

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

*Este exemplar corresponde à
redação final da tese defendida
por Valeriano Juan Cano e aprovada
pela Comissão Julgadora em 29/04/85*

J. Francesconi

DESENVOLVIMENTO DE UM EBULIÔMETRO COM
RECIRCULAÇÃO DAS FASES LÍQUIDA E VAPOR
CONDENSADA

Autor: Valeriano Juan Cano

Orientador : Artur Zaghini Francesconi

022/85

Tese submetida à Comissão de Pós-Gradua
ção da Faculdade de Engenharia de Campi
nas - UNICAMP como parte dos requisitos
necessários para obtenção do Grau de
MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

Campinas, SP - Brasil

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Aos meus pais, Valeriano e Maria
Célia, pelo estímulo e dedicação

A G R A D E C I M E N T O S

Meus agradecimentos são dirigidos a todos que contribuíram com a realização deste trabalho e de modo especial:

Ao Professor Doutor Artur Zaghini Francesconi, orientador deste trabalho, pela prestimosa dedicação e contínua orientação.

À Margarida Seixas Maia, pelo dedicado e esmerado serviço datilográfico.

Ao José Roberto Rosa, pela elaboração dos desenhos e gráficos que compõem este trabalho.

À FINEP, através do Convênio Alcoolquímica, pelo suporte financeiro e ao Departamento de Engenharia Química da UNICAMP, pelo apoio concedido no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do Departamento, pela convivência e amizade.

Um agradecimento final é dirigido à Meuris Gurgel, pelo inestimável estímulo e colaboração.

R E S U M O

Este trabalho consta do projeto, construção e teste de um ebuliômetro de recirculação da fase líquida e da fase vapor condensada para a determinação de equilíbrio líquido-vapor de sistemas totalmente miscíveis na fase líquida e não reagentes entre si. A faixa de utilização deste equipamento está entre 100 e 1000 mm Hg para a pressão e entre 30 e 200°C para a temperatura.

A aparelhagem foi testada com êxito com o sistema tolueno-ciclohexano à pressão de 760,00 mm Hg, obtendo-se dados de fração molar que diferem dos dados de Delzenne (9.A) em até 8% na região de médias e baixas pressões molares.

Foram determinados, também, dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-etilenoglicol a 499,65 mm Hg, e a 756,79 mm Hg, a partir dos quais foram calculados os coeficientes de atividade do etanol e do etilenoglicol em função da temperatura e composição.

A B S T R A C T

This work is concerned with the design, construction and test of a liquid phase and condensed vapor phase recirculation ebulliometer for determining vapor-liquid equilibrium of miscible and non reactant mixtures in the range of pressures between 100 and 1000 mmHg and in the range of temperatures between 30⁰C and 200⁰C.

The apparatus was successfully tested with a toluene-ciclohexane mixture at 760.00 mmHg, obtaining molar fractions with a maximum uncertainty of 8% relative to the Delzenne (9.A) values in the range of low and middle molar fractions.

It has been also determined vapor liquid equilibrium data for ethanol-ethyleneglicol mixtures at 499.65 mmHg and 756.79 mmHg. From these data the dependence of the ethanol and ethylenoglicol activity coefficients with temperature and composition were calculated.

N O M E N C L A T U R A

N O M E N C L A T U R A

- a - Parâmetro da equação de Redlich-Kwong para sistemas multicomponentes
- a_{ij} - Parâmetro cruzado da equação de Redlich-Kwong
- A - Parâmetro das equações de Margules e de Van Laar independente da temperatura
- b - Parâmetro da equação de Redlich-Kwong para sistemas multicomponentes
- b_i - Parâmetro da equação de Redlich-Kwong para componente i.
- B - Parâmetro da equação de Margules e de Van Laar independente da temperatura
- B - Segundo coeficiente da equação virial, dependente da temperatura
- B_{ij} - Segundo coeficiente virial cruzado
- D - Percentagem de desvio para teste de consistência termodinâmica
- f - Fugacidade
- f_i^L, f_i^V - Fugacidade do componente i nas fases líquida e vapor, respectivamente
- f_i - Fugacidade do componente i na solução
- f_i^{sat} - Fugacidade do componente i no estado de saturação
- f_i^0 - Fugacidade do componente i no estado padrão

- $f_i^0, f_i^{(1)}$ - Parâmetros de Pitzer e Curl dependentes da temperatura reduzida
- $g_{\text{Padrão}}, g_{\text{Local}}$ - Aceleração da gravidade padrão e local respectivamente
- G^E - Energia livre de Gibbs em excesso
- \overline{G}^E - Energia livre de Gibbs parcial molar em excesso
- G_{ij} - Parâmetro da equação de Wilson, dependente da temperatura
- h - Variável auxiliar utilizada na equação de Redlich-Kwong
- h, h_{lida}, h_c - Componentes da coluna manométrica de mercúrio durante as diferentes etapas de correção
- H^E - Entalpia em excesso
- I - Valor da integral utilizado no teste de consistência termodinâmica
- J - Variável dependente das temperaturas de ebulição dos componentes puros utilizado no teste da consistência termodinâmica
- l - Comprimento da coluna termométrica de mercúrio submetido à temperatura ambiente
- M, M^E, M^{Ideal} - Grandezas termodinâmicas de um sistema, em excesso e de solução ideal, respectivamente
- n - Nº de componentes de um sistema
- n_i - Nº de moles do componente i

n_T	- Nº total de moles no sistema
P	- Pressão do sistema
P_{ci}	- Pressão crítica do componente i
P_{cij}	- Pressão crítica cruzada
P_i^{sat}	- Pressão de saturação do componente i
R	- Constante dos gases ideais
r_A, r_B	- Diâmetros das hastes do manômetro
S^E	- Entropia em excesso
T	- Temperatura de equilíbrio
T_{aux}	- Temperatura indicada no termômetro auxiliar
T_{obs}	- Temperatura observada no termômetro principal do ebuliômetro
T_{ci}	- Temperatura crítica do componente i
T_{cij}	- Temperatura crítica cruzada
T_{man}	- Temperatura da coluna monométrica
T_{Ri}	- Temperatura reduzida do componente i
T_{Rij}	- Temperatura reduzida cruzada
V_{ci}	- Volume crítico do componente i
V_{cij}	- Volume crítico cruzado
V^E	- Volume em excesso
X_i	- Fração molar do componente i na fase líquida
y_i	- Fração molar do componente i na fase vapor

- Z - Fator de compressibilidade da solução gasosa
- Z_{ci} - Fator de compressibilidade crítico do componente i
- Z_{eij} - Fator de compressibilidade crítico cruzado
- Z^{sat} - Fator de compressibilidade na saturação

LETRAS GREGAS

- α - Coeficiente de dilatação linear do metal de construção da escala graduada
- β - Coeficiente de expansão volumétrica do mercúrio
- δ_{12} - Variável auxiliar da equação virial
- ϕ_i^v - Coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor
- ϕ_i^{sat} - Coeficiente de fugacidade do componente i na saturação
- $\sigma_{A-M}, \sigma_{B-M}$ - Tensões superficiais entre líquido manométrico e as paredes do manômetro
- γ_i - Coeficiente de atividade do componente i na fase líquida
- θ_M - Ângulo de contato entre o menisco e a parede do manômetro
- μ_i - Potencial químico do componente i
- ω_i - Fator acêntrico de Pitzer do componente i
- ω_{ij} - Fator acêntrico de Pitzer cruzado

ÍNDICE GERAL

	Página
Resumo	iii
Abstract	iv
Nomenclatura	v
Introdução	1
Capítulo I - Revisão da Literatura	4
I.1 - Método de Destilação	5
I.2 - Método Estático	6
I.3 - Método de Ponto de Bolha e do Ponto de Orvalho	6
I.4 - Método de Fluxo	10
I.5 - Método de Recirculação	11
I.5.a - Recirculação de Vapor	11
I.5.b - Método de recirculação de Vapor Condensado	13
I.5.c - Método de Recirculação de fase Líquida e da fase Vapor condensada	14
Capítulo II - Fundamentos Teóricos	19
II.1 - Introdução	20
II.2 - Equilíbrio de Fases	20
II.3 - Princípio do Método Experimental	28
II.4 - Teste de Consistência Termodinâmica	29
II.5 - Grandezas Excesso	32

	Página
Capítulo III - Projeto e Construção do Equipamento	38
III.1 - Material de Construção	40
III.2 - Ebuliômetro	40
III.2.a - Câmara de Separação	40
III.2.b - Tubo Cottrell	42
III.2.c - Seção de Amostragem	42
III.2.d - Balão de Aquecimento	46
III.2.e - Condensador Auxiliar	47
III.3 - Equipamentos Periféricos e Instrumentação	47
III.3.a - Válvulas	47
III.3.b - Manômetros	48
III.3.c - Termômetros	48
Capítulo IV - Descrição e Operação da Aparentagem	50
IV.1 - Ebuliômetro	51
IV.1.a - Balão de Aquecimento	54
IV.1.b - Tubo Cottrell	55
IV.1.c - Câmara de Separação ou de Equilíbrio	56
IV.1.d - Camisa de Vácuo	57
IV.1.e - Camisa de Circulação de fluido quente	57
IV.1.f - Poço Sensor de Temperatura	57
IV.1.g - Condensador de fase Leve	58
IV.1.h - Condensador Transmissor	58

	Página
IV.1.i - Condensador Auxiliar	59
IV.1.j - Válvulas de Amostragem das Fases leve e pesada	59
IV.1.l - Câmara de agitação	60
IV.1.m - Amortecedor de Oscilação	60
IV.2 - Equipamentos Periféricos	61
IV.2.p - Bomba de Vácuo	61
IV.2.q - Tanque Pulmão	63
IV.2.r - Banho Termostático com Recirculação: Resfriamento	63
IV.2.s - Banho Termostático com Recirculação: Aquecimento	63
IV.2.t - "Cold Traps" com Nitrogênio Líquido	64
IV.2.u - Linha de Pressão	64
IV.3 - Instrumentação e Equipamento Auxiliar	64
IV.3.v - Manômetro	65
IV.3.x - Termômetro de Mercúrio	65
IV.3.z - Catetômetro	66
IV.4 - Equipamentos de Análise	66
IV.5 - Operação do Equipamento	67
IV.5.1 - Operação Isobárica	67
IV.5.2 - Operação Isotérmica	71
IV.5.3 - Procedimento para Desligar a Aparelhagem	71

	Página
Capítulo V - Testes do Equipamento	75
V.1 - Correções nas Leituras de Temperatura e Pressão	76
V.1.a - Correção da Temperatura	77
V.1.b - Correção na Leitura da Pressão	79
V.2 - Análise de Incertezas e sua Propagação	84
V.2.a - Propagação das Incertezas no Levantamento de Curvas de Pressão de Vapor	85
V.2.b - Propagação das Incertezas no Levantamento de Curvas de Equilíbrio Líquido-vapor	87
V.3 - Pressão de Vapor do Etanol	89
V.4 - Sistema Tolueno-Ciclohexano	94
V.4.a - Curva de Calibração	95
V.4.b - Dados Experimentais de Equilíbrio	96
V.4.c - Consistência Termodinâmica dos Dados de Equilíbrio	98
Capítulo VI - Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Etanol-Etilenoglicol	104
VI.1 - Cálculo dos Coeficientes da Atividade a Partir dos Dados Experimentais de Equilíbrio Líquido-Vapor	108
VI.2 - Consistência Termodinâmica dos Resultados Experimentais	116

Capítulo VII - Análise e Discussão dos Resultados	117
VII.1 - Pressão de Vapor do Etanol	118
VII.2 - Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Tolueno-Ciclohexano	119
VII.2.a - Temperatura de Equilíbrio	122
VII.2.b - Composições de Equilíbrio	122
VII.3 - Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Etanol-Etilenoglicol	123
VII.4 - Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Etanol-Ácido Acético	124
VII.5 - Conclusões e Sugestões	126
Referências Bibliográficas	128
ANEXOS	134

INTRODUÇÃO:

Entre as operações mais importantes nos processos industriais podem ser citadas a destilação e a extração. Nestas operações, onde a troca de calor e matéria são essenciais, torna-se imprescindível o conhecimento do comportamento de fases. Devido também aos altos custos envolvidos desde a fase de projeto destes equipamentos até sua fase operacional, que demanda uma grande quantidade de energia, é mister que seu projeto baseie-se principalmente em dados confiáveis de equilíbrio líquido-vapor. Ocorre porém que várias vezes paira dúvida sobre muitos dados publicados na literatura no que tange à sua exatidão e à consistência termodinâmica, bem como em outras diversas vezes os dados existentes estão em faixas de temperatura e pressão diferentes das desejadas ou até mesmo ocorre a total ausência de dados referentes aos sistemas de interesse.

Deste modo, torna-se importante a medição direta das grandezas termodinâmicas de equilíbrio líquido-vapor como melhor fonte de informações do equilíbrio de fase do sistema.

Além da importância dos dados de equilíbrio para o projeto de equipamentos onde há troca de calor e massa, deve-se destacar o seu valor no desenvolvimento de teorias de soluções ou métodos de predição, uma vez que estes só podem ser aprimorados na medida em que haja dados experimentais que permitam comparação entre os resultados da teoria e os experimentais. Neste mesmo sentido se enquadra a predição de grandezas termodinâmicas de sistemas multicomponentes, que em geral é baseada em parâmetros obtidos a partir de dados de sistemas binários resultantes da

combinação 2 a 2 de componentes desse sistema multicomponente.

O equipamento utilizado para o levantamento destes dados é denominado ebulliômetro ou ebulioscôpio, o qual permite medir simultaneamente a pressão, temperatura e composição da fase líquida apenas ou das fases líquida e vapor ao mesmo tempo co-existentes em equilíbrio termodinâmico.

É possível construir, a partir dos dados obtidos, gráficos de temperatura versus composição de ambas as fases para uma determinada pressão de trabalho, $(T - x, y)$, ou ainda gráficos da composição da fase líquida versus composição da fase vapor, $(x - y)$, a T ou P constante.

Estas várias medidas tornam possível ainda o cálculo de outras grandezas tais como as de excesso e dos coeficientes de atividade que permitem a descrição termodinâmica do comportamento do sistema estudado em termos de solubilidade mútua de seus componentes.

A finalidade deste trabalho foi de projetar, construir e testar um ebulliômetro que permitisse obter dados confiáveis, com rapidez e relativa facilidade de operação, na faixa de médias e baixas pressões.

Para o ebulliômetro construído as faixas de operações estão compreendidas entre 100 e 1000 mmHg para pressão e entre 30°C e 200°C para a temperatura.

Existe na literatura uma variedade muito grande de desenhos de ebulliômetros, seguindo alguns princípios diferentes de funcionamento, os quais são apresentados com maiores detalhes no Capítulo I. A escolha recaiu sobre o ebulliômetro com circulação

das fases líquida e vapor condensada, por ser este tipo aplicável a uma extensa variedade de sistemas aliado a uma boa exatidão dos resultados .

Uma vez que, por este método, são medidas as composições de ambas fases, é possível testar a consistência dos dados obtidos.

O funcionamento do equipamento foi testado isobaricamente com o sistema binário tolueno-ciclohexano, que apresenta um comportamento próximo ao de solução ideal, o que facilita a reprodução de seus dados de equilíbrio.

Embora o equipamento possa operar tanto isobaricamente, como isotermicamente, operou-se apenas de forma isobárica, pois estes dados são facilmente obtíveis e são imediatamente utilizáveis em projetos de equipamentos de destilação.

A seguir, foram extraídos dados também isobáricos de sistemas binários contendo etanol como parte integrante. Estes resultados de equilíbrio líquido-vapor envolvendo o álcool etílico são importantes, visto a crescente expansão da indústria álcoolquímica no país.

CAPÍTULO I

REVISÃO DA LITERATURA

REVISÃO DA LITERATURA

Os métodos de determinação direta de dados de equilíbrio líquido-vapor são classificados geralmente nos seguintes grupos :

- I.1 - Método de Destilação
- I.2 - Método Estático
- I.3 - Método de Ponto de Orvalho e Ponto de Bolha
- I.4 - Método de Fluxo
- I.5 - Método de Recirculação

I.1 - Método de Destilação

Este é o método mais antigo existente e já praticamente abandonado. O seu princípio de funcionamento baseia-se na destilação de apenas uma pequena quantidade de líquido que se encontra em recipiente o qual contém uma carga relativamente grande. É estabelecida uma dada pressão no destilador, quando então inicia-se o aquecimento e agitação do sistema. Anota-se a temperatura na qual ocorre a destilação, sendo então feitas coletas da fase líquida do frasco de destilação e da fase vapor condensada na saída do condensador. Como principal desvantagem pode ser citada a grande quantidade de líquido necessária associada à pequena retirada de fase vapor (destilado) condensada desde que não ocorra alteração na composição de fase líquida. Outro problema que surge é com relação ao condensado da fase vapor ainda nas paredes do frasco destilador. Outras referências são encontradas em (14).

I.2 - METODO ESTÁTICO

Neste método a solução é alimentada em um recipiente fechado, munido de agitação e previamente evacuado. Este recipiente está mergulhado em um banho termostaticado que determinará a temperatura de trabalho. O recipiente e seu conteúdo são então agitados até que o equilíbrio entre o líquido e o vapor seja estabelecido, quando então são retiradas amostras do vapor e do líquido. Um dos maiores inconvenientes é o da retirada da fase vapor quando em baixas pressões, pois a quantidade necessária para análise é praticamente da mesma ordem que a existente em equilíbrio, o que causa grande perturbação no equilíbrio já estabelecido. Por esta razão este método deixa de ser muito utilizado a baixas e médias pressões.

Mais recentemente Scatchard, Wilson e Satkiewicz (31) desenvolveram métodos sintéticos apropriados a baixas e médias pressões e para sistemas com composições de ambas fases bastante diferentes. Este método é demasiadamente cansativo, mas proporciona ótimos resultados. Atualmente existem métodos semi-micro que se baseiam na análise cromatográfica de pequenos volumes da fase vapor e que, por esta razão, são adequadas a trabalhos a médias e baixas pressões. O método estático é apresentado esquematicamente na figura (I.1).

I.3 - METODO DE PONTO DE BOLHA E DO PONTO DE ORVALHO

O princípio deste método pode ser melhor apresentado através da figura (I.2), que apresenta um gráfico da pressão to-

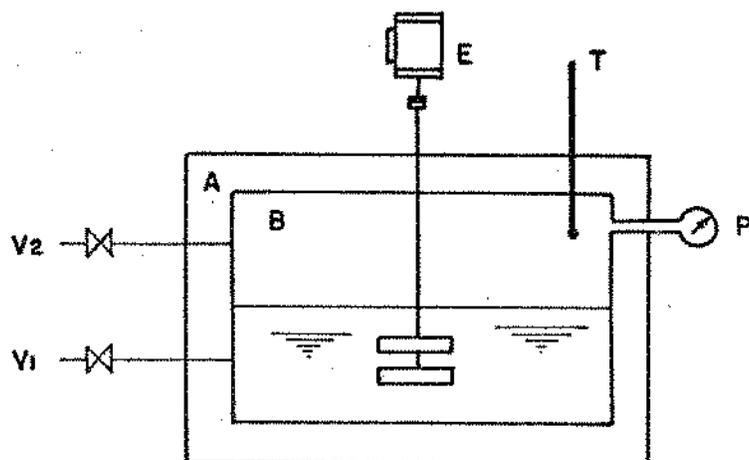


FIG.(I-1). "PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO MÉTODO ESTÁTICO"

- A - CÂMARA TERMOSTATIZADA
- B - CÂMARA DE EQUILÍBRIO
- E - AGITADOR
- V₁, V₂ - VÁLVULAS DE AMOSTRAGEM DAS FASES LÍQUIDA E VAPOR
- T, P - SENSORES DE TEMPERATURA E PRESSÃO

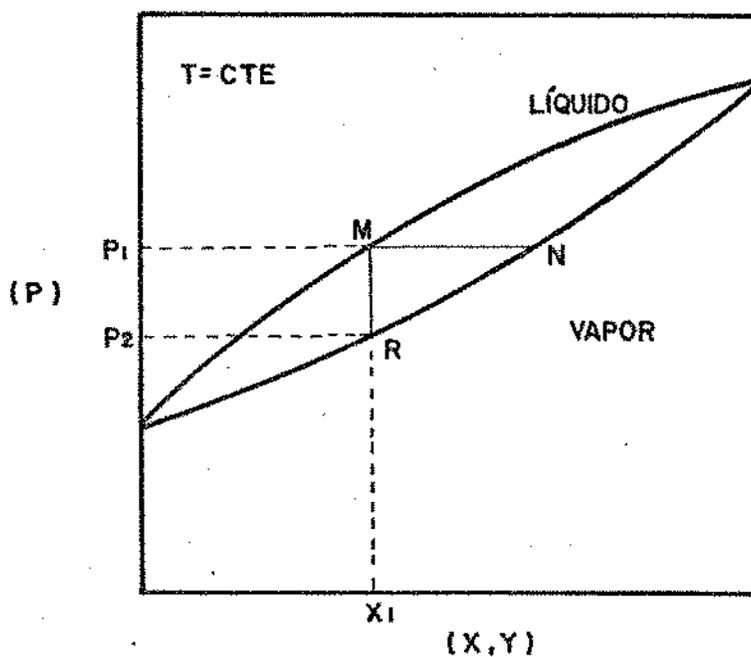


FIG.(I-2). "CURVA DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (P) VERSUS (X, Y) , PARA SISTEMA BINÁRIO À TEMPERATURA CONSTANTE. ILUSTRA PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO MÉTODO DO PONTO DE BOLHA E DO PONTO DE ORVALHO "

tal em função da composição das duas fases em equilíbrio a uma certa temperatura.

As curvas de equilíbrio P-x-y podem ser obtidas através da medida da pressão e das composições das duas fases em equilíbrio a uma determinada temperatura que dão origem à linha de amarração MN. Este é o procedimento usual na maioria dos equipamentos de estudo de comportamento de fases. Porém, pode-se observar na mesma figura que é possível obter-se as mesmas curvas constituintes do gráfico P-x,y, através da família do segmento de reta MR à mesma temperatura. Nesta obtenção é que se baseia o método do Ponto de Bolha e de Orvalho. Estes segmentos MR descrevem o comportamento de soluções com composição constante (no caso x_1), a uma pressão variável e temperatura constante.

No caso apresentado na figura (I.2), uma amostra da composição x_1 submetida a uma pressão superior a P_1 existe apenas sob a forma líquida. Ao diminuir-se a pressão gradualmente e atingida a pressão P_1 , formar-se-á uma quantidade infinitesimal de vapor, o qual encontra-se em equilíbrio termodinâmico com o líquido. Este ponto (M) é conhecido por Ponto de Bolha desta mistura a esta determinada temperatura. Diminuindo ainda mais a pressão e mantendo a temperatura, a quantidade de vapor vai aumentando e a de líquido diminuindo até atingir a pressão P_2 . Nesta pressão uma quantidade infinitesimal de líquido está em equilíbrio com o vapor da mesma composição do líquido original. O ponto (R) é conhecido por Ponto de Orvalho nesta composição e temperatura.

Este método foi usado por longo tempo para coleta de dados de sistemas de hidrocarbonetos, particularmente os de baixo peso molecular, que são gases ou fluidos de baixo ponto de ebu

lição . Pode-se citar o trabalho de Sage e Lacey (14) como típico.

O equipamento utilizado neste método consta basicamente da bomba de equilíbrio submersa em banho termostático, o qual é em geral, um criostato devido às baixas temperaturas de ebulição do sistema usualmente estudados, onde são anotadas as pressões em que ocorrem os Pontos de Bolha e de Orvalho.

I.4 - MÉTODO DE FLUXO

Este método surgiu devido a inconvenientes no método dinâmico de recirculação, que por ser o mais extenso, será o último a ser apresentado. Estes inconvenientes se reportam principalmente ao estudo de sistemas com miscibilidade parcial na fase líquida, sistemas reativos e, naturalmente, nos esforços de se possuir um método que alcance o estado estacionário o mais rápido possível. A grande diferença em relação ao método de recirculação é que neste, a câmara de separação é alimentada por um fluxo de composição constante que pode estar tanto na fase líquida e na fase vapor, quanto em combinação destas. As mais comuns são alimentadas por um fluxo combinado como nos aparelhos de recirculação. O método adota o nome de Método de Fluxo porque a solução sai do balão de aquecimento passa pela câmara de separação onde se estabelece o equilíbrio, e daí segue para a seção de amostragem sem haver circulações, em fluxo direto. Pode-se citar como autores importantes de ebuliômetros de fluxo Cathala (8); Vilim, Hala, Pick e Fried (38).

I.5 - MÉTODO DE RECIRCULAÇÃO

Os métodos de recirculação, por sua vez, dividem-se basicamente em três tipos:

I.5.a - Recirculação do Vapor

I.5.b - Recirculação do Condensado

b.1 - Recirculação do condensado

b.2 - Recirculação do condensado revaporizado

I.5.c - Recirculação das Fases Líquida e Vapor Condensada

I.5.a - Recirculação de vapor

O princípio do método de recirculação de vapor baseia-se em uma bomba, que efetua a recirculação deste através de um líquido estacionário até que o estado estacionário seja atingido, quando são feitas as medidas da temperatura, pressão e composições das fases em equilíbrio. Isto pode ser observado esquematicamente na figura (I.3).

Apesar da aparente simplicidade do método, na prática surgem alguns problemas sérios. Estes são, em geral, devido ao próprio sistema de bombeamento do vapor. Para atingir o estado estacionário é preciso que a temperatura e a pressão permaneçam constantes e uniformes. Ocorre porém, que a pressão sofre flutuações devido ao bombeamento do vapor através do filme líquido. Embora isto possa ser minimizado, é praticamente impossível sua total eliminação. Com relação a homogeneização e uniformidade da pressão na célula de equilíbrio, diminui-se a velocidade de cir-

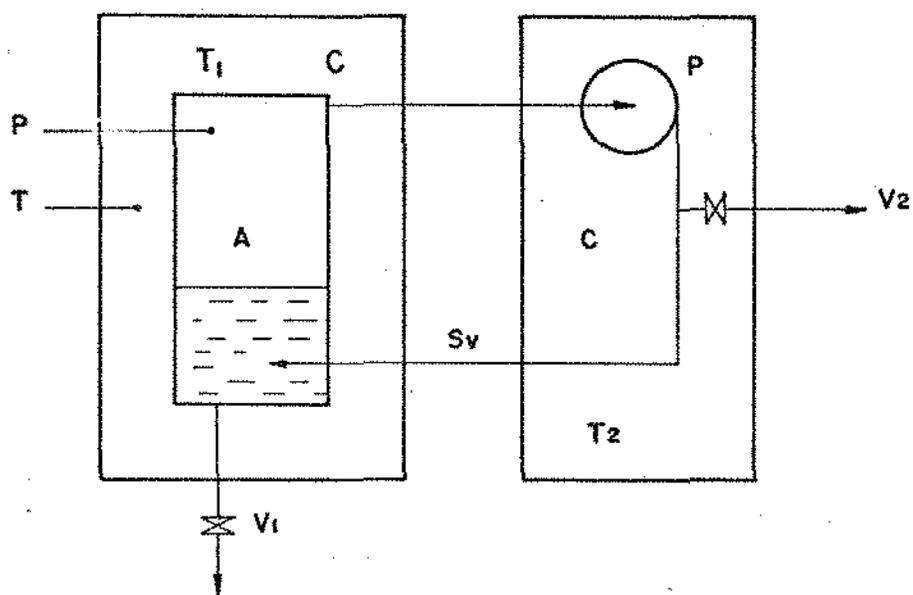


FIG. (I-3). "PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO MÉTODO DE RECIRCULAÇÃO MECÂNICA DE VAPOR"

- A - CÂMARA DE EQUILÍBRIO
- P - BOMBA PARA VAPOR
- C - CÂMARAS TERMOTATIZADAS ($T_2 > T_1$)
- S_v - CORRENTE DE VAPOR
- V₁ - VÁLVULA DE AMOSTRAGEM FASE LÍQUIDA
- V₂ - VÁLVULA DE AMOSTRAGEM FASE VAPOR
- T, P - SENSORES DE TEMPERATURA E PRESSÃO

culação do líquido pelo filme líquido reduzindo então a diferença entre as pressões da célula e do sistema de bombeio. Como principais fontes de informação, pode-se citar "Reviews" de autores como Eubank (18) e Young (18).

I.5.b - Método de Recirculação de Vapor Condensado

Este método foi bastante usado até a década de sessenta, e difere do método de recirculação de vapor não apenas pela condensação deste vapor como também pela maneira com que é feita a circulação no interior do equipamento; para circulação do vapor se faz uso de uma bomba, enquanto no método atual o vapor que sai da câmara de equilíbrio é condensado na parte superior do equipamento, o que fornece a diferença de pressão necessária a circulação. Neste método, há dois tipos diferentes de operação a destacar: No primeiro deles o vapor volta à câmara de equilíbrio no estado líquido; no segundo ele é revaporizado e volta à câmara no estado vapor: Ambos os tipos estão apresentados num mesmo esquema na figura (1.4).

b.1 - Do primeiro tipo, deve-se destacar o trabalho de Othmer (23A) que desenvolveu um aparelho simples, adequado a baixas pressões. Os principais inconvenientes do método foram:

- Condensação parcial do vapor após atingido estado estacionário.
- Determinação precisa da temperatura de equilíbrio não é possível.
- Não é possível ainda obter composição uniforme no vaso de aquecimento.

