

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

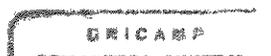
**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE DADOS DE
EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE MISTURAS DE
SOLVENTES E COMPOSTOS ORGANO-CLORADOS**

Autor: **Celso Viana Miguel**

Orientadora: **Prof. Dra. Maria Alvina Krähenbühl**

Dissertação de mestrado apresentada à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Janeiro, 2001
Campinas, SP



N.º CHAMADA:	
T/UNICAMP	
M588d	
V.	E.
TOMBO BC/	44933
PROC.	16-392101
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREC.º	R\$ 11,00
DATA	26/06/01
N.º CPD	

CM00158134-1

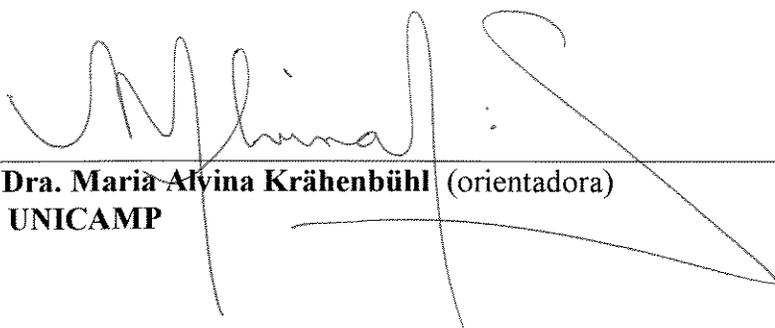
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

M588d Miguel, Celso Viana
Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas de solventes e compostos organo-clorados / Celso Viana Miguel--Campinas, SP: [s.n.], 2001.

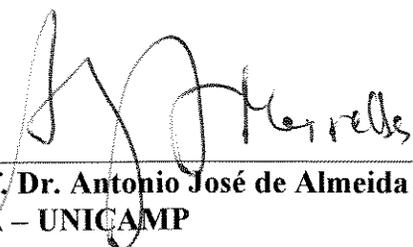
Orientadora: Maria Alvina Krähenbühl
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Equilíbrio líquido-vapor. 2. Compostos organoclorinados. 3. Pesquisa experimental. I. Krähenbühl. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 08 de janeiro de 2001 pela banca
examinadora constituída por:



Profa. Dra. Maria Alvyina Krähenbühl (orientadora)
FEQ – UNICAMP

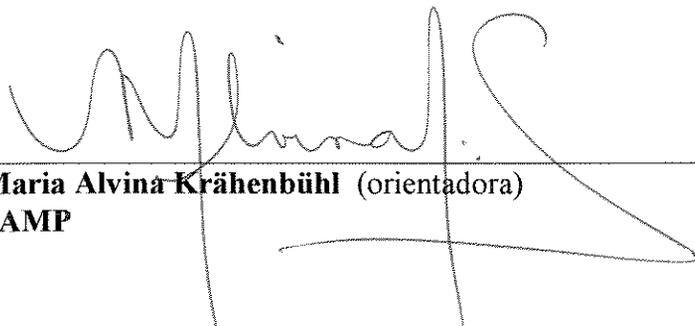


Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
FEA – UNICAMP



Prof. Dr. Martín Aznar
FEQ - UNICAMP

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química apresentada pelo **Engo. Celso Viana Miguel** aos 8 de janeiro de 2001.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Krähenbühl', is written over a horizontal line. The signature is fluid and cursive, with a large loop at the end.

Profa. Dra. Maria Alvina Krähenbühl (orientadora)
FEQ – UNICAMP

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, Edgar e Maria, que sempre me apoiaram, à minha filha Diulye e aos meus irmãos Sérgio, Jussara e Lúcia, com muito amor.

Agradecimentos

Este trabalho contou com a ajuda muito importante das seguintes pessoas, as quais eu presto aqui a minha agradecida e sincera homenagem:

- à Prof. Dra. Maria Alvina Krähenbühl, pela confiança depositada, paciência, orientação e, sobretudo, por compartilhar irrestritamente seus conhecimentos que foram fundamentais na elaboração deste trabalho;
- à técnica do laboratório Eliana, pela ajuda na parte experimental;
- aos colegas do LPT: Ana Lúcia, Laura Alícia e Marlus, pelas dicas valiosas no desenvolvimento da pesquisa;
- ao CNPq, pelo apoio financeiro.

“Ação e trabalho sempre se seguem à vontade; o trabalho é, quase sempre, acompanhado pelo êxito. Os três – vontade, trabalho e êxito – dividem entre si toda a existência humana: a vontade abre as portas à carreiras brilhantes e felizes, o trabalho permite que se ultrapasse essas portas e, uma vez no fim da jornada, vem o êxito a coroar os esforços feitos.”

LOUIS PASTEUR (1822 – 1895)

Resumo

MIGUEL, Celso Viana, *Determinação Experimental de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas de Solventes e Compostos Organo-Clorados*, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000. 115p. Dissertação (Mestrado)

Este trabalho apresenta uma contribuição ao estudo do equilíbrio líquido-vapor de substâncias poluentes, em especial aos solventes e pesticidas. Foi estudado o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas isobáricos nas pressões de 250 e 650mmHg. Os sistemas foram formados pelas combinações das misturas binárias dos compostos 1,2-Dicloroetano, Tricloroetileno e 1-Butanol. Os dados foram determinados em ebuliômetro de recirculação das fases líquida e vapor, apropriado para regiões de baixas e médias pressões. A qualidade dos dados medidos P - T - x - y foi verificada pela aplicação do teste de consistência termodinâmica de Van Ness-Fredenslund. A equação virial foi utilizada para representação dos desvios da idealidade da fase vapor. Parâmetros de interação binária para modelos de coeficiente de atividade da fase líquida, representados pelos modelos de Wilson, NRTL e UNIQUAC, foram ajustados para todos os sistemas nas condições estabelecidas pelo método da máxima verossimilhança. Foram determinadas as curvas de pressão de vapor dos compostos puros formadores dos sistemas cobrindo toda a faixa de pressão entre 250 e 650mmHg.

Palavras-chave: equilíbrio líquido-vapor; compostos organo-clorados; medidas experimentais.

Abstract

MIGUEL, Celso Viana, *Experimental Determination of VLE Data from Solvents and Organochloride Compounds Mixtures*, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000. 115p. Dissertação (Mestrado)

This work is a contribution to the study of vapor-liquid equilibrium of pollutant substances, mainly solvents and pesticides. It was studied the vapor-liquid equilibrium of isobaric systems at the pressures of 250 and 650mmHg. The systems were formed by the combination of the binary mixtures of 1,2-Dichloroethane, Trichloroethylene and 1-Butanol. The data were obtained in a ebulliometer with liquid and vapor phase recirculation, appropriate to low and middle pressures zones. The quality of the measured P - T - x - y data was verified by applying the thermodynamic consistency test of Van Ness-Fredenslund. The virial equation was used for representation of the deviations of vapor phase. The binary interaction parameters for the liquid phase activity coefficients models of Wilson, NRTL and UNIQUAC have been adjusted for all the systems by maximum likelihood principle. The vapor pressure curves of the pure compounds of the systems were determined over the pressure zone between 250 and 650mmHg.

Password: vapor-liquid equilibrium; organochloride compounds; experimental measures.

Sumário

Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xv
Nomenclatura	xvi
1. Introdução	1
2. Fundamentos teóricos	3
2.1 Pesticidas e os problemas causados por eles	3
2.2 Equilíbrio de fases. Equilíbrio líquido-vapor	4
2.3 Fugacidades em misturas gasosas. Equação do virial	8
2.4 Fugacidades em misturas líquidas. Funções de excesso	14
2.5 Coeficiente de atividade a diluição infinita	21
2.6 Aplicação da equação de Gibbs-Duhem. Testes de consistência termodinâmica de dados de equilíbrio	22
3. Parte experimental	37
3.1 Dados dos sistemas estudados existentes na literatura	38
3.2 Métodos para a determinação experimental de dados de ELV	38
3.3 Aparelhagem	46
3.4 Técnica experimental	49
3.5 Calibração dos instrumentos	52
3.6 Determinação da pressão de saturação	61
4. Resultados e discussões	69
4.1 Sistemas 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 250mmHg e a 650mmHg	70
4.2 Sistemas 1,2-Dicloroetano(1) + 1-Butanol(2) a 250mmHg e a 650mmHg	80
4.3 Sistemas Tricloroetileno(1) + 1-Butanol(2) a 250mmHg e a 650mmHg	90
4.4 Correlação dos dados de ELV	100
5. Conclusões e sugestões	107
Referências Bibliográficas	109
Apêndice A. Dados experimentais dos sistemas	113
Apêndice B. Propriedades dos compostos puros	117

Lista de Figuras

Figura 2-1: Representação do gráfico para teste da área	27
Figura 3-1: Esquema de funcionamento do método estático	40
Figura 3-2: Curva de equilíbrio líquido-vapor a temperatura constante de um sistema binário para ilustrar o método do ponto de bolha e orvalho	41
Figura 3-3: Esquema de funcionamento do método de recirculação mecânica de vapor	42
Figura 3-4: Esquema de funcionamento do método de recirculação do vapor condensado	43
Figura 3-5: Esquema e foto do ebuliômetro de Röck & Siege	44
Figura 3-6: Esquema da aparelhagem completa	48
Figura 3-7: Fluxograma dos procedimentos experimentais adotados	51
Figura 3-8: Esquema do cromatógrafo a gás	57
Figura 3-9(a): Pressão de vapor do 1,2-Dicloroetano, dados experimentais vs dados calculados (DIPPR – banco de dados)	63
Figura 3-9(b): Desvios na pressão de vapor do 1,2-Dicloroetano dos dados experimentais com relação aos dados calculados (DIPPR – banco de dados)	63
Figura 3-10(a): Pressão de vapor do Tricloroetileno, dados experimentais vs dados calculados (Dejoz - 1996)	65
Figura 3-10(b): Desvios na pressão de vapor do Tricloroetileno dos dados experimentais com relação aos dados calculados (Dejoz - 1996)	65
Figura 3-11(a): Pressão de vapor do 1-Butanol, dados experimentais vs dados calculados (Dejoz - 1996)	67
Figura 3-11(b): Desvios na pressão de vapor do 1-Butanol dos dados experimentais com relação aos dados calculados (Dejoz - 1996)	67
Figura 4-1: Temperatura vs composições das fases líquida e vapor para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 250mmHg	71
Figura 4-2: Desvios na composição da fase vapor obtidos pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 250mmHg	71
Figura 4-3: Temperatura vs composições das fases líquida e vapor com os pontos das fases vapor calculadas pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 250mmHg	72
Figura 4-4: Temperatura vs composições das fases líquida e vapor com as curvas obtidas com os dados calculados pelo modelo UNIQUAC para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 250mmHg	73
Figura 4-5: Composição da fase vapor vs composição da fase líquida para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 250mmHg	73
Figura 4-6: Energia livre de Gibbs de excesso vs composição da fase líquida para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 250mmHg	74
Figura 4-7: Coeficientes de atividade vs composição da fase líquida para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 250mmHg	74
Figura 4-8: $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ vs composição da fase líquida para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 250mmHg	75
Figura 4-9: Temperatura vs composições das fases líquida e vapor para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 650mmHg	76
Figura 4-10: Composição da fase vapor obtidos pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 650mmHg	76

Figura 4-11: Temperatura vs composições das fases líquida e vapor com as composições da fase vapor calculadas pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 650mmHg	77
Figura 4-12: Temperatura vs composições das fases líquida e vapor com as curvas obtidas com os dados calculados pelo modelo UNIQUAC para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 650mmHg	77
Figura 4-13: Composição da fase vapor vs composição da fase líquida para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 650mmHg	78
Figura 4-14: Energia livre de Gibbs de excesso vs composição da fase líquida para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 650mmHg	78
Figura 4-15: Coeficientes de atividade vs composição da fase líquida para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 650mmHg	79
Figura 4-16: $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ vs composição da fase líquida para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 650mmHg	79
Figura 4-17: Temperatura vs composições das fases líquida e vapor para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + 1-Butanol(2) a 250mmHg	80
Figura 4-18: Desvios na composição da fase vapor obtidos pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + 1-Butanol(2) a 250mmHg	81
Figura 4-19: Temperatura vs composições das fases líquida e vapor com as composições da fase vapor calculadas pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + 1-Butanol(2) a 250mmHg	82
Figura 4-20: Temperatura vs composições das fases líquida e vapor com as curvas obtidas com os dados calculados pelo modelo UNIQUAC para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + 1-Butanol(2) a 250mmHg	83
Figura 4-21: Composição da fase vapor vs composição da fase líquida para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + 1-Butanol(2) a 250mmHg	83
Figura 4-22: Energia livre de Gibbs de excesso vs composição da fase líquida para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + 1-Butanol(2) a 250mmHg	84
Figura 4-23: Coeficientes de atividade vs composição da fase líquida para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + 1-Butanol(2) a 250mmHg	84
Figura 4-24: $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ vs composição da fase líquida para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + 1-Butanol(2) a 250mmHg	85
Figura 4-25: Temperatura vs composições das fases líquida e vapor para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + 1-Butanol(2) a 650mmHg	86
Figura 4-26: Desvios na composição da fase vapor obtidos pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + 1-Butanol(2) a 650mmHg	86
Figura 4-27: Temperatura vs composições das fases líquida e vapor com as composições da fase vapor calculadas pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + 1-Butanol(2) a 650mmHg	87
Figura 4-28: Temperatura vs composições das fases líquida e vapor com as curvas obtidas com os dados calculados pelo modelo UNIQUAC para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + 1-Butanol(2) a 650mmHg	87
Figura 4-29: Composição da fase vapor vs composição da fase líquida para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + 1-Butanol(2) a 650mmHg	88
Figura 4-30: Energia livre de Gibbs de excesso vs composição da fase líquida para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + 1-Butanol(2) a 650mmHg	88
Figura 4-31: Coeficientes de atividade vs composição da fase líquida para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + 1-Butanol(2) a 650mmHg	89

Figura 4-32: $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ vs composição da fase líquida para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + 1-Butanol(2) a 650mmHg	89
Figura 4-33: Temperatura vs composições das fases líquida e vapor para o sistema Tricloroetileno(1) + 1-Butanol(2) a 250mmHg	90
Figura 4-34: Desvios na composição da fase vapor obtidos pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema Tricloroetileno(1) + 1-Butanol(2) a 250mmHg	91
Figura 4-35: Temperatura vs composições das fases líquida e vapor com os pontos das fases vapor calculadas pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema Tricloroetileno(1) + 1-Butanol(2) a 250mmHg	92
Figura 4-36: Temperatura vs composições das fases líquida e vapor com as curvas obtidas com os dados calculados pelo modelo UNIQUAC para o sistema Tricloroetileno(1) + 1-Butanol(2) a 250mmHg	93
Figura 4-37: Composição da fase vapor vs composição da fase líquida para o sistema Tricloroetileno(1) + 1-Butanol(2) a 250mmHg	93
Figura 4-38: Energia livre de Gibbs de excesso vs composição da fase líquida para o sistema Tricloroetileno(1) + 1-Butanol(2) a 250mmHg	94
Figura 4-39: Coeficientes de atividade vs composição da fase líquida para o sistema Tricloroetileno(1) + 1-Butanol(2) a 250mmHg	94
Figura 4-40: $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ vs composição da fase líquida para o sistema Tricloroetileno(1) + 1-Butanol(2) a 250mmHg	95
Figura 4-41: Temperatura vs composições das fases líquida e vapor para o sistema Tricloroetileno(1) + 1-Butanol(2) a 650mmHg	96
Figura 4-42: Desvios na composição da fase vapor obtidos pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema Tricloroetileno(1) + 1-Butanol(2) a 650mmHg	96
Figura 4-43: Temperatura vs composições das fases líquida e vapor com as composições da fase vapor calculadas pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema Tricloroetileno(1) + 1-Butanol(2) a 650mmHg	97
Figura 4-44: Temperatura vs composições das fases líquida e vapor com as curvas obtidas com os dados calculados pelo modelo UNIQUAC para o sistema Tricloroetileno(1) + 1-Butanol(2) a 650mmHg	97
Figura 4-45: Composição da fase vapor vs composição da fase líquida para o sistema Tricloroetileno(1) + 1-Butanol(2) a 650mmHg	98
Figura 4-46: Energia livre de Gibbs de excesso vs composição da fase líquida para o sistema Tricloroetileno(1) + 1-Butanol(2) a 650mmHg	98
Figura 4-47: Coeficientes de atividade vs composição da fase líquida para o sistema Tricloroetileno(1) + 1-Butanol(2) a 650mmHg	99
Figura 4-48: $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ vs composição da fase líquida para o sistema Tricloroetileno(1) + 1-Butanol(2) a 650mmHg	99

Lista de Tabelas

Tabela 3-1: Comparação entre os métodos de obtenção de dados ELV	46
Tabela 3-2(a): Termômetro da câmara de equilíbrio do ebuliômetro (0 a 60 °C)	52
Tabela 3-2(b): Termômetro da câmara de equilíbrio do ebuliômetro (50 a 110 °C)	53
Tabela 3-2(c): Termômetro da câmara de equilíbrio do ebuliômetro (100 a 160 °C)	53
Tabela 3-2(d): Termômetro do banho termostático para a jaqueta da câmara de equilíbrio	54
Tabela 3-3: Característica de alguns gases usados como fase móvel em cromatografia gasosa	58
Tabela 3-4: Condições de operação do cromatógrafo a gás	60
Tabela 3-5(a): Fator relativo de resposta: 1,2-Dicloroetano	60
Tabela 3-5(b): Fator relativo de resposta: Tricloroetileno	60
Tabela 3-5(c): Fator relativo de resposta: 1-Butanol	61
Tabela 3-6(a): Dados experimentais de pressão de vapor do 1,2-Dicloroetano	62
Tabela 3-6(b): Dados experimentais de pressão de vapor do Tricloroetileno	64
Tabela 3-6(c): Dados experimentais de pressão de vapor do 1-Butanol	66
Tabela 4-1: Resultado para o teste de consistência termodinâmica para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 250mmHg e a 650mmHg	75
Tabela 4-2: Resultado para o teste de consistência termodinâmica para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + 1-Butanol(2) a 250mmHg e a 650mmHg	85
Tabela 4-3: Resultado para o teste de consistência termodinâmica para o sistema Tricloroetileno(1) + 1-Butanol(2) a 250mmHg e 650mmHg	95
Tabela 4-4(a): Parâmetros de interação binária: 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2)	105
Tabela 4-4(b): Parâmetros de interação binária: 1,2-Dicloroetano(1) + 1-Butanol(2)	105
Tabela 4-4(c): Parâmetros de interação binária: Tricloroetileno(1) + 1-Butanol(2)	105
Tabela A-1: Dados experimentais: 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 250mmHg	113
Tabela A-2: Dados experimentais: 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 650mmHg	113
Tabela A-3: Dados experimentais: 1,2-Dicloroetano(1) + 1-Butanol(2) a 250mmHg	114
Tabela A-4: Dados experimentais: 1,2-Dicloroetano(1) + 1-Butanol(2) a 650mmHg	115
Tabela A-5: Dados experimentais: Tricloroetileno(1) + 1-Butanol(2) a 250mmHg	116
Tabela A-6: Dados experimentais: Tricloroetileno(1) + 1-Butanol(2) a 650mmHg	116
Tabela B-1: Propriedades dos compostos puros fornecidas por Reid et al. (1987)	117

Nomenclatura

Letras Latinas

<i>A</i>	Primeiro parâmetro de Antoine Parâmetros de interação binária
<i>B</i>	Segundo parâmetro de Antoine Segundo coeficiente virial
<i>C</i>	Terceiro parâmetro de Antoine Fator de correção capilar
<i>d</i>	Derivada total Número de conjunto de dados
<i>G</i>	Energia livre de Gibbs
<i>g</i>	Parâmetro de interação UNIQUAC e NRTL Aceleração da gravidade
<i>H</i>	Entalpia
<i>h_E</i>	Altura equivalente do fluido manométrico
<i>J</i>	Variável dependente das temperaturas de ebulição dos componentes puros Número de componentes da mistura
<i>K_{ij}</i>	Termo referente a diferença no tamanho das moléculas de dois componentes
<i>N</i>	Número de componentes da mistura
<i>n</i>	Número de moles Número de componentes da mistura Número de fases em equilíbrio
<i>P</i>	Pressão
<i>q</i>	Parâmetro de área UNIQUAC
<i>R</i>	Constante universal dos gases
<i>r</i>	Parâmetro volumétrico UNIQUAC Raio dos tubos que contém mercúrio

S	Desvio padrão
T	Temperatura
V	Volume
x	Fração molar da fase líquida
y	Fração molar da fase vapor
Z	Fator de compressibilidade
z	Número de coordenação
w_M	Peso específico corrigido do fluido manométrico

Letras Gregas

γ	Coeficiente de atividade da fase líquida
ϕ	Coeficiente de fugacidade da fase vapor
∂	Derivada parcial
σ	Desvio padrão
λ	Energia de interação de Wilson
ϑ	Fração de área UNIQUAC
φ	Fração volumétrica UNIQUAC
f	Fugacidade
δ	Incerteza experimental
Λ	Parâmetro ajustável de Wilson
τ	Parâmetro ajustável UNIQUAC e NRTL Coeficiente de tensão superficial do mercúrio
μ	Potencial químico
Δ	Variação finita

θ Ângulo de contato entre o mercúrio e o vidro

α Volatilidade relativa
Parâmetro não-aleatório NRTL

ω Fator acêntrico

$\mathcal{F}^{(0)}$ Função da temperatura (Eq. 2.20)

$\mathcal{F}^{(1)}$ Função da temperatura (Eq. 2.20)

Superscritos

∞ Diluição infinita

$\bar{}$ Propriedade média

\circ Propriedade no estado padrão

\wedge Propriedade de mistura

C Termo combinatorial

$calc$ Propriedade calculada

E Grandeza excedente

exp Propriedade experimental

L Fase líquida

R Termo residual

sat Propriedade de saturação

V Fase vapor

Subscritos

C Capilar

eq Propriedade de equilíbrio

<i>fluido</i>	Propriedade do fluido termostático
<i>i</i>	Componente <i>i</i> na mistura
<i>j</i>	Componente <i>j</i> na mistura
<i>K</i>	Conjunto de dados <i>K</i>
<i>local</i>	Grandeza local
<i>m</i>	Valor médio
<i>max</i>	Valor máximo
<i>min</i>	Valor mínimo
<i>padrão</i>	Grandeza padrão
–	Propriedade molar

Siglas

ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
FO	Função Objetivo
LPT	Laboratório de Propriedades Termodinâmicas
FRR	Fator Relativo de Resposta
TEG	Trietilenoglicol

1 Introdução

Diversos processos que têm importância industrial, como a destilação, a absorção e a extração, colocam em contato duas fases que não estão em equilíbrio. A velocidade com que uma espécie química é transferida de uma para outra fase depende do grau de afastamento do sistema em relação ao equilíbrio e, por isto, o tratamento quantitativo destes processos de transferência exige o conhecimento dos estados de equilíbrio do sistema.

