UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

Determinação Experimental e Modelagem Termodinâmica de Dados de Equilíbrio de Fases de Misturas Binárias e Ternária contendo Acetona, Água e Cumeno

Autora: Luciana Yumi Akisawa Silva Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Alvina Krähenbühl

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo Maio / 2007

> UNICAMP BIBLIOTEUA CENTRAL CESAR LATTES DESENVOLVIMENTO DE COLEÇÃO

UNIDADE	<u>100</u>	
Nº CHAMADA	A:	
TIUN	ICAMP St	83.84
V.	_EX	
TOMBO BCC	1 74874	
PROC 16	145-07	
С	DX	
PREÇO	400	
DATA	110KO =	•
BIB-ID	414234	•

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

	Silva, Luciana Yumi Akisawa
Si38d	Determinação experimental e modelagem termodinâmica
	de dados de equilíbrio de fases de misturas binárias e
	ternária contendo acetona, água e cumeno. / Luciana Yumi
	Akisawa SilvaCampinas, SP: [s.n.], 2007.
	Orientador: Maria Alvina Krähenbühl
	Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
	Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
	1. Equilíbrio liquido-vapor. 2. Equilíbrio liquido-liquido.
	3. Gibbs, Energia livre de. 4. Termodinâmica. I.
	Krähenbühl, Maria Alvina. II. Universidade Estadual de
	Campinas, Faculdade de Engenharia Ouímica, III, Título,

Título em Inglês: Experimental determination and thermodynamic modeling of equilibrium phase data of binaries and ternary mixtures containing acetone, water and cumene

Palavras-chave em Inglês: Vapor-liquid equilibrium, Liquid-liquid equilibrium, G^E models, Acetone, Water, Cumene Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos Titulação: Mestre em Engenharia Química Banca examinadora: Marcos Rogério Mafra e Martín Aznar Data da defesa: 31/05/2007 Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

Prof^a. Dr^a. Maria Alvina Krähenbühl Orientadora

Dissertação de Mestrado defendida por Luciana Yumi Akisawa Silva e aprovada em 31 de maio de 2007 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

٩ Prof^a. D₁^a. Maria Alvina Krähenbühl DPQ/FEQ/UNICAMP - Orientadora

114

Prof. Dr. Marcos Rogério Mafra DEQ/UFPR

Prof. Dr. Martín Aznar DPQ/FEQ/UNICAMP

UNICAMP Biblioteca Central César Laites Desenvolvimento de Coleção

207 5239L

"Obrigada pai, por me fazer importante – para você e para o mundo. Obrigada por me ajudar a acreditar que posso realizar os meus projetos. Obrigada por mudar o "Você não consegue fazer isso" que os outros diziam para "Você consegue". Obrigada por andar ao meu lado – mostrando-me todos os obstáculos e barreiras. Obrigada por reconhecer o momento em que eu poderia resolver meus problemas – e permitir que seguisse sozinha. Mas nunca completamente só. Sabendo que você estava ali – num lugar onde eu poderia sempre o encontrar".

(Pam Brown - Para um Pai muito especial)

Aos meus pais Osny e Isabel, que sempre me incentivaram e me apoiaram nesta jornada.

Agradecimentos

Aos meus pais Osny e Isabel, cujo amor e o apoio incondicionais me fizeram chegar até aqui. Muito obrigada, por tudo que vocês me ensinaram, pela ajuda de todos os momentos, e todos os sacrifícios que vocês realizaram por mim. Vocês dois sempre serão o exemplo que eu quero seguir na minha vida.

Às minhas irmãs Viviana e Juliana pela amizade de todos os momentos.

À Prof^a Maria Alvina pela amizade, orientação e confiança durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do LPT: Eliana, Laslo, Mariana, Rejane e Paulo pelo companheirismo.

Ao Marcos Mafra, cujo interesse e auxílio contribuíram em muito para a conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Martin Aznar por disponibilizar o aparelho de Karl Fischer.

À Raquel por seu auxílio nas análises através do Karl Fischer.

A Capes pelo suporte financeiro.

A todos que de alguma forma colaboraram neste trabalho.

"A coisa mais bela que podemos experimentar é o mistério. Ele é a origem de toda a arte e ciência."

Albert Einstein

Resumo

No projeto de processos de separação é essencial o conhecimento do comportamento das fases que estão em equilíbrio.

O presente trabalho consistiu no estudo do equilíbrio de fases de misturas contendo acetona, água e cumeno. Estes componentes são de grande importância para a indústria do fenol.

Os componentes água e cumeno são parcialmente miscíveis e na destilação da mistura de acetona, água e cumeno ocorre a formação de três fases (líquido-líquido-vapor), por isso é muito importante a determinação de um único conjunto de parâmetros dos modelos de G^E que possa representar adequadamente o equilíbrio líquido-vapor e o equilíbrio líquido-líquido.

Determinou-se dados de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas acetona + água, acetona + cumeno e acetona + água + cumeno e dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema água + cumeno a 760 mmHg.

O Princípio da Máxima Verossimilhança foi utilizado no ajuste dos parâmetros de interação binária dos modelos NRTL e UNIQUAC. Os parâmetros obtidos neste trabalho foram comparados com os parâmetros encontrados em trabalho anterior, Mafra (2005), no qual se procedeu ao ajuste de dados ternários de equilíbrio líquido-líquido a 50 °C, e buscou-se o conjunto de parâmetros que melhor representa o equilíbrio líquido-vapor e o equilíbrio líquido-líquido simultaneamente.

Os resultados obtidos revelaram que o modelo NRTL com parâmetros determinados a partir de dados binários representa satisfatoriamente os equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido de sistemas binários e ternário envolvendo acetona, água e cumeno.

Palavras-chaves: Equilíbrio líquido-vapor; equilíbrio líquido-líquido; modelos de G^E; acetona; água e cumeno.

Abstract

On projecting separation processes it is essential the knowledge of the behavior of the phases in equilibrium.

The present work involved the study of the phase equilibrium of mixtures containing acetone, water and cumene, which are very important in the phenol industry.

The components water and cumene are partially miscible, and in the distillation of the mixture of acetone, water and cumene occurs the simultaneous formation of three phases, two liquids and one vapor. In such a way this it is important the determination of only one set of parameters for G^E models that can represent appropriately the vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium.

It has been determined vapor-liquid equilibrium data of acetone + water, acetone + cumene and acetone + water + cumene systems and liquid-liquid equilibrium data of water + cumene system at 760 mmHg.

The Maximum Likelihood Principle was used for the estimation of the interaction parameters for the NRTL and UNIQUAC models. The parameters obtained in this work were compared with the parameters found by Mafra (2005), who realized the reduction of ternary liquid-liquid equilibrium data at 50°C, and it has been analyzed which set of parameters gives the best representation of the vapor-liquid and the liquid-liquid equilibrium simultaneously.

The results have shown that the NRTL model with parameters determined by binary data represents properly the vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium of binary and ternary systems containing acetone, water and cumene.

Key-words: Vapor-liquid equilibrium; liquid-liquid equilibrium; G^E models; acetone; water and cumene.

UNICAMP Biblioteca Central César Lattes Desenvolvimento de Coleção

Ag	radec	iment	tos v		
Re	sumo	•••••	vii		
Ab	stract	•••••	viii		
Sui	nário		ix		
No	mencl	latura	xi		
1	Intr	oduçã	ăo1		
2	Just	ificat	iva		
3	Fun	dame	entos Teóricos		
3	.1	Crit	ério de equilíbrio5		
3	5.2	Cálo	culo do Equilíbrio de Fases9		
	3.2.	1	Abordagem γ–φ9		
	3.2.	2	Abordagem $\phi - \phi$		
3	.3	Equ	ações de Estado11		
	3.3.	1	Equação de Van der Waals11		
	3.3.	2	Equação de Soave-Redlich-Kwong		
	3.3.	3	Equação de Peng-Robinson (1976) 13		
	3.3.4	4	Regras de mistura		
3.3.5		5	Equação Virial 15		
3	.4	Prop	priedades em Excesso		
	3.4.	1	Modelos de Energia Livre de Gibbs em Excesso		
3.5 Ajuste de Parâmetros					
	3.5.	1	Princípio da Máxima Verossimilhança21		
3	.6	Con	sistência Termodinâmica		
	3.6.	1	Teste da área		
	3.6.	2	Teste de Van Ness - Fredenslund		
	3.6.	3	Teste L – W (Wisniak, 1993)		
	3.6.4	4	Teste de McDermott-Ellis (1965)27		
3	.7	Dad	os de equilíbrio líquido-vapor29		
3	.8	Dad	Dados de equilíbrio líquido-líquido30		
3	.9	Mét	Métodos para Determinação do Equilíbrio Líquido-Vapor		
3	.10	Méte	létodos para Determinação do Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Binários33		

Sumário

1 Introdução

O equilíbrio de fases é a base para uma variedade de processos de separação que são essenciais nas indústrias químicas. Entre os processos de separação mais utilizados pela indústria, encontram-se a destilação simples, destilação azeotrópica, destilação extrativa, extração líquido-líquido, entre outros. O uso de simuladores de processos para predizer o desempenho destas operações unitárias tem se difundido na última década.

Os simuladores são importantes ferramentas para o projeto, avaliação e otimização de novos processos e eles são equipados com uma variedade de modelos e dados de parâmetros termodinâmicos que permitem o cálculo de propriedades termofísicas de substâncias puras e misturas. Por isso, é de grande importância que os modelos de propriedades termofísicas sejam validados com dados experimentais de confiança.

Conforme mencionado por Vasquez e Whiting (1998), um dos maiores problemas no projeto de processos de separações é encontrar bons parâmetros que permitam a obtenção de resultados confiáveis. Vasquez e Whiting estudaram a influência das incertezas nos parâmetros na simulação de um extrator líquido-líquido, e seus resultados mostram que as diferenças entre os parâmetros binários de diferentes conjuntos de dados levam a diferenças significativas na simulação de unidades de extração. Ulas *et al.* (2005) demonstraram que o perfil de controle ótimo de uma coluna de destilação em batelada é afetado pelas incertezas dos parâmetros dos modelos termodinâmicos.

Neste trabalho, dados de equilíbrio de fases (equilíbrio líquido-vapor e equilíbrio líquido-líquido) de sistemas binários e ternário formados pelos componentes acetona, água e cumeno foram determinados experimentalmente a 760 mmHg. Estes componentes apresentam uma grande importância na indústria de produção do fenol. A pressão escolhida (760 mmHg), está próxima das condições operacionais das colunas de destilação desta indústria.

O equilíbrio líquido-vapor dos sistemas acetona + água, acetona + cumeno e acetona + água + cumeno foi determinado através da técnica da ebuliometría de recirculação.

O equilíbrio líquido-líquido do sistema água + cumeno foi determinado pelo método analítico direto.

Youri

Capítulo 1: Introdução

Foi realizado o ajuste dos parâmetros de interação binária dos modelos de energia livre de Gibbs em excesso (Wilson, NRTL e UNIQUAC) a partir dos dados de equilíbrio dos sistemas binários. Os parâmetros obtidos conseguiram representar satisfatoriamente os dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema acetona + água + cumeno, que também foram determinados experimentalmente, bem como os dados de equilíbrio líquido-líquido deste mesmo sistema, que foram determinados por Mafra (2005).

2 Justificativa

O sistema formado pela acetona, água e cumeno é de grande importância industrial, pois estes componentes, juntamente com o α-metilestireno e o fenol, fazem parte da etapa de separação do processo de produção do fenol.

Atualmente, o processo Hock é a principal rota de síntese do fenol utilizado pelas indústrias.

O processo Hock consiste de duas etapas reacionais (Jordan *et al.*, 1966). Na primeira etapa, tem-se a oxidação do cumeno com o oxigênio do ar para formar o hidroperóxido de cumeno, como pode ser visto na Figura 2.1.



Figura 2.1: Oxidação do cumeno.

Na segunda etapa, de acordo com a Figura 2.2, ocorre a clivagem do hidroperóxido de cumeno em um meio ácido e o fenol e a acetona são formados.



Figura 2.2: Clivagem do hidroperóxido de cumeno.

Após a etapa de clivagem tem-se uma destilação inicial para separar sub-produtos do fenol e da acetona, e em seguida, cada um destes componentes é purificado

separadamente em colunas de destilação. A Figura 2.3 mostra o diagrama de blocos simplificado do processo de produção do fenol.



Figura 2.3: Diagrama de blocos. Processo de produção do fenol.

Na etapa de purificação da acetona, a mistura de acetona, água e cumeno é encaminhada para uma coluna de destilação onde a acetona é separada desta mistura e o restante separa-se em duas fases líquidas uma aquosa e a outra orgânica. De fato, a vaporização parcial da corrente de alimentação da torre ocasiona a separação em três fases desta corrente, então se tem uma mistura de acetona/vapor d'água, acetona/água líquida e acetona/cumeno líquido. Na Figura 2.4, é ilustrada a coluna para a purificação da acetona e na Tabela 2.1 apresenta-se a composição da corrente de alimentação desta coluna (Fulmer e Graf, 1991).



Tabela	2.1:	Composição da	corrente de	
alimentação.				

Componentes	% em massa
Acetona	48
Água	22
Cumeno	24
a-metilestireno	4
Ôrganicos neutralizados	W
Base	a a

Figura 2.4: Coluna de destilação para purificação da acetona.

Dados de equilíbrio de fases envolvendo o cumeno são escassos na literatura, sendo que o presente trabalho visa contribuir com novos dados de equilíbrio de fases e melhorar a capacidade preditiva dos modelos termodinâmicos.

3 Fundamentos Teóricos

3.1 Critério de equilíbrio

Considere-se um sistema fechado multicomponente com um número arbitrário de fases no qual a temperatura e a pressão são uniformes (mas não necessariamente constantes). Admite-se que o sistema está inicialmente no estado de não equilíbrio com respeito à transferência de massa entre as fases e reação química. Quaisquer variações que ocorram no sistema devem necessariamente ser irreversíveis, e elas devem conduzir o sistema a um estado próximo ao do equilíbrio. Pode-se imaginar que o sistema e a sua vizinhança estão sempre em equilíbrio térmico e mecânico. A troca de calor e o trabalho de expansão são então realizados reversivelmente. Sob estas circunstâncias, a variação de entropia na vizinhança é dada por:

$$dS_{vizinhamça} = \frac{dQ_{vizinhamça}}{T_{vizinhamça}} = \frac{-dQ}{T}$$
(3.1)

O calor transferido dQ com relação ao sistema tem sinal oposto ao $dQ_{vizinhança}$, e a temperatura do sistema T substitui a temperatura da vizinhança $T_{vizinhança}$, porque ambos devem ter o mesmo valor para o calor transferido reversível. A 2ª Lei da Termodinâmica exige que:

$$dS' + dS_{visinhanca} \ge 0 \tag{3.2}$$

em que S' é a entropia total do sistema. Combinado as equações (3.1) e (3.2) e rearranjando tem-se:

$$dQ \le TdS' \tag{3.3}$$

A aplicação da 1ª Lei da Termodinâmica resulta:

$$dU' = dQ - dW = dQ - PdV'$$
 ou

$$dQ = dU' + PdV' \tag{3.4}$$

em que U' é a energia interna total do sistema, P é a pressão e V' é o volume total do sistema. Combinando a equação (3.4) com a equação (3.3) tem-se:

$$dU' + PdV' \leq TdS'$$
 ou

UNICAMP BIBLIOTECA CENTRAL CÉSAR LATTES DESENVOLVIMENTO DE COLEÇÃO

$dU' + PdV' - TdS' \le 0$

A expressão (3.5) precisa ser satisfeita para mudanças no estado de qualquer sistema fechado de temperatura e pressão uniformes. A desigualdade refere-se a todas as variações do sistema entre os estados de não equilíbrio, e ele dita a direção das variações que conduzem ao equilíbrio. A igualdade considera as variações entre os estados de equilíbrio (processos reversíveis).

A equação (3.5) é geral e a sua aplicação para problemas práticos é difícil, versões restritas são mais úteis. Assim para os processos que ocorrem a U' e V' constantes,

$$\left(dS^{r}\right)_{U',V'} \ge 0 \tag{3.6}$$

Um sistema isolado tem necessariamente a energia interna e volume constantes, e para este sistema a validade da equação (3.6) é uma conseqüência direta.