Existem mais de 150 trabalhos apresentados por diversos autores no sentido de eliminar estes problemas, mas que no entanto não lograram seus intentos, sendo a maioria dos dados obtidos com este tipo de equipamento inconsistentes termodinamicamente.

Resultados bastante satisfatórios foram obtidos quando instalou-se neste tipo de equipamento a chamada bomba Cottrell (9), da qual serão fornecidos maiores detalhes nos próximos capítulos.

Maiores desenvolvimentos de equipamentos com uso deste tipo de bomba foram apresentados por Chilton (18), Scatchard (18) e Kretchmer (18). A maior desvantagem encontrada, em contraste com o aparelho de Othmer, é o longo tempo necessário para se alcançar o estado estacionário.

b.2 - No segundo tipo, onde a corrente condensada é reevaporizada, a grande exatidão dos primeiros dados obtidos com utilização deste modelo gerou uma grande quantidade de trabalhos. Como principais autores podem ser citados: Jones (18) (14), Chilton (18), (14).

I.5.c - Método de Recirculação de Fase Líquida e da Fase Vapor Condensada

Equipamentos baseado neste método foram inicialmente desenvolvidos para a determinação de pontos de ebulição. Cottrell (9), apresentou um ebulliômetro com uma bomba de extensão térmica usada para conduzir uma corrente de líquido em ebulição à câmara onde se faz a medida de temperatura. A esta bomba se deu o nome de bomba Cottrell ou tubo Cottrell. O primeiro ebulliômetro de re

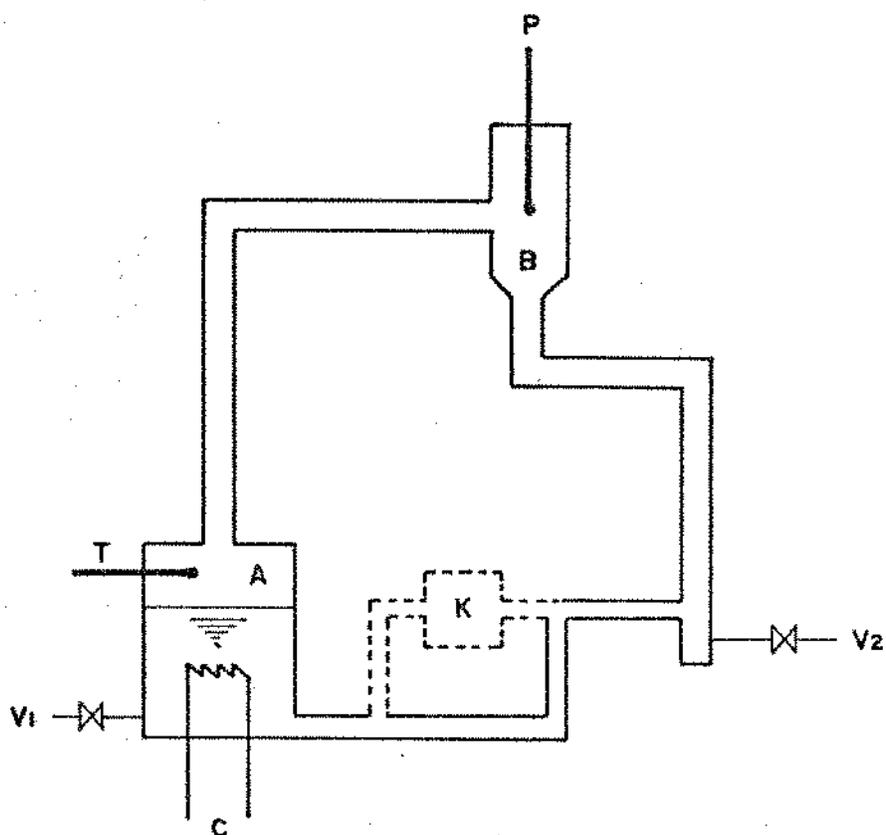


FIG.(I-4). "PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO MÉTODO DE RECIRCULAÇÃO DO VAPOR CONDENSADO"

- A - CÂMARA DE EQUILÍBRIO
- B - CONDENSADOR DA FASE VAPOR
- C - AQUECEDOR
- V₁, V₂ - VÁLVULAS DE AMOSTRAGEM DAS FASES LÍQUIDA E VAPOR
- K - REVAPORIZADOR PARA MODELO COM REVAPORIZAÇÃO DO VAPOR CONDENSADO
- T, P - SENSORES DE TEMPERATURA E PRESSÃO

circulação utilizando tubo Cottrell e permitindo a retirada das duas fases foi apresentado por Lee (18). Neste equipamento as amostras eram retiradas após a interrupção do fluxo, através do aumento brusco da pressão reinante no sistema.

Duas importantes modificações foram introduzidas por Gillespie (12) : a separação das correntes de líquido e do vapor condensado e a facilidade de se efetuar retiradas sem a interrupção da circulação.

Este equipamento tornou-se muito popular, pois mostrou-se bastante superior aos de circulação da fase vapor apenas (Othmer (23 A)) e mesmo aos de recirculação de vapor modificados com a adoção do tubo Cottrell. A figura (I.5) apresenta o esquema deste equipamento. Muitas modificações do aparelho de Gillespie (12) foram publicadas, sendo que a mais importante foi a adoção de S_2 , ver figura (I.5), já que se percebeu que as amostras retiradas do balão de aquecimento não correspondem à composição do líquido em equilíbrio. Outras alterações foram feitas neste balão para obter-se nucleação de bolhas contínuas. No desenvolvimento deste método de recirculação, surgiu uma enorme variedade de desenhos com as mais diversas configurações dentre os quais pode-se mencionar como trabalhos relevantes : Ellis (14), Dvorak e Boublik (14).

A seguir é apresentada na Tabela (I.1) uma comparação entre os diversos métodos descritos neste capítulo.

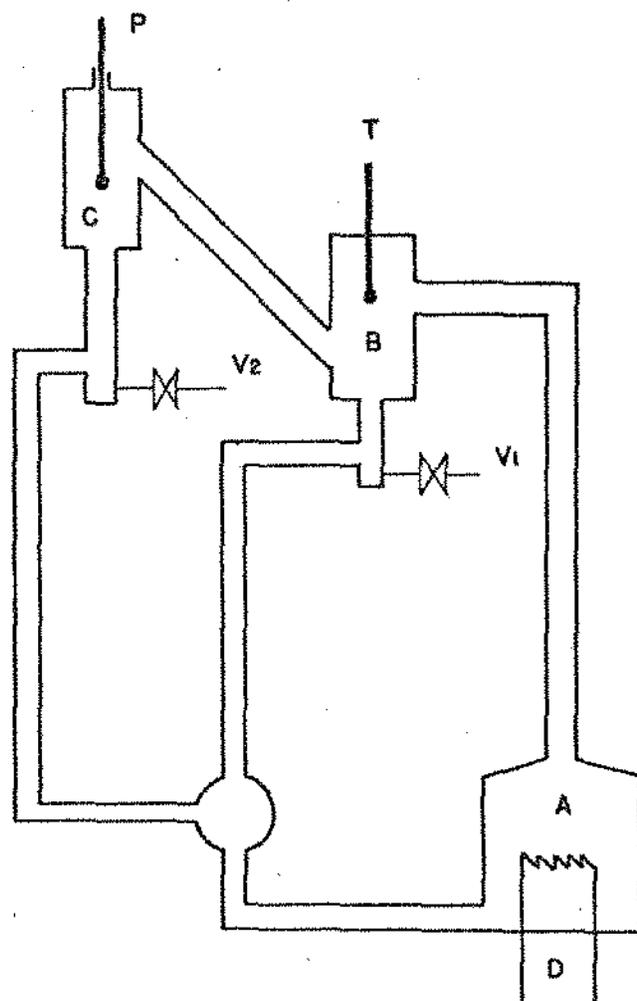


FIG.(I-5). "PRINCÍPIO DE OPERAÇÃO DO MÉTODO DE RECIRCULAÇÃO DA FASE LÍQUIDA E DA FASE VAPOR CONDENSADA"

- A - BALÃO DE AQUECIMENTO
- B - CÂMARA DE EQUILÍBRIO /SEPARAÇÃO
- C - CONDENSADOR DA FASE VAPOR
- D - AQUECEDOR
- V₁,V₂ - VÁLVULAS DE AMOSTRAGEM DAS FASES LÍQUIDA E VAPOR
- T,P - SENSORES DE TEMPERATURA E PRESSÃO

TABELA I - 1

MÉTODO	FAIXA DE PRESSÃO DE TRABALHO	FAIXA DE TEMPERATURA DE TRABALHO	TIPOS DE DADOS MAIS ADEQUADOS	VANTAGENS
Destilação	Pequena	Adequado a baixas temperaturas	Isobáricos	Simplicidade na construção
Estático	Ampla	Ampla	Isobárico	Grande exatidão dos resultados
Ponto de Bolha/ Ponto de orvalho	Ampla	Ampla	Isotérmico	Pequeno consumo de amostras. Não requer análise química das duas fases
Fluxo	Ampla	Adequado a baixas temperaturas	Isobáricos	Tempo requerido para estabelecimento do equilíbrio bastante reduzido
Recirculação	Pequena, na ordem de pressões baixas e médias	Adequado a baixas temperaturas	Isotérmico para equipamentos de recirculação mecânica do vapor e isobárico nos outros casos	Adequado a baixas temperaturas

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

II.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos utilizados neste trabalho, ressaltando-se sua importância na interpretação dos dados experimentais e no desenvolvimento de correlações.

II.2 - EQUILÍBRIO DE FASES

O critério geral de equilíbrio de fases para um sistema com π fases e n espécies químicas é o seguinte:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma = \dots = \mu_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{II.1})$$

Ele expressa que o equilíbrio entre as diversas fases, à mesma temperatura e à mesma pressão está estabelecido quando o potencial de toda espécie química presente é o mesmo em todas as fases.

O potencial químico da espécie i é definido por :

$$d\mu_i = R.T. \, d \ln \hat{f}_i$$

onde :

\hat{f}_i = fugacidade do componente i na solução.

A integração fornece :

$$\mu_i = RT \ln \hat{f}_i + \theta_i$$

θ_i = constante função apenas de temperatura.

Como todas as fases estão à mesma temperatura, obtem-se :

$$\tilde{f}_i^\alpha = \tilde{f}_i^\beta = \tilde{f}_i^\gamma = \dots = \tilde{f}_i^\pi \quad (1,2,\dots,n) \quad (\text{II.2})$$

A equação (II.2) é equivalente à equação (II.1).

Supondo-se, agora, apenas duas fases em equilíbrio, ou seja, a fase líquida e a fase vapor. Das definições de coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor e coeficiente de atividade do mesmo componente na fase líquida tem-se:

$$\tilde{f}_i^V = \phi_i^V \cdot y_i \cdot P \quad \tilde{f}_i^L = \gamma_i \cdot x_i \cdot f_i^0$$

onde :

P = pressão do sistema

x_i e y_i = frações molares do componente i nas fases líquida e vapor, respectivamente

ϕ_i^V = coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor

γ_i = coeficiente da atividade do componente i na fase líquida. No caso de soluções ideais ou de substâncias puras, $\gamma_i = 1$

f_i^0 = fugacidade do componente i no estado padrão. 0 este estado padrão é um estado de referência arbitrário. Normalmente este estado é escolhido como o do componente puro às mesmas T e P do sistema.

Assim a equação (II.2) para o caso binário se reduz a:

$$\bar{\phi}_i^V \cdot y_i \cdot P = \gamma_i \cdot x_i \cdot f_i^0 \quad (\text{II.3})$$

Por outro lado, para um líquido puro (24),

$$f_i^0(T, P) = p_i^{\text{sat}} \cdot \phi_i^{\text{sat}} \cdot \exp \int_{p_i^{\text{sat}}}^P \frac{v_i^L dp}{RT}$$

onde, v_i^L é o volume molar do líquido. Este volume é praticamente constante, pois o volume de um líquido não se altera significativamente durante uma compressão.

O último termo da equação que envolve uma exponencial é conhecido como correção de Poynting. Ele passa a ser significativo apenas quando se trabalha a altas pressões. No caso do presente trabalho, a pressões médias e baixas, pode-se considerar $P = p_i^{\text{sat}}$, sem nenhum prejuízo aos resultados.

Assim :

$$f_i^0 = p_i^{\text{sat}} \cdot \phi_i^{\text{sat}}$$

ou,

$$f_i^0 = p_i^{\text{sat}} \cdot \phi_i^{\text{sat}}$$

A substituição em (II.3) dá:

$$\bar{\phi}_i^V \cdot y_i \cdot P = \gamma_i \cdot x_i \cdot p_i^{\text{sat}} \cdot \phi_i^{\text{sat}} \quad (\text{II.4})$$

Esta equação (II.4), já particularizada para o caso de média e baixas pressões, fornece a relação entre as duas fases coexistentes em equilíbrio termodinâmico e envolve todas as variáveis medidas experimentalmente. São elas a pressão, as fra-

ções molares das duas fases e a temperatura, esta última através das parcelas P_i^{sat} e ϕ_i^{sat} .

O termo ϕ_i^{sat} é o coeficiente de fugacidade do componente i puro na sua pressão de saturação à mesma temperatura do sistema. Desde que neste caso ambas fases são saturadas e submetidas à mesma pressão, as fugacidades do vapor de i puro e do líquido de i puro são iguais. Deste modo também são seus coeficientes de fugacidade.

Logo o termo ϕ_i^{sat} pode ser estimado a partir de uma equação da fase vapor.

A parcela P_i^{sat} é apenas função da temperatura e pode ser medida experimentalmente ou então calculada através de equações semi-empíricas como por exemplo a equação de Antoine.

O termo ϕ_i^v que corresponde ao coeficiente de fugacidade de i na fase vapor e se relaciona com a temperatura e pressão através da expressão (32),

$$\ln \phi_i^v = \int_0^P \left[\frac{\partial(n \cdot z)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}} - 1 \frac{dP}{P} \quad (II.5)$$

A equação acima é útil desde que se tenha uma equação de estado aplicável à fase vapor. Neste trabalho a equação escolhida foi a equação virial em P truncada no 2º termo:

$$z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (II.6)$$

onde :

B = segundo coeficiente virial; ele se relaciona com os coeficientes viriais dos componentes puros constituintes através da expressão :

$$B = y_1^2 \cdot B_{11} + 2 y_1 \cdot y_2 \cdot B_{12} + y_2^2 \cdot B_{22}$$

B_{11} e B_{22} = coeficientes viriais correspondentes a interações entre moléculas da mesma natureza.

B_{12} = coeficiente virial cruzado correspondente a interações entre moléculas distintas 1 e 2.

Substituindo a equação (II.6) na (II.5) obtêm-se :

$$\ln \bar{\phi}_1^v = \frac{P}{RT} (B_{11} + y_2^2 \delta_{12}) \quad (II.7)$$

$$\ln \bar{\phi}_2^v = \frac{P}{RT} (B_{22} + y_1^2 \delta_{12}) \quad (II.8)$$

onde : $\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$.

As equações (II.7) e (II.8) podem ser particularizadas para se obter o valor de ϕ_i^{sat} ;

Neste caso como só há uma espécie química, e a pressão é a de saturação :

$$\delta_{12} = 0 \quad e \quad P = p_i^{sat}$$

logo,
$$\ln \phi_i^{sat} = \frac{B_{11}}{RT} p_i^{sat} \quad (II.9)$$

Então, pelo visto na equação (II.3), γ_i é a única função termodinâmica que necessita dados da fase líquida.

Ele porém pode ser obtido através da equação (II.4)

$$\gamma_i = \phi_i^v \cdot y_i \cdot P / x_i \cdot P_i^{sat} \cdot \phi_i^{sat}$$

aplicando logaritmo neperiano à expressão acima :

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{y_i \cdot P}{x_i \cdot P_i^{sat}} + \ln \phi_i^v - \ln \phi_i^{sat} \quad (II.10)$$

Substituindo (II.7), (II.8) e (II.9) em (II.10) obtêm-se para cada um dos componentes do sistema binário:

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{y_1 \cdot P}{x_1 \cdot P_1^{sat}} + \frac{B_{11}(P - P_1^{sat}) + P \cdot y_2^2 \cdot \delta_{12}}{RT} \quad (II.11)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{y_2 \cdot P}{x_2 \cdot P_2^{sat}} + \frac{B_{22}(P - P_2^{sat}) + P \cdot y_1^2 \cdot \delta_{12}}{RT} \quad (II.12)$$

Estas duas equações são as utilizadas para o cálculo do coeficiente de atividade dos componentes da fase líquida a partir dos resultados obtidos experimentalmente, ou seja, pressão, temperatura, frações molares da fase líquida x_1, x_2 e frações molares da fase vapor y_1, y_2 .

O segundo coeficiente da equação virial é calculado através da correlação de Pitzer e Curl, válida para compostos apolares ou pouco polares em sua forma modificada (34) e generaliza

da para misturas gasosas.

$$B_{ij} = \frac{R \cdot T_{cij}}{P_{cij}} (f^{(0)} + \omega \cdot f^{(1)}) \quad (\text{II.13})$$

onde :

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \quad T_{cij} = (T_{ci} \cdot T_{cj})^{1/2}$$

$$P_{cij} = \frac{Z_{cij} \cdot R \cdot T_{cij}}{V_{cij}} \quad Z_{cij} = \frac{Z_{ci} + Z_{cj}}{2}$$

$$V_{cij} = \left(\frac{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}}{2} \right)^3$$

$$f^{(0)} = 0.4445 - \frac{0.330}{T_{ri}} - \frac{0.1385}{T_{ri}^2} - \frac{0.0121}{T_{ri}^3} - \frac{0.000607}{T_{ri}^8}$$

$$f^{(1)} = 0.0637 + \frac{0.331}{T_{ri}^2} - \frac{0.423}{T_{ri}^3} - \frac{0.008}{T_{ri}^8}$$

onde :

z_{ci} = fator de compressibilidade crítica do componente i.

T_{ci} = temperatura crítica do componente i

v_{ci} = volume crítico do componente i

P_{ci} = pressão crítica do componente i

ω = fator acêntrico do componente i

Neste trabalho a equação virial foi utilizada para o

sistema tolueno-ciclohexano que foi usado como sistema teste. Naturalmente outras equações de estado podem ser utilizadas para misturas gasosas, principalmente quando há falta de dados do segundo coeficiente virial ou as correlações deste não são apropriadas impedindo portanto o uso da equação virial. Dentre as várias equações citamos a de Redlich-Kwong (Van Ness), utilizada aqui para o estudo do sistema etanol-etileno glicol:

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{a}{b \cdot R \cdot T^{1.5}} \left(\frac{h}{1+h} \right) \quad (\text{II.14})$$

$$h = \frac{b \cdot P}{Z \cdot R \cdot T}$$

Para o caso de sistemas binários:

$$b = b_1 \cdot y_1 + b_2 \cdot y_2$$

$$a = a_{11} \cdot y_1^2 + a_{22} \cdot y_2^2 + y_1 \cdot y_2 \cdot a_{12}$$

Além de :
$$b_i = \frac{0.0867 \cdot R \cdot T_{ci}}{P_{ci}}$$

$$a_{ij} = \frac{0.4278 \cdot R^2 \cdot T_{cij}^{2.5}}{P_{cij}}$$

Após a aplicação da equação de Redlich-Kwong em(II.5) obtêm-se :

$$\ln \bar{\phi}_i^v = \frac{b_i}{b} (z-1) - \ln(z-zh) + \frac{a}{b \cdot R \cdot T^{1.5}} \left[\frac{b_i}{b} - \frac{2 \sum_k y_k \cdot a_{ik}}{a} \right] \cdot \ln(1+h) \quad (\text{II.15})$$

Particularizando-se (II.15) para obter o valor de

 ϕ_i^{sat}

$$\ln \phi_i^{sat} = (Z^{sat} - 1) - \ln(Z^{sat} - Z^{sat} \cdot h^{sat}) - \left(\frac{a}{b \cdot R \cdot T^{1.5}} \right) \cdot \ln(1 + h^{sat}) \quad (II.16)$$

Aplicando estes resultados na equação (II.10) obtem-se o valor do coeficiente de atividade dos componentes da fase líquida.

II.3 - PRINCÍPIO DO MÉTODO EXPERIMENTAL (14)

Dentre os métodos experimentais de estudo do equilíbrio de fases, em particular o do equilíbrio líquido-vapor, podem ser citados dois: métodos parciais e métodos totais.

No primeiro método não são medidas experimentalmente todas as variáveis termodinâmicas, ou seja, pressão, temperatura e composições da fase líquida e fase vapor; destas quatro, normalmente, são medidas apenas as três primeiras, sendo a quarta delas calculada a partir de relações termodinâmicas rigorosas.

No segundo método, o qual foi utilizado neste trabalho, são medidas experimentalmente todas as variáveis envolvidas no equilíbrio de fases. O princípio deste método se baseia no estabelecimento do estado estacionário, quando as condições no interior do equipamento não mais variam com o tempo. A este estado estacionário corresponde o estado de equilíbrio termodinâmico, sendo então feitas as leituras da pressão, temperatura e retiradas as amostras que analisadas fornecerão as frações molares de ambas

fases correspondentes ao estado de equilíbrio.

II.4 - TESTE DE CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA (24)

Medidas experimentais sempre estão sujeitas a erros e desvios. No caso de medidas de equilíbrio líquido-vapor estes erros são consequências do equipamento utilizado, do seu método de funcionamento, da instrumentação a ele acoplada e da precisão destes instrumentos, além, é claro, de erros aleatórios.

A consistência dos dados obtidos pode ser verificada através da utilização de relações termodinâmicas exatas, como a equação de Gibbs-Duhem. O teste de consistência consiste em se verificar se os dados experimentais obedecem a estas relações.

A equação de Gibbs-Duhem é a seguinte (20)

$$\sum_{j=1}^n x_j \left(\frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial x_i} \right) \Big|_{T,P,x_j \neq i} = 0$$

que apresenta a seguinte forma para o caso particular do sistema binário:

$$x_1 \cdot \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right) \Big|_{T,P} = - x_2 \cdot \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} \right) \Big|_{T,P} \quad (\text{II.17})$$

Por outro lado a energia livre de Gibbs em excesso se relaciona com os coeficientes de atividade pela equação :

$$\frac{G^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i$$

Para o caso binário :

$$\frac{G^E}{RT} \approx x_1 \cdot \ln \gamma_1 + x_2 \cdot \ln \gamma_2 \quad (II.18)$$

Diferenciando (II.18) em relação a x_1 a T e P constantes

$$\left. \frac{d(G^E/RT)}{dx_1} \right|_{T,P} = x_1 \left. \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right|_{T,P} + \ln \gamma_1 + x_2 \cdot \left. \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} \right|_{T,P} + \ln \gamma_2 \frac{\partial x_2}{\partial x_1}$$

então ,

$$\left. \frac{d(G^E/RT)}{dx_1} \right|_{P,T} = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} + x_1 \left. \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right|_{T,P} + x_2 \left. \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} \right|_{T,P}$$

da equação (II.17) obtêm-se :

$$\left. \frac{d(G^E/RT)}{dx_1} \right|_{T,P} = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad \text{integrando entre } x_1=0 \text{ e } x_1=1$$

$$\int_{\left. \frac{G^E}{RT} \right|_{x=0}}^{\left. \frac{G^E}{RT} \right|_{x=1}} d(G^E/RT) = \int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1, \quad \begin{array}{l} \text{como } x=0 \rightarrow G^E/RT = 0 \\ \quad \quad \quad x=1 \rightarrow G^E/RT = 0 \end{array}$$

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0 \quad (II.18)$$

Assim, se for feito um gráfico do $\ln (\gamma_1/\gamma_2)$, calculado a partir dos dados obtido, versus x_1 , segue pela equação (II.18)

que as áreas acima e abaixo da abscissa são iguais, isto é, se os resultados experimentais satisfazem a equação de Gibbs-Duhem naturalmente o equilíbrio líquido-vapor para um sistema binário não pode ser ao mesmo tempo isobárico e isotérmico. Portanto o teste de consistência apresentado é rigorosamente uma aproximação, embora neste caso o grau de aproximação seja extremamente bom especialmente se os dados experimentais forem isotérmicos.

Herington (24) generalizou este procedimento para incluir dados isobáricos.

Deste modo, o mesmo gráfico $\ln (\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 é feito, agora a partir de dados isobáricos. À pressão constante, as áreas abaixo e acima da abscissa não necessitam ser as mesmas, como no caso dos dados a temperatura constante.

O valor da integral:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = I$$

Tomando a soma das áreas acima e abaixo da abscissa como S , definimos a porcentagem de desvio como :

$$D = \frac{100 \cdot |I|}{S}$$

Comparando a porcentagem de desvio D com um outro valor, J , o qual é função das temperaturas de ebulição do sistema em estudo e definido como :

$$J = \frac{150 \cdot (\theta)}{T_{m\bar{i}n}}$$

onde : θ = diferença entre as temperaturas de ebulição dos componentes puros, em K, à pressão de trabalho
 T_{\min} = menor temperatura do diagrama T-x-y, em K, à pressão de trabalho

Herington provou termodinamicamente, e baseado em uma grande quantidade de dados de equilíbrio que se a condição:

$D < J$, for cumprida, pode-se considerar que os dados medidos são consistentes. Herington afirma também que mesmo quando $(D - J) < 10$, os dados isobáricos ainda podem ser considerados consistentes.

É importante ressaltar que o teste de consistência é uma condição necessária mas não suficiente, ou seja, mesmo consistentes os dados não são necessariamente corretos.

II.5 - GRANDEZAS EXCESSO

O coeficiente de atividade, gerados pelos dados de equilíbrio líquido-vapor são muito importantes pois se relacionam com as chamadas grandezas excesso de uma solução. Uma grandeza excesso é definida como a diferença entre os valores da grandeza numa solução real e uma solução ideal, nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição.

Assim, por definição:

$$M^E = M - M^{\text{ideal}} \quad (\text{II.19})$$

A grandeza excesso mais importante é sem dúvida a ener

gia livre de Gibbs em excesso, que se relaciona com a composição e o coeficiente de atividade através da expressão:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \ln \gamma_i \quad (\text{II.20})$$

Para o caso de sistemas binários:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \cdot \ln \gamma_1 + x_2 \cdot \ln \gamma_2$$

A partir da definição de grandeza parcial molar (32) obtêm-se:

$$\overline{G}_i^E = \left(\frac{\partial n \cdot G^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} = RT \ln \gamma_i \quad (\text{II.21})$$

ou,

$$\ln \gamma_i = \frac{\overline{G}_i^E}{RT} \quad (\text{II.22})$$

onde \overline{G}_i^E = energia livre de Gibbs parcial molar em excesso do componente i .

As outras funções excesso se relacionam com o coeficiente de atividade, como se mostra abaixo:

$$V^E = \frac{RT}{P} \sum x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial (\ln P)} \right)_{T, x}$$

$$H^E = - RT \sum x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial (\ln T)} \right)_{P, x}$$

Estas relações na forma $g(x_1, x_2, \dots, x_n)$ podem ser consideradas como equações de estado da fase líquida. São exemplos destas equações já particularizadas para sistemas binários:

Equação de Margules (32)

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \cdot x_2 (A x_1 + B x_2)$$

onde A e B são parâmetros que dependem apenas das espécies químicas envolvidas.

Equação de Van Laar (32)

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{x_1 \cdot x_2}{A + B(x_1 - x_2)}$$

onde A e B são parâmetros que dependem apenas das espécies químicas envolvidas

Equação de Wilson (32)

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \cdot \ln(x_1 \cdot G_{11} + x_2 \cdot G_{12}) + x_2 \cdot \ln(x_1 \cdot G_{21} + x_2 \cdot G_{22})$$

Esta equação em especial merece maiores comentários, pois ela consegue representar a grandeza G^E/RT , não somente em função da composição da fase líquida, mas como também em função da temperatura. Isto ocorre porque os parâmetros são função da temperatura:

$$G_{ij} = G_{ij}(T)$$

$$\frac{S^E}{R} = - \sum x_i \cdot \ln \gamma_i - \sum x_i \left(\frac{\partial (\ln \gamma_i)}{\partial (\ln T)} \right) \Big|_{P,x}$$

Como foi visto anteriormente, para se calcular os coeficientes de atividade é necessário conhecer T, P, x_1, x_2, y_1, y_2 , através de medidas experimentais. Entretanto o coeficiente de atividade é apenas função da temperatura e da composição, pois se admite que γ_i seja independente da pressão, pelo menos na região de médias e baixas pressões.

Normalmente, os coeficientes de atividade calculados a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor estão relacionados com a não idealidade da fase vapor através de equações de estado que tentam descrever seu comportamento, como é o caso da equação virial.