A modelagem e simulação, bem como o projeto de uma planta, requerem grandezas termodinâmicas, como as excedentes, e coeficientes de fugacidade para representação dos desvios da idealidade, que permitem a descrição termodinâmica do comportamento do sistema. Para sistemas ideais, a avaliação do equilíbrio líquido-vapor é relativamente fácil, mas a maioria dos sistemas de interesse industrial apresentam desvios do comportamento ideal.

Os equipamentos necessários para a coleta de dados de sistemas de equilíbrio líquido-vapor são denominados ebuliômetros, que podem operar tanto a temperatura como a pressão constantes. As técnicas de ebuliometria datam deste início de século. Vários métodos e equipamentos foram desenvolvidos, cada qual com suas vantagens e desvantagens.

A aquisição de grandezas termodinâmicas através de dados experimentais é um processo de extrema importância por contribuir com o aumento dos bancos de dados existentes responsáveis pelo fornecimento de informações sobre sistemas de equilíbrio de fases, e com os avanços obtidos em técnicas numéricas e no desenvolvimento de computadores cada vez mais poderosos, possibilita que as etapas de modelagem e simulação de processos industriais sejam executadas com maior exatidão em relação ao comportamento real.

Devido ao grande desenvolvimento industrial e à crescente preocupação ambiental com leis cada vez mais rígidas quanto a processos que degradem a natureza, um conjunto de sistemas considerado de grande importância e alvo de muitos estudos são aqueles formados por substâncias altamente poluentes, como as misturas formadas por solventes e pesticidas. Os pesticidas organo-clorados, devido a sua alta toxicidade, possuem um

interesse especial, quer seja pelos efluentes resultantes dos processos de fabricação ou pelo seu uso em excesso e conseqüente contaminação do meio ambiente, ambos necessitando de processos de tratamento para a recuperação / eliminação destes contaminantes ambientais.

No presente trabalho, o objetivo é determinar experimentalmente dados de equilíbrio líquido-vapor, pelo método dinâmico usando ebuliômetro de recirculação desenvolvido por Röck e Siege e descrito por Hála (1967), e ajustar parâmetros de interação binária de modelos de coeficiente de atividade da fase líquida. Foi determinado o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas formados pelas combinações das misturas binárias dos compostos 1,2-Dicloroetano, Tricloroetileno e 1-Butanol. Os solutos foram compostos organo-clorados (1,2-Dicloroetano e Tricloroetileno), que são compostos intermediários na produção de pesticidas ou ainda princípios ativos de pesticidas, e o solvente foi um álcool (1-Butanol). Poucos dados experimentais são encontrados na literatura para estes sistemas, revelando a necessidade de estudos destes sistemas em diferentes condições de pressão e temperatura. Assim, baseado nas limitações de operação dos equipamentos experimentais, foram obtidos dados experimentais isobáricos a 250 e 650 mmHg, para todos os sistemas citados, procurando sempre cobrir toda a faixa de composição, incluindo os compostos puros.

Uma outra contribuição foi a obtenção experimental das curvas de pressão de vapor dos três compostos puros formadores dos sistemas para toda a faixa de pressão em que foi medido o ELV, e a posterior comparação dos dados de pressão de vapor obtidos com dados constantes na literatura. A construção das curvas foi feita com dados coletados no próprio equipamento em que foi medido o ELV dos sistemas, servindo como teste do equipamento com relação à qualidade dos dados obtidos.

A consistência termodinâmica dos dados experimentais obtidos, $P-T-x-y$, foi verificada através do teste de Van Ness-Fredenslund.

2 Fundamentos teóricos

2.1 Pesticidas e os problemas causados por eles

Os pesticidas são amplamente usados na agricultura e para muitas outras finalidades por todo o mundo com mais de dez mil fórmulas comerciais e por volta de 450 compostos pesticidas atualmente em uso. O uso e a dispersão dos pesticidas no ambiente ocorreu principalmente desde a última década de 40 e eles têm sido encontrados em praticamente todos os lugares como um produto que contamina o ar e os tecidos do homem e animais, no solo e nas colheitas, nas águas subterrâneas, rios e lagos, especialmente em países tecnologicamente avançados. O transporte dos pesticidas através da atmosfera, dos oceanos e da cadeia alimentar oceânica, possibilitou a passagem para uma distribuição global. Alguns pesticidas foram encontrados no pólo Ártico e em pingüins da Antártida. Os pesticidas incluem principalmente inseticidas, herbicidas e fungicidas.

Os principais compostos usados como pesticidas são:

Inseticidas

- Organoclorados (p. ex. DDT, Lindane, Aldrin, Heptachlor);
- Organofosfatos (p. ex. Parathion, Malathion);
- Carbamatos (p. ex. carbaryl, carbofuran).

Herbicidas

- Ácidos fenoxiacéticos (p. ex. 2,4-D, 2,4,5-T, MCPA);
- Toluidinas (p. ex. Trifluralin);
- Triazinas (p. ex. Simazine, Atrazine);
- *Phenylureas* (p. ex. Fenuron, Isoproturon);
- Bipiridilos (p. ex. Diquat, Paraquat);

- Glicinas (p. ex. Glyphosphate, 'Tumbleweed');
- Fenoxipropionatos (p. ex. 'Mecoprop');
- *Translocated carbamates* (p. ex. Barban, Asulam);
- Hidroxiarilnitrilas (p. ex. Ioxynil, Bromoxydynil).

Fungicidas

Fungicidas não-sistemáticos

- Compostos de metais pesados e inorgânicos (p. ex. Bordeaux Mixture-Cu);
- Ditiocarbamatos (p. ex. Maneb, Zineb, Manozeb);
- *Phthalimides* (p. ex. Captan, Captafol, Dichofluanid);

Fungicidas sistemáticos

- Antibióticos (p. ex. cycloheximide, blasticidin S, kasugamycin);
- Benzimidazóis (p. ex. carbendazim benomyl, thiabendazole);
- Pirimidinas (p. ex. ethirimol, triforine).

O Brasil é o maior usuário de pesticidas da América Latina e, com as facilidades da produção em larga escala, também exporta pesticidas para outros países. O Brasil gastou 1,993 bilhões de dólares com pesticidas em 1990 (Burton, 1991). Não existem indicações de que nos últimos anos o uso de pesticidas considerados perigosos tenha sido substancialmente reduzido e o governo não parece priorizar a redução ou eliminação do uso de pesticidas perigosos. Embora tenham sido criadas leis específicas para o problema, o seu processo de implementação é muito lento.

2.2 Equilíbrio de fases. Equilíbrio líquido-vapor

Os critérios termodinâmicos do equilíbrio entre as fases de um sistema exprimem-se em termos de propriedades especiais; a termodinâmica também fornece equações que

relacionam estas propriedades às composições das fases, à temperatura e à pressão. Por este motivo, a relação entre os critérios de equilíbrio e a realidade física é feita principalmente mediante o coeficiente de fugacidade $\hat{\phi}_i$ no caso de fase vapor e o coeficiente de atividade γ_i no caso das fases líquidas.

Um sistema heterogêneo fechado é composto de duas ou mais fases, considerando cada fase como um sistema homogêneo aberto dentro do sistema total fechado. Para que exista equilíbrio mecânico, térmico e químico, a pressão P , a temperatura T e o potencial químico do componente i μ_i dentro do sistema deve ser uniforme através de todas as fases. Matematicamente, conforme descrito por Prausnitz et al. (1986), essa definição pode ser expressa como,

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} \quad (2.1)$$

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} \quad (2.2)$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(\pi)} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.3)$$

para um sistema com π fases e N componentes. A Equação (2.3) pode ser expressa em termos de fugacidades de mistura do componente i \hat{f}_i a partir da definição de potencial químico do componente i μ_i , chegando-se a seguinte expressão:

$$\hat{f}_i^{(1)} = \hat{f}_i^{(2)} = \dots = \hat{f}_i^{(\pi)} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.4)$$

O problema fundamental do equilíbrio líquido-vapor (ELV) aborda um sistema multicomposto, com N espécies químicas não-reactantes, cujas variáveis da regra das fases são P , T , $N - 1$ frações molares na fase líquida e $N - 1$ frações molares na fase vapor.

Existem, assim, $2N$ variáveis. A aplicação da regra das fases dá $F = N$, e isto significa que, num estado de equilíbrio, apenas N , entre as $2N$ variáveis, são independentes. Uma vez especificadas as N variáveis da regra das fases, as N variáveis restantes podem ser determinadas pela resolução do sistema de N equações de equilíbrio na forma,

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.5)$$

onde os índices superiores v e l indicam as fases vapor e líquida. Na prática especificam-se ou P ou T e a composição da fase líquida, ou a composição da fase vapor, fixando-se assim $1 + (N - 1) = N$ variáveis da regra das fases. As N variáveis restantes são então calculadas, desde que sejam conhecidos os dados suficientes para serem determinadas todas as coordenadas termodinâmicas.

A fugacidade da fase líquida é função da temperatura T , da pressão P e das $N - 1$ frações molares independentes na fase líquida x_i ; da mesma maneira, a fugacidade da fase vapor é função da temperatura T , da pressão P e das $N - 1$ frações molares independentes na fase vapor y_i . Seguindo a abordagem $\gamma - \phi$ para o cálculo do equilíbrio de fases, o procedimento normal é representar as fugacidades da fase líquida usando o coeficiente de atividade e uma fugacidade de referência f_i^0 :

$$\hat{f}_i^l = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (2.6)$$

Os valores dos coeficientes de atividade γ_i estão intimamente ligados à escolha do estado de referência que determina a fugacidade de referência. No caso de componentes subcríticos (fluidos condensáveis nas condições da mistura), o estado de referência utilizado é o componente i puro, a temperatura de referência T^0 (normalmente a temperatura da mistura) e a pressão de referência P^0 (arbitrária), deste modo, os coeficientes de atividade são independentes da pressão, e quando $\gamma_i \rightarrow 1$, $x_i \rightarrow 1$.

Segundo Reid et al. (1987), no termo da correção de Poynting, que leva em conta a compressão do líquido a uma pressão P maior do que P_i^{sat} , o volume molar da fase líquida \underline{V}_i^L pode ser obtido a partir da equação de Rackett. Em geral, para sistemas estudados a baixas e médias pressões essa correção é desprezível,

$$POY_i = \exp\left[\frac{\underline{V}_i^L}{RT}(P - P_i^{sat})\right] \quad (2.7)$$

sendo

$R \equiv$ constante universal dos gases

$P_i^{sat} \equiv$ pressão de saturação do componente i (função da temperatura)

e a fugacidade de referência pode ser expressa como,

$$f_i^0 = P_i^{sat} \phi_i^{sat} POY_i \quad (2.8)$$

sendo

$\phi_i^{sat} \equiv$ coeficiente de fugacidade do componente i nas condições de saturação (leva em conta os desvios do vapor saturado em relação ao comportamento de gás ideal).

Se a temperatura é tal que a pressão de saturação P_i^{sat} é baixa, então o termo ϕ_i^{sat} é muito próximo da unidade. No caso de dados de ELV, supondo que ambas as fases são saturadas e submetidas a mesma pressão, as fugacidades do vapor e do líquido puros são iguais, e conseqüentemente, os seus coeficientes de fugacidade também são iguais. Assim, o termo ϕ_i^{sat} pode ser estimado a partir de uma equação para a fase vapor nas condições de saturação.

Substituindo a Equação (2.8) na (2.6), tem-se:

$$\hat{f}_i^l = \gamma_i x_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} P O Y_i \quad (2.9)$$

As fugacidades da fase vapor são representadas usando o coeficiente de fugacidade da fase vapor $\hat{\phi}_i^v$ na seguinte forma:

$$\hat{f}_i^v = \hat{\phi}_i^v y_i P \quad (2.10)$$

Substituindo as Equações (2.9) e (2.10) no critério de equilíbrio da Equação (2.5) tem-se a equação do ELV:

$$y_i \hat{\phi}_i^v P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} P O Y_i \quad (2.11)$$

Nesta abordagem, uma relação PVT é usada para predizer o comportamento e as não idealidades da fase vapor através do coeficiente de fugacidade; enquanto um modelo de energia livre de Gibbs em excesso é usado para predizer o comportamento e as não idealidades da fase líquida através do coeficiente de atividade. Esta é uma abordagem tradicional, que pode ser aplicada a uma ampla variedade de misturas, e é adequada para sistemas a pressões baixas ou moderadas, devido aos modelos de energia livre de Gibbs em excesso, que são determinados a baixas pressões.

2.3 Fugacidades em misturas gasosas. Equação virial

A função termodinâmica de interesse fundamental no equilíbrio de fases é a fugacidade \hat{f}_i , que está diretamente relacionada ao potencial químico μ_i ; no entanto, o

potencial químico está diretamente relacionado com a energia livre de Gibbs G , que, pela sua vez, é definida pela entalpia H e a entropia S . Portanto, um bom ponto de partida para a discussão do cálculo de fugacidade com dados volumétricos é a questão de como a entalpia e a entropia estão relacionadas à pressão P , à temperatura T e composição constante. Por outro lado, o potencial químico também está diretamente relacionado com a energia livre de Helmholtz A , definida em termos de energia interna U e entropia, em cujo caso, o ponto de partida seria estabelecer como estas duas funções estão relacionadas ao volume V , a temperatura e composição constante. As respostas a estas questões podem ser facilmente encontradas usando as relações de Maxwell, com as quais podemos obter equações exatas para U , H , S , A e G , das quais podemos derivar o potencial químico e a fugacidade.

As propriedades volumétricas de fluidos podem ser expressas de modo mais simples por equações de estado explícitas na pressão, e não no volume. Por isso, é mais conveniente calcular propriedades termodinâmicas em termos das variáveis independentes T e V , como na Equação (2.12), a seguir, que fornece a fugacidade de um componente i numa mistura, e que, conforme descrito por Prausnitz et al. (1986), têm como chave a seguinte expressão,

$$RT \ln \hat{\phi}_i = \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln \hat{z} \quad (2.12)$$

onde $n_i \equiv$ número de moles do componente i na mistura,

e sendo o coeficiente de fugacidade de mistura:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \quad (2.13)$$

e o fator de compressibilidade de mistura:

$$\hat{z} = \frac{PV}{RT} \quad (2.14)$$

A Equação (2.12) é usada sempre que os dados volumétricos estejam dados numa forma explícita na pressão, quer dizer,

$$P = \psi_P(T, V, n_i \dots) \quad (2.15)$$

com ψ_P significando "alguma função". O problema é que esta função pode ser uma função analítica simples (equações cúbicas, por exemplo), ou pode ser uma tabela com dados volumétricos para serem integrados ou diferenciados. Não existe ainda uma equação de estado completamente válida, aplicável a um grande número de substâncias e suas misturas ao longo de amplos intervalos de pressão e temperatura, incluindo fases condensadas. Muitas equações de estado têm sido propostas, úteis para uma classe limitada de substâncias e para condições também limitadas, mas a maior parte delas é total ou parcialmente empírica.

Todas as equações de estado empíricas estão baseadas em suposições mais ou menos arbitrárias, que não são válidas para o caso geral, mas para casos pontuais. Como as constantes neste tipos de equações de estado não costumam ter um significado físico definido, é difícil justificar regras de mistura para expressar as constantes da mistura como função apenas das constantes dos componentes puros. Como resultado, as regras de mistura introduzem suposições arbitrárias adicionais, que podem conduzir a excelentes resultados para um tipo de misturas, mas a resultados muito inferiores para outras.

Por esses motivos, é desejável ter uma equação de estado com uma base teórica que permita atribuir um significado físico às constantes, de modo a poder relacionar as propriedades da mistura às dos componentes puros com um mínimo de arbitrariedade. Uma equação deste tipo é a equação do virial, que expressa o fator de compressibilidade de mistura como potências na variável independente V ou P . A equação virial truncada no segundo termo toma a forma,

$$\hat{z} = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (2.16)$$

onde, por convenção, B é chamado de segundo coeficiente do virial (que representa os desvios do comportamento de gás ideal provocados por interações entre duas moléculas). Os coeficientes viriais são função apenas da temperatura e composição. Para altas densidades, a equação do virial é de pouco interesse prático no momento. No entanto, é aplicável a densidades moderadas, como os problemas frequentemente encontrados no equilíbrio líquido-vapor. Para uma mistura de N componentes, o segundo coeficiente do virial está relacionado com a composição da solução através da relação,

$$B = \sum_i^N \sum_j^N y_i y_j B_{ij} \quad (2.17)$$

sendo B_{ij} o segundo coeficiente virial cruzado, característico de interações moleculares. Substituindo a Equação (2.17) na (2.16) e esta na Equação (2.12), após integrar chega-se a expressão para o coeficiente de fugacidade da fase vapor para qualquer componente na mistura:

$$\ln \hat{\phi}_i^v = \frac{2}{V} \sum_{j=1}^N y_j B_{ij} - \ln \left(1 + \frac{B}{V} \right) \quad (2.18)$$

Se for usada a forma explícita em volume da relação matemática entre volume, pressão, temperatura e composição $V = \psi_v(P, T, n_i, \dots)$, obtém-se:

$$\ln \hat{\phi}_i^v = \frac{P}{RT} \left[2 \sum_j^N y_j B_{ij} - B \right] \quad (2.19)$$

A Equação (2.19) costuma ser mais útil que a Equação (2.18) porque usa P e não V como variável independente. Entretanto, ambas são válidas somente para densidades baixas ou moderadas, aproximadamente, mas não excedendo, a metade da densidade crítica.

Os coeficientes viriais podem ser calculados através da relação de Pitzer-Curl, modificada por Tsonopoulos (1974),

$$\frac{BP_c}{RT_c} = \mathfrak{F}^{(0)} + \omega\mathfrak{F}^{(1)} + \mathfrak{F}^{(2)} \quad (2.20)$$

sendo

$P_c \equiv$ pressão crítica

$T_c \equiv$ temperatura crítica

$\omega \equiv$ fator acêntrico

e sendo $\mathfrak{F}^{(0)}$ e $\mathfrak{F}^{(1)}$ função apenas da temperatura,

$$\mathfrak{F}^{(0)} = 0,1445 - \frac{0.330}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^8} \quad (2.21)$$

$$\mathfrak{F}^{(1)} = 0,0637 + \frac{0.331}{T_r^2} - \frac{0.423}{T_r^3} - \frac{0.008}{T_r^8} \quad (2.22)$$

onde $T_r = T/T_c$, é a temperatura reduzida.

A Equação (2.20) fornece uma boa correlação para o segundo coeficiente do virial de fluidos normais. Um fluido normal é aquele cujas moléculas são de tamanho moderado, são não-polares ou fracamente polares, e não são associadas fortemente (por exemplo por

ligações de hidrogênio); além disto, as propriedades configuracionais destes fluidos podem ser avaliadas com suficiente aproximação pela física clássica, particularmente pela mecânica estatística.

Para moléculas polares, Tsonopoulos (1974) adicionou um termo:

$$\mathfrak{J}^{(2)} = \frac{a}{T_r^6} - \frac{b}{T_r^8} \quad (2.23)$$

Tsonopoulos correlacionou os valores das constantes a e b para várias classes de compostos, como função do momento dipolar reduzido μ_r ,

$$\mu_r = 0,9869 \frac{10^5 \mu^2 P_c}{T_c^2} \quad (2.24)$$

sendo

$\mu \equiv$ momento dipolar

O segundo coeficiente do virial cruzado B_{ij} , pode ser calculado através de propriedades médias entre dois componentes da mistura,

$$T_{cij} = (T_{ci} T_{cj})^{0.5} (1 - K_{ij}) \quad (2.25)$$

onde K_{ij} é o termo referente a diferença no tamanho das moléculas dos dois componentes

$$V_{Cij} = \left(\frac{V_{Ci}^{0.33} + V_{Cj}^{0.33}}{2} \right)^3 \quad (2.26)$$

$$Z_{Cij} = \frac{Z_{Ci} + Z_{Cj}}{2} \quad (2.27)$$

$$w_{ij} = \frac{w_i + w_j}{2} \quad (2.28)$$

$$P_{Cij} = \frac{Z_{Cij} RT_{Cij}}{V_{Cij}} \quad (2.29)$$

2.4 Fugacidades em misturas líquidas. Funções de excesso

O cálculo de fugacidades em misturas líquidas segue uma técnica simples: primeiro é definida uma solução ideal, e depois são calculados os desvios em termos das chamadas funções de excesso. Estas funções proporcionam expressões para o cálculo de fugacidades via os chamados coeficientes de atividade. A qualquer composição, o coeficiente de atividade depende da escolha do estado de referência, que é arbitrário. Portanto, é conveniente escolher o estado de referência de forma tal que o coeficiente de atividade esteja sempre perto da unidade, e quando, para uma condição dada, γ_i é exatamente 1, a solução é dita ideal. No entanto, esta definição de idealidade não está completa até especificar claramente o estado escolhido como referência. Dois estados de referência são frequentemente usados, sendo que um conduz à solução ideal no sentido da lei de Raoult e outro conduz à solução ideal no sentido da lei de Henry.