Se o processo é restrito a ocorrer à temperatura e pressão constantes, então a equação (3.5) pode ser escrita como:

$$d(U' + PV' - TS')_{r,P} \le 0 \tag{3.7}$$

Da definição da energia livre de Gibbs tem-se:

$$G' = H' - TS' = U' + PV' - TS'$$
(3.8)

em que G' é a energia livre de Gibbs total do sistema e H' é a entalpia total do sistema.

Portanto:

$$\left(dG'\right)_{r,p} \le 0 \tag{3.9}$$

Das possíveis expressões que representam generalizações da equação (3.5), a equação (3.9) é a mais útil, porque a temperatura e a pressão são mais convenientemente tratadas como constantes do que outros pares de variáveis de estado, tais como U' e V associados à equação (3.6).

A equação (3.9) indica que todo processo irreversível que ocorre a temperatura e pressão constantes ocorre na direção a causar um decréscimo na energia livre de Gibbs do sistema. Então o estado de equilíbrio de um sistema fechado é o estado em que a energia livre de Gibbs total é mínima em relação a todas as possíveis variações a uma dada

temperatura e pressão. Este critério de equilíbrio fornece um método geral para determinação do estado de equilíbrio.

No estado de equilíbrio, variações diferenciais podem ocorrer no sistema a temperatura e pressão constante, sem produzir qualquer variação de G^{t} . Isto representa a igualdade na equação (3.9). Então outro critério geral para o sistema estar em equilíbrio é o seguinte:

$$d(G')_{r,p} = 0 \tag{3.10}$$

Para aplicar este critério, desenvolveu-se uma expressão para dG' como função do número de moles dos componentes em várias fases e igualou-se a zero. A equação resultante, juntamente com as equações que representam a conservação de massa, permite a solução para o número de moles. Este procedimento é mais útil para os problemas de equilíbrio mais simples.

Considerando duas fases em equilíbrio em um sistema fechado, cada fase é considerada separadamente como um sistema aberto, capaz de transferir massa de uma fase para a outra. Tem-se então para cada fase:

$$d(nG)^{\alpha} = -(nS)^{\alpha} dT + (nV)^{\alpha} dP + \Sigma \left(\mu_{i}^{\alpha} dn_{i}^{\alpha} \right)$$
(3.11)

$$d(nG)^{\beta} = -(nS)^{\beta} dT + (nV)^{\beta} dP + \Sigma \left(\mu_{i}^{\beta} dn_{i}^{\beta}\right)$$
(3.12)

em que α e β denotam as duas fases, n_i é o número de moles do componente $i \in \mu_i$ é o potencial químico do componente i. Neste caso, a temperatura e a pressão são assumidas uniformes através das duas fases. A soma das equações (3.11) e (3.12) fornece dG' e se a condição de equilíbrio (3.10) é imposta, o resultado é:

$$d(G')_{r,p} = \Sigma(\mu_i^{\ \alpha} dn_i^{\ \alpha}) + \Sigma(\mu_i^{\ \beta} dn_i^{\ \beta}) = 0$$
(3.13)

O sistema é fechado e sem reação química, então o balanço material exige que:

$$dn_i^{\ \beta} = -dn_i^{\ \alpha} \tag{3.14}$$

como resultado tem-se:

$$\Sigma\left(\mu_{i}^{\alpha}-\mu_{i}^{\beta}\right)dn_{i}^{\alpha}=0$$
(3.15)

As quantidades dn_i^{α} são independentes e arbitrárias, e existe somente uma resposta que pode satisfazer a equação (3.15), que é:

$$\mu_i^{\ \alpha} = \mu_i^{\ \beta} \tag{3.16}$$

Para o caso de π fases e N espécies químicas tem-se:

$$\mu_i^{\ \alpha} = \mu_i^{\ \beta} = \dots = \mu_i^{\ \kappa} \quad (i=1, 2, \dots, N)$$
(3.17)

O potencial químico pode ser escrito como:

$$d\mu_i = RTd\ln\hat{f}_i \tag{3.18}$$

em que R é a constante universal dos gases, T é a temperatura e f_i é a fugacidade do componente *i*.

A integração da equação (3.18) fornece:

$$\mu_i = RT \ln f_i + \theta_i \tag{3.19}$$

em que θ_i é uma constante que depende da temperatura somente, a substituição da equação (3.19) na equação (3.17) resulta em:

$$\hat{f}_{i}^{\alpha} = \hat{f}_{i}^{\beta} = ... = \hat{f}_{i}^{\pi}$$
 (*i*=1,2,..., *N*) (3.20)

Tem-se assim garantido o equilíbrio químico através do critério da isofugacidade de cada componente (equação (3.20)), enquanto que os equilíbrios térmico e mecânico são caracterizados pela uniformidade da temperatura e da pressão do sistema, respectivamente (Smith e Van Ness, 1980).

3.2 Cálculo do Equilíbrio de Fases

Para o cálculo de equilíbrio de fases, é uma prática comum utilizar a abordagem $\gamma - \phi$ ou $\phi - \phi$. Na abordagem $\gamma - \phi$, o coeficiente de fugacidade é utilizado para todos os componentes na fase vapor, e o coeficiente de atividade para todos os componentes na fase líquida. Na abordagem $\phi - \phi$, utiliza-se o coeficiente de fugacidade para todos os componentes das fases fluidas.

3.2.1 Abordagem γ-φ

Nesta abordagem a fugacidade da fase líquida é representada pelo coeficiente de atividade e uma fugacidade de referência:

$$\hat{f_i}^L = \gamma_i \cdot x_i \cdot f_i^0 \tag{3.21}$$

em que γ é o coeficiente de atividade do componente *i*, x_i é a fração molar do componente *i* na fase líquida e f_i^0 é a fugacidade de referência do componente *i*. A fugacidade de referência pode ser expressa como:

$$f_i^{\ 0} = P_i^{\ sat} \cdot \phi_i^{\ sat} \cdot \exp\left[\frac{v_i^{\ sat}}{R \cdot T} \cdot \left(P - P_i^{\ sat}\right)\right]$$
(3.22)

onde P_i^{sat} é a pressão de saturação, ϕ_i^{sat} é o coeficiente de fugacidade de saturação, v_i^{sat} é o volurne molar todos referentes ao componente. O termo exponencial é o fator de correção de Poynting, que descreve a variação da fugacidade do líquido com a pressão. Este fator é importante quando a pressão do sistema é maior que a pressão de saturação do líquido.

A fugacidade da fase vapor é representada por:

$$\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i \cdot y_i \cdot P \tag{3.23}$$

 $\hat{\phi}_i$ é o coeficiente de fugacidade, y_i é a fração molar do componente *i* na fase vapor.

Substituindo as equações (3.22) e (3.23) na equação (3.21), o critério de equilíbrio pode ser escrito como:

Capítulo 3: Fundamentos Teóricos

$$y_{i} \cdot \hat{\phi}_{i} \cdot P = \gamma_{i} \cdot x_{i} \cdot P_{i}^{sat} \cdot \phi_{i}^{sat} \cdot \exp\left[\frac{v_{i}^{sat}}{R \cdot T} \cdot \left(P - P_{i}^{sat}\right)\right]$$
(3.24)

Nesta abordagem, uma equação de estado, através do coeficiente de fugacidade, é usada para predizer o comportamento e as não idealidades da fase vapor, enquanto um modelo de energia livre de Gibbs em excesso, através do coeficiente de atividade, é usado para predizer o comportamento e as não idealidades da fase líquida. 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, embora não seja aplicável a sistemas a pressões altas. Esta limitação deve-se aos modelos de energia de livre de Gibbs em excesso, que são determinados a baixas pressões (Prausnitz *et al.*, 1999).

3.2.2 Abordagem $\phi-\phi$

Esta abordagem consiste em representar as fugacidades das fases líquida e vapor pelos coeficientes de fugacidade:

$$f_i^{L} = \phi_i^{L} \cdot x_i \cdot P \tag{3.25}$$

$$\hat{f}_i^{\ V} = \hat{\phi}_i^{\ V} \cdot y_i \cdot P \tag{3.26}$$

O critério de equilíbrio poder ser escrito:

$$\hat{\phi}_i^V \cdot y_i = \hat{\phi}_i^L \cdot y_i \tag{3.27}$$

Neste caso, uma equação de estado é usada para representar o comportamento e as não idealidades de ambas as fases em equilíbrio, através dos respectivos coeficientes de fugacidade. Do ponto de vista termodinâmico, este método apresenta como vantagens a representação uniforme das propriedades termodinâmicas da solução, sem usar estados hipotéticos de referência, a inclusão de dependências com temperatura e pressão, e a possibilidade de calcular também propriedades calorimétricas e volumétricas. O método pode ser usado numa larga faixa de pressões e temperaturas, incluindo condições críticas e supercríticas.

A aplicação do método requer uma equação de estado que possa representar adequadamente as propriedades volumétricas de ambas as fases, líquida e vapor; esta exigência é o ponto fraco desta abordagem, pois na grande maioria dos casos as equações de estado não conseguem representar bem o comportamento da fase líquida (Prausnitz *et al.*, 1999).

3.3 Equações de Estado

Uma relação rigorosa existe entre a fugacidade do componente e as propriedades volumétricas; estas propriedades são convenientemente expressas na forma de equações de estado. Existem dois tipos de equações de estado; uma que expressa o volume como função da temperatura, pressão e número de moles (equação explícita no volume), enquanto que a outra expressa a pressão como função da temperatura, volume e número de moles (equação explícita na pressão) (Prausnitz *et al.*, 1980).

3.3.1 Equação de Van der Waals

A primeira equação de estado a fornecer uma descrição qualitativa das fases líquidas e vapor e a transição de fases foi a equação cúbica de Van der Waals proposta em 1873:

$$P = \frac{R \cdot T}{\left(v - b\right)} - \frac{a}{v^2} \tag{3.28}$$

a é chamado de parâmetro atrativo e b de parâmetro repulsivo. O parâmetro b é também denominado de volume molecular, no qual Van der Waals enunciou ser quatro vezes o volume real das moléculas (Walas, 1985).

A análise da isoterma crítica mostra que existe un ponto de inflexão no ponto crítico. Matematicamente o ponto de inflexão pode ser encontrado igualando a zero a primeira e a segunda derivadas no volume crítico: Capítulo 3: Fundamentos Teóricos

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T} = \left(\frac{\partial^{2} P}{\partial V^{2}}\right)_{T} = 0$$
(3.29)

Estas regras aplicadas à equação de Van der Waals permitem encontrar os parâmetros a e b em termos das propriedades críticas:

$$a = \frac{27 \cdot R^2 \cdot T_c^2}{64 \cdot P_c} \tag{3.30}$$

$$b = \frac{R \cdot T_c}{8 \cdot P_c} \tag{3.31}$$

O principal interesse da equação de Van der Waals é histórico, pois quantitativamente ela não é precisa. A equação de Van der Waals prediz que a compressibilidade crítica (Z_c) é 0,375 para todos os fluidos, enquanto que o valor para diferentes hidrocarbonetos varia de 0,24 a 0,29, e a predição da pressão de vapor também não é precisa (Sandler, 1994).

3.3.2 Equação de Soave-Redlich-Kwong

Uma importante modificação da equação de Van der Waals foi realizada por Redlich e Kwong (1949), que introduziram a dependência da temperatura e do volume no termo atrativo.

$$P = \frac{R \cdot T}{(v-b)} - \frac{a'_{T^{0,5}}}{[v \cdot (v+b)]}$$
(3.32)

em que R é constante universal dos gases, T é temperatura, v é o volume molar, b é o covolume e a é o parâmetro atrativo.

Esta equação fornece melhores resultados na compressibilidade crítica do que a equação de Van der Waals, porém ela não fornece resultados exatos para a pressão de vapor e densidade do líquido.

Wilson^b (1964) mudou a dependência do parâmetro atrativo na equação de Redlich-Kwong.

$$P = \frac{R \cdot T}{(v-b)} - \frac{ac \cdot \alpha}{[v \cdot (v+b)]}$$
(3.33)

com

$$\alpha = Tr \cdot \left[1 + (1.57 + 1.62 \cdot \omega) \cdot \left(\frac{1}{Tr} - 1 \right) \right]$$
(3.34)

 ω é o fator acêntrico, definido como:

$$\omega = -\log \frac{P(Tr = 0,7)}{P_c} - 1,0 \tag{3.35}$$

Tr é a temperatura reduzida expressa por:

$$Tr = \frac{T}{Tc}$$
(3.36)

Tc e Pc são a temperatura e a pressão crítica.

Soave (1972) propôs a seguinte modificação para o parâmetro α:

$$\alpha = \left[1 + \left(0,48 + 1,57 \cdot \omega - 0,176 \cdot \omega^2\right) \cdot \left(1 - Tr^{0.5}\right)\right]^2$$
(3.37)

A modificação de Soave resultou na exatidão da pressão de vapor (especialmente acima de 1 bar) para hidrocarbonetos leves, que fez com que as equações de estado cúbicas se tornassem uma importante ferramenta para a predição do equilíbrio líquido-vapor a pressões moderadas e altas para fluidos não-polares. Esta modificação é conhecida como Soave-Redlich-Kwong ou equação SRK (Sandler, 1994).

3.3.3 Equação de Peng-Robinson (1976)

Peng e Robinson (1976) sugeriram que o valor do fator de compressibilidade crítico era superestimado nas equações do tipo Redlich-Kwong, e propuseram uma equação que reduz este valor, conseguindo melhores resultados para densidades líquidas. Esta equação fornece exatidão nas pressões de vapor para hidrocarbonetos com número de carbono de 6 a 10. (Sandler, 1994)

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{ac \cdot \alpha}{v \cdot (v + b) + b \cdot (v - b)}$$
(3.38)

com,

$$\alpha = \left[1 + \left(0,37464 + 1.54226 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2\right) \cdot \left(1 - Tr^{0.5}\right)\right]^2$$
(3.39)

3.3.4 Regras de mistura

A grande utilidade das equações de estado cúbicas é para os cálculos de equilíbrio envolvendo misturas. A hipótese inerente em tal cálculo, é que a mesma equação de estado utilizada para fluidos puros pode ser utilizada para misturas, se há uma maneira satisfatória de obter os parâmetros da mistura.

A regra de mistura mais largamente utilizada é a regra de mistura de Van der Waals:

$$a = \sum_{i} \sum_{j} x_i \cdot x_j \cdot a_{ij} \tag{3.40}$$

$$b = \sum_{i} \sum_{j} x_i \cdot x_j \cdot b_{ij} \tag{3.41}$$

Além disso, regras de combinação são necessários para determinação dos parâmetros a_{ij} e b_{ij} . As regras de combinação usuais são:

$$a_{ij} = \sqrt{a_n \cdot a_{jj}} \cdot \left(1 - k_{ij}\right) \tag{3.42}$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2} \cdot \left(b_{ii} + b_{jj} \right) \cdot \left(\mathbf{1} - l_{ij} \right)$$
(3.43)

em que k_{ij} e l_{ij} são parâmetros de interação binária obtidos pelo ajuste da equação de estado aos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para k_{ij} ou dados de equilíbrio líquidovapor e densidade para k_{ij} e l_{ij} (Wei e Sadus, 2000).

Além das regras de mistura clássicas citadas anteriormente, outras regras de misturas tem sido formuladas com o objetivo de obter representações mais precisas do equilíbrio de fases em misturas altamente polares, misturas associativas, e outros sistemas complexos. As diferentes formulações apresentadas na literatura incluem o uso de parâmetros de interação múltiplos nas regras de mistura quadráticas, a introdução do conceito de composição local, a conexão entre os modelos de energia livre de Gibbs com as equações de estado e o uso de regras de misturas não-quadráticas (Valderrama, 2003).