Uma vez que os coeficientes de atividade estão relacionados com G^E através das equações (II.20) e (II.22), o melhor é estabelecer relações com esta função de excesso.

A energia livre de Gibbs em excesso é uma função de T, P , e da composição da fase líquida, embora não seja muito sensível em relação à pressão pois se trata da fase líquida e ainda mais trabalhando na faixa de médias e baixas pressões; esta dependência então é totalmente desprezada.

Logo, para temperatura constante:

$$\frac{G^E}{RT} = g(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Além disso a equação de Wilson é também de grande valia para o estudo de sistemas multicomponentes.

A partir destas equações, que fornecem G^E/RT para a fase líquida, é possível calcular os coeficientes individuais da solução com o uso da equação (II.21) nas formas:

$$\ln \gamma_i = \left. \frac{\partial (nG^E/RT)}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_j \neq i} \quad (\text{II.24a})$$

ou,

$$\ln \gamma_i = \left. \frac{\partial (G^E/RT)}{\partial x_i} \right|_{T, P, x_j \neq i} \quad (\text{II.24b})$$

Como exemplo é apresentado o resultado da aplicação da equação II.24b na equação de Wilson para sistemas binários.

$$\ln \gamma_1 = - \ln (x_1 + x_2 G_{12}) + x_2 \left[\frac{G_{12}}{x_1 + x_2 G_{12}} - \frac{G_{21}}{x_2 + x_1 G_{21}} \right] \quad (\text{II.25})$$

$$\ln \gamma_2 = - \ln (x_2 + x_1 G_{21}) + x_1 \left[\frac{G_{12}}{x_1 + x_2 G_{12}} - \frac{G_{21}}{x_2 + x_1 G_{21}} \right] \quad (\text{II.26})$$

É possível então obter os coeficientes de atividade das diversas espécies químicas com a utilização de equações que correlacionam G^E/RT . No entanto isto não elimina em absoluto da dos experimentais. Estes são fundamentais, pois na maior parte das vezes os parâmetros são determinados a partir destes dados. O que ocorre sim é a possibilidade de diminuição na quantidade de dados necessários.

Isto se faz através da escolha de uma equação de G^E/RT mais adequada ao sistema em estudo; com pequena quantidade de resultados experimentais são determinados os parâmetros da equação escolhida, o que possibilita então o cálculo dos coeficientes de atividade através de (II.25) e (II.26) para toda a gama de composições onde não foram obtidos dados experimentais.

CAPÍTULO III

PROJETO E CONSTRUÇÃO DO EQUIPAMENTO

PROJETO E CONSTRUÇÃO DO EQUIPAMENTO

Terminada a fase de estudo visando a escolha do ebuliômetro a ser usado, iniciou-se o trabalho de projeto e construção de um protótipo em vidro Pirex onde seriam travados os primeiros contatos com o funcionamento de um equipamento de medidas de equilíbrio de fases. O projeto deste protótipo foi baseado em equipamentos já existentes e publicados na literatura (14), (33). Ocorre porém, que em geral os artigos e publicações existentes não são suficientemente esclarecedores de qual seria o caminho mais apropriado a seguir no desenvolvimento de um ebuliômetro.

Desta forma, iniciou-se o trabalho, projetando um modelo bastante simples, no qual a maior preocupação foi quanto ao bom desempenho hidrostático, o que requer cuidado no dimensionamento de cotas verticais; diâmetro dos dutos e disposição relativa entre os diversos elementos do ebuliômetro tais como, condensadores e câmara de separação também foram levados em conta no projeto deste protótipo inicial. Este dimensionamento e disposição podem ser ou não confirmados após uma minuciosa verificação do comportamento hidráulico e dinâmico das correntes líquidas no ebuliômetro. Com este protótipo construído foram procedidas várias alterações no primeiro projeto, além da introdução de novos componentes ainda não previstos inicialmente.

De um modo geral estas modificações visam a obtenção de um ebuliômetro, o qual deve apresentar algumas características operacionais importantes. São as metas básicas que norteiam o projeto:

- Garantia de equilíbrio termodinâmico de fases onde

são medidas a temperatura e pressão.

- Composições medidas correspondem às das fases co-existent em equilíbrio termodinâmico.
- Inexistência de condensação parcial no espaço reservado ao vapor.
- Ausência de arraste de porções líquidas pela corrente gasosa.
- Os fluxos de retorno ao balão de aquecimento devem apresentar composição uniforme.
- A retirada de amostras não deve perturbar o equilíbrio termodinâmico estabelecido.

III.1 - MATERIAL DE CONSTRUÇÃO

O material usado na construção do ebulliômetro, bem como na linha de vácuo, "Cold trap" e manômetro foi de vidro Pirex, que apresenta resistência ímpar às altas temperaturas e às suas bruscas variações.

A seguir é apresentada uma descrição das observações coletadas do funcionamento dos principais elementos do ebulliômetro e do equipamento em geral que subsidiaram o projeto final.

III.2 - EBULLIÔMETRO

III.2.a - Câmara de separação

O comportamento da câmara de separação é um dos aspectos mais importantes a serem observados neste protótipo, pois é

nela que se estabelece o equilíbrio termodinâmico de fases.

O problema detectado inicialmente foi o da transmissão da pressão aplicada ao sistema para a câmara de separação.

Isto ocorreu devido às correntes líquidas existentes no ebuliômetro tomarem toda a área transversal dos dutos próximo à câmara, obrigando a redimensioná-los e tornar suas curvaturas mais suaves. Mesmo fazendo o redimensionamento destes dutos achou-se conveniente a instalação do condensador transmissor (H) para melhor garantir tal transmissão.

Como já foi salientado no início deste capítulo, um efeito que deve ser eliminado é o de arraste de porções líquidas através de respingos da fase pesada no duto de saída, da fase leve. Isto é grave pois pode haver casos em que a temperatura medida corresponde à de equilíbrio, o que demonstra parcialmente o bom funcionamento da câmara de separação mas devido à ocorrência de tais respingos a composição da fase leve seria completamente alterada. Seriam registrados assim valores inferiores aos esperados na fração molar do componente mais volátil. A ocorrência destes respingos é evitada através da instalação de um anteparo angular conectado ao poço de termômetro. Este tipo de equipamento opera sobre um ponto da linha de amarração próxima à curva de bolha, havendo portanto vazões molares da fase pesada muito superiores às da fase leve; por esta razão a composição da fase pesada não será alterada se uma pequena quantidade de vapor for arrastada com ela.

Este protótipo de construção simples, não foi construído com sistemas de isolamento térmico, ficando isto a cargo de fitas de amianto. Isto possibilitou estudar o comportamento

da câmara de separação com isolamento ora mais eficiente e ora menos, permitindo reafirmar que se deve minimizar as trocas de calor do sistema com o ambiente, principalmente na região da câmara de separação e tubo Cottrell. Isto acontece porque estes dois elementos operam com temperaturas sempre acima da ambiental e, as trocas de calor com o ambiente acarretam resfriamento da fase pesada e condensação parcial da fase leve. Esta última é grave além das possíveis alterações na composição da fase pesada, existem os efeitos térmicos provenientes da própria condensação.

III.2.b - Tubo Cottrell

Este elemento mereceu grande importância durante a fase do projeto. O comprimento deste tubo deve ser tal que haja um desnível suficiente entre a base do mesmo e a seção de amostragem, para evitar contaminações nesta. O diâmetro tem também papel fundamental pois, juntamente com o comprimento, proporcionará a área disponível para troca de calor e matéria entre ambas as fases. Sendo que, neste caso também devido a estas trocas são válidas as considerações feitas para a câmara de separação no que tange ao isolamento térmico.

III.2.c - Seção de amostragem

É na parte de amostragem que se chegou às melhores soluções com relação aos equipamentos apresentados na literatura. Os sistemas já existentes não são muitas vezes práticos e, em geral são sujeitos a vazamentos de vapor ou mesmo, requerem substituição frequente, como é o caso da amostragem por septos.

Ao contrário disto, o sistema aqui utilizado mostrou-se bastante funcional e, praticamente não exige manutenção.

Este sistema é composto por duas válvulas de amostragem, uma para cada fase. Cada uma delas apresenta duas posições: Amostragem e Retirada. A primeira faz a coleta da amostra líquida, enquanto a segunda efetua a retirada da corrente de circulação.

Na fase de projeto foram estudadas dois tipos de válvulas de amostragem, sendo que o último tipo correspondeu apenas a um aperfeiçoamento do primeiro.

Na figura III.1 apresenta-se o primeiro resultado. Ela é constituída de um corpo de válvula em vidro, de duas vias, com um orifício lateral que permite o acesso da seringa de retirada ao interior da válvula de amostragem, que é composta do próprio êmbolo de Teflon da válvula de duas vias; este êmbolo apresenta uma cavidade profunda, mas não vazada, que obriga a amostra líquida a ser retirada. Como se observa na figura III.1, para mudar de uma posição a outra basta girar o êmbolo de 90° .

O segundo tipo de válvula estudado, e que foi adotado no projeto final, é um aperfeiçoamento do modelo inicial que é apresentado na figura III.2.

Ele segue basicamente o mesmo princípio de funcionamento que o anterior e é oriundo de uma válvula de três vias ao contrário de um de duas vias. Sua maior vantagem reside principalmente na maior segurança contra vazamentos pois, além de não ser necessário perfurações no corpo de vidro, que nem sempre são perfeitas, a área de vedação é maior.

A capacidade de retirada de cada válvula, é de aproximadamente 0,5 ml, o que fornece algo por volta de 2 ml de mistu

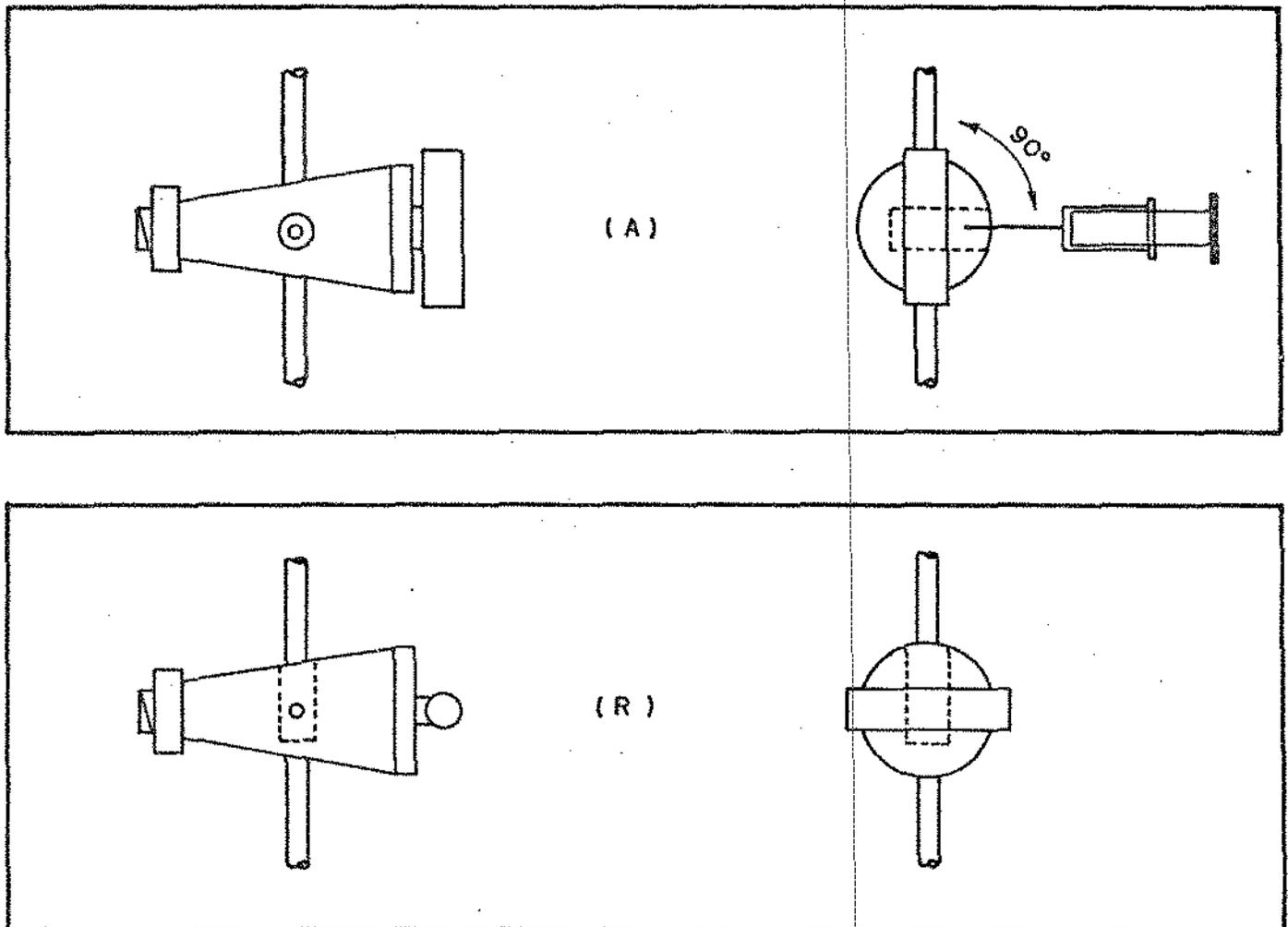


FIG.(III - 1). " POSIÇÃO DAS VÁLVULAS DE AMOSTRAGEM " POSIÇÃO A - AMOSTRAGEM
POSIÇÃO R - RETIRADA

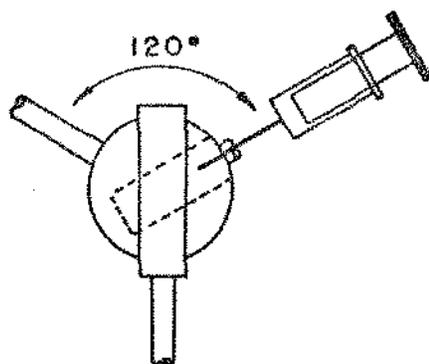


FIG.(III-2). "VÁLVULA DE AMOSTRAGEM
CONSTRUIDA A PARTIR DE
VÁLVULA DE 3 VIAS "

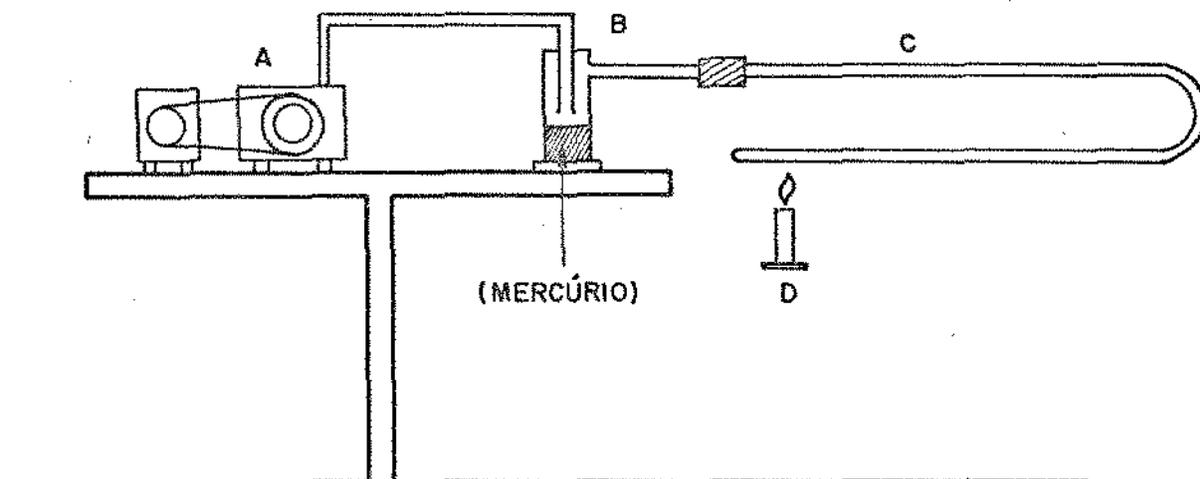


FIG.(III-3). "ENCHIMENTO DO MANÔMETRO "

- A - BOMBA DE VÁCUO
- B - ARMADILHA COM O MERCÚRIO A SER INTRO-
DUZIDO NO MANÔMETRO
- C - MANÔMETRO
- D - BICO DE BUNSEN

ra retirada do interior do ebuliômetro por cada linha de amarração obtida, considerando que as retiradas são feitas em dôbro para conferir a reprodutibilidade da medida. Isto corresponde a aproximadamente 1% de volume total de mistura recirculante, o que garante a não perturbação do equilíbrio termodinâmico.

III.2.d - Balão de aquecimento

Como foi discutido anteriormente, quanto mais lisa é uma superfície de aquecimento mais sujeita está a apresentar pontos de superaquecimentos. Estes provocam explosões indesejáveis e imprevisíveis. Nos balões de aquecimento de paredes lisas, como os que são usados em laboratórios, este problema é contornado com a introdução de pequenas esferas de vidro que ao causar a agitação das camadas de líquido próximas à superfície de aquecimento eliminam estes pontos de superaquecimento. Outro inconveniente destas superfícies lisas, é quanto ao seu poder de nucleação que é irregular e violento.

No equipamento construído foi usado o sistema de superfície ativada que é mais eficiente e com comportamento previsível, suave e contínuo. Esta superfície ativada é de vidro sinterizado e é constituída pela fusão de vidro particulado sobre uma superfície virgem de vidro liso, obtendo assim uma superfície de aquecimento extremamente rugosa, e com um ótimo poder de nucleação de bolhas de forma suave e abundante. Esta fusão deve ser feita à menor temperatura possível, para evitar o arredondamento das pontas afiladas das pequenas partículas de vidro, o que diminuiria o poder de nucleação.

III.2.e - Condensador auxiliar (I)

Com respeito a este condensador, será feito apenas um pequeno comentário, sendo apresentados maiores explicações no item IV.1 i do capítulo IV.

Detectados os efeitos indesejáveis que poderiam causar alterações na medida da composição da fase leve, foi instalado um condensador bitubular na saída da seção de amostragem da fase leve. Apesar da área de troca térmica ser suficiente, este condensador não foi capaz de condensar todos os vapores devido à velocidade com que estes passaram por ele, havendo portanto um tempo de residência muito pequeno. Por esta razão foi trocado o modelo bitubular por um em espiral que, provocando uma grande perda de carga na corrente gasosa, solucionará a contento o problema.

III.3 - EQUIPAMENTOS PERIFÉRICOS E INSTRUMENTAÇÃO

III.3.a - Válvulas

As válvulas usadas no ebulliômetro e em contato com as correntes de circulação não podem ser de vidro, pois estas exigem lubrificação com graxa de silicone para proporcionar boa vedação e perfeita condição de operação sem que ocorra travamentos, o que certamente causaria contaminação das substâncias em estudo.

Neste trabalho foram usadas válvulas de Teflon, material inerte e auto lubrificável eliminando por completo o uso de qualquer lubrificante. Este tipo de válvula só é imprescindível

em pontos onde há o contato acima, nos outros pontos do equipamento onde este fenômeno não ocorre, é indiferente qual o tipo usado. Neste equipamento, sem exceção, as válvulas são de Teflon.

III.3.b - Manômetros

O manômetro em U com ramo fechado foi preenchido com mercúrio previamente tratado. Este tratamento consiste de lavagem, destilação e filtração como última etapa. Durante o período de tempo requerido para a introdução do mercúrio no manômetro, o ramo fechado, que corresponde ao vácuo absoluto, permanecerá em aquecimento contínuo por intermédio de um bico de Bunsen. Este aquecimento garante uma eficiente expulsão do ar e vapor d'água deste ramo, o que também é auxiliado pela bomba de vácuo que permanece ligada ao longo de todo processo. Na figura III.3, é apresentado o esquema utilizado no enchimento do manômetro.

Após preenchido e instalado o manômetro foi montado na entrada deste uma coluna de absorção de sílica gel para evitar a contaminação das paredes do manômetro e superfície do mercúrio com eventuais escapes de substâncias em estudo por ocasião de eventuais explosões ocorridas no início da operação.

III.3.c - Termômetros

A escolha de um sensor de temperatura envolve uma série de fatores que vão desde a precisão e rapidez de resposta dos vários modelos disponíveis, até a análise econômica da escolha. Esta análise econômica é importante pois os princípios de funcionamento dos diversos sensores de temperatura são bastante dife-

rentes, bem como o nível de sofisticação que cada um apresenta. Como exemplo pode-se citar o termômetro de haste, termopares e o termômetro de resistência de platina.

Neste trabalho a escolha recaiu sobre o termômetro de mercúrio em haste de vidro. Normalmente a calibração deste tipo de termômetro é feita por imersão total; como no caso atual apenas uma porção do termômetro está submetida à temperatura a ser medida, fez-se necessária uma correção no valor da temperatura observada. Isto é feito com a instalação de um termômetro auxiliar acoplado ao sensor principal.

Maiores detalhes sobre esta correção encontram-se no capítulo IV e V.

Encontradas todas as medidas que satisfizeram a circulação e funcionamento global do ebuliômetro foi feito o projeto definitivo baseado nas observações colhidas neste protótipo, como pode ser visto no capítulo IV.

CAPÍTULO IV

DESCRIÇÃO E OPERAÇÃO DA APARELHAGEM

DESCRIÇÃO E OPERAÇÃO DA APARELHAGEM

Como já foi dito anteriormente, os ebuliômetros podem operar baseados em diferentes princípios de funcionamento. O ebuliômetro desenvolvido neste trabalho utiliza o método dinâmico com recirculação das fases líquida e vapor sendo esta última na forma condensada.

As razões que envolvem a escolha deste ebuliômetro de circulação recaem na sua relativa facilidade de operação, permitindo rápidas mudanças das condições de operação, aliados ao curto espaço de tempo requerido para ser atingido o estado estacionário.

Este tipo de ebuliômetro é realmente adequado a uma gama muito grande de sistemas desde que sejam totalmente miscíveis e não reagentes entre si. Em geral, os dados publicados na literatura obtidos com equipamentos de recirculação, como o utilizado neste trabalho, são de boa qualidade e consistentes termodinamicamente.

A descrição do equipamento como um todo é apresentada na figura IV.1 e é feita em quatro etapas:

- 1^a - Ebuliômetro
- 2^a - Equipamentos periféricos
- 3^a - Instrumentação e equipamento auxiliar
- 4^a - Equipamento de análise

IV.1 - Ebuliômetro

Identificando na figura IV.2

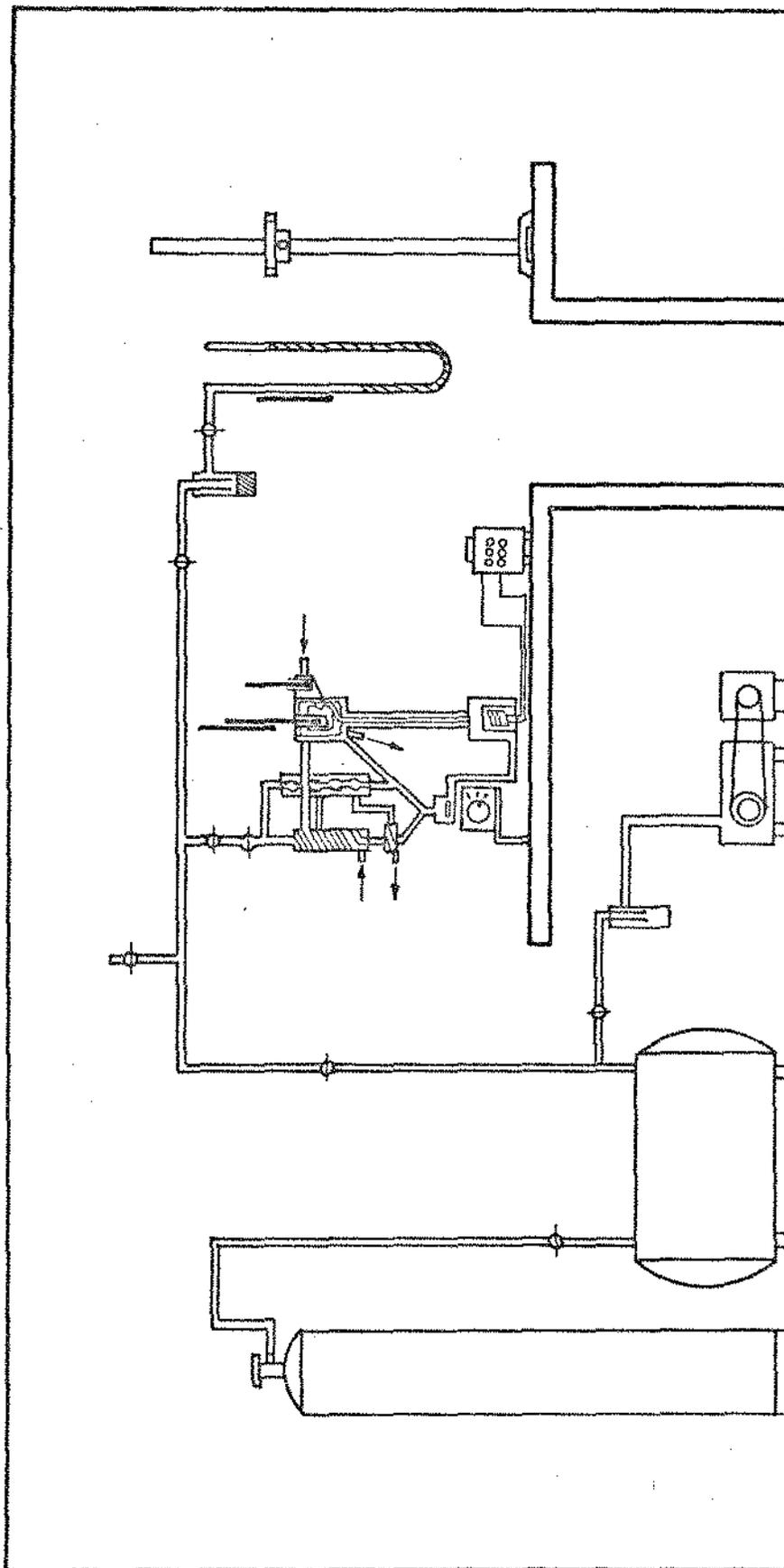


FIG.(IX-1). "ESQUEMA GERAL DA MONTAGEM EXPERIMENTAL"

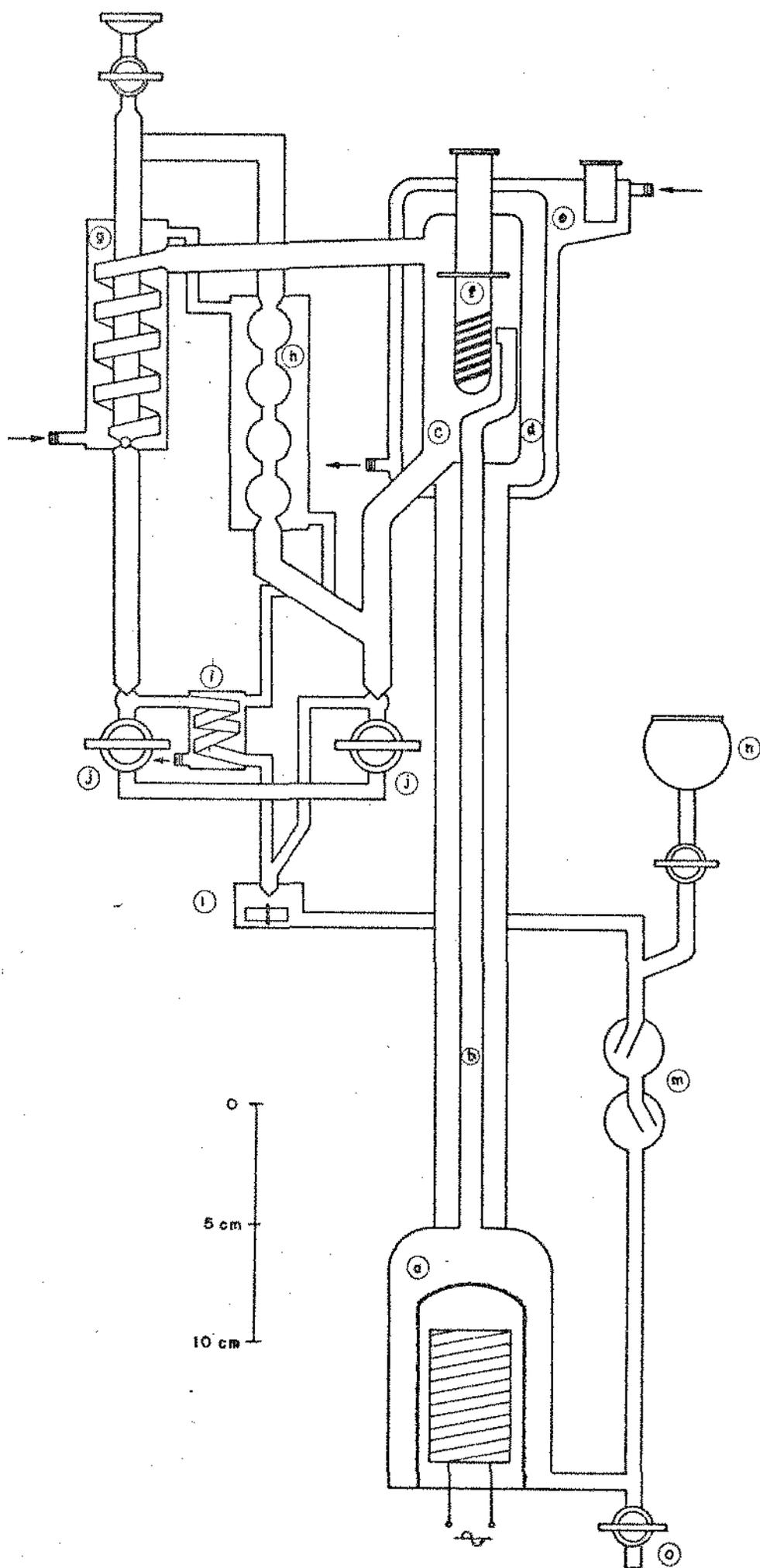


FIG. (IV - 2) VISTA EM CORTE DO EBULIÔMETRO CONSTRUÍDO

- a, Balão de aquecimento
- b, tubo Cottrell
- c, câmara de separação
- d, camisa com vácuo
- e, camisa de circulação fluido quente
- f, poço para sensor de temperatura
- g, condensador de fase leve
- h, condensador transmissor
- i, condensador auxiliar
- j, válvulas de amostragem das fases leve e pesada
- T, câmara de agitação
- m̄, amortecedor de oscilação
- m, funil de alimentação
- o, dreno

É apresentada a seguir a descrição funcional dos principais componentes do ebulliômetro.

