapas do programa computacional CORR- a .BAS.

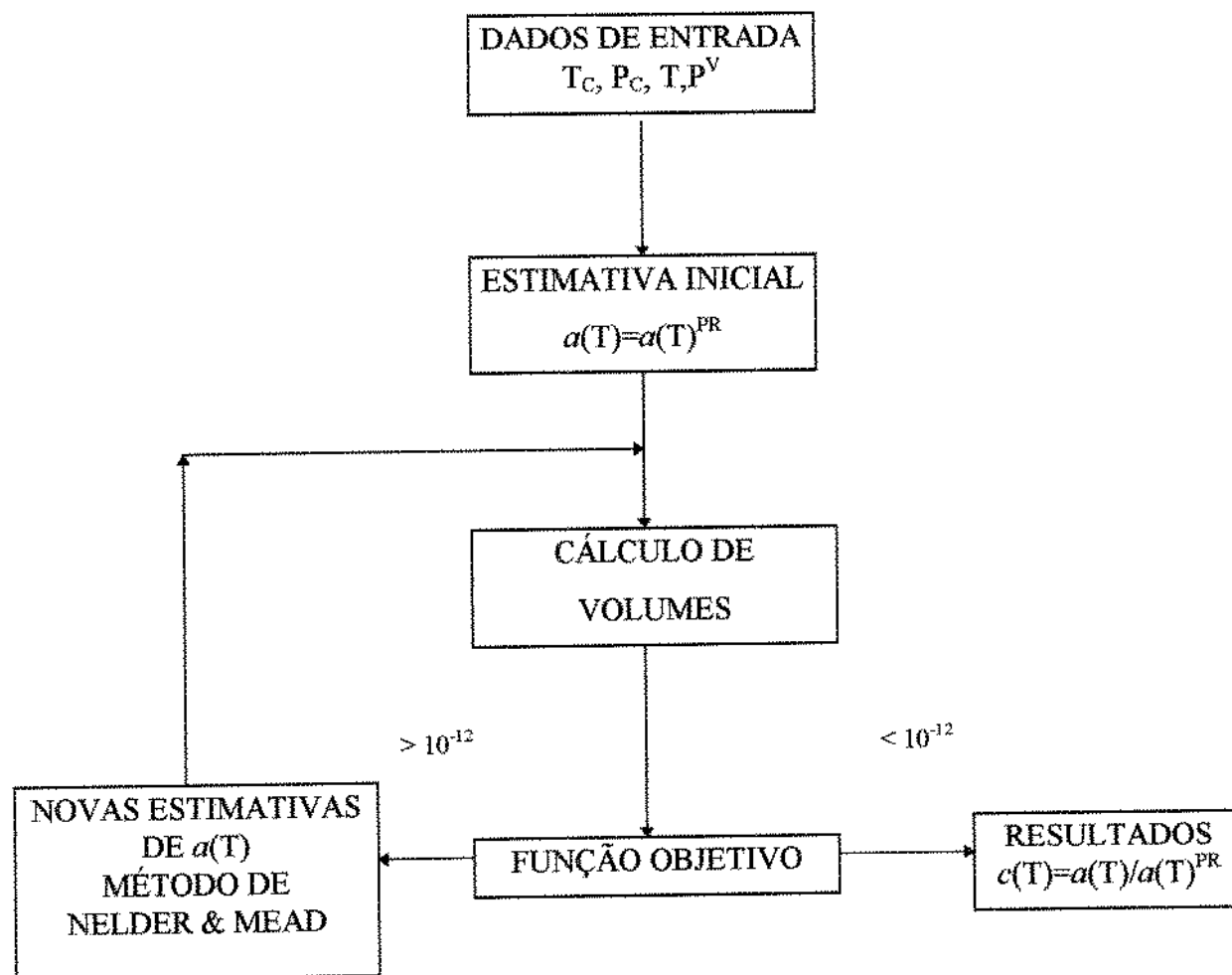


Figura 3.1: Fluxograma do programa computacional CORR-a.BAS para correção do parâmetro a .

3.3. CÁLCULO DO COEFICIENTE DE FUGACIDADE (ϕ_i) DOS COMPONENTES NA MISTURA

Uma expressão para o cálculo do coeficiente de fugacidade (ϕ_i) foi obtida a partir das expressões [2.1] e [2.2], aplicadas a EDE de PENG-ROBINSON com a regra de mistura de STRYJEK & VERA (1986), usando a metodologia descrita por SZARAWARA & GAWDZIK, (1989), (vide ANEXO A).

3.4. EQUILÍBRIO DE FASES

Para o cálculo do equilíbrio de fases foi feita uma adaptação do programa ELV (CABRAL, 1993) levando-se em consideração:

- Regra de mistura de STRYJEK & VERA, (1986), equação [2.54];
- Correção do parâmetro α , item 3.2;
- Nova expressão para o cálculo do coeficiente de fugacidade para os componentes da mistura, item 3.3.

O programa AJU2.PAS, cujo fluxograma das etapas iterativas pode ser observado na Figura 3.2, determina o equilíbrio de fases à temperatura e pressão constantes quando se conhece a composição da mistura (x_2^* , x_3^* , ..., x_n^*) na fase pesada e base livre do componente 1.

O seguinte procedimento iterativo foi utilizado para a solução dos sistemas de equações, empregado para o desenvolvimento do programa:

- a) Conhecendo-se x_i^* e dando uma estimativa inicial para x_1 , a composição ($x_2, x_3, \dots, x_n$) fica definida;
- b) Estimativas iniciais para $K_i = y_i/x_i$ ($i=1, 2, \dots, n$) definem a composição ($y_1, y_2, \dots, y_n$);
- c) Calcula-se a fugacidade de todos os componentes, em ambas as fases, e verifica-se o critério de equilíbrio $f_i^L = f_i^V$;
- d) Se $f_i^L \neq f_i^V$ corrige-se os valores de $K_i(s)$: $K_i = K_i^{ant} f_i^L / f_i^V$;
- e) Com os novos valores de $K_i(s)$ recalcula-se a composição nas fases líquido e vapor (através de um balanço de massa);
- f) Repete-se os cálculos dos itens (c), (d) e (e) até igualdade de fugacidades.

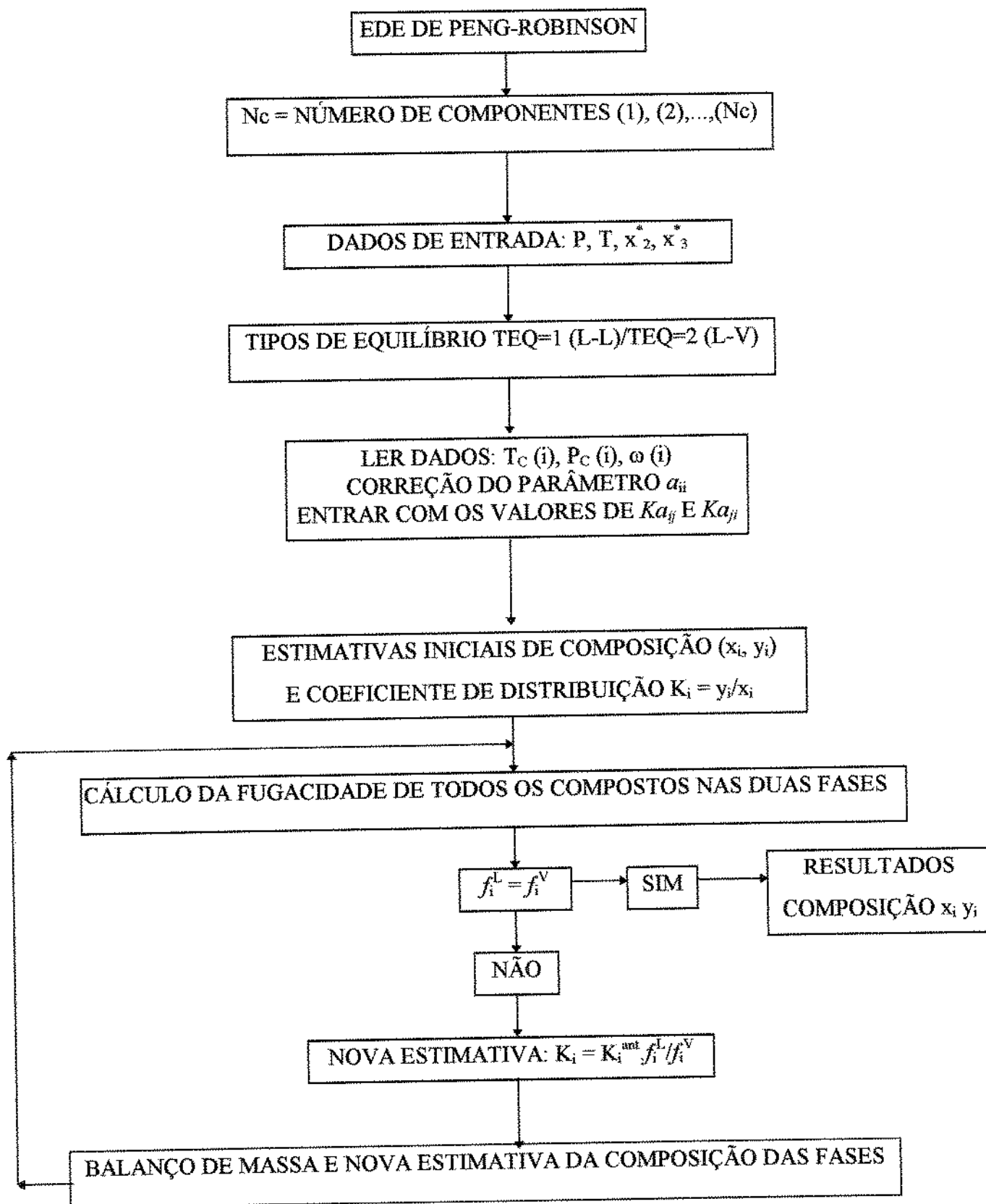


Figura 3.2: Fluxograma descreve os passos do programa computacional AJU2.PAS, para o cálculo do equilíbrio de fases.

3.5. AJUSTE DOS PARÂMETROS DE INTERAÇÃO Ka_{ij} e Ka_{ji}

Dados experimentais de equilíbrio de fases binário de todos os pares de componentes presentes nas misturas de interesse, foram coletados da literatura e usados para obtenção dos parâmetros.

O método SIMPLEX modificado de NELDER & MEAD (1965) foi empregado na minimização da função objetivo, $S=S(Ka_{ij}, Ka_{ji})$ que é definida em função dos dados experimentais coletados: $[T^e, P^e, x^e(1), x^e(2), y^e(1), y^e(2)]$ e dos valores da composição calculados pelo programa computacional CEPAR2.PAS, nas mesmas condições de temperatura e pressão dos pontos experimentais: $[T=T^e, P=P^e, x^c(1), x^c(2), y^c(1), y^c(2)]$ com critério de igualdade de fugacidades entre as fases.

A função objetivo (S) foi definida como:

$$S(Ka_{ij}, Ka_{ji}) = \sum_{j=1}^{NPE} \sum_{i=1}^2 \left[\left(\frac{x^c(i) - x^e(i)}{x^e(i)} \right)^2 + \left(\frac{y^c(i) - y^e(i)}{y^e(i)} \right)^2 \right] \quad [3.4]$$

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como o objetivo principal deste trabalho é apresentar uma metodologia que possa predizer equilíbrio de fases para sistemas multicomponentes, partindo-se de dados de equilíbrio de sistemas binários, buscou-se na literatura dados de equilíbrio, para sistemas de interesse na área de alimentos, com no mínimo três componentes; desde que dados de equilíbrio entre os pares de componentes do sistema estivessem disponíveis.

Para avaliar o efeito da correção do parâmetro a da equação de estado, preferiu-se sistemas à pressões e temperaturas subcríticas, regiões onde encontram-se valores de pressão de vapor dos componentes puros.

Desta forma os seguintes sistemas foram selecionados:

- a) Água (1) - Etanol (2) - Benzeno (3);
- b) Água (1) - Sacarose (2) - Glicose (3) - Frutose (4);
- c) (S)-(-)-Limoneno (1) - α -Pineno (2) - β -Pineno (3)

O primeiro sistema selecionado foi usado com o intuito de verificar a eficiência do modelo, visto que, encontram-se dados experimentais de equilíbrio de fases e valores confiáveis de pressão de vapor e propriedades críticas. Além disso, é um sistema altamente não ideal, apresenta azeotropia entre Água(1)-Etanol(2), entre Etanol(2)-Benzeno(3), e azeotropia heterogênea entre Água(1)-Benzeno(3) e fornecem dados de equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor e líquido-líquido-vapor.

Os sistemas escolhidos apresentam também características distintas entre si. Tem-se um sistema altamente não ideal (a) e outro com comportamento aproximadamente ideal (c). Soluções de açúcares (b) que são sistemas constituídos de um solvente volátil e solutos não voláteis, onde a concentração destes últimos na fase vapor pode ser desconsiderada.

O estudo de sistemas que envolvem soluções de açúcares tem importância: 1) na predição da atividade de água (a_w), pois combinações de vários solutos, como os açúcares, são usados nos alimentos com o intuito de reduzir o valor de atividade da água e, conseqüentemente, preservar os alimentos; 2) no projeto e controle de processos de evaporação, nos quais é necessário o conhecimento da elevação do ponto de ebulição em função da concentração.

O α -Pino, β -Pino e (S)-(-)-Limoneno são componentes importantes encontrados em óleos essenciais. O processo de separação destes, tal como a destilação, requer a predição de equilíbrio de fases líquido-vapor para um melhor desenvolvimento no projeto de equipamentos.

4.1. PROPRIEDADES CRÍTICAS E FATOR ACÊNTRICO DOS COMPONENTES PUROS

A Tabela 4.1 relaciona as propriedades críticas e o fator acêntrico dos componentes. Para a água, etanol e benzeno os valores são experimentais, para os outros componentes os valores são estimados, e foram adotados como sendo aqueles apresentados nas referências.

Para o α -Pineno, β -Pineno e Limoneno, o fator acêntrico não foi fornecido pelos autores (RODRIGUES & BERNARDO-GIL, 1995), sendo estimados pela relação:

$$\omega = \frac{3}{7} \left(\frac{T_b}{T_b - T_c} \right) \log_{10} \left(\frac{P_b}{P_c} \right) - 1.0 \quad [4.1]$$

que é decorrente da aplicação da equação [4.2] para pressão de vapor, na definição de PITZER (equação [4.3]):

$$\log_{10} P_R^V = A \left(1 - \frac{1}{T_R} \right) \quad [4.2]$$

onde A é uma constante específica para cada substância.

$$\omega = \log_{10} P_R^V \Big|_{T=0,7T_c} - 1.0 \quad [4.3]$$

onde: $P_R^V \Big|_{T=0,7T_c}$ = Pressão de vapor reduzida (P^V/P_c) na temperatura reduzida (T/T_c)=0,7 com o valor de pressão de vapor na temperatura de $T=0,7T_c$ interpolada entre as temperaturas normal de ebulição T_b e crítica T_c .

Tabela 4.1: Propriedades críticas e fator acêntrico dos componentes puros

Componentes	M	T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	ω	Referências
Água	18,01534	373,15	647,11	220,76	0,348	a (*)
Etanol	47,0767	351,44	516,20	63,825	0,635	a (*)
Benzeno	84,1608	353,24	562,10	48,96	0,210	a (*)
Sacarose	342,30254	557,46	805,95	26,89	0,369	b (**)
Glicose	180,15894	722,71	884,61	48,16	2,208	b (**)
Frutose	180,15894	722,47	884,35	48,30	2,210	b (**)
α -Pineno	136,24	428,75	620	25	0,338	c (**)
β -Pineno	136,24	439,15	635	25	0,338	c (**)
Limoneno	136,24	450,62	655,33	28,31	0,365	c (**)

a: SMITH & VAN NESS, (1980); b: ABDERAFFI & BOUNAHMIDI, (1994); c: RODRIGUES & BERNARDO-GIL, (1995)

(*): valores experimentais (**): valores estimados

4.2. CORREÇÃO DO PARÂMETRO “ a ” DOS COMPONENTES PUROS PARA O CÁLCULO DA PRESSÃO DE VAPOR

O programa computacional (CORR- a .BAS), conforme descrito no item 3.2 da metodologia, foi usado para corrigir, empiricamente, os parâmetros dos componentes puros. O anexo B, mostra valores da correção de a em função da temperatura.

O parâmetro a da equação para os açúcares (sacarose, glicose e frutose) não foi corrigido, visto que os açúcares apresentam-se no estado sólido, quando puros.

Os dados de pressão de vapor usados foram experimentais, relacionados como valores discretos ou correlacionados com a temperatura na forma das equações de WAGNER ou ANTOINE, como referenciadas no anexo B.

4.3. AJUSTE DE PARÂMETROS DE INTERAÇÃO BINÁRIA

O Anexo C relaciona os dados experimentais de equilíbrio de fases binários usados neste trabalho.

No caso específico das soluções aquosas de açúcares, os dados de equilíbrio que estavam na forma de atividade de água (a_w) em função da fração molar dos açúcares à pressão atmosférica, foram rescritos na forma P, T, x, onde P (pressão parcial do vapor d'água) seria a pressão em que a solução entraria em ebulição na temperatura T e composição x. Isto pode ser feito quando considera-se a fase vapor ideal e despreza-se a solubilidade do ar na fase líquida. Desta forma, a atividade da água foi rescrita em termos da pressão do sistema na forma:

$$P \cdot y_{H_2O} = a_w \cdot P_{H_2O}^V \quad [4.4]$$

onde: $P_{H_2O}^V$ = pressão de vapor da água na temperatura do sistema;

$$y_{H_2O} = 1$$

O programa computacional CPAR2.PAS (metodologia descrita no item 3.5) foi empregado no ajuste dos parâmetros de interação binária Ka_{12} e Ka_{21} . Para descrever, precisamente, o equilíbrio de fases para uma ampla faixa de temperatura dos sistemas contendo componentes polares, os parâmetros de interação que mostraram dependência com a temperatura, foram escritos na forma (MATHIAS et al., 1991):

$$Ka_{ij} = c_1 + \frac{c_2}{T} \quad [4.5]$$

A Tabela 4.2 relaciona os parâmetros de interação binária Ka_{12} e Ka_{21} que foram obtidos pelo ajuste do modelo aos valores experimentais. Observa-se que para os sistemas estritamente não polares, (α -Pino, β -Pino e (S)-(-)-Limoneno), os parâmetros de interação binária não demonstraram dependência com a temperatura dentro da faixa de temperatura observada. A variação nos valores dos parâmetros para os sistemas contendo componentes polares, que mostraram dependência com a temperatura, não tiveram variações muito acentuadas, exceto para o parâmetro de interação (Ka_{21}) entre (Água-Benzeno) e entre (Sacarose-Água), como pode ser visto na Tabela 4.2a.

Tabela 4.2: Parâmetros de interação binária Ka_{12} Ka_{21} ajustados

Sistemas	Ka_{12}	Ka_{21}	Faixa de T (K)
Etanol (1) Água (2)	$Ka_{12} = 0,01115 - \frac{24,14883}{T}$	$Ka_{21} = -0,00387 - \frac{34,80924}{T}$	298,15 - 363,15
	$Ka_{12} = -0,01378 - \frac{15,524}{T}$	$Ka_{21} = 0,05268 - \frac{54,67735}{T}$	343,15 - 363,15
Benzeno (1) Água (2)	$Ka_{12} = 0,37172 - \frac{28,00}{T}$	$Ka_{21} = 0,24337 - \frac{110,49754}{T}$	303,15 - 373,15
Etanol (1) Benzeno (2)	$Ka_{12} = 0,0530$	$Ka_{21} = 0,4062 - \frac{88,98815}{T}$	298,15 - 333,15
Água (1)	$Ka_{12} = -0,4807$	$Ka_{21} = -0,4232$	298,15
Sacarose (2)	$Ka_{12} = -0,43782418$	$Ka_{21} = -0,24407126$	373,35 - 414,55
	$Ka_{12} = -0,29256 - \frac{56,09449}{T}$	$Ka_{21} = 0,36283 - \frac{234,35434}{T}$	298,15 - 386,15
Água (1) Glicose (2)	$Ka_{12} = -0,040$	$Ka_{21} = -0,100$	298,15 - 338,15
Água (1) Frutose (2)	$Ka_{12} = -0,0390$	$Ka_{21} = -0,0916$	298,15
Sacarose (1) Glicose (2)	$Ka_{12} = 0,0$	$Ka_{21} = 0,0$	(*)
Sacarose (1) Frutose (2)	$Ka_{12} = 0,0$	$Ka_{21} = 0,0$	(*)
Glicose (1) Frutose (2)	$Ka_{12} = 0,0$	$Ka_{21} = 0,0$	(*)
α -Pineno (1) Limoneno(2)	$Ka_{12} = -0,00728438$	$Ka_{21} = -0,00288086$	405,3 - 441,3
β -Pineno (1) Limoneno (2)	$Ka_{12} = -0,00242783$	$Ka_{21} = 0,00114625$	405,3 - 441,3
α -Pineno (1) β -Pineno(2)	$Ka_{12} = 0,0041532$	$Ka_{21} = 0,00617975$	405,3 - 419,7

(*) : valores adotados

Tabela 4.2a: Variação nos valores dos parâmetros de interação binária Ka_{12} Ka_{21} com a variação de Temperatura

Sistemas	Ka_{12}	Ka_{21}	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)
Etanol(1) Água(2)	-0,067 a -0,055	-0,12 a -0,10	65
Benzeno(1) Água(2)	0,28 a 0,30	-0,12 a -0,053	70
Etanol(1) Benzeno(2)	0,053	0,108 a 0,139	35
Água (1) Sacarose(2)	-0,48 a -0,428	-0,42 a -0,20	116

4.3.1. Análise dos dados de equilíbrio binário

Os desvios relativos e absolutos, equações [4.6] e [4.7], foram usados na comparação entre os valores experimentais e calculados pelo modelo com os parâmetros de interação ajustados aos mesmos. Os desvios absolutos foram incluídos, visto que, é desta forma que os resultados são comumente analisados.

$$\Delta \text{var } \%_i = \frac{1}{N} \sum_j^N \left| \left(\text{var}_{calc}^j - \text{var}_{exp}^j \right) \cdot \frac{100}{\text{var}_{exp}^j} \right|_i \quad [4.6]$$

$$\Delta \text{var}_i^{abs} = \frac{1}{N} \sum_j^N \left| \left(\text{var}_{calc}^j - \text{var}_{exp}^j \right) \right|_i \quad [4.7]$$

onde: var_i é a fração molar na fase líquida (x_i), fração molar na fase vapor (y_i) ou dados de T de cada mistura *i*, N é o número total de pontos na mistura *i*, e os subíndices “calc” e “exp” referem-se aos valores calculados e experimentais, respectivamente.

4.3.1.1. Dados de equilíbrio de fases dos binários do sistema Água-Etanol-Benzeno

Nas Tabelas 4.3 a 4.5 e Figuras 4.1 a 4.3 comparam-se valores experimentais de equilíbrio dos binários do sistema Água-Etanol-Benzeno com valores calculados pelo modelo com parâmetros de interação ajustados. Os sistemas e dados experimentais analisados foram: a) Etanol-Água (GMEHLING et al., 1981), dados isobáricos do equilíbrio líquido-vapor a 1,0132bar (Tabela 4.3 e Figura 4.1); b) Benzeno(1)-Água(2) (CHEN & WAGNER, 1994) dados de solubilidade mútua do equilíbrio líquido-líquido (Tabela 4.4 e Figura 4.2); c) Etanol(1)-Benzeno(2) (GMEHLING et al., 1982), dados isotérmicos do equilíbrio líquido-vapor, (Tabela 4.5 e Figuras 4.3a e b).

Tabela 4.3: Dados experimentais e valores calculados pelo modelo com os parâmetros: $Ka_{12}=-0,01378-15,524/T$ e $Ka_{21}=0,05268-54,67735/T$ do Equilíbrio Líquido-Vapor do sistema Etanol (1)-Água (2)

T (°C)	x_1 exp.	x_1 calc.	$\Delta x^{abs} **$	$\Delta x\% *$	y_1 exp.	y_1 calc.	$\Delta y^{abs} **$	$\Delta y\% *$
100,00	0	0	0	--	0	0	0	--
90,00	0,05	0,0438	0,0062	12,40	0,3372	0,3264	0,0108	3,20
85,93	0,10	0,0992	0,0008	0,80	0,4521	0,4421	0,0100	2,21
83,97	0,15	0,1592	0,0092	6,13	0,5056	0,4976	0,0080	1,58
82,90	0,20	0,2133	0,0133	6,65	0,5359	0,5296	0,0063	1,18
82,14	0,25	0,2644	0,0144	5,76	0,5589	0,5541	0,0048	0,86
81,52	0,30	0,3144	0,0144	4,80	0,5794	0,5759	0,0035	0,60
80,99	0,35	0,3630	0,0130	3,71	0,5987	0,5963	0,0024	0,40
80,52	0,40	0,4108	0,0108	2,70	0,6177	0,6165	0,0012	0,19
80,10	0,45	0,4577	0,0077	1,71	0,6371	0,6366	0,0005	0,08
79,75	0,50	0,5003	0,0003	0,06	0,6558	0,6554	0,0004	0,06
79,42	0,55	0,5442	0,0058	1,05	0,6765	0,6755	0,0010	0,15
79,13	0,60	0,5867	0,0133	2,22	0,6986	0,6958	0,0028	0,40
78,85	0,65	0,6324	0,0176	2,71	0,7250	0,7190	0,0060	0,83
78,60	0,70	0,6792	0,0208	2,97	0,7550	0,7442	0,0108	1,43
78,42	0,75	0,7187	0,0313	4,17	0,7840	0,7671	0,0169	2,16
78,30	0,80	0,7497	0,0503	6,29	0,8167	0,7862	0,0305	3,73
78,22	0,85	0,7741	0,0759	8,93	0,8591	0,8020	0,0571	6,65
78,20	0,90	0,9805	0,0805	8,94	0,8959	0,9778	0,0819	9,14
78,24	0,95	0,9910	0,0409	4,31	0,9474	0,9895	0,0421	4,44
78,33	1,00	1,0000	0	0	1,0000	1,0000	0	0
Desvio médio			0,0203	4,32			0,0141	1,96
Máximo desvio			0,0805	12,4			0,0819	9,14

(*) calculado conforme equação [4.6]

(**) calculado conforme equação [4.7]

Tabela 4.4: Dados experimentais e valores calculados com $Ka_{12}=0,37172-28,00/T$ e $Ka_{21}=0,24337-110,49754/T$ do equilíbrio líquido-líquido do sistema Benzeno(1)-Água(2).

P (bar)	T (°C)	Fase aquosa				Fase orgânica			
		x_1 exp.	x_1 calc.	$\Delta x^{abs} **$	$\Delta x\% *$	x_1 exp.	x_1 calc.	$\Delta x^{abs} **$	$\Delta x\% *$
1,0	30	0,000424	0,000455	0,000031	7,31	0,99616	0,99612	0,00004	0,004
1,0	40	0,000464	0,000463	0,000001	0,22	0,99526	0,99471	0,00055	0,055
1,0	50	0,000510	0,000491	0,000019	3,73	0,99277	0,99288	0,00011	0,011
1,5	60	0,000565	0,000538	0,000027	4,78	0,99050	0,99056	0,00006	0,006
2,5	70	0,000625	0,000607	0,000018	2,88	0,98780	0,98761	0,00019	0,019
2,5	80	0,000699	0,000699	0,000000	0,00	0,98460	0,98391	0,00069	0,070
3,5	90	0,000800	0,000819	0,000019	2,37	0,97930	0,97928	0,00002	0,002
3,5	100	0,000950	0,000975	0,000025	2,63	0,97350	0,97351	0,00001	0,001
Desvio médio				0,000020	2,99			0,00021	0,021
Máximo desvio				0,000031	7,31			0,00069	0,070

(*) calculado conforme equação [4.6]

(**) calculado conforme equação [4.7]

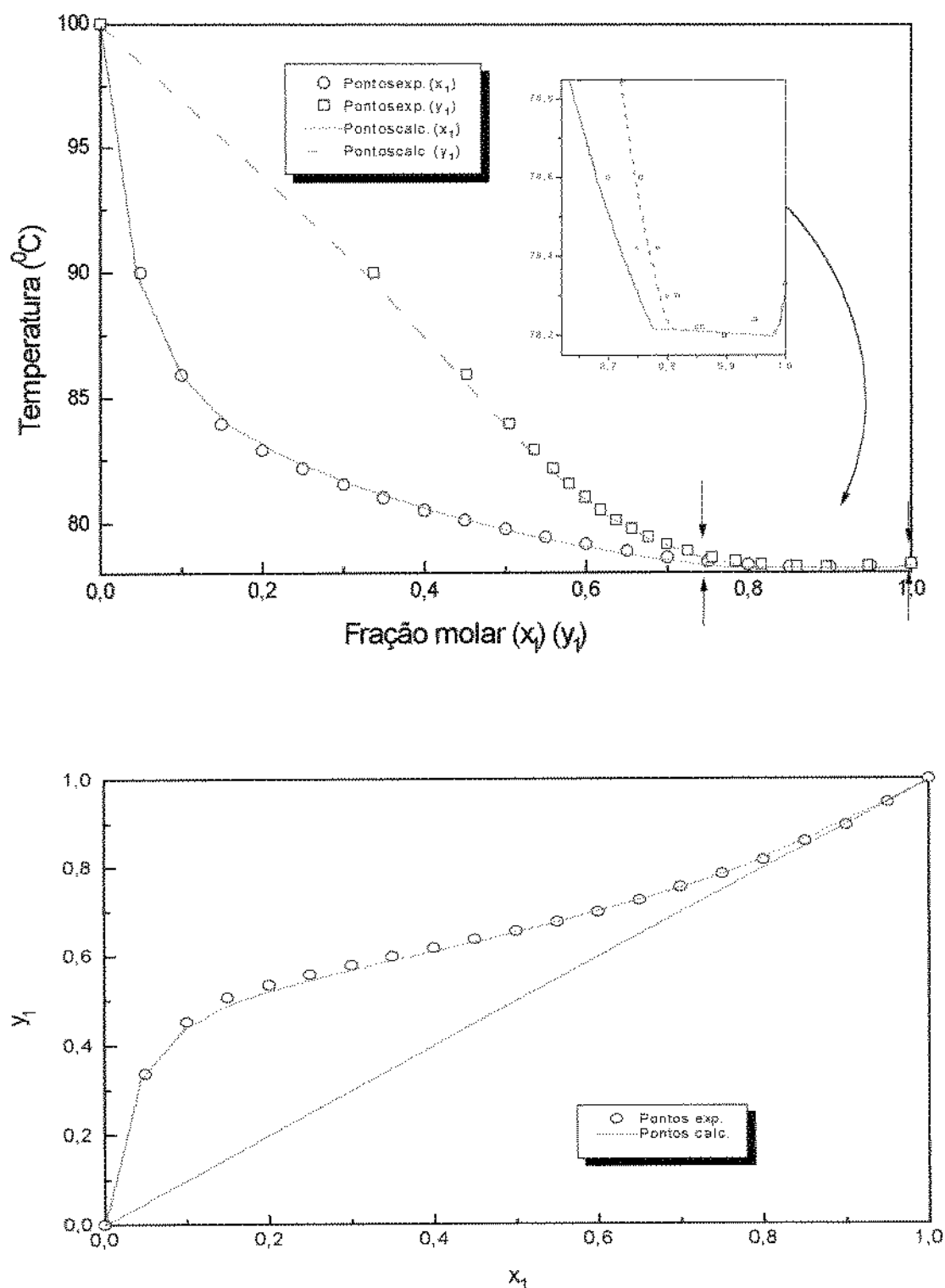


Figura 4.1: Equilíbrio binário para o sistema Etanol(1)-Água(2) a 1,0132bar - Diagramas da composição na fase líquida (x_1) e na fase vapor (y_1) com a Temperatura e entre os valores das Frações Molares na fase líquida e vapor (x_1 e y_1).