Segundo Prausnitz et al. (1986), uma solução ideal é aquela onde, a temperatura e pressão constantes, a fugacidade de todos os componentes é proporcional a alguma medida da concentração (usualmente a fração molar). Quer dizer,

$$\hat{f}_i^l = \psi_i x_i \quad (2.30)$$

onde ψ_i é uma constante de proporcionalidade que depende da temperatura e da pressão, mas não da composição. Se a relação matemática, da Equação (2.30), vale para todo o intervalo de composição (de $x_i = 0$ até $x_i = 1$), diz-se que a solução é ideal no sentido da Regra de Lewis-Randall. Da condição limite vemos que, quando $x_i = 1$, ψ_i é igual à fugacidade do líquido puro à temperatura e pressão da solução. Se o estado de referência escolhido é o líquido puro à temperatura T e à pressão de saturação P_i^{sat} , as fugacidades são iguais às pressões parciais, como na lei de Raoult.

Em outros casos, (2.30) não é válida em todo o intervalo de composição, mas apenas numa pequena parte. Se x_i é quase zero, ainda é possível ter uma solução ideal de acordo com (2.30), mas ψ_i não pode mais ser identificada com a fugacidade do líquido puro. Este tipo de solução é uma solução ideal no sentido da lei de Henry, ou solução ideal diluída, e a constante de proporcionalidade ψ_i é chamada de constante de Henry.

Misturas de fluidos reais não formam soluções ideais, embora misturas de líquidos similares possam exibir um comportamento próximo à idealidade. Os termos de correção que relacionam as propriedades da solução real às da solução ideal são chamadas funções de excesso.

Funções de excesso são as propriedades termodinâmicas das soluções que excedem aquelas da solução ideal às mesmas condições de pressão, temperatura e composição. Para uma solução ideal, todas as propriedades de excesso são zero. Por exemplo, a energia livre de Gibbs molar em excesso \underline{G}^E , é definida como:

$$\underline{G}^E \equiv \underline{G}_{(\text{solução real a } T, P, x)} - \underline{G}_{(\text{solução ideal a } T, P, x)} \quad (2.31)$$

A uma dada temperatura fixa, a energia livre de Gibbs molar em excesso de uma mistura depende da composição da mistura e, em menor grau, da pressão. A pressões baixas ou moderadas, longe das condições críticas, o efeito da pressão é suficientemente pequeno podendo ser desprezado.

Para uma mistura binária na qual as propriedades de excesso sejam tomadas em relação a uma solução ideal, cujo estado de referência é o líquido puro à temperatura e pressão da mistura, qualquer expressão para \underline{G}^E deve obedecer às condições limite:

$$\underline{G}^E = 0 \text{ quando } x_1 = 0 \quad (2.32a)$$

$$\underline{G}^E = 0 \text{ quando } x_2 = 0 \quad (2.32b)$$

Seguindo ainda o desenvolvimento descrito por Prausnitz et al. (1986), a expressão para os coeficientes de atividade, dados por funções de excesso em misturas binárias, que satisfaz as condições dadas, é a seguinte:

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \underline{G}^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (i = 1,2) \quad (2.33)$$

A prática usualmente empregada para o cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida faz uso de modelos derivados de expressões dadas para a energia livre de Gibbs de excesso, que relacionam-se com a composição e temperatura como na Equação (2.33). Diversos modelos para a energia livre de Gibbs de excesso podem ser encontrados na literatura. Reid et al. (1987) descreveram vários modelos de coeficientes de atividade da fase líquida, muitos deles totalmente empíricos e alguns possuidores de um certo embasamento teórico. Estes modelos, assim como ocorre com a energia livre de Gibbs de excesso, ficam em função da temperatura e composição, e levam em consideração a energia de interação entre as moléculas, expressa na forma de parâmetros de interação binários. No presente trabalho, adota-se três modelos para a representação dos coeficientes de atividade da fase líquida nos cálculos do ELV: os modelos de Wilson, NRTL e UNIQUAC.

Modelo de Wilson

Wilson (1964) apresentou um modelo relacionando \underline{G}^E com as frações molares baseado parcialmente em considerações moleculares, usando o conceito de composição local. A equação de Wilson fornece uma boa representação de \underline{G}^E para uma variedade de misturas, e é particularmente útil para soluções de compostos polares ou com tendência à associação em solventes não polares; mas, apresenta a desvantagem de não predizer miscibilidade limitada.

Para uma solução de N componentes, a expressão para a energia livre de Gibbs molar excedente é,

$$\frac{\underline{G}^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) \quad (2.34)$$

sendo os parâmetros de interação binária:

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp \left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right) \quad (2.35)$$

$$\Lambda_{ji} = \frac{V_i^L}{V_j^L} \exp \left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{jj}}{RT} \right) \quad (2.36)$$

onde os símbolos λ 's representam as energias de interação entre as moléculas. O coeficiente de atividade para qualquer componente i é dado por:

$$\ln \gamma_i = -\ln \left(\sum_j^N x_j \Lambda_{ij} \right) + 1 - \sum_k^N \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j^N x_j \Lambda_{kj}} \quad (2.37)$$

Modelo NRTL

Renon e Prausnitz desenvolveram a equação NRTL baseados também no conceito de composição local, mas ao contrário do modelo de Wilson, o modelo NRTL é aplicável a sistemas de miscibilidade parcial.

Para uma solução de N componentes, a expressão para a energia livre de Gibbs molar excedente é,

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i^N x_i \frac{\sum_j^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^N G_{ki} x_k} \quad (2.38)$$

sendo os parâmetros de interação binária:

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (2.39)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (\alpha_{ji} = \alpha_{ij}) \quad (2.40)$$

onde os símbolos g 's representam as energias de interação entre as moléculas. O parâmetro α_{ji} está relacionado com a não-randomicidade da mistura. O coeficiente de atividade para qualquer componente i é dado por:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^N G_{ki} x_k} + \sum_j^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_r^N x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \right) \quad (2.41)$$

Modelo UNIQUAC

Abrams e Prausnitz apresentaram uma equação que, de alguma maneira, é uma extensão da teoria quase-química de Guggenheim para moléculas não-randômicas a misturas contendo componentes de diferente tamanho.

Para um sistema multicomponente, a equação UNIQUAC é a soma das duas parcelas,

$$\frac{G_{comb}^E}{RT} = \sum_i^N x_i \ln \frac{\Phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i^N q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i^*} \quad (2.42)$$

$$\frac{G_{res}^E}{RT} = - \sum_i^N q'_i x_i \ln \left(\sum_j^N \theta'_i \tau_{ji} \right) \quad (2.43)$$

$$\underline{G}^E = \underline{G}^E_{(combinatorial)} + \underline{G}^E_{(residual)} \quad (2.44)$$

sendo as frações de segmento,

$$\Phi_i^* = \frac{r_i x_i}{\sum_j^N r_j x_j} \quad (2.45)$$

e as frações de área:

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j^N q_j x_j} \quad (2.46)$$

$$\theta'_i = \frac{q'_i x_i}{\sum_j^N q'_j x_j} \quad (2.47)$$

O número de coordenação z na Equação (2.42) é fixado como 10.

A parte combinatorial da Equação (2.44), descreve as contribuições entrópicas dos componentes, e a parte residual, expressa as forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia de mistura. A parte combinatorial depende apenas da composição e do tamanho e forma das moléculas, pelo que necessita apenas de dados do componente puro; no entanto, a parte residual depende das forças intermoleculares, de onde aparecem os dois parâmetros ajustáveis. O coeficiente de atividade para qualquer componente i é dado por:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i^*} + l_i - \frac{\Phi_i^*}{x_i} \sum_j^N x_j l_j - q'_i \ln \left(\sum_j^N \theta'_j \tau_{ji} \right) + q'_i - q'_i \sum_j^N \frac{\theta'_j \tau_{ij}}{\sum_k^N \theta'_k \tau_{kj}} \quad (2.48)$$

sendo

$$l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (2.49)$$

Os parâmetros q_i da Equação (2.42), q'_i da Equação (2.43) e r_i em (2.45), são constantes da estrutura molecular dos componentes puros, e dependem do tamanho da molécula e da área superficial externa da mesma. Na formulação original do método, $q = q'$. Para água, valores de q' foram ajustados empiricamente, enquanto que para álcoois,

foi determinado que a superfície de interação q' é menor que a superfície geométrica externa. Para outros fluidos, geralmente considera-se $q = q'$.

2.5 Coeficiente de atividade a diluição infinita

Os modelos de coeficientes de atividade da fase líquida mostrados na Seção (2.4) não fornecem dados adequados em regiões próximas à diluição infinita. Este tipo de dado possui um interesse prático e teórico, particularmente em cálculos de processo, por exemplo: na predição de dados de ELV, seleção de solventes em destilação extrativa e na identificação de azeótropos.

Uma variedade de métodos experimentais para medir diretamente os coeficientes de atividade a diluição infinita γ_i^∞ , estão disponíveis na literatura. Os métodos são, frequentemente, complementares, ou seja, cobrem diferentes faixas de volatilidade relativa entre os componentes da mistura. Segundo Sandler (1996) e Eckert & Sherman (1996), os métodos mais usuais são: Cromatografia dinâmica, Ebulliometria diferencial, Método do ponto de orvalho, Headspace, técnica da pressão diferencial, método diluidor ou do arraste e solubilidade inversa.

A obtenção de γ_i^∞ em sistemas binários pode ser feita de forma semi-preditiva, a partir de dados de ELV a concentração finita, embora nem sempre de modo tão preciso. Gautreaux et al. (1955) sugerem um método para a obtenção dos coeficientes de atividade à diluição infinita a partir da derivação de algumas relações termodinâmicas. Os autores propõem métodos de cálculo baseados em diagramas isobáricos ou isotérmicos em função da composição da fase líquida ou vapor.

Segundo Gautreaux e Coates (1955), quando a fração molar do componente i se aproxima de zero na solução $x_i \rightarrow 0$, da definição de limite, tem-se,

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = \gamma_i^\infty \quad (2.50)$$

e a expressão para a energia livre de Gibbs molar excedente na condição de infinita diluição é a seguinte:

$$\underline{G}^{E\infty} = RT \ln \gamma_i^\infty \quad (2.51)$$

2.6 Aplicação da equação de Gibbs-Duhem. Testes de consistência termodinâmica de dados de equilíbrio

As medidas experimentais de equilíbrio líquido-vapor, por mais precisas que sejam, sempre estarão sujeitas a desvios, isto é, erros inerentes ao equipamento, à precisão dos instrumentos, técnicas de medidas, entre outros. Além da correlação de dados, as equações da termodinâmica podem ser usadas também para verificar a consistência dos dados através de certas relações termodinâmicas. Tais procedimentos são chamados de testes de consistência termodinâmica. De acordo com Gmehling et al. (1977), praticamente todos os testes são baseados na equação de Gibbs-Duhem, a qual pode estar apresentada na forma,

$$\frac{\Delta H}{RT^2} dT - \frac{\Delta V}{RT} dP + \sum_i^N x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (2.52)$$

sendo $\underline{\Delta H}$ a entalpia molar de mistura e $\underline{\Delta V}$ o volume molar de mistura.

Para um sistema binário a Equação (2.52) fica:

$$\frac{\Delta H}{RT^2} dT - \frac{\Delta V}{RT} dP + x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (2.53)$$

Os dados de equilíbrio de fase normalmente são apresentados como dados isotérmicos ou isobáricos, o que significa que na Equação (2.53) o primeiro ou o segundo termo é igual a zero. No caso isotérmico, a pressões baixas e moderadas, as Equações (2.52) e (2.53) podem ser simplificadas ainda mais, porque geralmente o termo $\frac{\Delta V}{RT} dP$ é relativamente pequeno e, assim, pode ser negligenciado.

Desta forma, no caso isotérmico os testes de consistência para dados de equilíbrio líquido-vapor normalmente começam por,

$$\sum_i^N x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (2.54)$$

e para sistemas binários:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (2.55)$$

No caso isobárico chega-se à seguinte equação para sistemas multicomponentes,

$$\frac{\Delta H}{RT^2} dT + \sum_i^N x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (2.56)$$

e para sistemas binários:

$$\frac{\Delta H}{RT^2} dT + x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (2.57)$$

Os testes de consistência termodinâmica para sistemas binários podem ser feitos de duas maneiras diferentes. O primeiro teste é aquele que cobre toda a região de composição, de $x_i = 0$ até $x_i = 1$, através da integração da Equação (2.55), para o caso isotérmico, ou da Equação (2.57), no caso de dados isobáricos. A outra maneira de analisar os dados, requer que os pontos sejam examinados individualmente.

O teste integral foi primeiramente descrito por Herington (1947), usando a integração da seguinte equação baseada nas relações de Gibbs-Duhem,

$$\int_0^{x_1} \left[\ln \alpha_{12} - \ln \left(\frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \right) \right] dx_1 = \frac{\Delta G^E}{RT} \quad (2.58)$$

sendo α_{12} a volatilidade relativa, $\alpha_{12} = \frac{y_1 x_2}{x_1 y_2}$ (2.59)

As seguintes restrições foram feitas pelo autor:

- a fase vapor pode ser considerada como gás ideal;
- o volume molar da fase líquida pode ser negligenciado em comparação com o volume molar da fase vapor.

As desvantagens deste método são que ele se aplica apenas a sistemas isotérmicos e que as variáveis envolvidas são apenas a volatilidade relativa e as pressões de vapor dos componentes puros.

Pode-se demonstrar para um sistema binário em condições isotérmicas, que a integração da Equação (2.55) fica da seguinte forma:

$$\int_{x_1=a}^{x_1=b} x_1 d \ln \gamma_1 + \int_{x_1=a}^{x_1=b} x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (2.60)$$

Com os limites de integração $x_1 = 0$ e $x_1 = 1$, e lembrando que $x_2 = 1 - x_1$, obtém-se,

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} x_1 d \ln \gamma_1 = [x_1 \ln \gamma_1]_{x_1=0}^{x_1=1} - \int_0^1 \ln \gamma_1 dx_1 \quad (2.61)$$

e

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} x_2 d \ln \gamma_2 = [x_2 \ln \gamma_2]_{x_2=1}^{x_2=0} + \int_0^1 \ln \gamma_2 dx_1 \quad (2.62)$$

Os primeiros termos do lado direito das Equações (2.61) e (2.62) são iguais a zero; assim, substituindo estas equações na Equação (2.60), Redlich et al. (1948), sugeriram a integração da seguinte equação em função dos coeficientes de atividade:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx = 0 \quad (2.63)$$

O método baseia-se na representação das propriedades termodinâmicas de soluções não-eletrolíticas, cuja função $\ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)$, serviu de critério para a classificação dos diferentes tipos de soluções. Foram desenvolvidos modelos baseados em série de potências, cujos parâmetros podem ser estimados a partir de regressão de coeficientes de atividade “experimentais”.

As seguintes restrições foram feitas pelos autores:

- a fase vapor pode ser considerada como gás ideal;
- a dependência dos coeficientes de atividade com a temperatura foi desprezada.

A consistência dos dados é avaliada de acordo com o módulo da integral calculada, cujo valor é dado pela área sob a curva $\ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)$ vs x_1 .

O mesmo procedimento de integração aplicado a Equação (2.57), para condições isobáricas, e fazendo $x_1 = x$, conduz a:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx = \int_{x=0}^{x=1} \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (2.64)$$

Com as Equações (2.63) e (2.64) o teste integral de consistência é feito da seguinte maneira: os valores de $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$, calculados a partir de dados experimentais, são plotados versus a fração molar x_1 ; através destes pontos uma linha de interpolação é traçada como mostra a Figura 2-1. A área abaixo desta linha (por isso este teste também é chamado de teste da área) é igual ao módulo da integral do lado esquerdo das Equações (2.63) e (2.64). No caso isotérmico esta integral deve ser zero, conforme a Equação (2.63), para dados consistentes.

Isto significa que no gráfico de $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ vs x_1 as áreas acima e abaixo do eixo x_1 devem ser iguais. Para dados reais este requisito não será exatamente cumprido devido aos erros experimentais e também devido às suposições feitas nos cálculos (fase vapor ideal ao invés de fase vapor real). Então é razoável definir um desvio que não deve ser excedido, para que um conjunto de dados possa ser considerado termodinamicamente consistente. Este desvio D é dado por,

$$D = 100 \left| \frac{A' - B'}{A' + B'} \right| \quad [\%] \quad (2.65)$$

sendo A' a área acima e B' a área abaixo do eixo x .

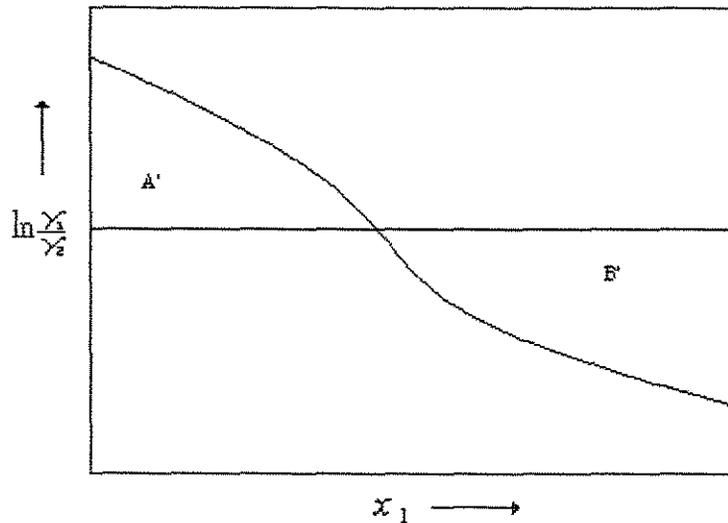


Figura 2-1 Representação do gráfico para teste da área

O limite para este desvio é um tanto arbitrário; como regra geral o valor do desvio deveria ficar em torno de 2%. Isto não significa que, um grupo de dados com desvio dentro deste limite deve ser necessariamente confiável, porque a consistência termodinâmica é uma condição necessária, mas não suficiente para que os dados sejam considerados corretos. Esta condição se aplica em particular para o teste integral, no qual os dados não são considerados como dados individuais e sim como grupos de dados.

Para condições isobáricas, a integral $\int_{x=0}^{x=1} \frac{\Delta H}{RT^2} dT$ é avaliada segundo a Equação (2.57), onde para alguns sistemas este termo deverá ser pequeno o suficiente para ser negligenciado, por exemplo, em sistemas consistindo de componentes quimicamente similares com baixos valores de entalpia molar de mistura ΔH , ou se as temperaturas de ebulição no sistema são próximas em relação à variação na composição, resultando em pequenos valores de (dT/dx) . Entretanto, geralmente o lado direito da Equação (2.57) não

pode ser desprezado comparado com o termo integral do lado esquerdo da equação. Por outro lado, na maioria dos casos a entalpia molar de mistura necessária para o cálculo da integral entálpica não é encontrada na literatura.

Desta forma, Herington (1951) generalizou este procedimento para incluir dados isobáricos, propondo uma técnica semi-empírica para estimar a integral do termo entálpico, negligenciado na integração simplificada da equação de Gibbs-Duhem. O autor definiu uma quantidade J por,

$$J = 150 \frac{|\Delta T_{\max}|}{T_{\min}} \quad [\%] \quad (2.66)$$

onde T_{\min} é a menor temperatura de ebulição observada no sistema isobárico; geralmente será a temperatura de ebulição do componente mais volátil, somente nos casos de azeótropos de baixo ponto de ebulição é que será a temperatura de ebulição do azeótropo. ΔT_{\max} é a máxima diferença nas temperaturas de ebulição na faixa de composição total do sistema isobárico, geralmente é a diferença entre as temperaturas de ebulição dos componentes puros; para sistemas azeotrópicos será a diferença entre as temperaturas de ebulição do azeótropo e do componente com ponto de ebulição mais distante a partir do azeótropo. A constante 150 foi sugerida por Herington (1951) a partir de uma análise de valores típicos de calor de mistura para líquidos orgânicos.

Baseado na análise de um certo número de dados experimentais, o autor estipulou um critério de consistência baseado na diferença entre o valor do desvio D calculado pelo teste da área e o valor J , observadas as seguintes restrições:

$$|D - J| \leq 10\% \rightarrow \text{os dados podem ser consistentes} \quad (2.67a)$$

$$|D - J| > 10\% \rightarrow \text{os dados provavelmente são inconsistentes} \quad (2.67b)$$

Entretanto, Wisniak (1994) reavaliando o método de Herington (1951) para um número maior de sistemas binários, encontrou desvios além dos anunciados como

esperados no desenvolvimento da técnica. O autor argumentou, entre outros, que nos sistemas estudados o valor da constante empírica 150, pode sofrer grandes distorções. Como solução a este problema são abordadas duas propostas: caso não se tenha disponível os valores de entalpia de mistura, emprega-se a correlação de Herington (1951) com os parâmetros empíricos corrigidos por Wisniak (1994), o que acarretará numa alteração do valor da constante, originalmente definida como sendo 150 para o valor de 96, dependendo do sistema em análise. A outra proposta é utilizar um modelo de coeficiente de atividade, como Wilson (1964), aplicado a um sistema binário na forma:

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \quad (2.68)$$

Através da relação termodinâmica entre ΔG^E e entalpia de mistura,

$$\frac{\partial(\Delta G^E / RT)}{\partial T} = -\frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.69)$$

chega-se a seguinte equação:

$$\Delta H = x_1 x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}(\lambda_{12} - \lambda_{11})}{x_1 + x_2 \lambda_{12}} + \frac{\Lambda_{21}(\lambda_{21} - \lambda_{22})}{x_2 + x_1 \lambda_{21}} \right] \quad (2.70)$$

O autor sugere a seguinte inequação a partir do emprego da Equação (2.58) diretamente na relação obtida por Herington (1951), dispensando-se o uso da constante empírica,

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 < \frac{\Delta H |T_1^0 - T_2^0|}{RT_{\min}^2} \quad (2.71)$$

sendo

$T_1^0 \equiv$ temperatura de ebulição do componente 1 a pressão do sistema

$T_2^0 \equiv$ temperatura de ebulição do componente 2 a pressão do sistema

$T_{\min} \equiv$ temperatura de ebulição mínima no sistema

Caso os resultados encontrados obedeçam a Inequação (2.71) os dados podem ser considerados consistentes.