IV.1.a - Balão de aquecimento

O balão de aquecimento com capacidade para 190 ml de solução líquida é aquecido externamente por intermédio de uma resistência elétrica com potência em torno de 500 W, formada por fios espiralados de níquel-cromo. Esta resistência é montada sobre um cartucho de cerâmica com superfície helicoidal que funciona como suporte para os fios de níquel-cromo.

A taxa de aquecimento é controlada variando-se a tensão de alimentação da resistência, através de um potenciômetro VARIVOLT que apresenta saída variável de 0 a 130 V A.C..

A transferência de calor para o interior do ebulliôme

tro é feita por intermédio de uma superfície ativada de vidro sintetizado e reentrante na porção inferior do balão de aquecimento, onde se encontra instalado o cartucho de aquecimento. Maiores detalhes sobre esta superfície ativada foram discutidas no capítulo de Projeto e Construção.

IV.1.b - Tubo Cottrell

O tubo Cottrell ou bomba Cottrell une o balão de aquecimento à câmara de separação e sua função é a de transportar até esta câmara as bolhas de vapor que são geradas na superfície de aquecimento, e as porções de líquidos por elas arrastadas. Este transporte permite que ocorra uma maior interação entre as fases líquida e vapor ascendentes, pois as mesmas estão bastante afastadas do estado de equilíbrio termodinâmico de fases, e a medida que percorrem o tubo Cottrell esta coexistência aproxima-se gradativamente deste estado de equilíbrio, devido a grande área de troca de calor e massa. Este estado de equilíbrio entre as fases para as dadas condições de operação deve ser alcançado na última porção superior do tubo Cottrell ou de preferência no choque da corrente líquido/gasosa contra o poço de sensor de temperatura na câmara de separação.

A velocidade com que a corrente líquido/gasosa ascende pelo tubo Cottrell é função das condições de operação tais como : nível de enchimento e nível de aquecimento, como será descrita mais adiante e, das características do sistema em estudo, tais como: viscosidade, densidade, tensão superficial de fase líquida. No equipamento utilizado as dimensões deste tubo são de 42 cm de comprimento e diâmetro interno de 0,8 cm.

IV.1.c - Câmara de separação ou de equilíbrio

A câmara de separação é peça fundamental do ebuliômetro, pois é nela que realmente se estabelece o equilíbrio entre as fases. Nesta câmara, o pequeno nível de superaquecimento ainda existe na fase líquida à saída do tubo Cottrell desaparece através da evaporação de pequena porção da fase líquida; isto ocorre quando do choque da corrente líquido/gasosa contra o poço do sensor de temperatura que funciona como um anteparo. Neste momento há um aumento muito brusco na área de troca de calor e massa, o que permite alcançar o equilíbrio termodinâmico de fases.

A câmara de separação então promove a total separação entre as duas fases coexistentes em equilíbrio.

Devido a sua pequena densidade, o vapor sobe deixando a câmara pelo duto de saída superior de onde segue para o condensador de fase vapor e daí para a válvula de amostragem.

A fase líquida, mais densa, abandona a câmara pelo duto de saída inferior, seguindo diretamente para a válvula de amostragem sem sofrer nenhum processo de resfriamento.

Devido às pequenas taxas de troca de calor e massa envolvidos enquanto as duas fases caminham em direção ao estabelecimento do equilíbrio entre si, é essencial que o processo ocorra sem trocas de calor com o exterior, o que certamente impediria o estabelecimento de equilíbrio termodinâmico entre as fases na câmara de separação. Este cuidado com o isolamento térmico é portanto fundamental, tanto na câmara como no tubo Cottrell. A seguir são apresentados dispositivos responsáveis por este isolamento térmico, ou seja, camisa de vácuo e camisa de circulação de fluido

quente.

IV.1.d - Camisa de vácuo

A troca de calor com o exterior mencionada no ítem anterior é evitada envolvendo tanto a câmara de separação quanto o tubo Cottrell por uma única camisa de vácuo. A pressão absoluta presente nesta camisa é da ordem de 10^{-4} mmHg o que evita a troca de calor com o exterior na forma convectiva. Externamente a camisa de vácuo é aplicada ainda, como medida adicional para minorar trocas de calor convectivas, fita de amianto ou asbestos; as trocas de calor sob a forma de radiação são reduzidas com um recobrimento final de papel aluminizado.

IV.1.e - Camisa de circulação de fluido quente

Na câmara de separação é tomado um cuidado adicional que é a instalação de uma camisa externa de vácuo na qual circula fluido (glicerina, por exemplo) a uma temperatura bem próxima do interior da câmara, a qual corresponde a temperatura de equilíbrio termodinâmico do sistema na presente condição de pressão e composição. Com esta camisa portanto, são reduzidos em muito os gradientes de temperatura entre o interior e o exterior da câmara, garantindo com isto um eficiente isolamento térmico.

IV.1.f - Poço sensor de temperatura

Como pode ser observado pela figura IV.1, o poço de termômetro está isolado no interior da câmara de separação e é exatamente sobre suas paredes externas que se estabelece o

equilíbrio de fases. A parede externa apresenta o formato helicoidal para permitir um maior tempo de contato com o líquido que por ele escorre.

Uma vez instalado o sensor de temperatura, o espaço restante do poço é preenchido primeiramente com mercúrio, que confere ótimo contato e transferência de calor do sistema para o sensor, e depois com vaselina líquida como medida de segurança para evitar a exalação de vapores quentes do mercúrio.

IV.1.g - Condensador transmissor de fase leve

Este condensador tem duas funções, sendo a primeira e mais importante, proporcionar a condensação total da fase vapor que deixa a câmara de separação. A segunda função é a de conectar o ebulliômetro à linha de pressão, permitindo a transmissão de pressão e impedindo o escape das substâncias voláteis presentes no ebulliômetro. Como se observa na figura IV.1, o condensador utilizado foi um do tipo espiralado sendo o fluido refrigerante a mistura água-etileno glicol a aproximadamente 3°C. Esta mistura entra no condensador pela parte inferior para atuar em contracorrente ao vapor a ser condensado.

IV.1.h - Condensador transmissor

Este condensador tem como função melhorar a transmissão de pressão estabelecida na linha de pressão para a câmara de separação. Esta transmissão deve ser feita através de um condensador para evitar contaminação da linha de pressão pelas substâncias presentes no ebulliômetro. Este é um condensador de bolas com entrada do fluido refrigerante pelo extremo superior proveniente

do condensador da fase vapor.

IV.1.i - Condensador auxiliar

Este é um acessório muito importante neste ebuliômetro, e está instalado à saída do ponto de amostragem da fase vapor condensada. Como se pode observar, a corrente líquida que deixa a câmara de separação não é resfriada; deste modo ela pode gerar pequenas quantidades de vapor que entram em contracorrente com o fluxo descendente de vapor condensado alcançando o condensador da fase leve, condensando e entrando em fluxo contracorrente com o condensado alterando por completo a composição a ser medida na seção de amostragem da fase leve. Este efeito é intensificado devido ao movimento de vai e vem típico dos vasos comunicantes (sob o ponto de vista de estática dos fluidos, o ebuliômetro pode ser visto como um tubo em U) que praticamente bombeia vapores quentes para a região da fase leve. Para eliminar este efeito prejudicial, foi instalado este condensador no formato espiralado para causar grande perda de carga nestes vapores e consequentemente condensando-os antes destes invadirem a região de amostragem da fase leve.

IV.1.j - Válvulas de amostragem das fases leve e pesada

Estas duas válvulas são as responsáveis pela obtenção das amostras das duas fases coexistentes em equilíbrio termodinâmico. O sistema projetado permite a retirada simultânea das duas amostras de uma forma rápida e segura e em quantidades suficientes para utilização em análise cromatográfica, por refratômetro ou mesmo por densimetria. Cada válvula tem duas posições: Amostragem (A) e Retirada (R). Na posição de amostragem

a quantidade a ser amostrada sai da corrente de circulação ; ao girar-se a válvula de 90° ela é colocada na posição de retirada. As amostras são retiradas do sistema por intermédio de seringa de embolo PRECISION SAMPLING CORP com 10 ml de capacidade.

IV.1.4 - Câmara de agitação

Uma vez que as duas correntes, das fases leve e pesada, passaram pela seção de amostragem dirigem-se à câmara de agitação, onde são agitadas por um agitador magnético revestido de vidro. Esta câmara é de fundamental importância, pois ela é um dos fatores determinantes do tempo em que o sistema irá alcançar o estado estacionário; isto ocorre porque sem a perfeita mistura das duas fases que apresentam composições bem diferentes, o balão de aquecimento estará sendo realimentado por uma corrente de composição não uniforme o que aumenta sobremaneira o regime transiente.

IV.1.m - Amortecedor de oscilação

Como já foi brevemente discutido no ítem IV.1.i, a massa líquida no interior do ebulliômetro sofre um movimento de vai e vem. Como esta oscilação, que tem origem no bombeamento da corrente líquida/gasosa pelo tubo Cottrell causa os problemas citados no mesmo ítem, foram instalados no tubo de retorno ao balão e aquecimento duas expansões de forma esférica que funcionam como amortecedor deste movimento, diminuindo a amplitude das oscilações da massa líquida.

Feita a descrição funcional dos principais componen-

tes do ebuliômetro, o diagrama de circulação das várias correntes neste é apresentada na figura IV.3.

- 1 - corrente líquida/gasosa em não equilíbrio termodinâmico
- 2 - corrente fase vapor em equilíbrio termodinâmico
- 3 - corrente fase líquida em equilíbrio termodinâmico
- 4 - corrente fase vapor condensado
- 5 - corrente já homogeneizado para realimentar o balão de aquecimento.

IV.2 - EQUIPAMENTOS PERIFÉRICOS

Identificando na figura IV.1

- p, bomba de vácuo
- g, tanque pulmão
- r, banho termostático com recirculação:resfriamento
- s, banho termostático com recirculação:aquecimento
- t, "COLD TRAPS" com nitrogênio líquido
- u, linha de pressão

IV.2.p - Bomba de vácuo

Foi utilizada uma bomba de vácuo de palhetas de 1/2 CV de potência modelo D04A da Leybold-Heraeus que permitiu estabelecer qualquer pressão de trabalho abaixo da pressão atmosférica.

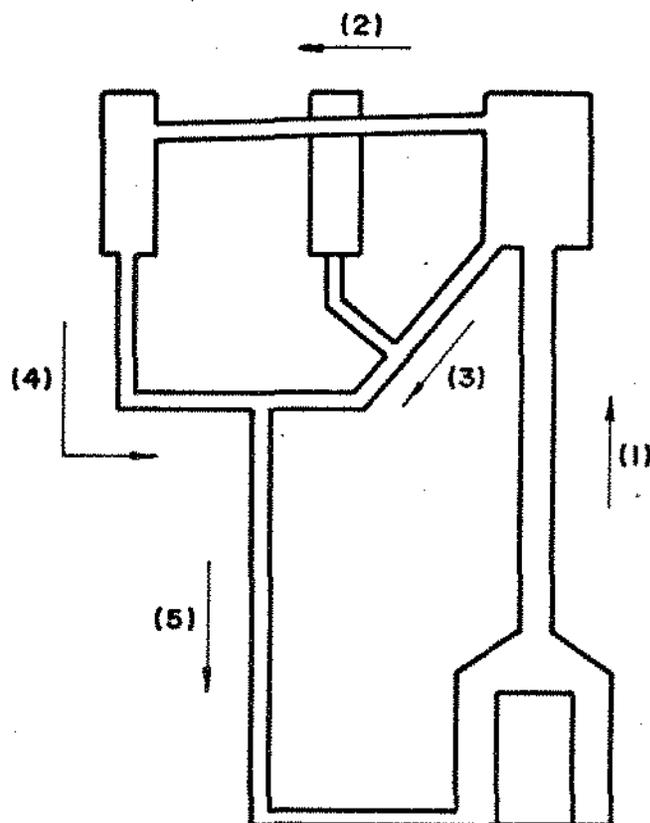


FIG.(IV-3). " DIAGRAMA SIMPLIFICADO DEMONSTRATIVO DAS CORRENTES CIRCULANTES NO EQUIPAMENTO CONSTRUÍDO "

- (1) - CORRENTE LÍQUIDO-VAPOR EM NÃO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO
- (2) - CORRENTE FASE VAPOR EM EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO
- (3) - CORRENTE FASE LÍQUIDA EM EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO COM A CORRENTE (2)
- (4) - CORRENTE FASE VAPOR CONDENSADA
- (5) - CORRENTE LÍQUIDA JÁ HOMOGENEIZADA QUE REALIMENTA O BALÃO DE AQUECIMENTO

IV.2.q - Tanque pulmão

A finalidade deste tanque pulmão é de funcionar como um manostato absorvendo todas pequenas flutuações na pressão de operação. Isto é conseguido usando um tanque com volume útil bem maior que o volume do ebulliômetro. Neste trabalho foi utilizado um tanque em aço carbono com volume total de 200 litros. O fluido utilizado como transmissor de pressão foi o N_2 gasoso fornecido por torpedo de 200 Kg/cm^2 . A razão do uso de N_2 e não de ar atmosférico deve-se ao vapor d'água presente no ar, que poderia dissolver-se no sistema em estudo, além do próprio O_2 que poderia oxidar em maior ou menor grau, as substâncias de estudo em circulação no ebulliômetro alterando as características iniciais do sistema.

IV.2.r - Banho termostático com recirculação: resfriamento

Este equipamento, da marca FANEM, modelo 111 foi destinado para suprir fluido a baixa temperatura aos 3 condensadores do ebulliômetro. O fluido utilizado foi uma mistura de água e etileno glicol, este agindo como anticongelante, uma vez que a temperatura do refrigerante no interior do banho é por volta de 3°C ou menos. A circulação externa deste refrigerante é garantida por uma bomba de demanda, interna ao banho termostático.

IV.2.s - Banho termostático com recirculação: aquecimento

Este banho, também da marca FANEM sem registro de modelo já que foi construído sob encomenda, destina-se unicamente

a suprir fluido em volta da câmara de separação. O banho permite alcançar temperaturas de até 200°C e, foram utilizados dois fluidos distintos durante a realização deste trabalho: glicerina e fluido térmico MOBIL THERM.

IV.2.t, - "COLD TRAPS" com nitrogênio líquido

Os traps de N_2 líquido foram instalados à entrada da bomba de vácuo para condensar todo e qualquer vestígio de vapor de substâncias voláteis ou mesmo vapor d'água que por ventura viessem a condensar e mesclar-se ao óleo da bomba de vácuo, o que certamente lhe acarretaria problemas de desempenho e desgaste.

IV.2.u - Linha de pressão

A linha de pressão é feita do mesmo material do ebuliômetro e, é ligada a este através de junta esférica. As outras ligações da linha com os periféricos são feitas com mangueiras plásticas com nylon trançado conectados à linha por olivas ali formados. A linha apresenta ainda uma saída de ventilação para a atmosfera externa, a linha permite também isolar o ebuliômetro e todos os periféricos através de válvulas macho em teflon, colocados em todas as interligações.

IV.3 - INSTRUMENTAÇÃO E EQUIPAMENTO AUXILIAR

A instrumentação necessária para equipamentos de obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor é formado por sensores de pressão e temperatura.

Identificando na figura IV.2

- v, manômetro em U
- x, termômetro de mercúrio
- z, catetômetro

IV.3.v - Manômetro

Foi utilizado um manômetro em U de aproximadamente 1,0 m de altura e diâmetro interno de 6,0 mm e com uma das extremidades fechada e evacuada, permitindo leitura de pressões que variem desde o vácuo absoluto até pressão da ordem de 1000 mmHg. O líquido manométrico utilizado foi o mercúrio metálico, o qual foi lavado, secado, destilado e filtrado antes de ser introduzido no manômetro. Ao lado deste manômetro foi instalada uma pequena coluna de absorção de sílica gel como medida de segurança para evitar que vapores e ou líquidos estranhos venham a contaminar a superfície do líquido manométrico.

IV.3.x - Termômetro de mercúrio

Foi utilizado como sensores de temperatura um conjunto de termômetros padrão de mercúrio e haste de vidro da marca PRECISION. Estes termômetros possuem escalas com divisões em décimos de graus Celsius.

Como já foi dito anteriormente a porção do termômetro inserida no poço de medida de temperatura está mergulhada em mercúrio para evitar as trocas de calor por convecção do ar que ali confinado faria com o exterior, mascarando a medida de temperatura. A porção superior do termômetro que está fora do poço e ex-

posta à atmosfera foi coberta por um tubo de vidro neutro com o intuito de diminuir a circulação de ar em torno das paredes do termômetro expostas. Ele também ajuda a estabilizar a temperatura no termômetro auxiliar que mede a temperatura ambiente em torno do termômetro principal, evitando flutuações que as vezes chegam a ser elevadas, devido à sensibilidade do termômetro à respiração humana durante a medição de temperatura.

IV.3.z, Catetômetro

Este equipamento da marca GAERTNER, foi utilizado na medida da coluna manométrica do mercúrio. Sua escala é milimetrada, e com a ajuda de um nônio acoplado à parte ótica, permite leituras de até décimos de milímetros.

IV.4 - EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE

As análises necessárias neste trabalho são as das duas amostras das fases leve e pesada. Os equipamentos de análise utilizados foram um refratômetro ATAGO com uma resolução de 5×10^{-4} na medida do índice de refração, um cromatôgrafo a gás CG com detector de condutividade térmica do tipo 3537 e um densímetro DMA 45, com uma resolução de 5×10^{-4} g/cm³ na leitura da massa específica. No caso do refratômetro e do densímetro se faz necessário o levantamento de curvas de calibração do tipo fração molar versus índice de refração e densidade, respectivamente; tais curvas são feitas a partir da análise de amostras previamente preparadas e de composição conhecida. Deste modo, para se conhecer a fração molar das amostras retiradas do ebuliômetro, se faz uso

destas curvas de calibração.

O equipamento de análise principal foi o refratômetro; ocorre porém que em alguns sistemas os índices de refração dos componentes puros são muito próximos, o que leva a abandonar seu uso, pois isto acarretaria grandes imprecisões nas medidas. Neste caso recorre-se ao uso do cromatógrafo e/ou densímetro .

IV.5 - OPERAÇÃO DO EQUIPAMENTO

A operação do equipamento pode ser feita de modo a serem obtidos dados isotérmicos ou isobáricos. A operação isobárica é mais simples e rápida, além da maior utilidade destes resultados no cálculo de equipamentos de transferência de calor e massa.

Será exposto então inicialmente o roteiro envolvido na obtenção dos dados isobáricos de equilíbrio líquido-vapor desde o estabelecimento da pressão de trabalho e alimentação das substâncias até a retirada e análise das amostras que gerarão as composições das duas fases coexistentes.

IV.5.1 - Operação isobárica

Uma vez limpo todo o equipamento de possíveis traços de substâncias usadas anteriormente, o ebulliômetro é colocado em sua posição de trabalho, verificando-se cuidadosamente o bom encaixe da junção esférica para evitar vazamentos.

Feita a instalação, são fechadas todas as válvulas que fazem contato com o exterior, ou seja, alimentação, dreno, ventilação e outras, além de serem efetuados reapertos em todas as

válvulas do sistema visando eliminar vazamentos.

Estes vazamentos podem ser o escape de N_2 gasoso e/ou vapores das substâncias para o exterior quando se trabalha a pressões acima da atmosférica local ou a passagem de ar para o interior quando a pressão de trabalho é menor que a atmosférica local. Este último caso é o mais grave, pois há a entrada de O_2 que é oxidante e de traços de vapor d'água do ar atmosférico; igualmente não podem ocorrer de nenhuma forma vazamentos de substâncias líquidas.

Terminadas estas verificações, é ligada a bomba de vácuo que evacuará todo o equipamento, até que este fique submetido a uma pressão entre 1 e 2 mmHg por aproximadamente 20 minutos. O tempo total desta operação, que pode chegar até 40 minutos, dependerá de quais substâncias estiverem ainda presentes no equipamento, como por exemplo, água destilada usada na limpeza do ebuliômetro.

Livre do ar atmosférico, das substâncias orgânicas e da água que ficaram retidas no "cold trap" com N_2 líquido, é fechada a válvula que liga o equipamento à bomba de vácuo que é então desligada. Imediatamente inicia-se a circulação do fluido frio pelos condensadores e é introduzido em toda a aparelhagem N_2 gasoso do torpedo até atingir aproximadamente a pressão de operação, quando é iniciada então a etapa de alimentação do sistema de trabalho. As válvulas de amostragem são colocadas na posição retirada. O tanque pulmão e o manômetro são isolados através do fechamento de válvulas, e a pressão do ebuliômetro é reduzida a um valor inferior a da atmosfera para haver uma diferença de pressão favorável à alimentação. Normalmente esta alimentação inicial

é feita apenas com substâncias puras. A substância escolhida é aquela que apresenta o menor ponto de ebulição entre as duas que compõe o sistema binário.

Terminada toda fase de alimentação, inicia-se a etapa de operação propriamente, ligando-se o aquecimento de forma branda para evitar o aquecimento muito brusco da superfície ativada, o que causaria pequenas explosões no balão de aquecimento. Uma vez surgidos os primeiros pontos de nucleação de bolhas, é aumentada a taxa de aquecimento gradativamente até se verificar que o tubo Cottrell começa a funcionar. Isto ocorre quando a corrente gás-líquido tenta ascender pelo tubo com pequena velocidade. Quando esta corrente chega a câmara de separação e começa a haver circulação de líquido pelo outro ramo do ebuliômetro, deve-se aguardar ainda alguns instantes, quando então a corrente gás-líquido irá adquirir maior velocidade até atingir uma na qual o choque desta com o poço do termômetro consiga separar as duas fases. Uma vez que a circulação esteja completamente estabelecida e houver circulação de fluidos em todos os setores do ebuliômetro são feitos os últimos ajustes. São eles o da taxa de aquecimento e o da pressão. Este último através do uso do torpedo de N_2 gasoso ou de saída de ventilação.

A coluna manométrica é medida com o auxílio do catetômetro. Também é anotada a temperatura às proximidades do manômetro para posterior correção do valor medido. Uma vez feitos estes ajustes e verificada a pressão de trabalho é preciso aguardar entre 10 a 15 minutos para que o estado estacionário seja alcançado quando a temperatura e todas as composições não mais

irão variar com o tempo. Durante o período requerido para que o equipamento alcance o estado estacionário é importante que as válvulas de amostragem permaneçam na posição de amostragem (A) pois, caso contrário, haveria a formação de um poço onde ocorreria acúmulo de substância fora do circuito de recirculação e portanto estagnado, o que dificultaria sobremaneira o estabelecimento do estado estacionário neste ponto. A partir deste momento são anotadas as temperaturas de equilíbrio e de haste, pressão, bem como são feitas as retiradas das amostras das fases leve e pesada. Cada retirada é feita da seguinte maneira: A válvula de amostragem que se encontra vazia na posição retirada, é levada a posição de amostragem, sendo então preenchida com a substância a ser analisada, em seguida retorna-se à posição de retirada.

Neste ponto a amostra está disponível para ser retirada da válvula de amostragem, com o auxílio de uma seringa hipodérmica, é levada ao equipamento de análise.

Para verificar a reprodutibilidade de cada resultado são retiradas e analisadas pelo menos 3 amostras de cada ponto separados por 1 ou 2 minutos uma da outra.

Até este ponto foram consumidos aproximadamente 25 minutos desde o momento em que foi introduzido o N_2 gasoso no sistema.

Para se obter o próximo dado de equilíbrio, é substituída certa quantidade de solução recirculante por mesma quantidade de outra substância pura constituinte da solução binária. Esta operação de mudança da composição global no ebuliômetro é feita sem diminuir a taxa de aquecimento e como a nova composição

global não difere muito da anterior, em apenas 10 minutos é atingido o estado estacionário quando é possível anotar as temperaturas de equilíbrio e de haste, pressão e retiradas das amostras para análise.

Este procedimento é repetido diversas vezes até se montar completamente o diagrama T,x-y.

IV.5.2 - Operação isotérmica

A operação isotérmica segue basicamente um roteiro paralelo ao da operação isobárica. A diferença maior é que na isobárica se estabelece a pressão desejada e se aguarda o equipamento atingir o estado estacionário, quando são anotadas as temperaturas e composições de equilíbrio; na operação isotérmica para uma dada composição global no ebuliômetro e uma temperatura de equilíbrio escolhida, deve-se variar por diversas vezes a pressão aplicada ao sistema até que a temperatura de equilíbrio estabelecida seja igual a temperatura escolhida, quando são então poderã ser anotada a pressão e as composições de equilíbrio. Deste modo a operação isotérmica torna-se extremamente mais demorada que a isobárica.

IV.5.3 - Procedimento para desligar a aparelhagem

Após terminada a operação do equipamento, são desligados os aquecimentos do balão e da camisa de aquecimento da câmara de separação. Em seguida o ebuliômetro é isolado do resto do equipamento com o fechamento de todas as válvulas de ligação. Por último são desligados os banhos que fornecem os líquidos refrige

rantes aos condensadores.

A seguir são feitos comentários a respeito de três importantes parâmetros operacionais.

- temperatura do laboratório
- taxa de aquecimento
- nível de enchimento do ebulliômetro

- Temperatura do laboratório

A temperatura do laboratório foi mantida constante durante todo trabalho por intermédio de ar condicionado.

Esta estabilidade térmica é importante no desempenho dos equipamentos de medida como o catetômetro, termômetros e manômetro, bem como no tanque pulmão. No caso deste último, variações na temperatura ambiente, durante a coleta de dados, causariam variações na pressão interna do pulmão e conseqüente do sistema, invalidando com isso as medidas.

- Taxa de aquecimento

A relação entre a taxa de aquecimento e a velocidade de recirculação no ebulliômetro é muito importante. Como já foi dito nos parágrafos anteriores, uma taxa de aquecimento muito pequena não permite o surgimento da fase mais leve. Isto porque a pequena geração de bolhas no balão de aquecimento dá origem a uma velocidade de choque da corrente líquida-vapor contra as paredes do poço de termômetro muito pequena.

Existe porém, uma taxa a partir da qual o ebulliômetro

irá operar a contento. A partir deste valor mínimo existe uma faixa de valores de taxa de aquecimento onde a única diferença no comportamento é a maior velocidade de recirculação.

Nesta faixa de operação o estado estacionário alcançado corresponde ao equilíbrio termodinâmico de fases.

A uma taxa acima do limite superior desta faixa a velocidade e vazão de recirculação tornam-se tão elevadas que não há tempo e volume suficiente para que a câmara de separação funcione corretamente; além da crescente probabilidade de ocorrência de respingos da fase pesada na fase leve.

Assim, nestes casos, o estado estacionário jamais corresponderá ao equilíbrio termodinâmico de fases.

- Nível de enchimento do ebuliômetro

O ebuliômetro construído, bem como os demais existentes, somente operam a contento quando preenchidos com um volume bem determinado de líquido. Com este volume, determinado experimentalmente, deve ser obtida a melhor circulação no ebuliômetro aliado ao bom funcionamento da câmara de separação. Um volume muito pequeno bem como um volume excessivo são igualmente prejudiciais.

No primeiro caso, há uma geração excessiva de bolhas de vapor no balão de aquecimento, devido ao pequeno volume livre no seu topo, não sendo portanto bombeado líquido pelo tubo Cottrell. O pouco líquido que sobe pelo tubo o faz com velocidade elevada e na forma de delgadas calotas transversais.