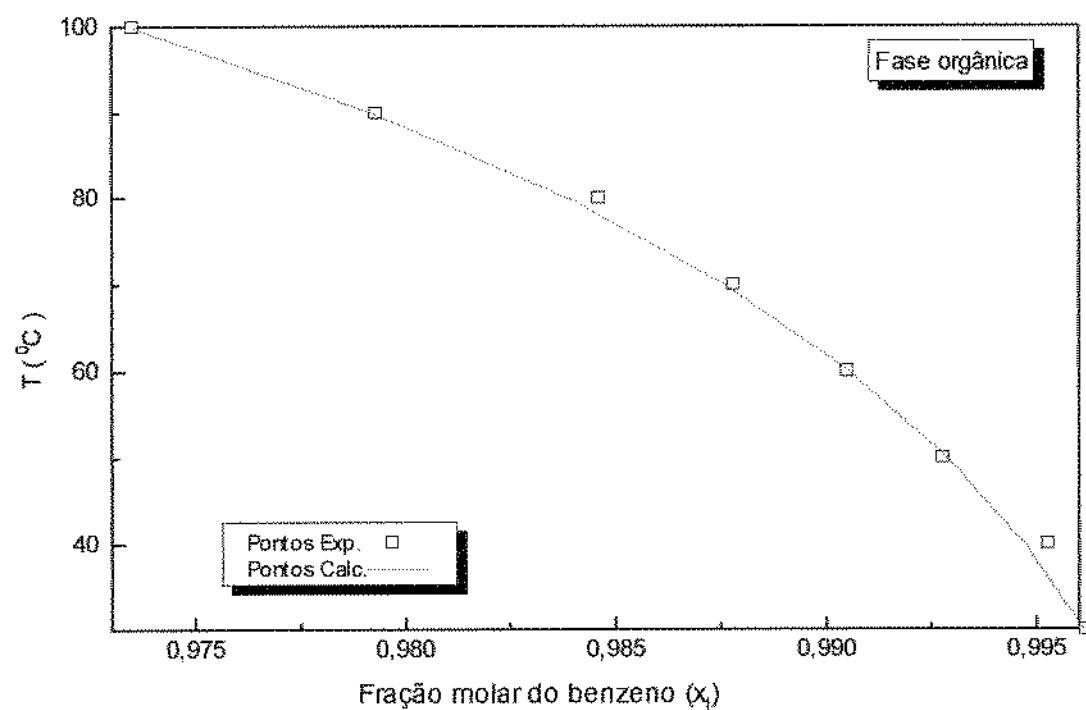
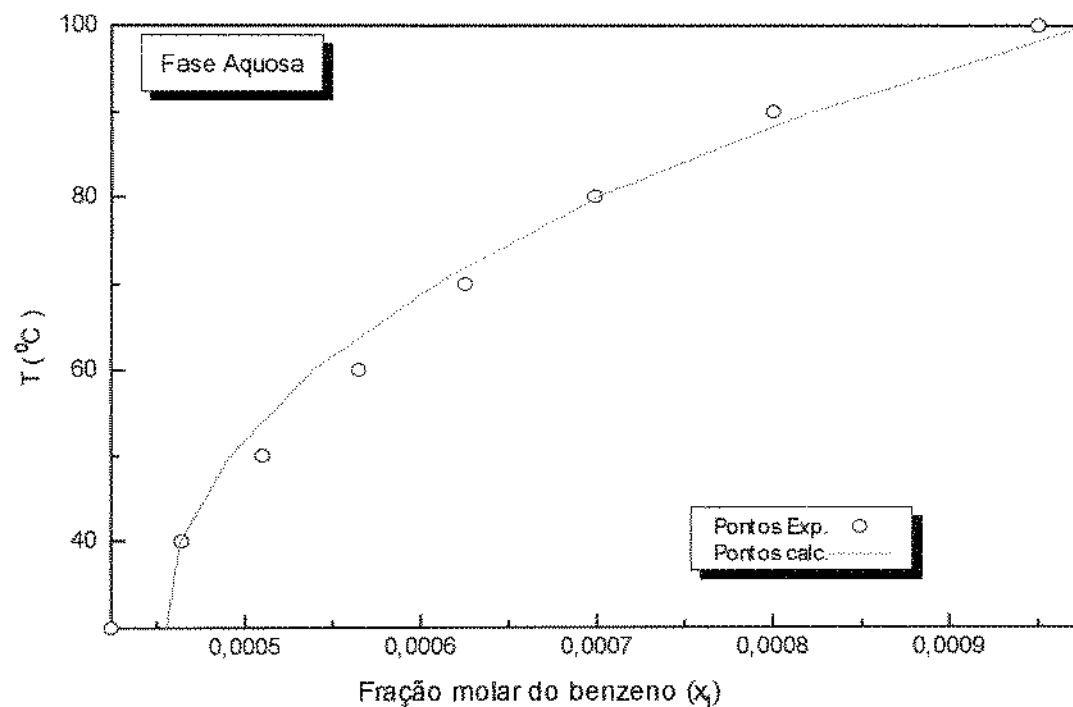


Figura 4.2: Equilíbrio binário para o sistema Benzeno(1)-Água(2) - Diagramas da composição na fase aquosa e na fase orgânica (x_1) com a Temperatura.

A Tabela 4.5 e Figuras 4.3a e 4.3b apresentam os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor do sistema Etanol(1)-Benzeno(2) (GMEHLING et al., 1982), e os calculados pelo modelo. Os sistemas são isotérmicos e estão compreendidos em uma faixa de temperatura de 25 a 60°C.

Tabela 4.5: Dados experimentais e valores calculados pelo modelo do equilíbrio líquido-vapor do sistema Etanol(1)-Benzeno(2).

sistema Etanol(1)-Benzeno(2).											
T(°C)	Ka ₁₂ e Ka ₂₁	P (bar)	x ₁ exp.	x ₁ calc.	Δx ^{abs} **	Δx% *	y ₁ exp.	y ₁ cal.	Δy ^{abs} **	Δy% *	
25	Ka ₁₂ =0.053 Ka ₂₁ =0.1118	0,1605	0,1	0,1452	0,0452	45,20	0,249	0,2913	0,0423	16,99	
		0,1640	0,2	0,2042	0,0042	2,10	0,283	0,3245	0,0415	14,66	
		0,1646	0,3	0,2257	0,0743	24,77	0,310	0,3323	0,0223	7,19	
		0,1642	0,4	0,5948	0,1948	48,70	0,336	0,3702	0,0342	10,18	
		0,1626	0,5	0,6458	0,1458	29,16	0,357	0,3794	0,0224	6,27	
		0,1597	0,6	0,6982	0,0982	16,37	0,380	0,3943	0,0143	3,76	
		0,1533	0,7	0,7633	0,0633	9,04	0,419	0,4247	0,0057	1,36	
		0,1432	0,8	0,8248	0,0248	3,10	0,474	0,4730	0,0010	0,21	
0,1237	0,9	0,8983	0,0017	0,19	0,583	0,5794	0,0036	0,62			
Desvio médio					0,0725	19,85			0,0208	6,81	
Máximo desvio					0,1948	48,70			0,0423	16,99	
35	Ka ₁₂ =0.053 Ka ₂₁ =0.1384	0,2420	0,0679	0,0538	0,0141	20,77					
		0,2720	0,1508	0,1480	0,0028	1,86					
		0,2767	0,5656	0,6182	0,0526	9,30					
		0,2666	0,6578	0,7169	0,0591	8,98					
		0,2520	0,7350	0,7833	0,0483	6,57					
		0,2193	0,8489	0,8696	0,0207	2,44					
		0,1826	0,9288	0,9353	0,0065	0,70					
		Desvio médio					0,0292	7,23			
Máximo desvio					0,0591	20,78					
45	Ka ₁₂ =0.053 Ka ₂₁ =0.1186	0,3660	0,0679	0,0862	0,0183	26,95					
		0,3946	0,1508	0,1805	0,0297	19,69					
		0,4026	0,5656	0,5641	0,0015	0,27					
		0,3886	0,6578	0,6990	0,0412	6,26					
		0,3746	0,7350	0,7604	0,0254	3,46					
		0,3373	0,8490	0,8558	0,0068	0,80					
		0,2953	0,9288	0,9239	0,0049	0,53					
		Desvio médio					0,0182	8,28			
Máximo desvio					0,0412	26,95					
60	Ka ₁₂ =0.053 Ka ₂₁ =0.1465	0,5186	0	0	0	--					
		0,6279	0,0346	0,0445	0,0099	28,61					
		0,6706	0,0636	0,0717	0,0081	12,74					
		0,7266	0,1506	0,1310	0,0196	13,01					
		0,7492	0,2629	0,1797	0,0832	31,65					
		0,7599	0,3689	0,6069	0,2380	64,52					
		0,7586	0,4455	0,6157	0,1702	38,20					
		0,7426	0,6303	0,6847	0,0544	8,63					
		0,7066	0,7582	0,7665	0,0083	1,09					
		0,6386	0,8707	0,8567	0,0140	1,61					
		0,5373	0,9592	0,9481	0,0111	1,16					
		0,4719	1	0,9979	0,0021	0,21					
		Desvio médio					0,0516	18,31			
		Máximo desvio					0,2380	64,52			
Desvio médio TOTAL						13,42					
Máximo desvio TOTAL						64,52					

(*) calculado conforme equação [4.6]

(**) calculado conforme equação [4.7]

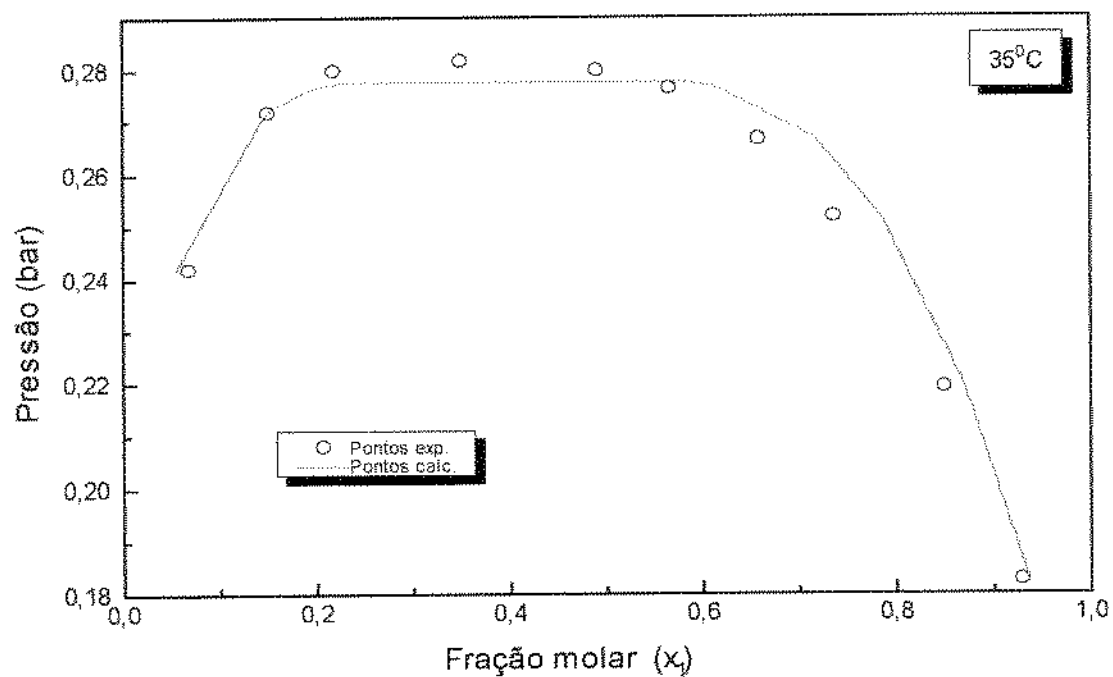
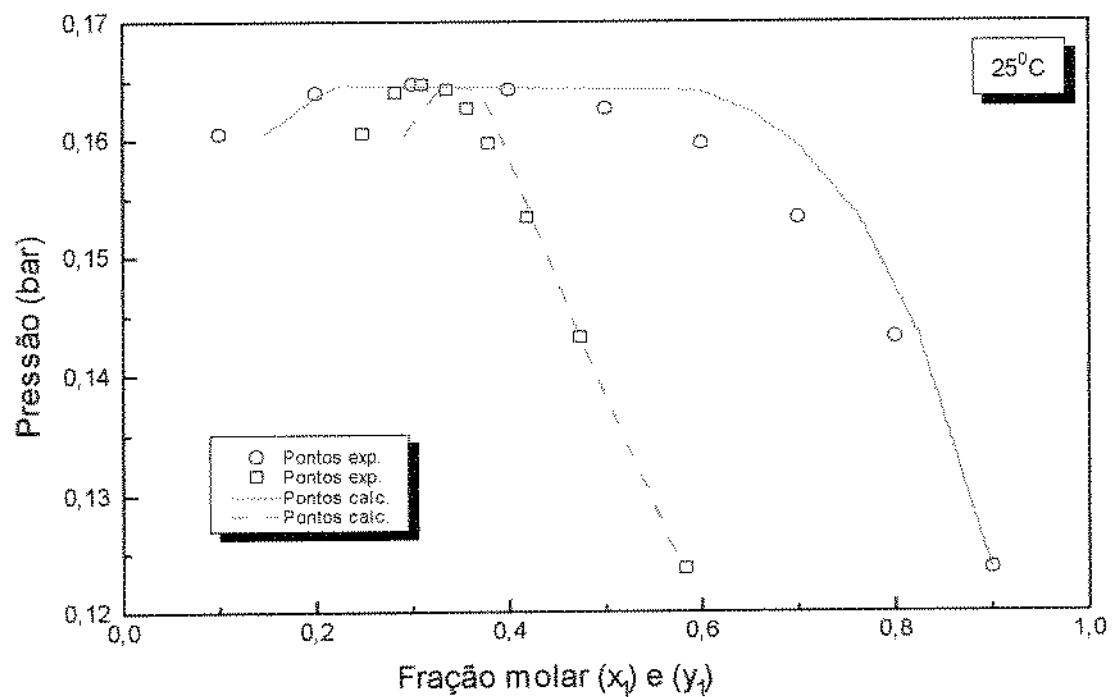


Figura 4.3a: Equilíbrios binários para o sistema Etanol(1)-Benzeno(2) - Diagramas Isotérmicos (25 e 35°C) da composição com a Pressão.

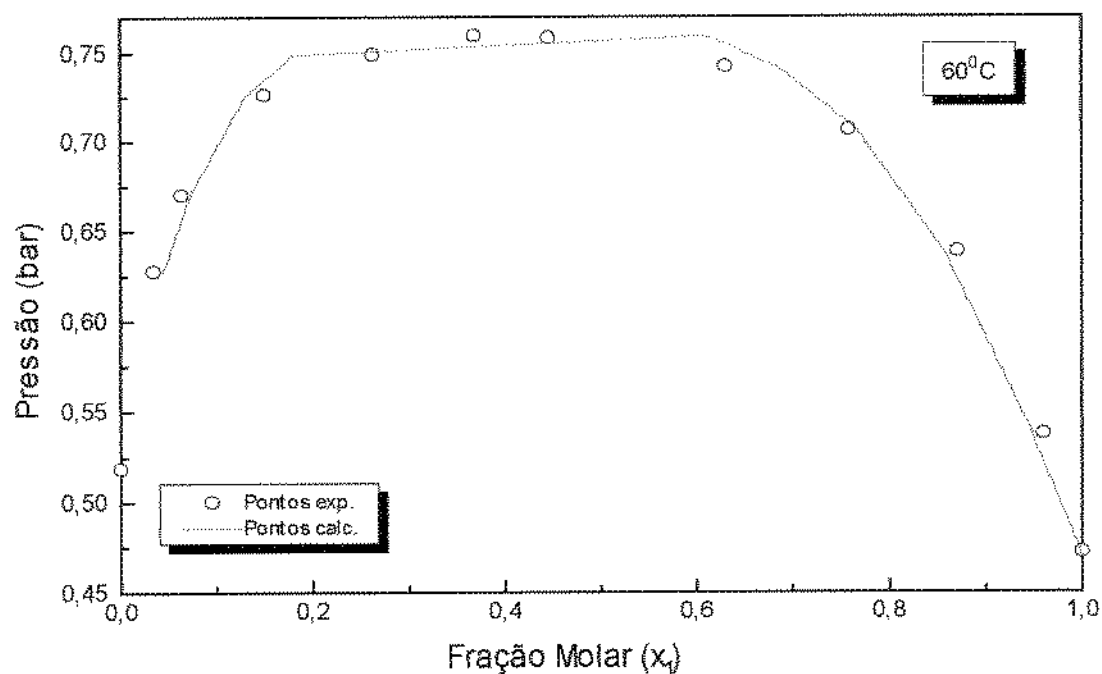
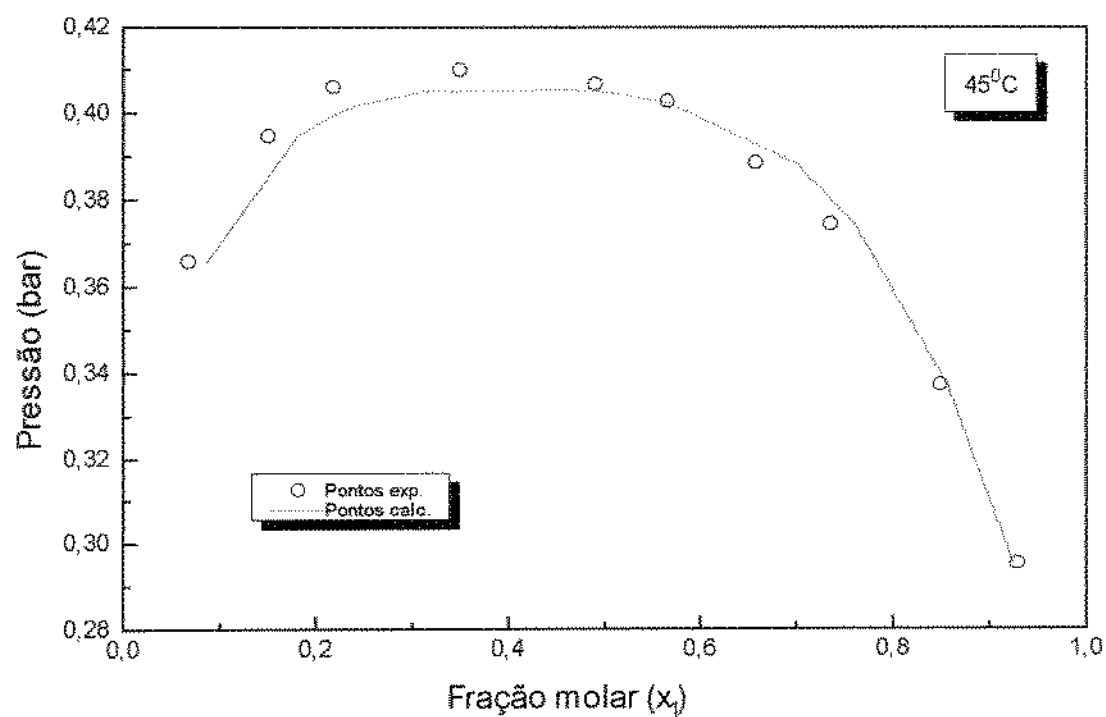


Figura 4.3b: Equilíbrios binários para o sistema Etanol(1)-Benzene(2) - Diagramas Isotérmicos (45 e 60°C) da composição com a Pressão.

Para o sistema Etanol(1)-Água(2), os valores calculados para a composição (x_1 , y_1) desviaram-se dos experimentais 4,3 e 2,0% em média, respectivamente, indicando um bom ajuste do modelo aos pontos experimentais. Os maiores desvios, como podem ser observados na Tabela 4.3, ocorreram próximos à região do ponto azeotrópico, o que é justificável, visto que, nesta região pequenas variações de temperatura (diferença ao redor de 0,1°C) acarretam grandes variações na composição de ambas as fases.

No sistema Benzeno(1)-Água(2), solução altamente não ideal, o modelo ajustou-se bem aos dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido com desvio médio das solubilidades ao redor de 2,0% no valor da fração molar. O cálculo da solubilidade da água no benzeno (fase orgânica) foi melhor que o da solubilidade do benzeno na água (fase aquosa), indicando com isso que o parâmetro Ka_{12} (Tabela 4.2a), que é o mais importante para a predição da fase orgânica, está melhor ajustado ao modelo que o parâmetro Ka_{21} .

Para o sistema Etanol(1)-Benzeno(2) os desvios entre os valores calculados e experimentais foram consideráveis, apresentando desvio médio de 13,4% e máximo de 64,0%. Neste sistema, os maiores desvios foram sistemáticos, situando-se próximos de $x_1=0$ (solução diluída em etanol) e do ponto azeotrópico. Nesta situação de solução diluída em etanol, a pressão do sistema se aproxima da pressão de vapor do benzeno, porém os desvios elevados ocorreram devido à discordância dos valores de pressão de vapor do benzeno que foram usados na correção do parâmetro α da EDE de PENG-ROBINSON com os valores de pressão de vapor do benzeno que seriam coerentes com os dados experimentais de GMEHLING et al. (1982), isto pode ser observado pelo valor de 0,5186bar referente a pressão de vapor à 60°C na Tabela 4.5 com o valor de 0,5218bar (Tabela BIII) que foi adotada para correção do parâmetro α . Para a região próxima ao ponto azeotrópico, valem as mesmas considerações feitas anteriormente para o sistema Etanol(1)-Água(2).

4.3.1.2. Dados de equilíbrio de fases dos binários do sistema Água-Sacarose-Glicose-Frutose.

Os dados binários de equilíbrio isotérmicos na forma de atividade de água (a_w) à baixas temperaturas e os dados binários isobáricos (pressão atmosférica) de temperatura de ebulição em

função da concentração dos açúcares foram previamente analisados quanto à qualidade, sendo usados apenas os sistemas que apresentaram dados mais coerentes. Para auxiliar a análise dos valores experimentais, usou-se também a Lei de Raoult (soluções ideais) desconsiderando-se os açúcares na fase vapor, pois à baixas concentrações de açúcares o comportamento da mistura deveria ser próximo ao descrito pela Lei de Raoult e este fato auxiliou a verificar se os pontos experimentais se comportavam conforme o esperado.

Nas Tabelas 4.6a e 4.6b e Figura 4.4, são comparados os valores experimentais dos dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema Água(1)-Sacarose(2) com os valores calculados pelo modelo, usando para o ajuste os dados isotérmicos na forma de (a_w), de CHEN (1989), e os dados de temperatura de ebulição em função da concentração da sacarose, de LESCHKE (1987), respectivamente, os quais resultaram em valores diferentes dos parâmetros de interação binária a 25°C e acima de 100°C, adotando para isto uma dependência dos parâmetros com a temperatura.

Com os parâmetros de interação binária obtidos em função da temperatura, comparou-se também valores calculados com os dados experimentais de ABDERAFFI & BOUNAHMIDI (1994) do equilíbrio líquido-vapor do sistema Sacarose(1)-Água(2) à pressão atmosférica. A comparação pode ser vista na Tabela 4.7 e Figura 4.5.

Tabela 4.6a: Dados experimentais isotérmicos e valores calculados pelo modelo do equilíbrio líquido-vapor do sistema Água (1)-Sacarose (2) a 25°C.

T (°C)	Ka_{12} e Ka_{21}	P (bar)	x_2 exp.	x_2 calc.	$\Delta x^{abs} **$	$\Delta x\% *$	x_2 ideal
25	$Ka_{12}=-0.4807$ $Ka_{21}=-0.4232$	0,0317	0	0	0	--	0
		0,0315	0,0053	0,0050	0,0003	5,66	0,0051
		0,0313	0,0098	0,0097	0,0001	1,52	0,0101
		0,0310	0,0183	0,0182	0,0001	0,76	0,0199
		0,0304	0,0335	0,0336	0,0001	0,33	0,0401
		0,0298	0,0470	0,0469	0,0001	0,30	0,0600
		0,0291	0,0595	0,0590	0,0005	0,89	0,0799
		0,0285	0,0710	0,0708	0,0001	0,21	0,1001
		0,0279	0,0819	0,0819	0,0000	0,02	0,1200
		0,0269	0,0973	0,0983	0,0010	1,00	0,1500
Desvio médio					0,0002	1,18	
Máximo desvio					0,0010	5,66	

(*) calculado conforme equação [4.6]

(**) calculado conforme equação [4.7]

Tabela 4.6b: Dados experimentais e valores calculados pelo modelo do equilíbrio líquido-vapor do sistema Água (1)-Sacarose (2) a 1,0132bar.

T (°C)	Ka_{12} e Ka_{21}	P (bar)	x_2 exp.	x_2 calc.	$\Delta x^{abs} **$	$\Delta x\% *$	x_2 ideal.
100,0			0	0	0	--	0
100,2	$Ka_{12}=-0,29256-56,09449/T$ $Ka_{21}=0,36283-234,35434/T$	1.0132	0,0058	0,0070	0,0012	20,48	0,0070
100,3			0,0130	0,0103	0,0027	20,71	0,0106
100,6			0,0221	0,0196	0,0025	11,15	0,0211
101,1			0,0339	0,0330	0,0009	2,65	0,0383
101,8			0,0500	0,0493	0,0007	1,40	0,0618
103,0			0,0732	0,0731	0,0001	0,10	0,1007
105,1			0,1094	0,1096	0,0002	0,21	0,1640
109,5			0,1739	0,1789	0,0050	2,87	0,2806
119,4			0,3214	0,3341	0,0127	3,94	0,4798
126,7			0,4519	0,4562	0,0043	0,95	0,5856
137,9			0,7206	0,6383	0,0823	11,42	0,7024
141,4			0,8390	0,6859	0,1531	18,25	0,7305
Desvio médio					0,0204	7,84	
Máximo desvio					0,0823	20,71	

(*) calculado conforme equação [4.6]

(**) calculado conforme equação [4.7]

Tabela 4.7: Dados experimentais e valores calculados pelo modelo, a pressão de 1,0132bar com $Ka_{12}=0,29256-56,09449/T$ e $Ka_{21}=0,36283-234,35434/T$ do equilíbrio líquido-vapor do sistema Água(1)-Sacarose(2).

T (°C)	x_2 exp.	x_2 calc.	$\Delta x^{abs} **$	$\Delta x\% *$	x_2 ideal.
100,0	0	0	0	--	0
100,1	0,0031	0,0035	0,0004	14,75	0,0035
100,3	0,0062	0,0103	0,0041	66,13	0,0106
100,4	0,0142	0,0135	0,0007	5,00	0,0141
101,2	0,0242	0,0356	0,0114	47,29	0,0417
101,8	0,0405	0,0493	0,0088	21,76	0,0618
103,0	0,0721	0,0732	0,0011	1,60	0,1007
104,0	0,0890	0,0911	0,0021	2,31	0,1316
108,2	0,1429	0,1590	0,0162	11,31	0,2482
110,0	0,1612	0,1867	0,0255	15,83	0,2928
115,0	0,1934	0,2640	0,0706	36,51	0,4007
118,0	0,2522	0,3116	0,0594	23,56	0,4561
Desvio médio			0,0167	22,37	
Máximo desvio			0,0706	66,13	

(*) calculado conforme equação [4.6]

(**) calculado conforme equação [4.7]

Observa-se nas Figuras 4.4 e 4.5, que há discordância entre os valores experimentais de LESCHKE (1987) e de ABDERAFFI & BOUNAHMIDI (1994), respectivamente. Adotou-se os dados de LESCHKE como corretos, exceto os dois últimos valores, por estarem teoricamente inconsistentes, pois situam-se à direita da curva de soluções ideais.