3.3.5 Equação Virial

A equação virial utiliza os princípios da termodinâmica estatística para descrever o comportamento interativo das moléculas de um gás. Os coeficientes viriais representam os desvios do comportamento ideal de um gás devido às forças de interação entre pares de moléculas (segundo coeficiente – B), trios de moléculas (terceiro coeficiente – C) e assim por diante. A forma truncada da equação virial (após o segundo termo, equação (3.44)) é muito utilizada para sistemas com pressões baixas e moderadas. Para sistemas a altas pressões é necessário um número maior de coeficientes para se utilizar esta equação, sendo este um problema devido à falta de valores para coeficientes de maior ordem esta equação falha na faixa de pressão maior que a pressão crítica.

A equação (3.45) expressa o coeficiente de fugacidade do componente *i* em termos da equação virial (Prausnitz *et al.*, 1977).

$$Z = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = 1 + \frac{B}{v} \tag{3.44}$$

$$\ln \phi_{i} = \frac{2}{V} \cdot \sum_{j=1}^{n} y_{j} \cdot B_{ij} - \ln Z = \left[2 \cdot \sum_{j=1}^{n} y_{i} \cdot B_{ij} + B \right] \cdot \frac{P}{R \cdot T}$$
(3.45)

Correlações foram desenvolvidas para estimar o segundo coeficiente virial. As correlações propostas por Tsonopoulos (1974) e por Hayden e O'Connel (1975) são as mais utilizadas. Tsonopoulos melhorou a correlação de Pitzer e Curl (1957) para fluidos nãopolares. A correlação de Hayden-O'Connell, que é mais complexa com a inclusão dos momentos de dipolo e raío de giração, é muito utilizada para sistemas que apresentam associação química como no caso dos ácidos carboxílicos.

A principal vantagem da equação virial para a aplicação em problemas de equilíbrio de fases, é a sua extensão direta a misturas. Esta extensão não exige hipóteses arbitrárias. A dependência da composição de todos os coeficientes viriais é dada pela generalização da mecânica estatística usada para derivar a equação virial para gases puros (Prausnitz *et al.*, 1999).

O segundo coeficiente virial está relacionado com as interações entre duas moléculas, pode ser rigorosamente mostrado que o segundo coeficiente virial de uma mistura é uma função quadrática das frações molares. Para uma mistura de *m* componentes, o segundo coeficiente virial é dado por:

$$B_{mist} = \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{m} y_{i} \cdot y_{j} \cdot B_{ij}$$
(3.46)

O terceiro coeficiente virial leva em conta a interação entre três moléculas, e o terceiro coeficiente virial de uma mistura é uma função cúbica das frações molares. Em uma mistura de *m* componentes, o terceiro coeficiente virial é expresso por:

$$C_{mint} = \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{m} \sum_{k=1}^{m} y_i \cdot y_j \cdot y_k \cdot C_{ijk}$$
(3.47)

3.4 Propriedades em Excesso

Uma propriedade em excesso é definida como a diferença entre a propriedade real e a propriedade que deveria ser para as mesmas condições de temperatura, pressão e composição por uma equação de solução ideal. Então pela definição:

 $M^{E} = M - M^{ideal}$ ou equivalentemente,

$$M^{\mathcal{E}} = \Delta M - \Delta M^{ideal} \tag{3.48}$$

em que M^E é a propriedade da solução em excesso e ΔM^E é a variação da propriedade em excesso na mistura.

De acordo com a equação (3.48), a propriedade em excesso M^E é idêntica à variação da propriedade de mistura ΔM para qualquer propriedade M para qual $\Delta M^{ideal}=0$. Assim tem-se que ΔV^{ideal} , ΔU^{ideal} , ΔH^{ideal} , ΔCp^{ideal} e ΔCp^{ideal} são iguais a zero; as propriedades em excesso dessas funções são todas idênticas com a variação da propriedade da mistura correspondente, e elas não representam novas propriedades termodinâmicas. Somente para a entropia e funções relacionadas à entropia é que as propriedades em excesso diferem das propriedades de mistura. A mais importante é a energia livre de Gibbs em excesso que é dada por:

$$\frac{\overline{G_i}^{\mathcal{E}}}{R \cdot T} = \ln \gamma_i \tag{3.49}$$

onde $\overline{G_i}^E$ é a energia livre de Gibbs parcial molar do componente *i*, *R* é a constante universal dos gases, *T* é a temperatura e γ é o coeficiente de atividade do componente *i* (Smith e Van Ness, 1980).

3.4.1 Modelos de Energia Livre de Gibbs em Excesso

3.4.1.1 Wilson

Wilson^a apresentou em 1964 um modelo relacionando G^E com as frações molares baseado parcialmente em considerações moleculares, usando o conceito de composição local. Basicamente, o conceito de composição local estabelece que a composição do sistema nas vizinhanças de uma molécula não é igual à composição global, por causa das forças intermoleculares. O modelo tem a seguinte forma:

$$\frac{G^{\mathcal{E}}}{R \cdot T} = -\sum_{i} x_{i} \cdot \ln\left(\sum_{j} x_{j} \cdot \Lambda_{ij}\right)$$
(3.50)

Os coeficientes de atividade podem ser calculados da seguinte forma:

$$\ln \gamma_k = -\ln\left(\sum_j x_j \cdot \Lambda_{kj}\right) + 1 - \sum_i \frac{x_i \cdot \Lambda_{ik}}{\sum_j x_j \cdot \Lambda_{ij}}$$
(3.51)

onde γ_i e são os coeficientes de atividade, x_i são as frações molares e A_{ij} e A_{ji} são os dois parâmetros ajustáveis, que estão relacionados aos volumes molares dos líquidos puros e às diferenças de energia características, que podem ser calculados da seguinte maneira:

$$\Lambda_{ij} = \frac{\nu_j}{\nu_i} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ij}}{R \cdot T}\right)$$
(3.52)

$$\Lambda_{ji} = \frac{v_i}{v_j} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ji}}{R \cdot T}\right)$$
(3.53)

onde λ 's são energias de interação entre as moléculas designadas no subscritos, v_i são os volumes molares, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura.

Em um sentido estrito, as diferenças entre as energias devem ser consideradas como dependentes da temperatura, mas em muitos casos esta dependência pode ser desprezada sem introduzir erros muito significativos.

A equação de Wilson fornece uma boa representação de energia livre de Gibbs em excesso para uma variedade de misturas, e é particularmente útil para soluções de compostos polares ou com tendência à associação em solventes não polares, mas esta equação não é adequada para o equilíbrio líquido-líquido, pois não consegue predizer a miscibilidade parcial entre os componentes. (Prausnitz *et al.*, 1999)

Com objetivo de contornar este problema foram propostas modificações no modelo de Wilson.

Hiranuma (1974,1975) desenvolveu uma equação adicionando um terceiro parâmetro, este trabalho teve continuidade com Schulte *et al.* (1980). Nagata *et al.* (1975) adicionaram um termo à energia livre de Gibbs em excesso.

$$\left(\delta_1 - \delta_2\right)^2 \cdot \varphi_1 \cdot \varphi_2 \cdot \left(\nu_1 \cdot x_1 + \nu_2 \cdot x_2\right) \tag{3.54}$$

em que δ_i é o parâmetro de solubilidade, φ_i é a fração de volume e v_i é o volume molar. Como os parâmetros de solubilidade são propriedades das substâncias puras, a equação de Nagata contém dois parâmetros.

Uma modificação simples e bem-sucedida foi proposta por Tsuboka e Katayama (1975):

$$\frac{G^{E}}{R \cdot T} = \sum_{i} x_{i} \cdot \left[\ln \left(\sum_{j} x_{j} \cdot \frac{v_{j}}{v_{i}} \right) - \ln \left(\sum_{j} x_{j} \cdot \Lambda_{ij} \right) \right]$$
(3.55)

A fórmula para o coeficiente de atividade de uma mistura multicomponente pode ser escrita como:

$$\ln \gamma_i = -\ln\left(\sum_{j=1}^m x_j \cdot \Lambda_{ij}\right) - \sum_{i=1}^m \frac{x_k \cdot \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^m x_j \cdot \Lambda_{kj}} + \ln\left(\sum_j x_j \cdot \frac{v_j}{v_i}\right) + \sum_k x_k \cdot \left(\frac{v_i/v_k}{\sum_j v_j \cdot x_j/v_k}\right)$$
(3.56)

UNICAMP Biblioteca Central César Lattes Desenvolvimento de Coleção

3.4.1.2 NRTL (Nonradom Two Liquid)

Proposto por Renon e Prausnitz (1968), o modelo NRTL para o cálculo de coeficiente de atividade baseia-se no conceito de composição local.

A idéia básica de composição local é que a composição não é uniforme através da mistura, introduzindo uma não aleatoriedade no modelo de mistura líquida (Prausnitz, 1999).

$$\ln \gamma_{i} = \frac{\sum_{j=1}^{m} \tau_{ji} \cdot G_{ji} \cdot x_{j}}{\sum_{l=1}^{m} G_{li} \cdot x_{l}} + \sum_{j=1}^{m} \frac{x_{j} \cdot G_{ij}}{\sum_{l=1}^{m} G_{lj} \cdot x_{j}} \cdot \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{n=1}^{m} x_{n} \cdot \tau_{nj} \cdot G_{nj}}{\sum_{l=1}^{m} G_{lj} \cdot x_{l}}\right)$$
(3.57)

$$\tau_{jl} = \frac{\left(g_{jl} - g_{ll}\right)}{R \cdot T} \tag{3.58}$$

$$G_{jl} = \exp\left(-\alpha_{jl} \cdot \tau_{jl}\right) \tag{3.59}$$

$$\tau_{ii} = \tau_{ii} = 0 \tag{3.60}$$

$$G_{ii} = G_{jj} = 1 (3.61)$$

Os parâmetros g_{ji} e g_{ji} estão relacionados à energia característica de interação entre as moléculas de tipo *i* e *j*, enquanto α_{ji} está relacionado com a não randomicidade da mistura.

O terceiro parâmetro α_{ij} foi vagamente relacionado por Renon e Prausnitz (1968) ao recíproco número de coordenação, que é o número de moléculas que tocam a molécula de referência. O intervalo de valores numéricos encontrados experimentalmente mostra que é um fator estritamente empírico e que não está claramente relacionado a qualquer mecanismo, sendo que se sugere utilizar α_{ij} no intervalo de 0,20-0,47, dependendo da natureza química dos constituintes.

Bender e Block recomendam o valor de α_{ij} igual a 0,30 para sistemas completamente miscíveis; para sistemas parcialmente miscíveis o valor recomendado de α_{ij} encontra-se na região de 0,20-0,40.

19

3.4.1.3 UNIQUAC (Universal Quasichemical)

Este modelo baseia-se na teoria da mecânica estatística, em que a composição local resulta das diferenças de tamanho e energia entre as moléculas na mistura (Sandler, 1999).

$$\frac{G^{E}}{R \cdot T} = \frac{G^{E} \text{ (combinatorial)}}{R \cdot T} + \frac{G^{E} \text{ (residual)}}{R \cdot T}$$
(3.62)

Onde o primeiro termo leva em conta as diferenças de tamanho e forma molecular e o segundo termo computa as diferenças de energia.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \tag{3.63}$$

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \cdot q_i \cdot \ln \frac{\vartheta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \cdot \sum_j x_j \cdot l_j$$
(3.64)

$$\ln \gamma_i^R = q_i \cdot \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^m \vartheta_i \cdot \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^m \frac{\vartheta_j \cdot \tau_{ij}}{\sum_k^m \vartheta_k \cdot \tau_{kj}} \right]$$
(3.65)

$$l_i = \frac{z}{2} \cdot (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$
(3.66)

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{\left(u_{ji} - u_{ii}\right)}{R \cdot T}\right)$$
(3.67)

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1 \tag{3.68}$$

No qual:

z é o número de coordenação igual a 10;

$$\varphi_i$$
 é a fração de segmento dado por: $\varphi_i = \frac{r_i \cdot x_i}{\sum_j r_j \cdot x_j}$; (3.69)

$$\vartheta_i \acute{e}$$
 a fração de área dado por: $\vartheta_i = \frac{r_i \cdot x_i}{\sum_j r_j \cdot x_j}$; (3.70)

r e q são constantes da estrutura molecular do componente puro;

 u_{ji} - u_{ti} é a energia característica de interação;

 $\tau_{ij} e \tau_{ji}$ são os parâmetros ajustáveis.

As principais vantagens do modelo UNIQUAC são a sua relativa simplicidade, utilizando somente dois parâmetros ajustáveis, e sua ampla aplicabilidade.

3.5 Ajuste de Parâmetros

3.5.1 Princípio da Máxima Verossimilhança

Na análise da máxima verossimilhança, assume-se que todos os dados medidos estão sujeitos a erros aleatórios. Se cada experimento for repetido, o valor médio de cada ponto experimental medido aproxima-se de um valor médio. Freqüentemente, a distribuição de uma variável medida em relação ao seu valor real é aproximada por uma distribuição normal caracterizada por uma variância associada. As variâncias podem ser obtidas a partir da repetição de experimentos, mas elas podem também ser estimadas a partir da experiência associada a um tipo particular de aparato experimental. É costume assumir que os erros aleatórios nos diferentes experimentos não são correlacionados.

A função verossimilhança é definida como a junção da probabilidade dos valores observados das variáveis para qualquer conjunto de valores reais, parâmetros de modelos e variância de erros. As melhores estimativas dos parâmetros dos modelos e dos valores reais das variáveis medidas são aqueles que maximizam a função verossimilhança assumindo-se uma distribuição normal para os erros experimentais (Prausnitz *et al.*, 1980).

Para medidas de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários, os parâmetros procurados são aqueles que minimizam a função objetivo (Stragevitch, 1997).

$$FO = \sum_{k=1}^{d} \sum_{j=1}^{N_{k}} \left\{ \left(\frac{P_{jk} - P_{jk}^{\exp}}{\sigma_{pjk}} \right)^{2} + \left(\frac{T_{jk} - T_{jk}^{\exp}}{\sigma_{Tjk}} \right)^{2} + \sum_{i=1}^{C_{k} - i} \left[\left(\frac{x_{ijk} - x_{ijk}^{\exp}}{\sigma_{xjk}} \right)^{2} + \left(\frac{y_{ijk} - y_{ijk}^{\exp}}{\sigma_{ijk}} \right)^{2} \right] \right\}$$
(3.71)

Para o equilíbrio líquido-líquido de sistemas binários, onde a pressão tem pouca influência, a seguinte função objetivo deve ser minimizada:

Capítulo 3: Fundamentos Teóricos

$$FO = \sum_{k=1}^{d} \sum_{j=1}^{N_{k}} \left\{ \left(\frac{T_{jk} - T_{jk}^{\exp}}{\sigma_{Tjk}} \right)^{2} + \sum_{i=1}^{C_{k}-1} \left[\left(\frac{x_{ijk}^{\ i} - x_{ijk}^{\exp^{i}}}{\sigma_{xjk'}} \right)^{2} + \left(\frac{x_{ijk}^{\ i'} - x_{ijk}^{\exp^{i'}}}{\sigma_{xjk''}} \right)^{2} \right] \right\}$$
(3.72)

O algoritmo empregado no processo de estimativa líneariza as equações de restrição a cada etapa de iteração na estimativa corrente dos valores reais para as variáveis e parâmetros. Isto reduz os cálculos a cada etapa para a solução de um conjunto de equações lineares (Prausnitz *et al.*, 1980).

3.6 Consistência Termodinâmica

As medidas experimentais de dados de equilíbrio líquido-vapor, por mais precisas que sejam, sempre estão sujeitas a desvios, isto é, erros inerentes ao equipamento utilizado, à precisão dos instrumentos de medida, a técnicas adotadas, entre outros. A termodinâmica fornece relações exatas que, teoricamente permitem verificar a qualidade dos dados obtidos, ou seja, para um conjunto de dados de equilíbrio líquido-vapor de sistema binário *P-T-x-y* pode-se estabelecer relações matemáticas entre as quatro variáveis de modo que, fixando-se três delas, a quarta pode ser calculada e comparada ao valor experimental. Se houver concordância dentro de limites pré-estabelecidos, diz-se que os dados são termodinamicamente consistentes.