No segundo caso, devido ao volume excessivo de líquido, que ocupa até um trecho do tubo Cottrell e a excessiva camada de líquido acima da superfície de aquecimento, há parcial inibição na geração de bolhas de vapor, o que resulta numa corrente de baixa velocidade e com quantidade de bolhas de vapor muito pequena, impedindo aparecimento de fase vapor na câmara de separação.

CAPÍTULO V

TESTES DO EQUIPAMENTO

TESTES DO EQUIPAMENTO

A verificação do bom funcionamento do ebuliômetro se fez em duas etapas. A primeira, através do levantamento da curva de pressão do vapor de uma substância, no caso, Etanol. Neste tipo de estudo é basicamente verificado o comportamento da instrumentação do ebuliômetro, ou seja, sensores de temperatura e de pressão.

Na segunda etapa já é utilizado um sistema binário, tolueno-ciclohexano, do qual se levanta a curva de equilíbrio líquido-vapor isobárico. Neste segundo estudo, além da verificação dos sensores de temperatura e pressão é constatado o comportamento da câmara de separação e dos sistemas de amostragem e análise, pois, ao contrário do que ocorre no levantamento da curva de pressão de vapor, aqui são feitas retiradas de amostras das fases leve e pesada. A avaliação final do equipamento é feita aplicando o teste de consistência termodinâmica aos resultados experimentais do sistema binário, o que permite avaliar quantitativamente, através de grandezas termodinâmicas, o desempenho do equipamento.

V.1 - Correções nas Leituras de Temperatura e Pressão

Devido à natureza da instrumentação utilizada neste trabalho, as leituras de pressão e temperatura não podem ser usadas de imediato para avaliar o comportamento do sistema, ou em cálculos. Estes valores devem sofrer correções, que são apresentadas a seguir.

V.1.a - Correção da Temperatura

A maioria dos termômetros é calibrada pelo processo de imersão total. Neste processo, o termômetro é mergulhado em um banho termostático mantido a uma temperatura bem determinada. Quando a leitura do termômetro se estabiliza esta temperatura é registrada em sua escala graduada. Isto quer dizer que um termômetro calibrado desta forma, somente indicará a temperatura correspondente ao meio quando ele estiver totalmente imerso nele.

Naturalmente isto não é sempre possível, como é o caso das medidas de temperatura feitas neste trabalho, pois apenas o bulbo e a porção inferior ficam mergulhados no poço de termômetro; a parte restante da haste do instrumento fica sujeita à temperatura ambiente, que é sempre inferior à reinante no interior do ebuliômetro. Devido a esta razão a temperatura indicada pelo termômetro é diferente, normalmente menor, que a verdadeira.

Este problema é contornado com a aplicação da chamada correção de haste. Esta correção leva em conta a diferença entre as temperaturas reinantes na base e haste do termômetro, além do comprimento da haste que está submetida à temperatura ambiente.

Considerando o esquema apresentado na figura (V.1), a correção é dada por:

$$T_{\text{verdadeira}} = T_0 + f.l. \cdot (T_{\text{verdadeira}} - T_{\text{ambiente}}) \quad (\text{V.1.a})$$

onde :

T_0 = temperatura observada, indicada pelo termômetro

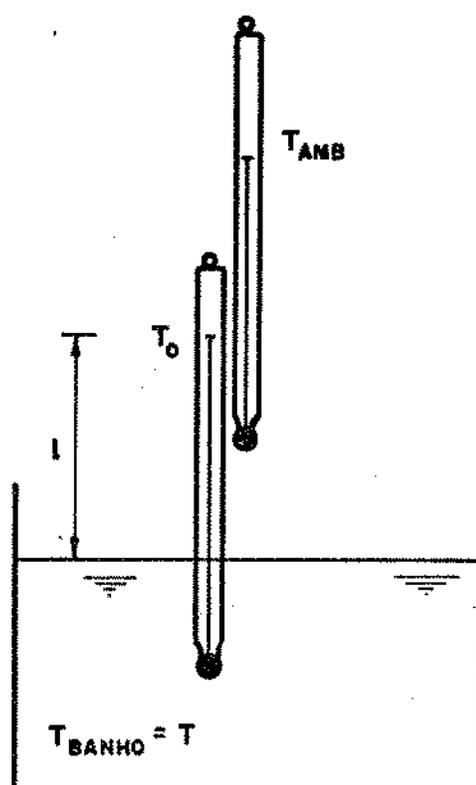


FIG.(X-1). " $T = T_0 + f.l(T - T_{\text{AMB}})$
ONDE $f = 0,00016$ PA-
RA ESCALA EM $^{\circ}\text{C}$ "

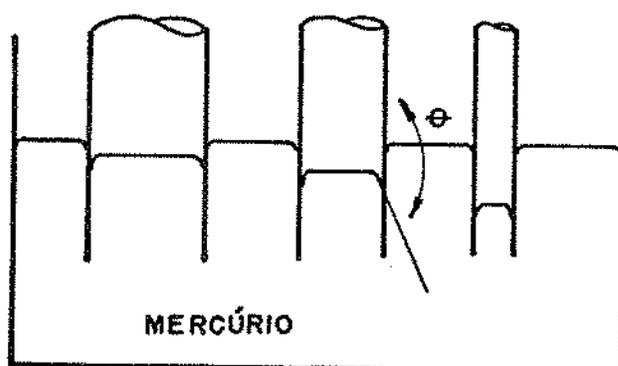


FIG.(X-2). "EFEITO DA CAPILARIDADE
EM MERCÚRIO PARA DIFE-
RENTES DIÂMETROS DE TU-
BOS"

f = coeficiente que leva em conta a diferença entre os coeficientes de expansão do líquido termométrico e do vidro. No caso do líquido manométrico mercúrio e escala em graus Celsius, $f = 0,00016$.

$T_{\text{verdadeira}}$ = temperatura a qual está sujeito o bulbo do termômetro, em $^{\circ}\text{C}$.

ℓ = comprimento da coluna de líquido termométrico exposta à T_{ambiente} , expresso em número de graus da escala termométrica. No caso deste trabalho ℓ é expresso em graus Celsius.

T_{ambiente} = temperatura média da coluna termométrica exposta ao ambiente, em $^{\circ}\text{C}$. Esta temperatura é indicada pelo termômetro auxiliar acoplado à haste do termômetro principal.

Para uso imediato ela pode ser reescrita sob uma forma mais adequada.

$$T = T_{\text{verdadeira}} = \frac{T_0 - f \cdot \ell \cdot T_{\text{ambiente}}}{1 - f \cdot \ell} \quad (\text{V.1.b})$$

V.1.b - Correção na Leitura da Pressão

Uma atmosfera é definida como a pressão hidrostática de uma coluna de mercúrio, de 760mm de altura às condições padrão : temperatura do mercúrio 0°C e $g = 980,665 \text{ cm/s}^2$.

As medidas de pressão obtidas a partir de leitura do comprimento de coluna manométrica são influenciadas por uma sê-

rie de fatores. Os efeitos principais e suas correções são apresentados a seguir.

- Depressão Capilar do Mercúrio

Devido a efeitos de capilaridade, a superfície do líquido manométrico, chamada de menisco, não é plana. No caso do mercúrio, o menisco é côncavo voltado para baixo, e há uma depressão no nível de mercúrio. Isto é ilustrado na figura V.2. A magnitude desta depressão independe da altura da coluna de mercúrio, da pressão medida e da temperatura, mas, por outro lado, é o ângulo do mercúrio com a superfície da parede do manômetro. Este ângulo é função da natureza do material de construção do manômetro e da pureza do líquido manométrico. Estes dois fatores normalmente causam deformações aleatórias no menisco. Como exemplo pode-se citar o caso do mercúrio com traços de água, que diminui sobremaneira o efeito da capilaridade, e com isso a própria depressão.

Para o caso de mercúrio puro e tubos do manômetro construídos em vidro a correção do efeito de capilaridade para manômetros é dada por

$$\Delta h_{\text{cap}} = dp_A - dp_B = \frac{2 \cos \theta}{\gamma_{\text{Hg}}} \left(\frac{\sigma_{\text{AM}}}{r_A} - \frac{\sigma_{\text{BM}}}{r_B} \right) \quad (\text{V.2})$$

onde : θ = ângulo fornecido pela superfície do menisco e a parede do manômetro.

r_A, r_B = raio de cada um dos ramos do manômetro (in)

γ_{Hg} = peso específico do mercúrio (lb/in^3)

σ_{AM}, σ_{BM} = tensão superficial do líquido manométrico M com respeito aos fluidos A e B em contato com a superfície do líquido manométrico.

dp_A, dp_B = depressões ocorridas em cada ramo do manômetro

No caso deste trabalho onde o líquido manométrico é mercúrio, o material de construção é vidro e os fluidos A e B são vácuo e nitrogênio, tem-se :

$$\sigma_{\text{Hg-v\u00e1cuo-vidro}} = 2,74 \times 10^{-3} \text{ lb/in}^3$$

$$\sigma_{\text{Hg-ar-vidro}} = 2,68 \times 10^{-3} \text{ lb/in}^3$$

$$\theta_{\text{Hg-v\u00e1cuo-vidro}} = 140^\circ$$

$$\theta_{\text{Hg-ar-vidro}} \text{ a } 140^\circ$$

$$\text{como } r_A = r_B = 3\text{mm} = 1,18 \text{ in}$$

a relação entre as depressões em cada ramo é :

$$\frac{dp_{\text{ramo c/ar}}}{dp_{\text{ramo c/v\u00e1cuo}}} = \frac{\sigma_{\text{Hg-ar-vidro}}}{\sigma_{\text{Hg-v\u00e1cuo-vidro}}} = \frac{2,68 \times 10^{-3}}{2,74 \times 10^{-3}} = 0,978 \quad (\text{V.3})$$

Achou-se por bem utilizar os valores de correção para o efeito de capilaridade apresentados em H\u00e1la et al. (14) que levam em conta o valor experimental da altura do menisco. Assim, foi feita a medida de altura do menisco no ramo evacuado do man\u00f4metro, a qual \u00e9 igual a 0,60 mm.

Aplicando-se este valor à tabela apresentada à página 203 de Håla et al. (14), com diâmetro de tubo de manômetro = 6mm, obtêm-se :

$$dp_{\text{ramo c/vácuo}} = 0,75 \text{ mm}$$

logo através de (V.3) :

$$dp_{\text{ramo c/ar}} = 0,73 \text{ mm}$$

$$\Delta h_{\text{cap}} = 0,02 \text{ mm, logo } h_{\text{coluna}} = (h_{\text{lida}} + 0,02) \text{ mmHg}$$

- Correção de temperatura

Para satisfazer as condições padrão da definição de atmosfera é necessário fazer a correção de temperatura à leitura da coluna manométrica.

Esta correção leva em conta o coeficiente de expansão térmica da escala graduada utilizada, no caso a do catetômetro, e o coeficiente de expansão volumétrica do mercúrio. O valor da coluna manométrica corrigida, termicamente é então :

$$h_{\text{c temp}} = h_{\text{coluna}} \times \left[\frac{1 + \alpha (t - t_s)}{1 + \beta t} \right]$$

de : β = coeficiente de expansão volumétrica do mercúrio =
 $= 1,818 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

α = coeficiente de expansão linear da escala metálica =
 $= 18,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

t = temperatura do manômetro, em $^\circ\text{C}$

t_s = temperatura de calibração da escala graduada

h_{coluna} = altura da coluna manométrica já corrigida dos efeitos da capilaridade.

Como não se conhece a temperatura a qual foi calibrada a escala graduada do manômetro é possível, sem maiores prejuízos a correção que $t = t_s$, ou seja, a temperatura de calibração t_s é igual a temperatura do manômetro. Assim, o valor corrigido final é :

$$h_{c \text{ tem}} = \frac{h_{coluna}}{1 + 1,818 \times 10^{-4} t} \quad (V.4)$$

- Influência da aceleração da gravidade.

Para medidas precisas, a coluna monométrica já corrigida termicamente é recalculada para o valor de aceleração da gravidade padrão, ou seja, $g = 980.665 \text{ cm s}^2$.

Isto é feito através da equação :

$$h = \frac{h_{c \text{ temp. } g_{local}}}{g_{padrão}}$$

O valor de g_{local} pode ser calculado a partir da latitude ϕ e da altitude em relação ao nível do mar em metros através de :

$$g_{local} = 978,039 (1 + 0,005294 \cdot \text{sen}^2 \phi - 0,000007 \cdot \text{sen}^2 2\phi) - 0,0003086H$$

onde : H = altitude em relação ao nível do mar

ϕ = latitude em metros

Para a cidade de Campinas :

$$\phi = 52^{\circ} 53' 20''$$

$$H = 693 \text{ m}$$

logo , $g_{\text{local}} = 981,111 \text{ cm/s}^2$

$$e \quad h = h_{c \text{ temp}} \times \frac{981,111}{980,665} = 1,000454617 \times h_{c \text{ temp}} \quad (\text{V.5})$$

Colocando todas as correções necessárias numa equação única final, a relação entre h e h_{lida} ou Pressão P e h_{lida} .

$$P = (h_{\text{lida}} + 0,02) \times \frac{1,000454617}{1 + (1,814 \times 10^{-4} \cdot t)} \quad (\text{V.6})$$

onde : $(h_{\text{lida}}) = \text{mm Hg}$

$$(t) = ^{\circ}\text{C}$$

V.2 - Análise de Incertezas e sua Propagação

Neste item são feitas considerações a respeito dos desvios e sua propagação.

São apresentados a seguir as incertezas encontradas nas leituras da temperatura, pressão, índice de refração e determinação da massa. Estas últimas são importantes durante o levantamento das curvas de calibração para sistemas binários e leitura das composições das fases. Estas incertezas são tomadas como

sendo a metade da menor divisão da escala utilizada.

Incerteza na leitura da pressão = $\Delta P = \pm 0,05$ mm Hg

Incerteza na leitura das temperaturas nos termômetros principal e auxiliar para temperatura de haste = $\Delta T_{\max} = \pm 0,05$ °C

Incerteza na leitura da temperatura no termômetro auxiliar próximo à coluna manométrica = $\Delta T_{\text{man}} = \pm 0,5$ °C

Incerteza na leitura do índice de refração = $\Delta n = \pm 0,0005$

Incerteza na determinação da massa = $\Delta m = \pm 0,0005$ g

V.2.a - Propagação das incertezas no levantamento de curvas de pressão de vapor

Todas as incertezas nos valores experimentais são acumuladas em apenas uma variável, no atual caso, a medida da pressão. Assim, a propagação das incertezas na leitura da temperatura e da própria pressão pode ser representada por :

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial P_L}\right) \Delta P_L + \left(\frac{\partial P}{\partial T_{\text{man}}}\right) \Delta T_{\text{man}} + \left(\frac{\partial P}{\partial T_{\text{aux}}}\right) \Delta T_{\text{aux}}$$

onde : P_L é a pressão lida

P é a pressão já corrigida

- a derivada parcial $\left(\frac{\partial P}{\partial P_L}\right)$ pode ser encontrada através da equação que relaciona P e P_L , ou seja a equação que aplica as correções a pressão lida, eq. (V.6).

$$P = \frac{(P_L + 0,02) \cdot (1,000454617)}{1 + (1,818 \times 10^{-4} \times T_{\text{man}})}$$

$$\frac{\partial P}{\partial P_L} = \frac{1,000454617}{1 + 1,818 \times 10^{-4} \cdot T_{\text{man}}}$$

tomando o valor médio de $T_{\text{man}} = 26,00^{\circ}\text{C}$ $\rightarrow \frac{\partial P}{\partial P_L} = 0,996$

- a derivada parcial $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)$ é obtida a partir da curva de temperatura versus pressão de vapor do etanol. É considerado um valor médio da derivada ao longo da curva.

$$\frac{\partial P}{\partial T} = 18,09 \text{ mmHg}/^{\circ}\text{C}$$

- a derivada $\left(\frac{\partial P}{\partial T_{\text{man}}}\right)$ é obtida também a partir da equação (V.6).

$$\frac{\partial P}{\partial T_{\text{man}}} = - \frac{(P_L + 0,02) \times 1,000454617 \times 1,818 \times 10^{-4}}{(1 + 1,818 \times 10^{-4} \cdot T_{\text{man}})^2}$$

Considerando um valor médio de pressão lida de 400,00 mmHg e $T_{\text{man}} = 26,00^{\circ}\text{C}$

$$\frac{\partial P}{\partial T_{\text{man}}} = 0,07$$

- a derivada $\left(\frac{\partial P}{\partial T_{\text{aux}}}\right) = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial T_{\text{aux}}}\right) = - 18,09 \times 0,00016 \times$

$\times 15 = 0,043 \text{ mmHg}$, onde a derivada $(\partial T / \partial T_{\text{aux}})$ é obtida a partir

da equação (V.1a). Logo, a incerteza no valor da pressão corrigida \bar{e} a seguinte :

$$\Delta P = 0,996 \times 0,05 + 18,09 \times 0,05 + 0,07 \times 0,5 + 0,043$$

$$\Delta P = \pm 1,03 \text{ mmHg.}$$

A maior parcela na incerteza da pressão de vapor \bar{e} a relativa a temperatura observada no termômetro principal. Assim,

$$P_{\text{vapor}} = (P_{\text{corrigida}} \pm 1,03) \text{ mmHg}$$

V.2.b - Propagação das incertezas no levantamento de curvas de equilíbrio líquido-vapor

Igualmente para o equilíbrio líquido-vapor todas as incertezas são acumuladas em uma ou mais variáveis. Neste caso serão utilizadas as composições de ambas as fases, X_1, Y_1 . Tem-se então :

$$\begin{aligned} \Delta X = & \left(\frac{\partial X_1}{\partial T} \right) \Delta T + \left(\frac{\partial X_1}{\partial P_{\text{lida}}} \right) \Delta P_{\text{lida}} + \left(\frac{\partial X_1}{\partial \eta} \right) \Delta \eta + \left(\frac{\partial X_1}{\partial P} \right) \Delta P + \left(\frac{\partial X_1}{\partial T_{\text{man}}} \right) \Delta T_{\text{man}} \\ & + \left(\frac{\partial X_1}{\partial T_{\text{lida}}} \right) \Delta T_{\text{lida}} + \left(\frac{\partial X_1}{\partial T_{\text{aux}}} \right) \Delta T_{\text{aux}} + \left(\frac{\partial X_1}{\partial m_1 \text{ Calibração}} \right) \Delta m_1 + \left(\frac{\partial X_1}{\partial m_2 \text{ Calibração}} \right) \Delta m_2 \end{aligned}$$

igualmente para Y:

$$\Delta Y_1 = \left(\frac{\partial Y_1}{\partial T} \right) \Delta T + \left(\frac{\partial Y_1}{\partial P_{\text{lida}}} \right) \Delta P_{\text{lida}} + \left(\frac{\partial Y_1}{\partial \eta} \right) \Delta \eta + \left(\frac{\partial Y_1}{\partial P} \right) \Delta P + \left(\frac{\partial Y_1}{\partial T_{\text{man}}} \right) \Delta T_{\text{man}}$$

utilizando valores médios de X_1, n_T como :

$$X_1 = 0,5 \text{ e } n_T = 0,034 \text{ moles}$$

e os pesos moleculares:

$$PM_1 = 84,16 \text{ g/mol}$$

$$PM_2 = 92,15 \text{ g/mol}$$

Assim,

$$\frac{\partial X_1}{\partial m_1} = 0,175 \text{ g}^{-1} \quad \text{e} \quad \frac{\partial X_1}{\partial m_2} = 0,160 \text{ g}^{-1}$$

Aplicando estes valores as duas equações :

$$dY_1 = dX_1 = - 0,0324 \times (0,05) + (-15,26) \cdot (0,0005) + (0,0325) \cdot (0,05) \\ + (3,27 \times 10^{-4}) \cdot (0,05) + (0,175) \cdot (0,0005) + 0,160 (0,0005)$$

$$dX_1 = dY_1 = \pm 0,007$$

Desta forma as incertezas provenientes das leituras de temperaturas e pressão causam incertezas da ordem de 1×10^{-2} nas frações molares das fases leve e pesada.

V.3 - Pressão de vapor do etanol

Foi levantado a curva de pressão de vapor do etanol puro na faixa de pressões e temperaturas aplicáveis ao equipamento construído. Os resultados coletados são apresentados na Tabela (V.1) a seguir.

Tabela V.1 -

Temp. tida ($^{\circ}\text{C}$)	Temp. haste ($^{\circ}\text{C}$)	Temp. corr. ($^{\circ}\text{C}$)	P _{tida} (mmHg)/T _{man} ($^{\circ}\text{C}$)	P _{corrigido} (mmHg)
41,05	25,35	41,15	142,05/22,8	141,55
47,41	26,55	47,57	197,00/23,5	196,27
51,62	Imersão total	51,62	241,60/24,1	240,68
52,4	Imersão total	52,40	250,40/28,5	249,24
54,28	Imersão total	54,28	273,35/24,5	272,28
57,51	Imersão total	57,51	317,10/25,1	315,82
61,29	42,00	61,30	376,93/25,5	375,38
63,71	42,00	63,73	420,60/28,5	418,64
66,58	39,40	66,61	475,20/28,5	472,99
69,65	37,60	69,70	542,35/28,7	539,80
71,45	38,20	71,52	548,83/28,8	582,07
71,50	32,00	71,59	584,38/24,0	582,14
71,60	32,20	71,69	586,63/23,9	584,39
71,70	32,20	71,79	588,60/23,7	586,38
72,26	32,20	72,35	602,80/23,6	600,54
73,27	31,90	73,37	627,93/23,4	625,59
73,33	31,90	73,43	630,80/23,1	628,49
73,35	31,90	73,45	630,83/23,1	628,51
73,45	31,80	73,55	632,95/23,1	630,63
73,70	31,50	73,81	638,88/23,0	636,54
74,31	31,60	74,42	655,80/22,7	653,44
74,42	31,40	74,53	659,35/22,5	657,00
74,45	30,85	74,57	660,15/22,2	657,84
74,70	30,60	74,82	666,98/22,0	664,66
75,40	29,80	75,53	685,88/21,5	683,56
75,86	38,60	75,96	700,30/28,5	697,06
75,88	27,90	76,02	700,15/21,0	697,84
77,79	38,10	77,91	756,35/28,5	752,81
78,75	37,80	78,88	786,75/28,5	783,07

Tabela V.2 -

Temperatura (K)	Pressão exp. (mmHg)	Pressão Ajustada (mmHg)
314,30	141,55	142,51
320,72	196,27	196,87
324,77	240,68	239,56
325,55	249,24	248,63
327,43	272,28	271,68
330,66	315,82	315,52
334,45	375,38	374,41
336,88	418,64	416,84
339,76	472,99	472,26
342,85	539,80	538,44
344,67	582,07	580,91
344,74	582,14	582,60
344,84	584,39	585,02
344,94	586,38	587,45
345,50	600,54	601,19
346,52	625,59	626,90
346,58	628,49	628,44
346,60	628,51	628,95
346,70	630,63	631,53
346,96	636,54	638,27
347,57	653,44	654,31
347,68	657,00	657,24
347,72	657,84	658,31
347,97	664,66	665,01
348,68	683,56	684,37
349,11	697,06	696,31
349,17	697,84	697,99
351,06	752,81	752,66
352,03	783,07	782,06

OBS.: Na Tabela (V.1), para os valores de temperatura nos quais a coluna termométrica está totalmente imersa coloca-se apenas o termo "Imersão total".

A partir dos dados coletados foi construído o gráfico $\ln (P_v)$ versus $1/T$, apresentado na Figura (V.3).

Estes mesmos resultados de pressão de vapor foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados em função da temperatura através de uma equação da forma :

$$\ln P_v = A - \frac{B}{T} - C \ln T + D.T$$

onde $(P_v) = \text{mmHg}$ e $(T) = \text{K}$

O ajuste forneceu os seguintes valores das constantes

$$A = - 8,532169$$

$$B = 4922,499 \text{ K}$$

$$C = - 6,024571$$

$$D = 0,1746754 \times 10^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Os resultados do ajuste são apresentados na Tabela (V.2) a seguir.

O desvio padrão para o ajuste dos n dados de pressão de vapor, que dá uma idéia da dispersão destes dados experimentais em relação ao ajuste é definido em (Hála (14) como sendo:

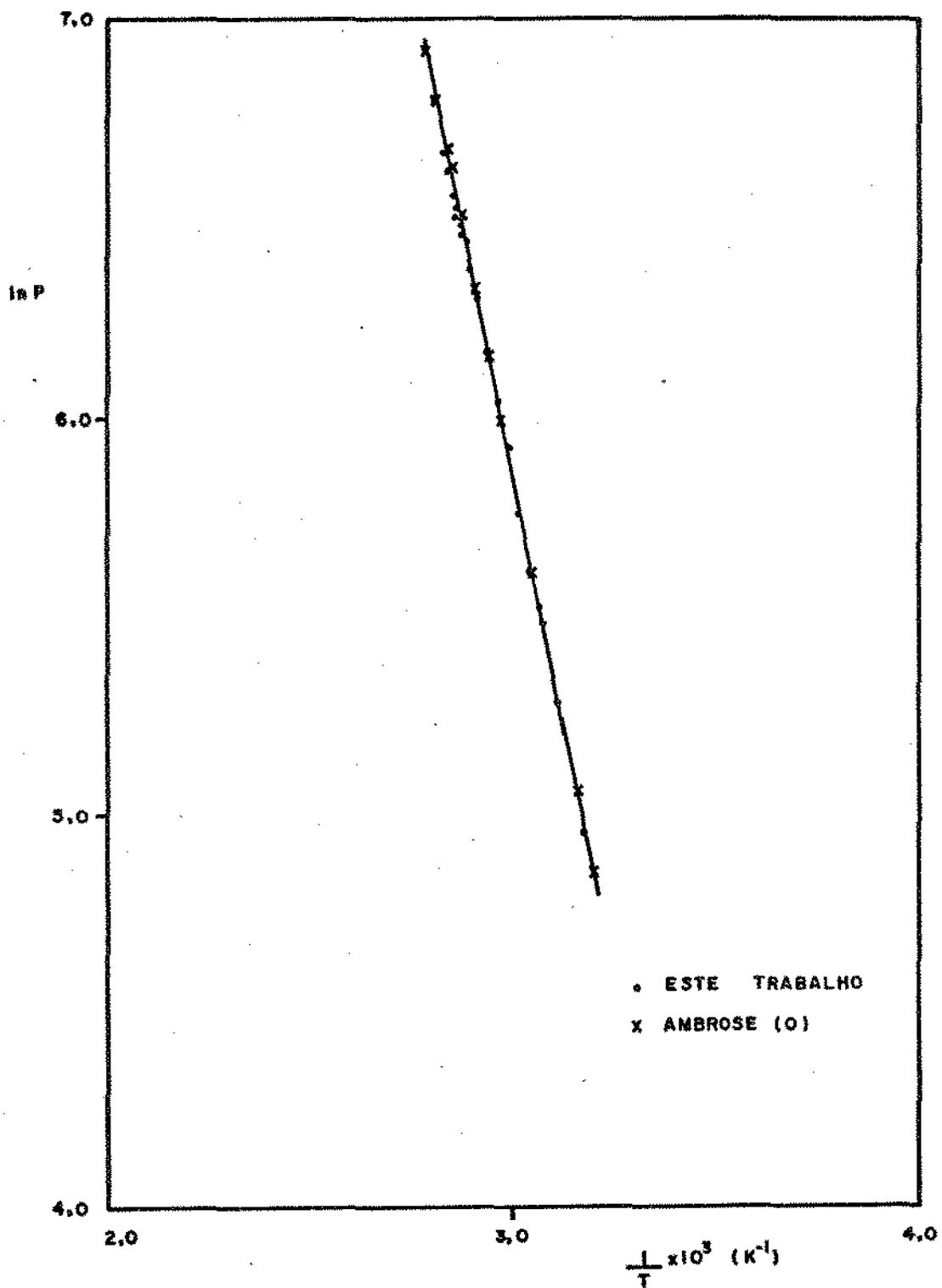


FIG. (X-3). " $\ln P$ (PRESSÃO DE VAPOR DO ETANOL) VERSUS $1/T$ EM mm Hg "

$$\sigma = \left[\frac{\sum (P_{\text{calculado}} - P_{\text{experimental}})^2}{(n-3)} \right]^{1/2}$$

Outro parâmetro importante que relaciona os desvios dos dados em relação ao ajuste \bar{e} o erro médio relativo \bar{e} é definido como :

$$\text{Erro Médio relativo} = \sum \frac{(P_{\text{calculado}} - P_{\text{experimental}}) \times 100}{P_{\text{experimental}}}$$

Para os dados de pressão de vapor apresentados na Tabela V.2:

$$\sigma = 0,18263 \text{ mmHg}$$

$$\text{E.M} = 0,225 \times 10^{-3}\%$$

V.4 - Sistema Tolueno-ciclohexano

Este sistema foi escolhido como solução teste por apresentar características que se assemelham a uma solução ideal. Estas características são as seguintes :

- Moléculas de tamanho e forma similares
- Pontos de ebulição normal afastados de aproximadamente 30°C.
- Moléculas apolares

Neste sistema o método de análise utilizado foi o de refratometria, porque os índices de refração dos componentes puros são bem diferentes, o que aumenta a precisão nas medidas.