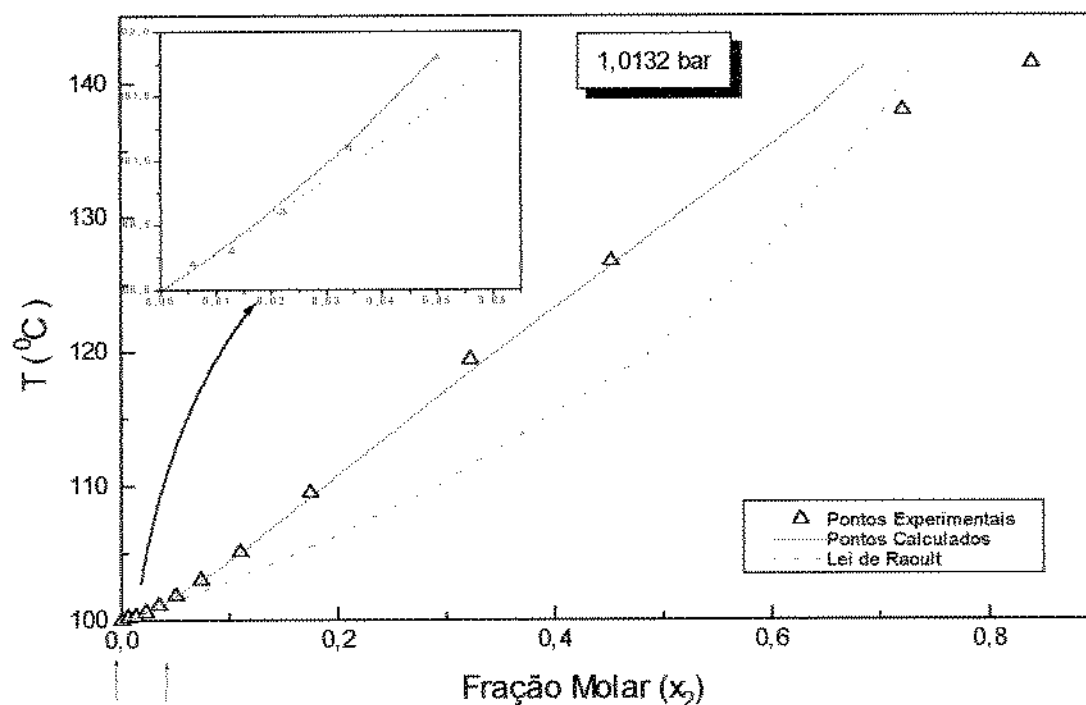
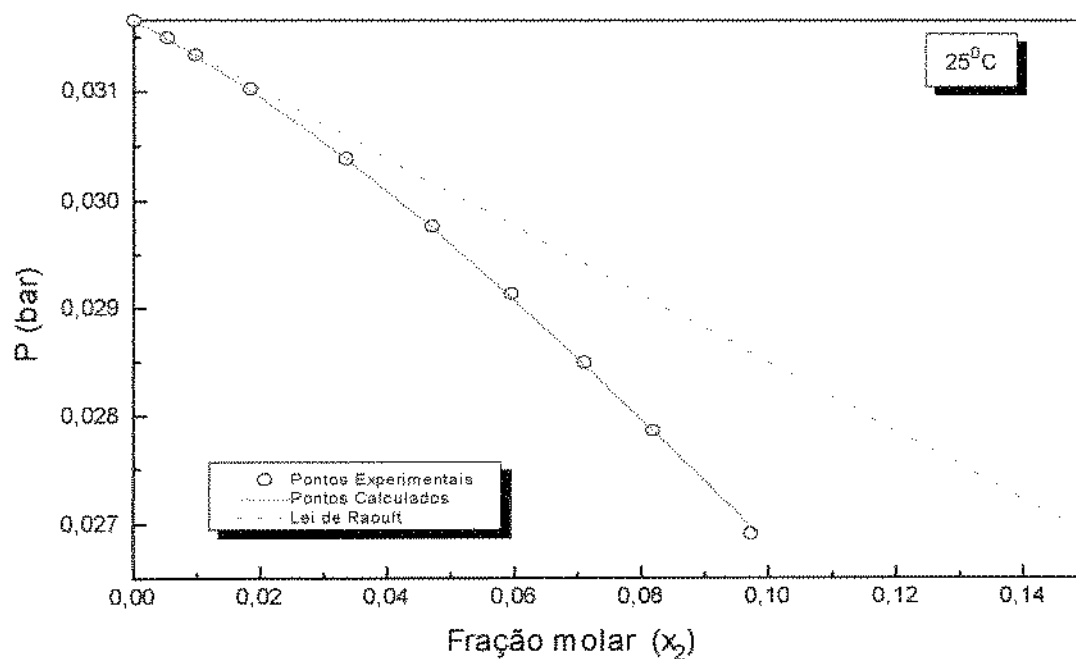


Figura 4.4: Dados de equilíbrio binário para o sistema Água(1)-Sacarose(2) - Diagrama da fração molar da Sacarose com a Pressão, para o sistema isotérmico, e com a Temperatura a Pressão constante.

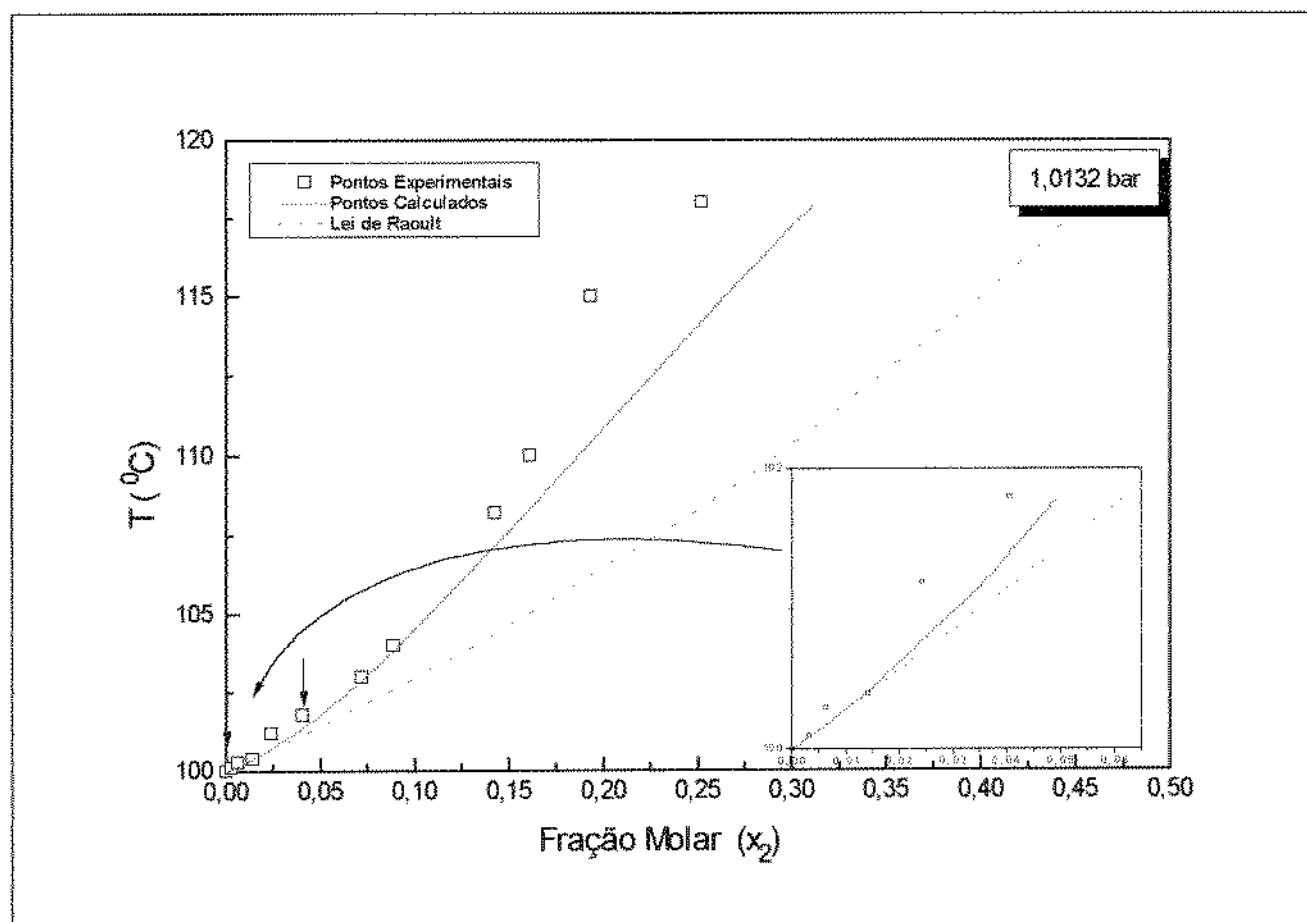


Figura 4.5: Dados de equilíbrio binário para o sistema Água(1)-Sacarose(2) - Diagrama da fração molar da Sacarose com Temperatura a Pressão atmosférica.

Para soluções bastante diluídas de açúcares ($x_2 < 0,03$), o equilíbrio de fases pode ser aproximadamente representado pela Lei de Raoult. Os detalhes, nas Figuras 4.4 e 4.5 mostram que alguns dados experimentais são incoerentes e portanto apresentam maiores desvios em relação aos valores calculados, sugerindo que os grandes desvios entre valores experimentais e calculados não indicam deficiência do modelo e sim erros experimentais de medida.

De forma análoga, comparou-se os valores do equilíbrio de fases dos sistemas Água(1)-Glicose(2). Neste sistema considerou-se para o ajuste dos parâmetros, os dados isotérmicos da pressão de vapor da solução em função da fração molar da Glicose(2) de TAYLOR & ROWLINSON (1955). Os dados experimentais e calculados podem ser observados na Tabela 4.8 e Figuras 4.6a e 4.6b.

Tabela 4.8: Dados experimentais e valores calculados pelo modelo com $Ka_{12} = -0,040$ e $Ka_{21} = -0,100$, do equilíbrio líquido-vapor do sistema Água(1)-Glicose(2)

T (°C)	P (bar)	x_2 exp.	x_2 calc.	$\Delta x^{abs} **$	$\Delta x\% *$	x_2 ideal.
25	0,0317	0	0	0	--	0
	0,0313	0,0118	0,0113	0,0005	4,24	0,0118
	0,0301	0,0508	0,0461	0,0047	9,25	0,0502
	0,0290	0,0761	0,0751	0,0010	1,31	0,0854
	0,0282	0,0934	0,0939	0,0005	0,54	0,1097
	0,0282	0,0950	0,0950	0,0000	0,00	0,1111
	0,0276	0,1091	0,1092	0,0001	0,09	0,1300
	0,0266	0,1304	0,1316	0,0012	0,92	0,1605
	0,0253	0,1598	0,1598	0,0000	0,00	0,2000
	0,0237	0,1950	0,1965	0,0015	0,77	0,2528
Desvio médio				0,00095	1,90	
Máximo desvio				0,0047	9,25	
35	0,0562	0	0	0	--	0
	0,0515	0,0761	0,0742	0,0019	2,50	0,0832
	0,0514	0,0761	0,0757	0,0004	0,53	0,0850
	0,0500	0,0951	0,0960	0,0009	0,95	0,1108
	0,0490	0,1093	0,1091	0,0002	0,18	0,1279
	0,0481	0,1212	0,1212	0,0000	0,00	0,1441
	0,0473	0,1305	0,1320	0,0015	1,15	0,1586
	0,0448	0,1601	0,1639	0,0038	2,37	0,2029
	0,0421	0,1954	0,1980	0,0026	1,33	0,2511
Desvio médio				0,00126	1,13	
Máximo desvio				0,0038	2,50	
45	0,0958	0	0	0	--	0
	0,0878	0,0763	0,0755	0,0008	1,05	0,0838
	0,0877	0,0763	0,0762	0,0001	0,13	0,0846
	0,0853	0,0953	0,0967	0,0014	1,47	0,1103
	0,0836	0,1095	0,1098	0,0003	0,27	0,1272
	0,0808	0,1308	0,1324	0,0016	1,22	0,1571
	0,0771	0,1603	0,1609	0,0006	0,37	0,1959
	0,0721	0,1959	0,1977	0,0018	0,92	0,2472
Desvio médio				0,0008	0,78	
Máximo desvio				0,0018	1,47	
55	0,1574	0	0	0	--	0
	0,1442	0,0763	0,0762	0,0001	0,13	0,0838
	0,1402	0,0955	0,0966	0,0011	1,15	0,1089
	0,1373	0,1096	0,1113	0,0017	1,55	0,1277
	0,1335	0,1310	0,1298	0,0012	0,92	0,1518
	0,1270	0,1606	0,1607	0,0001	0,06	0,1932
	0,1189	0,1962	0,1979	0,0017	0,87	0,2444
Desvio médio				0,00084	0,78	
Máximo desvio				0,0017	1,55	
65	0,2500	0	0	0	--	0
	0,2294	0,0763	0,0751	0,0012	1,57	0,0825
	0,2236	0,0953	0,0943	0,0010	1,05	0,1058
	0,2186	0,1098	0,1101	0,0003	0,27	0,1256
	0,2126	0,1313	0,1289	0,0024	1,83	0,1498
	0,2021	0,1611	0,1606	0,0005	0,31	0,1918
	0,1898	0,1969	0,1969	0,0000	0,00	0,2410
Desvio médio				0,00077	0,84	
Máximo desvio				0,0024	1,83	

(*) calculado conforme equação [4.6]

(**) calculado conforme equação [4.7]

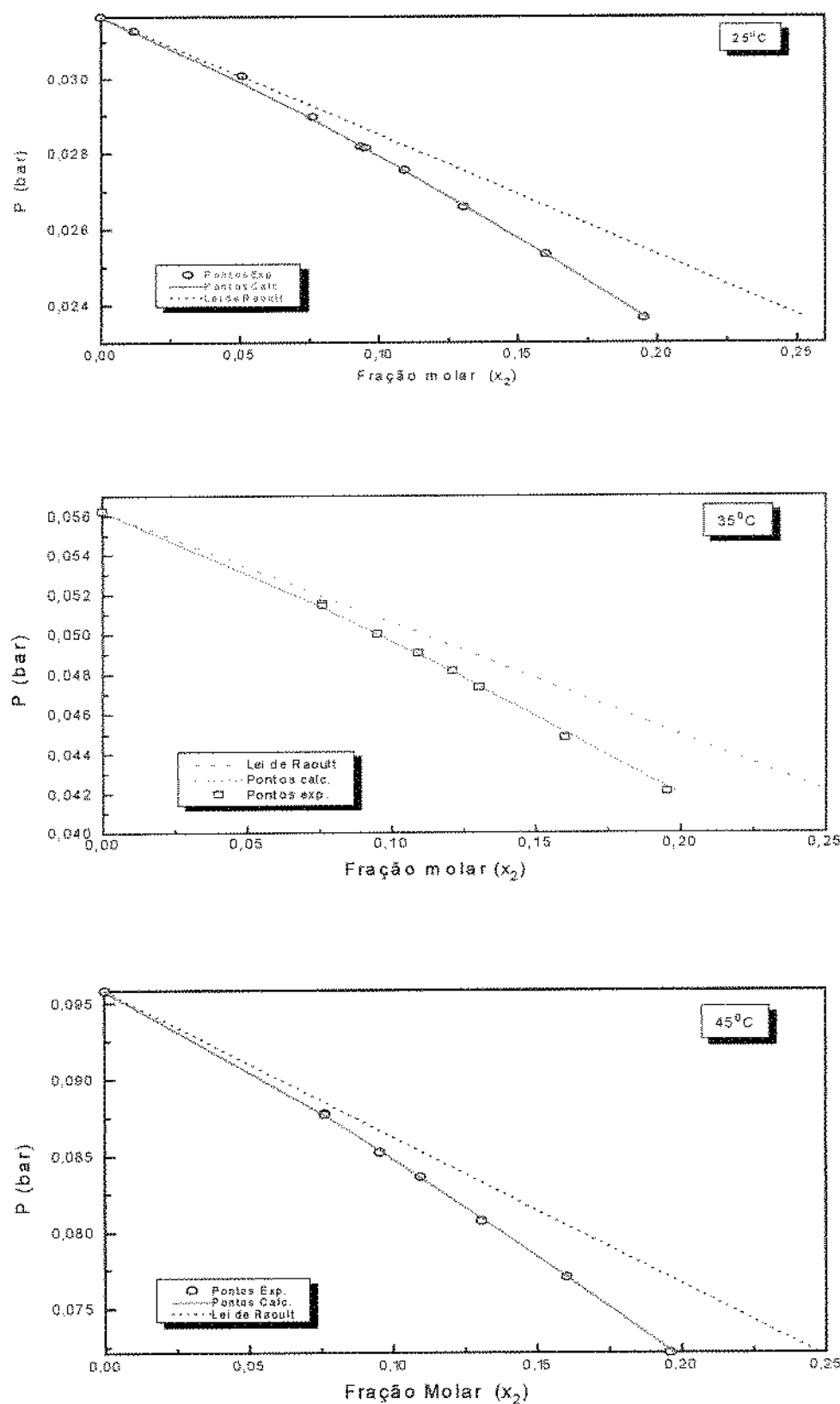


Figura 4.6a: Dados de equilíbrio binário para o sistema Água(1)-Glicose(2) - Diagrama da fração molar da Glicose com a Pressão (Sistemas isotérmicos a 25, 35 e 45°C).

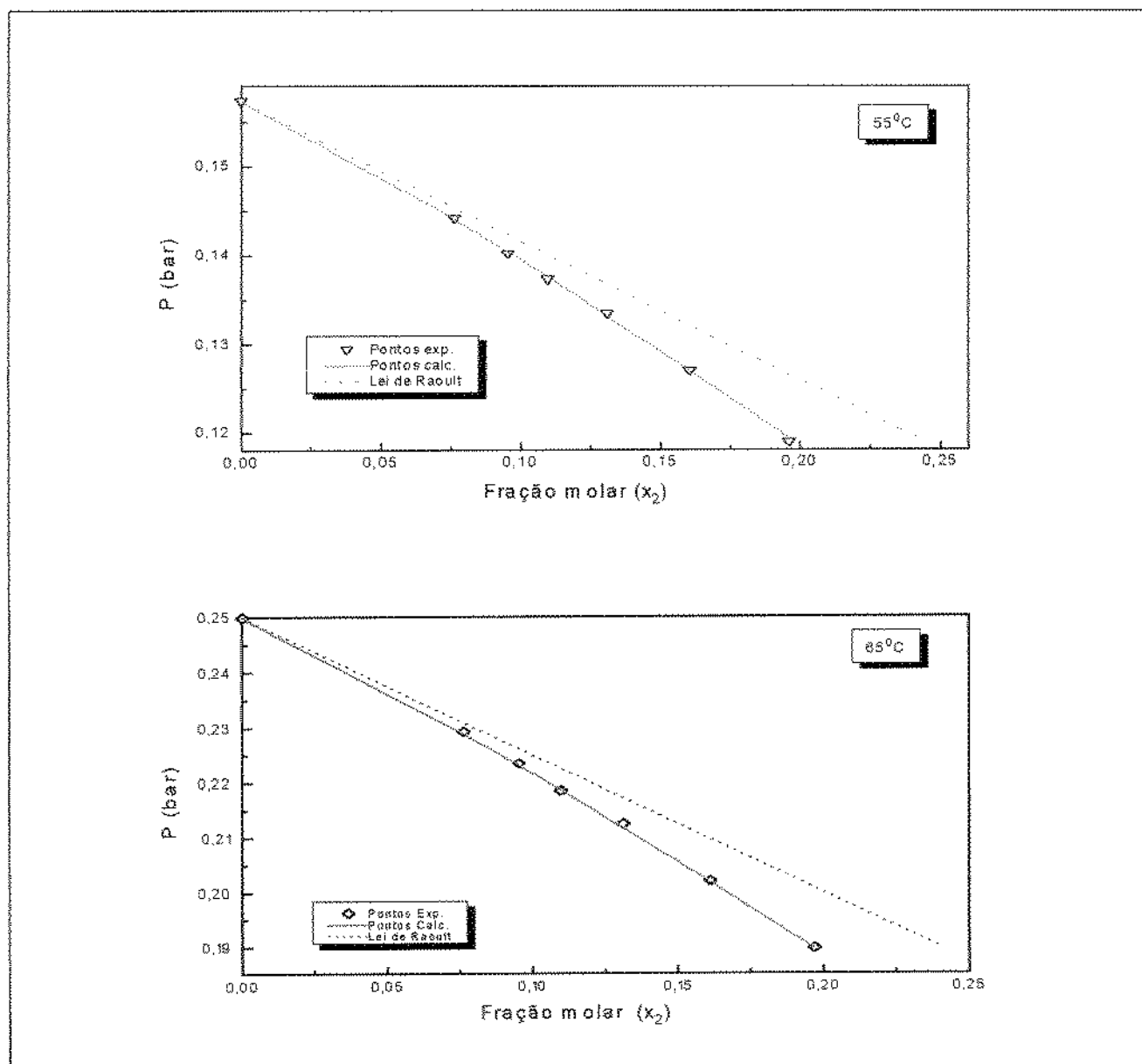


Figura 4.6b: Dados de equilíbrio binário para o sistema Água(1)-Glicose(2) - Diagrama da fração molar da Glicose com a Pressão (Sistemas isotérmicos a 55 e 65°C).

Para o sistema Água(1)-Glicose(2) o modelo ajustou-se bem aos dados experimentais com desvios médios ao redor de 1,0%. Os maiores desvios foram observados a 25°C e baixas concentrações. Tais valores, quando comparados à solução ideal indicam que os dados experimentais apresentam incoerência, e aquele valor que apresentou maior desvio (9,25%) está teoricamente inconsistente.

Como os parâmetros de interação binária mostraram-se independentes da temperatura na faixa de 25 a 65°C, estes foram usados no cálculo do equilíbrio de fases do sistema isobárico a

1,0132bar e comparados aos valores experimentais do sistema líquido-vapor Água(1)-Glicose(2) de ABDERAFFI & BOUNAHMIDI (1994), como mostra a Tabela 4.9 e Figura 4.7. Neste caso, os desvios foram elevados principalmente para baixas concentrações; no entanto, o detalhe da Figura 4.7, indica inconsistência e grande flutuações nos valores experimentais.

Tabela 4.9: Dados experimentais e valores calculados pelo modelo com $Ka_{12}=-0,040$ e $Ka_{21}=-0,100$, do equilíbrio líquido-vapor do sistema Água(1)-Glicose(2) a pressão de 1,0132 (bar).

T (°C)	x ₂ exp.	x ₂ calc..	$\Delta x^{abs} **$	$\Delta x\% *$	x ₂ ideal.
100,2	0,0047	0,0070	0,0023	48,94	0,0070
100,4	0,0058	0,0140	0,0082	141,38	0,0141
100,6	0,0116	0,0208	0,0092	79,31	0,0211
100,7	0,0135	0,0242	0,0107	79,26	0,0245
101,3	0,0259	0,0435	0,0176	67,95	0,0451
101,4	0,0323	0,0466	0,0143	44,27	0,0485
101,6	0,0480	0,0527	0,0047	9,79	0,0552
101,8	0,0650	0,0587	0,0063	9,69	0,0618
103,0	0,0756	0,0922	0,0166	21,96	0,1007
104,0	0,1109	0,1175	0,0066	5,95	0,1316
106,0	0,1509	0,1633	0,0124	8,22	0,1897
107,7	0,3058	0,1985	0,1073	35,09	0,2354
113,0	0,4118	0,2930	0,1188	28,85	0,3600
Desvio médio			0,02577	44,67	
Máximo desvio			0,1188	141,38	

(*) calculado conforme equação [4.6]

(**) calculado conforme equação [4.7]

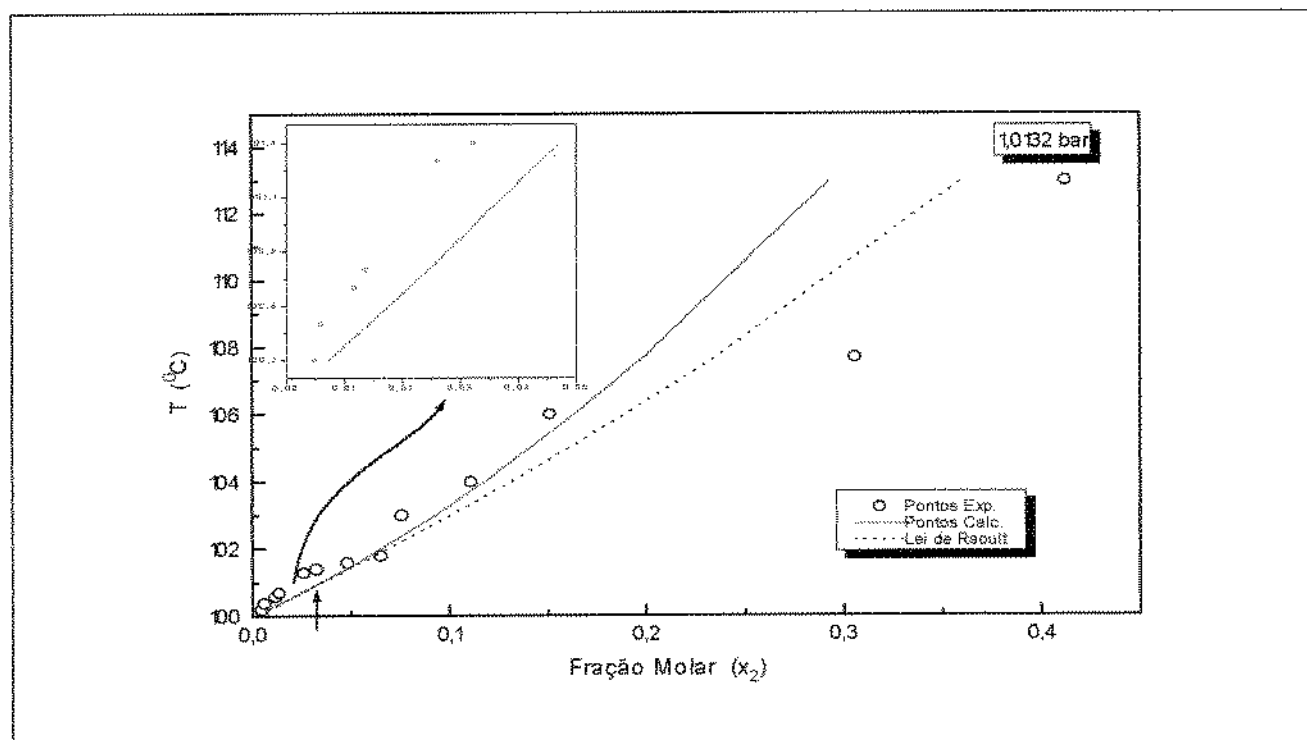


Figura 4.7: Dados de equilíbrio binário para o sistema Água(1)-Glicose(2) - Diagrama da fração molar da Glicose com a Temperatura.

A relação proposta por CHIRIFE et al. (1981), equação [4.8], foi usada para o cálculo da a_w à 25°C da solução de Água-Fructose em função da concentração e considerado como valores experimentais (dados sintéticos).

$$a_w = x_1 \exp(-Kx_2^2) \quad [4.8]$$

onde x_1 e x_2 são as frações molares dos componentes e K é uma constante, cujo valor para a frutose é de 2,15 ($\pm 0,08$).

Os dados isotérmicos de a_w foram escritos na forma P, T, x e usados para o ajuste dos parâmetros de interação binária.

A Tabela 4.10 e Figura 4.8 mostram os dados de equilíbrio de fases adotados como experimentais de CHIRIFE et al. (1981) e os valores calculados pelo modelo, à temperatura de 25°C.

Tabela 4.10: Dados experimentais e valores calculados pelo modelo com $Ka_{12}=-0,0390$ e $Ka_{21}=-0,0916$, do equilíbrio líquido-vapor do sistema Água(1)-Fructose(2) a Temperatura de 25°C.

P (bar)	x_2 exp.	x_2 calc.	$\Delta x^{abs} **$	$\Delta x\% *$	x_2 ideal.
0,0317	0	0	0	--	0
0,0303	0,0411	0,0413	0,0002	0,49	0,0446
0,0299	0,0511	0,0513	0,0002	0,39	0,0564
0,0294	0,0625	0,0628	0,0003	0,48	0,0703
0,0289	0,0756	0,0761	0,0005	0,66	0,0869
0,0283	0,0909	0,0916	0,0007	0,77	0,1069
0,0275	0,1089	0,1100	0,0011	1,01	0,1313
0,0265	0,1304	0,1323	0,0019	1,46	0,1617
Desvio médio			0,0006	0,75	
Máximo desvio			0,0019	1,46	

(*) calculado conforme equação [4.6]

(**) calculado conforme equação [4.7]

Com os parâmetros de interação binária obtidos pelo ajuste à temperatura de 25°C, foi calculado o equilíbrio líquido-vapor do sistema binário Água-Fructose, à temperaturas elevadas e comparados com os valores experimentais de ABDERAFFI & BOUNAHMIDI (1994), como mostra a Tabela 4.11 e Figura 4.9.