Os testes de consistência disponíveis na literatura se baseiam nas relações de equilíbrio de fases, ou seja, na igualdade dos potenciais químicos e das fugacidades entre a fase líquida e vapor, sendo que estas igualdades devem ser satisfeitas juntamente com a equação de Gibbs-Duhem, aplicada a uma ou duas fases em equilíbrio.

3.6.1 Teste da área

A base do teste da área para checar a consistência termodinâmica de dados de equilíbrio líquido-vapor é a equação de Gibbs-Duhem:

$$\sum_{i=1}^{2} x_{i} \cdot d \ln \eta - \frac{V^{E}}{R \cdot T} dP - \frac{H^{E}}{R \cdot T} dT = 0$$
(3.73)

Baseando-se nessa equação, em 1948 foi proposta por Redlich e Kister uma maneira de se testar dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor em sistemas binários. Para o caso isotérmico o terceiro termo da equação (3.73) é igual a zero, e o termo $\underline{V}^{E}/R \cdot T$ geralmente é negligenciável, assim a equação integrada torna-se:

$$\left[\int_{x=0}^{x=1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0\right]_{\gamma=cte}$$
(3.74)

Um critério usual estabelece como consistentes um conjunto de dados para o qual:

$$D = \left| \frac{\text{área sobre eixo } \mathbf{x}_1 - \text{área sob eixo } \mathbf{x}_1}{\text{área sobre eixo } \mathbf{x}_1 + \text{área sob eixo } \mathbf{x}_1} \right| \cdot 100 \le 10\%$$
(3.75)

Devido ao fato de ser desenvolvido para condições isotérmicas, este teste não é adequado para testar a consistência de dados isobáricos. Neste caso, o valor da variação da entalpia de mistura a pressão constantes deve ser considerada, e a simplificação da equação de Gibbs-Duhem não é possível na forma do teste da área. Ainda assim, Herington, sob o mesmo enfoque da integral, estendeu o teste para verificar a consistência de dados isobáricos. O valor de D, definido pela expressão (3.75) é comparado com uma nova grandeza J, definida por:

$$J = 150 \cdot \frac{\Delta T_{mdx}}{T_{min}}$$
(3.76)

em que:

 ΔT_{max} é a diferença entre a maior e a menor temperatura de ebulição (K),

 T_{min} é a menor temperatura de ebulição observado no sistema (K).

A constante 150 é empírica, com base em uma análise de dados de entalpia de mistura feita por Herington, que sugeriu o seguinte critério:

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

se (D-J)>10, provavelmente os dados são inconsistentes.

O teste da área se caracteriza como um teste global, pois a sua análise é simultânea sobre toda a faixa de concentração. Esse tipo de teste pode levar a análises errôneas a respeito da consistência de um certo conjunto de dados já que, ao se integrar em toda faixa de concentração, pode haver compensação de erros ao longo do caminho.

3.6.2 Teste de Van Ness - Fredenslund

Esse é um dos testes de consistência mais utilizados. Seu ponto de partida é a equação de Gibbs-Duhem, na forma abaixo:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,x} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,x} dP - \sum_{i} \left(x_{i} \cdot d\overline{G_{i}}\right)$$
(3.77)

Van Ness desenvolveu formas exatas da equação de Gibbs-Duhem, tanto em termos da fugacidade quanto em termos de coeficiente de atividade. Assim, a equação que relaciona pressão, temperatura e fugacidade para qualquer fase em equilíbrio é:

$$\sum_{i} x_{i} \cdot d \ln f_{i} - \frac{V^{E}}{R \cdot T} dP + \frac{H^{E}}{R \cdot T^{2}} dT = 0$$
(3.78)

Em que x_i é a fração molar do componente *i* na fase líquida ou na fase vapor, dependendo do caso. A outra forma da equação de Gibbs-Duhem, relacionando pressão, temperatura e coeficiente de atividade, para cada uma das fases em equilíbrio, é dada por:

$$\sum_{i} x_{i} \cdot d \ln \gamma_{i} - \frac{V^{E}}{R \cdot T} dP + \frac{H^{E}}{R \cdot T^{2}} dT = 0$$
(3.79)

A maioria dos testes de consistência encontrados na literatura utiliza essa última equação aplicada à fase líquida.

Em geral, os volumes de mistura $\underline{V}^{\varepsilon}$ são muito pequenos e variam pouco com a pressão. Dessa forma, pode-se desprezar o termo referente ao volume excedente, simplificando a expressão isotérmica da equação de Gibbs-Duhem. No caso isobárico nem sempre é possível desprezar o termo de entalpia de mistura $\underline{H}^{\varepsilon}$, pois dependendo do

Capítulo 3: Fundamentos Teóricos

sistema, este tem magnitude apreciável e varia sensivelmente com a temperatura. Entretanto, pela quase total inexistência de dados e/ou correlações de entalpia excedente, é prática usual considerar este termo igual a zero. Os efeitos dessa simplificação, quando possível, devem ser sempre verificados nos testes de consistência para evitar conclusões errôneas quanto à qualidade dos dados em análise.

Fazendo-se então as simplificações acima se obtêm a forma isotérmica-isobárica, dada pela equação abaixo, que fornece resultados coerentes de coexistência.

$$\sum_{i} x_i d \ln \gamma_i = 0 \tag{3.80}$$

O método de Van Ness – Fredenslund utiliza polinômios de Legendre de até 6° grau para estimar o G^E , cujos coeficientes são encontrados através da minimização dos quadrados da diferença entre as pressões experimentais e as calculadas.

Adota-se como critério de consistência o valor médio das diferenças entre os y experimentais e os y calculados sob a seguinte forma:

$$\left| y_{icade} - y_{iexp} \right| \le \delta \cdot x_i + \delta \cdot y_i \tag{3.81}$$

Sendo $\delta \cdot x_i$ e $\delta \cdot y_i$ as incertezas experimentais nas frações molares do líquido e do vapor. Fredenslund *et al.* (1977) estabelecem 0,01 como o valor médio aceitável para $\delta \cdot x_i + \delta \cdot y_i$. Os resultados que obedecem a inequação acima podem ser considerados consistentes.

3.6.3 Teste L - W (Wisniak, 1993)

Wisniak (1993) propôs um novo teste de consistência para dados isobáricos baseado na relação entre energía livre de Gibbs e o ponto de ebulição da mistura, através da equação de Clausius-Clapeyron.

Partindo-se da função energia livre de Gibbs em uma mistura tem-se:

$$G^{E} = R \cdot T \cdot \sum_{i} x_{i} \cdot \ln \gamma_{i}$$
(3.82)

Assumindo-se que o calor de vaporização de cada componente é constante na intervalo de pontos de ebulição e que o volume molar do líquido é negligenciável quando comparado ao do vapor, a equação de Clausius-Clapeyron pode ser utilizada para estimar a razão P/P_i^{sat} , como descrito abaixo:

$$\ln \frac{P}{P_i^{sat}} = \frac{\Delta H_i^{sat} \cdot \left(T_i^{sat} - T\right)}{R \cdot T_i^{sat} \cdot T} = \frac{\Delta S_i^{sat} \cdot \left(T_i^{sat} - T\right)}{R \cdot T}$$
(3.83)

em que T_i^{sat} , ΔH_i^{sat} e ΔS_i^{sat} são a temperatura de ebulição, o calor de vaporização e a entropia de vaporização do componente i puro na pressão de operação *P*, e P_i^{sat} é a pressão de vapor na temperatura *T*.

Substituindo a equação (3.83) em (3.82) tem-se:

$$G^{\mathcal{E}} = \sum_{i} x_{i} \cdot \Delta S_{i}^{sot} \cdot \left(T_{i}^{sot} - T\right) + R \cdot T \cdot \sum_{i} x_{i} \cdot \ln\left(\frac{y_{i} \cdot \phi_{i}}{x_{i} \cdot \phi_{i}^{sot}}\right)$$
(3.84)

Definindo:

$$\Delta S = \sum_{i} x_i \cdot \Delta S_i^{sat} \tag{3.85}$$

$$\omega = \sum_{i} x_{i} \cdot \ln\left(\frac{y_{i} \cdot \phi_{i}}{x_{i} \cdot \phi_{i}^{sau}}\right)$$
(3.86)

obtém-se a seguinte expressão que descreve a temperatura de ebulição da mistura:

$$T = \sum_{i} \frac{T_{i}^{sat} \cdot x_{i} \cdot \Delta S_{i}^{sat}}{\Delta S} - \frac{G^{E}}{\Delta S} + \frac{R \cdot T \cdot \omega}{\Delta S}$$
(3.87)
Rearranjando a equação (3.87) tem-se:

$$L_{k} = \sum_{i} \frac{T_{i}^{sot} \cdot x_{i} \cdot \Delta S_{i}^{sot}}{\Delta S} - T = \frac{R \cdot T \cdot \sum_{i} x_{i} \cdot \ln \gamma_{i}}{\Delta S} - \frac{R \cdot T \cdot \omega}{\Delta S} = W_{k}$$
(3.88)

Integrando a equação (3.88) em todo o intervalo de concentração, obtém-se:

$$L = \int_{0}^{1} L_{k} \cdot dx_{1} = \int_{0}^{1} W_{k} \cdot dx_{1} = W$$
(3.89)

Os dados são considerados termodinamicamente consistentes se os valores das integrais $L \in W$ são idênticos. Para dados reais esta exigência não é exatamente satisfeita, devido aos erros experimentais e às hipóteses utilízadas nos cálculos (uso da equação de Clausius-Clapeyron), por isso definiu-se um desvio D:

$$D = 100 \cdot \frac{|L - W|}{L + W} \tag{3.90}$$

que não deve ser excedido. Wisniak recomenda que D deve ser menor ou igual a 3-5 %, para que o conjunto de dados seja termodinamicamente consistente.

3.6.4 Teste de McDermott-Ellis (1965)

McDermott e Ellis (1965) propuseram um método para testar a consistência termodinâmica de dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas que possuem mais de dois componentes.

O ponto de partida é a equação de Gibbs-Duhem na forma isotérmica-isobárica:

$$\sum_{i=1}^{n} x_i \cdot d \ln \gamma_i = 0$$
(3.91)

Integrando a equação (3.91) através de um conjunto de pontos *a*, *b*, *c*, ..., *y*, *z*, através da regra do trapézio tem-se:

$$\sum_{i=1}^{n} \left\{ \frac{x_{ia} + x_{ib}}{2} \cdot \left[\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia} \right] + \frac{x_{ib} + x_{ic}}{2} \cdot \left[\ln \gamma_{ic} - \ln \gamma_{ib} \right] + \dots + \frac{x_{iy} + x_{iz}}{2} \cdot \left[\ln \gamma_{ic} - \ln \gamma_{iy} \right] \right\} = 0 \quad (3.92)$$

A forma da Equação (3.92) é a base para o teste de consistência de dois pontos. Conhecendo-se cada um dos termos da equação (3.92), é possível dizer se um par de pontos é consistente ou inconsistente termodinamicamente. Um ponto particular deve ser comum a vários pares e se desvios grandes são obtidos, pode-se concluir que ele é inconsistente.

Cancelando o fator $\frac{1}{2}$ e reduzindo a equação (3.92) a qualquer par de pontos, o desvio D local pode ser calculado por:

$$D = \sum_{i=1}^{n} (x_{ia} + x_{ib}) \cdot (\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia})$$
(3.93)

De acordo com este teste, dois pontos experimentais $a \in b$ são termodinamicamente consistentes se a seguinte condição for satisfeita: $|D| < |D_{main}|$. McDermott e Ellis recomendaram o valor fixo de 0,01 para o D_{main} se a exatidão na medida da composição das fases vapor e líquida estiver entre \pm 0,001.

Wisniak e Tamir (1977) derivaram uma equação para calcular o valor de D_{max} levando em conta os erros experimentais, que é dada por:

$$D_{max} = \sum_{i=1}^{n} (x_{ia} + x_{ib}) \cdot \left(\frac{1}{x_{ia}} + \frac{1}{y_{ia}} + \frac{1}{x_{ib}} + \frac{1}{y_{ib}}\right) \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \cdot \Delta x +$$

no qual:

 x_i é a fração molar do componente *i* na fase líquida;

 y_i é a fração molar do componente *i* na fase vapor:

 χ é o coeficiente de atividade do componente *i*;

 $\Delta x \in o$ erro na medida da composição da fase líquida;

 ΔP é o erro na medida da pressão do sistema;

 $\Delta T \in o$ erro na mediada da temperatura do sistema;

P é a pressão do sistema;

 T_a e T_b são as temperaturas dos pontos a e b respectivamente;

 B_i e C_i são as constantes da equação de Antoine.

3.7 Dados de equilíbrio líquido-vapor

Sistema acetona + água

Dados experimentais para este binário são disponíveis na literatura em toda faixa de concentração cobrindo um amplo intervalo de temperaturas e pressões.

Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor a 760 mmHg foram apresentados por Brunjes e Bogart (1943); Enduljee (1958) e Othmer et al. (1952). Todos apresentaram dados com consistência termodinâmica tanto pelo método da área quanto pelo método de Van Ness-Fredenslund.

Sistema acetona + cumeno

Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor a 760 mmHg foram apresentados por Ishikawa (1971). Esses dados apresentaram consistência termodinâmica pelo teste da área, mas são considerados inconsistentes pelo teste de Van Ness-Fredenslund.

Sistema acetona + água + cumeno

Não foram encontrados na literatura dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema acetona + água + cumeno a 760 mmHg.

3.8 Dados de equilíbrio líquido-líquido

Sistema água + cumeno

Glew e Robertson (1956) determinaram a solubilidade do cumeno em água de 25 °C a 80 °C através do método cinético, sendo que o cumeno dissolvido em água foi quantificado por espectrofotometria de ultravioleta.

Dados de solubilidade do cumeno em água a 25 °C foram determinados por Stearns et al. (1947), Andrews e Keefer (1950), McCauliffe (1966) e por Sutton e Calder (1975).

Sanemasa *et al.* (1982) estudaram a solubilidade do cumeno em água no intervalo de 15 °C a 45 °C através de um método em que a solução aquosa é saturada com o vapor do soluto.

Englin *et al.* (1956) apresentaram dados de solubilidade da água em cumeno no intervalo de temperatura de 0 °C a 50 °C. O método utilizado na determinação da quantidade de água dissolvida no cumeno foi a titulação com hidreto de cálcio.

É importante salientar que foram encontrados na literatura somente dados de solubilidade mútua e que nenhum dos autores citados anteriormente determinou a curva binodal completa do sistema água + cumeno.

3.9 Métodos para Determinação do Equilíbrio Líquido-Vapor

O conceito de medida do equilíbrio de fases envolve simplesmente a medida de (1) pressão, (2) temperatura, (3) composição das fases. Na prática, não é um trabalho simples obter dados de precisão suficiente. Cuidados devem ser tomados para que o equilíbrio realmente exista, que a temperatura e a pressão sejam medidos na posição onde o equilíbrio existe, e que a amostragem das fases para a análise não perturbe apreciavelmente o equilíbrio.

Os métodos para a determinação direta dos dados de equilíbrio líquido-vapor são divididos nos seguintes grupos: método estático, método da circulação, método do fluxo, método dos pontos de bolha e de orvalho e método da saturação. Uma revisão completa sobre os métodos e equipamentos utilizados na determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor é dada por Hála (1989).

Método estático

O método estático, também denominado método da pressão total, não permite a recirculação das fases em equilíbrio. A substância pura ou a mistura de composição conhecida, devidamente preparada (desgaseificada) é colocada na célula de equilíbrio, que é posteriormente imersa em um banho termostatizado medindo-se a pressão de vapor da mistura. A composição da fase vapor é calculada usando as equações da termodinâmica. Portanto, no método estático medem-se apenas dados P-T-x (Walas , 1985).

O problema deste método é o longo tempo para se atingir o equilíbrio, e as dificuldades na desgaseificação e preparação das amostras.

Método da circulação

O método da circulação baseia-se no ebuliômetro e é assim denominado, pois recircula as fases em equilíbrio. O vapor formado por diferença de pressão ou temperatura arrasta porções de líquido, que permanecem em contato até atingir o equilíbrio no interior do equipamento. As fases são então separadas, amostradas e analisadas. O método da

Capítulo 3: Fundamentos Teóricos

circulação baseado no ebuliômetro é um dos métodos mais rápidos para atingir o equilíbrio. Nestes equipamentos usualmente medem-se dados *P-T-x-y* ou *P-T-x*.