V.4.a - Curva de calibração

A curva de calibração foi levantada preparando amostras com fração molar conhecida por meio de pesagem em balança analítica e medindo seus índices de refração. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela V.3, onde a fração molar corresponde ao ciclohexano.

Tabela V.3 -

Fração molar	Índice de refração n
0,0	1,4964
0,1036	1,4883
0,200	1,4806
0,30055	1,4730
0,4029	1,4655
0,500	1,4582
0,5999	1,4514
0,6999	1,4447
0,7999	1,4382
0,9001	1,4322
1,0	1,4263

Para evitar erros de leitura direta no gráfico X versus n , os pontos foram ajustados em duas faixas através de equações polinomiais :

para a faixa : $1,4263 \leq n \leq 1,4582$

$$X = 1,603421 n^5 + 6,210278 n^4 - 14,18461 n^3 + 0,5292097 n^2 - 37,87763 n + 59,94167$$

com erro médio = 0,24044% ;

para a faixa : $1,4582 < n \leq 1,4964$

$$X = 3,453248 n^3 - 5,328910 n^2 - 19,94202 n + 30,20231$$

com erro médio = 0,42142%.

V.4.b - Dados experimentais de equilíbrio

A seguir na Tabela V.4 são apresentados os valores experimentais coletados à pressão corrigida $P = 760,00$ mmHg

Efetuada as correções de haste para o termômetro e utilizando os polinômios de calibração para o índice de refração é construída a Tabela (V.5) com os dados finais do equilíbrio líquido-vapor para a pressão de 760,00 mm Hg onde as frações molares correspondem ao componente mais volátil ciclohexano.

Tabela V.5 -

Temp. (°C)	X	y
80,40	1,0	1,0
83,48	0,815	0,902
85,38	0,716	0,843
87,00	0,639	0,799
88,72	0,561	0,749
90,39	0,494	0,701
92,22	0,430	0,640
92,42	0,419	0,632
94,63	0,348	0,5636
95,60	0,328	0,544
96,51	0,294	0,505
98,00	0,263	0,461
98,03	0,256	0,455
99,51	0,217	0,407
101,3	0,183	0,359
104,81	0,109	0,229
105,10	0,103	0,223
106,89	0,067	0,155
110,45	0,0	0,0

Tabela V.4 -

Temp. lida ($^{\circ}\text{C}$)	Temp. haste ($^{\circ}\text{C}$)	$n(\text{fase líquida})$	$n(\text{fase vapor})$	$\lambda(^{\circ}\text{C})$
80,25	37,30	1,4263	1,4263	22,25
83,29	36,50	1,4373	1,4321	25,29
85,15	33,80	1,4435	1,4357	27,15
86,76	35,30	1,4486	1,4383	28,76
88,45	33,90	1,4540	1,4414	30,45
90,10	33,70	1,4586	1,4445	32,10
91,90	34,20	1,4635	1,4485	33,90
92,11	35,40	1,4642	1,4495	34,11
94,25	30,00	1,4695	1,4538	36,25
95,60	Imersão total	1,4710	1,4552	Imersão total
96,10	30,00	1,4736	1,4580	38,16
98,00	Imersão total	1,4760	1,4610	Imersão total
97,60	30,00	1,4765	1,4615	39,60
99,05	30,00	1,4795	1,4651	41,05
101,30	Imersão total	1,4821	1,4687	Imersão total
104,81	Imersão total	1,4878	1,4788	Imersão total
105,10	Imersão total	1,4883	1,4792	Imersão total
106,89	Imersão total	1,4911	1,4843	Imersão total
110,45	Imersão total	1,4964	1,4964	Imersão total

ONDE λ = comprimento da coluna de mercúrio submetida à temperatura
 T_{ambiente}

São apresentados a seguir nas Figuras (V.4) e (V.5), os gráficos (P-X,y) e (X-y) construídos a partir dos resultados apresentados na Tabela (V.5)

V.4c - Consistência termodinâmica dos dados de equilíbrio

A consistência termodinâmica foi testada através da utilização da equação (II.18) e do critério de Herington, que é o mais apropriado para tratamento de dados isobáricos.

Os coeficientes de atividade a partir dos dados experimentais são calculados pelas equações (II.11) a (II.12).

Os resultados estão apresentados na Tabela (V.6) a seguir, e nas Figuras (V.6) e (V.7), onde (1) = ciclohexano e (2) = tolueno.

A equação que melhor se ajusta, pelo método dos mínimos quadrados, aos pontos do gráfico X_1 versus $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$, correspondente ao teste de consistência termodinâmica, é a de uma reta representada por :

$$\ln(\gamma_1/\gamma_2) = -0,3635 X_1 + 0,1622$$

Aplicando-se o teste de Herington, apropriado aos dados isobáricos, obtêm-se :

$$J = \frac{150 \Delta T}{T_{\min}} = \frac{150 \times (110,45 - 80,40)}{273,15 + 80,40}$$

$$J = 12,74 \%$$

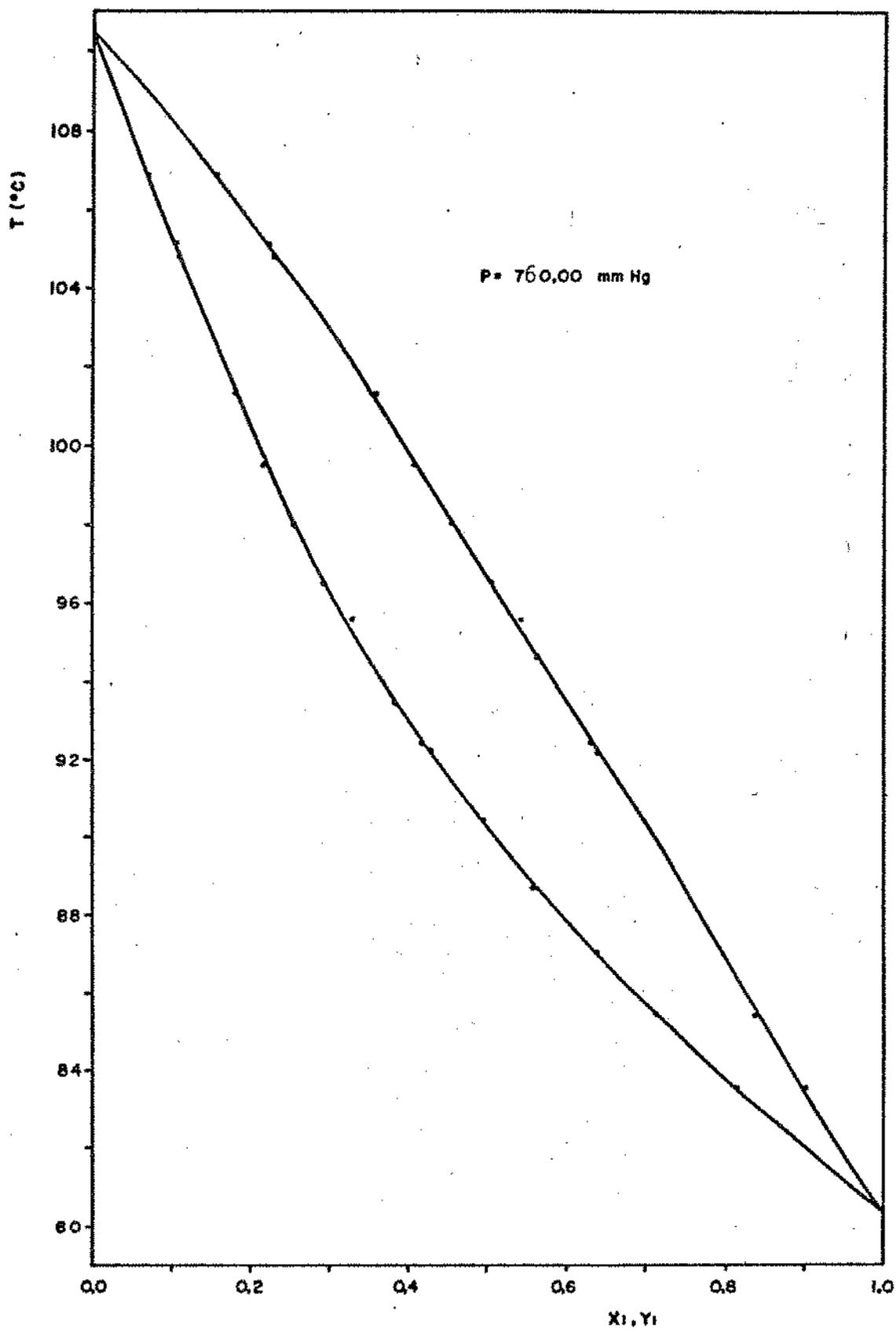


FIG.(X-4). * TEMPERATURA VERSUS FRACÃO MOLAR NAS FASES LÍQUIDA E VAPOR DO SISTEMA CICLOHEXANO (1) - TOLUENO (2) *

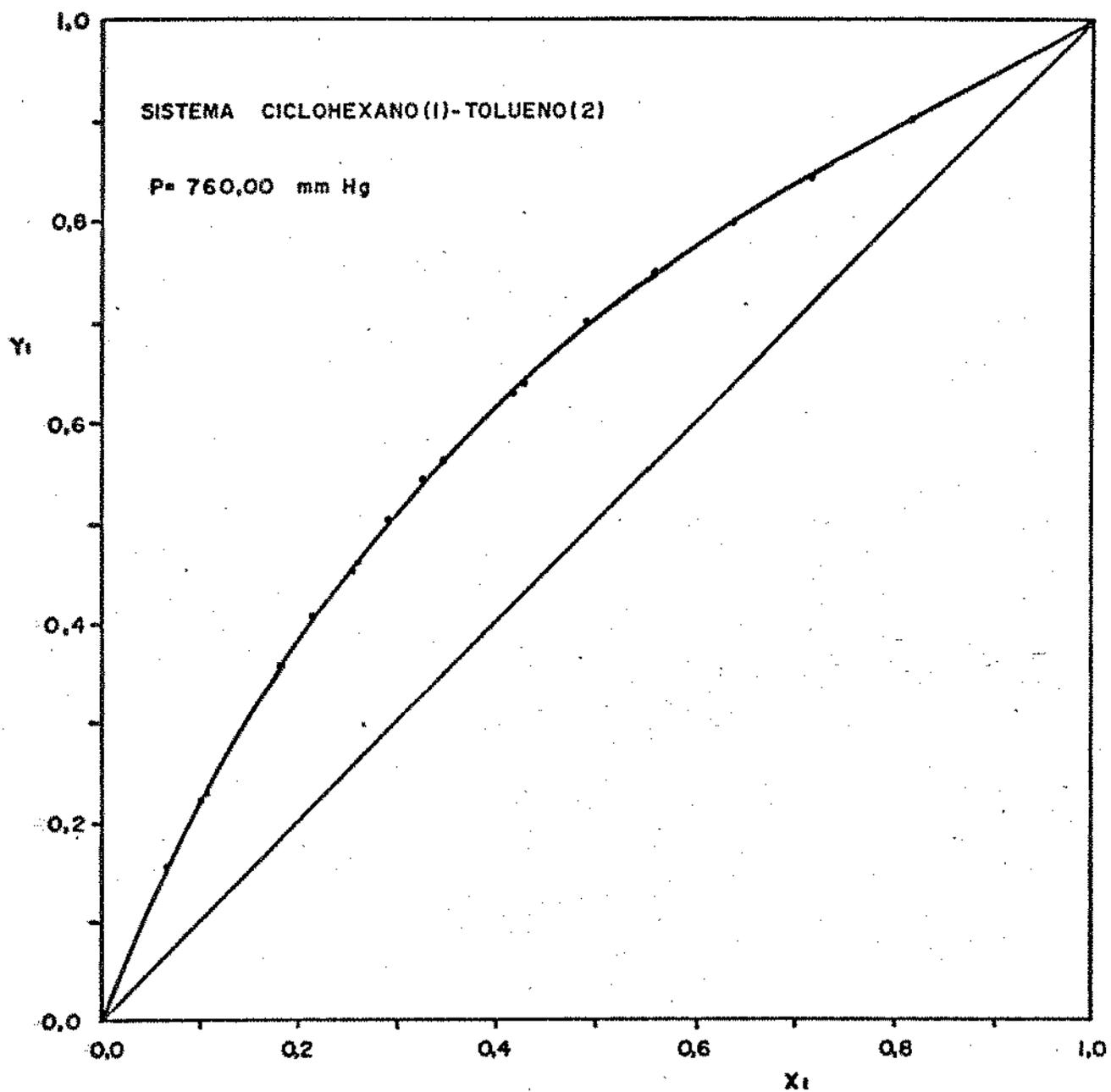


FIG.(V-5). "FRAÇÃO MOLAR DO CICLOHEXANO NA FASE VAPOR VERSUS A SUA FRAÇÃO MOLAR NA FASE LÍQUIDA"

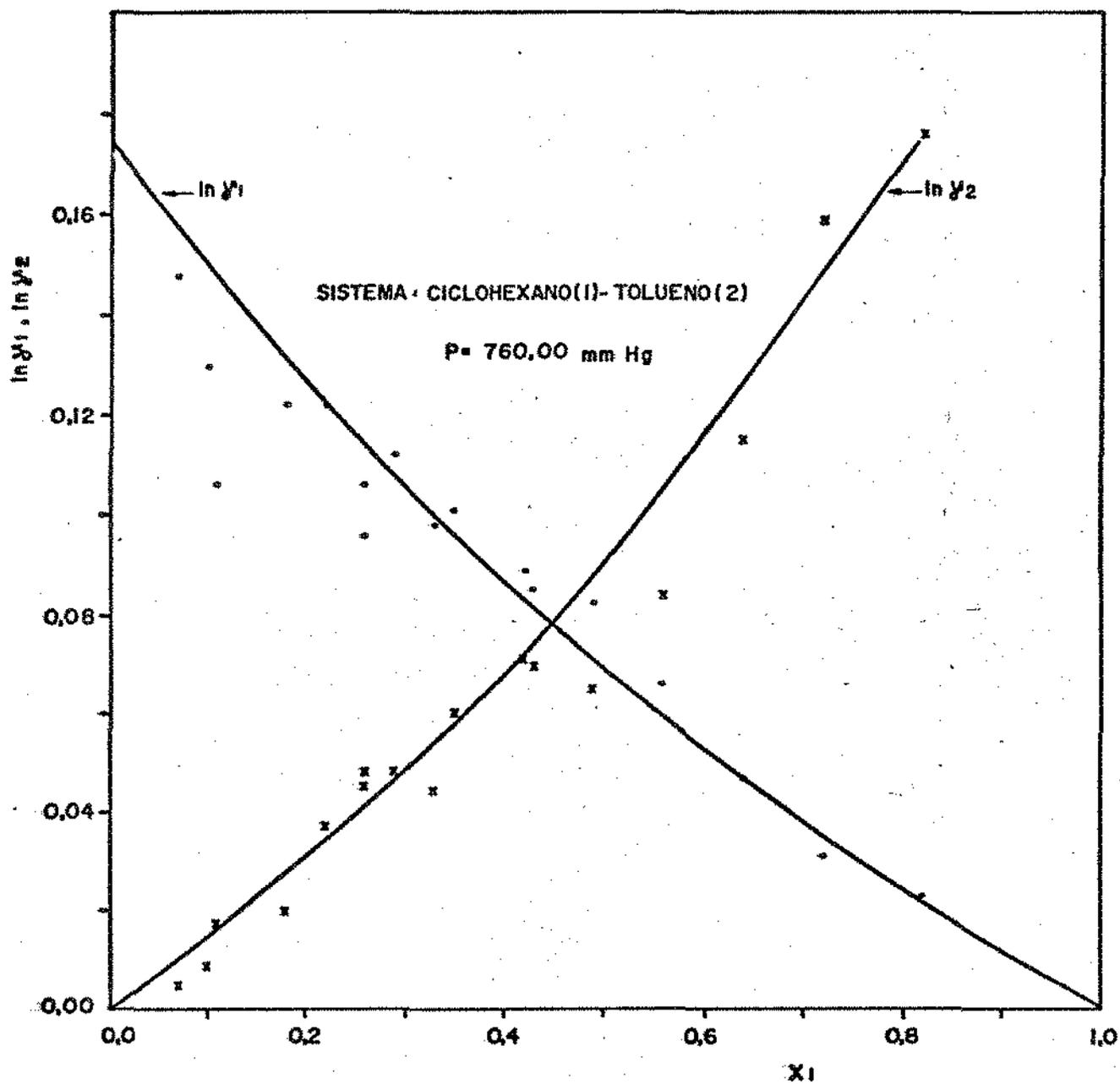
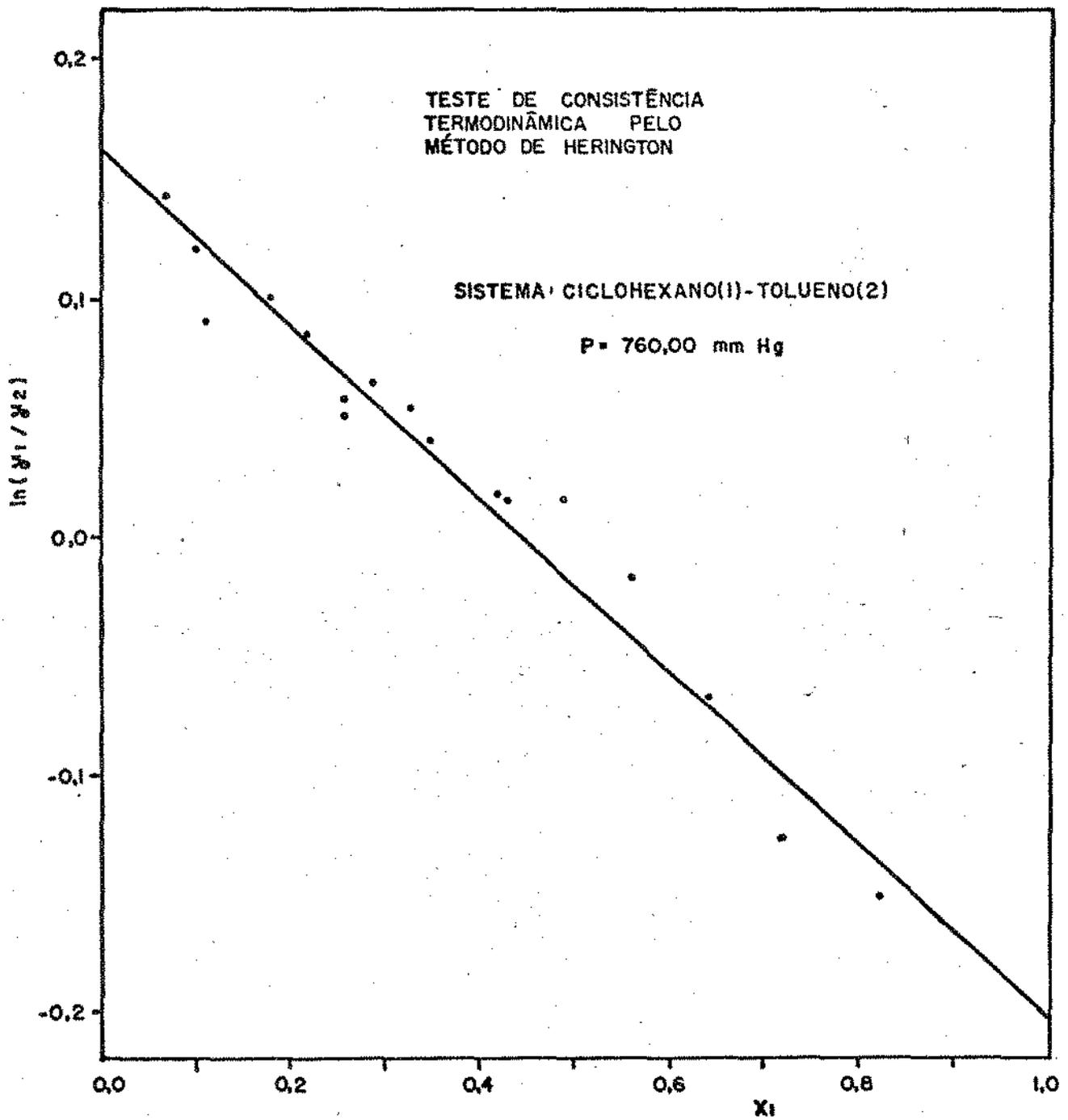


FIG. (X-6). " $\ln \gamma_1, \ln \gamma_2$ VERSUS FRAÇÃO MOLAR DA FASE LÍQUIDA"

FIG.(X-7). " $\ln(y_1/y_2)$ VERSUS COMPOSIÇÃO DA FASE LÍQUIDA"

Cálculo das áreas sob o gráfico:

$$\text{Área acima da abscissa} = \frac{0,16219 \times 0,446}{2} = 0,03616837$$

$$\text{Área abaixo da abscissa} = \frac{0,210121 \times 0,554}{2} = 0,05573517$$

Logo :

$$D = \frac{\text{Área abaixo} - \text{Área acima}}{\text{Área abaixo} + \text{Área acima}} = 21,36\%$$

Como $(D-J) < 10$, os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor do sistema tolueno-ciclohexano à pressão de 760,00 mmHg são consistentes termodinamicamente, segundo o critério de Herington.

Tabela V.6 -

Temp. (°C)	x_1	y_1	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	$\ln(\gamma_1/\gamma_2)$
83,48	0,815	0,902	0,02322	0,17644	-0,15322
85,38	0,716	0,843	0,03127	0,15887	-0,12759
87,00	0,639	0,799	0,04651	0,11483	-0,06832
88,72	0,561	0,749	0,06584	0,08401	-0,01816
90,39	0,494	0,701	0,08169	0,06513	0,01656
92,22	0,428	0,640	0,08532	0,07027	0,01505
92,42	0,419	0,632	0,08903	0,07087	0,01815
94,63	0,348	0,564	0,10055	0,05937	0,04118
95,60	0,328	0,544	0,09829	0,04425	0,05404
96,51	0,294	0,505	0,11172	0,04806	0,06366
98,00	0,263	0,461	0,09578	0,04516	0,05062
98,03	0,256	0,455	0,10547	0,04784	0,05763
99,51	0,217	0,407	0,12233	0,03730	0,08502
101,30	0,183	0,359	0,12183	0,02025	0,10158
104,81	0,109	0,229	0,10620	0,01693	0,08927
105,10	0,103	0,223	0,13010	0,00936	0,12074
106,89	0,067	0,155	0,14747	0,00465	0,14282

CAPÍTULO VI

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA ETANOL-ETILENOGLICOL

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA ETANOL-ETILENOGLICOL

Uma vez terminada a fase de testes do equipamento construído, prosseguiu-se o estudo de equilíbrio de fases com a coleta de dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários que contenham etanol como elemento constituinte. O sistema binário escolhido foi o etanol-etilenoglicol. Foram levantadas curvas isobáricas a pressões de aproximadamente 500 mm Hg e 760 mm Hg.

Os resultados experimentais coletados, e já corrigidos, são apresentados na Tabela VI.1 e VI.2, com seus correspondentes gráficos nas Figuras VI.1 e VI.2. O índice 1 referese ao ciclohexano.

Tabela - VI.1

Temp. (K)	X_1	y_1
347,30	0,737	0,995
353,96	0,495	0,990
363,41	0,350	0,985
374,33	0,207	0,980
388,95	0,130	0,910
401,79	0,071	0,848
414,04	0,049	0,738
424,82	0,025	0,576
437,05	0,005	0,420
445,87	0,003	0,250

P = 499,65 mmHg

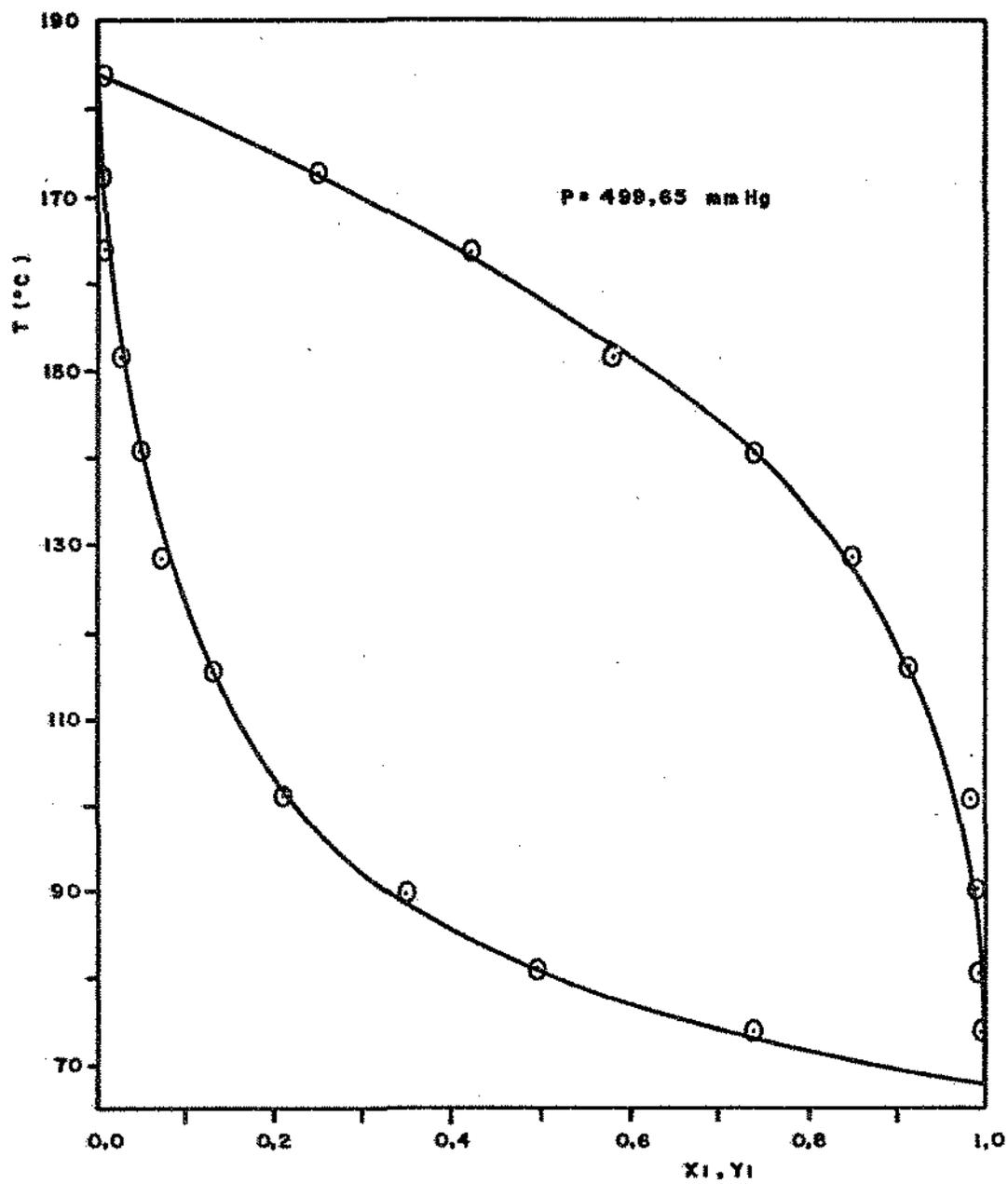


FIG.(XI - 1). "TEMPERATURA VERSUS FRAÇÃO MOLAR NAS FASES LÍQUIDA E VAPOR DO SISTEMA ETANOL (1)-ETILENOGLICOL (2) "

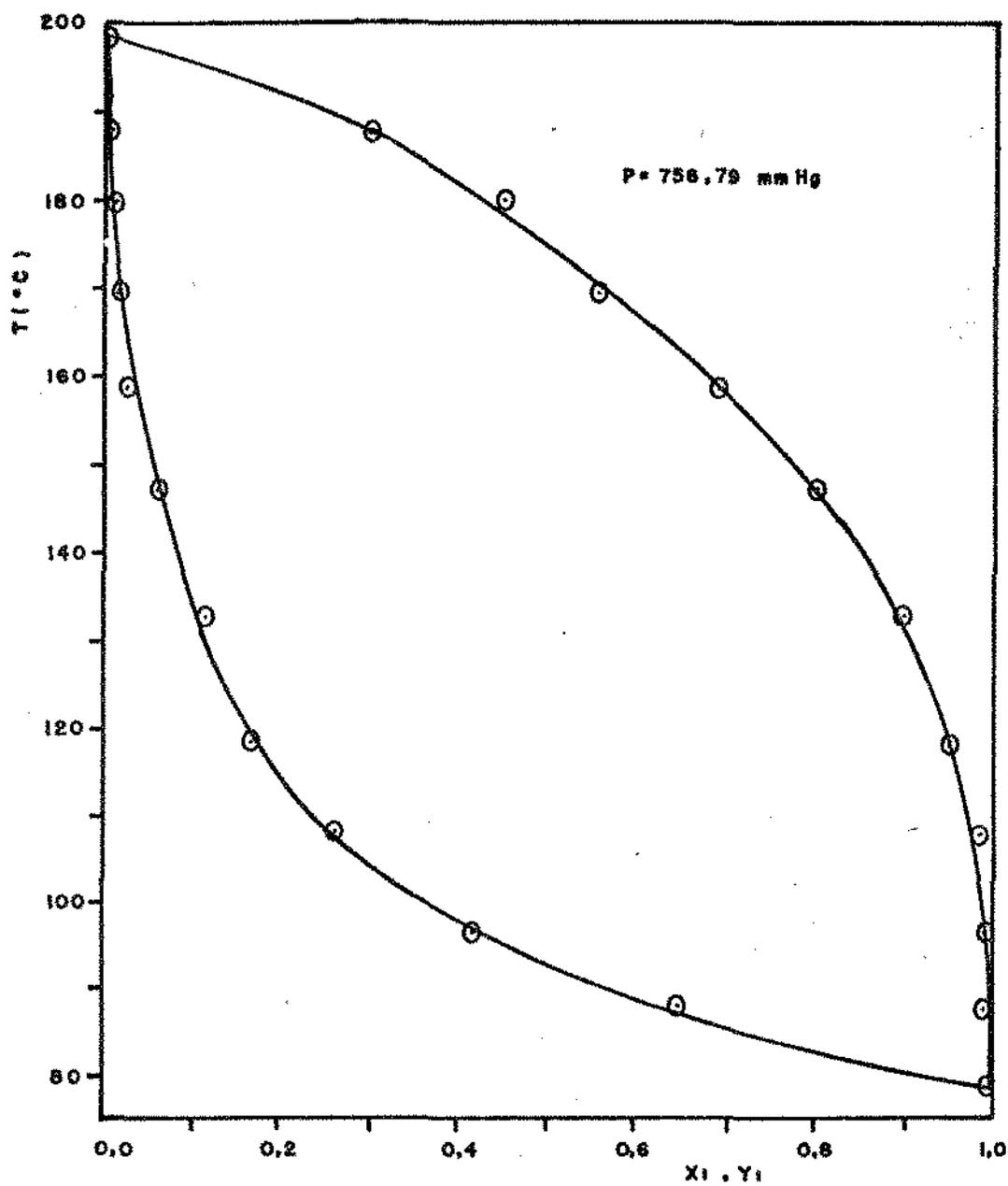


FIG.(XI-2). "TEMPERATURA VERSUS FRAÇÕES MOLARES NAS FASES LÍQUIDA E VAPOR DO SISTEMA ETANOL(1)-ETILENOGLICOL(2)"

Tabela VI.2 -

Temp. (K)	x_1	y_1
360,88	0,648	0,993
369,58	0,419	0,993
381,15	0,262	0,986
391,62	0,168	0,950
406,19	0,117	0,897
420,13	0,061	0,800
431,95	0,025	0,691
442,83	0,019	0,557
453,19	0,011	0,446

$$P = 756,79 \text{ mmHg}$$

.VI.1 - Cálculo dos coeficientes da atividade a partir dos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor

O procedimento para o cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida a partir de dados experimentais já foi apresentado no capítulo II. Infelizmente não há publicados na literatura valores do 2º coeficiente virial em função da temperatura para o etilenoglicol. Há também certa insegurança na aplicação de equações de predição do 2º coeficiente virial, como no caso da equação de Tsonopoulos⁽³⁴⁾, pois se desconhecem o tipo e a intensidade das interações na fase vapor entre as moléculas do etanol e do etilonoglicol.