O teste integral ou da área possui uma desvantagem: independentemente do número de dados, produz somente uma informação da qual um determinado grupo de dados pode ser corretamente julgado. Estes testes são conhecidos como “globais” por analisarem toda uma faixa de composição, de $x = 0$ até $x = 1$. Bourne (1964), analisando este tipo de teste, apresentou possíveis erros na aplicação do teste da área para dados de ELV. Na medida do equilíbrio ao longo da faixa de composição podem haver compensações de erros; o autor sugere que o teste da área seja aplicado juntamente com estudos de soluções, fracionamento dos componentes, erros na medida de temperatura e pressão, erros de amostragem, ebulição desigual nos equipamentos de recirculação e de vaporização flash.

Diferentemente do teste integral, onde todos os dados experimentais são reduzidos para um único resultado, a característica essencial do segundo tipo de teste de consistência é a avaliação de dados individuais. Van Ness (1959), ao desenvolver as formas exatas da equação de Gibbs-Duhem, mostrou que a integração poderia ser efetivada ao longo de um caminho específico para o qual os dados fossem disponíveis. Essa premissa serviu de base para os testes “locais” de área, onde a integração pode ser feita em faixas restritas, detectando-se inconsistências locais.

Van Ness (1970), observou que nem todas as variáveis medidas são necessariamente utilizadas. Além disso, no uso da razão dos coeficientes de atividade $\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$, uma parte dos dados experimentais é perdida, devido (para fase vapor ideal) a pressão total P ser neutralizada no teste de área, como pode ser visto na equação abaixo:

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{y_1 P x_2 P_2^{sat}}{x_1 P_1^{sat} y_2 P} = \frac{y_1 x_2 P_2^{sat}}{x_1 y_2 P_1^{sat}} \quad (2.72)$$

Um fato também notado é que regiões próximas a altas diluições, isto é, $x_1 \rightarrow 0$ e $x_1 \rightarrow 1$, influenciam grandemente os coeficientes de atividade podendo alterar os resultados finais.

Van Ness et al. (1973) propõem seis maneiras diferentes de se testar a consistência termodinâmica de dados isotérmicos utilizando resultados P - x_1 , P - y_1 e x_1 - y_1 . O teste consiste no cálculo da fração molar da fase vapor y a partir de dados experimentais da fração molar da fase líquida x e da pressão total P , através da equação de Gibbs-Duhem, e comparando os resultados obtidos para y com os y 's experimentais. Valores de y_1 , x_1 ou P são plotados graficamente contra x_1 e o espalhamento dos resultados em torno do zero é utilizado como parâmetro para avaliação da consistência. Dados espalhados aleatoriamente podem ser consistentes, enquanto que observada uma tendência há a indicação de inconsistência. Este procedimento também pode ser feito calculando a fração molar da fase vapor y a partir de dados isotérmicos P - x ou isobáricos T - x .

Para dados isotérmicos, considerando a fase vapor ideal e que a fugacidade da fase vapor dos componentes puros é igual a pressão de vapor, as seguintes equações são usadas no método de Van Ness modificado por Fredenslund et al. (1977):

$$g = \frac{\Delta G^E}{RT} \quad (2.73)$$

A relação entre g e x_1 é estabelecida numericamente pelo procedimento proposto por Mixon et al. (1965):

$$g' = \frac{dg}{dx} \quad (2.74)$$

$$\ln \gamma_1 = g + x_2 g' \quad (2.75)$$

$$\ln \gamma_2 = g - x_1 g' \quad (2.76)$$

$$P = x_1 P_1^{sat} \gamma_1 + x_2 P_2^{sat} \gamma_2 \quad (2.77)$$

Substituindo as Equações (2.75) e (2.76) na Equação (2.77) tem-se:

$$P = x_1 P_1^{sat} \exp(g + x_2 g') + x_2 P_2^{sat} \exp(g - x_1 g') \quad (2.78)$$

A Equação (2.78) deve ser combinada com uma expressão para g que pode ser qualquer expressão em função da equação de Gibbs-Duhem. Uma possível escolha para este propósito são os polinômios de Legendre, que são altamente flexíveis, particularmente adequados para a representação de funções termodinâmicas de excesso. A expressão geral para os polinômios de Legendre com a variável simétrica $(2x_1 - 1)$, é dada por:

$$L_k(2x_1 - 1) = \frac{1}{k} [(2k - 1)(2x_1 - 1)L_{k-1}(2x_1 - 1) - (k - 1)L_{k-2}(2x_1 - 1)] \quad (2.79a)$$

com $k = 1, 2, 3, \dots$ tem-se

$$L_1(2x_1 - 1) = 2x_1 - 1 \quad (2.79b)$$

$$L_2(2x_1 - 1) = \frac{1}{2} [3(2x_1 - 1)^2 - 1] \quad (2.79c)$$

$$L_3(2x_1 - 1) = \frac{1}{2} [5(2x_1 - 1)^3 - 3(2x_1 - 1)] \quad (2.79d)$$

.

.

.

Usando os polinômios de Legendre para a representação de g chega-se a:

$$g = x_1(1-x_1) \sum_{k=0}^n \alpha_k L_k(2x_1 - 1) \quad (2.80)$$

sendo

$\alpha_k \equiv$ coeficiente polinomial de Legendre de ordem k

$n \equiv$ máxima ordem do polinômio

Os coeficientes α_k são ajustados iterativamente no sentido de fornecer a melhor representação dos dados experimentais P - x , por exemplo, pelo método dos mínimos quadrados, onde a soma das diferenças ao quadrado das pressões experimentais e calculadas é minimizada, o que equivale ao método de Barker (1953). A função de g com o melhor ajuste é então usada para calcular os coeficientes de atividade γ_1 e γ_2 e com estes calcular as frações molar da fase vapor y_1 e y_2 para todos os pontos a partir de:

$$y_{1,calc} = \frac{x_1 P_1^{sat} \gamma_1}{P} \quad (2.81)$$

e

$$y_{2,calc} = \frac{x_2 P_2^{sat} \gamma_2}{P} \quad (2.82)$$

com P calculado pela Equação (2.78).

A seguinte diferença:

$$\Delta y = y_{\text{exp}} - y_{\text{calc}} \quad (2.83)$$

(com y_{exp} sendo a fração molar da fase vapor medida experimentalmente) é um critério direto para a consistência dos dados. A fixação de um limite máximo de desvio para a execução do teste de consistência encontra a mesma dificuldade que ocorre com o teste integral. Levando em conta a soma dos erros experimentais prováveis na medida das concentrações do vapor e do líquido em aparelhos de circulação, um valor médio absoluto para Δy de 0,01 (fração molar) parece ser razoável, indicando que dados com um Δy maior que 0,01 provavelmente não serão confiáveis.

Os testes ponto-a-ponto são mais rigorosos que os testes integrais, pois cada ponto do conjunto de dados pode ser analisado individualmente. Também pode servir para discernir dados com grandes desvios de Δy a partir de um grupo de dados e os descartar eventualmente.

Para sistemas com altas volatilidades relativas (aproximadamente acima de 10) ou, que é equivalente, sistemas com grandes diferenças nos pontos de ebulição dos componentes puros, o desvio Δy não é um critério razoável, devido a fração molar da fase vapor do componente mais volátil y_1 ser aproximadamente uma unidade acima da faixa de concentração da fase líquida com relação ao mesmo componente, resultando evidentemente em valores pequenos de Δy . Neste caso a qualidade do ajuste de dados de pressão será mais adequada para verificar a consistência.

O teste ponto-a-ponto há pouco descrito foi desenvolvido para condições isotérmicas. Fredenslund et al. (1975), estenderam o método de Van Ness et al. (1973) para sistemas isobáricos, considerando a fase vapor não-ideal. Na aplicação do teste ponto-a-ponto para dados isobáricos a dependência da temperatura em ΔG^E deve ser levada em conta através do termo $\frac{\Delta H}{RT^2}$ da equação de Gibbs-Duhem.

Como já foi mencionado anteriormente, os dados de calor de mistura necessários para tal método não estão disponíveis na maioria dos casos. Na falta de outras possibilidades, a mesma técnica empregada para dados isotérmicos pode ser usada. É recomendado, porém, considerar dados isobáricos inconsistentes para um desvio médio Δy maior que 0,01. Naturalmente, este teste não é tão rigoroso como no caso isotérmico.

Wilsak e Philip (1995) avaliaram quatro tipos de testes de consistência para sistemas isotérmicos, entre eles o da área segundo Herington (1951) e o de Van Ness et al. (1973) e chegaram a conclusões semelhantes às apresentadas. Basicamente, os autores avaliam as aproximações e simplificações nas relações termodinâmicas que os diversos métodos aplicam para os cálculos dos coeficientes de atividade “experimentais”, como as relações PVT para o cálculo dos coeficientes de fugacidade da fase vapor e os desvios inerentes dos termos volumétricos. Os autores ilustraram suas análises, comparando a eficiência da aplicação de modelos de coeficientes de fugacidade da fase vapor e de atividade da fase líquida adequados e não adequados a determinados sistemas, além da influência do emprego de dados obtidos em regiões próximas à de diluição infinita. As principais conclusões dos autores em seu trabalho são as seguintes:

- O uso de pontos próximos à região diluída influencia de modo apreciável, e nem sempre favorável, os testes de consistência;

- Deve-se levar em consideração a não-idealidade das fases, evitando simplificações e adotando sempre modelos apropriados aos sistemas em estudo;

- O teste da área, por si só, não garante a consistência dos dados, sendo uma condição necessária, mas não suficiente;

- O teste de Van Ness deve ser interpretado não apenas isoladamente, mas de preferência com outros testes de consistência. Deve-se procurar extrair o máximo de informações deste teste, não empregando apenas uma análise estatística quantitativa, mas também, e principalmente, a análise qualitativa, fazendo uma interpretação dos gráficos $P-x$, P residual e y residual versus a composição x , que podem indicar maus modelos empregados ($P-x$ e P residual) ou tendências nos resultados (y residual).

Os testes de consistência também podem ser aplicados para sistemas com três ou mais componentes, mas como os métodos são bastante extensos e, além disso, são necessários muitos dados experimentais, eles não são freqüentemente usados.

3 Parte experimental

O equipamento utilizado neste trabalho para a determinação experimental dos dados de ELV pertence ao Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (LPT) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. Os sistemas estudados foram os seguintes:

- 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 250 mmHg e 650mmHg;
- 1,2-Dicloroetano(1) + 1-Butanol(2) a 250 mmHg e 650mmHg;
- Tricloroetileno(1) + 1-Butanol(2) a 250 mmHg e 650mmHg.

Todos os compostos foram adquiridos do fabricante *Merck* que garante pureza acima de 99,5% em massa. Assim, não foi necessário nenhum tipo de tratamento de purificação posterior.

Compostos químicos dos sistemas

1,2-Dicloroetano

Fórmula: $C_2H_4Cl_2$

Peso molecular: 98,96

N. Registro CAS: 107-06-2

Estrutura química:



Tricloroetileno

Fórmula: C_2HCl_3

Peso molecular: 131,39

N. Registro CAS: 79-01-6

Estrutura química:



1-Butanol

Fórmula: $C_4H_{10}O$

Peso molecular: 74,12

N. Registro CAS: 71-36-3

Estrutura química:



3.1 Dados dos sistemas estudados existentes na literatura

Existem vários bancos de dados, além de publicações específicas sobre dados de equilíbrio de fases. Contudo, em muitos casos, não se encontram dados referentes à mistura desejada. Por vezes estão fora das faixas de temperatura e pressão de interesse ou ainda os valores obtidos não são de todo confiáveis, pairando dúvidas sobre sua qualidade e consistência termodinâmica.

Para que sejam confiáveis e representativos no estudo dos processos de separação, a obtenção de dados de ELV de boa qualidade torna-se uma tarefa de suma importância. No caso dos sistemas estudados, foram encontrados dados consistentes na literatura para os seguintes sistemas:

- Tricloroetileno + 1-Butanol, a 150 e 750 mmHg, Dejoz et al. (1996);
- 1,2-Dicloroetano + 1-Butanol, entre 723 e 729 mmHg, Subramanian et al. (1969);
- 1,2-Dicloroetano + 1-Butanol, a 760 mmHg, Krishnaiah e Choudary (1987);
- 1,2-Dicloroetano + 1-Butanol, a 323,15 K, Chaudhari e Katti (1989).

Não foram encontrados dados na literatura especializada do sistema binário 1,2-Dicloroetano + Tricloroetileno.

3.2 Métodos para a determinação experimental de dados de ELV

A determinação experimental dos dados de ELV pode ser feita tanto de forma isobárica como isotérmica através de vários métodos descritos na literatura para obtenção dos dados. A obra de Hála et al. (1967) reúne as principais técnicas utilizadas e suas características. Abbott (1986) e Marsh (1989) complementaram o trabalho de Hála et al. (1967), apresentando novos métodos desenvolvidos mais recentemente. Entretanto, nos

últimos anos praticamente não houveram inovações significativas nos processos de obtenção de dados de ELV, permanecendo os princípios e equipamentos utilizados até então.

Basicamente, os métodos de obtenção de dados de ELV se dividem em duas classes distintas, segundo Abbott (1986): os métodos estáticos, onde o líquido e o vapor são mantidos dentro de um recipiente evacuado, a temperatura constante, até que a pressão no sistema permaneça inalterada; os métodos dinâmicos, onde ocorre a circulação da fase líquida e/ou vapor.

Um outro tipo de distinção entre os métodos diz respeito às variáveis mensuráveis P , T , x e y . Quando apenas parte delas é medida, geralmente P , T , x , diz-se que se utiliza um método parcial. Caso todas as variáveis sejam observadas, tem-se o método total.

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

- método da destilação;
- método estático;
- método do ponto de bolha e orvalho;
- método da recirculação;
- método de fluxo.

Método da destilação

É o método mais antigo existente e, praticamente não é mais utilizado. Destila-se uma pequena quantidade de líquido do frasco de destilação que contém uma grande quantidade de carga. O sistema é mantido a pressão constante e mede-se a temperatura na qual ocorre a destilação. Supõe-se que a composição da fase líquida deva permanecer constante e analisa-se a amostra condensada do vapor. Grandes erros podem ser causados por condensação do vapor nas paredes frias do frasco no começo do experimento.

Método estático

O procedimento experimental neste método consiste em colocar uma solução em um cilindro evacuado, mantido a temperatura constante e promover a agitação até que as fases entrem em equilíbrio, retirando em seguida amostras de ambas as fases. A dificuldade desta técnica consiste em se obter amostras, principalmente a baixas pressões, sem que cause perturbações no equilíbrio, já que a quantidade de vapor requerida para a análise é da mesma ordem de grandeza do vapor em equilíbrio no interior da célula. Mais recentemente, foram elaboradas técnicas semi-micro que se baseiam na análise cromatográfica de pequenos volumes da fase vapor e, por estas razões, são mais adequadas a trabalhos a pequenas e médias pressões. Um esquema do método é apresentado na Figura 3-1.

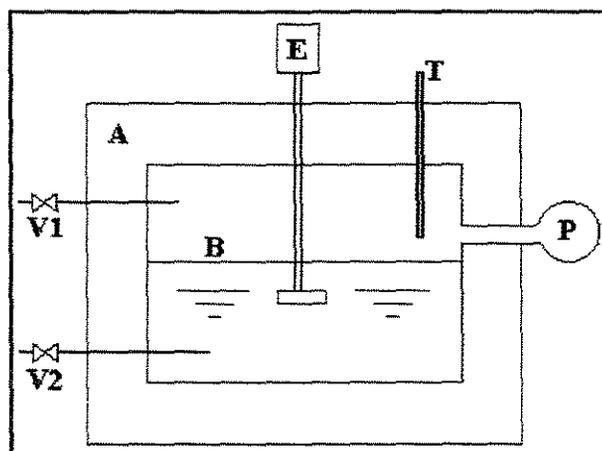


Figura 3-1 Esquema de funcionamento do método estático: (A) câmara termostatazada; (B) câmara de equilíbrio; (E) agitador; (V1) válvula de amostragem da fase gasosa; (V2) válvula de amostragem da fase líquida; (T) sensor de temperatura; (P) sensor de pressão.

Método do ponto de bolha e orvalho

Baseia-se no princípio de construção das curvas de equilíbrio P - x - y como a mostrada na Figura 3-2. Estas curvas podem ser obtidas através da medida das composições das duas fases em equilíbrio em uma determinada temperatura. O método consiste em retirar esses dados a uma temperatura constante, a partir da redução da pressão do sistema. Uma amostra com uma composição x_1 é submetida a uma pressão inicial P_1 superior a pressão de vapor da mistura. A pressão total no sistema é reduzida gradualmente até que se atinja um valor P_1 , em que se formará uma quantidade mínima de vapor. Nesse ponto (M), considera-se que o vapor formado está em equilíbrio termodinâmico com o líquido atingindo, assim, o chamado "ponto de bolha". Continuando a diminuir a pressão, chega-se a um outro valor de pressão P_2 , em que praticamente, todo o líquido é vaporizado e uma quantidade infinitesimal de líquido está em equilíbrio com o vapor. Este, por sua vez, possui a mesma composição que o líquido original. Neste ponto é atingido o chamado "ponto de orvalho" (N).

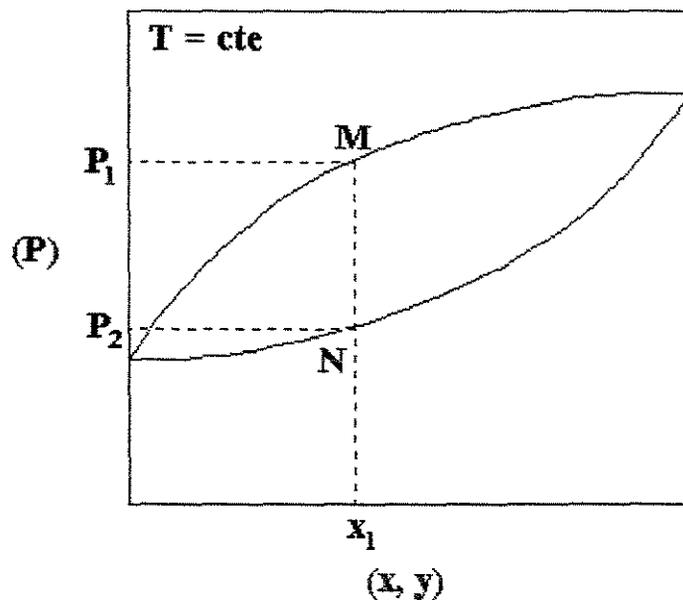


Figura 3-2 Curva de equilíbrio líquido-vapor a temperatura constante de um sistema binário para ilustrar o método do ponto de bolha e orvalho.

Método da recirculação

É um método bastante usado nas regiões de baixa e média pressão. Podem ser classificados em: com recirculação da fase vapor e com recirculação das fases líquida e vapor. Nos métodos que se baseiam na recirculação da fase vapor, como o próprio nome já indica, a fase é recirculada no sistema através de um líquido, até que se atinja o regime permanente. No caso de se empregar a fase vapor sem condensação, o método necessita do bombeamento desta fase. Este processo, apesar de sua simplicidade, fornece alguns inconvenientes devido a necessidade de bombeamento do vapor. As flutuações na pressão sofridas pelo bombeamento dificultam a manutenção da temperatura e pressão constantes, descaracterizando o regime permanente. Um esquema do processo é mostrado na Figura 3-3.

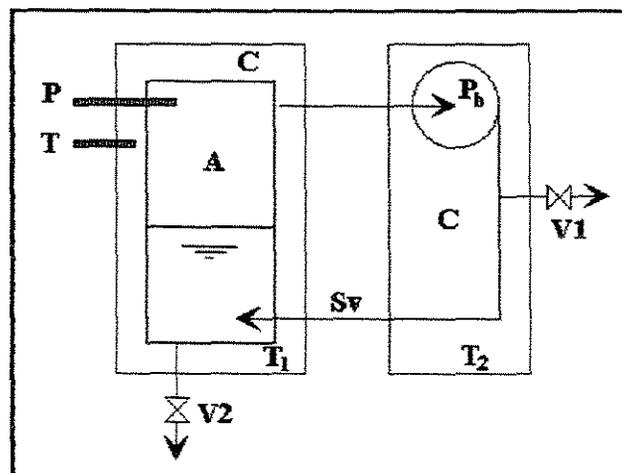


Figura 3-3 Esquema de funcionamento do método de recirculação mecânica de vapor. (A) câmara de equilíbrio; (P_b) bomba para vapor; (C) câmaras termostatizadas - $T_2 > T_1$; (S_v) corrente de vapor; (T) sensor de temperatura; (P) sensor de pressão; (V1) válvula de amostragem da fase vapor; (V2) válvula de amostragem da fase líquida.

No método de recirculação da fase vapor condensada, o diferencial de pressão necessário à recirculação do vapor é obtido pela condensação do mesmo na parte superior do equipamento, o que retira a inconveniência do uso de uma bomba. O retorno da fase vapor à câmara de equilíbrio pode se dar na fase condensada ou a mesma pode ser revaporizada antes. No segundo caso foram obtidos resultados com boa exatidão, o que acarretou numa grande quantidade de trabalhos feitos por este método. Como inconveniências à técnica pode-se citar a condensação parcial do vapor após atingido o equilíbrio e a não determinação de forma precisa da temperatura de equilíbrio. A Figura 3-4 mostra um esquema do princípio da recirculação da fase vapor condensada.