Método do fluxo

O esforço para se obter o estado de equilíbrio tão rápido quanto possível levou ao desenvolvimento do método dinâmico de fluxo.

Este método é adequado para sistemas reativos, para os quais os métodos da circulação e estático não são adequados.

Uma das desvantagens deste método é o grande consumo de componentes puros.

Método dos pontos de bolha e de orvalho

Baseia-se no princípio das curvas de equilíbrio *P-x-y*. O método consiste em retirar dados a uma temperatura constante, a partir da redução da pressão do sistema. Uma amostra da solução líquida com composição conhecida sofre a diminuição da pressão até que se forme uma quantidade mínima de vapor. Neste ponto considera-se que o vapor formado está em equilíbrio com o líquido atingindo, assim, o ponto de bolha. Continuando a diminuir a pressão do sistema, chega-se a condição em que todo o líquido é vaporizado, e uma quantidade infinitesimal de líquido está em equilíbrio com o vapor, correspondendo ao ponto de orvalho. Neste método não é necessário a análise da composição das fases líquida e vapor, e ele é usado principalmente na determinação de dados de equilíbrio em sistemas a altas pressões.

Método da saturação

A pressão de vapor parcial dos constituintes de uma mistura pode ser medida com o método da saturação, que consiste em passar uma quantidade de gás inerte através da solução, removendo os vapores absorvidos, e determinando o seu peso e composição.

O método é usado principalmente a pressões baixas e moderadas, para sistemas cujos componentes diferem largamente na volatilidade. A vantagem do procedimento da saturação é que a composição da fase líquida pode ser facilmente deduzida a partir do conhecimento da quantidade dos componentes em solução.

3.10 Métodos para Determinação do Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Binários

A determinação experimental do equilíbrio líquido-líquido em sistemas binários pode basicamente ser realizada por três métodos: analítico direto, turbidimétrico e volumétrico.

Método analítico direto

Neste método, a mistura heterogênea é agitada intensivamente por um período de tempo (pelo menos 2 horas). Então a mistura é deixada para decantar, para que ocorra a separação de fases. O tempo exigido para esta separação depende da diferença de densidade e da tensão interfacial. Depois da separação das fases, amostras das fases individuais são retiradas e analisadas.

Várias propriedades físico-químicas são usadas analiticamente (índice de refração, densidade, determinação direta de um componente por cromatografía gasosa). Quando são empregadas propriedades físicas, uma curva de calibração precisa ser preparada.

Neste caso determinam-se as linhas de amarração do sistema estudado.

Turbidimetria

Baseia-se na observação da turbidez (gotículas da segunda fase) pela variação na temperatura (ou pressão) a composição e pressão (ou temperatura) constantes ou pela adição de um dos componentes (titulação) a temperatura e pressão constantes.

Neste método obtém-se a curva binodal do sistema.

33

Método do volume

O volume das fases em equilíbrio são medidos a duas (ou mais) proporções dos componentes. A medida é realizada em grandes ampolas calibradas e colocadas em um termostato. O conteúdo da ampola precisa ser completamente misturado. Com base na massa de cada componente individual e na determinação do volume de cada fase é possível determinar a fração mássica do componente em ambas as fases.

Este método é adequado para a determinação das linhas de amarração de sistemas em que a solubilidade mútua entre os componentes é alta (Novák *et al.*, 1987).

3.11 Técnicas Analíticas

3.11.1 Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa é uma das técnicas analíticas mais utilizadas devido a sua alta capacidade de resolução o que torna possível a análise de dezenas de substâncias em uma mesma amostra. Além disso, a cromatografia gasosa pode atingir altos níveis de sensibilidade, podendo, conforme as condições, detectar picogramas (10⁻¹² g). Outro fator que torna a cromatografia uma técnica analítica muito apreciada é o fato de se necessitar pequenas alíquotas de amostras, característica essa ligada à sua alta capacidade de detecção.

O princípio de funcionamento da cromatografia em fase gasosa está relacionado à distribuição das substâncias da amostra entre uma fase líquida, ou gasosa, estacionária e uma fase gasosa móvel. O gás de arraste carrega a amostra previamente vaporizada. Cada substância interage diferentemente com a fase estacionária. Essa interação faz com que a eluição da amostra seja fragmentada em seus componentes, eluindo um componente de cada vez. Substâncias de níveis de interação com a fase estacionária semelhante podem fluir na mesma velocidade provocando a sobreposição dos picos. Parâmetros operacionais como: vazão do gás de arraste e temperatura da coluna podem ser empregados a fim de provocar eluições em tempos diferentes. A escolha adequada da fase estacionária pode também solucionar tal problema.

Quanto ao detector, dentre os existentes, os mais utilizados são os de ionização de chama (FID) e o de condutividade térmica (TCD).

UNICAMP Biblioteca Central César Lattes Desenvolvimento de Colecão

Capítulo 3: Fundamentos Teóricos

No detector FID, o componente é queimado numa chama mantida através de gás hidrogênio e ar comprimido. A queima do componente provoca a sua ionização, sendo então esses íons coletados em um eletrodo. Essa deposição iônica gera uma corrente elétrica que é convertida em voltagem. Esta é ampliada e captada por um registrador (Collins *et al.*, 1990).

O detector de condutividade térmica (TCD) emprega um filamento de metal (platina, tungstênio, níquel) que é aquecido através da passagem constante de corrente através dele. O gás de arraste escoa continuamente sobre este filamento aquecido e dissipa calor a uma taxa constante. Quando moléculas da amostra misturadas com o gás de arraste passam sobre o filamento quente, a taxa de perda de calor é reduzida e a resistência do filamento aumenta. Esta mudança de resistência é facilmente medida por uma ponte de Wheatstone e o sinal alimentado para um registrador aparece na forma de pico. O príncípio de operação deste detector baseia-se no fato de que a habilidade de conduzir calor através de um filamento é uma função do peso molecular do gás (McNair e Bonelli, 1969).

A análise quantitativa por cromatografia gasosa deve ser realizada tomando-se o cuidado com todas as etapas envolvidas. A amostra, por exemplo, deve ser representativa e não sofrer perdas e contaminação ao longo das análises. Pode ocorrer ainda a adsorção irreversível de substâncias à fase estacionária, ou suporte, afetando a resposta e comprometendo as partes do equipamento. A integração dos sinais pode ser realizada através dos seguintes métodos: altura do pico e área do pico. O método onde se mede a altura do pico só é conveniente quando os picos apresentam boa simetria. Na medição das áreas do pico um triângulo é formado ao se traçar uma tangente de cada lado do pico. A área do pico é dada pela área desse triângulo. Atualmente, existem equipamentos eletrônícos que realizam tais cálculos instantaneamente.

O desafio da análise quantitativa é converter as áreas dos picos em valores de concentrações dos componentes. Dentre os vários métodos utilizados temos o método do Fator Interno.

No método do fator interno, uma massa conhecida de um padrão é adicionada à amostra. Normalmente o padrão é uma substância que não faz parte da amostra. Na fase de padronização, amostras de composições conhecidas são preparadas. Nestas amostras adiciona-se uma massa conhecida de padrão. Analisam-se então tais misturas no

35

Capítulo 3: Fundamentos Teóricos

cromatógrafo, construindo-se gráficos relacionando-se a razão entre as áreas (área da substância a ser quantificada / área do padrão interno) e a concentração da substância (ou relação massa da substância / massa do padrão). Este método não sofre grande influência quanto ao volume injetado (Collins *et al.*, 1990).

3.11.2 Determinação da Água (Método de Karl Fischer)

O método de Karl Fischer é destinado a determinar o teor de água em substâncias, utilizando a reação quantitativa da água com o I_2 e SO₂ na presença de um álcool como o metanol e uma base orgânica como a piridina, de acordo com a seguinte reação:

 $H_2O + I_2 + SO_2 + CH_3OH + 3RN \rightarrow [RNH]SO_4CH_3 + 2[RNH]I$

Existem dois métodos diferentes de determinação: a titulação volumétrica e a titulação coulométrica.

No método da titulação volumétrica, a solução de Karl Fischer que contém iodo é adicionada à amostra até que o primeiro traço de iodo em excesso esteja presente.

Na titulação coulométrica, o iodo é produzido pela eletrólise de um reagente que contém o iodo, e então, o teor de água na amostra é determinado pela medida da quantidade de eletricidade exigida para eletrólise, baseando-se na reação quantitativa do iodo gerado com a água.

4 Descrição Experimental

4.1 Ebuliometria

A técnica utilizada para a determinação dos dados experimentais foi a ebuliometria.

O equipamento utilizado foi o ebuliômetro "NORMAG" que é totalmente construído em vidro pirex. Neste ebuliômetro tem-se a recirculação tanto da fase líquida quanto da fase vapor.

O ebuliômetro é constituído de quatro câmaras principais, um frasco onde é depositada a solução que é aquecida e constantemente agitada, uma câmara de equilíbrio e dois pontos de coleta para cada fase em separado.

O ebuliômetro possui dois pontos de medidas de temperatura. Em um dos pontos, emprega-se um termômetro com precisão de 0,5 grau, que indica a temperatura do fluido termostástico utilizado para isolar a câmara de equilíbrio do meio. O segundo ponto de tomada de temperatura é no interior da câmara de equilíbrio, onde se encontra um termômetro com precisão de 0,05 grau, responsável pela medida da temperatura de equilíbrio. A Figura 4.1 mostra as vistas do ebuliômetro "NORMAG".

Capítulo 4: Descrição Experimental



Figura 4.1: Esquema do ebuliômetro "NORMAG".

No qual:

- 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 equilíbrio
- 8- jaqueta encamisada para circulação de fluido termostático
- 9- conexão para circulação do fluido termostático
- 10- condensador da fase vapor
- 11- conta-gotas da fase vapor
- 12- ponto para 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 para amostragem da fase líquida
- 16- válvulas para remoção das amostras das fases
- 17- conexão com a linha de pressão
- 18- conexões para a água de refrigeração

O ebuliômetro possui ainda um agitador magnético, necessário para promover o agito contínuo da solução, e uma manta de aquecimento, que é uma resistência coberta de amianto que recobre o frasco de ebulição.

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

Para a determinação dos dados de equilíbrio líquido-vapor, adotou-se o mesmo procedimento utilizado por Rolemberg (1998) e Krähenbühl (1987). Foram adicionados aproximadamente 240 mL da mistura a ser estudada no frasco de ebulição (1), através do tubo destinado à inserção da amostra, até a altura da junção entre o frasco e o tubo Cottrell (3). Ajustou-se a pressão para 760 mmHg com auxílio do compressor.

Ligou-se a manta que envolvia o frasco de ebulição para promover o aquecimento. As bolhas de vapor produzidas promoviam a agitação da solução e, no sentido de assegurar

Capítulo 4: Descrição Experimental

uma ebulição uniforme, uma barra magnética de Teflon (2) foi colocada no frasco de ebulição e acionada pelo agitador magnético. A velocidade de agitação era controlada para evitar o refluxo da fase líquida no seu ponto de amostragem.

As bolhas de vapor subiam pelo tubo Cottrell e arrastavam consigo líquido. Assim, líquido e vapor eram forçados a um contato íntimo, ao mesmo tempo em que o líquido era transportado pelo vapor. A mistura líquido-vapor fluia para o ponto de medida de temperatura (4) e se separava em uma corrente ascendente de vapor e outra descendente de líquido. Um anteparo (6) está acoplado para prevenir o arraste de gotas de líquido. O tubo Cottrell e a câmara de equilíbrio (7) estão contidas em uma jaqueta de alto vácuo revestida por um filme espelhado (8) cujo exterior é mantido a temperatura de ebulição pela circulação do trietilenoglicol (TEG), evitando-se a condensação parcial do vapor. Durante os experimentos monitorava-se a temperatura do TEG de maneira que diferença entre a sua temperatura e a temperatura de equilíbrio não fosse superior a 1°C. O vapor flui para o condensador (10) onde é completamente condensado. O vapor condensado, após passar pelo ponto de amostragem, retornava ao frasco de ebulição. O líquido, por sua vez, era conduzido à seção de amostragem (15) e retornava ao frasco de ebulição após passar por um sistema de tubos concêntricos (13) que asseguravam satisfatória troca térmica com o vapor condensado. Dessa forma dois circuitos são impostos: circulação de vapor e circulação de líquido, sendo que ambos são novamente misturados no frasco de ebulição.

Quando a temperatura indicada pelo termômetro da câmara de equilíbrio atingia condições estacionárias, esperava-se cerca de 2 horas para garantir a circulação de ambas as fases e retiravam-se as amostras das fases líquida e vapor. A coleta das amostras foi realizada com auxílio de seringas e foi retirado cerca de 1 mL de cada fase, para posterior análise por cromatografia gasosa.

A determinação dos dados experimentais foi dividida em duas partes. Na primeira parte foram determinados os dados de equilíbrio partindo-se da região de alta concentração do composto mais volátil (acetona) e na segunda parte foram coletados os pontos experimentais iniciando-se na região de alta concentração do composto menos volátil (água ou cumeno).

No caso do sistema ternário trabalhou-se com pequenas concentrações de cumeno para evitar a formação de duas fases líquidas no interior do ebuliômetro.

Os reagentes utilizados foram: acetona da marca Merck com pureza mínima de 99,8%, cumeno com pureza maior que 99,5% e água destilada e deionizada.

4.2 Equilíbrio Líquido-Líquido

Os dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema água + cumeno foram determinados nas temperaturas de 50, 55, 60, 65 e 70 °C, através do método analítico direto.

Na aquisição dos dados foram utilizadas células confeccionadas em vidro pirex com encamisamento para o controle da temperatura. Estas células possuem dois pontos para amostragem das fases, que são vedados por septos de silicone. A medida da temperatura foi realizada através de termoresistores do tipo PT-100 com precisão da ordem de 0,1 °C, que foram inseridos na célula por meio de uma rolha vazada de teflon. Para a leitura da temperatura, utilizou-se um indicador / controlador da marca Encil. O conjunto termoresistor e indicador foi calibrado com auxílio de termômetros de referência, nos quais a precisão era de 0,1 °C. Para o controle da temperatura utilizou-se um banho termostático da marca MLW, modelo MK70. A Figura 4.2 mostra o esquema da montagem experimental.



Figura 4.2: Montagem experimental para determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido.

O procedimento experimental consistiu basicamente em adicionar 25 mL de água e 25 mL de cumeno às células de equilíbrio. Quando o banho termostático atingia a temperatura desejada era iniciada a agitação. O sistema ficou sob agitação durante 8 horas, e após esse período iniciou-se a etapa de decantação que durou 12 horas. Os tempos de Capítulo 4: Descrição Experimental

agitação e de decantação são os mesmos que Mafra (2005) utilizou na determinação do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas acetona + água + cumeno, acetona + água + α -metilestireno e acetona + água + fenol.

Ao final da etapa de decantação foi realizada a amostragem das fases em equilíbrio. A fase aquosa posteriormente foi analisada por cromatografia gasosa para quantificar a quantidade de cumeno solúvel na amostra. E a fase orgânica foi analisada através da titulação potenciométrica de Karl Fischer para determinar o teor de água presente na amostra.

4.3 Cromatografia Gasosa

A quantidade de acetona e cumeno presente nas fases em equilíbrio foi determinada através da cromatografia gasosa. O equipamento utilizado foi o cromatográfo da marca Varian, modelo 3400cx, equipado com um detector de ionização de chama. A coluna utilizada foi a Carbowax 20M empacotada (3 m x 1/8 in), adequada na determinação quantitativa de todos os componentes com a exceção da água.

O componente utilizado como padrão foi o etanol, pois este apresenta picos bem definidos e não sobrepostos sobre os picos dos demais componentes. Além disso, o etanol é um componente barato, de baixa toxicidade e que se mostrou um ótimo solvente para os componentes presentes.

A preparação das amostras com composições conhecidas exigiram alguns cuidados especiais para evitar a perda da amostra por evaporação, principalmente da acetona, devido sua alta volatilidade. Desta forma, as amostras foram preparadas em frasco ("vial"), composto por tampa vazada e septo, garantindo assim a vedação.