Desta maneira, utilizou-se uma equação mais simples

para prever a não idealidade da fase vapor. A equação escolhida foi a de Redlich-Kwong, cujos parâmetros são mais facilmente obtíveis. As regras de mistura utilizadas são algo diferentes às apresentadas no capítulo II, e são as seguintes⁽²⁰⁾:

$$A = (\sum y_i A_i^{1/2})^2$$

$$B = \sum y_i B_i$$

Os coeficientes de atividade calculados, considerando a equação de Redlich-Kwong são apresentados nas Tabelas VI.3 e VI.4. Nestas Tabelas são também apresentados os coeficientes de atividade dos componentes na fase líquida considerando a fase vapor ideal; isto é feito tornando o coeficiente de fugacidade dos componentes na fase vapor igual à unidade. Como pode ser observado, a diferença entre os valores dos coeficientes de atividade calculados a partir da consideração de fase vapor não ideal é realmente muito pequena e da ordem de 2%. Esta pequena diferença pode ser causada devido ao comportamento ideal da fase vapor, como se vê na faixa de pressões utilizadas ou ainda devido à simplicidade da equação de Redlich-Kwong que não leva em conta todas as interações na fase vapor; Assim, à luz dos resultados obtidos pode-se considerar o comportamento da fase vapor do sistema etanol-etilenoglicol, às pressões de trabalho de 500 mmHg e 760 mmHg como sendo o de um gás ideal.

Os resultados dos $\ln \gamma_i$ versus a composição, considerando este comportamento idealizado na fase vapor, são apresentados nas Tabelas VI.5 e VI.6; os gráficos correspondentes a estas duas tabelas estão apresentados nas Figuras VI.3 e VI.4.

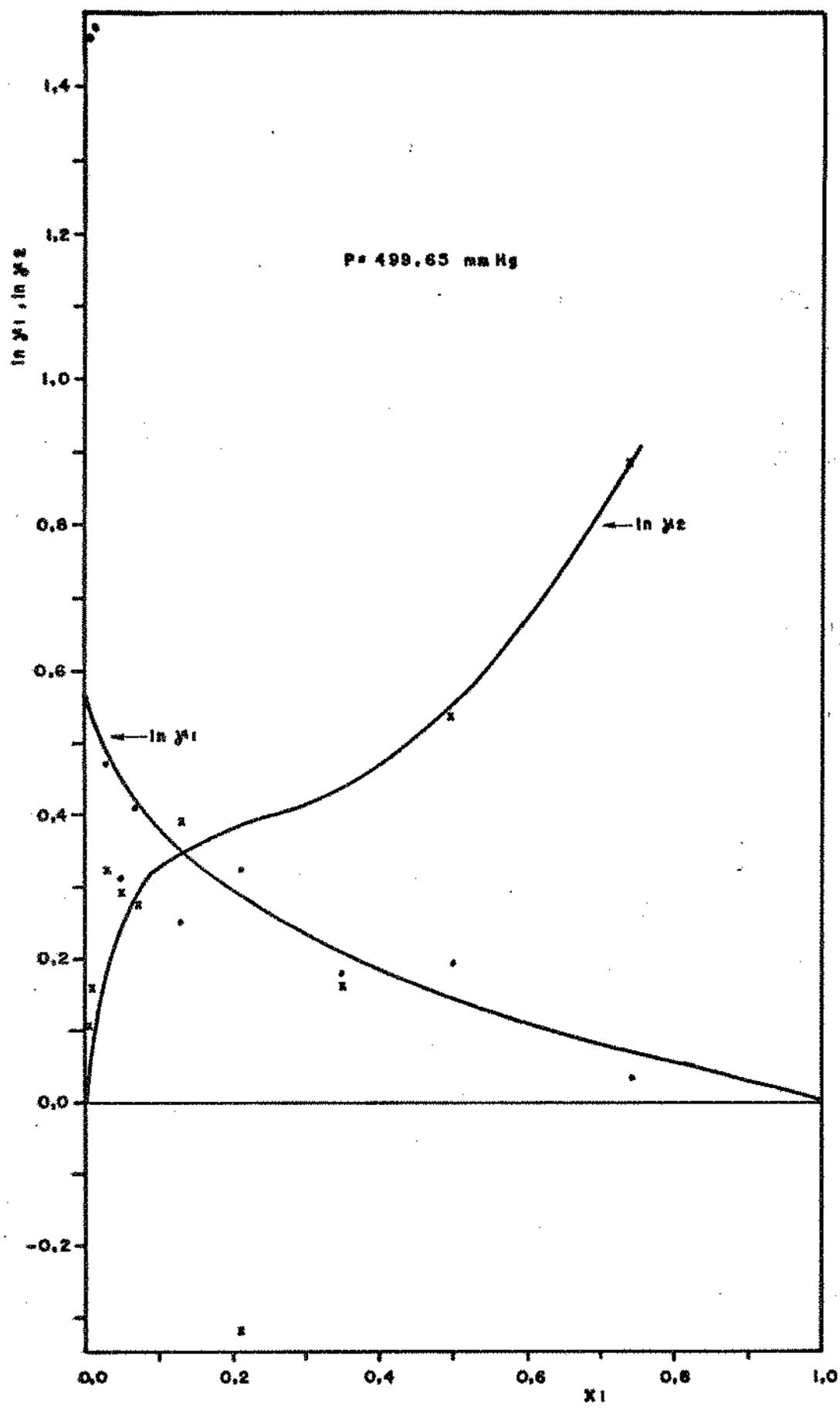


FIG.(XI - 3). " $\ln \gamma_1, \ln \gamma_2$ VERSUS FRAÇÃO MOLAR DA FASE LÍQUIDA DO SISTEMA ETANOL(1)- ETILENOGLICOL(2)"

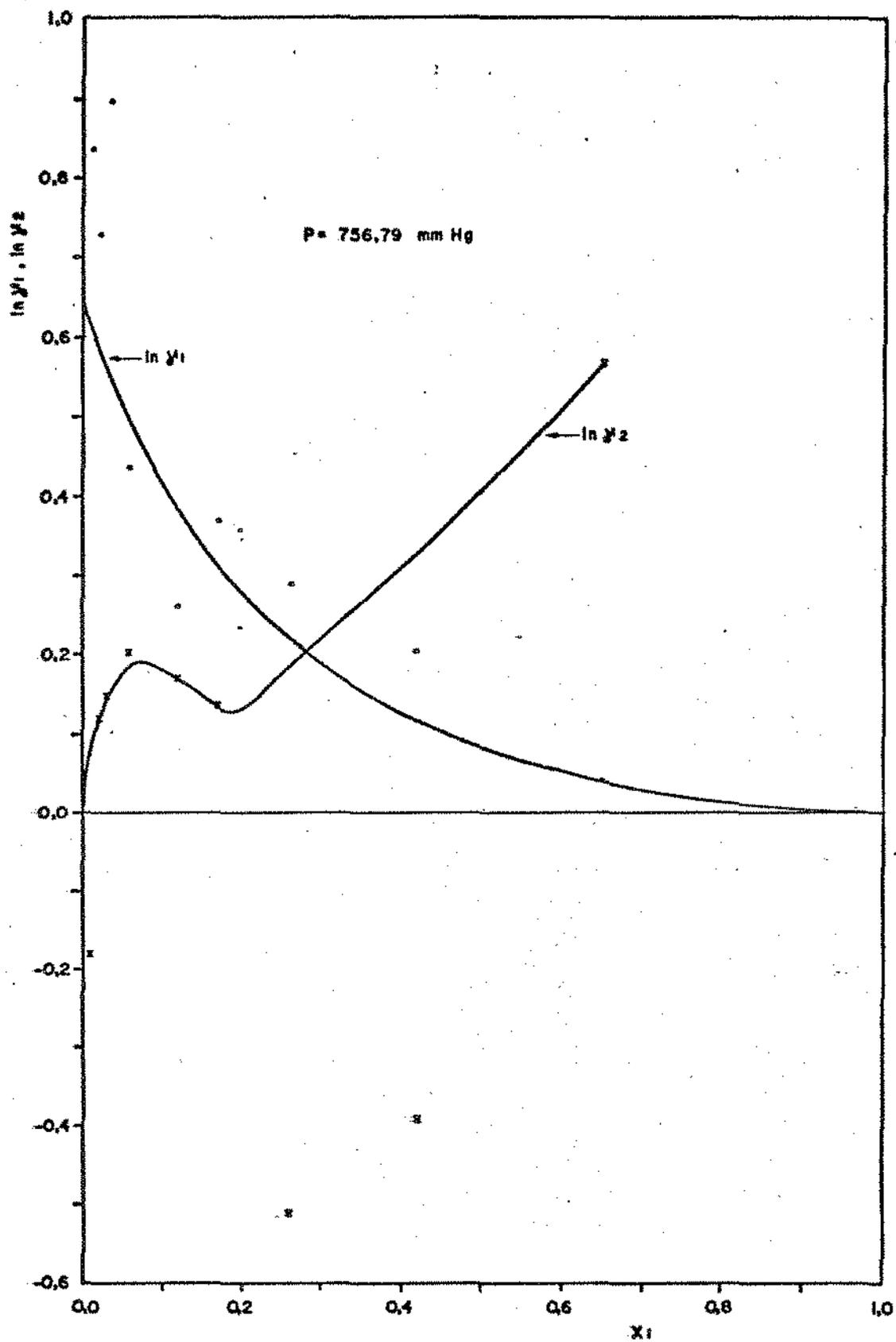


FIG. (XI-4). $\ln \gamma_1, \ln \gamma_2$ VERSUS FRAÇÃO MOLAR DA FASE LÍQUIDA DO SISTEMA
ETANOL (1) - ETILENOGLICOL (2) *

Tabela VI.3 -

x_1	$\gamma_1^{R.K.}$	γ_1^{iD}	$\gamma_2^{R.K.}$	γ_2^{iD}
0,737	1,053583	1,064735	2,365453	2,402639
0,495	1,201301	1,213596	1,676265	1,701319
0,350	1,189593	1,200924	1,161140	1,177318
0,207	1,369827	1,381861	0,720724	0,730002
0,130	1,270957	1,281003	1,462534	1,479594
0,071	1,492862	1,503644	1,304966	1,318963
0,049	1,356926	1,365925	1,318924	1,332044
0,025	1,590422	1,600187	1,364025	1,376772
0,005	4,387226	4,411915	1,163150	1,173266
0,003	4,334502	4,357298	1,101031	1,110135

$\gamma_i^{R.K.}$ = Coeficiente de atividade do componente i na fase líquida considerando o comportamento da fase vapor não ideal segundo a equação de Redlich-Kwong

γ_i^{iD} = Coeficiente de atividade do componente i na fase líquida considerando comportamento da fase vapor ideal

$P = 499,65$ mmHg

Tabela VI.4 -

X_1	$\gamma_1^{R.K.}$	γ_1^{iD}	$\gamma_2^{R.K.}$	γ_2^{iD}
0,648	1,070138	1,085947	1,724351	1,761654
0,419	1,214911	1,231723	0,659488	0,672866
0,262	1,313887	1,330590	0,583353	0,594246
0,168	1,429373	1,446233	1,132002	1,151692
0,117	1,281727	1,295385	1,162430	1,180804
0,061	1,530843	1,545672	1,206894	1,224396
0,025	2,441505	2,463330	1,147562	1,163077
0,019	2,043691	2,060640	1,107916	1,121991
0,011	2,294626	2,312355	0,966845	0,978420

$\gamma_i^{R.K.}$ = Coeficiente de atividade do componente i na fase líquida considerando o comportamento da fase vapor não ideal segundo a equação de Redlich-Kwong

γ_i^{iD} = Coeficiente de atividade do componente i na fase líquida considerando o comportamento da fase vapor ideal.

$P = 756,79$ mmHg

Tabela VI.5 -

Temp. (K)	x_1	y_1	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$
347,30	0,737	0,995	0,862726	0,876568
353,96	0,495	0,990	0,193588	0,531404
363,41	0,350	0,985	0,183091	0,163239
374,33	0,207	0,980	0,323431	-0,314708
388,95	0,130	0,910	0,247644	0,391768
401,79	0,071	0,848	0,407892	0,276846
414,04	0,049	0,738	0,311832	0,286715
424,82	0,025	0,576	0,470121	0,319742
437,05	0,005	0,420	1,484309	0,159792
445,87	0,003	0,250	1,471852	0,104482

γ_i é o coeficiente de atividade dos componentes i na fase líquida considerando a fase vapor ideal

$$P = 499,65 \text{ mmHg}$$

Tabela VI.6 -

Temp. (K)	x_1	y_1	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$
360,88	0,648	0,993	0,082452	0,566253
369,58	0,419	0,993	0,208414	-0,396209
381,15	0,262	0,986	0,285623	-0,520461
391,62	0,168	0,950	0,368962	0,141232
406,19	0,117	0,897	0,258808	0,166196
420,13	0,061	0,800	0,435459	0,202448
431,95	0,025	0,691	0,901514	0,151069
422,83	0,019	0,557	0,723017	0,115105
453,19	0,011	0,446	0,838266	-0,021817

γ_i é o coeficiente de atividade do componente i na fase líquida considerando fase vapor ideal.

$$P = 757,79 \text{ mmHg}$$

VI.2 - Consistência termodinâmica dos resultados experimentais

Os testes de consistência termodinâmica apresentaram resultados negativos. Isto se deve principalmente à dificuldade encontrada logo quando do cálculo dos coeficientes de atividade a partir dos dados experimentais. Os resultados necessários para o teste de consistência são apresentados nas Tabelas VI.7 e VI.8.

Tabela VI.7 -

X_1	$\ln(\gamma_1/\gamma_2)$
0,737	-0,813842
0,495	-0,337816
0,350	-0,019852
0,270	0,638139
0,130	-0,144124
0,071	0,131046
0,049	0,025117
0,025	0,150379
0,005	1,324517
0,003	1,367371

Dados necessários para o cálculo da consistência termodinâmica dos dados a $P = 499,65$ mmHg

Tabela VI.8

X_1	$\ln(\gamma_1/\gamma_2)$
0,648	-0,483801
0,419	0,604623
0,262	0,806084
0,168	0,227730
0,117	0,092613
0,061	0,233011
0,025	0,750445
0,019	0,607912
0,011	0,860083

Dados necessários para o cálculo da consistência termodinâmica dos dados a $P = 756,79$ mmHg

CAPÍTULO VII

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo é feita uma rápida discussão dos resultados experimentais obtidos na fase de testes do equipamento, envolvendo dados de pressão de vapor do etanol e sistema binário, tolueno-ciclohexano. É apresentada também uma discussão sobre o sistema etanol-etilenoglicol bem como sobre a utilização deste tipo do ebulliômetro a um sistema reativo, como é o caso do sistema etanol-ácido acético.

VII.1 - Pressão de vapor do etanol

Como foi descrito no item V.3, os dados de pressão vapor do etanol se ajustaram muito bem à equação proposta. Isto indica que eles, ao menos na pequena faixa de pressões estudada, seguem o comportamento previsto. Estes resultados foram comparados com os resultados fornecidos por Ambrose et al.(0)., que ajustaram seus dados através da equação de Antoine,

$$\log_{10} P = A + \frac{B}{C + T}, \text{ onde}$$

$$A = 7,16879$$

$$B = -1552,601 \text{ K}$$

$$C = - 50,571 \text{ K}$$

e a pressão é dada em kPa.

As pressões de vapor obtidas neste trabalho se encontram em média 1,5 mmHg acima dos valores encontrados por Ambrose para os mesmos valores de temperatura. Esta diferença é da ordem

da incerteza no valor da pressão de vapor apresentada no capítulo V. Como este valor de 1,5 mmHg é um valor médio há pontos onde a diferença é maior que este valor; para estes pontos pode-se considerar as correções de temperatura e pressão como as grandes responsáveis por esta diferença. Isto se deve à relativa simplicidade das equações corretoras, que não levam em conta todos os efeitos envolvidos; como um exemplo pode-se citar o gradiente de temperatura existente no termômetro mergulhado na câmara de separação, que não é considerado. A Figura V.3 mostra os dados experimentais deste trabalho comparados com os dados de Ambrose et al.⁽⁰⁾.

VII.2 - Equilíbrio líquido-vapor do sistema tolueno-ciclohexano

Os dados de equilíbrio do sistema teste se mostraram consistentes termodinamicamente através da aplicação do teste de Herington baseado na equação de Gibbs-Duhem. Estes resultados foram, por sua vez, comparados com os de Delzenne A.^(9A) igualmente consistentes, segundo o mesmo teste. Esta comparação é mostrada nos gráficos P-X,Y e X-Y apresentados nas Figuras (VII.1) e (VII.2). Como se observa, os dados coletados neste trabalho diferem em composições e temperaturas de equilíbrio com os dados publicados por Delzenne^(9A). Estas diferenças podem ter suas origens em diversas causas; a primeira delas se refere aos diferentes princípios do funcionamento do equipamento utilizado, pois Delzenne^(9A) utilizou o ebuliômetro com recirculação do vapor condensado ao passo que, neste trabalho, utilizou-se ebuliômetro de recirculação de ambas as fases. Devido à diferença entre os aparelhos, a análise dos resultados será feita em base ao utilizado neste

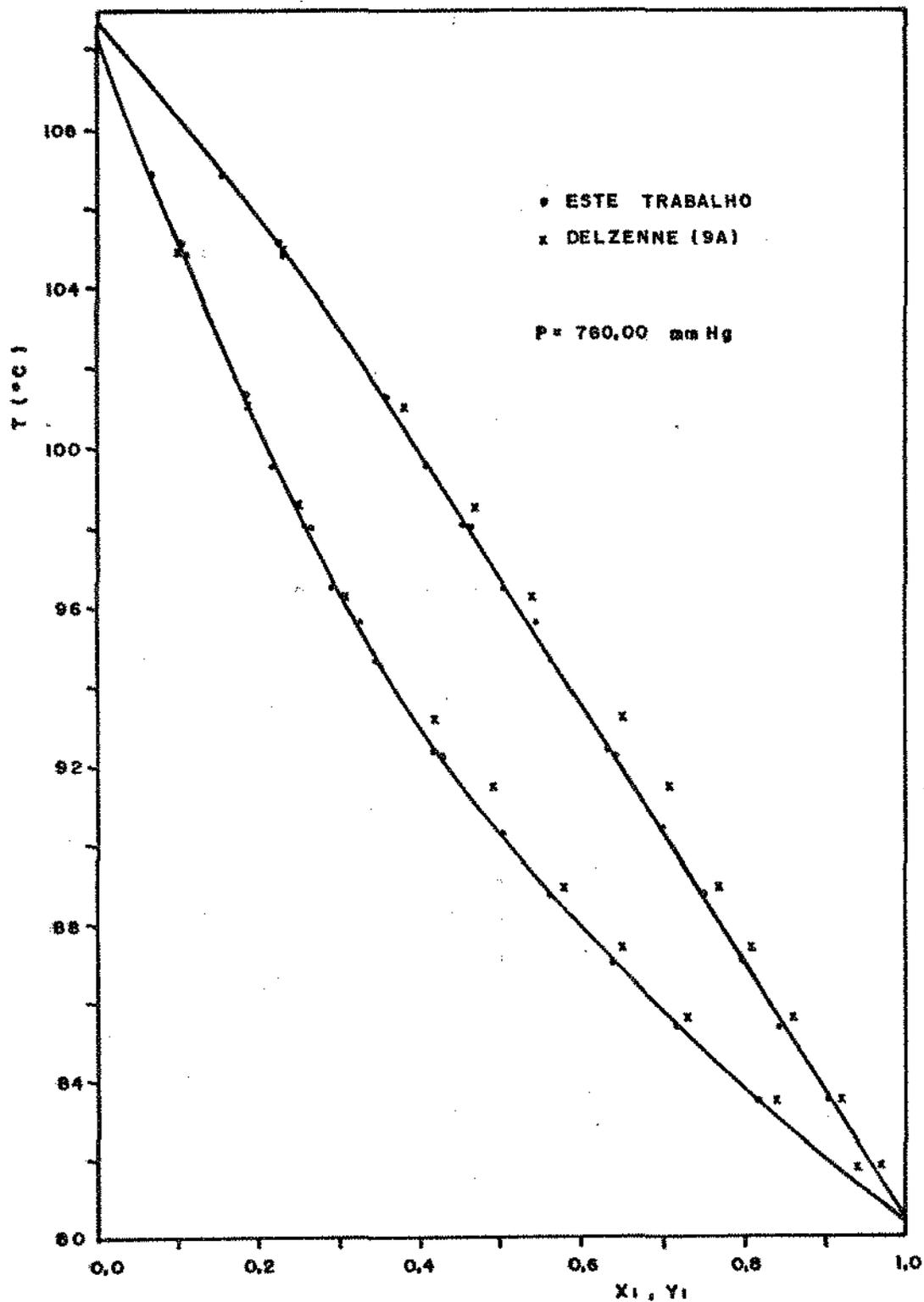


FIG.(VII-1). "GRÁFICO COMPARATIVO ENTRE OS DADOS T-X-Y DE EQUILÍ-
 BRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA TOLUENO-CICLOHEXANO OBTI-
 DOS NESTE TRABALHO E POR DELZENNE, A (9A) "

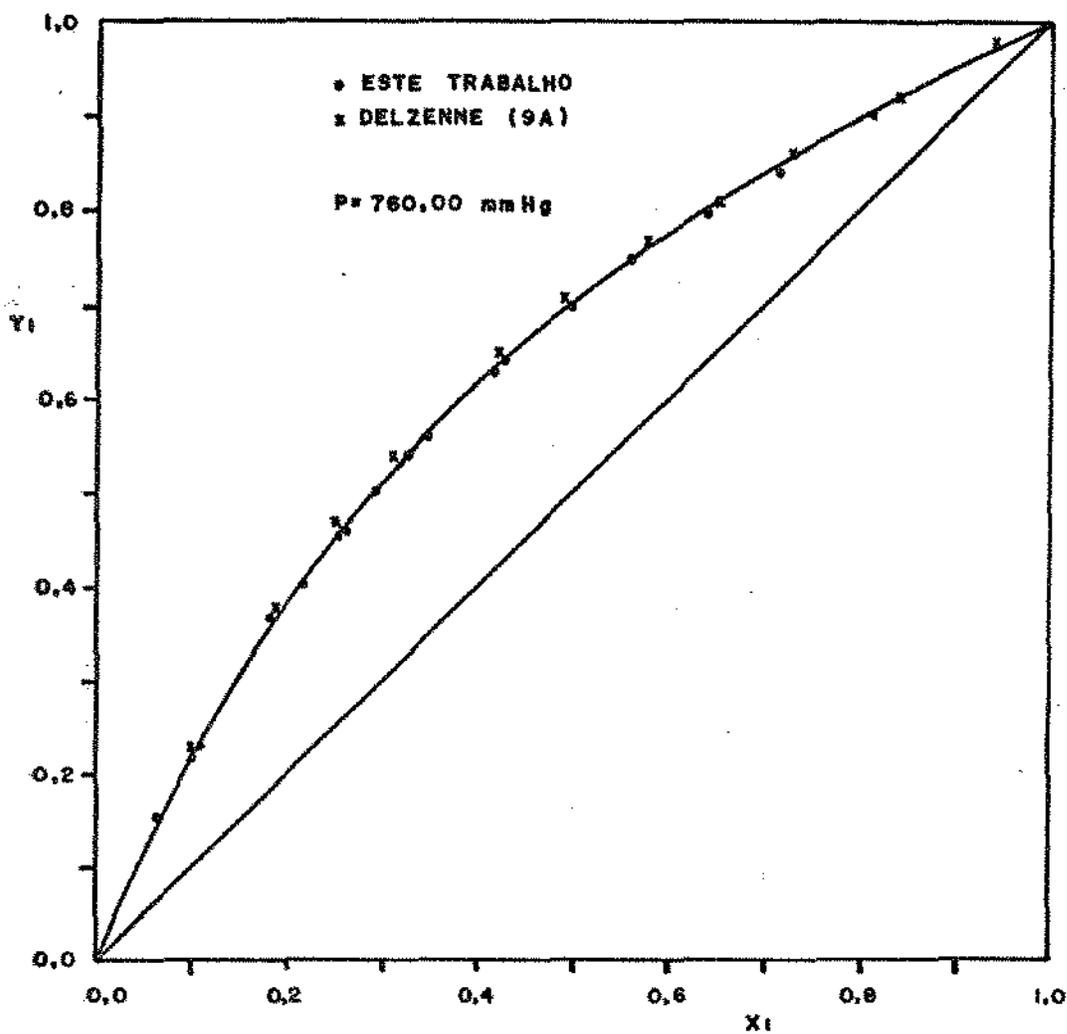


FIG.(VII - 2). "GRÁFICO COMPARATIVO ENTRE OS DADOS X_i, Y_i DE EQUILÍBRIO DO SISTEMA TOLUENO(2) - CICLOHEXANO(1) OBTIDOS NESTE TRABALHO E POR DELZENNE, A. (9A) "

trabalho e considerando apenas as variáveis de medida mais sensíveis.

VII.2.a - Temperatura de equilíbrio

Como já foi comentado neste mesmo capítulo, no item VII.1, associada às incertezas da leitura da temperatura está a necessidade da correção de haste do termômetro.

Esta correção leva apenas em conta o comprimento l de coluna de mercúrio que não está totalmente imersa no poço de termômetro, e, da diferença entre a temperatura no poço e a ambiente; há um efeito importante que é o perfil de variação de temperatura na porção do termômetro onde se dá a interface poço/ambiente. Este detalhe é fundamental na escolha do comprimento de coluna de mercúrio submetida às condições ambientes, bem como da correta localização do bulbo do termômetro auxiliar.