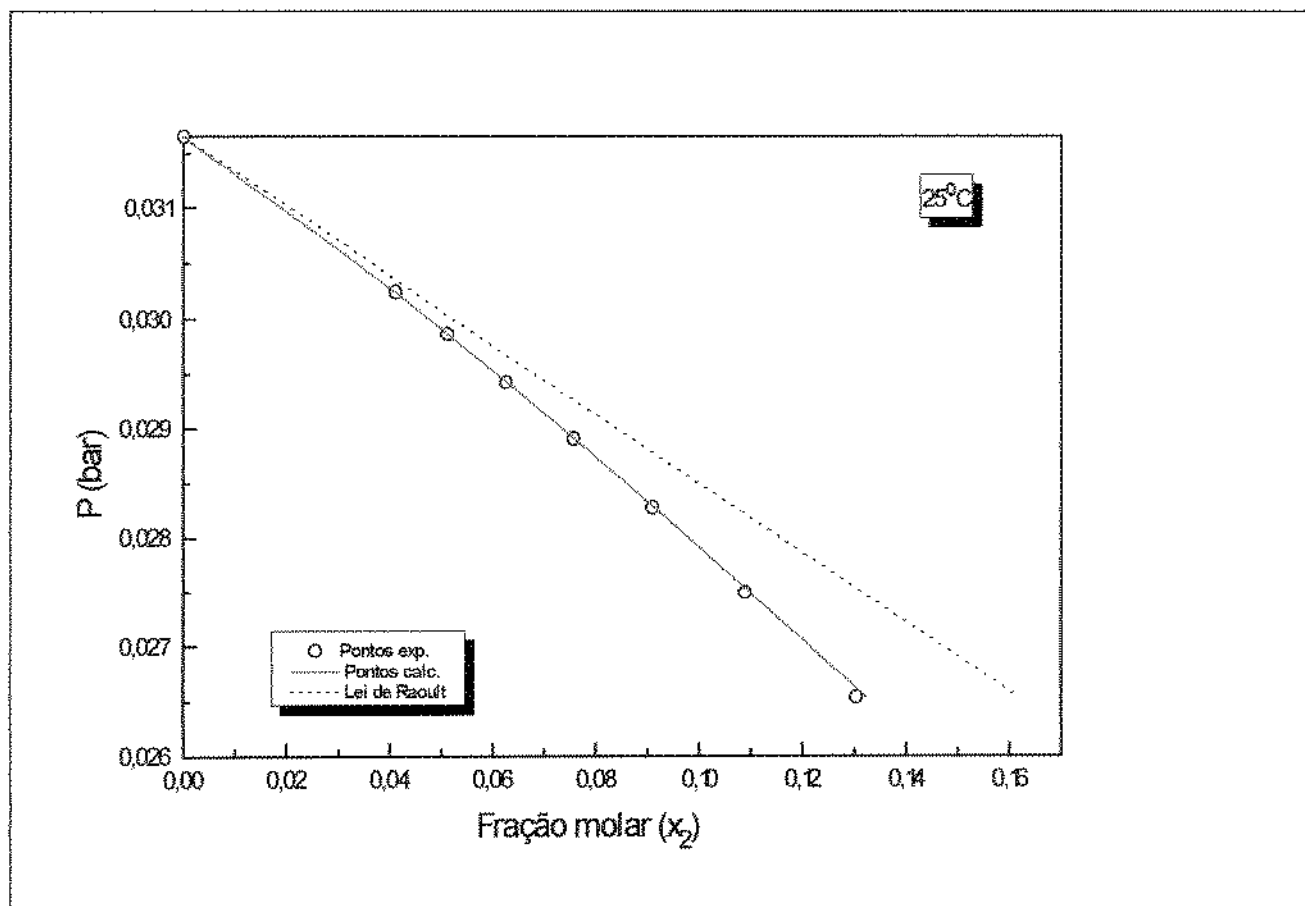


Figura 4.8: Dados de equilíbrio binário para o sistema Água(1)-Frutose(2) - Diagrama da fração molar da Frutose com a Pressão.

Tabela 4.11: Dados experimentais e valores calculados pelo modelo com $Ka_{12}=-0,0390$ e $Ka_{21}=-0,0916$, do equilíbrio líquido-vapor do sistema Água(1)-Frutose(2) a Pressão de 1,0132bar.

T (°C)	x_2 exp.	x_2 calc.	$\Delta x^{abs} **$	$\Delta x\% *$	x_2 ideal.
100,0	0	0	0	--	0
100,1	0,0047	0,0035	0,0012	25,5319	0,0035
100,3	0,0063	0,0105	0,0042	66,6667	0,0011
100,4	0,0104	0,0140	0,0036	34,6154	0,0141
100,6	0,0128	0,0207	0,0079	61,7187	0,0211
101,1	0,0251	0,0371	0,0120	47,8088	0,0383
101,2	0,0331	0,0402	0,0071	21,4502	0,0417
101,3	0,0490	0,0433	0,0057	11,6327	0,0451
102,5	0,0785	0,0783	0,0002	0,2548	0,0847
104,9	0,1235	0,1386	0,0151	12,2267	0,1582
108,4	0,1753	0,2128	0,0375	21,3919	0,2534
122,0	0,3130	0,4248	0,1118	35,7188	0,5208
130,0	0,4001	0,5165	0,1164	29,0927	0,6249
Desvio médio			0,02482	30,6758	
Máximo desvio			0,1164	66,6667	

(*) calculado conforme equação [4.6]

(**) calculado conforme equação [4.7]

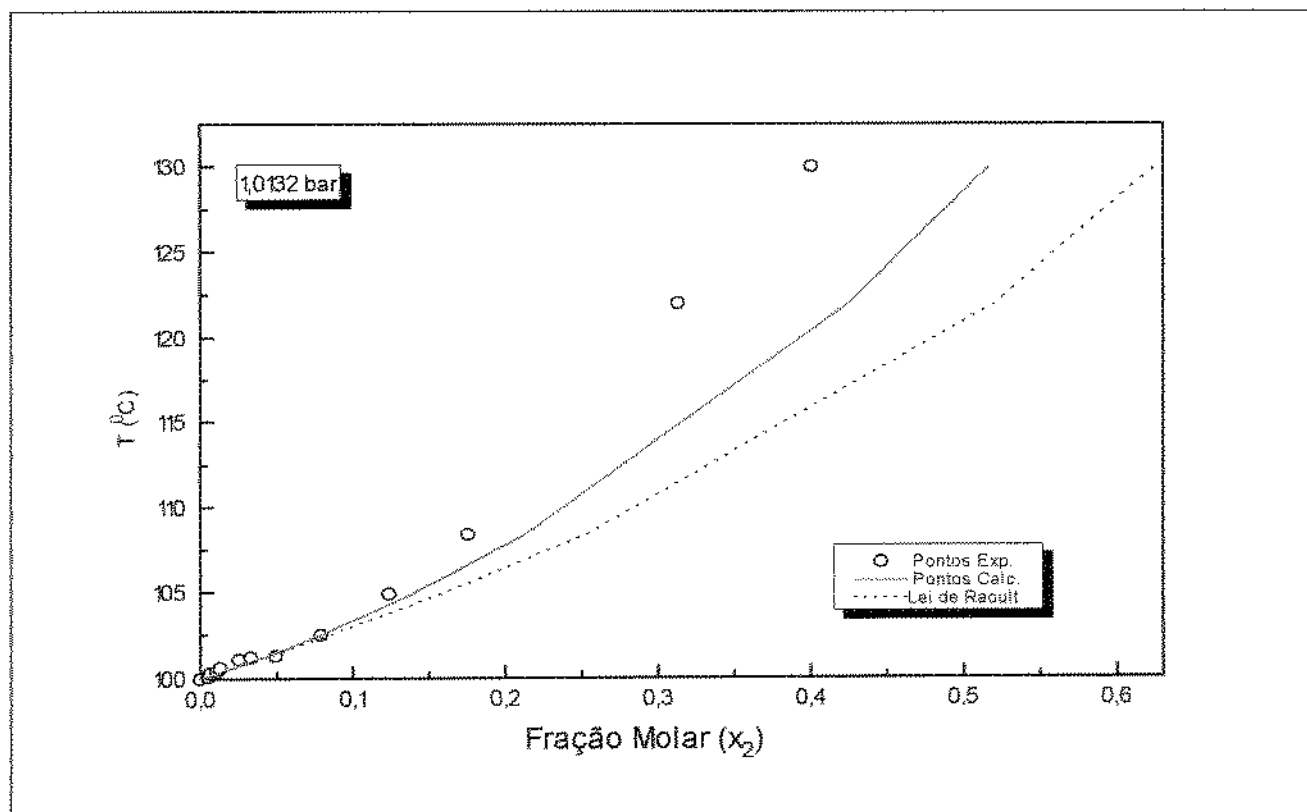


Figura 4.9: Dados de equilíbrio binário para o sistema Água(1)-Frutose(2) - Diagrama da fração molar da Frutose com a Temperatura, à pressão atmosférica.

4.3.1.3. Dados de equilíbrio de fases dos binários do sistema α -Pineno- β -Pineno-(S)-(-)-Limoneno.

Nas Tabelas 4.12 a 4.14 e Figuras 4.10 a 4.12, comparam-se os dados experimentais de RODRIGUES & BERNARDO-GIL (1995) com os valores calculados, pelo ajuste do modelo do equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários α -Pineno-(S)-(-)-Limoneno, β -Pineno-(S)-(-)-Limoneno e os dados experimentais de BERNARDO-GIL & BARREIROS (1994) com os valores calculados, pelo modelo do sistema líquido-vapor α -Pineno- β -Pineno. Nestes casos, os desvios médios situaram-se ao redor de 2,0 a 3,0%. Os maiores desvios devem-se, provavelmente, à qualidade de alguns valores experimentais e/ou pequena diferença na pressão de vapor nas respectivas temperaturas usadas na correção do parâmetro α e daquelas consideradas junto aos pontos experimentais.

Tabela 4.12: Dados experimentais e valores calculados pelo modelo com parâmetros: $Ka_{12}=-0,00728438$ e $Ka_{21}=-0,00288086$, do equilíbrio líquido-vapor do sistema α -Pino(1)-(S)-(-)-Limoneno(2).

T (°C)	P (bar)	x_1 exp.	x_1 calc.	$\Delta x^{abs} **$	$\Delta x\% *$	y_1 exp.	y_1 calc.	$\Delta y^{abs} **$	$\Delta y\% *$	
153,25	0,533	0	0	0	—	0	0	0	—	
152,45		0,030	0,0271	0,0029	9,67	0,054	0,0470	0,0070	12,96	
151,85		0,053	0,0491	0,0039	7,36	0,092	0,0837	0,0083	9,02	
150,85		0,093	0,0868	0,0062	6,67	0,159	0,1438	0,0152	9,56	
149,55		0,140	0,1376	0,0023	1,64	0,223	0,2199	0,0031	1,39	
148,75		0,180	0,1700	0,0100	5,56	0,285	0,2655	0,0195	6,84	
147,55		0,223	0,2199	0,0031	1,39	0,349	0,3322	0,0168	4,81	
146,45		0,269	0,2670	0,0019	0,71	0,400	0,3915	0,0085	2,13	
145,75		0,296	0,2977	0,0017	0,57	0,434	0,4283	0,0057	1,31	
144,65		0,343	0,3470	0,0040	1,17	0,492	0,4846	0,0074	1,50	
143,75		0,389	0,3881	0,0009	0,23	0,538	0,5294	0,0086	1,60	
142,25		0,456	0,4584	0,0024	0,53	0,605	0,6013	0,0037	0,61	
140,55		0,542	0,5403	0,0017	0,31	0,692	0,6785	0,0135	1,95	
139,25		0,605	0,6046	0,0004	0,07	0,737	0,7344	0,0026	0,35	
138,55		0,636	0,6397	0,0037	0,58	0,769	0,7634	0,0056	0,73	
137,65		0,690	0,6855	0,0045	0,65	0,804	0,7994	0,0046	0,57	
136,85		0,735	0,7267	0,0083	1,13	0,837	0,8304	0,0066	0,79	
135,55		0,798	0,7949	0,0031	0,39	0,883	0,8783	0,0047	0,53	
134,85		0,836	0,8322	0,0038	0,45	0,905	0,9030	0,0020	0,22	
134,15		0,884	0,8701	0,0139	1,57	0,934	0,9268	0,0072	0,77	
133,25		0,931	0,9195	0,0115	1,24	0,962	0,9562	0,0058	0,60	
132,85		0,960	0,9418	0,0182	1,90	0,979	0,9688	0,0102	1,04	
132,15		1,000	0,9813	0,0187	1,87	1,000	0,9903	0,0097	0,97	
Desvio médio				0,0055	2,07			0,00767	2,74	
Máximo desvio				0,0187	9,67			0,0195	12,96	
168,15	0,800	0	0,0015	0,0015	—	0	0,0025	0,0025	—	
165,85		0,112	0,0870	0,0250	22,32	0,182	0,1387	0,0433	23,79	
164,05		0,151	0,1581	0,0071	4,70	0,244	0,2408	0,0032	1,31	
162,95		0,199	0,2034	0,0044	2,21	0,297	0,3012	0,0042	1,41	
162,35		0,227	0,2286	0,0016	0,70	0,337	0,3335	0,0035	1,04	
161,15		0,271	0,2801	0,0091	3,36	0,406	0,3966	0,0094	2,32	
160,45		0,303	0,3108	0,0078	2,57	0,431	0,4326	0,0016	0,37	
159,15		0,365	0,3689	0,0039	1,07	0,506	0,4976	0,0084	1,66	
155,95		0,500	0,5177	0,0177	3,54	0,636	0,6475	0,0115	1,81	
154,15		0,594	0,6046	0,0106	1,78	0,722	0,7253	0,0033	0,46	
152,95		0,657	0,6638	0,0068	1,04	0,774	0,7745	0,0005	0,06	
152,15		0,697	0,7037	0,0067	0,96	0,801	0,8060	0,0050	0,62	
150,85		0,771	0,7696	0,0014	0,18	0,853	0,8551	0,0021	0,25	
149,45		0,841	0,8419	0,0009	0,11	0,902	0,9051	0,0031	0,34	
148,45		0,917	0,8946	0,0224	2,44	0,955	0,9388	0,0162	1,70	
147,65		0,950	0,9374	0,0126	1,33	0,969	0,9647	0,0043	0,44	
146,95		1,000	0,9753	0,0247	2,47	1,000	0,9864	0,0136	1,36	
Desvio médio				0,00966	3,17			0,0079	2,43	
Máximo desvio				0,0250	22,32			0,0433	23,79	

(*) calculado conforme equação [4.6]

(**) calculado conforme equação [4.7]

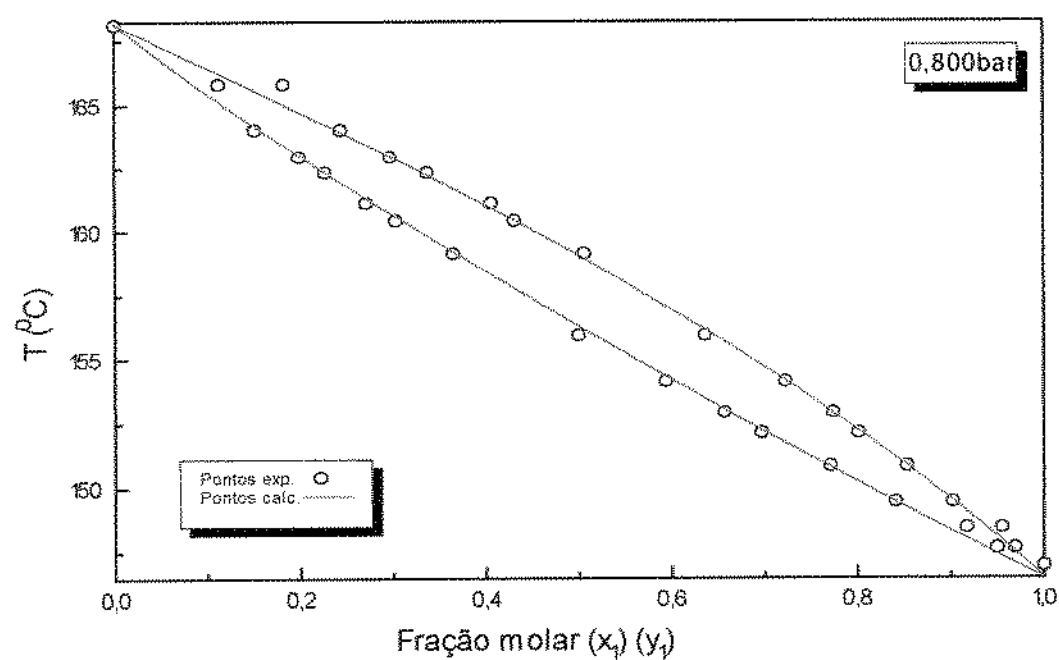
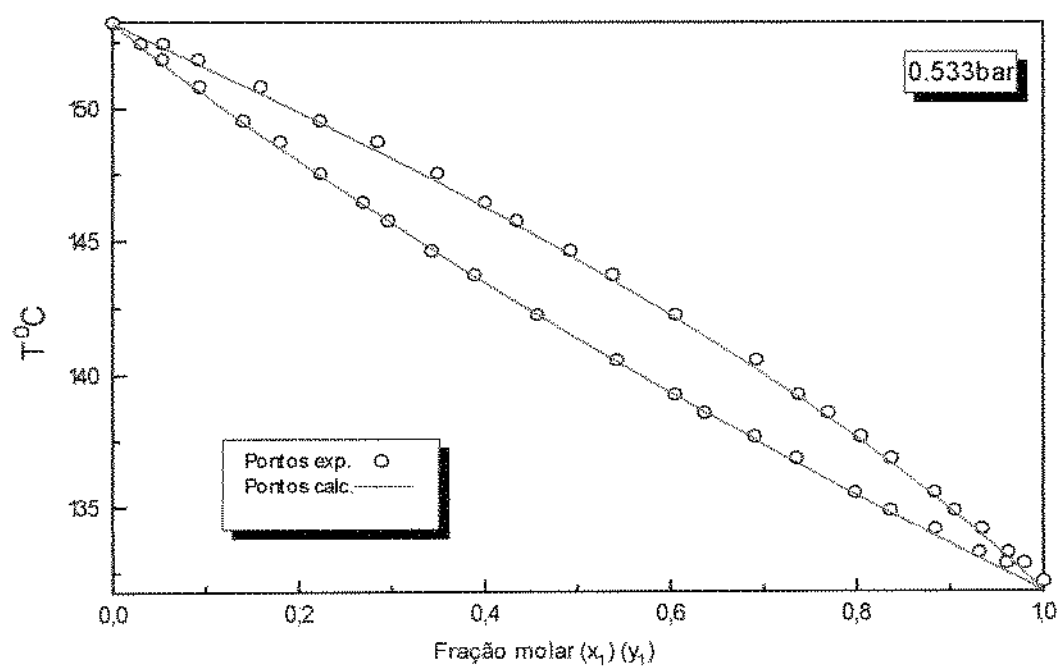


Figura 4.10: Dados de equilíbrio binário para o sistema α -Pineno(1)-(S)-(-)-Limoneno(2)
Diagrama da fração molar do α -Pineno com a Temperatura.

Tabela 4.13: Dados experimentais e valores calculados pelo modelo com $Ka_{12}=-0,00242783$ e $Ka_{21}=0,00114625$, do equilíbrio líquido-vapor do sistema β -Pineno(1)-(S)-(-)-Limoneno(2).

T (°C)	P (bar)	x_1 exp.	x_1 calc.	$\Delta x^{abs} **$	$\Delta x\% *$	y_1 exp.	y_1 calc.	$\Delta y^{abs} **$	$\Delta y\% *$
153,25		0	0	0	--	0	0	0	--
152,45	0,0153	0,056	0,0537	0,0023	4,11	0,076	0,0731	0,0029	3,82
151,85		0,099	0,0977	0,0013	1,31	0,140	0,1304	0,0096	6,86
151,35		0,138	0,1352	0,0028	2,03	0,187	0,1777	0,0093	4,97
150,75		0,184	0,1811	0,0029	1,58	0,238	0,2338	0,0042	1,76
150,05		0,239	0,2360	0,0030	1,26	0,301	0,2985	0,0025	0,83
149,65		0,263	0,2680	0,0050	1,90	0,332	0,3351	0,0031	0,93
149,25		0,296	0,3004	0,0044	1,49	0,370	0,3713	0,0013	0,35
148,85		0,332	0,3332	0,0012	0,36	0,411	0,4072	0,0038	0,92
148,35		0,372	0,3749	0,0029	0,78	0,457	0,4516	0,0054	1,18
147,85		0,413	0,4172	0,0042	1,02	0,504	0,4955	0,0085	1,69
147,65		0,427	0,4342	0,0072	1,69	0,511	0,5129	0,0019	0,37
147,25		0,468	0,4687	0,0007	0,15	0,548	0,5475	0,0005	0,09
147,15		0,469	0,4773	0,0083	1,77	0,559	0,5561	0,0029	0,52
146,45		0,541	0,5387	0,0023	0,43	0,625	0,6155	0,0095	1,52
145,95		0,579	0,5831	0,0041	0,71	0,657	0,6573	0,0003	0,05
145,45		0,625	0,6281	0,0031	0,50	0,697	0,6984	0,0014	0,20
145,35		0,632	0,6371	0,0051	0,81	0,701	0,7066	0,0056	0,80
144,55		0,701	0,7103	0,0093	1,33	0,762	0,7709	0,0089	1,17
144,25		0,733	0,7380	0,0050	0,68	0,796	0,7946	0,0014	0,18
142,75		0,88	0,8792	0,0008	0,09	0,903	0,9094	0,0064	0,71
142,25		0,928	0,9272	0,0008	0,09	0,945	0,9462	0,0012	0,13
141,95		0,961	0,9562	0,0048	0,50	0,974	0,9679	0,0061	0,63
141,55		1,000	0,9951	0,0049	0,49	1,000	0,9965	0,0035	0,35
Desvio médio				0,0036	1,09				1,31
Máximo desvio				0,0093	4,11				6,86
168,15		0	0,0029	0,0029	--	0	0,0039	0,0039	--
166,85	0,800	0,115	0,0992	0,0158	13,74	0,148	0,1287	0,0193	13,04
166,55		0,155	0,1222	0,0328	21,16	0,195	0,1571	0,0379	19,44
165,85		0,195	0,1767	0,0183	9,38	0,241	0,2229	0,0181	7,51
165,25		0,235	0,2245	0,0105	4,47	0,295	0,2787	0,0163	5,53
164,25		0,310	0,3063	0,0037	1,19	0,372	0,3703	0,0017	0,46
164,05		0,322	0,3229	0,0009	0,28	0,388	0,3884	0,0004	0,10
163,65		0,360	0,3565	0,0035	0,97	0,427	0,4244	0,0026	0,61
162,15		0,492	0,4858	0,0062	1,26	0,567	0,5566	0,0104	1,83
161,05		0,576	0,5835	0,0075	1,30	0,642	0,6505	0,0085	1,32
160,45		0,631	0,6378	0,0068	1,08	0,691	0,7006	0,0096	1,39
160,15		0,677	0,6652	0,0118	1,74	0,743	0,7254	0,0176	2,37
159,85		0,721	0,6927	0,0283	3,93	0,781	0,7499	0,0311	3,98
159,05		0,776	0,7668	0,0092	1,19	0,821	0,8141	0,0069	0,84
158,65		0,833	0,8043	0,0287	3,45	0,869	0,8456	0,0234	2,69
158,05		0,892	0,8609	0,0311	3,49	0,922	0,8920	0,0300	3,25
157,95		0,893	0,8704	0,0226	2,53	0,924	0,8996	0,0244	2,64
156,55		1,000	1,0000	0	0	1,000	1,0000	0	0
Desvio médio				0,0134	4,19			0,0145	3,94
Máximo desvio				0,0328	21,16			0,0379	19,44

(*) calculado conforme equação [4.6]

(**) calculado conforme equação [4.7]

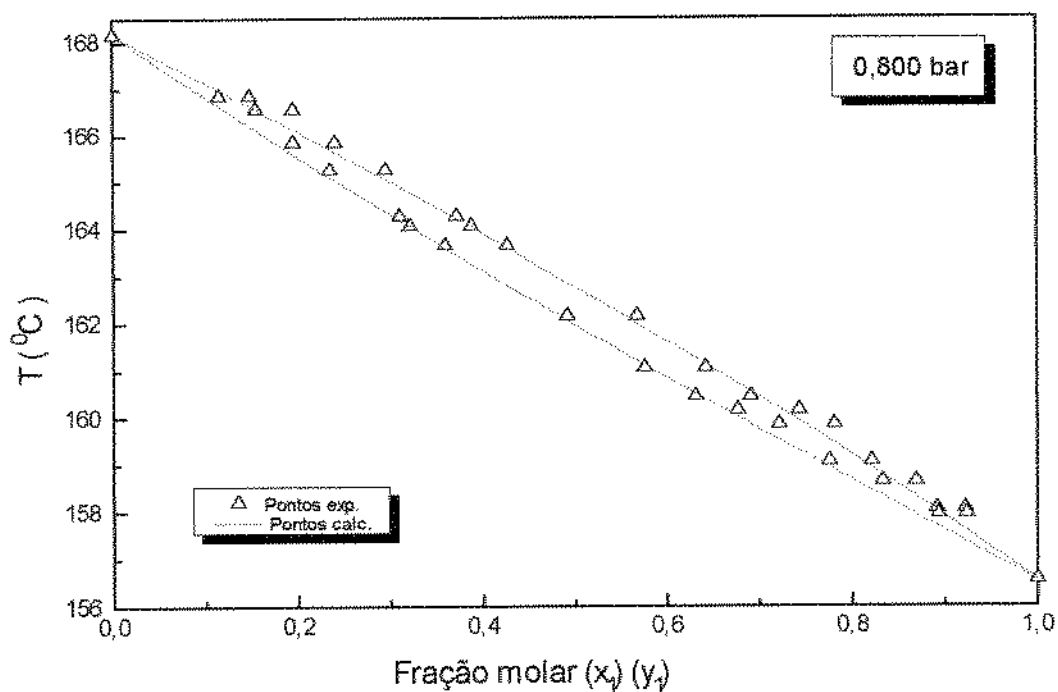
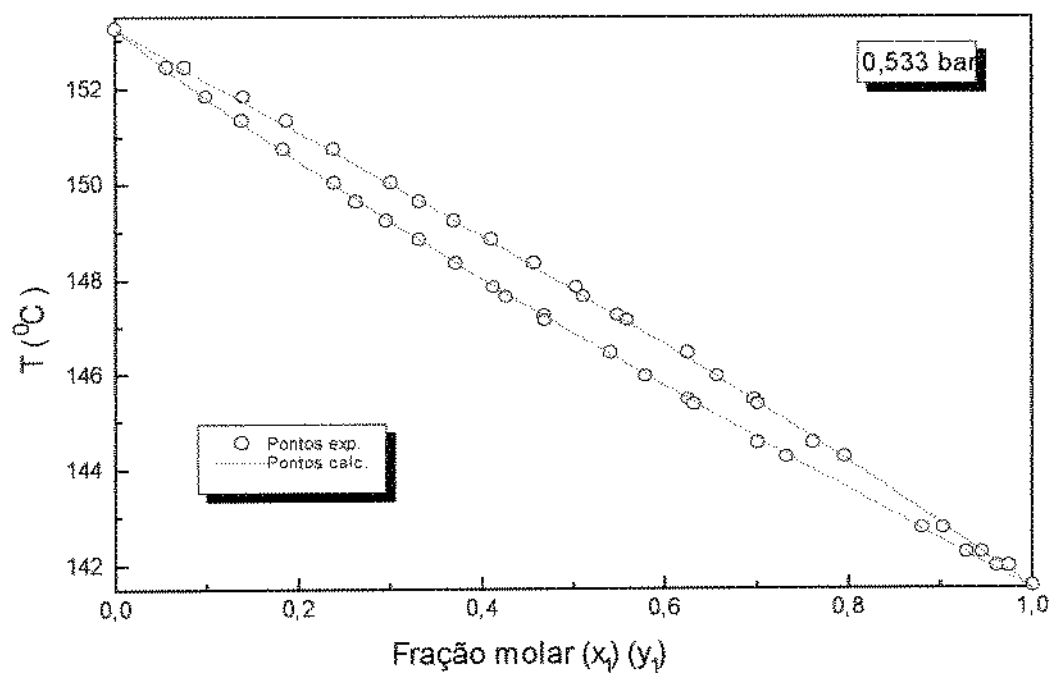


Figura 4.11: Dados de equilíbrio binário para o sistema β -Pineno(1)-(S)-(-)-Limoneno(2) - Diagrama da fração molar do β -Pineno com a Temperatura.

Tabela 4.14: Dados experimentais e valores calculados pelo modelo com $Ka_{12}=0,0041532$ e $Ka_{21}=0,00617975$, do equilíbrio líquido-vapor do sistema α -Pineno(1)- β -Pineno(2).