As amostras foram preparadas em volume. Entretanto, por não se poder confiar na precisão das medidas de volume, pesava-se em balança analítica após a adição de cada componente.

A técnica de análise consistia em misturar no frasco 250 μ L de etanol com cerca de 200 μ L de amostra. Os volumes foram tomados somente para controle, pois as alíquotas tinham seu peso determinado em balança analítica. Analisando estas amostras no cromatográfo obtinha-se a relação entre as áreas dos picos dos componentes a área do

Capítulo 4: Descrição Experimental

padrão (etanol). Conhecendo-se a massa de etanol presente na amostra calcula-se a quantidade em massa do componente através das curvas de calibração. A quantidade de água foi calculada através da diferença entre a massa de amostra coletada em 200 μ L e a soma da massa da amostra com o padrão para os dados de equilíbrio líquido-vapor. Para o equilíbrio líquido-líquido, onde a quantidade de água presente na fase orgânica é pequena, sua quantificação foi realizada através da titulação potenciométrica de Karl Fischer.

4.4 Método de Karl Fischer

O método de Karl Fischer foi utilizado para determinar a quantidade de água presente na fase orgânica. Devido ao tipo de coluna e detector utilizado no cromatógrafo gasoso a quantificação da água por cromatografia tornou-se inviável, de maneira que o método de Karl Fischer mostrou-se o mais adequado na quantificação da água. As análises foram realizadas no aparelho Mettler Toledo 701KF Titrino.

Uma amostra de aproximadamente 5 mL da fase orgânica foi coletada com auxílio de uma seringa e armazenada em um frasco ("vial") bem vedado. Durante a amostragem notou-se que havia a separação das fases dentro da seringa. Isto se deve ao fato de que a seringa se encontrava a temperatura ambiente, que era inferior à temperatura das fases em equilíbrio. Para contornar este problema, os frascos em que as amostras eram armazenadas e as seringas utilizadas tanto na amostragem quanto nas análises eram mantidas aquecidas durante todo o procedimento de determinação da água, garantindo assim a homogeneidade da amostra.

A análise para a determinação da água consistiu em pesar uma determinada quantidade de massa da amostra original e com auxílio de uma seringa transferi-la rapidamente para o frasco de titulação. As seringas utilizadas nesta etapa também foram mantidas aquecidas durante toda a análise para que não houvesse a separação das fases.

Sob vigorosa agitação, a solução foi titulada com o reagente de Karl Fischer até que o ponto final fosse atingido, sendo que a porcentagem de água presente na amostra era fornecida diretamente pelo aparelho de Karl Fischer.

42

5 Resultados e Discussões

5.1 Equilíbrio líquido-vapor. Sistema Acetona + Água.

Os dados experimentais obtidos neste trabalho apresentaram boa concordância com os dados da literatura em quase toda faixa de concentração. Somente na região de baixa concentração de água, que está delimitado pela circunferência na Figura 5.1, houve uma maior divergência na curva de vapor saturado com relação aos dados da literatura. Esta divergência se deve, muito provavelmente, às limitações da técnica analítica. Tendo a água sido determinada por balanço de massa, era de se esperar que a precisão na pesagem fosse da mesma ordem de grandeza da cromatografia gasosa, o que não ocorreu. Para amostras com baixa quantidade de água, o erro na pesagem era da mesma ordem da massa de água, o que comprometeu em muito a sua determinação. Um outro fator contribuiu para agravar esse problema; como a massa molecular da água é bem menor do que a da acetona, a conversão da base mássica para base molar aumentou ainda mais o erro da medida.

Devido ao problema descrito anteriormente, a composição da fase vapor (y) foi calculada através do teste de Van Ness – Fredenslund utilizando os valores de pressão, temperatura e composição da fase líquida experimentais. A Figura 5.2 mostra que os valores de y calculado concordaram com os dados da literatura.

Os valores dos dados experimentais do equilíbrio líquido-vapor do sistema estudado encontram-se no apêndice A1.



Figura 5.1: Equilíbrio líquido-vapor. Sistema acetona(1) + água (2) a 760 mmHg.





Sistema acetona(1) + água (2) a 760 mmHg com a composição da fase vapor (y) calculada.

Para avaliar a qualidade dos dados experimentais obtidos foi realizado o teste de consistência L-W, que foi desenvolvido para testar a consistência termodinâmica de dados isobáricos. A Figura 5.3 mostra o teste L-W da área do sistema acetona + água.



Figura 5.3: Teste L-W. Sistema acetona (1) + água (2) a 760 mmHg.

Para calcular o valor de L e W (equação (3.89)) ajustou-se um polinômio de 6° grau aos valores de L_k e W_k e realizou-se a integração analiticamente.

De acordo com Wisniak (1993), os dados são termodinamicamente consistentes se o desvio *D* (equação (3.90)) for menor do que 3-5%; os dados obtidos apresentaram *D* igual a 2,43%. Apesar de os dados obtidos neste trabalho apresentarem um desvio na curva do vapor saturado na região de baixa concentração de água, eles são considerados termodinamicamente consistentes através do critério de Wisniak (1993). No apêndice C é apresentada a memória de cálculo do teste L-W.

Os parâmetros de interação binária para os modelos de G^E foram determinados com o auxílio do programa TML-VLE 2.for, desenvolvido por Stragevitch (1997) e se baseia no Princípio da Máxima Verossimilhança.

Os coeficientes de fugacidade da fase vapor foram calculados através da equação Virial truncada no segundo termo. Os segundos coeficientes viriais foram estimados a partir do método de Tsonopoulos.

No caso do modelo NRTL, devido a dificuldade de se ajustar os três parâmetros simultaneamente, fixou-se o valor do parâmetro α_{12} em 0,3 e realizou-se o ajuste para a determinação dos parâmetros A₁₂ e A₂₁.

A Tabela 5.1 contém os valores dos parâmetros de interação binária do sistema acetona + água e os valores do desvio padrão na temperatura (T) e na composição da fase vapor (y). De acordo com a Tabela 5.1, o modelo de Wilson forneceu o menor desvio padrão na temperatura e na composição da fase vapor.

-				Desvio	Desvio
	A_{12} (K)	A_{21} (K)	α_{12}	padrão em T	padrão em y
Wilson	100,39	770,93	-	0,339	0,0097
NRTL	165,12	565,05	0,3	1,52	0,0276
UNIQUAC	600,07	-129,09	-	0,476	0,0097

Tabela 5.1: Parâmetros de interação binária. Sistema acetona (1) + água (2).

Analisando as Figuras 5.4 e 5.5, pode-se observar que houve uma boa concordância entre os dados experimentais e os modelos de G^E .







Figura 5.5: Diagrama y-x. Sistema acetona (1) + água (2) a 760 mmHg. Dados experimentais e calculados.

A Figura 5.5 representa o diagrama y-x do sistema acetona + água; nota-se que, para x_1 maior que 0,90, a mistura apresenta um comportamento conhecido como "tangente pinch". De acordo com Lynn e Hanson (1986), sistemas que apresentam o fenômeno "tangente pinch" possuem volatilidade relativa entre os componentes chaves próximo da

unidade; o que representa um comportamento próximo ao azeótropo. Como conseqüência, a separação através da destilação próxima da região "pinch" exige uma alta taxa de refluxo e um número grande de estágios teóricos.

5.2 Equilíbrio líquido-vapor. Sistema Acetona + Cumeno

A Figura 5.6 representa o diagrama *T-x-y* para o sistema acetona + cumeno a 760 mmHg, e o valores dos dados experimentais estão na apêndice A2.

Não foram determinados dados com concentração mais alta de cumeno e a pressão de vapor do mesmo, devido a problemas operacionais.

O óleo utilizado no banho termostático apresentou elevada taxa de evaporação para temperaturas superiores a 100 °C; além disso, não se sabia se as mangueiras que ligavam o banho termostático à câmara de equilíbrio suportariam altas temperaturas, então por motivos de segurança decidiu-se determinar dados cuja temperatura de equilíbrio não fosse elevada.

A Figura 5.6 mostra que houve uma boa concordância entre os dados obtidos neste trabalho e os dados fornecidos por Ishikawa *et al.* (1971), embora exista um pequeno desvio na curva do líquido saturado, na região de baixa concentração de acetona.

Neste trabalho, assim como no de Ishikawa, não se determinou experimentalmente o ponto de ebulição do cumeno puro a 760 mmHg. O valor da temperatura de ebulição do cumeno foi calculado através da equação de Antoine.

Analisando a Figura 5.6, nota-se que a temperatura de ebulição do cumeno puro determinada pela equação de Antoine, segue muito mais a tendência dos dados obtidos neste trabalho do que a dos dados de Ishikawa. Isso é um indicativo de que os dados desse autor não representam realmente a condição de equilíbrio, podendo ter ocorrido condensação parcial da fase vapor em seu experimento, o que é relativamente comum em sistemas cujos componentes apresentam grande diferença no ponto de ebulição, neste caso, da ordem de 100 K.



Figura 5.6: Equilíbrio líquido-vapor. Sistema acetona (1)+cumeno (2) a 760 mmHg.

O teste L-W está representado na Figura 5.7. O valor de D foi igual a 3,29%, indicando que o conjunto de dados experimentais é termodinamicamente consistente.



Figura 5.7: Teste L-W. Sistema acetona (1) + cumeno (2) a 760 mmHg.

A Tabela 5.2 contém os valores dos parâmetros de interação binária ajustados e do desvio padrão na temperatura (T) e na composição da fase vapor (y) para o sistema acetona+cumeno. Os modelos Wilson, NRTL e UNIQUAC apresentaram o desvio padrão em T e em y da mesma ordem de grandeza.

As Figuras 5.8 e 5.9 mostram que os modelos Wilson, NRTL e UNIQUAC representaram adequadamente os dados experimentais.

	A. (K)	A (12)		Desvio	Desvio	
	$A_{12}(\mathbf{K})$	$A_{21}(\mathbf{K})$	a_{12}	padrão em T	padrão em y	
Wilson	336,93	-140,41	-	1,36	0,0242	
NRTL	101,17	88,77	0,3	1,48	0,0248	
UNIQUAC	-95,64	182,25	-	1,36	0,0244	

Capítulo 5: Resultados e Discussões



Figura 5.8: Diagrama T-x-y. Sistema acetona (1) + cumeno (2) a 760 mmHg. Dados experimentais e calculados.



Figura 5.9: Diagrama y-x. Sistema acetona (1) + cumeno (2) a 760 mmHg. Dados experimentais e calculados.

5.3 Equilíbrio líquido-líquido. Sistema Água + Cumeno.

A Figura 5.10 mostra os dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido do sistema água + cumeno a 760 mmHg, os valores dos dados experimentais encontram-se no apêndice B. Pode-se observar que tanto a solubilidade do cumeno em água quanto da água no cumeno são extremamente pequenas, caracterizando um sistema altamente não-ideal.

Os dados de solubilidade do cumeno em água estão concordando com os dados de Glew e Robertson (1956).



Figura 5.10: Equilíbrio líquido-líquido. Sistema água (1) + cumeno (2).

Para determinar os valores dos parâmetros de interação binária foi utilizado o programa TML-LLE 2.for (Stragevitch, 1997), que utiliza o Princípio da Máxima Verossimilhança no ajuste dos dados.

Os valores dos parâmetros ajustados e dos respectivos desvios padrões na composição das fases líquidas estão na Tabela 5.3. Para o modelo NRTL o valor de α_{12} foi fixado em 0,2. Como pode ser observado através da Figura 5.11, os parâmetros obtidos representaram adequadamente o equilíbrio líquido-líquido do sistema água + cumeno.

	A ₁₂	A ₂₁		Desvio padrão x ₂	Desvio padrão x ₂
	(K)	(K)	α_{12}	(fase aquosa)	(fase orgânica)
NRTL	3000,0	1167,0	0,2	8,48 x 10 ⁻⁶	1,73 x 10 ⁻³
UNIQUAC	359,18	822,85	-	8,57 x 10 ⁻⁶	2,27 x 10 ⁻³

Tabela 5.3: Parâmetros de interação binária. Sistema água (1) + cumeno (2).



Figura 5.11: Equilíbrio líquido-líquido. Sistema água (1) + cumeno (2).

Dados experimentais e calculados.

O sistema água + cumeno apresenta um azeótropo heterogêneo a aproximadamente 368 K. O azeótropo heterogêneo ocorre quando o desvio positivo da Lei de Raoult é muito grande ($\gamma_i >>1$), e a superfície do líquido-vapor se sobrepõe à superfície do equilíbrio líquido-líquido.

Verificou-se se os parâmetros obtidos através dos dados de equilíbrio líquidolíquido do sistema água + cumeno prediziam corretamente a formação do azeótropo.

A Tabela 5.4 contém os valores da temperatura e composição do azeótropo obtidos experimentalmente por Beregovykh *et al.* (1977), e os dados calculados através dos modelos de G^E utilizando os parâmetros de interação binária.

Houve uma boa concordância entre os valores experimentais e os valores calculados, indicando que os parâmetros obtidos representaram adequadamente o azeótropo.

Tabela 5.4: Temperatura e composição do azeótropo heterogêneo água (1) + cumeno (2) a 760 mmHg. Dados experimentais e calculados.

Temperatura (K)	<i>y</i> 1	
368,15	0,8340	_
368,08	0,8317	
368,10	0,8321	
	Temperatura (K) 368,15 368,08 368,10	Temperatura (K) y1 368,15 0,8340 368,08 0,8317 368,10 0,8321

5.4 Equilíbrio líquido-vapor. Sistema Acetona + Água + Cumeno

Os dados experimentais do equilíbrio líquido-vapor do sistema acetona + água + cumeno a 760 mmHg estão representados na Figura 5.12.

O procedimento experimental para a determinação dos dados do equilíbrio líquidovapor do sistema ternário apresentou alguns problemas. Devido a grande imiscibilidade entre a água e o cumeno, durante o experimento havia a formação de duas fases líquidas no interior do frasco de ebulição do ebuliômetro, o que caracterizava o equilíbrio líquidolíquido-vapor. Para contornar este problema foi necessário trabalhar em regiões de composição em que o cumeno estivesse diluído, por isso as linhas de equilíbrio obtidas estão próximas uma das outras (Figura 5.12). Além disso, dados na região diluída são de particular importância nos processos de separação, pois a grande exigência nos equipamentos de separação está nesta região.

Outra dificuldade encontrada foi a separação das fases no ponto de amostragem da fase líquida. A fase líquida era pobre em acetona e rica em água e cumeno, como estes dois últimos componentes apresentam grande imiscibilidade e a temperatura no ponto de amostragem da fase líquida era menor do que na câmara de equilíbrio, havia a formação de duas fases líquidas. Assim, não era possível realizar uma amostragem representativa da fase líquida para determinar a sua composição.

A consistência termodinâmica dos dados experimentais foi verificada através do teste de McDermott e Ellis (1965). A Tabela 5.5 mostra os dados obtidos experimentalmente e o resultado do teste de consistência.



Figura 5.12: Equilíbrio líquido-vapor. Sistema acetona (1) + água (2) + cumeno (3) a 760 mmHg.

Tabela 5.5: Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor do sistema acetona (1) + água (2) + cumeno (3) a 760 mm Hg e o teste de consistência de McDermott-Ellis.

<i>T</i> (K)	x_l	x_2	x_3	y1	<i>Y</i> 2	<i>Y</i> 3	Consistência [*]
333,80	0,4514	0,5406	0,0080	0,7727	0,2212	0,0061	С
334,40	0,4848	0,4978	0,0174	0,8419	0,1456	0,0125	Ι
334,55	0,5011	0,4762	0,0227	0,8671	0,1167	0,0162	Ι
334,90	0,5074	0,4549	0,0377	0,7564	0,2265	0,0171	С
334,95	0,4838	0,4818	0,0344	0,7499	0,2329	0,0172	С
335,00	0,4921	0,4760	0,0319	0,8288	0,1521	0,0191	Ι
335,10	0,7072	0,2207	0,0721	0,7254	0,2567	0,0179	С
335,15	0,5700	0,3684	0,0616	0,7621	0,2193	0,0186	С
335,15	0,5889	0,3448	0,0663	0,7462	0,2357	0,0181	С
335,25	0,5849	0,3449	0,0702	0,7809	0,1993	0,0198	С
336,00	0,5600	0,3923	0,0477	0,7418	0,2400	0,0182	С
345,05	0,6122	0,3244	0,0634	0,7942	0,1865	0,0193	Ι

C=consistente

1=inconsistente

5.5 Influência dos parâmetros na representação do equilíbrio de fases

O objetivo de expressar os dados experimentais através de modelos matemáticos é obter uma representação que possa ser usada com segurança para interpolações e extrapolações, especialmente para sistemas multicomponentes.