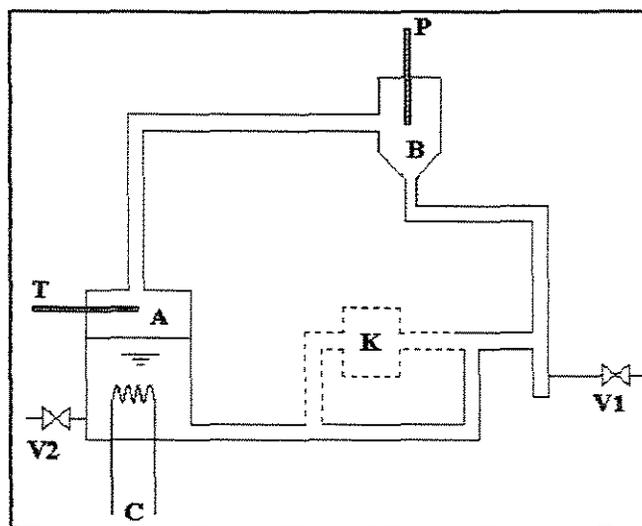


Figura 3-4 Esquema de funcionamento do método de recirculação do vapor condensado: (A) câmara de equilíbrio; (B) condensador da fase vapor; (C) aquecedor; (K) revaporizador para modelos com revaporização do vapor condensado; (V1) válvula de amostragem da fase vapor; (V2) válvula de amostragem da fase líquida; (T) sensor de temperatura; (P) sensor de pressão

Nos aparelhos com circulação em ambas as fases, a mistura é aquecida em um recipiente fechado e entra em ebulição. O vapor aquecido circula pelo equipamento e, após condensado, retorna à câmara de aquecimento. O líquido, que sai junto com o vapor, é coletado em um recipiente especial e depois retorna também à câmara. O emprego de uma bomba de expansão térmica, desenvolvida anteriormente por Cottrell, empregada para conduzir uma corrente de líquido em ebulição à câmara que se faz a leitura da temperatura, foi de enorme contribuição para o estabelecimento do estado de equilíbrio entre ambas as fases. A esta bomba se dá o nome de bomba ou tubo Cottrell. Ela proporciona o contato e a área disponível para a troca de calor e massa entre as fases, necessárias para se atingir o estado de equilíbrio. Este tipo de método tornou-se ainda mais eficiente, depois que foram introduzidas as modificações por Gillespie que permitiram a separação das correntes de líquido e vapor. Dessa forma, a técnica mostrou-se bastante superior às de recirculação apenas da fase vapor. O esquema do equipamento é apresentado na Figura 3-5, juntamente com a foto do próprio ebuliômetro utilizado neste trabalho.

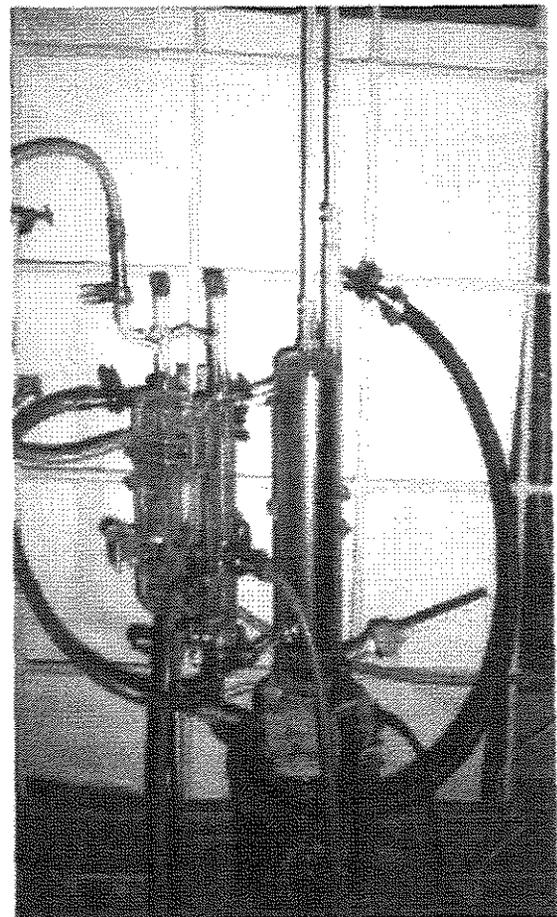
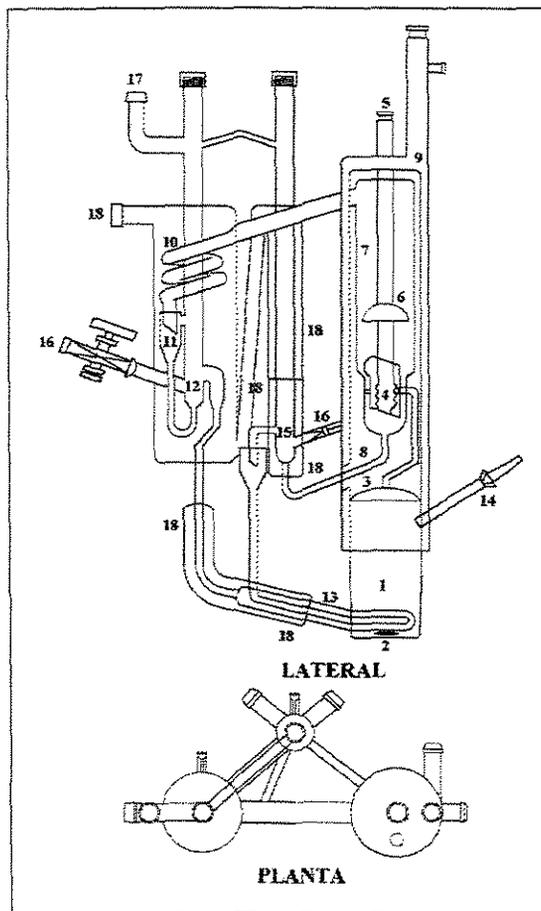


Figura 3-5 Esquema e foto do ebuliômetro de Röck & Siege (versão comercial "Normag")

Legenda da Figura 3-5:

1. frasco de ebulição
2. barra magnética revestida de Teflon
3. tubo Cottrell
4. poço do termômetro: ponto de separação das fases em equilíbrio
5. junta esmerilhada para fixação do termômetro
6. anteparo
7. câmara de vapor
8. jaqueta encamisada para circulação do fluido termostático
9. conexão para circulação do fluido termostático
10. condensador da fase vapor
11. conta-gotas da fase vapor
12. ponto de amostragem da fase vapor condensado
13. sistema de tubos concêntricos para troca térmica entre as fases antes do retorno ao frasco de ebulição
14. entrada das fases líquida e vapor condensado no frasco de ebulição
15. ponto de amostragem da fase líquida
16. válvulas para retirada das amostras das fases
17. conexão com a linha de pressão
18. conexões para a água de refrigeração

Método de fluxo

Este é o método utilizado, principalmente, para a obtenção de dados em sistemas de miscibilidade limitada e/ou sistemas reativos, problemas que geram inconveniências ao método da recirculação. O princípio é o mesmo que o da recirculação. A diferença está na câmara de separação, que é alimentada por um fluxo de composição constante. Alimenta-se o compartimento onde se estabelecerá o equilíbrio com uma corrente de composição constante que pode ser a fase líquida ou vapor ou a combinação de ambas. A solução

formada sai do balão de aquecimento, passa pela câmara de separação, onde acontece o equilíbrio e segue diretamente para a seção de amostragem, sem recirculação.

Conforme descrito por Hála et al. (1967), a Tabela 3-1 mostra as características e faixas de aplicabilidade dos diversos métodos para obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor.

Tabela 3-1 Comparação entre os métodos de obtenção de dados ELV

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

A técnica utilizada nos experimentos deste trabalho se baseia no método da recirculação das fases líquida e vapor, utilizando o equipamento e procedimentos adotados por Krähenbühl (1987), não apresentando nenhuma modificação adicional relevante.

3.3 Aparelhagem

A aparelhagem pode ser dividida em duas seções: uma principal, constituída pelo ebuliômetro em si, e uma outra, considerada como sendo de apoio, constituída pelos

equipamentos de controle da pressão, temperatura e análise da composição das fases do sistema.

O equipamento da Figura 3-5 é um ebulliômetro de recirculação desenvolvido por Röck e Siege e descrito por Hála (1967), em uma versão comercial da marca "Normag". O ebulliômetro "Normag", totalmente construído em vidro, constitui-se de quatro câmaras principais: um frasco em que é depositada a solução que é aquecida e constantemente agitada; uma câmara de equilíbrio entre as fases líquida e vapor; dois pontos de coleta para cada fase em separado. O aparelho suporta pressões de operação que variam de 100 mmHg até 1000 mmHg.

O ebulliômetro possui ainda dois pontos de medidas de temperatura, ambos utilizando termômetros de mercúrio da marca "Normag", fornecidos junto com o equipamento. Em um dos pontos, emprega-se um termômetro com precisão de 0,5 graus Celsius, que indica a temperatura do fluido termostático utilizado para isolar a câmara de equilíbrio do meio. O segundo ponto de tomada de temperatura é no interior da câmara de equilíbrio, onde são utilizados termômetros com uma precisão de 0,05 graus Celsius na escala.

O ebulliômetro está conectado ao sistema de controle de pressão através da conexão 17 na Figura 3-5. A partir deste ponto a linha passa por um vaso estabilizador de pressão, que nada mais é do que um kitassato de volume 2 litros utilizado para evitar oscilações abruptas na pressão do sistema quando ligados o compressor e/ou a bomba de vácuo. O frasco contém sílica-gel, para desumidificar o ar e evitar contaminações no sistema.

Logo após, a linha se divide indo uma parte para o manômetro de mercúrio e outra para o manostato do tipo cartesiano. O manostato é o equipamento regulador da pressão, controlando a passagem do ar no sistema. O manômetro de mercúrio empregado para medir a pressão no equipamento é composto de um tubo de vidro em "U", contendo mercúrio limpo e isento de ar, com 125 cm de altura e 0,8 cm de diâmetro interno. Uma das extremidades é fechada e evacuada, enquanto a outra é conectada ao sistema. A pressão é lida em escala milimetrada com precisão de 0,5 mmHg. Junto ao manômetro encontra-se um termômetro com precisão de 0,5 °C, utilizado para a tomada da temperatura ambiente necessária à correção da pressão.

A linha da pressão conecta-se, finalmente com a bomba de vácuo, utilizada quando se deseja trabalhar a pressões abaixo da atmosférica, e com o compressor de ar, que fornece pressurização para se operar a pressões acima da ambiente.

Outros equipamentos auxiliares são o agitador magnético, necessário para promover o agito contínuo da solução, garantindo uma mistura perfeita e evitando um superaquecimento da solução, e a manta de aquecimento, que é uma resistência elétrica coberta de amianto que recobre o frasco de ebulição.

A câmara de equilíbrio é isolada do meio através de uma jaqueta externa pela qual recircula internamente um fluido através de um sistema de banho termostático. O banho emprega como fluido o trietilenoglicol (TEG), que suporta temperaturas acima de 180 °C.

As amostras retiradas são analisadas num cromatógrafo a gás, utilizando um detector de condutividade térmica. O cromatógrafo, por sua vez, está acoplado a um integrador eletrônico.

Um esquema da aparelhagem completa é mostrado na Figura 3-6.

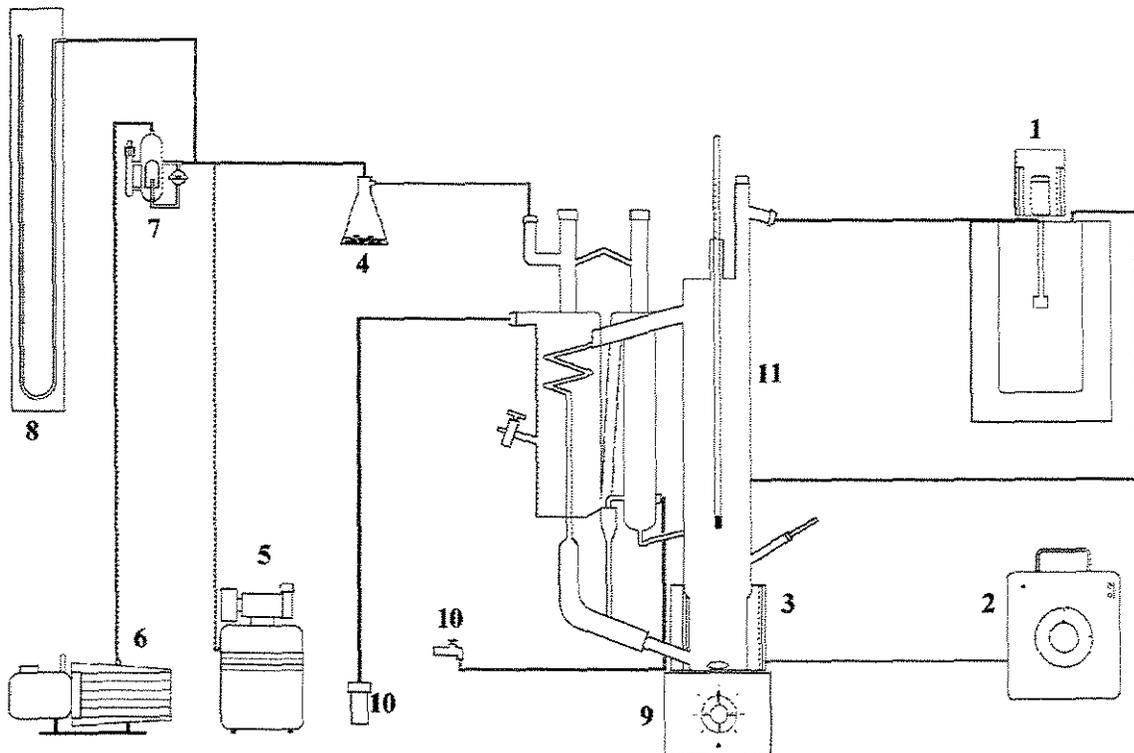


Figura 3-6 Esquema da aparelhagem completa

Legenda da Figura 3-6:

1. banho termostático para a jaqueta da câmara de equilíbrio
2. potenciômetro para controle do aquecimento
3. manta de aquecimento
4. vaso estabilizador de pressão
5. compressor de ar tipo odontológico
6. bomba de vácuo
7. manostato de mercúrio
8. manômetro de mercúrio
9. agitador magnético
10. água de refrigeração para o condensador
11. ebulliômetro de recirculação

3.4 Técnica experimental

A técnica empregada para a obtenção dos dados de equilíbrio foi a mesma desenvolvida por Krähenbühl (1987). O procedimento experimental se deu conforme descrito: introduz-se inicialmente a amostra no frasco de aquecimento do ebulliômetro, aproximadamente 240 ml, e regula-se a pressão do sistema através de vácuo ou ar comprimido para o valor desejado. Inicia-se um aquecimento gradual através de uma manta que envolve o frasco até que a mistura inicie a ebulição. Deve-se procurar ajustar a temperatura do fluido termostático, TEG, que envolve a câmara em torno da temperatura de equilíbrio do sistema. Geralmente inicia-se com o componente puro, o que produz como estimativa inicial a temperatura de ebulição do próprio componente. Emprega-se água a temperatura ambiente para a condensação do vapor que sai da câmara de equilíbrio. Não há necessidade de um controle na temperatura desse fluido nos sistemas já que as temperaturas de equilíbrio são bastante superiores às de condensação.

Iniciado o processo de ebulição, é verificado se a taxa de recirculação, principalmente da fase líquida, está compatível. Isso pode ser feito através da regulagem na taxa de aquecimento da manta que envolve o frasco. Esse é um dos principais problemas

observados nos sistemas analisados. Apesar de Krähenbühl (1987) adotar a vazão do condensado como referência para a taxa de aquecimento, nos sistemas aqui estudados verificou-se que para a obtenção de dados com qualidade satisfatória, a vazão de recirculação da fase líquida, devido ao seu valor reduzido, é que deve ser levada em consideração. Testes efetuados no equipamento sugerem uma taxa média de 9 gotas/min na fase líquida para os sistemas estudados. Deve-se tomar o cuidado para não fornecer demasiado aquecimento ao sistema para não correr o risco de obter um “refluxo” na circulação das fases ou um superaquecimento da solução. Acertada a taxa de recirculação espera-se atingir o equilíbrio e então regula-se novamente a temperatura do fluido termostático (TEG), onde é admitido, no máximo, uma diferença de 1°C.

Atingida a temperatura, o sistema deveria ficar recirculando neste estado por aproximadamente 20 minutos para que se pudesse garantir o regime permanente, isto é, o equilíbrio do sistema. Entretanto, devido à baixa taxa de recirculação da fase líquida, aconselha-se a espera de 1 a 2 horas para que todo o líquido contido no frasco de amostragem da fase líquida tenha seu valor inalterado com o tempo, representando verdadeiramente a composição da fase líquida em equilíbrio.

Após esse prazo são retiradas amostras da fase líquida e vapor com uma seringa (em torno de 1 ml) e, posteriormente, analisadas no cromatógrafo a gás.

Uma nova condição de equilíbrio é determinada, ou seja, retira-se uma porção da mistura do frasco e adiciona-se o componente puro desejado ao aumento da composição e o processo é novamente iniciado.

Um agitador magnético ajuda a manter uma ebulição mais uniforme dentro da câmara de aquecimento. Após entrar em ebulição, o vapor da mistura sobe pelo equipamento, carregando também gotículas da fase líquida. Passam então pelo tubo de COTTREL, localizado no interior da jaqueta termostática em que flui o TEG. Finalmente o vapor, junto com o líquido, atingem a câmara de equilíbrio onde está o ponto em que o termômetro faz a medida da temperatura (um poço contendo glicerina que facilita a troca térmica). O vapor então se separa do líquido através de um anteparo e é condensado e depositado no ponto de amostragem, retornando, posteriormente, ao frasco de ebulição. A fase líquida retorna a um ponto de coleta específico e depois é enviada novamente à câmara

de ebulição. A Figura 3-7 mostra um diagrama esquemático de todo o procedimento experimental.

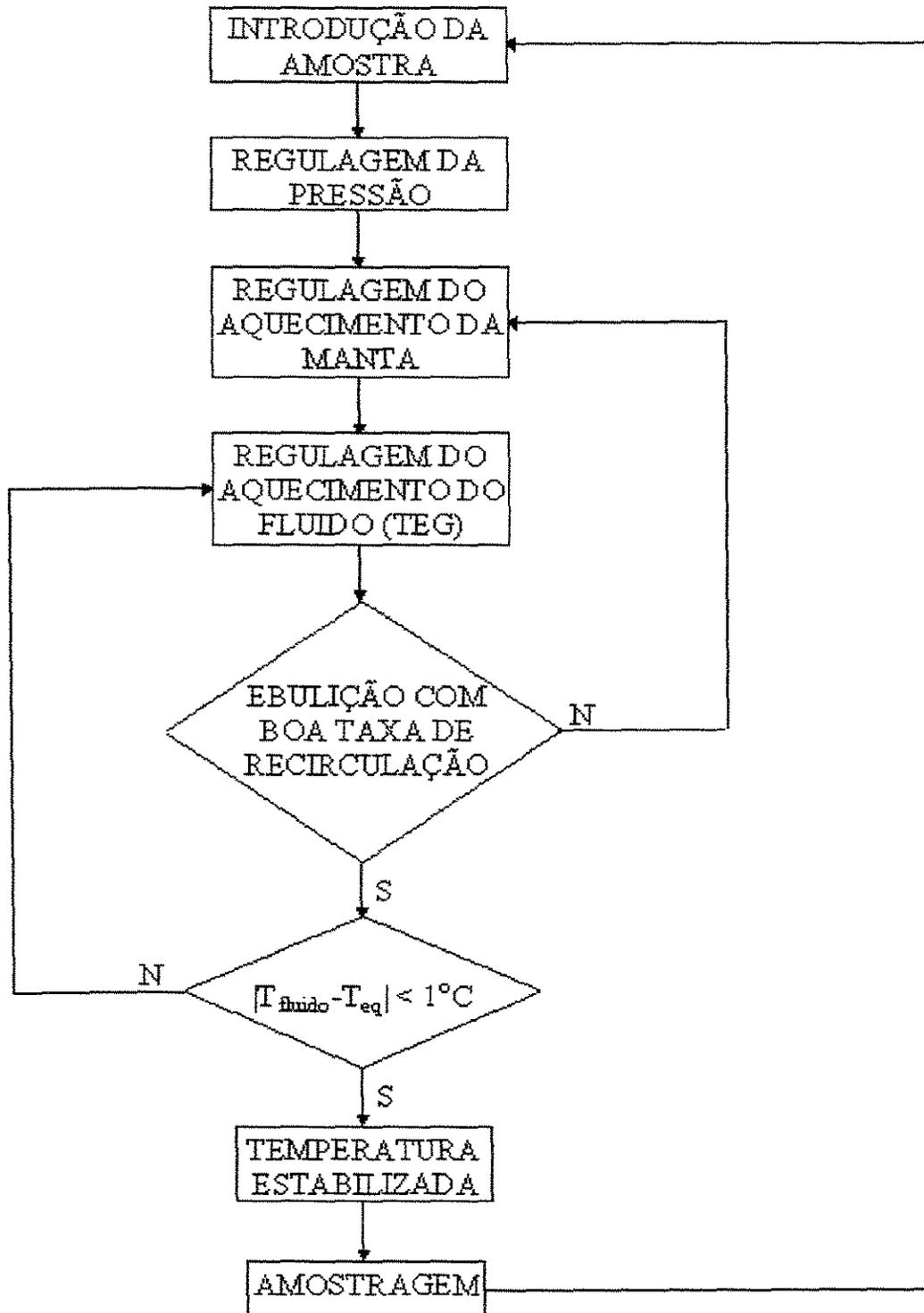


Figura 3-7 Fluxograma dos procedimentos experimentais adotados

3.5 Calibração dos instrumentos

Temperatura

Os termômetros empregados na determinação das temperaturas de equilíbrio, cuja precisão é de 0,05 °C, foram calibrados com termômetros de mercúrio fornecidos pela Ever Ready Thermometer Co. Inc., com precisão da mesma ordem de grandeza. Todos os termômetros de calibração eram de imersão total, e a calibração foi feita em imersão em banho termostático com agitação mecânica. Nas Tabelas 3-2 são apresentados os resultados das calibrações para cada termômetro do ebuliômetro a partir da comparação entre as leituras dos mesmos e dos termômetros de calibração.