T (°C)	P (bar)	x ₁ exp.	x ₁ calc.	Δx ^{abs} **	Δx% *	y ₁ exp.	y ₁ calc.	Δy ^{abs} **	Δy% *	
141,35	0,0533	0	0,0102	0,0102	--	0	0,0142	0,0142	--	
140,75		0,050	0,0521	0,0021	4,20	0,069	0,0710	0,0020	2,90	
140,65		0,062	0,0593	0,0027	4,35	0,088	0,0804	0,0076	8,64	
140,35		0,085	0,0812	0,0038	4,47	0,117	0,1090	0,0080	6,84	
140,05		0,104	0,1038	0,0002	0,19	0,139	0,1376	0,0014	1,01	
139,55		0,142	0,1427	0,0007	0,49	0,195	0,1856	0,0094	4,82	
139,05		0,182	0,1833	0,0013	0,71	0,239	0,2339	0,0051	2,13	
138,45		0,240	0,2345	0,0055	2,29	0,305	0,2923	0,0127	4,16	
137,85		0,294	0,2884	0,0056	1,90	0,368	0,3515	0,0165	4,48	
137,05		0,370	0,3647	0,0053	1,43	0,445	0,4315	0,0135	3,03	
136,35		0,444	0,4359	0,0081	1,82	0,515	0,5029	0,0121	2,35	
135,95		0,485	0,4784	0,0066	1,36	0,558	0,5442	0,0138	2,47	
135,45		0,539	0,5336	0,0054	1,00	0,612	0,5966	0,0154	2,52	
134,55		0,647	0,6384	0,0086	1,33	0,710	0,6928	0,0172	2,42	
133,65		0,749	0,7505	0,0015	0,20	0,802	0,7917	0,0103	1,28	
133,25		0,812	0,8027	0,0093	1,15	0,849	0,8365	0,0125	1,47	
132,95	0,852	0,8427	0,0093	1,09	0,882	0,8704	0,0116	1,32		
132,45	0,908	0,9112	0,0032	0,35	0,926	0,9275	0,0015	0,16		
132,15	0,967	0,9532	0,0138	1,43	0,974	0,9621	0,0119	1,22		
132,05	1,000	0,9674	0,0326	3,26	1,000	0,9736	0,0264	2,64		
Desvio médio				0,0068	1,74			0,0112	2,94	
Máximo desvio				0,0138	4,47			0,0264	8,64	
156,65	0,800	0	0	0	--	0	0	0	--	
155,65		0,060	0,0644	0,0044	7,33	0,082	0,0858	0,0038	4,43	
155,35		0,082	0,0858	0,0038	4,63	0,113	0,1131	0,0001	0,09	
154,85		0,120	0,1227	0,0027	2,25	0,160	0,1587	0,0013	0,82	
154,45		0,151	0,1532	0,0022	1,46	0,195	0,1955	0,0001	0,05	
153,95		0,175	0,1929	0,0179	10,23	0,228	0,2418	0,0138	5,71	
153,65		0,205	0,2174	0,0124	6,05	0,264	0,2698	0,0058	2,15	
153,25		0,247	0,2511	0,0041	1,66	0,315	0,3073	0,0077	2,51	
152,65		0,300	0,3037	0,0037	1,23	0,367	0,3642	0,0026	0,71	
151,95		0,360	0,3682	0,0082	2,28	0,438	0,4314	0,0066	1,53	
151,25		0,424	0,4365	0,0125	2,95	0,503	0,4999	0,0031	0,62	
150,55		0,496	0,5084	0,0124	2,50	0,577	0,5695	0,0075	1,32	
149,65		0,588	0,6066	0,0186	3,16	0,650	0,6611	0,0111	1,68	
148,95		0,669	0,6873	0,0183	2,74	0,728	0,7340	0,0060	0,82	
148,45		0,730	0,7474	0,0179	2,45	0,782	0,7870	0,0052	0,66	
148,05		0,781	0,7969	0,0159	2,04	0,825	0,8299	0,0047	0,57	
147,45		0,870	0,8734	0,0034	0,39	0,896	0,8951	0,0009	0,10	
147,25		0,910	0,8995	0,0105	1,15	0,929	0,9170	0,0120	1,31	
146,55		1,000	0,9932	0,0068	0,68	1,000	0,9945	0,0055	0,55	
Desvio médio				0,0092	3,07			0,0051	1,42	
Máximo desvio				0,0186	10,23			0,0138	5,71	

(*) calculado conforme equação [4.6]

(**) calculado conforme equação [4.7]

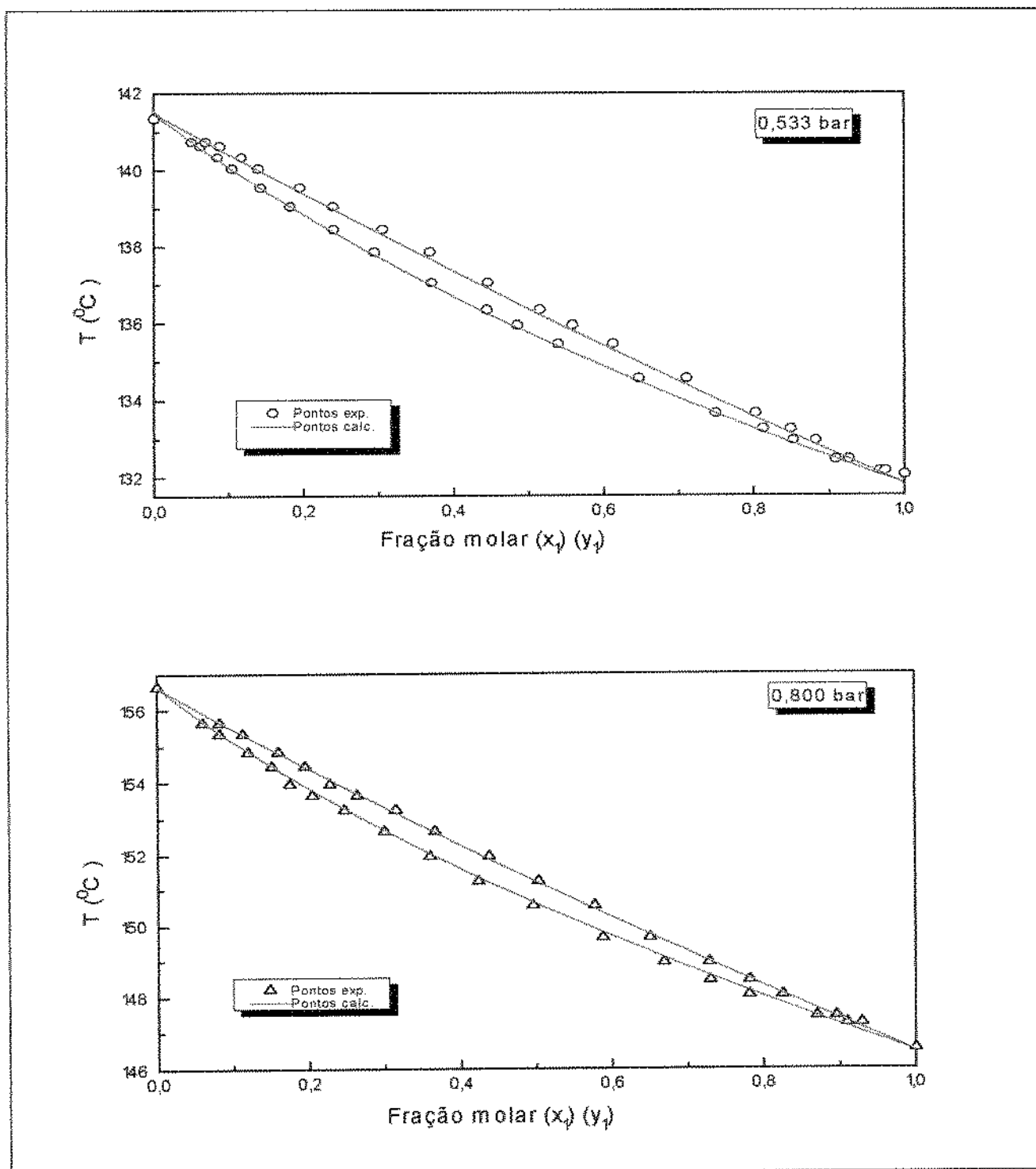


Figura 4.12: Dados de equilíbrio binário para o sistema α -Pineno(1)- β -Pineno(2) - Diagrama da fração molar do α -Pineno com a Temperatura.

De modo geral, o modelo termodinâmico que usa a EDE de PENG-ROBINSON com correção empírica do parâmetro α e com a regra de mistura dependente da composição de STRYJEK & VERA, mostrou ser uma excelente ferramenta para o cálculo do equilíbrio binário dos sistemas escolhidos. Algumas discordâncias entre os valores calculados e experimentais puderam ser

identificadas como: 1) alguma discordância entre os valores de pressão de vapor que foram usados para correção empírica do parâmetro α com aqueles que seriam coerentes junto aos valores experimentais; 2) na região próxima ao ponto azeotrópico observa-se grande variação da composição do equilíbrio com pequenas variações de temperatura, tornando os cálculos muito sensíveis para com esta; 3) grandes desvios foram observados em relação aos dados experimentais para soluções aquosas de açúcares de ABDERAFFI & BOUNAHMIDI (1994), neste caso os valores experimentais mostraram grandes flutuações e na grande maioria dos casos, para baixas concentrações de açúcares, estes valores estão teoricamente inconsistentes, pois desviam muito dos valores preditos pela Lei de Raoult.

A importância da correção empírica do parâmetro α para a pressão de vapor foi ilustrada com os dados de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas etanol-água de GMEHLING et al.(1982) e água-sacarose de ABDERAFFI & BOUNAHMIDI (1994) nas Figuras 4.13 e 4.14 respectivamente. As figuras mostram claramente que a equação original de PENG-ROBINSON prediz um ponto de ebulição normal para a água de aproximadamente 102°C ao invés de 100°C, com isto é impossível o ajuste dos parâmetros de interação para soluções com fração da água tendendo a unidade ($x_1 \rightarrow 1$).

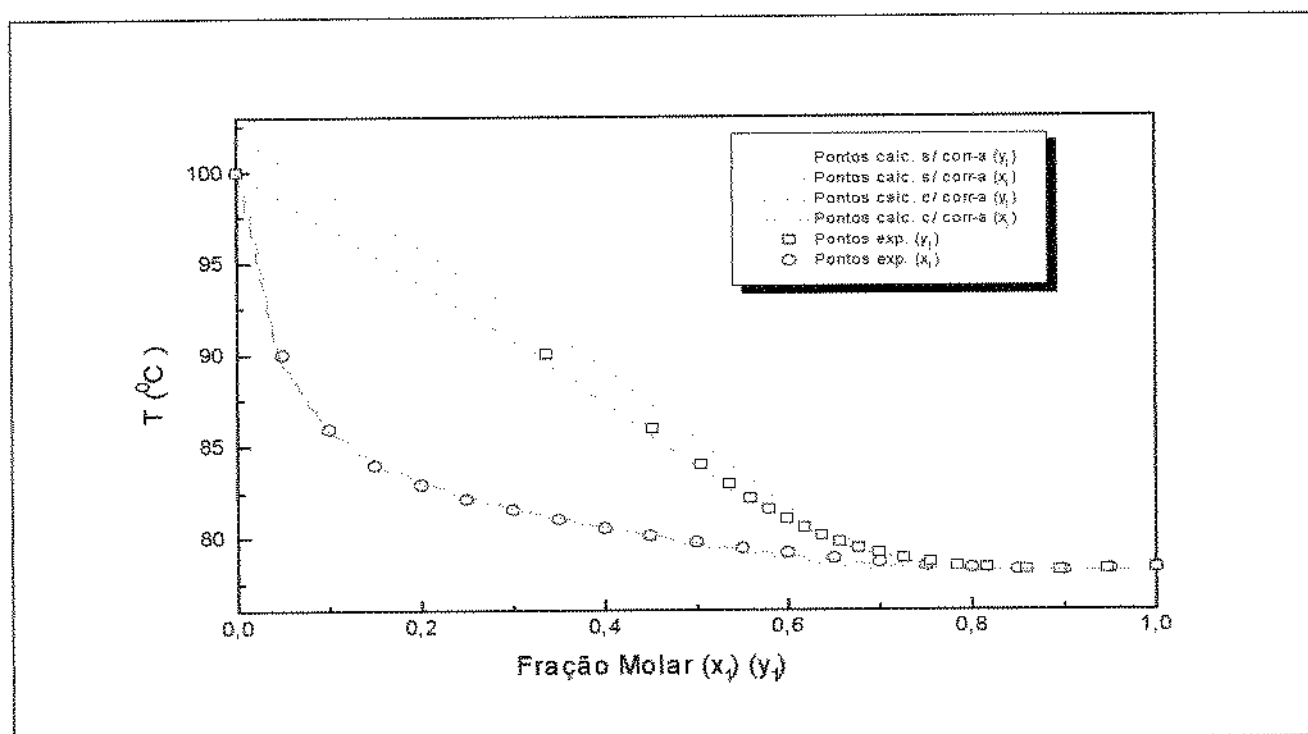


Figura 4.13: Equilíbrio binário para o sistema Etanol (1)-Água (2) a 1,0132 bar - Diagramas da composição na fase líquida (x_1) e na fase vapor (y_1) com a Temperatura. Comparação entre os pontos calculados sem e com correção do parâmetro α .

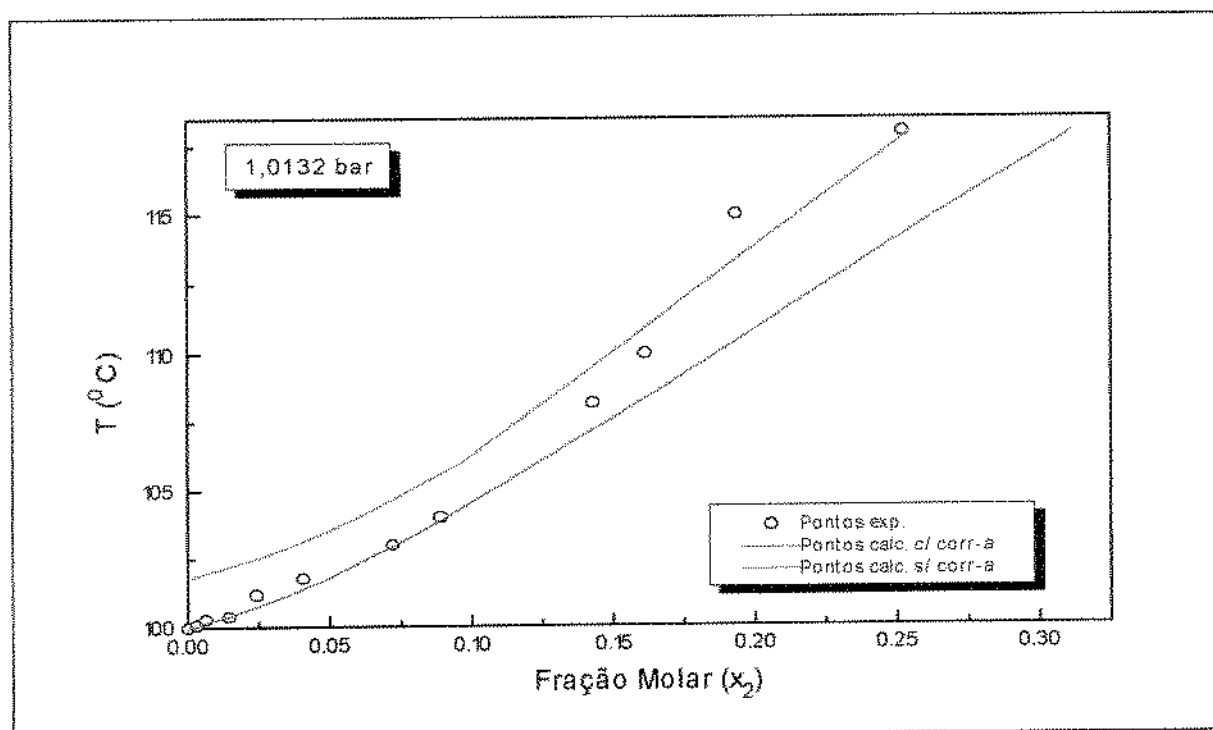


Figura 4.14: Equilíbrio binário para o sistema Água(1)-Sacarose(2) a 1,0132bar - Diagramas da composição na fase líquida (x_2) com a Temperatura. Comparação entre os pontos calculados sem e com correção do parâmetro α .

4.4. PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES PARA SISTEMAS TERNÁRIOS E QUATERNÁRIOS

Com os parâmetros de interação obtidos a partir dos sistemas binários, foram calculadas as composições de equilíbrio para sistemas ternários e quaternários através do programa AJU2.PAS. Os pontos calculados e os experimentais foram comparados e a partir de então, discutidos quanto a viabilidade da aplicação da EDE de PENG-ROBISON em conjunto com a regra de mistura de STRYJEK-VERA, na predição do equilíbrio de fases destes sistemas de interesse na área de alimentos.

4.4.1. Sistema ternário benzeno-etanol-água

Os dados experimentais para o sistema ternário líquido-líquido-vapor, benzeno(1)-etanol(2)-água(3) de GMEHLING et al. (1981) foram comparados com os valores calculados pelo modelo na Tabela 4.15 e Figura 4.15.

Dentro da faixa de concentração dos pontos experimentais, o modelo pôde prever relativamente bem a fase aquosa e a fase vapor, no entanto, o cálculo da composição na fase orgânica foi ruim, com desvios médios de 41,0 e 78,0% nas frações molares de etanol e de água. Nesta fase, o modelo prediz somente que a fase é rica em benzeno não conseguindo prever o equilíbrio com concentrações de benzeno menores que 0,85 em fração molar. Na fase aquosa, a concentração de água experimental não foi inferior a 0,85 em fração molar e na fase vapor (próximo ao gás ideal), o cálculo da fugacidade fica independente dos parâmetros de interação, ficando a composição dependente apenas da composição predita na fase líquida (fase aquosa).

Na tabela 4.16 comparam-se os desvios aos valores experimentais da composição na fase vapor do sistema benzeno(1)-etanol(2)-água(3), calculados pelo uso dos modelos NRTL e UNIQUAC fixando-se a temperatura e a composição na fase líquida e obtendo-se a pressão do sistema e a composição na fase vapor. Comparam-se também estes valores com os calculados com modelo proposto neste trabalho, no qual fixou-se a temperatura e pressão e obteve-se a composição nas fases líquidas e vapor. Decorrente disso a comparação entre os valores da composição na fase vapor não pôde ser feita, o que dificulta conclusões a respeito da eficiência dos modelos.

Tabela 4.15: Dados experimentais e valores calculados pelo modelo com $Ka_{12}=0,4062-88,98815/T$, $Ka_{13}=0,37172-28,00/T$, $Ka_{21}=0,0530$, $Ka_{23}=0,01115-24,14883/T$, $Ka_{31}=0,24337-110,49754/T$, $Ka_{32}=-0,00387-34,80924/T$, do equilíbrio líquido-vapor do sistema Benzeno(1)-Etanol(2)-Água(3) a 55°C .

P (bar)		Fase Orgânica						
	x_2 exp.	x_3 exp.	x_2 calc.	x_3 calc.	$\Delta x_2^{\text{abs}} **$	$\Delta x_2\% *$	$\Delta x_3^{\text{abs}} **$	$\Delta x_3\% *$
0,6026	0,023	0,005	0,0336	0,0101	0,0106	46,09	0,0051	102,00
0,6732	0,092	0,029	0,0763	0,0129	0,0157	17,07	0,0161	55,52
0,6879	0,164	0,047	0,1012	0,0148	0,0628	38,29	0,0322	68,51
0,6972	0,222	0,074	0,1150	0,0159	0,1070	48,20	0,0581	78,51
0,6946	0,278	0,136	0,1254	0,0167	0,1526	54,89	0,1193	87,72
Desvio médio					0,0697	40,91	0,0462	78,45
Máximo desvio					0,1526	54,89	0,1193	102,00
P (bar)		Fase Aquosa						
	x_2 exp.	x_3 exp.	x_2 calc.	x_3 calc.	$\Delta x_2^{\text{abs}} **$	$\Delta x_2\% *$	$\Delta x_3^{\text{abs}} **$	$\Delta x_3\% *$
0,6026	0,044	0,959	0,0438	0,9551	0,0002	0,45	0,0039	0,41
0,6732	0,124	0,873	0,1238	0,8719	0,0002	0,16	0,0011	0,13
0,6879	0,195	0,795	0,1949	0,7947	0,0001	0,05	0,0003	0,04
0,6972	0,250	0,728	0,2508	0,7304	0,0008	0,32	0,0024	0,33
0,6946	0,300	0,653	0,3053	0,6645	0,0053	1,77	0,0115	1,76
Desvio médio					0,0013	0,55	0,0038	0,53
Máximo desvio					0,0053	1,77	0,0115	1,7611
P (bar)		Fase Vapor						
	y_2 exp.	y_3 exp.	y_2 calc.	y_3 calc.	$\Delta y_2^{\text{abs}} **$	$\Delta y_2\% *$	$\Delta y_3^{\text{abs}} **$	$\Delta y_3\% *$
0,6026	0,103	0,192	0,1123	0,2520	0,0093	9,00	0,0601	31,27
0,6732	0,208	0,167	0,1872	0,2147	0,0208	10,02	0,0477	28,59
0,6879	0,216	0,175	0,2176	0,2037	0,0016	0,76	0,0287	16,37
0,6972	0,230	0,180	0,2298	0,1971	0,0002	0,09	0,0171	9,48
0,6946	0,235	0,187	0,2414	0,1944	0,0064	2,71	0,0074	3,97
Desvio médio					0,0077	4,52	0,0322	17,94
Máximo desvio					0,0208	10,02	0,0601	31,27

(*) calculado conforme equação [4.6]

(**) calculado conforme equação [4.7]

Tabela 4.16: Desvios médio e máximo absolutos para a fase vapor do sistema Benzeno(1)-Etanol(2)-Água(3) a 55°C .

Modelo	Desvio Médio **		Desvio máximo **		Referências
	Δy_2^{abs}	Δy_3^{abs}	Δy_2^{abs}	Δy_3^{abs}	
NRTL	0,03224	0,02446	0,0480	0,056	GMEHLING et al., 1981
UNIQUAC	0,01594	0,0409	0,0275	0,1141	GMEHLING et al., 1981
Modelo Proposto	0,0077	0,0322	0,0601	0,0601	Neste Trabalho

(**) calculado conforme equação [4.7]

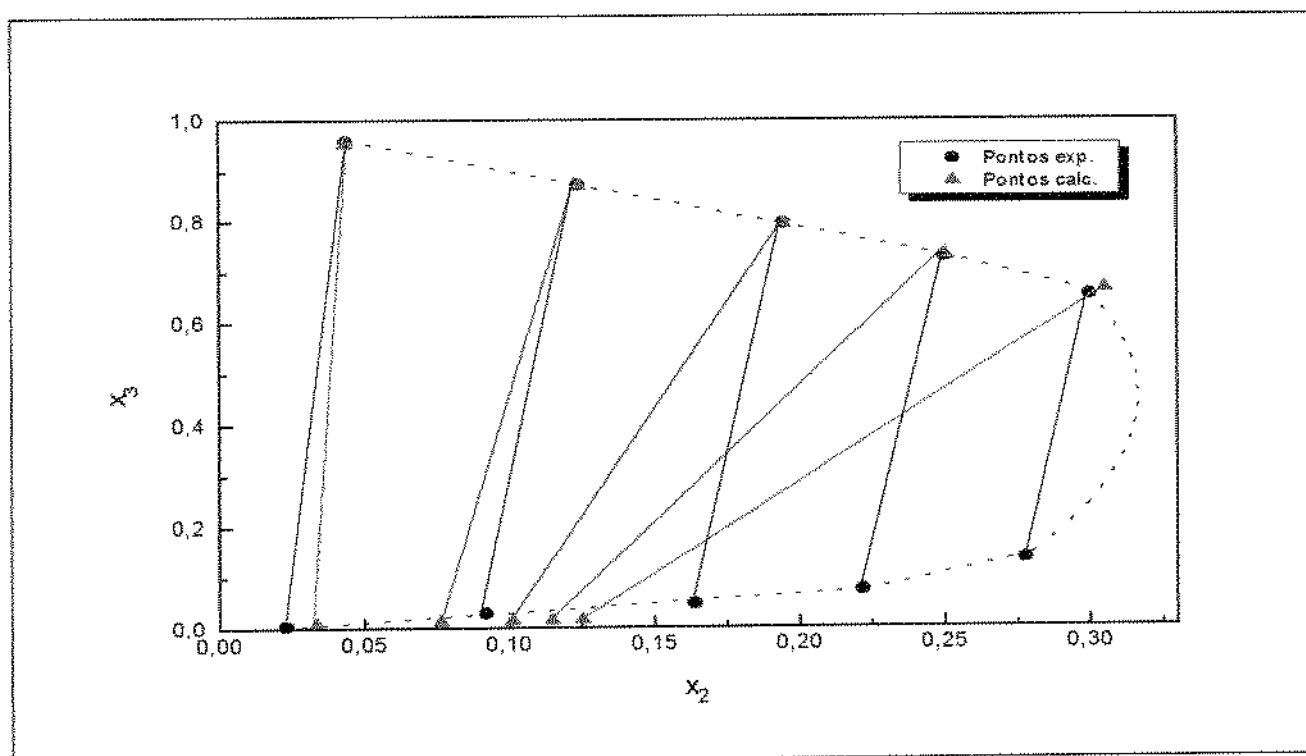


Figura 4.15: Dados de equilíbrio para o sistema ternário Benzeno(1)-Etanol(2)-Água(3) Diagrama da fração molar do Etanol com a da Água.

4.4.2. Sistemas ternários e quaternário água-sacarose-glicose-frutose

Nas Tabelas 4.17 a 4.20 e Figuras 4.16 a 4.19 comparam-se os dados experimentais de ABDERAFFI & BOUNAHMIDI (1994) com valores calculados pelo modelo do equilíbrio líquido-vapor dos sistemas: água-sacarose-glicose, água-sacarose-frutose, água-glicose-frutose e água-sacarose-glicose-frutose à pressão atmosférica (1,0132 bar).

Adotou-se parâmetros nulos para a interação binária entre os açúcares e parâmetros de interação binária entre a água e os açúcares ajustados como relacionados na Tabela 4.2.

Como a mistura é multicomponente, optou-se por calcular a temperatura que resulta na mesma composição dos dados experimentais. A comparação foi feita em termos de temperatura de ebulição, comparando-se também a temperatura para soluções ideais (Lei de Raoult). Nas figuras a composição foi feita em termos das frações molares totais dos açúcares na mistura.

Tabela 4.17: Valores de Temperatura calculados pelo modelo com $Ka_{12}=-0,29256-56,09449/T$, $Ka_{13}=-0,040$, $Ka_{21}=0,36283-234,35434/T$, $Ka_{23}=0,0$, $Ka_{31}=-0,100$ e $Ka_{32}=0,0$, Equilíbrio Líquido-Vapor do sistema Água(1)-Sacarose(2)-Glicose(3).

x_2 exp.	x_3 exp.	Texp. ($^{\circ}$ C)	Tcalc. ($^{\circ}$ C)	$\Delta T^{abs} **$	Tideal
0	0	100,0	100,000	0	100,00
0,0146	0,0014	101,0	100,525	0,475	100,46
0,0241	0,0023	102,0	100,939	1,061	100,75
0,0388	0,0036	103,0	101,675	1,325	101,22
0,0577	0,0054	104,0	102,770	1,230	101,84
0,0711	0,0068	105,0	103,626	1,374	102,30
0,0800	0,0075	105,5	104,200	1,300	102,60
0,1046	0,0098	107,0	105,900	1,100	103,44
0,1570	0,0151	108,5	109,700	1,200	105,38
0,1749	0,0168	110,0	111,000	1,000	106,08
Desvio médio				1,006	
Máximo desvio				1,374	

(*) calculado conforme equação [4.6]

(**) calculado conforme equação [4.7]

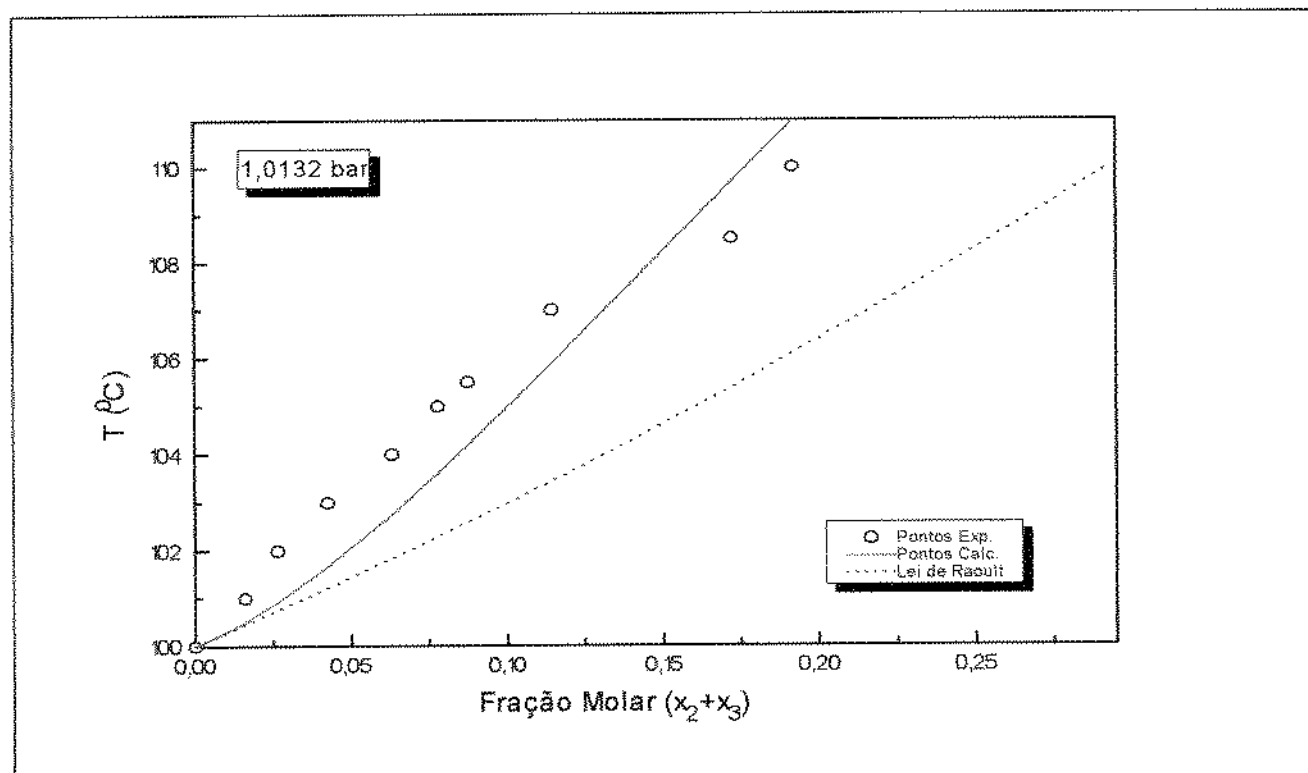


Figura 4.16: Dados de equilíbrio para o sistema ternário Água(1)-Sacarose(2)-Glicose(3) Diagrama da somatória das frações molares (x_2+x_3) com a Temperatura.