O sistema estudado (acetona (1) + água (2) + cumeno (3)) possui um par parcialmente miscível (água + cumeno), sendo importante que se tenha parâmetros que consigam representar simultaneamente o equilíbrio líquido-vapor e o equilíbrio líquidolíquido.

Verificou-se se os parâmetros de interação binária obtidos através dos dados de equilíbrio dos sistemas binários (Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3) reproduzem adequadamente o equilíbrio líquido-vapor e o equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário.

A Figura 5.13 representa o equilíbrio líquido-vapor do sistema acetona + água + cumeno, com os dados experimentais e os valores calculados através dos modelos NRTL e UNIQUAC.

Os valores do desvio padrão na temperatura (T) e na composição da fase vapor (y_i) encontram-se na Tabela 5.6.

Analisando os valores do desvio padrão, pode-se concluir que os parâmetros obtidos dos dados binários representaram adequadamente o equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário, sendo que o modelo NRTL forneceu o menor desvio padrão.



Figura 5.13: Equilíbrio líquido-vapor. Sistema acetona (1) + água (2) + cumeno (3) a 760 mmHg. Dados experimentais e calculados.

Tabela 5.6: Desvio padrão na temperatura e na composição da fase vapor.

	σΤ	σyı	σy ₂	σy ₃
NRTL	0,90	0,0579	0,0529	0,0055
UNIQUAC	2,30	0,0643	0,0635	0,0039

Nas Figuras 5.14 e 5.15 estão representados os dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido do sistema acetona + água + cumeno a 50 °C determinados por Mafra (2005) e a curva binodal calculada através dos modelos de G^E . A curva em vermelho representa a curva binodal calculada a partir dos parâmetros obtidos pela redução de dados dos sistemas binários, e a curva em azul foi determinada através dos parâmetros encontrados por Mafra (2005), que utilizou dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário.



Figura 5.14: Equilíbrio líquido-líquido. Sistema: acetona (1) + água (2) + cumeno (3) a 50 °C.

Dados experimentais e calculados pelo modelo NRTL.



Figura 5.15: Equilíbrio líquido-líquido. Sistema: acetona (1) + água (2) + cumeno (3) a 50°C. Dados experimentais e calculados pelo modelo UNIQUAC.

Para o modelo NRTL (Figura 5.14) houve uma boa concordância entre os resultados obtidos para os parâmetros de dados binários e os resultados dos parâmetros de dados ternários. De acordo com Prausnitz *et al.* (1980), a boa concordância entre os dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido ternário e a predição baseada somente em dados binários deve-se a fatores como: a boa qualidade dos dados de equilíbrio líquido-vapor dos binários miscíveis e a boa representação do modelo empregado. Outro fator que colaborou

para a boa representação do modelo NRTL, é que este modelo possui três parâmetros o que melhora o ajuste do modelo aos dados experimentais.

No caso do modelo UNIQUAC (Figura 5.15) os parâmetros de dados binários superestimam a região heterogênea; este mesmo comportamento foi encontrado por Anderson e Prausnitz (1978) para o sistema acetonitrila + benzeno + n-heptano.

Isto ocorre, pois na regressão de dados binários de equilíbrio, vários conjuntos de parâmetros ótimos podem ser obtidos, como pode ser visto nas elipses de confiança (Figuras 5.16, 5.17, 5.18, 5.19, 5.20 e 5.21). Qualquer ponto dentro da elipse é um conjunto de parâmetros que podem reproduzir os dados igualmente bem dentro do erro experimental. Estas elipses são obtidas a partir dos auto-valores e dos auto-vetores da matriz da variância e da covariância.



Figura 5.16: Elipse de confiança (99% de confiança). Sistema acetona (1) + água (2). Modelo NRTL.



Figura 5.17: Elipse de confiança (99% de confiança). Sistema acetona (1) + água (2). Modelo UNIQUAC.



Figura 5.18: Elipse de confiança (99% de confiança). Sistema acetona (1) + cumeno (2). Modelo NRTL.



Figura 5.19: Elipse de confiança (99% de confiança). Sistema acetona (1) + cumeno (2). Modelo UNIQUAC.



Figura 5.20: Elipse de confiança (99% de confiança). Sistema água (1) + cumeno (2). Modelo NRTL.



Figura 5.21: Elipse de confiança (99% de confiança). Sistema água (1) + cumeno (2). Modelo UNIQUAC.

O equilíbrio líquido-líquido ternário calculado é fortemente sensível à escolha dos parâmetros, e o sucesso do cálculo depende diretamente do cuidado na escolha desses parâmetros binários a partir do ajuste de dados. Conforme descrito por Cha e Praunitz (1985), as incertezas nos parâmetros obtidos de dados binários têm pouco efeito no equilíbrio líquido-vapor ternário calculado, mas tem um grande efeito no equilíbrio líquido-líquido ternário de sistemas do tipo I (um par parcialmente miscível), principalmente na região próxima ao ponto crítico.

Outro fator que pode também ter colaborado para representação inadequada do equilíbrio líquido-líquido ternário a partir dos parâmetros de dados binários do modelo UNIQUAC foi a técnica utilizada na minimização da função objetivo (equações 3.71 e 3.72). O programa utilizado na redução de dados e desenvolvido por Stragevitch (1997) utiliza o método de Newton para a minimização da função objetivo. Este método não garante que o mínimo global foi atingido, podendo muitas vezes fornecer o mínimo local como resultado.

Como pode ser visto, os parâmetros obtidos de diferentes conjuntos de dados fornecem resultados diferentes. Com o objetivo de determinar o melhor conjunto de parâmetros que possa representar adequadamente o equilíbrio líquido-vapor e o equilíbrio líquido-líquido simultaneamente, estudou-se a predição do equilíbrio de fases empregando os parâmetros determinados por Mafra (2005) através da redução de dados de equilíbrio líquido-líquido ternário. A Tabela 5.7 contém os valores dos parâmetros obtidos a partir da redução dos dados de equilíbrio líquido-líquido ternário.

	NRTL		
A ₁₂ = 253,53	$A_{21} = 523,18$	$\alpha_{12} = 0,34110$	
A ₁₃ = 556,87	A ₃₁ = -45,153	$\alpha_{13} = 0,46999$	
$A_{23} = 2818,8$	$A_{32} = 1695,7$	$\alpha_{23} = 0,26551$	
	UNIQUAC		
$A_{12} = -120,69$		A ₂₁ = -199,57	
$A_{13} = 676,40$		A ₃₁ = -691,31	
$A_{23} = 403,53$		$A_{32} = 3000,0$	

Tabela 5.7: Parâmetros de interação binária obtidos do equilíbrio líquido-líquido ternário a 50 °C. Sistema: acetona (1) + água (2) + cumeno (3). Parâmetros em K.

A Tabela 5.8 mostra a comparação entre o ajuste dos dados de equilíbrio de fases com os parâmetros de dados binários e ternário.

Tabela 5.8: Representação do equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido para o sistema acetona (1) + água (2) + cumeno (3).

		Desvio padrão (σ)					
Tipo de dado	Variánal	NR	TL	UNIQUAC			
	variavei	Parâmetros binários	Parâmetros ternários	Parâmetros binários	Parâmetros ternários		
ELV 1-2	Т	1,52	1,53	0,476	25,6		
	У1	0,0276	0,0205	0,010	0,4012		
ELV 1-3	Т	1,48	5,95	1,36	44,4		
	<i>y</i> 1	0,0248	0,0460	0,0244	0,3085		
ELL 2-3	x_3^{I}	8,48 x 10 ⁻⁶	4,80 x 10 ⁻⁵	8,57 x 10 ⁻⁶	9,54 x 10 ⁻⁶		
	x_3^{II}	2,27 x 10 ⁻³	6,71 x 10 ⁻³	1,73 x 10 ⁻³	9,79 x 10 ⁻³		
	Т	0,90	1,97	2,30	27,4		
ELV122	у1	0,0579	0,0925	0,0643	0,0820		
ELV 1-2-3	<i>Y</i> 2	0,0529	0,0831	0,0635	0,0895		
-	<i>y</i> 3	0,0055	0,010	0,0039	0,0170		
	x_I^I	0,0258	0,0264	0,0493	0,0328		
ELL 1-2-3	x_2^{I}	0,0107	0,0057	0,0221	0,0087		
	x_3^{\prime}	0,0240	0,0223	0,0298	0,0273		
	x_1^{H}	0,0210	0,0008	0,0210	0,0011		
	x_2^{H}	0,0210	0,0008	0,0210	0,0011		
	$x_3^{\prime\prime}$	0,0001	2,14 x 10 ⁻⁵	0,0001	4,17 x 10 ⁻⁶		

De acordo com a Tabela 5.8, os parâmetros do modelo UNIQUAC determinados a partir do equilíbrio líquido-líquido ternário não conseguiram predizer o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários e ternário, como pode ser observado pelos altos valores do desvio padrão. Conforme relatado por Fuchs *et al.* (1983), a predição do equilíbrio líquido-vapor geralmente é inadequada se os parâmetros do modelo de G^E são obtidos pelo ajuste de dados de equilíbrio líquido-líquido somente. Isto ocorre, pois o ajuste de dados de equilíbrio líquido-líquido ternário pode fornecer parâmetros não-realistas que geram

resultados errôneos quando empregados em regiões diferentes das de onde os dados foram medidos (Prausnitz *et al.*, 1980).

O modelo NRTL representou satisfatoriamente o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas estudados, porém os parâmetros de dados binários fornecem um desvio padrão menor do que os parâmetros de dados ternários.

Comparando-se os modelos NRTL e UNIQUAC, fica claro que o modelo NRTL é o mais adequado para a representação do equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido de sistemas binários e ternário envolvendo os componentes acetona, água e cumeno.

A representação simultânea do equilíbrio líquido-vapor e do equilíbrio líquidolíquido do sistema acetona (1) + água (2) + cumeno (3) através do modelo NRTL encontrase na Figura 5.22. Analisando esta figura, nota-se que os dados de equilíbrio líquido-vapor obtidos estão muito próximos da região de heterogeneidade.



Figura 5.22: Equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido. Sistema: acetona (1) + água (2) + cumeno (3). Modelo NRTL.

6 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

6.1 Conclusões

Dados de equilíbrio de fases de sistemas envolvendo cumeno são escassos na literatura, e o trabalho desenvolvido contribuiu fornecendo novos dados de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido de sistemas envolvendo acetona, água e cumeno e fornecendo novos parâmetros dos modelos termodinâmicos.

Os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas acetona + água e acetona + cumeno apresentaram boa concordância com os dados da literatura.

Os modelos Wilson, NRTL e UNIQUAC mostraram-se adequados na representação do equilíbrio líquido-vapor desses sistemas, sendo que o modelo de Wilson forneceu o menor desvio padrão na temperatura (*T*) e na composição da fase vapor (*y*).

Os dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema água + cumeno revelaram que estes componentes possuem baixa solubilidade mútua, e este comportamento foi predito pelos modelos NRTL e UNIQUAC.

Os parâmetros obtidos da redução de dados de equilíbrio de fases binários predisseram satisfatoriamente o equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário.

Os parâmetros de dados binários do modelo NRTL representaram adequadamente o equilíbrio líquido-líquido ternário.

A predição do equilíbrio líquido-líquido através dos parâmetros de dados binários do modelo UNIQUAC não foi apropriada, pois a região de heterogeneidade foi superestimada. Isto se deve ao fato de que, na redução de dados binários, não é possível determinar um único conjunto de parâmetros; logo, parâmetros que reproduzem bem o equilíbrio líquido-vapor podem não ser adequados para o equilíbrio líquido-líquido.

Os parâmetros determinados a partir de dados de equilíbrio líquido-líquido ternário reproduzem melhor a curva binodal do que os parâmetros de dados binários, porém eles não conseguem representar o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários satisfatoriamente.

62
O modelo NRTL utilizando parâmetros de dados binários foi o mais apropriado para a representação dos equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido de sistemas binários e ternário contendo acetona, água e cumeno.

6.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Como tema que poderia ser desenvolvido em trabalhos futuros, sugere-se a simulação da coluna de destilação trifásica utilizada na purificação da acetona, utilizando os parâmetros que foram obtidos neste trabalho.

Comparar os resultados fornecidos pela simulação com dados de colunas reais e verificar se os parâmetros utilizados melhoram a simulação.

Empregar no algoritmo de redução de dados o método baseado na análise intervalar como os métodos de Newton de intervalo / bissecção generalizada para garantir a convergência para um ótimo global. Outros métodos que poderiam ser estudados são os métodos estocásticos, como os algoritmos genéticos e o "simulated annealing", que são menos susceptíveis à convergência para um mínimo local.

Estudar o equilíbrio de fases de outros sistemas importantes para a indústria do fenol, como o sistema envolvendo os componentes acetona, água e fenol.

Referências Bibliográficas

ABRAMS, D. S. e PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AICHE Journal*, vol. 21, nº 1, p. 116-128, 1975.

ANDERSON, T. F. e PRAUSNITZ, J. M. Application of the UNIQUAC equation to calculation of multicomponent phase equilibria. 1. Vapor-liquid equilibria. *Industrial and Engineering Chemistry. Process Design and Development*, vol. 17, n°4, p.552-561, 1978.

ANDERSON, T. F. e PRAUSNITZ, J. M. Application of the UNIQUAC equation to calculation of multicomponent phase equilibria. 2. Liquid-liquid equilibria. *Industrial and Engineering Chemistry. Process Design and Development*, vol. 17, nº4, p. 561-567, 1978.

ANDREWS, L. J. e KEEFER, R. M.; Cation complexes of compounds containing carboncarbon double bonds. VII. Further studies on the argentation of substituted benzenes. *Journal of American Chemical Society*, vol. 72, p.5034-5037, 1950.

BENDER, E. e BLOCK, U. Thermodynamische berechnung der flussig-flussig extraktion. *Verfahrenstechnik*, vol. 9, p. 106, 1975.

BEREGOVYKH, V. V.; ERMAK, N. V. e SERAFIMOV, L. A. The physicochemical properties of the binary heteroazeotropic systems formed by isopropylbenzene dehydrogenation products. *Russian Journal of Physical Chemistry*, vol. 51, n° 2, p. 272, 1977.

BRUNJES, A. S. e BOGART, M. J. P. Vapor-liquid equilibria for commercially important systems of organic solvents. *Industrial and Engineering Chemistry*, vol.35, p. 255-260, 1943.

CHA, T. H. e PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamic method for simultaneous representation of ternary vapor-liquid and liquid-liquid equilibria. *Industrial and Engineering Chemistry*. *Process Design and Development*, vol. 24, nº 3, p. 551-555, 1985.

UNICAMP Biblioteca Central César Lattes Desenvolvimento de Coleção COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L. e BONATO, P. S. Introdução a Métodos Cromatográficos, Campinas, Editora da UNICAMP, 1990.

EDULJEE, H. E; KUMARKRISHNARAO, V. N. e RAO, M. N. Industrial and Engineering Chemistry-Chemical and Engineering Data Series, vol. 3, n° 1, p. 44–50, 1958.

ÉNGLIN, B. A.; PLATÉ, A. F.; TUGOLUKOV, V. M. e PRYANISHNIKOVA, M. A. Solubility of water in individual hydrocarbons. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, vol. 1, nº 9, p.722-726, 1956.