VII.2.b - Composições de equilíbrio

O método analítico utilizado neste trabalho para a determinação das composições das fase líquida e vapor, em equilíbrio, foi o de refratometria; o refratômetro utilizado requer cuidados especiais durante seu uso, pois no momento da deposição da amostra sobre o sistema ótico pode ocorrer evaporação diferenciada dos componentes deste, fornecendo portanto resultados não correspondentes à realidade; estes resultados incorretos apresentam valores de frações molares do componente mais volátil, inferiores aos esperados. Naturalmente, estes eventuais desvios devem ser levados em conta e assim somados às incertezas advindas

das leituras de pressão e temperatura.

VII.3 - Equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-etilenoglicol

Os resultados experimentais de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-etilenoglicol resultaram inconvenientes termodinamicamente. As razões para tal residem em parte nos aspectos experimentais apresentados nos itens VII.2.a e VII.2.b.

Por outro lado, as interações entre as moléculas do etanol e etilenoglicol na fase líquida são muito complexas, devido aos radicais $-OH$ presentes em suas estruturas, o que deve dar origem a coeficientes de atividade da fase líquida bastante diferentes da unidade.

Isto indica que os cálculos destes coeficientes de atividade, através do uso de equações que descrevem o comportamento da fase vapor, devem ser os mais realistas possíveis. A equação virial é portanto a mais indicada para tal cálculo. Infelizmente há total ausência de dados do segundo coeficiente virial para o etilenoglicol, o que impede, de início, um cálculo mais rigoroso dos coeficientes de fugacidade da fase vapor a partir dos resultados experimentais obtidos. Assim, deve-se usar equações mais simples, como a de equação de Redlich-Kwong, mas que não descrevem perfeitamente o comportamento ideal da fase vapor. Como já foi visto no capítulo VI, os coeficientes de atividade, calculados com o uso da equação de Redlich-Kwong, diferem em apenas 2% dos cálculos com a aproximação de fase vapor ideal. Desta maneira decidiu-se por utilizar os dados referentes ao caso ideal como sendo os mais realistas a partir das equações disponíveis. É importante observar que, na realidade, a fase vapor é levemente

não ideal, mas essa pequena não idealidade não é bem representada pela equação de Redlich-Kwong, sendo portanto, seus resultados abandonados. Não são feitas comparações porque não foram encontradas na literatura dados para equilíbrio líquido-vapor deste sistema.

Outra dificuldade que deve ser mencionada na discussão dos resultados, é referente à difícil operação do ebulliômetro com este sistema. As dificuldades se dividiram basicamente em duas; a primeira foram as altas taxas de aquecimento exigidas para o correto funcionamento da bomba Cotrell pois o etilenoglicol tem uma pressão de vapor bastante pequena; a segunda dificuldade foi quanto à homogenização da solução etanol-etilenoglicol, principalmente na seção de amostragem, pois ambos apresentam viscosidades bastante diversa um do outro.

VII.4 - Equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-ácido acético

O sistema etanol-ácido-acético é um sistema reativo, dando como produtos acetato de etila e água.

Ele foi introduzido neste trabalho na tentativa de criar-se uma rotina de operações, de forma a colher o dado de equilíbrio líquido-vapor binário antes que os produtos da reação se façam presentes no sistema. Isto normalmente só é conseguido com os ebulliômetros de fluxo apresentados no Capítulo I. Os dados existentes na literatura foram obtidos por Rios, Otero e Macarron com estes ebulliômetros. Neste estudo foram utilizados um cromatógrafo a gás 3537 e um densímetro DMA45, este último em substituição ao refratômetro, pois os índices de refração do etanol e do ácido acético puros são demasiadamente próximos, não permitindo o

uso preciso de uma curva de calibração de composição versus índice de refração.

O uso do densímetro, por sua vez, só se justifica desde que o sistema contenha apenas dois componentes, caso contrário utiliza-se o cromatógrafo.

Várias tentativas foram feitas, e, nenhuma delas de fato levou a resultados realmente satisfatórios. É apresentado a seguir, um dos roteiros utilizados:

1 - Alimentação do ebuliômetro com ácido acético puro.

2 - Aquecimento do ebuliômetro

3 - No momento em que a circulação entra em estado estacionário, é rapidamente drenada pequena quantidade de ácido acético, ao mesmo tempo em que ele é alimentado com igual quantidade de etanol.

Desta forma é reduzido o tempo requerido à retirada de cada amostra.

Para este roteiro é mostrado a seguir uma análise cromatográfica, em dois momentos distintos da operação, registrados à temperatura de aproximadamente 97,5 °C.

- Tempo = 0 , momento em que é introduzido o etanol no equipamento .

Composição no balão de aquecimento :

X etanol = 0,297

X ácido acético = 0,697

X H₂O = 0,006

- Tempo = 7 minutos.

Composição no balão de aquecimento :

$$X \text{ etanol} = 0,292$$

$$X \text{ ácido acético} = 0,691$$

$$X \text{ H}_2\text{O} = 0,011$$

$$X \text{ acetato de etila} = 0,006$$

Como se observa passados apenas 7 minutos da alimentação do etanol ao equipamento já há quantidades de produtos na ordem de 2% do total em fração molar. Este equipamento requer para alcançar o estado estacionário por volta de 10 minutos o que comprova a sua inadequação ao estudo de sistemas reagentes.

VII.5 - Conclusões e Sugestões

Este trabalho cumpriu o seu objetivo no que tange ao projeto, construção e testes de um equipamento de estudo de equilíbrio de fases, inclusive com a adoção de novas soluções, como a do sistema de válvulas de amostragem que realmente provou ser de enorme eficácia e simplicidade.

O estudo foi estendido também a sistemas contendo etanol como elemento constituinte, como foi o caso do sistema etanol-etilenoglicol e etanol-ácido-acético. O trabalho pode servir como subsídio a trabalhos futuros em equilíbrio líquido-vapor, para os quais são feitas as seguintes sugestões, relativas a projeto e sistemas de estudo:

1^a Desenho da câmara de separação com defletor em formato cônico e mais abrangente ao invés do defletor plano aqui utilizado.

2^a Utilização de sensor de temperatura que não termô

metro de haste; por exemplo se recomendaria o uso de termopares, termômetros de resistência de platina, ou ainda, termistores, que apresentam pequeno tempo de resposta e não introduzem a série de inconvenientes provenientes dos termômetros de vidro.

3^a Utilização de sistema de amostragem em circuito fechado, com o uso de refratômetro ou densímetro, sem a necessidade de serem efetuadas retiradas através de seringas.

Sugere-se também um estudo mais extenso do sistema etanol-etilenoglicol, estudo este que pode tomar como ponto inicial as conclusões e resultados obtidos neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 0 - Ambrose, D. e Sprake, C. H. S., "Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XXV. Vapour pressures and normal boiling temperatures of aliphatic alcohols", *J. Chem. Thermodynamics*, 2, 631-645, (1970)
- 1 - Battino R., Banzhof M., Bogan M., Wilhem E., "Apparatus for Rapid Degassing of Liquids" - *Analytical Chemistry*, vol. 43, n° 6, 806-807, (1971)
- 2 - Bell T. N., Cussler E. L., Harris K. R., Popela C. N., Dunlop P. J. "An Apparatus for Degassing Liquids by Vacuum Sublimation" *The Journal of Physical Chemistry* - vol. 72, n° 13, 4693-4695, (1968)
- 3 - Benedict R. P. - "Fundamentals of Temperature, Pressure and flow Measurements" Wiley, New York, (1969)
- 4 - Berro C., Deyrieux R., Peneloux A. - "Un Ebuliometre Pour La Détermination rapide et précise des Equilibres Liquide - Vapeur des Solutions. Le Binaire Methanol- 1 Propanol à 60.02 °C" - *Journal de Chemie Physique*, n° 10, 1118-1123 , (1975)
- 5 - Berro C., Rogalski M., Peneloux A. - "A New Ebuliometric Technique Vapour-Liquid Equilibria in the Binary Systems Ethanol-n. Heptane and Ethanol-n. Nonane" - *Fluid Phase Equilibria*, 8, 55-73, (1982)
- 6 - Black C. - "Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria for Binary data" *Industrial and Engineering Chemistry* - vol., 51, n° 2, 211-218, (1959)
- 7 - Byer S. M., Gibbs R. E., Van Ness H. C. - "Vapor-Liquid Equilibrium :Part II. Correlation from P-X Data for 15 Systems" - *AIChE Journal* , vol. 19, n°2, 245-250, (1973)

- 8 - Cathala J., Hardie D., Leclerc R. - "Nouvel Ebulliomètre Dynamique" - Bull. Soc. Chim. France, 17, 1129-1132, (1950)
- 9 - Cottrell - "On the Determination of Boiling Points of Solutions". Journal of the American Chemical Society, 41, 721-729, (1919).
- 9A - Delzenne, A., "Equilibre liquide-vapeur du système cyclohexane-toluène la pression atmosphérique", Bull. Soc. Chim., 295-298.
- 10 - Dymond J.H., Smith E.B. - "The Virial Coefficients of Gases - A Critical Compilation" - Clarendon Press - Oxford, (1969)
- 11 - Fowler R.T. - "A Modified Vapor-Liquid Equilibrium Still" J. Soc. Chem. Ind., 68, April, (1949)
- 12 - Gillespie D.T.C - "Vapor-Liquid Equilibrium Still for Miscible Liquids" - Industrial and Engineering Chemistry vol. 18, 9, 575-577, (1946)
- 13 - Guzman J., Teja A.S., Kay W.B. - "Vapor-Liquid Equilibria in Binary Mixtures Formed From Hexa Methylcyclodioxane, Toluene and Ethanol" - Fluid Phase Equilibria, 7, 187-195, (1981)
- 14 - Hala E., Pick J., Fried V., Vilim O. - "Vapor-Liquid Equilibrium", Pergamon Press, London, (1967)
- 15 - Hales J.L., Ellender J.H. - "Liquid Densities from 293 to 490 K of Nine Aliphatic Alcohols" - J. Chem. Thermodynamics, 8, 1177-1184, (1976)
- 16 - Hansen R.S., Miller F.A. - "New Method for Determination of Activities of Binary Solutions of Volatile Liquids" - The Journal of Physical Chemistry - vol. 58, 3, 193-196, (1954)
- 17 - Hayden J.G., O'Connell J.P. - "A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients". Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., vol. 14, 13, 209-216, (1975)

- 18 - Malanowski S. - "Experimental Methods for Vapor-Liquid Equilibria. Part I. Circulation Methods" - Fluid Phase Equilibria, 8, 197-219, (1982)
- 19 - Marcosin A.F. - "Desenvolvimento de um Ebulioscôpio de Circulação para Determinação de Equilíbrio Líquido-vapor", Tese de Mestrado, Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, (1980)
- 20 - Modell M., Reid R.C. - "Thermodynamics and its Applications" Prentice Hall Inc., NJ, (1974)
- 21 - Myers H.S. - "Binary Mixtures of Naphthenes and Aromatics" Industrial and Engineering Chemistry, vol. 48,6, 1104-1108, (1956)
- 22 - Nothnagel K.N., Abrams D.S., Prausnitz J.M. - "Generalized Correlation for Fugacity in Mixtures at Moderate Pressures"- Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. - vol. 12,1, 25-35, (1973)
- 23 - Oliveira W.A., Marcosin A.F., Chagas A.P., Volpe P.L.O. - "An Apparatus for the Determination of Vapor-Liquid Equilibrium"- Thermochemica Acta, 45, 199-203, (1981)
- 24 - Prausnitz J.M. - "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria" - Prentice Hall Inc. - (1969)
- 25 - Redlich O., Kister A.T. - "Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions" Industrial and Engineering Chemistry" - vol. 40, February, 345-348, (1948)
- 26 - Reid R.C., Prausnitz J.M., Sher Wood T.K. - "The Properties of Gases and Liquids" - Mc Graw Hill, (1977)

- 27 - Rios A., Otero J.L., Macarron A. - "Equilibries Liquide - Vapour de Mēlanges Binaires Donnant une Réation Chimique: Systēmes Methanol-Acide Acētique; Ethanol-Acide Acetique ; N-Propanol-Acide Acētique; N-Butanol-Acide Acētique" Chemical Engineering Science, vol. 10, 105-111, (1959)
- 28 - Rogalski M., Rybakiewics K., Malanowski S.- "Rapid and Accurate Method for Determination of Vapor-Liquid Equilibrium" - Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 81, n^o 10, 1073-1077, (1977)
- 29 - Rogers J.W., Knight J.W., Choppin A.R. - "An Improved Apparatus for Determining Vapor-Liquid Equilibrium", - Journal of Chemical Education, 39, 491-494, (1947)
- 30 - Scatchard G., Raymond C.L., Gilmann H.H. - "Vapor-Liquid Equilibrium M.I. Apparatus for the Study of Systems With Volatile Components", II. Cloroform-Ethanol Mixtures at 35, 45, 55^oC" - Journal of the American Chemical Society - vol. 86, 6, 125-127, (1964)
- 31 - Scatchard G., Wilson G.M., Sat Kiewicz F.G. - "Vapor-Liquid Equilibrium. X. An Apparatus for Static Equilibrium Measurements" - Journal of the American Chemical Society - vol. 86, 6, 125-127, (1964)
- 32 - Smith J.M., Van Ness H.C. - "Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química" - Guanabara Dois (1981)
- 33 - Swietoslowski W. - "Ebulliometric Measurements", Reinhold, New York, (1945)
- 34 - Tsnopoulos C. - "An Empirical Correlation of Second Virial Coefficients" - AIChE Journal, vol. 20,2, 263-272, (1974)

- 35 - Tsnopoulos C., Prausnitz J.M. - "Fugacity Coefficients in Vapor-Phase Mixtures of Water and Carboxylic Acids" - The Chemical Engineering Journal, 1, 273-278 , (1970)
- 36 - Ulrichson D.L., Stevenson F.D.- "Effects of Experimental Error on Thermodynamic Consistency and on Representation of Vapor-Liquid Equilibrium Data" - Ind.Eng. Chem. Fundam., vol.11, 3, 287-293, (1972)
- 37 - Van Ness H.C., Byer S.M., Gibbs R.E. - "Vapor-Liquid Equilibrium: Part. I. An Appraisal of Data Reduction Methods"- AIChE Journal vol. 19,2, 238-244, (1973)
- 38 - Vilím O., Hāla E., Fried V., Pick J. - "Eine Neue Durchfluss Apparatur Zur Bestimmung Des Gleichgewichtes Flüssigkeit J. Chem. List, 48, 1330-1334.
- 39 - Wichterle I., Hāla E. - "Semimicrodetermination of Vapor-Liquid Equilibrium" - Ind. Eng.Chem. Fundam., vol.2, 2, 155-157, (1963)
- 40 - Yu J.M., Ishikawa, Lu B.C. - "Vapor-Liquid Equilibria for Ethanol + Methylmethacrylate" - J. Chem. Thermodynamics, 12, 57-63, (1980).

ANEXOS

```

DIMENSION T(50),P(50),A(10,11),Y(10),Z(50)
DIMENSION INVT(50),INVP(50)
DIMENSION PPF(50),PCA(50)
COMMON/SIS/Y,A
N=4
WRITE(5,93)
93  FORMAT(///,1X,'EQUACAD:',/,1X,'LN (PV) = A - B/T
    1 - C*LN(T) + D*T',///)
CALL IFILE(21,'PV')
READ(21,98)M
98  FORMAT(G)
    DO 13 KK=1,M
    READ(21,99)T(KK),P(KK)
99  FORMAT(2G)
    T(KK)=T(KK)+273.15
    PRE(KK)=P(KK)
    P(KK)=ALOG(P(KK))
13  CONTINUE
    DO 1 J=1,N
    DO 2 I=1,N+1
    A(J,I)=0.0
2   CONTINUE
1   CONTINUE
110 DO 3 K=1,M
    A(1,1)=-1.*M
    A(1,2)=A(1,2)+(1./T(K))
    A(1,3)=A(1,3)+ALOG(T(K))
    A(1,4)=A(1,4)-T(K)
    A(1,5)=A(1,5)-P(K)
    A(2,1)=A(2,1)-(1./T(K))
    A(2,2)=A(2,2)+(1./(T(K)**2.))
    A(2,3)=A(2,3)+((ALOG(T(K)))/T(K))
    A(2,4)=-1.*M
    A(2,5)=A(2,5)-(P(K)/T(K))
    A(3,1)=A(3,1)-ALOG(T(K))
    A(3,2)=A(3,2)+((ALOG(T(K)))/T(K))
    A(3,3)=A(3,3)+((ALOG(T(K)))**2.)
    A(3,4)=A(3,4)-(T(K)*ALOG(T(K)))
    A(3,5)=A(3,5)-(P(K)*ALOG(T(K)))
    A(4,1)=A(4,1)-T(K)
    A(4,2)=M
    A(4,3)=A(4,3)+(T(K)*ALOG(T(K)))
    A(4,4)=A(4,4)-(T(K)**2)
    A(4,5)=A(4,5)-(P(K)*T(K))
3   CONTINUE

```

```

CALL SISEQ(N)
WRITE(5,34)Y(1),Y(2),Y(3),Y(4)
34  FORMAT(/,1X,'COEFICIENTES DA EQUACAO:',/,1X,'A=',G,
1/,1X,'B=',G,/,1X,'C=',G,/,1X,'D=',G,/)
WRITE(5,96)
96  FORMAT(3X,'TEMPER(K)',5X,'PRESSIDA(MMHG)',5X,
1'PRESCALC(MMHG)',/)
C   CALCULO DO DESVIO PADRAO
SOM1=0.0
SOMA=0.0
DO 78 KJ=1,M
PCA(KJ)=Y(1)-Y(2)/(T(KJ))-Y(3)*ALOG(T(KJ))
PCA(KJ)=PCA(KJ)+Y(4)*T(KJ)
PCA(KJ)=EXP(PCA(KJ))
SOM1=SOM1+100.0*((PCA(KJ)-PRE(KJ))/PRE(KJ))
SOMA=SOMA+(PCA(KJ)-PRE(KJ))**2
78  CONTINUE
DO 71 KK=1,M
INVT(KK)=1./T(KK)
INVP(KK)=ALOG(PRE(KK))
C   WRITE(5,97)T(KK),PRE(KK),PCA(KK)
97  FORMAT(4X,F6.2,9X,F6.2,14X,F6.2,/)
WRITE(5,94)INVT(KK),INVP(KK)
94  FORMAT(1X,G,2X,G)
71  CONTINUE
DP=(SQRT(SOMA))/(M-3.)
ERRM=SOM1/M
WRITE(5,81)DP
81  FORMAT(/,1X,'DESVIO PADRAO NA PRESSAO=',G,'MM DE HG')
WRITE(5,82)ERRM
82  FORMAT(/,1X,'ERRO MEDIO NA PRESSAO=',G,'%')
STOP
END

```

```

10 REM nome tolci.bas
15 LPRINT CHR$(30); "4";
20 LPRINT "ESTE PROGRAMA CALCULA OS COEFS DE ATIVIDADE DA MIST. TOLUENO - CICLOHEXANO"
30 LPRINT:LPRINT
40 LPRINT "*****"
50 DIM T(5),VC(5),PC(5),W(5),PM(5),FO(5),FI(5),TE(5),FII(5),B(5),TR(5)
55 DIM ZB1(20),ZB2(20),ZB3(20),ZT(20),ZVA(20),ZVB(20)
60 DIM TA(20),XX1(20),YY1(20),FOO(20,20),FII0(20,20),FIO(20,20)
70 TC(1)=553.45
80 R=82.057
90 N=17
100 P=760.0
110 TC(2)=591.72
120 PC(1)=40.4
130 PC(2)=41.6
140 VC(1)=311.0
150 VC(2)=316.0
170 W(1)=0.186
180 W(2)=0.252
190 PM(1)=84.16
200 PM(2)=92.15
210 KIJ=1.-(8*SQR(VC(1)*VC(2))/((VC(2)**(1./3.))+VC(2)**(1./3.))**3.))
215 LPRINT
220 LPRINT "Para este sistema kij vale",KIJ
225 LPRINT
230 TC(3)=SQR(TC(1)*TC(2))*(1.-KIJ)
240 W(3)=(W(1)+W(2))/2.
250 PC(3)=4*TC(3)*(PC(1)*VC(1)/TC(1)+PC(2)*VC(2)/TC(2))
260 PC(3)=PC(3)/((VC(1)**(1./3.))+VC(2)**(1./3.))**3.))
270 K=0
280 K=K+1
290 GET TA(K),XX1(K),YY1(K)
300 PRINT TA(K),XX1(K),YY1(K)
310 IF K<N THEN GOTO 280
320 TE(1)=50.50-(2766.63/(LN(P)-15.7527))
330 TE(2)=53.67-(3096.52/(LN(P)-16.0137))
340 P=P/760.0
350 LPRINT "Pressão= 760.00"; " mm Hg "
355 LPRINT
360 LPRINT " temp ", "      xi ", "      yi ", "      ai ", "      a12 ", "ing1/g2"
380 J=J+1
390 T=TA(J)+273.15
400 ZT(J)=T
410 I=0
420 I=I+1
430 TR(I)=T/TC(I)
440 FO(I)=.1445-0.330/TR(I)-0.1385/(TR(I)**2)-0.0121/(TR(I)**3)-0.000607/(TR(I)**8)
450 FI(I)=0.0637+0.331/(TR(I)**2)-0.423/(TR(I)**3)-0.008/(TR(I)**8)
460 FOO(J,I)=FO(I)
470 FIO(J,I)=FI(I)
480 FII0(J,I)=FII(I)
490 B(I)=R*TC(I)*(FO(I)+W(I)*FI(I)+FII(I))/PC(I)
500 IF I<3 THEN GOTO 420
510 X1=XX1(J)
520 Y1=YY1(J)
530 X2=1.-X1
540 BZ=2.*B(3)-B(1)-B(2)
550 Y2=1.-Y1
560 ZB1(J)=B(1)
570 ZB2(J)=B(2)
580 ZB3(J)=B(3)
590 P1=EXP(15.7527-2766.63/(T-50.50))
600 P2=EXP(16.0137-3096.52/(T-53.67))
610 P1=P1/760.0
620 P2=P2/760.0
630 TR1=TR(1)
635 AUX = 1.55*(10**(-9))*(TA(J)**3)
640 V1=PH(1)/(.79707-.8879*(10**(-3))*TA(J)-.972*(10**(-6))*(TA(J)**2)+AUX)
650 ZVA(J)=V1
655 AUX = 4.223*(10**(-9))*(TA(J)**3)

```

```

660 V2=PM(2)/(0.88412-.92248*(10**(-3))*TA(J)+0.0152*(10**(-6))*(TA(J)**2)-AUX)
670 ZVB(J)=V2
680 AL1=LN(Y1*P/(X1*P1))+(B(1)-V1)*(P-P1)/(R*T)+P*BZ*(Y2**2)/(R*T)
690 AL2=LN(Y2*P/(X2*P2))+(B(2)-V2)*(P-P2)/(R*T)+P*BZ*(Y1**2)/(R*T)
700 GA1=EXP(AL1)
710 GA2=EXP(AL2)
720 GG=LN(GA1/GA2)
730 LPRINT:LPRINT
750 LPRINT ("1x,f7.2,4x,f5.3,5x,f5.3,5x,f7.5,5x,f7.5,5x,f8.5")TA(J),X1,Y1,AL1,AL2,GG
760 IF J<N THEN GOTO 380
770 LPRINT:LPRINT
780 LPRINT "    temp ","coef. viriais: cicloh ","    tolueno "
790 K=0
800 K=K+1
810 LPRINT ("1x,f6.1,17x,f10.3,10x,f10.3")TA(K),ZB1(K),ZB2(K)
820 IF K<N THEN GOTO 800
830 LPRINT:LPRINT
840 LPRINT "    temp ","volume molar:    Cicloh. ","    Tolueno "
850 K=0
860 K=K+1
870 LPRINT ("2x,f6.1,17x,f9.4,10x,f9.4")TA(K),ZVA(K),ZVB(K)
880 IF K<N THEN GOTO 860
890 K=0
900 K=K+1
910 LPRINT TA(K)
920 I=0
930 I=I+1
940 LPRINT I,F00(K,I),F10(K,I)
950 IF I<3 THEN GOTO 930
960 IF K<N THEN GOTO 900
970 DATA 83.48,.8148,.9020
980 DATA 85.38,.7162,.8430
990 DATA 87.00,.6389,.7986
1000 DATA 88.72,.5603,.7491
1100 DATA 90.39,.4935,.7008
1110 DATA 92.22,.4280,.6404
1120 DATA 92.42,.4185,.6320
1130 DATA 94.63,.3482,.5636
1135 DATA 95.6,.3284,.5439
1140 DATA 96.51,.2941,.5054
1145 DATA 98.0,.2626,.4614
1150 DATA 98.03,.2561,.4547
1160 DATA 99.51,.2169,.4066
1165 DATA 101.3,.1831,.3588
1170 DATA 104.81,.1007,.2290
1180 DATA 105.1,.103,.2234
1190 DATA 106.89,.0671,.1546

```

```

DIMENSION TC(10),PC(10),X(10),Y(10),PS(10)
DIMENSION A(10),B(10),FI(10),FIS(10),ALNFI(10),ALNFIS(10)
DIMENSION GAMMA(10),ZS(10),GAMID(10),ALNID(10)
TC(1)=516.2
TC(2)=645.0
PC(1)=63.0
PC(2)=76.0
R=82.057
CALL IFILO(21,'PE')
READ(21,27)N,P
27  FORMAT(2G)
WRITE(5,11)P
11  FORMAT(1X,'PRESSAO=',G,///)
WRITE(5,65)
65  FORMAT(2X,'TEMP',5X,'X1',4X,'Y1',4X,'GAMA1',6X,'GAMID1',
16X,'GAMA2',6X,'GAMID2',//)
P=P/760.0
DO 40 I=1,N
22  READ(21,22)T,X(1),Y(1)
FORMAT(3G)
T=T+273.15
X(2)=1.-X(1)
Y(2)=1.-Y(1)
PS(1)=EXP(18.9119-3893.98/(T-41.68))
PS(2)=EXP(20.2501-6022.18/(T-28.25))
PS(1)=PS(1)/760.0
PS(2)=PS(2)/760.0
DO 1 J=1,2
A(J)=.42748*(P/PC(J))/((T/TC(J))**2.5)
B(J)=.08664*(P/PC(J))/(T/TC(J))
1  CONTINUE
AM=(Y(1)*(A(1)**.5)+Y(2)*(A(2)**.5))**2.0
BM=Y(1)*B(1)+Y(2)*B(2)
CALL ZE(A,B,Z)
DO 2 J=1,2
ALNFI(J)=(Z-1.)*(B(J)/BM)-ALOG(Z-B(J))
CHA=2.*((A(J)/AM)**0.5)-(B(J)/BM)
ALNFI(J)=ALNFI(J)-(AM/BM)*CHA*ALOG(1.+(BM/Z))
FI(J)=EXP(ALNFI(J))
2  CONTINUE
C  CALCULO DE FISAT=A TEMP DA MISTURA E SATURADO
DO 3 K=1,2
A(K)=.42748*(PS(K)/PC(K))/((T/TC(K))**2.5)
B(K)=.08664*(PS(K)/PC(K))/(T/TC(K))
CALL ZE(A(B(K),ZS(K))
ALNFI(K)=(ZS(K)-1.)*ALOG(ZS(K)-B(K))
ALNFIS(K)=ALNFI(K)-A(K)*ALOG(1.+(B(K)/ZS(K)))/B(K)
FIS(K)=EXP(ALNFIS(K))
GAMA(K)=Y(K)*FI(K)*P/(X(K)*PS(K)*FIS(K))
GAMID(K)=Y(K)*P/(X(K)*PS(K)*FIS(K))
ALNID(K)=ALOG(GAMID(K))
23  FORMAT(1X,F6.2,2X,F5.3,2X,F5.3,2X,F8.6,2X,F8.6,2X,F8.6,
12X,F8.6,//)
3  CONTINUE

```

```

CONS=ALOG(GAMTD(1)/GAMID(2))
WRITE(5,23)T,X(1),Y(1),GAMA(1),GAMID(1),GAMA(2),GAMID(2)
:
WRITE(5,99)T,X(1),Y(1),ALVID(1),ALVID(2),CONS
19
FORMAT(1X,F6.2,5X,F5.3,5X,F5.3,5X,F8.6,5X,F8.6,5X,F8.6,/)
10
CONTINUE
STOP
END
SUBROUTINE ZE(A,B,Z)
Z=1.0
**Z
10
Z=Z-(((Z**3.)-(Z**2.))+((A-(B**2.)-B)*Z)-(A*B))/
1(3.*(Z**2.)-(2.*Z)+(A-(B**2.)-B))
ERRQ=ABS(100.0*((B-Z)/B))
IF(ERRQ.LT.0.001)GO TO 11
GO TO 10
11
RETURN
END

```