Tabela 4.18: Valores de Temperatura calculados pelo modelo com $Ka_{12}=-0,29256-56,09449/T$, $Ka_{13}=-0,0390$, $Ka_{21}=0,36283-234,35434/T$, $Ka_{23}=0,0$, $Ka_{31}=-0,0916$ e $Ka_{32}=0,0$. Equilíbrio Líquido-Vapor do sistema Água(1)-Sacarose(2)-Frutose(3).

x_2 exp.	x_3 exp	Texp. ($^{\circ}\text{C}$)	Tcalc. ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta T^{\text{abs}} **$	Tideal
0	0	100,0	100,000	0	100,00
0,0061	0,0007	101,0	100,206	0,794	100,19
0,0138	0,0014	102,0	100,496	1,504	100,43
0,0241	0,0023	103,0	100,932	2,068	100,75
0,0359	0,0034	103,5	101,516	1,984	101,13
0,0527	0,0051	104,0	102,477	1,523	101,68
0,0619	0,0059	105,5	103,036	2,464	101,98
0,0878	0,0082	107,5	104,728	2,772	102,86
0,0997	0,0094	109,0	105,559	3,441	103,27
0,1310	0,0126	114,0	107,811	6,189	104,40
Desvio médio				2,274	
Máximo desvio				6,189	

(*) calculado conforme equação [4.6]

(**) calculado conforme equação [4.7]

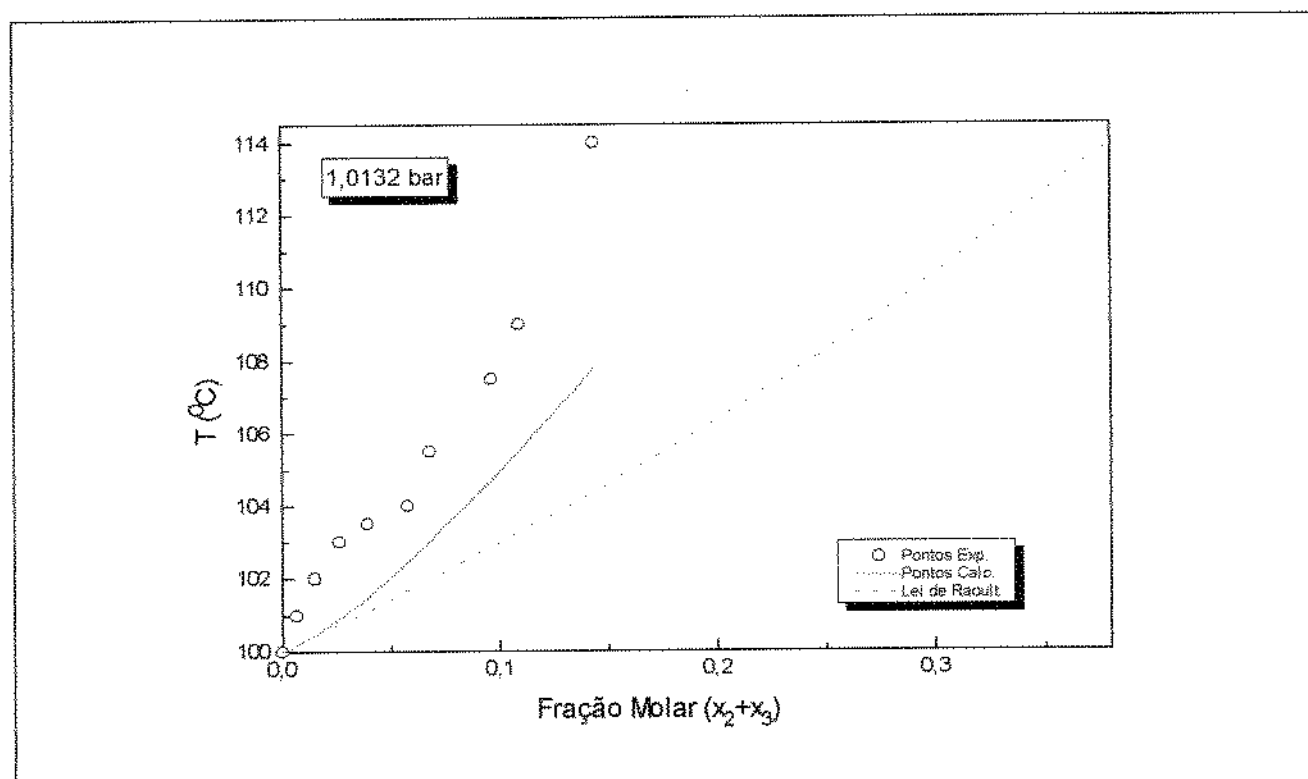


Figura 4.17: Dados de equilíbrio para o sistema ternário Água(1)-Sacarose(2)-Frutose(3) Diagrama da somatória das frações molares (x_2+x_3) com a Temperatura.

Tabela 4.19: Valores de Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) calculados pelo modelo com $Ka_{12}=-0,040$, $Ka_{13}=-0,0390$, $Ka_{21}=-0,100$, $Ka_{23}=0,0$, $Ka_{31}=-0,0916$ e $Ka_{32}=0,0$. Equilíbrio Líquido-Vapor do sistema Água(1)-Glicose(2)-Frutose(3).

x_2 exp.	x_3 exp	$T_{\text{exp.}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{calc.}} (^{\circ}\text{C})$	$\Delta T^{\text{abs}} **$	T_{ideal}
0	0	100,0	100,000	0	100,00
0,0025	0,0025	101,0	100,147	0,853	100,14
0,0035	0,0035	101,5	100,209	1,291	100,20
0,0061	0,0061	103,0	100,375	2,625	100,35
0,0136	0,0136	103,5	100,900	2,600	100,77
0,0223	0,0223	104,0	101,580	2,420	101,28
0,0362	0,0362	105,0	102,761	2,239	102,12
0,0533	0,0533	106,0	104,308	1,692	103,19
0,0766	0,0766	108,0	106,473	1,527	104,73
0,1276	0,1276	115,0	111,244	3,756	108,47
0,1705	0,1705	120,0	115,292	4,708	112,12
Desvio médio				2,156	
Máximo desvio				4,708	

(*) calculado conforme equação [4.6]

(**) calculado conforme equação [4.7]

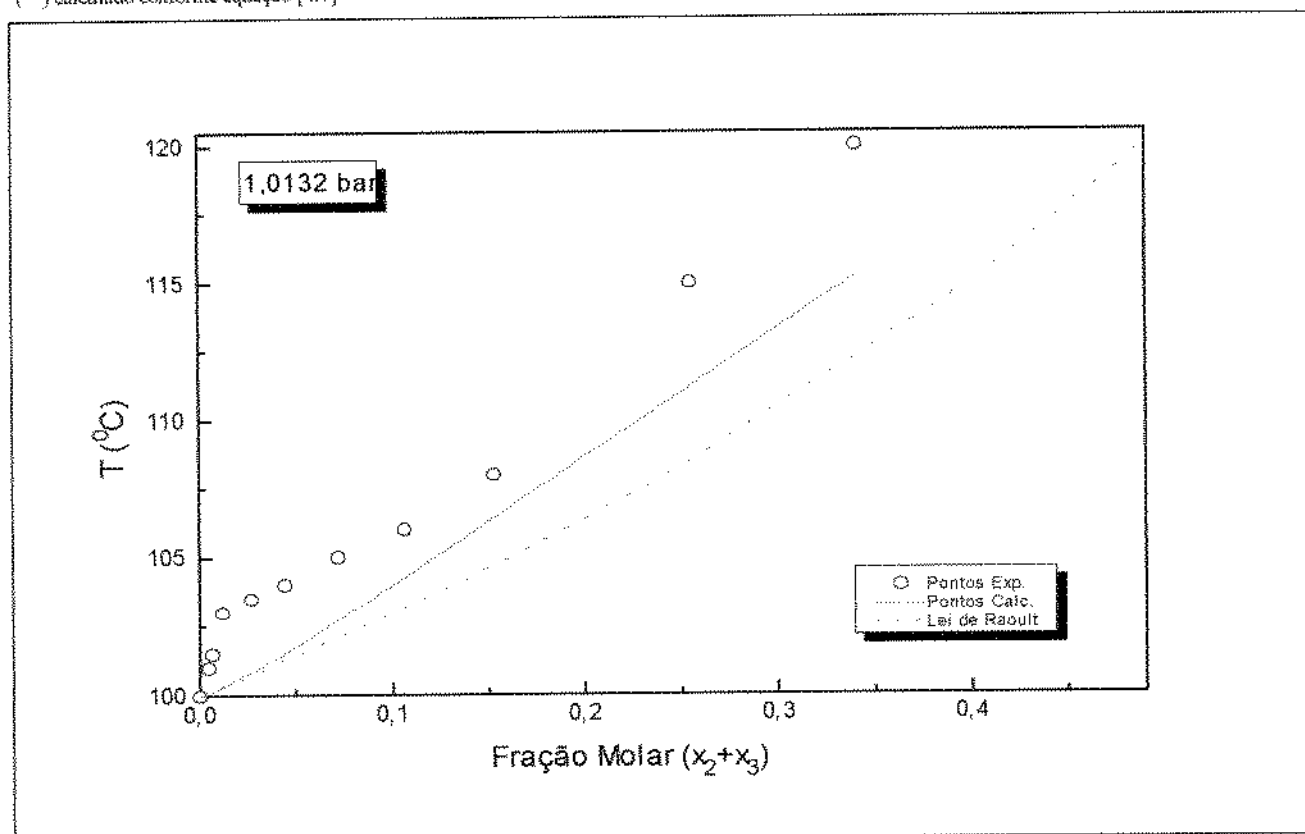


Figura 4.18: Dados de equilíbrio para o sistema ternário Água(1)-Glicose(2)-Frutose(3) - Diagrama da somatória das frações molares (x_2+x_3) com a Temperatura.

Tabela 4.20: Valores de Temperatura calculados pelo modelo com $Ka_{12}=-0,29256-56,09449/T$, $Ka_{13}=-0,040$, $Ka_{14}=-0,0390$, $Ka_{21}=0,36283-234,35434/T$, $Ka_{23}=0,0$, $Ka_{24}=0,0$, $Ka_{31}=-0,100$, $Ka_{32}=0,0$, $Ka_{34}=0,0$, $Ka_{41}=-0,0916$, $Ka_{42}=0,0$, $Ka_{43}=0,0$, Equilíbrio Líquido-Vapor do sistema Água(1)-Sacarose(2)-Glicose(3)-Frutose(4).

x_2 exp.	x_3 exp.	x_4 exp.	Texp. ($^{\circ}\text{C}$)	Tcalc. ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta T^{\text{abs}} **$	Tideal
0	0	0	100,0	100,000	0	100,00
0,0065	0,0063	0,0063	101,0	100,750	0,250	100,54
0,0140	0,0014	0,0014	102,0	100,583	1,417	100,48
0,0238	0,0022	0,0022	102,5	101,079	1,421	100,80
0,0382	0,0037	0,0037	103,0	101,974	1,026	101,31
0,0585	0,0056	0,0056	104,0	103,400	0,600	102,04
0,0718	0,0070	0,0070	106,0	104,470	1,530	102,53
0,0895	0,0086	0,0086	107,0	105,810	1,190	103,19
0,1112	0,0105	0,0105	108,0	107,445	0,555	104,02
0,1732	0,0163	0,0163	112,0	112,429	0,429	106,59
0,1975	0,0191	0,0191	119,0	114,393	4,607	107,71
Desvio médio					1,184	
Máximo desvio					4,607	

(*) calculado conforme equação [4.6]

(**) calculado conforme equação [4.7]

Pode ser visto claramente nas figuras, que para concentrações baixas de açúcares, os valores experimentais das temperaturas de ebulição são bem superiores aos pontos preditos pela Lei de Raoult, indicando baixa qualidade destes nesta região.

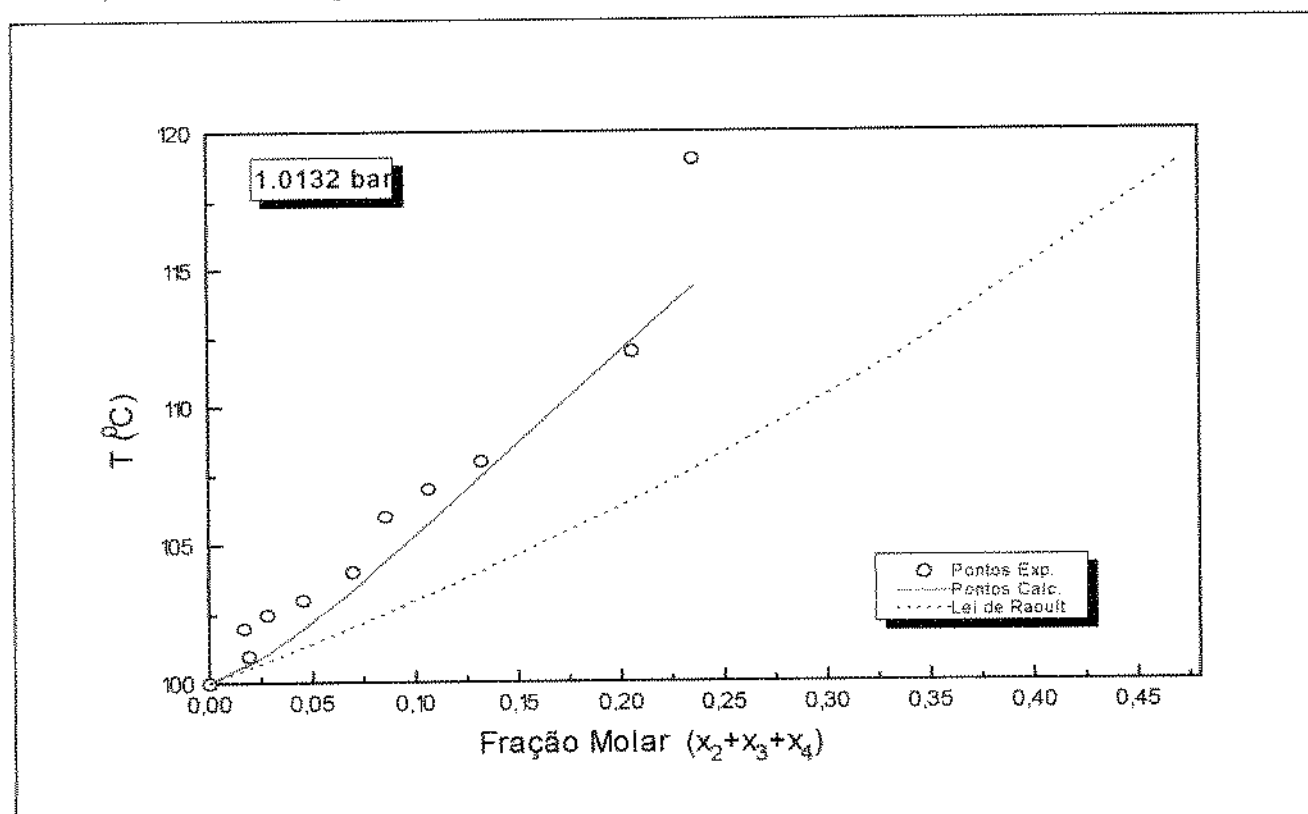


Figura 4.19: Dados de equilíbrio para o sistema quaternário Água(1)-Sacarose(2)-Glicose(3)-Frutose(4) - Diagrama da somatória das frações molares ($x_2+x_3+x_4$) com a Temperatura.

Desconsiderando-se os dados experimentais à baixas concentrações de açúcares, aparentemente as melhores predições foram do sistema quaternário e dos sistemas ternários que não continham frutose. Os dados experimentais que contêm frutose, sugerem que a interação desta com a água é maior, isto também pode ser observado nos dados de equilíbrio binário (Figura 4.9 e Tabela 4.11), indicando a possibilidade de que o parâmetro de interação binária entre água e frutose pode não estar devidamente ajustado.

De um modo geral, o modelo termodinâmico (como método preditivo) pôde estimar a elevação do ponto de ebulição de soluções aquosas de açúcares com desvio médio entre 1 a 2^oC. Deve-se, entretanto, questionar a qualidade dos dados experimentais.

Os dados experimentais de ABDERAFFI & BOUNAHMIDI (1994) foram ajustados com três modelos termodinâmicos, dois envolvendo equações de estado (EDEs de PR e LEE-KESLER (LK)) e o NRTL. A Tabela 4.21 mostra os valores dos desvios médio e máximo absolutos obtidos pelos três modelos e os valores obtidos pelo modelo proposto neste trabalho.

Tabela 4.21: Desvio Médio e Desvio Máximo absoluto para os sistemas que envolvem água e açúcares.

Sistemas	Desvio Médio Abs.** (°C)				Desvio Máximo Abs** (°C)			
	PR	LK	NRTL	Prop.	PR	LK	NRTL	Prop.
Água(1)-Sacarose(2)-Glicose(3)	1,22	2,00	1,31	1,006	3,56	3,72	7,20	1,374
Água(1)-Sacarose(2)-Frutose(3)	0,43	2,19	1,10	2,274	1,56	3,04	4,00	6,189
Água(1)-Glicose(2)-Frutose(3)	0,46	4,91	2,96	2,156	0,80	8,58	6,04	4,708
Água(1)-Sacarose(2)-Glicose(3)- Frutose (4)	1,05	3,03	1,44	1,184	3,36	8,92	6,41	4,607

(**) calculado conforme equação [4.7]

Prop.: Modelo Proposto neste trabalho.

Observando-se os desvios (Tabela 4.21) nota-se que os valores obtidos pelo modelo proposto neste trabalho equiparam-se ao modelo NRTL. Aparentemente os melhores resultados foram obtidos com o uso da EDE de PR com a regra de mistura clássica sem a correção empírica do parâmetro α , entretanto a equação original de PENG-ROBINSON prediz um ponto de ebulição para a água de aproximadamente 102^oC e que coincidentemente a temperatura de ebulição experimental para as soluções diluídas de açúcares de ABDERAFFI & BOUNAHMIDI (1994) situaram-se ao redor desta temperatura, desviando-se muito do comportamento da Lei de Raoult como pode ser observado nas Figuras 4.16 a 4.19.

4.4.3. Sistema α -Pineno- β -Pineno-(S)-(-)-Limoneno

Os dados experimentais do sistema ternário α -pineno(1)- β -Pineno(2)-(S)-(-)-Limoneno(3) obtidos por RODRIGUES & BERNARDO-GIL (1996) foram comparados na Tabela 4.22 com os valores da composição calculados pelo modelo preditivo.

Tabela 4.22: Valores de Fração molar experimentais e calculados pelo modelo com $Ka_{12} = 0,0041532$, $Ka_{13} = -0,00728438$, $Ka_{21} = 0,00617975$, $Ka_{23} = -0,00242783$, $Ka_{31} = -0,00288086$ e $Ka_{32} = 0,00114625$.

Equilíbrio Líquido-Vapor do sistema α -pineno(1)- β -Pineno(2)-(S)-(-)-Limoneno(3) a 0,800 bar.

T (°C)	x_1 exp.	x_2 exp.	x_3 exp.	x_1 calc	x_2 calc	x_3 calc	Δx_1^{abs} **	Δx_2^{abs} **	Δx_3^{abs} **	$\Delta x_1\%$ *	$\Delta x_2\%$ *	$\Delta x_3\%$ *
Fase Líquida												
158,99	0,057	0,644	0,299	0,0508	0,6483	0,3010	0,0062	0,0043	0,0020	10,88	0,67	0,67
157,55	0,196	0,272	0,532	0,3115	0,2329	0,4556	0,1155	0,0391	0,0764	58,93	14,38	14,36
156,05	0,347	0,347	0,306	0,3104	0,3665	0,3232	0,0366	0,0195	0,0172	10,55	5,62	5,62
154,84	0,467	0,212	0,321	0,4442	0,2211	0,3347	0,0228	0,0091	0,0137	4,88	4,29	4,27
154,04	0,555	0,122	0,323	0,5354	0,1274	0,3372	0,0196	0,0054	0,0142	3,53	4,43	4,40
159,53	0,104	0,494	0,402	0,0942	0,4994	0,4064	0,0098	0,0054	0,0044	9,42	1,09	1,09
158,13	0,234	0,361	0,405	0,2154	0,3698	0,4149	0,0186	0,0088	0,0099	7,95	2,44	2,44
155,98	0,385	0,226	0,389	0,3883	0,2248	0,3869	0,0033	0,0012	0,0021	0,86	0,53	0,54
155,82	0,437	0,131	0,432	0,4495	0,1281	0,4224	0,0125	0,0029	0,0096	2,86	2,21	2,22
160,52	0,101	0,391	0,508	0,1037	0,3898	0,5065	0,0027	0,0012	0,0015	2,67	0,31	0,30
159,50	0,234	0,254	0,512	0,2095	0,2621	0,5284	0,0245	0,0081	0,0164	10,47	3,19	3,20
158,56	0,340	0,143	0,517	0,3108	0,1493	0,5398	0,0292	0,0063	0,0228	8,59	4,41	4,41
163,36	0,032	0,354	0,614	0,0011	0,3653	0,6336	0,0309	0,0113	0,0196	96,56	3,19	3,19
162,26	0,087	0,274	0,639	0,0874	0,2739	0,6387	0,0004	0,0001	0,0003	0,46	0,04	0,05
161,41	0,166	0,217	0,617	0,1485	0,2216	0,6300	0,0175	0,0046	0,0130	10,54	2,12	2,11
160,37	0,237	0,138	0,625	0,2367	0,1381	0,6252	0,0003	0,0001	0,0002	0,13	0,07	0,03
Desvio médio							0,0219	0,0079	0,0139	14,96	3,06	3,06
Máximo desvio							0,1155	0,0391	0,0764	96,56	14,38	14,36
T (°C)	y_1 exp.	y_2 exp.	y_3 exp.	y_1 calc	y_2 calc	y_3 calc	Δy_1^{abs} **	Δy_2^{abs} **	Δy_3^{abs} **	$\Delta y_1\%$ *	$\Delta y_2\%$ *	$\Delta y_3\%$ *
Fase Vapor												
158,99	0,087	0,690	0,223	0,0715	0,6877	0,2408	0,0155	0,0023	0,0178	17,82	0,33	7,98
157,55	0,272	0,504	0,224	0,4078	0,2445	0,3477	0,1358	0,2595	0,1237	49,93	51,49	55,22
156,05	0,441	0,343	0,216	0,3952	0,3680	0,2368	0,0458	0,0250	0,0208	10,39	7,29	9,63
154,84	0,584	0,201	0,215	0,5447	0,2184	0,2369	0,0393	0,0174	0,0219	6,73	8,66	10,19
154,04	0,682	0,113	0,205	0,6420	0,1246	0,2333	0,0400	0,0116	0,0283	5,87	10,27	13,80
159,53	0,150	0,538	0,312	0,1325	0,5387	0,3288	0,0175	0,0007	0,0168	11,67	0,13	5,38
158,13	0,316	0,377	0,307	0,2887	0,3891	0,3222	0,0273	0,0121	0,0152	8,64	3,21	4,95
155,98	0,495	0,225	0,280	0,4893	0,2279	0,2828	0,0057	0,0029	0,0028	1,15	1,29	1,00
155,82	0,591	0,128	0,281	0,5620	0,1306	0,3074	0,0290	0,0026	0,0264	4,91	2,03	9,40
160,52	0,163	0,450	0,387	0,1478	0,4324	0,4197	0,0152	0,0176	0,0327	9,32	3,91	8,45
159,50	0,343	0,273	0,384	0,2882	0,2868	0,4250	0,0548	0,0138	0,0410	15,98	5,05	10,68
158,56	0,470	0,148	0,382	0,4152	0,1617	0,4231	0,0548	0,0137	0,0411	11,66	9,26	10,76
163,36	0,047	0,387	0,566	0,0165	0,4330	0,5654	0,0305	0,0460	0,0006	64,89	11,89	0,11
162,26	0,140	0,326	0,534	0,1290	0,3187	0,5523	0,0110	0,0073	0,0183	7,86	2,24	3,43
161,41	0,258	0,248	0,494	0,2136	0,2541	0,5323	0,0444	0,0061	0,0383	17,21	2,46	7,75
160,37	0,354	0,153	0,493	0,3303	0,1560	0,5137	0,0237	0,0030	0,0207	6,70	1,96	4,20
Desvio médio							0,0368	0,0276	0,0291	15,67	7,59	11,29
Máximo desvio							0,1358	0,2595	0,1237	64,89	51,48	55,22

(*) calculado conforme equação [4.6]

(**) calculado conforme equação [4.7]

Pode-se observar na Tabela 4.2, que os parâmetros de interação binária obtidos para o sistema α -pineno- β -pineno-(S)-(-)-limoneno foram próximos de zero, aproximando-se do comportamento de soluções ideais. Os desvios médios na fase líquida foram de aproximadamente 15,0, 3,0 e 3,0% para x_1 , x_2 e x_3 , enquanto que para a fase vapor os desvios médios foram de 16,0, 8,0 e 11,0% para y_1 , y_2 e y_3 , respectivamente. As faixas sombreadas na Tabela 4.22, mostram desvios discrepantes que quando excluídos, os valores dos desvios médios caem para 6,0, 2,0 e 2,0% para x_1 , x_2 e x_3 e aproximadamente 10,0 4,0 e 9,0% para y_1 , y_2 e y_3 , respectivamente. Admitindo-se solução ideal e calculando-se a composição de equilíbrio, os valores resultantes aproximam-se bastante dos valores calculados pelo modelo com um desvio médio, levemente, superior, resultando também desvios elevados nos mesmos pontos (faixas sombreadas) da Tabela 4.22. Indicando com isso que esta discrepância nos valores dos desvios em alguns pontos se deve, provavelmente, a erros de medidas experimentais. De um modo geral, desconsiderando estes pontos, pode-se dizer que o modelo termodinâmico pôde predizer bem o equilíbrio de fases deste sistema.

4.5. ANÁLISE DO PROBLEMA DA NÃO INVARIÂNCIA

A extensão da regra de mistura para o parâmetro α da EDE para incluir a forma polinomial de composição (dependente da composição) exibe uma séria deficiência para sistemas multicomponentes, visto que, são não invariantes quando um componente da mistura é subdividido em dois ou mais subcomponentes idênticos (MATHIAS et al., 1991).

Para ilustrar esta deficiência, dois sistemas binários de equilíbrio líquido-vapor foram selecionados. O sistema isotérmico, Água(1)-Glicose(2), de TAYLOR & ROWLINSON (1955), representado na Figura 4.20 que mostra a comparação entre valores calculados considerando-se dois componentes e valores de equilíbrio calculados, considerando-se a mesma mistura como se fosse uma mistura ternária, isto é, subdividindo a composição da glicose em dois componentes idênticos, ou seja, a concentração x_2 do binário transformada em (x_2+x_3) do ternário, com $x_2=x_3$. De forma análoga, representa-se na figura 4.21 o sistema α -Pineno(1)- β -Pineno(2) de RODRIGUES & BERNARDO-GIL (1995) a 0,533bar.