Tabela 3-2(a) Termômetro da câmara de equilíbrio do ebuliômetro (0 a 60 °C)

<i>T_{ref}</i> (°C)	<i>T</i> (°C)
30,0	30,1
31,5	31,6
34,1	34,2
36,9	37,0
39,5	39,6
44,0	44,1
47,0	47,1
50,0	50,1
52,1	52,2
54,0	54,1

$$y = 0,1 + x \quad (3.1)$$

Coefficiente de correlação linear = 1,0

Desvio Médio = 0,01

Tabela 3-2(b) Termômetro da câmara de equilíbrio do ebuliômetro (50 a 110 °C)

Tref(°C)	T(°C)
50,0	49,8
55,5	55,3
60,5	60,4
65,0	64,9
70,5	70,4
76,2	76,1
81,7	81,6
85,1	85,0
93,8	93,7
97,8	97,7
104,0	104,0
108,0	108,0

$$y = -0,305 + 1,003x \quad (3.2)$$

Coeficiente de correlação linear = 0,999999

Desvio Médio = -0,01

Tabela 3-2(c) Termômetro da câmara de equilíbrio do ebuliômetro (100 a 160 °C)

Tref(°C)	T(°C)
99,0	98,9
102,0	102,0
104,0	104,1
107,0	107,2
109,8	110,1
112,8	113,1
115,8	116,1
118,8	119,0
121,6	121,9
124,6	124,8

$$y = -1,114 + 1,012x \quad (3.3)$$

Coeficiente de correlação linear = 0,999938

Desvio Médio = 0,02

Tabela 3-2(d) Termômetro do banho termostático para a jaqueta da câmara de equilíbrio

Tref(°C)	T(°C)
30,4	31,0
37,2	38,0
45,1	46,0
53,0	54,0
61,8	63,0
69,8	71,0
76,5	78,0
86,6	88,0
93,5	95,0
98,1	100,0
104,0	106,0
108,0	110,0
116,0	119,0
124,0	127,0

$$y = -0,239 + 1,023x \quad (3.4)$$

Coefficiente de correlação linear = 0,999961

Desvio Médio = 0,11

Pressão

O equipamento empregado na medida da pressão é um manômetro de tubo em "U", contendo mercúrio limpo e isento de ar, com 125 cm de altura e 0,5 cm de diâmetro interno e leitura em escala feita em papel milimetrado com precisão de 0,5 mmHg. Uma de suas extremidades é fechada e evacuada e a outra é conectada ao ebulliômetro. De acordo com Benedict (1984), a pressão lida no manômetro deve ser corrigida de um fator levando em consideração a dependência do peso específico do fluido manométrico com a temperatura e aceleração da gravidade local e a dependência da altura equivalente do fluido manométrico com o efeito capilar, partindo da seguinte equação:

$$P = W_M \Delta h_E \quad (3.5)$$

sendo

$P \equiv$ pressão corrigida (mmHg)

$W_M \equiv$ peso específico corrigido do fluido manométrico

$\Delta h_E \equiv$ altura equivalente do fluido manométrico

Para o fluido manométrico (mercúrio) a Eq. (3.5) fica:

$$P = \frac{g_{local}}{g_{padrão}} \frac{(P_L \pm C_C)}{(1 + 1,818 \times 10^{-4} T_m)} \quad (3.6)$$

sendo

$g_{local} \equiv$ aceleração da gravidade local (cm/s^2)

$g_{padrão} \equiv$ aceleração da gravidade padrão (cm/s^2)

$P_L \equiv$ pressão lida no manômetro (mmHg)

$C_C \equiv$ fator de correção capilar

$T_m \equiv$ temperatura ambiente ($^{\circ}\text{C}$)

O valor da aceleração da gravidade local (g_{local}) pode ser calculado a partir da latitude (ϕ) e altura acima do nível do mar (H) pela seguinte equação (Hála, 1967):

$$g_{local} = 978,039 \left[1 + 0,005294 \text{sen}^2 \phi - 7 \times 10^{-6} \text{sen}^2 (2\phi) \right] - 3,086 \times 10^{-4} H \quad (3.7)$$

Na UNICAMP em Campinas, $H = 606$ m e $\phi = 22^{\circ}53'20''$, então $g_{local} = 978,4548397 \text{ cm/s}^2$. O valor da aceleração da gravidade padrão (International Critical Tables, 1928) é $g_{padrão} = 981,3254614 \text{ cm/s}^2$.

Para manômetro de vidro com mercúrio puro, cujos ramos contém vácuo e ar, a correção capilar é dada por:

$$C_c = \frac{2 \cos \theta_M}{W_M} \left(\frac{\tau_{AM} - \tau_{BM}}{r} \right) \quad (3.8)$$

sendo

$\theta_M \equiv$ ângulo de contato entre o mercúrio e o vidro = 140°

$\tau_{AM}, \tau_{BM} \equiv$ coeficientes de tensão superficial do mercúrio em relação ao vácuo (A) e ao ar (B) = 470 dyn/cm e 480 dyn/cm, respectivamente

$r \equiv$ raio interno do tubo de vidro = 0,500126 cm

Assim, substituindo as Eqs. (3.7) e (3.8) na Eq. (3.6), tem-se:

$$P_L = \frac{P(1 + 1,818 \times 10^{-4} T_m)}{0,9997821} - 0,0241499(1 + 1,818 \times 10^{-4} T_m) \quad (3.9)$$

que é a equação de correção da pressão lida no manômetro.

Composição

A análise das composições das fases líquida e vapor foi feita em um cromatógrafo a gás, com sistema de detecção do tipo condutividade térmica, acoplado a um integrador eletrônico. A precisão dos resultados obtidos é da ordem de 10^{-3} .

Segundo Collins et al. (1990), o esquema do cromatógrafo a gás pode ser representado como na Figura 3-8.

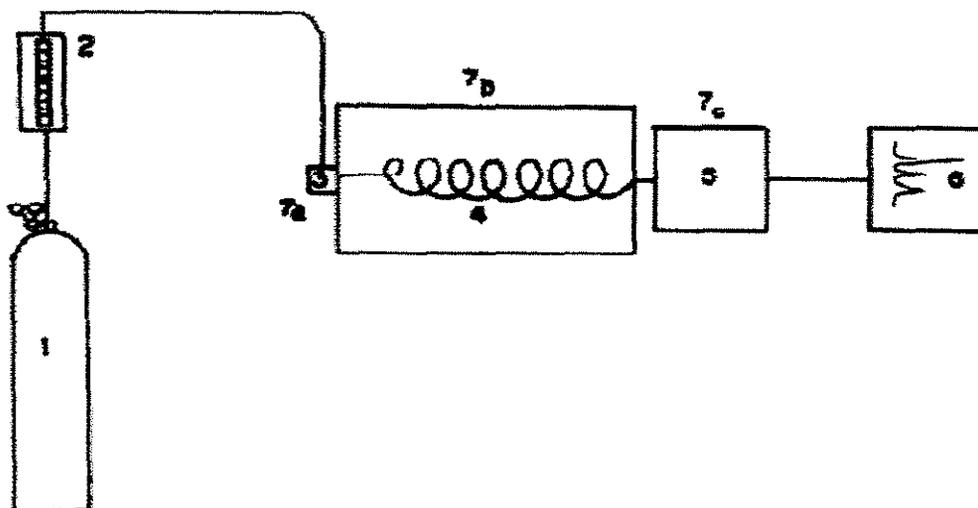


Figura 3-8 Esquema do cromatógrafo a gás

Legenda da Figura 3-8:

1. Fonte do gás de arraste
2. Controlador da vazão e regulador de pressão
3. Sistema de injeção da amostra
4. Coluna cromatográfica
5. Sistema de detecção
6. Registrador
7. Termostato para injetor (a), coluna (b) e detector (c)

Os detectores por condutividade térmica são de resposta universal, sensíveis à concentração. Seu funcionamento baseia-se no princípio de que um corpo quente perde calor a uma velocidade que depende da composição dos gases que o circundam. Assim, a velocidade de perda de calor pode ser usada como uma medida da composição do gás.

Neste detector, o corpo quente é um conjunto de filamentos de metal (platina, tungstênio, níquel) dentro de um bloco metálico. A linha de gases é montada de forma que somente o gás de arraste passe por uma das celas contendo os filamentos, enquanto que o

efluente da coluna passa pela outra. Os filamentos aquecidos, ligados formando uma ponte de Wheatstone, perdem calor de maneira constante quando somente o gás de arraste passa pelas duas celas. Essa perda de calor gera um sinal constante que é registrado na forma de linha de base. Quando há moléculas da amostra saindo da coluna junto com o gás de arraste, ocorre a perda de calor pelo filamento nesta cela, em uma velocidade menor, gerando um sinal.

O gás de arraste usado com este detector deve ter uma condutividade térmica elevada, isto é, massa molecular pequena. Pela Tabela 3-3, pode-se concluir que o Hidrogênio e Hélio são os melhores gases para serem usados com este tipo de detector. A amostra é constituída, geralmente, de moléculas com uma massa molecular elevada, provocando, portanto, uma diminuição na condutividade térmica do gás que circunda o filamento aquecido. A perda de calor pelo filamento em uma velocidade menor é medida para gerar um sinal.

Tabela 3-3 Característica de alguns gases usados como fase móvel em cromatografia gasosa

Gás	Condutividade Térmica a 100°C, $\text{mJs}^{-1}\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$	Viscosidade a 100°C, $\mu\text{Pa.s}$
Argônio	20,9	27,0
Dióxido de Carbono	20,5	18,9
Hélio	162,0	22,8
Hidrogênio	205,0	10,3
Nitrogênio	30,5	20,8

Este detector não destrói a amostra que elui da coluna, possibilitando a sua recuperação na mesma forma química em que foi injetada, sendo útil para fins preparativos.

As melhores condições de operação deste detector podem ser conseguidas usando-se um gás com alta condutividade térmica, aumentando-se a temperatura do filamento, diminuindo-se a temperatura do bloco e reduzindo-se a vazão do gás de arraste.

Dependendo da natureza da substância que passa pelo filamento, o mesmo fornece diferentes picos de respostas para valores de composição iguais. Dessa forma, segundo Ciola (1973), o valor real da composição de cada componente da mistura analisada é dado como valor corrigido através de uma média ponderada dos valores obtidos pelo

cromatógrafo, onde os pesos (chamados de fatores relativos de resposta) são determinados através da construção de uma curva de calibração feita com misturas de composições previamente conhecidas. O benzeno é colocado como substância de referência e o valor de seu fator relativo de resposta é considerado unitário. A equação que relaciona os fatores de outros componentes com relação ao padrão é a seguinte:

$$FRR_i = \frac{M_i}{R_i} \cdot \frac{M_p}{R_p} \quad (3.10)$$

sendo

FRR_i \equiv fator relativo de resposta do componente i

M_i \equiv quantidade do componente i

R_i \equiv resposta do detector ao componente i

M_p \equiv quantidade do componente padrão

R_p \equiv resposta do detector ao componente padrão

Neste trabalho, a análise das composições das fases líquidas e vapor foi feita em um cromatógrafo a gás, modelo CG-35 da *Instrumentos Científicos CG Ltda*, constituído de detector de condutividade térmica. O cromatógrafo foi acoplado a um integrador *Varian*, modelo CDS 111. Foi empregada uma coluna do tipo *carbowax*, com 1,5 m de comprimento e 1/8" de diâmetro. Hidrogênio ultra-puro de origem eletrolítica foi utilizado como gás de arraste.

As condições de operação do cromatógrafo para os sistemas analisados são dadas na Tabela 3-4.

Tabela 3-4 Condições de operação do cromatógrafo a gás

	1,2-Dicloroetano + Tricloroetileno	1,2-Dicloroetano + 1-Butanol	Tricloroetileno + 1-Butanol
Temperatura do injetor (°C)	107,0	137,0	137,0
Temperatura da coluna (°C)	117,0	147,0	147,0
Temperatura do detector (°C)	225,0	225,0	225,0
Vazão de hidrogênio (ml/min)	35,0	35,0	35,0
Corrente no filamento (mA)	180,0	180,0	180,0

Devido à variação não-linear dos fatores relativos de resposta dos componentes em toda a faixa de composição, optou-se por interpolar linearmente os fatores numa faixa pequena de composição. Nas Tabelas 3-5 são apresentados os fatores medidos em função da concentração.

Tabela 3-5(a) Fator relativo de resposta: 1,2-Dicloroetano

Conc.	FRR
0,05	0,8610
0,25	0,9088
0,50	0,9168
0,75	0,9361
0,95	0,9710

Tabela 3-5(b) Fator relativo de resposta: Tricloroetileno

Conc.	FRR
0,05	0,8570
0,25	0,7961
0,50	0,7851
0,75	0,8511
0,95	0,8572

Tabela 3-5(c) Fator relativo de resposta: 1-Butanol

Conc.	FRR
0,05	0,8859
0,25	0,9513
0,50	0,8821
0,75	0,8883
0,95	0,9678

3.6 Determinação da pressão de saturação

Com o intuito de se testar a qualidade dos dados coletados no equipamento, a pressão de saturação dos componentes i puros que fizeram parte dos sistemas, P_i^{sat} , necessária no cálculo do equilíbrio líquido-vapor, foi determinada experimentalmente no ebuliômetro de recirculação e comparada com dados coletados experimentalmente e disponíveis na literatura. Os resultados encontrados indicaram uma boa concordância com os da literatura. A equação utilizada para a pressão de vapor dos componentes i puros foi a equação de Antoine, na seguinte forma:

$$\ln P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (3.11)$$

sendo

P_i^{sat} \equiv pressão de saturação do componente i , mmHg

T \equiv temperatura, K

A_i, B_i e C_i \equiv parâmetros da equação de Antoine do componente i

Nas Tabelas 3-6 são apresentados os resultados obtidos, as curvas de pressão de vapor vs temperatura e os diagramas dos desvios absolutos dos dados obtidos com relação aos dados da literatura para os componentes 1,2-Dicloroetano, Tricloroetileno e 1-Butanol.

Tabela 3-6(a) Dados experimentais de pressão de vapor do 1,2-Dicloroetano

<i>T</i> (K)	<i>P_{exp}</i> (mmHg)
306,15	113,40
309,35	130,40
313,25	156,20
317,65	187,10
321,05	215,90
324,15	243,80
327,05	273,60
329,95	303,50
332,75	337,30
334,85	366,10
337,05	396,00
339,05	424,80
340,85	451,70
343,05	489,50
344,75	517,40
346,25	541,10
346,45	548,20
350,85	630,80
352,45	662,60
353,35	683,30

Parâmetros de Antoine do 1,2-Dicloroetano para os dados experimentais na faixa de 306,15 a 353,35 (K)

$$A = 15,0382$$

$$B = 2303,47$$

$$C = -82,7303$$

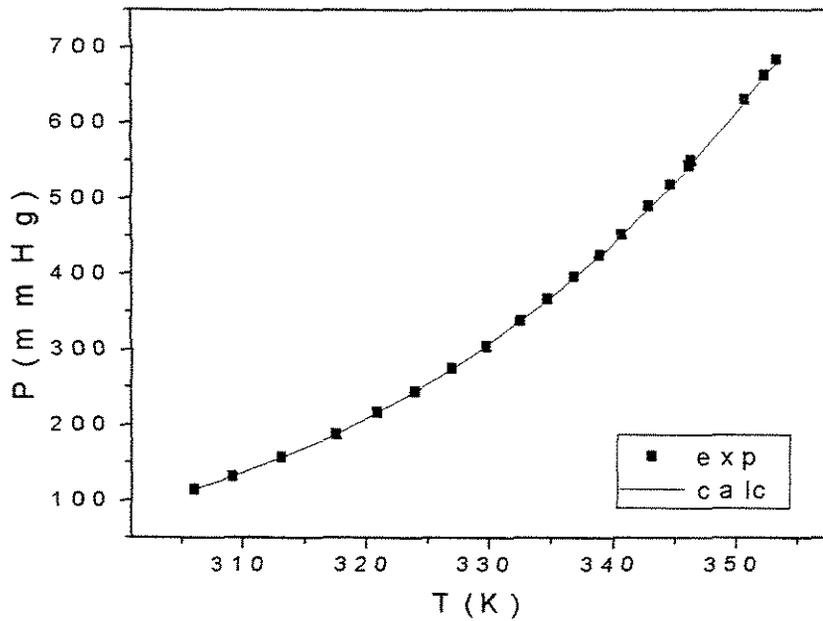


Figura 3-9(a) Pressão de vapor do 1,2-Dicloroetano, dados experimentais vs dados calculados (DIPPR – banco de dados)

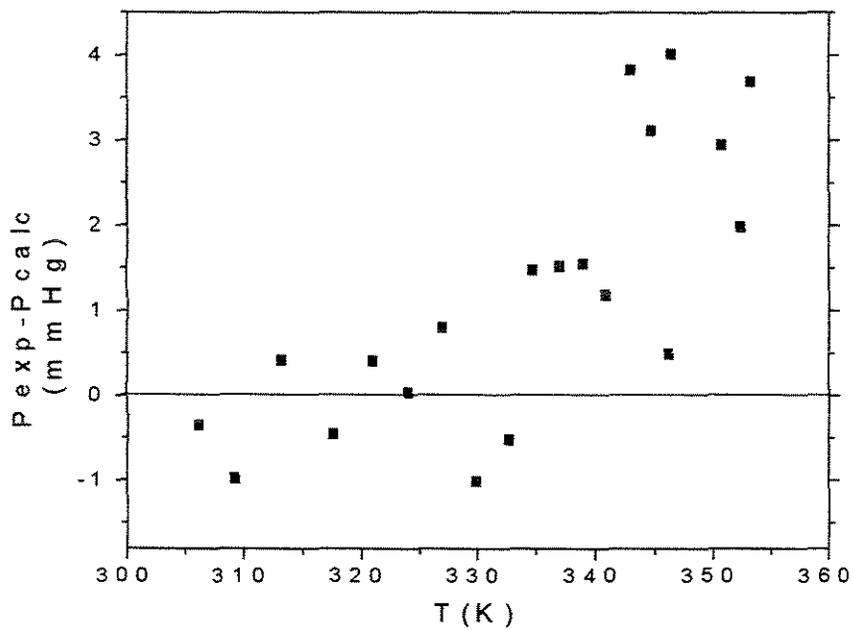


Figura 3-9(b) Desvios na pressão de vapor do 1,2-Dicloroetano dos dados experimentais com relação aos dados calculados (DIPPR – banco de dados)

Tabela 3-6(b) Dados experimentais de pressão de vapor do Tricloroetileno

<i>T(K)</i>	<i>P_{exp}(mmHg)</i>
307,65	112,40
310,65	128,30
313,65	144,20
317,25	170,10
320,95	195,90
324,55	225,70
326,85	246,60
329,45	273,90
332,15	301,30
333,95	320,20
336,35	350,00
339,85	395,80
342,05	427,60
343,35	447,50
346,35	495,20
347,45	514,10
349,25	543,90
350,35	563,80
353,25	617,50
354,85	650,30

Parâmetros de Antoine do Tricloroetileno para os dados experimentais na faixa de 307,65 a 354,85 (K)

$$A = 15,7967$$

$$B = 2772,10$$

$$C = -57,3871$$

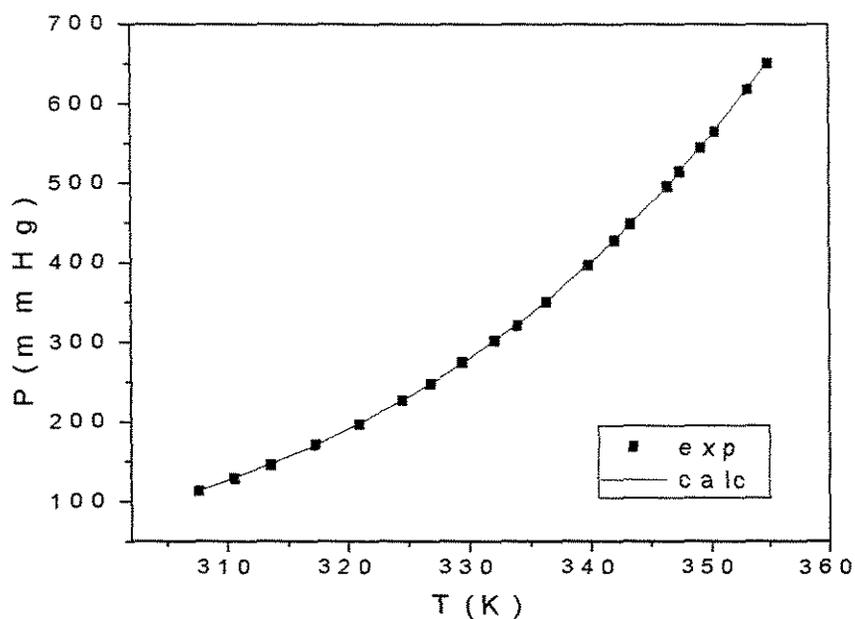


Figura 3-10(a) Pressão de vapor do Tricloroetileno, dados experimentais vs dados calculados (Dejoz - 1996)