FREDENSLUND, A. GMELHING, J. e RAMUSSEN, P. Vapor-liquid equilibria using UNIFAC, a group contribution method. Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company, 1977.

FUCHS, R.; GIPSER, M. e GAUBE, J. Calculation of ternary vapor-liquid-liquid equilibria for design of three-phase distillation. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 14, p. 325-334, 1983.

FULMER, J. W. e GRAF, K. C. Distill acetone in tower packing. *Hydrocarbon Processing*, n° 10, p.87-91, 1991.

GLEW, D. N. e ROBERTSON, R. E. The spectrophotometric determination of the solubility of cumene in water by kinetic method. *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 60, p.332-337, 1956.

GORAL, M.; GOCLOWSKA, B. W. e MACZYNSKI, A. Recommended liquid-liquid equilibrium data. Part 3. Alkylbenzene-water systems. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 33, nº 4, p.1159-1188, 2004.

HÁLA, E.; PICK, J. e FRIED, V. Vapor-liquid equilibrium. Oxford, Pergamon, 1967.

HÁLA, E. Experimental determination of vapor liquid equilibrium. Normal and low pressure region. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, vol. 54, p. 839-861, 1989.

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

HIRANUMA, M. A new expression similar to three parameter Wilson equation. *Industrial* and Engineering Chemistry. Fundamentals, vol. 13, n°3, p. 219-222, 1974.

HIRANUMA, M. The contribution of non-neighbor pairs to free energy of mixing. *Journal* of Chemical Engineering of Japan, vol. 8, n°1, p. 69-77, 1975.

ISHIKAWA, T.; WATARI, R.; KOSAKA, K. e HIRATA, M. Vapor-liquid equilibria of binary systems containing acetone at 760 mmHg. *Mem. Fac. Technol.*, Tokyo Metropol. Univ., vol. 21, p. 1883-1896, 1971.

JORDAN, W.; VAN BARNEVELD, H.; GERLICH, O.; KLEINE-BOYMANN, M. e ULLRICH, J. Phenol. *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. A19, p.299-312, 2nd edition, Wiley Interscience, New York, 1966.

KRÄHENBÜHL, M. A. Tratamento termodinâmico do equilíbrio líquido-vapor. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 1987. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química).

LYNN, S. e HANSON, D. N. Multieffect extractive distillation for separating aqueous azeotrope. *Industrial and Engineering Chemistry. Process Design and Development*, vol. 25, nº 4, p. 936-941, 1986.

MAFRA, M. R. Estudo experimental e modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases (líquido-líquido e líquido-vapor) de sistemas de interesse da indústria do fenol. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 2005. (Tese de Doutorado em Engenharia Química).

McCAULIFFE,C. Solubility in water of paraffin, cycloparaffin, olefin, acetylene, cycloolefin, and aromatic hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 70, n°4, p.1267-1275, 1966.

McDERMOTT, C. e ELLIS, S. R. M. A multicomponent consistency test. *Chemical Engineering Science*, vol. 20, p. 293-296, 1965.

McNAIR, H. M. e BONELLI, E. J. Basic Gas Chromatography. Varian Aerograph, 1969.

MIRANDA, C. O. B. e SOUZA, E. Manual de Trabalhos Práticos de Físico-Química. Editora UFMG, 2006.

NAGATA, I.; NAGASHIMA, M. e OGURA, M. A comment on an extended form of the Wilson equation to correlation of partially miscible systems. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 8, n° 5, p. 406-408, 1975.

NÓVAK, J. P.; MATOUS, J. e PICK, J. Liquid-liquid equilibria – Studies in modern thermodynamics. Elsevier Science Publishing Company Incorporation, vol. 7, 1987.

OTHMER, D. F.; CHUDGAR, M. M. e SHERMAN, L. L. Binary and ternary systems of acetone, methyl ethyl ketone, and water. *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 44, n° 8, p.1872-1881, 1952.

PENG, D. Y. e ROBINSON, D. B. A new two constant equation of state. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, vol. 15, nº1, p. 59-64, 1976.

PITZER, K. S. e CURL, R. F. The volumetric and thermodynamic properties of fluids. III. Empirical Equation for the second virial coefficient. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 79, nº 10, p. 2369-2370, 1957.

PRAUSNITZ, J. M.; REID, R. C. e SHERWOOD, T. K. Properties of gases and liquids. New York, McGraw-Hill, 1977. PRAUSNITZ, J. M.; ANDERSON, T. F.; GRENS, E. A.; ECKERT, C. A. e O'CONNEL, J. P. Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria. Prentice-Hall, 1980.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTALER, N. L. e AZEVEDO, E. G. Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria. Upper Sadler River- Prentice Hall, 1999.

REDLICH, O. e KISTER, A. T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 40, n° 2, p. 345-348, 1948.

REDLICH, O. e KWONG, J. N. S. On the thermodynamics solutions V. An equation of state – fugacities of gaseous solutions. *Chemical Reviews*, vol. 44, n ° 1, p. 233-244, 1949.

RENON, H. e PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in the thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AICHE Journal*, vol. 14, p. 135-144, 1968.

ROLEMBERG, M. P. Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas de solventes e pesticidas. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 1998. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.).

SANDLER, S. I.; *Chemical and Engineering Thermodynamics*. Third edition. John Willey and Sons, 1999.

SANDLER, S. I. Models for thermodynamic and phase equilibria calculations. Marcel Dekker, 1994.

SANEMASA, I.; ARAKI, M.; DEGUCHI, T. e NAGAI, H. Solubility measurement of benzene and alkylbenzenes in water by making use of solute vapor. *Bulletin of Chemical Society of Japan*, vol. 55, nº 4, p.1054-1062, 1982.

SCHULTE, H. W.; GRENZHEUSER, P. e GMEHLING, J. Application of a modified Wilson equation to liquid mixtures showing phase splitting. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 4, n° 3, p. 185-196, 1980.

SMITH, J. M. e VAN NESS, H. C. Introduction to chemical engineering thermodynamics. McGraw-Hill, 1980.

SOAVE, G.; Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, vol. 27, p. 1193-1203, 1972.

STEARNS, R. S.; OPPENHEIMER, H.; SIMON, E. e HARKINS, D. Solubilization by solutions of long-chain colloidal electrolytes. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 15, n° 7, p.496-507, 1947.

STRAGEVITCH, L. Equilíbrio líquido-líquido de misturas de não eletrólitos. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 1997. (Tese de Doutorado em Engenharia Química).

SUTTON, C. e CALDER, J. A. Solubility of alkylbenzenes in distilled water and seawater at 25 °C. *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 20, n°3, p. 320-322, 1975.

TSONOPOULOS, C. An empirical correlation of second virial coefficients. *AICHE* Journal, vol. 20, nº 2, p. 263-272, 1974.

TSUBOKA, T. e KATAYAMA, T. Modified Wilson equation for vapor-liquid and liquidliquid equilibria. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 8, n° 3, p. 181-187, 1975.

ULAS, S.; DIWEKAR, U. M. e STADTHERR, M. A. Uncertainties in parameter estimation and optimal control in batch distillation. *Computers & Chemical Engineering*, vol. 29, p. 1805-1814, 2005.

VALDERRAMA, J. O. The state of the cubic equations of state. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 42, n° 8, p. 1603-1618, 2003.

VASQUEZ, V. R. e WHITING, W. B. Uncertainty of predicted process performance due to variation in thermodynamics model parameter estimation from different experimental data sets. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 142, p. 115 – 130, 1998.

WALAS, S. M. Phase equilibria in chemical engineering. Butterworth Publishers, 1985.

WEI, Y. S. e SADUS, R. Equations of state for the calculation of fluid phase equilibria. *AICHE Journal*, vol. 46, nº 1, p. 169-196, 2000.

WILSON^a, G. M. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 86, n^o 2, p. 127-130, 1964.

WILSON^b, G. M. Vapor-liquid equilibria correlated by means of modified Redlich-Kwong equation of state. *Advanced Cryogenics Engineering*, vol. 9, p. 168-176, 1964.

WISNIAK, J. e TAMIR, A. Vapor-liquid equilibria in the ternary systems water-formic acid-acetic acid and water-acetic acid-propionic acid. *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 22, p.253-260, 1977.

WISNIAK, J. A new test for the thermodynamic consistency of vapor-liquid equilibrium. Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 32, nº 7, p. 1531-1533, 1993.

Apêndice

Apêndice A: Dados de equilíbrio líquido-vapor

Tabela A.1: Dados de equilíbrio líquido-vapor. Sistema acetona + água a 760 mmHg	5°
--	----

Temperatura (K)	X acetona	y sectora
365,30	0,0109	0,2403
359,50	0,0215	0,3931
353,05	0,0387	0,5127
341,25	0,1203	0,6855
337,95	0,1853	0,7174
337,00	0,2243	0,7327
334,25	0,3453	0,7536
333,25	0,4514	0,7795

 $\sigma P = 0,50 \text{ mmHg}$

 $\sigma T = 0,025 \ ^{\circ}\text{C}$

 $\sigma x = 0,0003$

 $\sigma y = 0,0020$

Temperatura (K)	l X arctona	y acctona	πv
389,45	0,1022	0,6726	~~
384,55	0,1215	0,6991	
380,85	0,1485	0,7300	
372,45	0,1908	0,7981	
371,05	0,1952	0,8060	
365,25	0,2418	0,8442	
360,85	0,2826	0,8696	
358,30	0,3131	0,8822	
355,30	0,3464	0.8986	
352,50	0,3849	0,9134	
349,35	0,4427	0,9255	
346,00	0,5102	0,9419	
344,05	0,5518	0,9484	
341,85	0,6072	0,9556	
339,65	0,6422	0,9645	
334,20	0,7893	0,9824	
332,35	0,8546	0,9881	
332,00	0,8704	0,9901	
331,65	0,8852	0,9914	
330,75	0,9008	0,9896	
330,75	0,9188	0,9942	
330,00	0,9533	0,9963	
329,60	0,9687	0,9977	

Tabela A.2: Dados de equilíbrio líquido-vapor. Sistema acetona + cumeno a 760 mmHg.

 $\sigma P = 0.50 \text{ mmHg}$ $\sigma T = 0.025 \text{ °C}$ $\sigma x = 0.0012$ $\sigma y = 0.0008$

Apêndice

Apêndice B: Dados de equilíbrio líquido-líquido

Temperatura (K)	x _{cumeno} - Fase aquosa	x _{comeno} Fase orgânica
323,15	6,65 x 10 ⁻⁶	0,9937
328,15	9,30 x 10 ⁻⁶	0,9918
333,15	$1,22 \times 10^{-5}$	0,9936
338,15	1,91 x 10 ⁻⁵	0,9906
343,15	$2,65 \times 10^{-5}$	0,9880

Tabela B.1: Dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema água + cumeno a 760 mmHg.

 $\sigma T = 0.05 \ ^{\circ}C$

 $\sigma x = 7,624 \times 10^{-7}$

 $\sigma y = 5,684 \times 10^{-4}$

Apêndice

Apêndice C: Teste L-W (Wisniak, 1993) – Memória de Cálculo

O teste L-W permite avaliar a consistência termodinâmica de um determinado ponto experimental ou de um conjunto de dados.

O procedimento para determinar a consistência de um determinado ponto experimental está descrito abaixo.

Sistema: acetona (1) + cumeno (2) a 760 mmHg.

Ponto experimental: T = 389,45 K, $x_1 = 0,1022$, $x_2 = 0,8978$, $y_1 = 0,6726$ e $y_2 = 0,3274$.

Propriedades:

H_J^{sat} (J/mol) = 29688,6	H_2^{sat} (J/mol) = 38100,00
T_{J}^{sat} (K) = 329,05	$T_2^{set}(\mathbf{K}) = 425,85$
ΔS_{1}^{sat} (J/mol) = 90,22519	ΔS_2^{stat} (J/mol) = 89,46812

Coeficientes de fugacidade:

 $\phi_1 = 0.9776$ $\phi_2 = 0.9427$ $\phi_2^{sat} = 0.8798$ $\phi_2^{sat} = 0.9776$

Coeficientes de atividade:

 $\gamma_1 = 1,3603$ $\gamma_2 = 0,9949$

Cálculo de L_k

 $\Delta S = \sum_{i} x_{i} \cdot \Delta S_{i}^{sol} = x_{1} \cdot \Delta S_{1}^{sol} + x_{2} \cdot \Delta S_{2}^{sol} = 0,1022 \cdot 90,22519 + 0,8978 \cdot 89,46812 = 89,5455$ $L_{k} = \sum_{i} \frac{T_{i}^{sol} \cdot x_{i} \cdot \Delta S_{i}^{sol}}{\Delta S} - T = \frac{T_{1}^{sol} \cdot x_{1} \cdot \Delta S_{1}^{sol}}{\Delta S} + \frac{T_{2}^{sol} \cdot x_{2} \cdot \Delta S_{2}^{sol}}{\Delta S} - T = \frac{329,05 \cdot 0,1022 \cdot 90,22519}{89,5455} + \frac{425,85 \cdot 0,8978 \cdot 89,46812}{89,5455} - 389,45 = 26,4319$

74

Para o sistema acetona (1) + cumeno (2):

 $L = \int_{0,1022}^{0.9667} 367,03 \cdot x_1^6 - 983,50 \cdot x_1^5 + 687,68 \cdot x_1^4 + 302,03 \cdot x_1^3 - 632,16 \cdot x_1^2 + 251,95 \cdot x_1 + 7,1387dx_1$ L = 22,0828 $W = \int_{0,9687}^{0.9687} 431,38 \cdot x_1^6 - 1190,70 \cdot x_1^5 + 935,24 \cdot x_1^4 + 176,57 \cdot x_1^3 - 622,57 \cdot x_1^2 + 263,75 \cdot x_1 + 6,7759d$ W = 23,5869 $D = \frac{|L - W|}{L + W} \cdot 100 = \frac{|22,0828 - 23,5869|}{22,0828 + 23,5869|} \cdot 100 = 3,29\%$

D é menor que 5%, logo o conjunto de dados é consistente.

Anexos

Anexo A: Propriedades das substâncias puras

	Acetona	Água	Cumeno
Pressão crítica (bar)	47,0	220,5	32,1
Temperatura crítica (K)	508,1	647,3	631,1
Volume crítico (m ³ /kmol)	0,209	0,057	0,428
Fator acêntrico	0,3040	0,3440	0,3377
Constante Antoine A^1	7,6313	8,07131	6,9316
Constante Antoine B^1	1566,69	1730,63	1457,32
Constante Antoine C^{1}	273,419	233,426	207,37
Parâmetro a^2	-0,033	-0,0109	0
Parâmetro b^2	0	0	0

Tabela C.1: Propriedades das substâncias puras.

1- Equação de Antoine: $\ln P \left(\text{mmHg} \right) = A - \frac{B}{T(^{\circ}C) + C}$

2- Parâmetros a e b para determinação dos coeficientes viriais pelo método de Tsonopoulos.

Anexo B: Parâmetros UNIQUAC

10000000000000000000000000000000000000			
Componente	R	Q	Q'
Acetona	2,5735	2,3360	2,3360
Água	0,9200	1,4000	1,4000
Cumeno	5,0434	3,8160	3,8160

Tabela D.1: Parâmetros UNIQUAC.

Anexos

Anexo C: Cálculo do desvio padrão

De acordo com Miranda e Souza (2006), se a propriedade de uma amostra foi medida *N* vezes, o valor mais provável da grandeza é dado por:

$$\tilde{x} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^{N} x_i$$
(AE.1)

Uma vez conhecido o valor mais provável de uma grandeza, pode-se conhecer a dispersão dos valores medidos em torno do valor médio, ou seja, a variância σ^2 de uma medida, através da fórmula:

$$\sigma^{2} = \frac{\sum_{i=1}^{N} \left(x_{i} - \bar{x} \right)^{2}}{N - 1}$$
(AE.2)

É comum, em tratamento de dados, haver a necessidade de se conhecer a precisão do método de medida empregado e o erro acrescido a cada medida. Essas informações são obtidas através do desvio padrão amostral, que é por definição a raiz quadrada da variância.

$$\sigma = \sqrt{\sigma^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} \left(x_i - \bar{x}\right)^2}{N - 1}}$$
(AE.3)