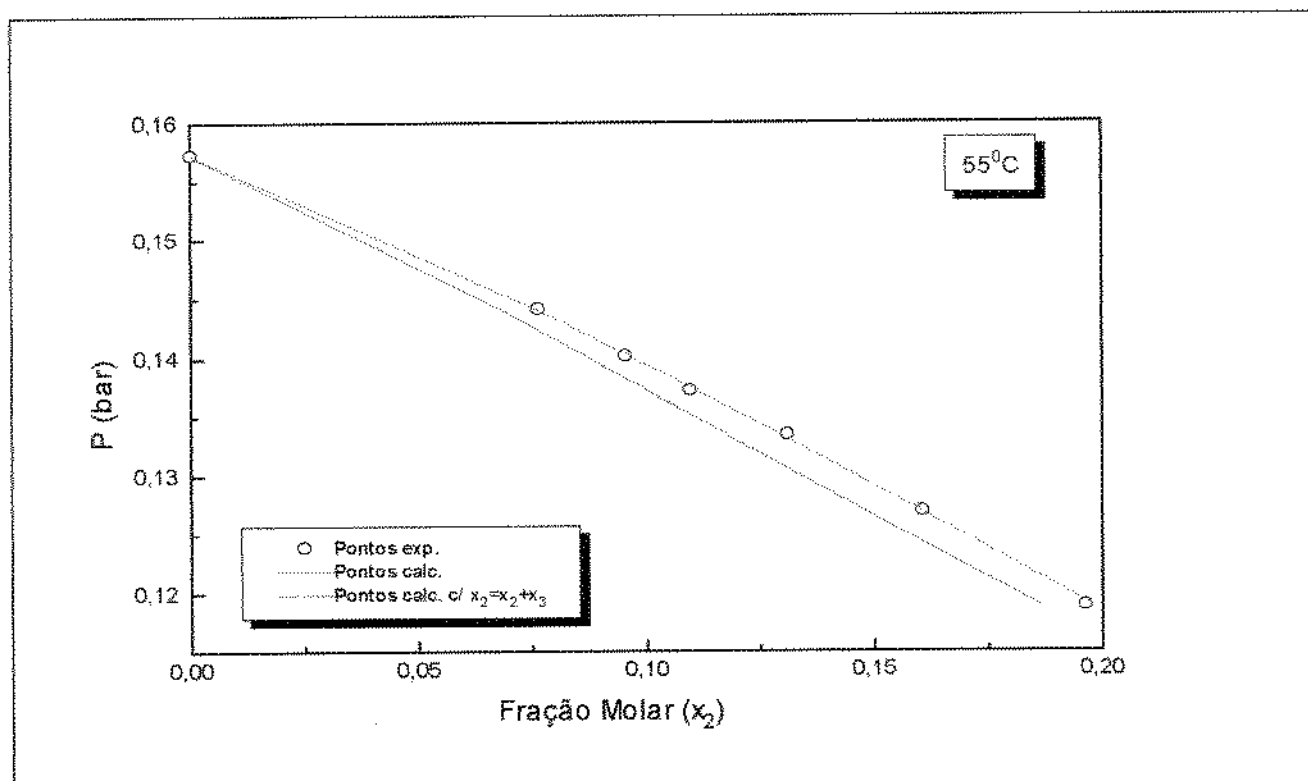


Figura 4.20: Equilíbrio binário para o sistema Água(1)-Glicose(2) a 55°C - Diagramas da composição (x_2) com a Pressão.

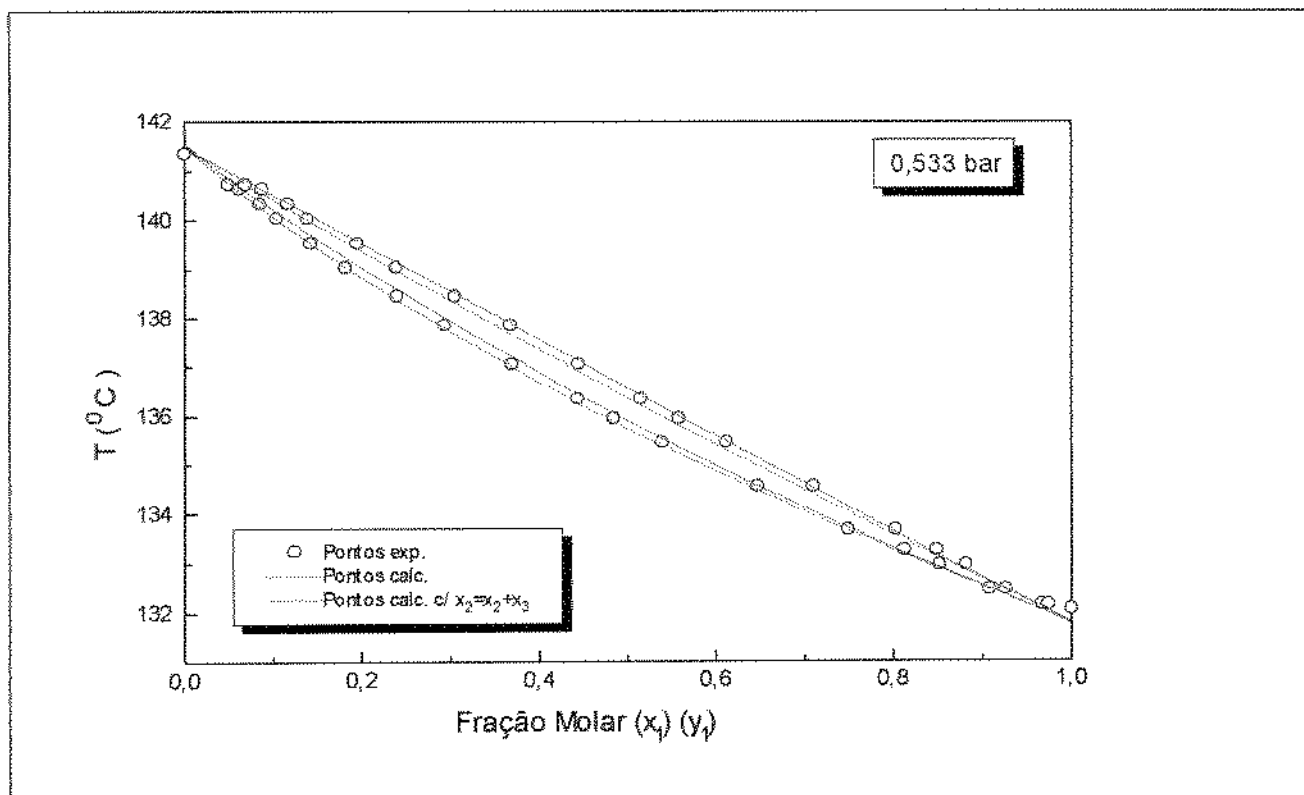


Figura 4.21: Equilíbrio binário para o sistema α -Pineno(1)- β -Pineno(2), a 0,533 bar. Diagramas da composição na fase líquida (x_1) e na fase vapor (y_1) com a Temperatura.

Se a regra de mistura fosse invariante, a representação para as duas situações seriam idênticas. Isto só é possível quando os parâmetros de interação binária forem nulos.

A diferença é resultante do cálculo do parâmetro de mistura a_m que fornece valores diferentes para as duas situações. Quando se divide um componente (x_2) de uma mistura binária em dois subcomponentes (x_2+x_3) o parâmetro a_m fica sendo:

$$(a_m)_{3\text{comp.}} = (a_m)_{2\text{comp.}} + 4 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot a_{12} \cdot K a_{21} \quad [4.9]$$

para a subdivisão do componente (x_2) em três componentes ($x_2+x_3+x_4$):

$$(a_m)_{4\text{comp.}} = (a_m)_{2\text{comp.}} + 4 \cdot (x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 + x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 + x_1 \cdot x_3 \cdot x_4) \cdot a_{12} \cdot K a_{21} \quad [4.10]$$

Provavelmente isto explique a diferença em valores preditos e experimentais do sistema Benzeno(1)-Etanol(2)-Água(3), aliado a um possível mau ajuste do modelo ao sistema binário etanol-benzeno.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. CONCLUSÕES

5.1.1. O modelo que usa a EDE de PENG-ROBINSON com a regra de mistura dependente da composição de STRYJEK & VERA, mostrou ser uma excelente ferramenta para o cálculo do equilíbrio binário do sistema Etanol(1)-Água(2), embora tenha ocorrido desvios relativamente altos, na região próxima ao ponto azeotrópico, o que é justificável, visto que, nesta região a composição do equilíbrio varia sensivelmente com a temperatura. Para o sistema binário Benzeno(1)-Água(2), observou-se que o modelo ajustou-se bem aos dados experimentais com desvios relativamente baixos, entre os valores calculados e experimentais, principalmente na fase orgânica, na qual a concentração de benzeno é maior que a de água. Os desvios entre os valores calculados e os experimentais, para o sistema Etanol(1)-Benzeno(2) foram relativamente altos (desvio médio de aproximadamente 15,0%), sendo que os maiores desvios situaram-se nas regiões próximas ao ponto azeotrópico. Neste último sistema houve uma dificuldade adicional no ajuste dos parâmetros de interação binária que possivelmente não foi devidamente ajustado. Embora com desvios relativamente altos entre os pontos calculados e experimentais, o modelo pôde calcular a concentração nas regiões próximas ao ponto azeotrópico.

5.1.2. Para os sistemas binários de soluções de açúcares, o modelo ajustou-se relativamente bem, com alguns valores altos de desvio em alguns pontos de baixas concentrações de açúcares (dados experimentais de ponto de ebulição de ABDERAFFI E BOUNAHMIDI, 1994), o que pode ser justificado, pois estes pontos mostraram-se inconsistentes, visto que, à baixas concentrações não deveriam desviar tanto da Lei de Raoult (soluções ideais).

5.1.3. Como se esperava, para os sistemas binários com comportamento semelhante à soluções ideais, no caso α -Pineno(1)-(S)-(-)-Limoneno(2), β -Pineno(1)-(S)-(-)-Limoneno(2) e α -Pineno(1)- β -Pineno(2), o modelo ajustou-se bem, com valores calculados bem próximos aos valores experimentais. O desvio médio entre os pontos foi por volta de 3,0%. Este valor relativamente alto para sistemas com este tipo de comportamento é resultante de alguns pontos, que apresentaram altos

desvios e isto se deve, possivelmente, a erros de medida experimentais, pois considerando-se os parâmetros de interação binária nulos, elimina-se o problema da não invariância e os valores calculados pelo modelo (com parâmetros nulos) foram os mesmos.

5.1.4. O modelo não predisse bem os dados do equilíbrio ternário Benzeno(1)-Etanol(2)-Água(3), principalmente na fase orgânica. No entanto, o modelo pôde prever razoavelmente bem a composição na fase aquosa e fase vapor. Para sistemas ternários, especificamente este, pode-se considerar em parte, que a má predição do modelo se deva ao problema da não invariância. A regra de mistura proposta (STRYJEK & VERA) quando aplicada a três componentes, resulta em um termo (Equação [4.9]) que considera um dos parâmetros de interação binária. Caso este parâmetro não esteja corretamente ajustado ou seu valor seja relativamente alto ou baixo, o parâmetro a_m da mistura terá um valor diferente, e isto interfere no cálculo do equilíbrio de fases.

5.1.5. Para as soluções envolvendo açúcares, embora os dados experimentais estejam inconsistentes para regiões de baixa concentração (ABDERAFI & BOUNAHMIDI, 1994), o modelo conseguiu prever razoavelmente bem, os pontos experimentais para o sistema quaternário e os ternários que não envolviam frutose em sua composição. Possivelmente, o parâmetro de interação binária da frutose com a água não está devidamente ajustado, podendo até ter uma dependência com a temperatura, o que não foi considerado.

5.1.6. O modelo conseguiu prever bem os dados experimentais do sistema ternário α -Pineno- β -Pineno-Limoneno, no entanto, alguns valores de desvios entre os pontos calculados e experimentais mostraram-se relativamente altos, o que não era esperado. Entretanto, justifica-se isto considerando-se possíveis erros de medida experimental e em alguns casos, discordância nos valores de pressão de vapor usados para o cálculo do parâmetro α e valores de pressão de vapor que seria coerente com os dados experimentais de equilíbrio.

5.1.7. De maneira geral, o modelo termodinâmico conseguiu ajustar-se bem aos dados experimentais para os sistemas binários, não atingindo a expectativa de um bom ajuste para os sistemas multicomponentes, principalmente para o sistema ternário Benzeno(1)-Etanol(2)-Água(3).

5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.2.1. Correção da regra de mistura dependente da composição de STRYJEK & VERA, aprofundando-se no problema da não invariância, para análise da interferência dos parâmetros de interação binária na predição de sistemas multicomponentes. E comparar com a regra de mistura clássica.

5.2.2. Obtenção de dados experimentais da elevação do ponto de ebulição de soluções de açúcares, para verificar a aplicabilidade do modelo nestes sistemas, visto que, para estas soluções existem poucos dados experimentais à temperaturas elevadas.

5.2.3. Comparar a predição feita pelo modelo com valores de atividade de água (a_w) de misturas multicomponentes de açúcares.

5.2.4. Comparar os resultados obtidos pelo modelo com resultados obtidos pelo método γ - ϕ e comparar as vantagens e desvantagens dos dois métodos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBOTT, M.M. Cubic equations of state: an review. Adv. Chem. Ser., v.182, p.47-70, 1979.
- ABDERAFI, S. & BOUNAHMIDI, T. Measurement and modeling of atmospheric pressure vapor-liquid equilibrium data for binary, ternary and quaternary mixtures of sucrose, glucose, fructose and water components. Fluid Phase Equilibria, v. 93, p. 337-351, 1994.
- ADACHI, Y. & SUGIE, H. A new mixing rule - modified conventional mixing rule. Fluid Phase Equilibria, v. 28, p. 103-118, 1986.
- ALDER, B.J.; YOUNG, D.A.; MARK, M.A. Studies in molecular physics. X. Corretions to the argument van der Waals theory for square-well fluids. J. Chem. Phys., v. 56, p. 3013, 1972.
- ANDERKO, A. Equation-of state methods for the modelling of phase equilibria. Fluid Phase Equilibria, v. 61, p. 145-225, 1990.
- BENDALE, P. G. & ENICK, R. M. Use of carbon dioxide to shift benzene/acetonitrile and benzene/cyclohexane azeotropes. Fluid Phase Equilibria, v. 94, p. 227-253, 1993.
- BERET, S. & PRAUSNITZ, J.M. Perturbed hard Chain Theory: an equation of state for fluids containing small or large molecules. AIChE J., v. 21, p. 1123, 1975.
- BERNARDO-GIL, M., G. & BARREIROS, A. Vapour-liquid equilibria of α -pineno+ β -pineno at 53,3 and 80 Kpa. Fluid Phase Equilibria, v.100, p. 283-291, 1994.
- BOUBLICK, T. & NEZBEDA, I. Equation of state for hard dumbbells. Chem. Phys. Lett., v. 46, p.315, 1977.
- CABRAL, F.A. Uso de equações de estado cúbicas para estimativas de solubilidade de óleos essenciais e de seus componentes em dióxido de carbono. Tese de Doutorado. FEA-DEA-UNICAMP, 1993.

- CARNAHAN, N.F. & STARLING, K.E. Equation of state for non-attracting rigid spheres. J. Chem. Phys., v. 51, p. 635-36, 1969.
- CARROL, J. J.; JOU, F.-Y.; MATHER, A. E.; OTTO, F. D. Phase equilibria in the systems water-methyldietanolamine-propane. AIChE J., v. 38, p. 511-520, 1992.
- CHANG, C. J. The solubility of carbon dioxide in organic solvents at elevated pressures. Fluid Phase Equilibria, v. 74, p. 235-242, 1992.
- CHELUGET, E. L. & VERA, J. H. Phase Equilibria calculations for Ill-defined mixtures using the PRSV equation of state. Can. J. Chem. Eng., v. 69, p. 1374-1381, 1981.
- CHEN, H. & WAGNER, J. An apparatus and procedure for measuring mutual solubilities of hydrocarbons+water: benzene+water from 303 to 373K. J. Chem. Eng. Data, v.39, p. 470-474, 1994.
- CHEN, C., S. Water activity - concentrations models for solutions of sugars, salts and acids. Journal of Food Science, v. 54, p. 1318-1321, 1989.
- CHIEN, C.H.; GREENKORN, R.A.; CHAO, K.C. Chain-of-rotators equation of state. AIChE J., v. 29, p. 560-71, 1983.
- CHIRIFI, J.; FAVETTO, G.; FONTAN, C.F. The water activity of fructose solutions in intermediate moisture range. Lebensm.-Wiss. u.-Technol., v. 15, p. 159-160, 1982.
- CHOU, G.F. & PRAUSNITZ, J.M. A phenomenological correction to an equation of state for the critical region. AIChE J., v. 35, p. 1487-96, 1989.
- DONOHUE, M.D. & PRAUSNITZ, J.M. Perturbed hard chain theory for fluid mixtures in natural gas and petroleum technology. AIChE J., v. 24, p. 849-860, 1978.

- FU, M.-S. & TAN, C.-S. Solubility of hydrogen in a mixture of n-hexane and dicyclopentadiene from 313 to 363K and from 2,0 to 5,5 Mpa. Fluid Phase Equilibria, v. 93, p. 233-247, 1994.
- FULLER, G.G. A modified Redlich-Kwong-Soave equation of state capable of representing the liquid state. Ind. Eng. Fundam., v. 15, p. 254-57, 1976.
- GAO, G.; DARIDON, J.-L.; SAINT-GUIRONS, H.; XANS, P.; MONTEL, F. A simple correlation to evaluate binary interaction parameter of the Peng-Robinson equation of state: binary light hydrocarbon systems. Fluid Phase Equilibria, v. 74, p. 85-93, 1992.
- GMEHLING, J.; ONKEN, N., V.; ARLT, W. Vapor liquid equilibrium-Data collection. Frankfurt:DECHEMA, 1982. v.I, Part 2c, p. 385, 389, 393, 395, 397, 403, 576.
- GMEHLING, J.; ONKEN, N., V.; ARLT, W. Vapor liquid equilibrium-Data collection. Frankfurt:DECHEMA, 1981. v.I, Part 1a, p. 117, 123, 125, 133, 142, 144, 145, 150.
- GU, M.-X.; LI, Q.; ZHOU, S.-Y.; CHEN, W.-D.; GUO, T.-M. Experimental and modeling studies on the phase behavior of high H₂S-content natural gas mixtures. Fluid Phase Equilibria, v. 82, p. 173-182, 1993.
- GUO, T.M.; KIM, H.; LIN, H.M.; CHAO, K.C. Cubic chain-of-rotators equation of state. 3. Polar substances. Ind. Eng. Chem. Proc. Dev. v. 24, p. 764-67, 1985.
- HAN, S.J.; LIN, M.N.; CHAO, K.C. Vapor-liquid equilibria of molecular fluids by equation of state. Chem. Eng. Sci., v. 43, 2327-67, 1988.
- HARMENS, A. & KNAPP, H. Three-parameter cubic equation of state for normal substances. Ind. Eng. Chem., v. 19, p. 291-294, 1980.
- HURON, M.J. & VIDAL, J. New mixing rules in simple equation of state representing vapor-liquid equilibria of strongly nonideal mixtures. Fluid. Phase Equilibria, v. 3, p. 255-71, 1979.

- KUBIC, W.L. A quartic hard chain equation of state for normal fluids. Fluid. Phase Equilibria, v. 31, p. 35-56, 1980.
- LEE, C.-H. & HOLDER, G. D. Vapor-liquid equilibria in systems toluene/naphthalene and cyclohexane/naphthalene. J. Chem. Eng. Data, v. 38, p. 320-323, 1993.
- LESCHKE, R., J. Techines for estimating the vapour-liquid equilibrium of sugar solutions. Biotechnology Process, v. 3, n. 4, p. 205-211, dez., 1987.
- MATHIAS, P. M. & COPEMAN, T. W. Extension of the Peng-Robinson equation of state to polar fluid and fluid mixtures. Fluid. Phase Equilibria, v. 13, p. 91-108, 1983.
- MATHIAS, P. M.; KLOTZ, H. C.; PRAUSNITZ, J. M. Equation-of-state mixing rules for multicomponent mixtures: the problem of invariance. Fluid Phase Equilibria, v. 67, p. 31-44, 1991.
- McGARRY, J. Correlation and prediction of the vapor pressures of pure liquids over large pressure ranges. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., v. 22, p. 313-322, 1983.
- MICHELSSEN, M. L. & KISTENMACHER, H. On composition dependent interaction coefficients. Fluid Phase Equilibria, v. 58, p. 229-230, 1990.
- NELDER, J. A. & MEAD, R. A simplex method for function minimization. Comput. J., v. 7, p. 308-313, 1965
- PANAGIOTOPOULOS, A.Z. & REID, R.C. New mixing rules for cubic equation of state for highly polar, asymmetric mixtures. In: K. C. Chao and R. L. Robinson (Eds), Equation of state - Theories and Application. ACS Symp. Ser., v. 300, p. 571-82, 1986.
- PANDIT, A. & SINGH, R. P. Vapour-liquid equilibria calculations for polar mixtures with mixing rule using ASOG group contribution method. Fluid Phase Equilibria, v. 33, p. 1-12, 1987.

- PATEL, N.C. & TEJA, A. S. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures. Chem. Eng. Sci., v. 37, p. 463-73, 1982.
- PÉNELOX, A.; RAUZY, E. & FRÉZE, R. A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes. Fluid Phase Equilibria, v. 8, p. 7-23, 1982.
- PENG, D. Y. & ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. Ind. Eng. Chem. Fundam., v. 15, p. 59-64, 1976.
- PEREIRA, J. P.; GONÇALVES, M.; COTO, B.; AZEVEDO, E. G.; PONTE, M. N. Phase equilibria of CO₂+dl- α -tocoferol at temperatures from 292K to 333K and pressures up to 26 Mpa. Fluid Phase Equilibria, v. 91, p. 133-143, 1993.
- REDLICH, O. & KWONG, J.N.S. On the thermodynamics of solutions. V. Chem. Rev., v. 44, p. 233-44, 1949.
- RODRIGUES, M., F. & BERNARDO-GIL, M., G. Vapor-liquid equilibrium of binary mixtures of limonene with α -pinene and β -pinene at reduced pressures. J. Chem. Eng. Data, v. 40, p. 1193-1195, 1995.
- RODRIGUES, M., F. & BERNARDO-GIL, M., G. Vapor-liquid equilibrium data of α -pinene+ β -pinene+limonene at 80 KPa and 101 KPa. J. Chem. Eng. Data, v. 41, p. 581-585, 1996.
- SAKO, T.; SUGETA, T.; NAKAZAWA, N.; OKUBO, T.; SATO, M.; TAGUCHI, T.; HIAKI, T. Phase equilibrium study of extraction and concentration of furfural produced in reator using supercritical carbon dioxide. J. of Chem. Eng. of Japan, v. 24, p. 449-455, 1991.
- SCHWARTZENTRUBER, J.; RENON, H.; WATANASIR, S. Development of a new cubic equation of state for phase equilibrium calculations. Fluid Phase Equilibria, v. 52, p. 127-134, 1989.

- SCHWARTZENTRUBER, J. & RENON, H. Extension of UNIFAC to high temperatures and pressures by the use of a cubic equation of state. Ind. Eng. Chem., v. 28, p. 1049-1055, 1989.
- SHENG, Y.J., CHEN Y.P. & WONG, D.S.H. A cubic equation of state for predictive vapor-liquid equilibria of hydrocarbon mixtures using a group contribution mixing rule. Fluid. Phase Equilibria, v. 46, p. 197-210, 1989.
- SMITH, J. M. & VAN NESS, H. C. Introdução à termodinâmica da engenharia química. Rio de Janeiro: Guanabara dois S.A., 1980. Apendice B, p. 536-537.
- SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. Chem. Eng. Sci., v. 27, p. 1197-1203, 1972.
- STRYJEK, R. & VERA, J.H. PRSV-An improved Peng-Robinson equation of state with new mixing rules for strongly nonideal mixtures. Can. J. Chem. Eng., v. 64, p. 334-340, 1986 (a).
- STRYJEK, R. & VERA, J.H. PRSV2: A cubic equation of state for accurate vapor-liquid equilibria calculation Can. J. Chem. Eng., v. 64, p. 820-826, 1986 (b).
- SZARAWARA, J. & GAWDZIC, A. Method of calculation of fugacity coefficient from cubic equations of state. Chem. Eng. Sci., v. 44, n. 7, p. 1489-1494, 1989.
- TAYLOR, J., B. & ROWLINSON, J., S., H. The thermodynamic properties of aqueous solutions of glucose. Trans. Farad. Soc., v. 51, p. 1183-1192, 1955
- WENG, W.-L.; CHEN, J.-T.; LEE, M.-J. High-pressure vapor-liquid equilibria for mixtures containing a supercritical fluid. Ind. Eng. Chem. Res., v. 33, p. 1955-1961, 1994
- WILLSON, R. C.; PANAGIOTOPOULOS, A. C.; REID, R. C. High-pressure phase equilibria in ternary systems of propionic acid and water with ethane, SF₆, or refrigerant 13 (CClF₃), 23 (CF₃H), or 116 (C₂F₆). J. Chem. Eng. Data, v. 36, p. 290-293, 1991.

WILSON, G. M. Vapor-liquid equilibria correlated by means of a modified Redlich-Kwong equation of state. Adv. Cryog. Eng., v. 9, p.169-176, 1964.

ANEXO A

Cálculo do coeficiente de fugacidade (ϕ_i) da mistura

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P (\bar{V}_i - V^d) dP \quad A1$$

onde: V^d = volume molar do gás ideal;

$$\bar{V}_i = V_m + \frac{\partial V_m}{\partial x_i} - \sum_j x_j \frac{\partial V_m}{\partial x_j} \quad A2$$

V_m = média do volume molar da solução.

Substituindo a equação A2 na equação A1 temos:

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \left[\int_0^P (V_m - V^d) dP + \int_0^P \frac{\partial V_m}{\partial x_i} dP - \sum_{j=1}^k x_j \int_0^P \frac{\partial V_m}{\partial x_j} dP \right] \quad A3$$

Integrando a equação A3 por parte temos:

$$1^o \text{ termo: } \int_0^P (V_m - V^d) dP = (V_m - V^d)P + \int_{V_m}^{\infty} \theta dV - RT \int_{V_m}^{\infty} \frac{dV}{V} \quad A4$$

$$\text{sendo que: } P = \theta(T, V_m, a_m, b_m) \quad A5$$

$$2^o \text{ termo: } \int_0^P \frac{\partial V_m}{\partial x_i} dP \quad A6$$

fazendo uma diferencial total da função A5, temos:

$$dP = \frac{\partial \theta}{\partial V_m} dV_m + \frac{\partial \theta}{\partial a_m} da_m + \frac{\partial \theta}{\partial b_m} db_m \quad A7$$

para uma composição fixa $da_m = 0$ e $db_m = 0$, então:

$$dP = \frac{\partial \theta}{\partial V_m} dV_m \quad A8$$

considerando que somente a fração molar do componente (i) variam no sistema e os componentes restantes permanecem constantes, com as seguintes condições adicionais:

$$\begin{aligned} \alpha_m &= \alpha_m(x_1, \dots, x_k) \\ b_m &= b_m(x_1, \dots, x_k) \\ V_m &= V_m(x_1, \dots, x_k) \end{aligned} \quad A7$$

a diferencial total da função A5 pode ser escrita como:

$$dP = \frac{\partial \theta}{\partial V_m} \frac{\partial V_m}{\partial x_i} dx_i + \frac{\partial \theta}{\partial \alpha_m} \frac{\partial \alpha_m}{\partial x_i} dx_i + \frac{\partial \theta}{\partial b_m} \frac{\partial b_m}{\partial x_i} dx_i \quad A8$$

Sendo $P = \text{cte}$ quando $dP = 0$ então:

$$\frac{\partial V_m}{\partial x_i} = - \frac{\frac{\partial \theta}{\partial \alpha_m} \frac{\partial \alpha_m}{\partial x_i} + \frac{\partial \theta}{\partial b_m} \frac{\partial b_m}{\partial x_i}}{\frac{\partial \theta}{\partial V_m}} \quad A9$$

finalmente temos que:

$$\int_0^P \frac{\partial V_m}{\partial x_i} dP = - \int_0^P \frac{\partial \theta}{\partial \alpha_m} \frac{\partial \alpha_m}{\partial x_i} dV_m - \int_0^P \frac{\partial \theta}{\partial b_m} \frac{\partial b_m}{\partial x_i} dV_m \quad A10$$

variando os limites de integração:

$$\int_0^P \frac{\partial V_m}{\partial x_i} dP = \frac{\partial \alpha_m}{\partial x_i} \int_{V_m}^{\infty} \frac{\partial \theta}{\partial \alpha_m} dV_m + \frac{\partial b_m}{\partial x_i} \int_{V_m}^{\infty} \frac{\partial \theta}{\partial b_m} dV_m$$

$$3^{\text{º}} \text{ termo: } \int_0^P \frac{\partial V_m}{\partial x_j} dP \quad A11$$

Por analogia ao 2º termo:

$$\int_0^P \frac{\partial V_m}{\partial x_j} dP = \frac{\partial \alpha_m}{\partial x_j} \int_{V_m}^{\infty} \frac{\partial \theta}{\partial \alpha_m} dV_m + \frac{\partial b_m}{\partial x_j} \int_{V_m}^{\infty} \frac{\partial \theta}{\partial b_m} dV_m \quad A12$$

Substituindo as equações A4, A10 e A11 na equação A3 temos que:

$$\begin{aligned} \ln \phi_i &= \frac{V_m P}{RT} - 1 + \frac{1}{RT} \int_{V_m}^{\infty} \theta dV_m - \int_{V_m}^{\infty} \frac{dV_m}{V} + \\ &\frac{\frac{\partial a_m}{\partial x_i} - \sum_{j=1}^k x_j \frac{\partial a_m}{\partial x_j}}{RT} \int_{V_m}^{\infty} \frac{\partial \theta}{\partial a_m} dV_m + \\ &\frac{\frac{\partial b_m}{\partial x_i} - \sum_{j=1}^k x_j \frac{\partial b_m}{\partial x_j}}{RT} \int_{V_m}^{\infty} \frac{\partial \theta}{\partial b_m} dV_m \end{aligned} \quad A13$$

$$\text{Resolução do termo } \left. \frac{\partial a_m}{\partial x_i} \right|_{j \neq i} \quad A14$$

$$\text{sendo: } a_m = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k a_{ij} x_i x_j \quad A15$$

$$\text{então: } \left. \frac{\partial a_m}{\partial x_i} \right|_{j \neq i} = 2 \sum_{j=1}^k a_{ij} x_j + 2x_i \sum_{j=1}^k \frac{\partial a_{ij}}{\partial x_j} x_j \quad A16$$

$$\text{sendo: } a_{ij} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - x_i K_{a_{ij}} - x_j K_{a_{ji}}) \quad A17$$

$$\begin{aligned} \text{então: } \left. \frac{\partial a_m}{\partial x_i} \right|_{j \neq i} &= 2 \sum_{j=1}^k \left[\sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - x_i K_{a_{ij}} - x_j K_{a_{ji}}) \right] x_j + \\ &2x_i \sum_{j=1}^k \left[\sqrt{a_{ii} a_{jj}} (-K_{a_{ij}}) \right] x_j \end{aligned} \quad A18$$

$$\text{Resolução do termo: } \sum_{j=1}^k x_j \frac{\partial a_m}{\partial x_j} \quad A19$$

em analogia com a equação A16 chegamos em:

$$\sum_{j=1}^k x_j \left. \frac{\partial a_m}{\partial x_j} \right|_{j \neq i} = 2a_m + 2 \sum_{j=1}^k x_j^2 \sum_{n=1}^k \frac{\partial a_{jn}}{\partial x_j} x_n \quad A20$$

sabendo que:
$$\frac{\partial a_{mj}}{\partial x_j} = \sqrt{a_{mm}a_{jj}}(-K_{a_{mj}}) \quad A21$$