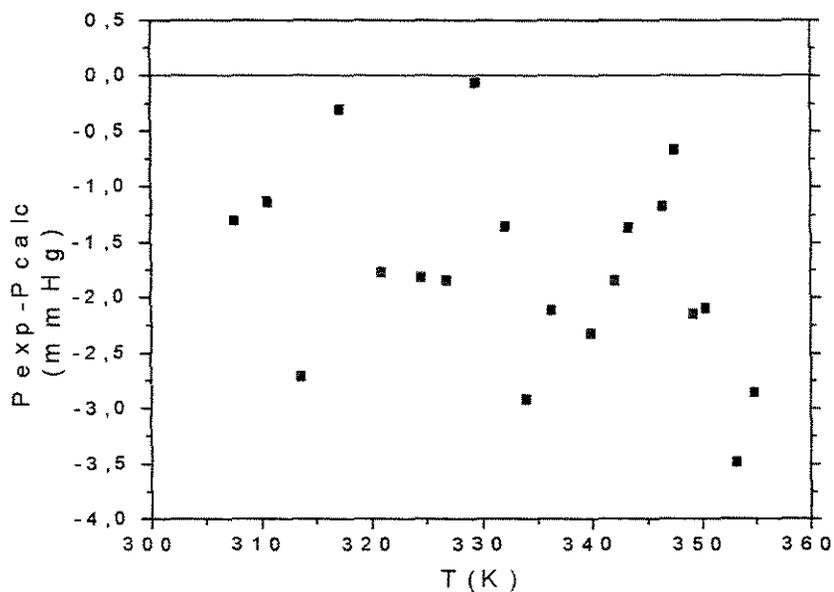


Figura 3-10(b) Desvios na pressão de vapor do Tricloroetileno dos dados experimentais com relação aos dados calculados (Dejoz - 1996)

Tabela 3-6(c) Dados experimentais de pressão de vapor do 1-Butanol

<i>T(K)</i>	<i>P_{exp}(mmHg)</i>
347,05	122,40
349,65	138,30
350,55	145,20
353,25	166,10
355,95	187,10
356,75	194,00
360,45	228,90
362,15	246,70
364,15	270,10
366,15	293,60
366,45	297,40
370,35	350,10
373,15	393,90
376,15	443,60
379,15	497,60
379,25	500,30
381,55	546,10
384,05	597,80
385,95	642,80
387,55	679,40

Parâmetros de Antoine do 1-Butanol para os dados experimentais na faixa de 347,05 a 387,55 (K)

$$A = 16,2203$$

$$B = 2608,47$$

$$C = -118,572$$

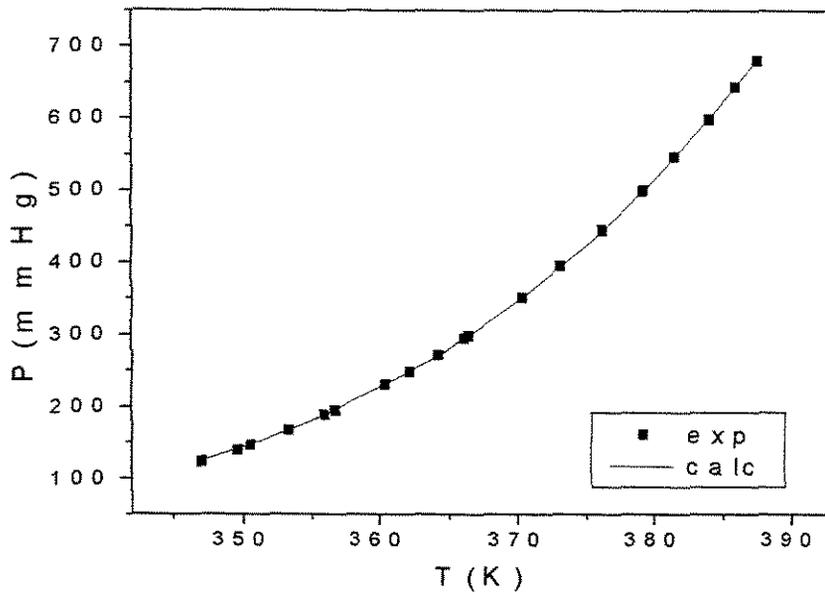


Figura 3-11(a) Pressão de vapor do 1-Butanol, dados experimentais vs dados calculados (Dejoz - 1996)

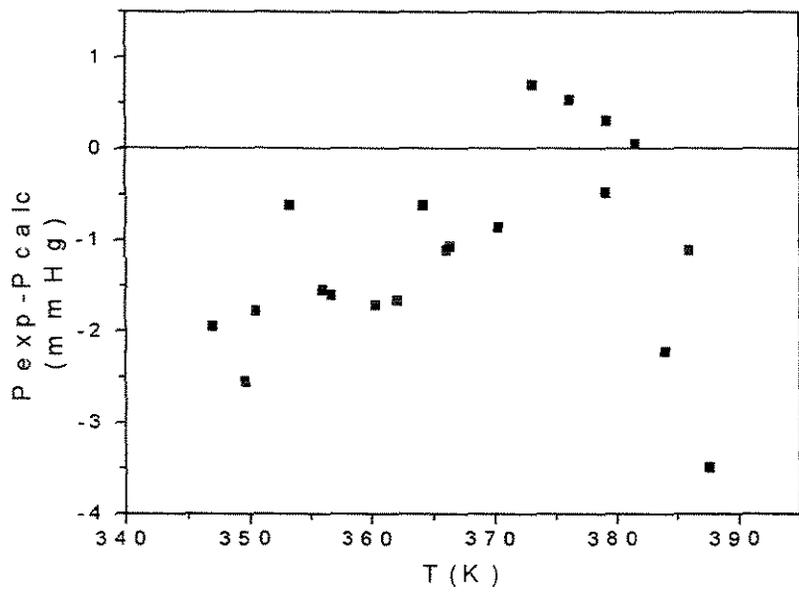


Figura 3-11(b) Desvios na pressão de vapor do 1-Butanol dos dados experimentais com relação aos dados calculados (Dejoz - 1996)

4 Resultados e discussões

Os resultados encontrados neste trabalho, representam uma contribuição para o problema da questão ambiental, com relação à segregação de resíduos de defensivos agrícolas, separação de compostos em fases intermediárias de determinados processos industriais de fabricação, e se propõem à somar no preenchimento da lacuna existente em dados de equilíbrio de fases, necessários para projetos e modelagem matemática de processos, principalmente envolvendo a sinergia dos compostos organo-clorados com solventes.

Os dados experimentais dos sistemas de equilíbrio líquido-vapor determinados neste trabalho não foram encontrados na literatura para as mesmas faixas de pressão empregadas, sendo assim, não foi possível a comparação dos resultados encontrados com trabalhos anteriores. Foram determinados os sistemas binários formados pelas combinações dos compostos 1,2-Dicloroetano, Tricloroetileno e 1-Butanol nas pressões de 250 e 650mmHg. Os resultados encontrados foram analisados quanto à sua consistência termodinâmica através do teste de Van Ness modificado por Fredenslund (1975) que avalia os dados individualmente, também chamado de teste ponto-a-ponto. Na Seção 4.7, os dados de ELV foram correlacionados com o intuito de se obter os parâmetros de interação binária para os modelos de coeficiente de atividade da fase líquida, conforme modelos apresentados na Seção 2.4, através do princípio da máxima verossimilhança, segundo procedimento proposto por Stragevitch (1997).

No cálculo da Equação (2.11) do ELV, as constantes de Antoine empregadas, conforme a Equação (3.11), foram determinadas experimentalmente no ebuliômetro de recirculação e os resultados podem ser vistos na Seção 3.6.

Foram feitas tentativas de se obter dados em outras faixas de pressões inferiores a 250mmHg e superiores a 650mmHg, mas, neste caso, os sistemas não apresentaram estabilidade de regime permanente suficiente para a determinação do equilíbrio líquido-vapor no equipamento utilizado. No processo de obtenção dos dados experimentais, a vazão ideal de recirculação da fase líquida, devido ao seu valor reduzido, foi um dos principais problemas encontrados para a obtenção de dados com qualidade satisfatória, além do problema do controle da taxa de aquecimento ideal para o sistema, onde deve-se tomar o

cuidado para não fornecer demasiado aquecimento ao sistema para não correr o risco de obter um “refluxo” na circulação das fases ou um superaquecimento da solução; ou então se a taxa de aquecimento for insuficiente pode ocorrer um subresfriamento da solução, ambos causando resultados falsos, principalmente na fase vapor. Na obtenção dos dados experimentais de ELV, em geral, verificou-se que os dados na pressão 650mmHg foram obtidos com maior facilidade do que na pressão 250mmHg, devido a maior estabilidade do regime permanente para o sistema no equipamento utilizado.

4.1 Sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 250mmHg e a 650mmHg

Conforme citado na Seção 3.1, não foram encontrados dados de ELV para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2). Os dados deste trabalho foram coletados no ebulliômetro de recirculação de forma isobárica através da fixação da pressão no valor desejado, e a medição da temperatura de equilíbrio da mistura.

Nas Figuras 4-1 e 4-9 são representados os dados experimentais obtidos para o sistema a 250mmHg e a 650mmHg, respectivamente, com a temperatura de equilíbrio da mistura em (°C) em função da composição das fases líquida e vapor na mistura binária.

A aplicação do teste de consistência termodinâmica de Van Ness modificado por Fredenslund (1975), é representada nas Figuras 4-2 e 4-10, a 250mmHg e a 650mmHg, respectivamente, pela diferença entre os valores da composição da fase vapor experimental em relação ao seu valor calculado pelo teste, conforme a Equação (2.83). A aleatoriedade de distribuição em torno do eixo zero dos desvios na fase vapor indica que os resultados encontrados não são tendenciosos. O desvio absoluto médio na fase vapor para o sistema a 250mmHg foi de 0,00486, usando um polinômio de Legendre de segunda ordem; e a 650mmHg foi de 0,00766, usando um polinômio de Legendre de terceira ordem, portanto, valores para $|\overline{\Delta y}|$ menores do que o limite de $\Delta y = 0,01$ para dados considerados consistentes, conforme descrito na Seção 2.6.

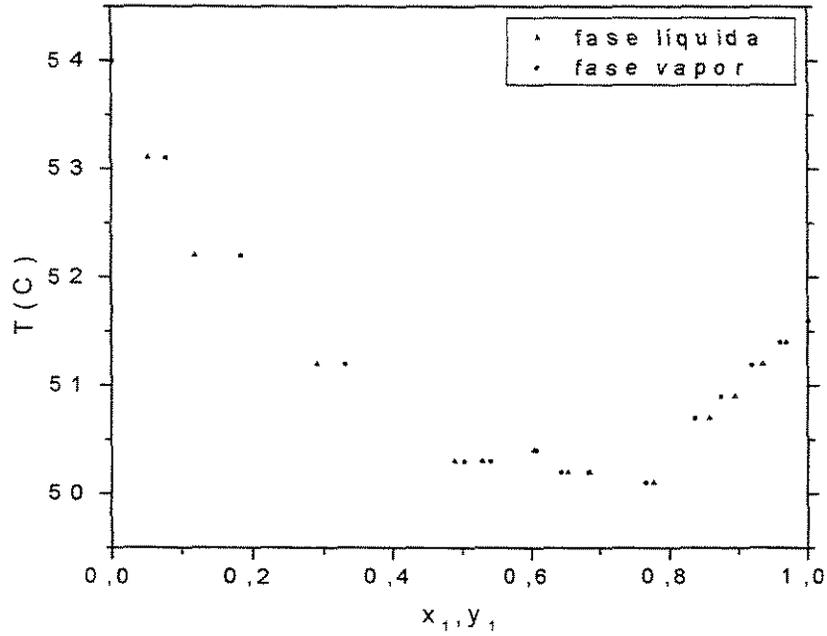


Figura 4-1 Temperatura vs composições das fases líquida e vapor para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 250mmHg

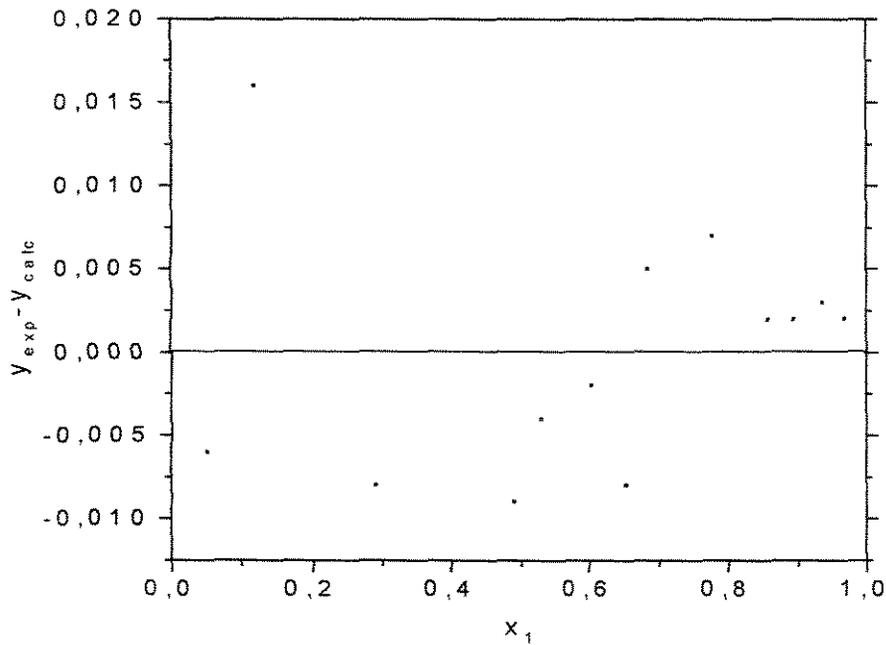


Figura 4-2 Desvios na composição da fase vapor obtidos pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 250mmHg

A diferença em cada ponto para a fase vapor dos dados experimentais com relação aos obtidos pelo teste de Van Ness-Fredenslund podem ser vistos nas Figuras 4-3 e 4-11, a 250mmHg e 650mmHg, respectivamente.

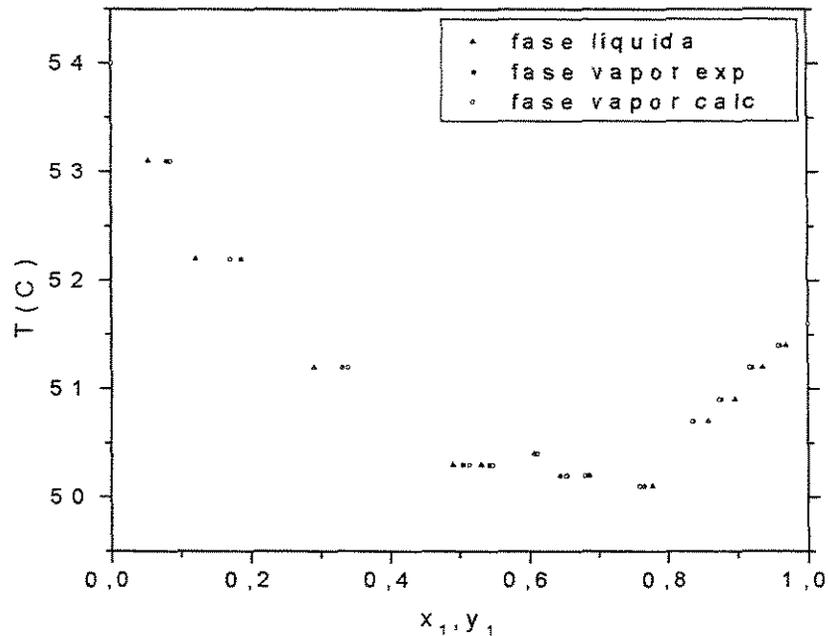


Figura 4-3 Temperatura vs composições das fases líquida e vapor com os pontos das fases vapor calculadas pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 250mmHg

Nas Figuras 4-4 e 4-12 estão incluídas as curvas obtidas com os dados calculados pelo modelo UNIQUAC, a 250mmHg e 650mmHg, respectivamente, segundo procedimento de Stragevitch (1997). Os ajustes pelo modelo UNIQUAC foram escolhidos para as ilustrações nas Figuras 4-5 a 4-8 a 250mmHg, e nas Figuras 4-13 a 4-16 a 650mmHg. Os dados de energia livre de Gibbs de excesso que aparecem nas Figuras 4-6 e 4-14, coeficientes de atividade nas Figuras 4-7 e 4-15, e $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ vs x_1 nas Figuras 4-8 e 4-16, a 250mmHg e 650mmHg, respectivamente, foram calculados com os dados experimentais obtidos e confrontados com dados calculados pelo modelo UNIQUAC.

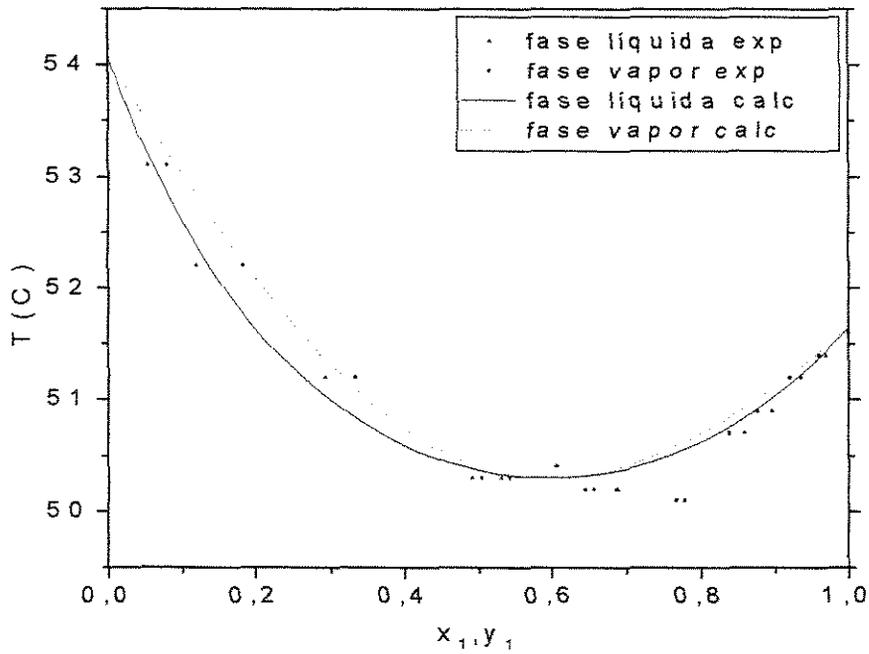


Figura 4-4 Temperatura vs composições das fases líquida e vapor com as curvas obtidas com os dados calculados pelo modelo UNIQUAC para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 250mmHg

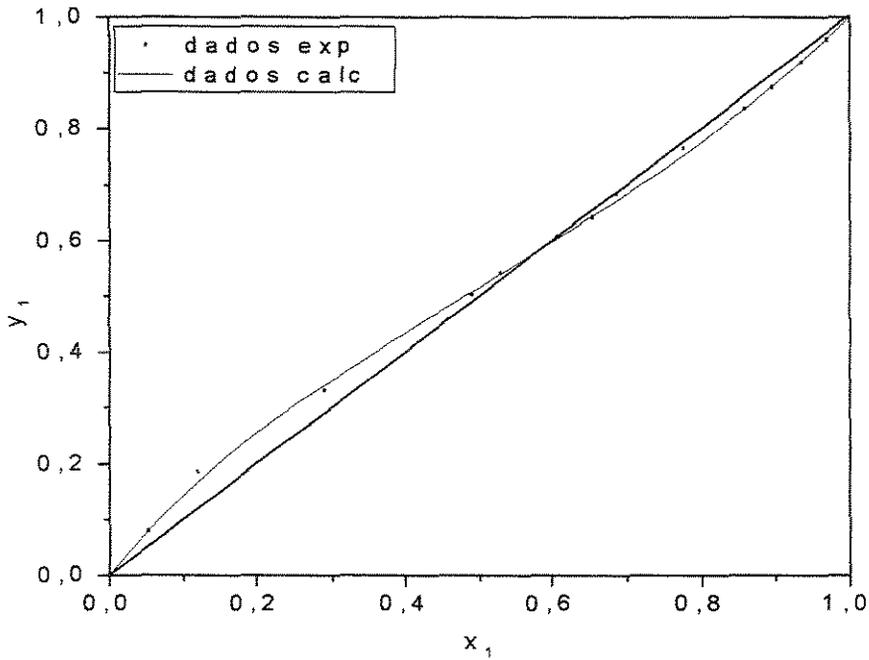


Figura 4-5 Composição da fase vapor vs composição da fase líquida para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 250mmHg

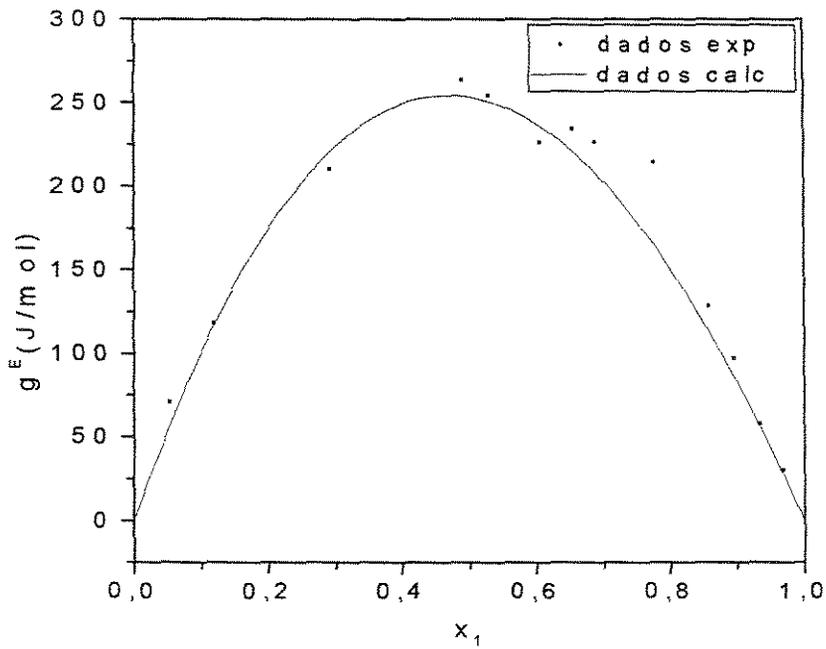


Figura 4-6 Energia livre de Gibbs de excesso vs composição da fase líquida para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 250mmHg

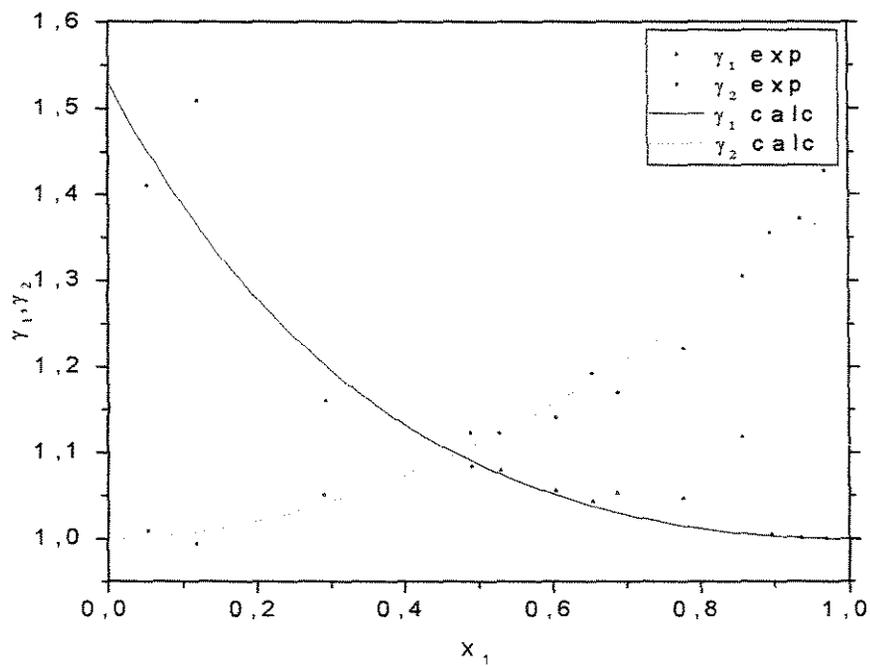


Figura 4-7 Coeficientes de atividade vs composição da fase líquida para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 250mmHg

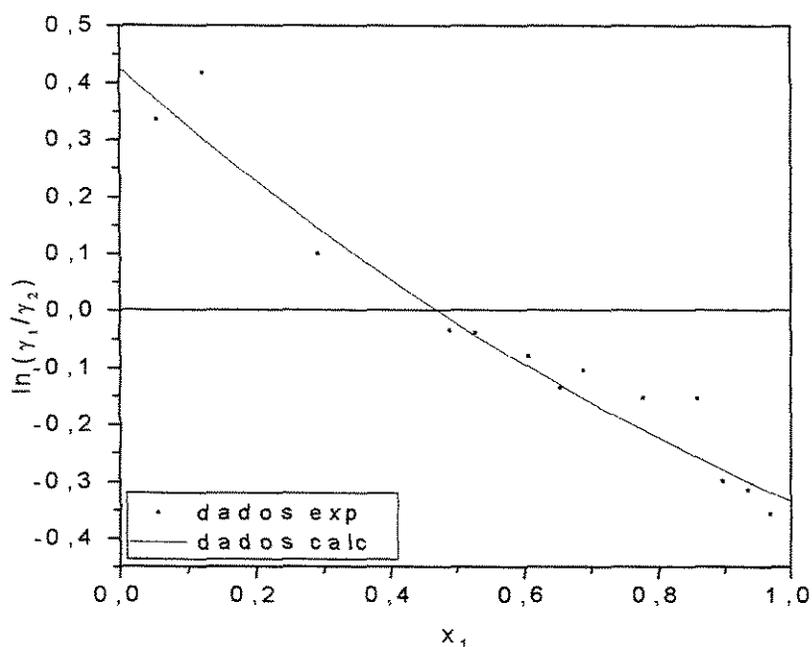


Figura 4-8 $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ vs composição da fase líquida para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 250mmHg

A Tabela 4-1 mostra o resultado encontrado para o teste empregado de consistência termodinâmica dos dados.

Tabela 4-1 Resultado para o teste de consistência termodinâmica para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 250mmHg e a 650mmHg

	Pressão	Resultado	Limite para dados consistentes
Teste de Van Ness-Fredenslund, $ \Delta y $	250mmHg	0,00486	$\leq 0,01$
	650mmHg	0,00766	$\leq 0,01$

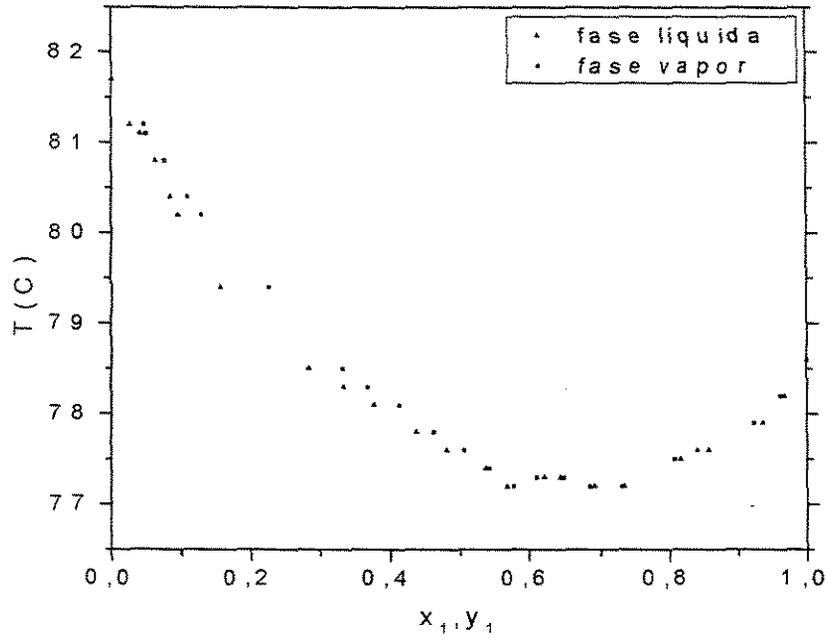


Figura 4-9 Temperatura vs composições das fases líquida e vapor para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 650mmHg

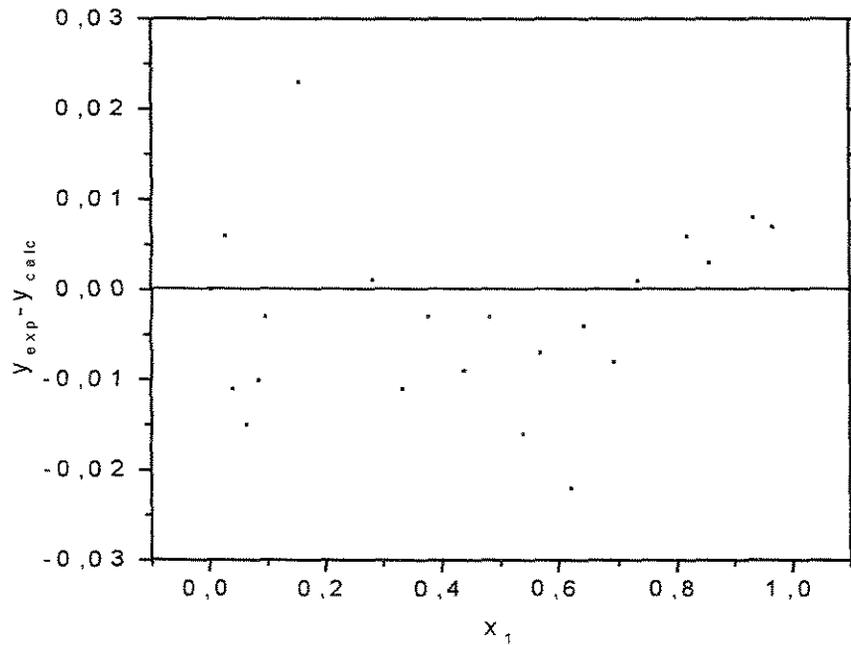


Figura 4-10 Composição da fase vapor obtidos pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 650mmHg

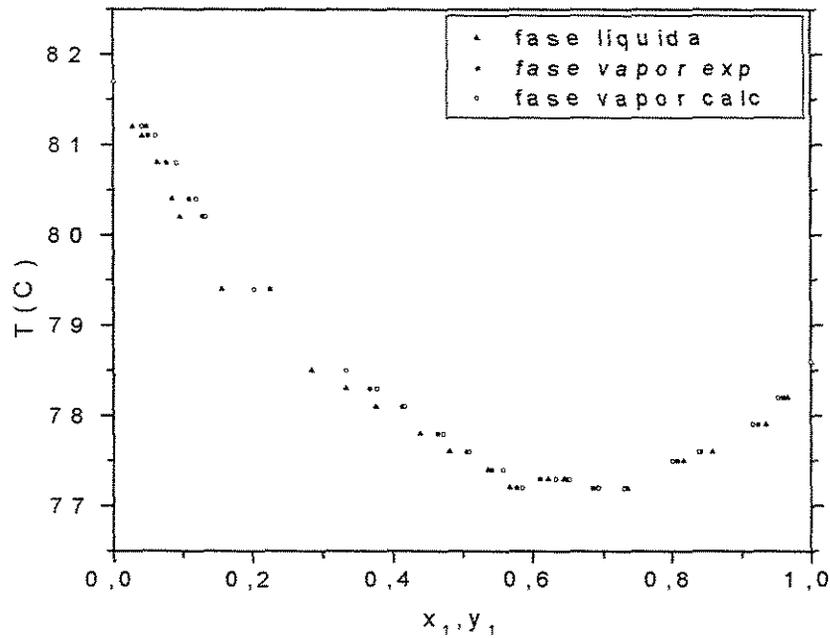


Figura 4-11 Temperatura vs composições das fases líquida e vapor com as composições da fase vapor calculadas pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 650mmHg

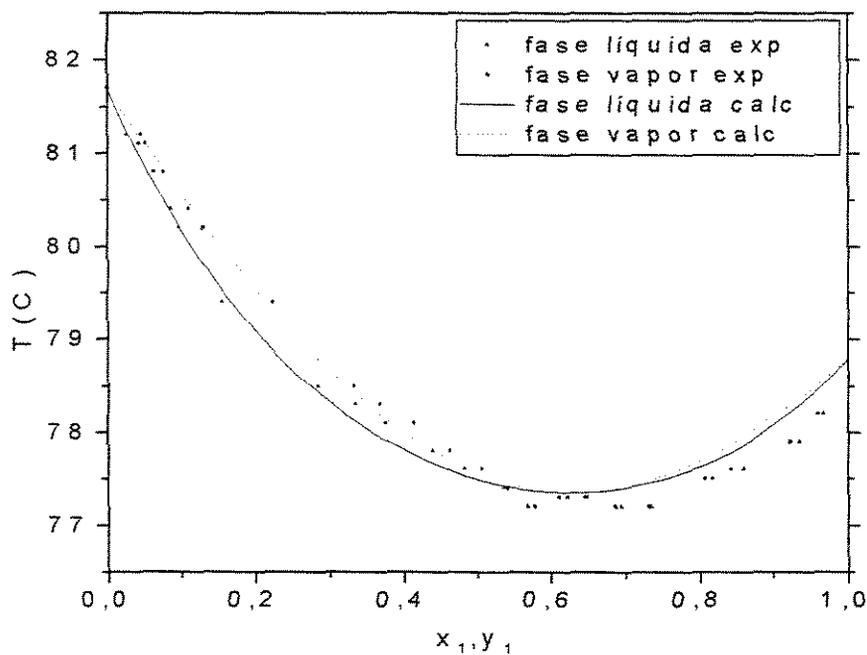


Figura 4-12 Temperatura vs composições das fases líquida e vapor com as curvas obtidas com os dados calculados pelo modelo UNIQUAC para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 650mmHg

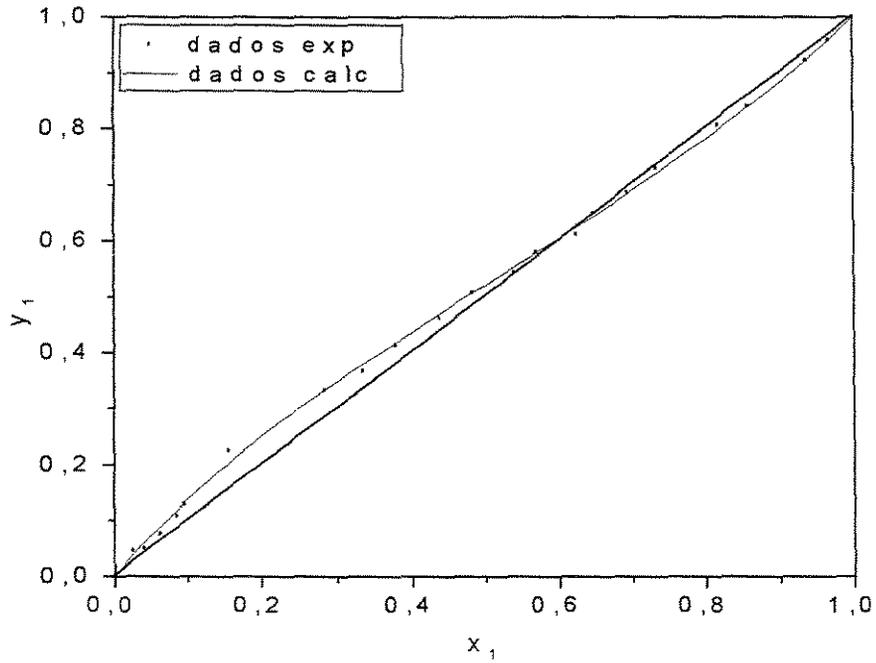


Figura 4-13 Composição da fase vapor vs composição da fase líquida para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 650mmHg

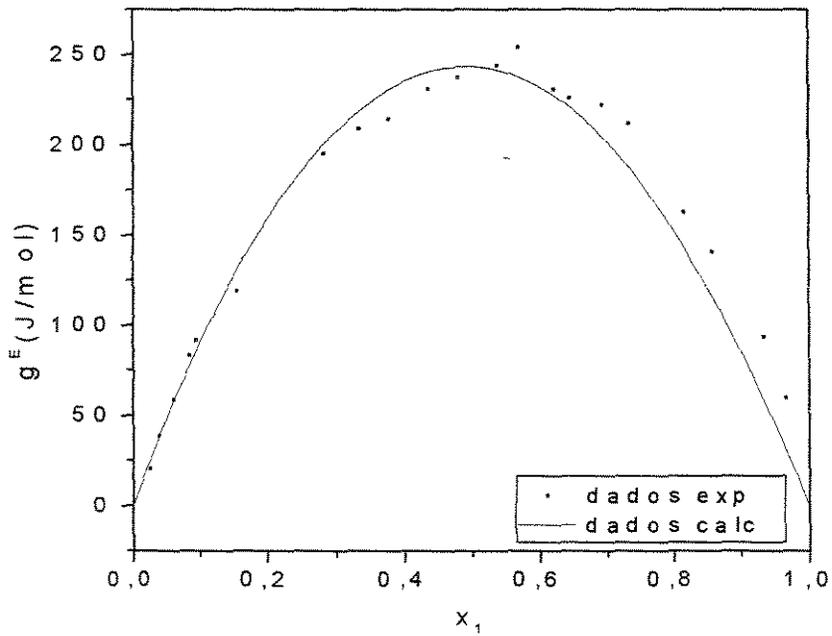


Figura 4-14 Energia livre de Gibbs de excesso vs composição da fase líquida para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 650mmHg

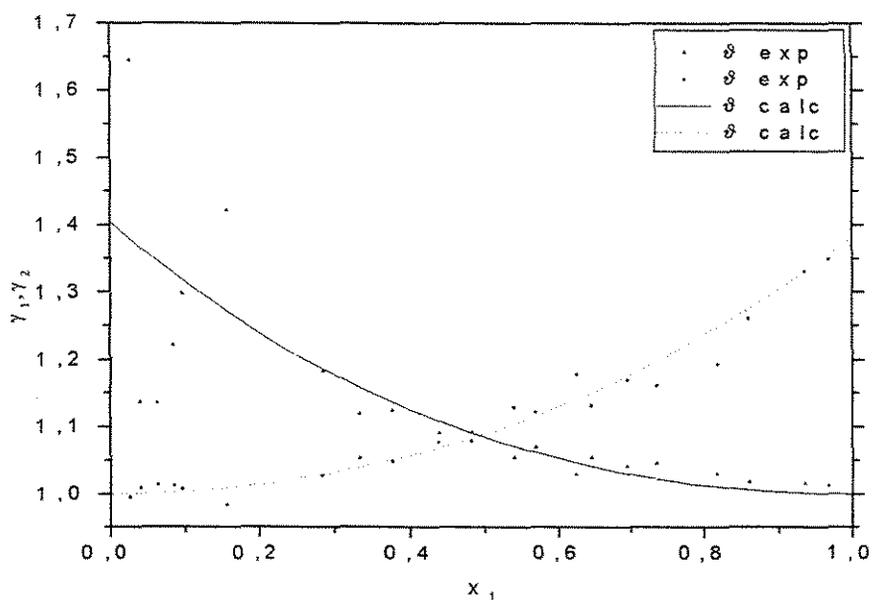


Figura 4-15 Coeficientes de atividade vs composição da fase líquida para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 650mmHg

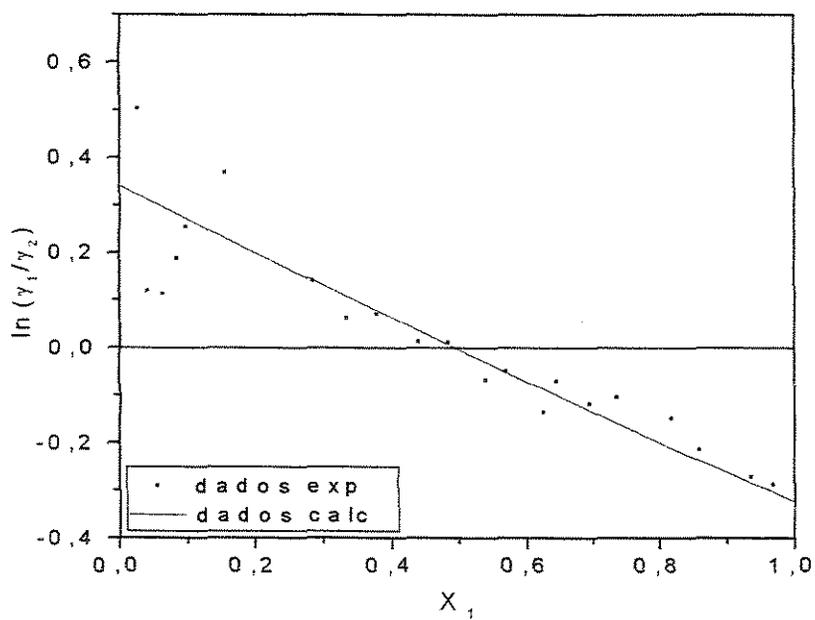


Figura 4-16 $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ vs composição da fase líquida para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + Tricloroetileno(2) a 650mmHg

4.2 Sistema 1,2-Dicloroetano(1) + 1-Butanol(2) a 250mmHg e a 650mmHg

Foram encontrados na literatura alguns dados de ELV para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + 1-Butanol(2). Subramanian et al. (1969) reportaram dados na faixa de 723 e 729 mmHg, e os seus dados foram submetidos ao teste de consistência termodinâmica da área de Herington (1951). Krishnaiah e Choudary (1987) reportaram dados a 760mmHg; os dados foram ajustados ao modelo de Wilson e os coeficientes de atividade e energia livre de Gibbs de excesso obtidos foram comparados com as mesmas propriedades obtidas a partir da predição pelo modelo de contribuições de grupo UNIFAC, indicando que o modelo UNIFAC forneceu uma boa estimativa do comportamento da solução. Chaudhari e Katti (1989) reportaram dados a 323,15 K em um sistema medido isotermicamente; os dados foram testados quanto à sua consistência termodinâmica pelo método ponto-a-ponto de Fredenslund et al. (1977), apresentando um desvio médio na fase vapor de 0,004. Nas Figuras 4-17 e 4-25 são mostrados os dados experimentais obtidos neste trabalho para os sistemas a 250mmHg e a 650mmHg, respectivamente.

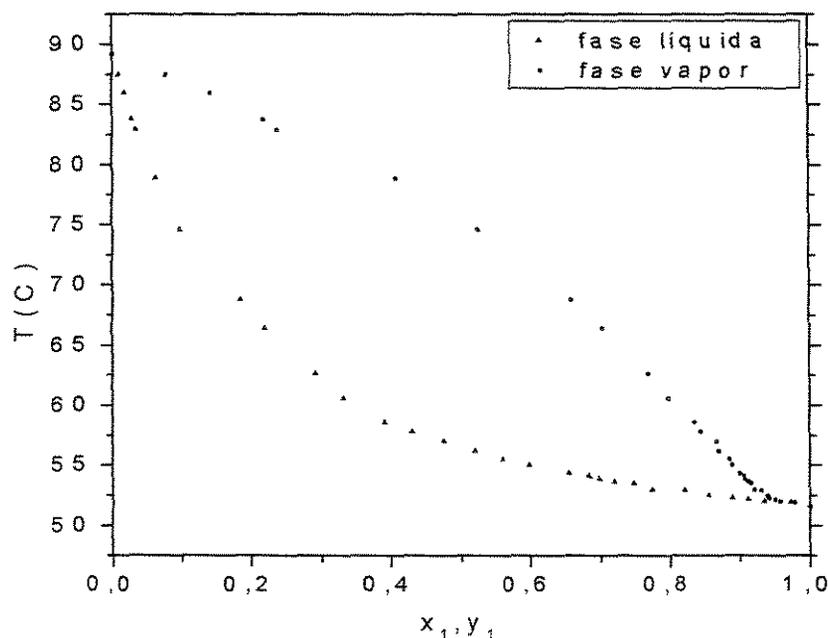


Figura 4-17 Temperatura vs composições das fases líquida e vapor para o sistema 1,2-Dicloroetano(1) + 1-Butanol(2) a 250mmHg