A equação A20 fica sendo:

$$\sum_{j=1}^k x_j \left. \frac{\partial a_m}{\partial x_j} \right|_{j \neq i} = 2a_m + 2 \sum_{j=1}^k x_j^2 \sum_{n=1}^k \left[\sqrt{a_{nn}a_{jj}}(-K_{a_{jn}}) \right] x_n \quad A22$$

Denominaremos A* como sendo a seguinte diferença:

$$A^* = \frac{\partial a_m}{\partial x_i} - \sum_{j=1}^k x_j \frac{\partial a_m}{\partial x_j} \quad A23$$

$$\begin{aligned} A^* &= 2 \sum_{j=1}^k \left[\sqrt{a_{ii}a_{jj}}(1 - x_i K_{a_{ij}} - x_j K_{a_{ji}}) \right] x_j + \\ &2x_i \sum_{j=1}^k \left[\sqrt{a_{ii}a_{jj}}(-K_{a_{ij}}) \right] x_j - 2a_m - \\ &2 \sum_{j=1}^k x_j^2 \sum_{n=1}^k \left[\sqrt{a_{nn}a_{jj}}(-K_{a_{jn}}) \right] x_n \end{aligned} \quad A24$$

Resolução do termo:
$$\left. \frac{\partial b_m}{\partial x_i} \right|_{j \neq i} \quad A25$$

sendo:
$$b_m = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k b_{ij} x_i x_j \quad A26$$

$$b_{ij} = \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} \quad A27$$

então:
$$\left. \frac{\partial b_m}{\partial x_i} \right|_{j \neq i} = b_{ii} + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j \quad A28$$

$$\left. \frac{\partial b_m}{\partial x_i} \right|_{j \neq i} = b_{ii} + b_m \quad A29$$

Resolução do termo:
$$\sum_{j=1}^k \frac{\partial b_m}{\partial x_j} x_j = 2 \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k b_{ij} x_i x_j = 2b_m \quad A30$$

Denominaremos B* como sendo a seguinte diferença:

$$\frac{\partial b_m}{\partial x_i} - \sum_{j=1}^k x_j \frac{\partial b_m}{\partial x_j} = b_{ii} - b_m \quad A31$$

Reescrevendo a equação A13, temos:

$$\begin{aligned} \ln \phi_i &= \frac{V_m P}{RT} - 1 + \frac{1}{RT} \int_{V_m}^{\infty} \theta dV_m - \int_{V^d}^{\infty} \frac{dV_m}{V} + \\ &\frac{A^*}{RT} \int_{V_m}^{\infty} \frac{\partial \theta}{\partial x_m} dV_m + \frac{B^*}{RT} \int_{V_m}^{\infty} \frac{\partial \theta}{\partial b_m} dV_m \end{aligned} \quad A32$$

Escreveremos as derivadas parciais da equação A32 da EOS de Peng-Robinson e as integraremos.

$$\text{EOS de Peng-Robinson:} \quad P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 - 2bV - b^2} \quad A33$$

Integrando o 1^o termo:

$$\int_{V^d}^{\infty} \theta dV = RT \ln(V-b) \Big|_{V^d}^{\infty} - \frac{a}{2\sqrt{2}b} \ln \left(\frac{V+b(1-\sqrt{2})}{V+b(1+\sqrt{2})} \right) \quad A34$$

Integrando o 2^o termo:

$$\int_{V^d}^{\infty} \frac{1}{V} dV = \ln V^{\infty} - \ln V^d = -\ln \frac{RT}{P} \quad A35$$

Integrando o 3^o termo:

$$\int_{V^d}^{\infty} \frac{\partial \theta}{\partial a} dV = -\frac{1}{2\sqrt{2}b} \ln \left(\frac{V+b(1-\sqrt{2})}{V+b(1+\sqrt{2})} \right) \quad A36$$

Integrando o 4^o termo:

$$\int_{V^d}^{\infty} \frac{\partial \theta}{\partial b} dV = -\frac{RT}{V-b} + a \left[\frac{V}{b(V^2 + 2bV - b^2)} + \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left(\frac{V+b(1-\sqrt{2})}{V+b(1+\sqrt{2})} \right) \right] \quad A37$$

Fazendo:

$$\tau = \ln \left(\frac{V+b(1-\sqrt{2})}{V+b(1+\sqrt{2})} \right) \quad A38$$

Utilizando-se das equações A34, A35, A36, A37 e A38 e substituindo na equação A32, chegamos na seguinte equação final:

$$\ln \phi_1 = \frac{PV}{RT} - 1 + \ln \left(\frac{V^d}{(V-b)} \right) + \left[\frac{ab + A^*b - aB^*}{RT2\sqrt{2}b^2} \right] \tau +$$

$$B^* \left[\frac{1}{V-b} - \frac{aV}{bRT \left\{ \left[V + b(1-\sqrt{2}) \right] \left[V + b(1+\sqrt{2}) \right] \right\}} \right] \quad \text{A39}$$

ANEXO B

Pressão de vapor dos componentes puros e correção do parâmetro a da EDE.

Equação de ANTOINE [B1]

$$\ln(P) = A - \frac{B}{T + C} \quad \text{B1}$$

Equação de WAGNER [B2]

$$\ln(P_r) = \frac{1}{T_r} \left[A(1 - T_r) + B(1 - T_r)^{1.5} + C(1 - T_r)^3 + D(1 - T_r)^6 \right] \quad \text{B2}$$

As constantes A, B e C da equação de ANTOINE, para cada componente é apresentada na Tabela BI e as constantes A, B, C e D da equação de WAGNER na Tabela BII.

Tabela BI: Constantes da Equação de ANTOINE

Componente	A	B	C	Referência
Etanol	18,9119	3803,98	-41,68	a
α -Pineno	13,84793	3377,754	62,817	b
β -Pineno	13,79453	3436,118	64,69	b
(S)-(-)-Limoneno	14,12371	3647,925	66,875	b

a: GMEHLING et al., (1982) - T (K), P (mmHg)

b: RODRIGUES & BERNARDO-GIL, (1996) - T (K), P (KPa)

Tabela BII: Constantes da Equação de WAGNER

Componente	A	B	C	D	Referências
Etanol	-8,51838	0,341626	-5,73683	8,32581	c
Benzeno	-6,94739	1,25253	-2,53686	-3,49284	c

c: McGARRY, (1983) - T (K), P (bar)

Tabela BIII: Parâmetro a corrigido empiricamente para o Benzeno - P^v calculada com a equação de WAGNER

T (°C)	T (K)	P^v (bar)	Correção de a
25	298,15	0,126722	1,0080571
30	303,15	0,158954	1,0072388
35	308,15	0,197582	1,0064771
40	313,15	0,243557	1,0057523
45	318,15	0,297871	1,0050758
50	323,15	0,361592	1,0044413
55	328,15	0,435860	1,0038461
60	333,15	0,521884	1,0032894
65	338,15	0,620945	1,0027691
70	343,15	0,734388	1,0022842
75	348,15	0,863627	1,0018360
80	353,15	1,010135	1,0014145
85	358,15	1,175445	1,0010279
90	363,15	1,361147	1,0006723
95	368,15	1,568886	1,0003468
100	373,15	1,800357	1,0000506
105	378,15	2,057304	0,99978303
110	383,15	2,341516	0,99954354
115	388,15	2,654825	0,99933171
120	393,15	2,999106	0,99914646
125	398,15	3,376271	0,99898779
130	403,15	3,788270	0,99885457

Tabela BIV: Parâmetro α corrigido empiricamente para o Etanol - P^v calculada com a equação de WAGNER

T (°C)	T (K)	P^v (bar)	Correção de α
25	298,15	0,0787216	1,0029060
30	303,15	0,104535	1,0034917
35	308,15	0,137397	1,0039405
40	313,15	0,178827	1,0043487
45	318,15	0,230574	1,0046240
50	323,15	0,294337	1,0049540
55	328,15	0,373275	1,0049498
60	333,15	0,469025	1,0049953
65	338,15	0,584709	1,0049717
70	343,15	0,723446	1,0048856
75	348,15	0,888657	1,0047440
80	353,15	1,084070	1,0045539
85	358,15	1,313723	1,0043210
90	363,15	1,581958	1,0040524
95	368,15	1,893426	1,0037543
100	373,15	2,253078	1,0034327
105	378,15	2,666159	1,0030936
110	383,15	3,138202	1,0027432
115	388,15	3,675022	1,0023863
120	393,15	4,282703	1,0020289
125	398,15	4,967595	1,0016772
130	403,15	5,736302	1,0013313
135	408,15	6,595677	1,0010005
140	413,15	7,552816	1,0006865
145	418,15	8,615054	1,0003938
150	423,15	9,789962	1,0001255
155	428,15	11,08535	0,99988412
160	433,15	12,50926	0,99967253
165	438,15	14,06999	0,99949312
170	443,15	15,77608	0,99934697
175	448,14	17,63635	0,99923622

Tabela BV: Parâmetro α corrigido empiricamente para a Água - P^v obtidas (Ref)

T (°C)	T (K)	P^v (bar)	Correção de α
25	298,15	0,031670	0,98361600
35	308,15	0,056226	0,98484000
45	318,15	0,095821	0,98601400
55	328,15	0,157366	0,98720000
65	338,15	0,250020	0,98840000
75	348,15	0,385499	0,98938006
85	358,15	0,578004	0,99044293
95	368,15	0,845230	0,99143481
105	378,15	1,207983	0,99239482
115	388,15	1,690568	0,99331760
125	398,15	2,320840	0,99420285
135	408,15	3,130283	0,99505227
140	413,15	3,613750	0,99543476
145	418,15	4,155077	0,99582886
150	423,15	4,760147	0,99619948
155	428,15	5,432880	0,99658763
160	433,15	6,180150	0,99694806
165	438,15	7,007832	0,99728047
170	443,15	7,919850	0,99763119
175	448,15	8,925032	0,99794113

Tabela BVI: Parâmetro a corrigido empiricamente para o α -Pineno, β -Pineno e Limoneno - P^v calculadas pela equação de ANTOINE.

T (°C)	T (K)	P^v (bar) α -Pineno	P^v (bar) β -Pineno	P^v (bar) Limoneno	Corr. a α -Pineno	Corr. a β -Pineno	Corr. a Limoneno
131,85	405	0,53343	0,40347	0,28079	1,00041568	1,00034881	1,00151086
132,85	406	0,54899	0,41558	0,28987	1,00035453	1,00030327	1,00144315
133,85	407	0,56492	0,42798	0,29918	1,00029111	1,00025761	1,00137889
134,85	408	0,58121	0,44068	0,30874	1,00022960	1,00021076	1,00131142
135,85	409	0,59787	0,45368	0,31854	1,00016880	1,00016439	1,00124705
136,85	410	0,61492	0,46698	0,32859	1,00010490	1,00011992	1,00118351
138,85	412	0,65015	0,49452	0,34947	0,99998569	1,00003004	1,00105405
140,85	414	0,68698	0,52335	0,37142	0,99986374	0,99993968	1,00092316
142,85	416	0,72543	0,55349	0,39446	0,99974644	0,99985468	1,00079751
144,85	418	0,76557	0,58500	0,41865	0,99962920	0,99976981	1,00066996
146,85	420	0,80744	0,61792	0,44403	0,99951422	0,99968636	1,00054097
148,85	422	0,85109	0,65229	0,47063	0,99940193	0,99960554	1,00041521
150,85	424	0,89659	0,68815	0,49850	0,99928892	0,99952757	1,00028920
152,85	426	0,94397	0,72556	0,52768	0,99917918	0,99944985	1,00016475
154,85	428	0,99330	0,76456	0,55721	0,99907041	0,99937320	1,00003119
156,85	430	1,04462	0,80519	0,59015	0,99896461	0,99929971	0,99991870
158,85	432	1,09800	0,84751	0,62353	0,99885952	0,99922615	0,99979734
160,85	434	1,15349	0,89155	0,65841	0,99875623	0,99915594	0,99967521
162,85	436	1,21114	0,93737	0,69483	0,99865556	0,99908763	0,99955404
164,85	438	1,27101	0,98501	0,73210	1,27101000	0,98501000	0,98501000
166,85	440	1,33315	1,03453	0,77248	0,99846101	0,99895728	0,99931490
168,85	442	1,39763	1,08597	0,81382	0,99836683	0,99889559	0,99919510
170,85	444	1,46451	1,13939	0,85689	0,99827391	0,99883509	0,99907714

Tabela BVII - Parâmetro " a " corrigido empiricamente - Valores em função da Temperatura

Componentes	Correção de " a "	Faixa de T (K)
Água	$corra = 0,92667981 + 2,53529e - 4T - 2,1084036e - 7T^2$	343,15 - 448,15
	$corra = 0,95386 + 0,0001T$	343,15 - 373,15
	$corra = 0,95834 + 0,00009T$	373,15 - 403,15
Etanol	$corra = 0,66560257 + 0,002723985T - 7,139e - 6T^2 + 6,0896e - 9T^3$	343,15 - 448,15
	$corra = 0,9295569 + 4,6651563e - 4T - 7,1971429e - 7T^2$	343,15 - 373,15
	$corra = 0,53306687 + 0,003787987T - 9,989222e - 6T^2 + 8,618218e - 9T^3$	303,15 - 403,15
Benzeno	$corra = 1,1119132 - 5,4314795e - 4T + 6,5196612e - 7T^2$	303,15 - 403,15
	$corra = 1,1270410 - 6,3459533e - 4T + 7,8976723e - 7T^2$	298,15 - 353,15
α -Pineno	$corra = 1,0622465 - 2,4170475e - 4T + 2,1985791e - 7T^2$	405 - 444
β -Pineno	$corra = 1,0565378 - 2,2977335e - 4T + 2,2479364e - 7T^2$	405 - 444
Limoneno	$corra = 1,0430389 - 1,3917632e - 4T + 9,0458278e - 8T^2$	405 - 444

ANEXO C

Dados de equilíbrio dos binários do sistema etanol-benzeno-água

Tabela CI: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Etanol(1)-Água(2) a 25°C - GMEHLING et al. (1982)

P (bar)	x ₁	y ₁
0,03166	0,0	0,0
0,04422	0,0523	0,3164
0,05124	0,0916	0,4334
0,05788	0,1343	0,5037
0,06091	0,1670	0,5449
0,06293	0,2022	0,5683
0,06709	0,2848	0,6105
0,06821	0,3368	0,6286
0,07192	0,4902	0,6790
0,07427	0,5820	0,7095
0,07742	0,7810	0,8161
0,07866	1,0000	1,0000

Tabela CII: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Etanol(1)-Água(2) a 30°C - GMEHLING et al. (1982)

P (bar)	x ₁
0,04247	0,0
0,04412	0,0043
0,04807	0,0152
0,05203	0,0273
0,05780	0,0463
0,06385	0,0678
0,07328	0,1099
0,08188	0,1711
0,08722	0,2469
0,09084	0,3238
0,09302	0,3866
0,09402	0,4176
0,09662	0,5049
0,09868	0,5809
0,09998	0,6343
0,10198	0,7246
0,10339	0,8084
0,10393	0,8579
0,10426	0,8906
0,10434	0,8993
0,10443	0,9244
0,10455	0,9537
0,10466	0,9732
0,10471	0,9815
0,10470	1,0000

Tabela CIII: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Etanol(1)-Água(2) a 35°C - GMEHLING et al. (1982)

P (bar)	x ₁
0,09465	0,100
0,12011	0,300
0,12851	0,500
0,13238	0,700
0,132648	0,900

Tabela CIV: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Etanol(1)-Água(2) a 50°C - GMEHLING et al. (1982)

P (bar)	x ₁
0,12374	0,0000
0,15085	0,0220
0,17638	0,0490
0,19613	0,0743
0,21141	0,1008
0,23079	0,1505
0,24240	0,1995
0,25071	0,2491
0,25727	0,2999
0,26255	0,3480
0,26757	0,3991
0,27215	0,4487
0,27644	0,4987
0,27456	0,4765
0,27826	0,5236
0,28212	0,5769
0,28538	0,6269
0,28822	0,6756
0,29070	0,7253
0,29297	0,7753
0,29472	0,8337
0,29565	0,8862
0,29574	0,9434
0,29513	1,0000

Tabela CV: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Etanol(1)-Água(2) a 80°C - GMEHLING et al. (1982)

P (bar)	x ₁
0,31179	0,0000
0,32758	0,0043
0,36356	0,0152
0,39817	0,0271
0,44439	0,0462
0,48566	0,0676
0,54052	0,1097
0,58582	0,1709
0,61793	0,2467
0,64110	0,3237
0,65717	0,3883
0,66339	0,4173
0,68134	0,5047
0,69514	0,5807
0,70391	0,6342
0,71587	0,7244
0,71966	0,7637
0,72311	0,8084
0,72547	0,8578
0,72619	0,8906
0,72610	0,8993
0,72588	0,9244
0,72508	0,9537
0,72429	0,9732
0,72383	0,9815
0,72343	1,0000

Tabela CVI: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Etanol(1)-Água(2) a 80°C - GMEHLING et al. (1982)

P (bar)	x ₁	y ₁
0,50659	0,0080	0,0620
0,55992	0,0180	0,1420
0,65324	0,0420	0,3000
0,76923	0,0700	0,4000
0,81855	0,1100	0,4770
0,86655	0,1500	0,5000
0,89721	0,2020	0,5250
0,91587	0,2170	0,5650
0,94254	0,2530	0,6170
0,94254	0,2630	0,5650
0,95320	0,3070	0,6200
0,96387	0,3500	0,5850

Tabela CVII Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Etanol(1)-Água(2) a 90°C - GMEHLING et al. (1982)

P (bar)	x ₁
0,70126	0,0000
0,73722	0,0043
0,81905	0,0151
0,89616	0,0269
0,99661	0,0459
1,08292	0,0673
1,19541	0,1094
1,28804	0,1706
1,35632	0,2464
1,40669	0,3236
1,44114	0,3880
1,45615	0,4171
1,49588	0,5045
1,52607	0,5804
1,54462	0,6340
1,56995	0,7243
1,57802	0,7636
1,58481	0,8083
1,58905	0,8578
1,58978	0,8906
1,58954	0,8993
1,58860	0,9244
1,58592	0,9537
1,58345	0,9732
1,58218	0,9815
1,58113	1,0000

Tabela CVIII Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Etanol(1)-Água(2) a 1,0132 bar - GMEHLING et al. (1982)

T (K)	x ₁	y ₁
373,15	0,000	0,0000
363,15	0,050	0,3372
359,08	0,100	0,4521
357,12	0,150	0,5056
356,05	0,200	0,5359
355,29	0,250	0,5589
354,67	0,300	0,5794
354,14	0,350	0,5987
353,67	0,400	0,6177
353,25	0,450	0,6371
352,90	0,500	0,6558
352,57	0,550	0,6765
352,28	0,600	0,6986
352,00	0,650	0,7250
351,75	0,700	0,7550
351,57	0,750	0,7840
351,45	0,800	0,8167
351,37	0,850	0,8591
351,35	0,900	0,8959
351,39	0,950	0,9474
351,48	1,000	1,0000

Tabela CIX: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Benzeno(1)-Água(2) - CHEN & WAGNER, (1994)

T (K)	P (bar)	Solubilidade em H ₂ O	Solubilidade em Benzeno
		10 ³ x	10 ³ x
303,15	1,0	0,424	0,173
313,15	1,0	0,464	0,217
323,15	1,0	0,510	0,563
333,15	1,5	0,565	0,260
343,15	2,5	0,625	0,260
353,15	2,5	0,699	0,390
363,15	3,5	0,800	0,390
373,15	3,5	0,950	0,303

Tabela CXII: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Etanol(1)-Benzeno(2) a 45°C - GMEHLING et al. (1981)

P (bar)	x ₁
0,36595	0,0679
0,39461	0,1508
0,40594	0,2187
0,40995	0,3498
0,40661	0,4908
0,40261	0,5656
0,38861	0,6578
0,37462	0,7350
0,33729	0,8490
0,29529	0,9288

Tabela CX: Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido do Sistema Etanol(1)-Benzeno(2) a 25°C - GMEHLING et al. (1981)

P (bar)	x ₁	y ₁
0,160511	0,100	0,249
0,163978	0,200	0,283
0,164644	0,300	0,310
0,164244	0,400	0,336
0,162644	0,500	0,357
0,159712	0,600	0,380
0,1533128	0,700	0,419
0,1431809	0,800	0,474
0,123716	0,900	0,583

Tabela CXIII: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Etanol(1)-Benzeno(2) a 55°C - GMEHLING et al. (1981)

P (bar)	x ₁	y ₁
0,434608	0,000	0,000
0,598586	0,155	0,319
0,616984	0,302	0,374
0,618180	0,501	0,429
0,610318	0,600	0,462
0,590054	0,700	0,506
0,530460	0,842	0,635
0,363280	1,000	1,000

Tabela CXI: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Etanol(1)-Benzeno(2) a 35°C - GMEHLING et al. (1981)

P (bar)	x ₁
0,24197	0,0679
0,27196	0,1508
0,27996	0,2187
0,28196	0,3498
0,27996	0,4908
0,27666	0,5656
0,26663	0,6578
0,25196	0,7350
0,21930	0,8489
0,18264	0,9288

Tabela CXIV: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Etanol(1)-Benzeno(2) a 60°C - GMEHLING et al. (1981)

P (bar)	x ₁
0,518597	0,0000
0,627916	0,0346
0,670577	0,0636
0,726569	0,1506
0,749233	0,2629
0,759898	0,3689
0,758565	0,4455
0,742567	0,6303
0,706570	0,7582
0,638580	0,8707
0,537260	0,9592
0,471937	1,0000

Dados de equilíbrio dos binários do sistema água-sacarose-glicose-frutose

Tabela CXV: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Água(1)-Glicose(2) a 25°C - TAYLOR & ROWLINSON, (1955)

P (bar)	x ₂
0,0316705	0,0000
0,0312972	0,0118
0,0300800	0,0508
0,0289655	0,0761
0,0281976	0,0934
0,0281523	0,0950
0,0275537	0,1091
0,0265872	0,1304
0,0253327	0,1598
0,0236649	0,1950

Tabela CXVI: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Água(1)-Glicose(2) a 35°C - TAYLOR & ROWLINSON, (1955)

P (bar)	x ₂
0,0562260	0,0000
0,0515479	0,0761
0,0514466	0,0761
0,0499988	0,0951
0,0490349	0,1093
0,0481230	0,1212
0,0473058	0,1305
0,0448195	0,1601
0,0421078	0,1954

Tabela CXVII: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Água(1)-Glicose(2) a 45°C - TAYLOR & ROWLINSON, (1955)

P (bar)	x ₂
0,0958270	0,0000
0,0878018	0,0763
0,0877218	0,0763
0,0852555	0,0953
0,0836423	0,1095
0,0807760	0,1308
0,0770565	0,1603
0,0721372	0,1959

Tabela CXVIII: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Água(1)-Glicose(2) a 55°C - TAYLOR & ROWLINSON, (1955)

P (bar)	x ₂
0,1573659	0,0000
0,1441810	0,0763
0,1402215	0,0955
0,1372753	0,1096
0,1334758	0,1310
0,1269699	0,1606
0,1189043	0,1962

Tabela CXIX: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Água(1)-Glicose(2) a 65°C - TAYLOR & ROWLINSON, (1955)

P (bar)	x ₂
0,2500200	0,0000
0,2293831	0,0763
0,2235572	0,0953
0,2186112	0,1098
0,2125720	0,1313
0,2020667	0,1611
0,1897617	0,1969

Tabela CXX: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Água(1)-Glicose(2) a 1,0132bar - ABDERAFFI & BOUNAHMIDI, (1994)

T (K)	x ₂
373,35	0,004690
373,55	0,005786
373,75	0,011595
373,85	0,013453
374,45	0,025893
374,55	0,032257
374,75	0,047959
374,95	0,064974
376,15	0,075628
377,15	0,110886
379,15	0,150940
380,85	0,305810
386,15	0,411758

Tabela CXXI: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Água(1)-Sacarose(2) a 25°C CHEN, (1989).

a_w	Conc.(2) % Peso	P (bar)	x_2
0,995	9,2	0,0315	0,0053
0,990	15,9	0,0313	0,0098
0,980	26,2	0,0310	0,0183
0,960	39,7	0,0304	0,0335
0,940	48,4	0,0298	0,0470
0,920	54,6	0,0291	0,0595
0,900	59,2	0,0285	0,0710
0,880	62,9	0,0279	0,0819
0,850	67,2	0,0269	0,0973

Tabela CXXII: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Água(1)-Sacarose(2) a 1,0132bar - LESCHKE, (1987).

Conc.(2) % Peso	Teb. (°C)	x_2
10	100,2	0,0058
20	100,4	0,0130
30	100,7	0,0221
40	101,0	0,0339
50	101,6	0,0500
60	102,5	0,0732
70	104,2	0,1094
80	107,4	0,1739
90	120,0	0,3214
94	133,8	0,4519
98	174,4	0,7206
99	204,0	0,8390

Tabela CXXIV: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Água(1)-Frutose(2) a 25°C - CHIRIFI et al., (1981)

a_w	P (bar)	x_2
0,955	0,0303	0,0411
0,943	0,0299	0,0511
0,930	0,0294	0,0625
0,913	0,0289	0,0756
0,893	0,0283	0,0909
0,869	0,0275	0,1089
0,838	0,0265	0,1304

Tabela CXXV: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Água(1)-Frutose(2) a 1,0132bar - ABDERAFFI & BOUNAHMIDI, (1994)

T (K)	x_2
373,25	0,00469
373,45	0,00634
373,55	0,01039
373,75	0,01283
374,25	0,02514
374,35	0,03309
374,45	0,04899
375,65	0,07850
378,05	0,12354
381,55	0,17525
395,15	0,31297
403,15	0,40091

Tabela CXXIII: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Água(1)-Sacarose(2) a 1,0132bar - ABDERAFFI & BOUNAHMIDI, (1994).

T (K)	x_2
373,25	0,003054
373,45	0,006202
373,55	0,014210
374,35	0,024168
374,95	0,040490
376,15	0,072048
377,15	0,089038
381,35	0,142853
383,15	0,161186
388,15	0,193391
391,15	0,252180

Dados de equilíbrio dos binários do sistema α -pineno- β -pineno-limoneno

Tabela CXXVI: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema α -Pineno(1)-Limoneno(2) a 0,533bar - RODRIGUES & BERNARDO-GIL, (1995)

T(K)	x_1	y_1
426,4	0,000	0,000
425,6	0,030	0,054
425,0	0,053	0,092
424,0	0,093	0,159
422,7	0,140	0,223
421,9	0,180	0,285
420,7	0,223	0,349
419,6	0,269	0,400
418,9	0,296	0,434
417,8	0,343	0,492
416,9	0,389	0,538
415,4	0,456	0,605
413,7	0,542	0,692
412,4	0,605	0,737
411,7	0,636	0,769
410,8	0,690	0,804
410,0	0,735	0,837
408,7	0,798	0,883
408,0	0,836	0,905
407,3	0,884	0,934
406,4	0,931	0,962
406,0	0,960	0,979
405,3	1,000	1,000

Tabela CXXVII: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema α -Pineno(1)-Limoneno(2) a 0,800bar - RODRIGUES & BERNARDO-GIL, (1995)

T(K)	x_1	y_1
441,3	0,000	0,000
439,0	0,112	0,182
437,2	0,151	0,244
436,1	0,199	0,297
435,5	0,227	0,337
434,3	0,271	0,406
433,6	0,303	0,431
432,3	0,365	0,506
429,1	0,500	0,636
427,3	0,594	0,722
426,1	0,657	0,774
425,3	0,697	0,801
424,0	0,771	0,853
422,6	0,841	0,902
421,6	0,917	0,955
420,8	0,950	0,969
420,1	1,000	1,000

Tabela CXXVIII: Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema β -Pineno(1)-Limoneno(2) a 0,533bar - RODRIGUES & BERNARDO-GIL, (1995)

T(K)	x_1	y_1
426,4	0,000	0,000
425,6	0,056	0,076
425,0	0,099	0,140
424,5	0,138	0,187
423,9	0,184	0,238
423,2	0,239	0,301
422,8	0,263	0,332
422,4	0,296	0,370
422,0	0,332	0,411
421,5	0,372	0,457
421,0	0,413	0,504
420,8	0,427	0,511
420,4	0,468	0,548
420,3	0,469	0,559
419,6	0,541	0,625
419,1	0,579	0,657
418,6	0,625	0,697
418,5	0,632	0,701
417,7	0,701	0,762
417,4	0,733	0,796
415,9	0,880	0,903
415,4	0,928	0,945
415,1	0,961	0,974
414,7	1,000	1,000