



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	UL8e
V. _____	EX _____
TOMPO (H/M)	41/547
PREÇO	278/00
C <input type="checkbox"/>	D <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	13-07-00
N.º CPD	

CM-00142427-9

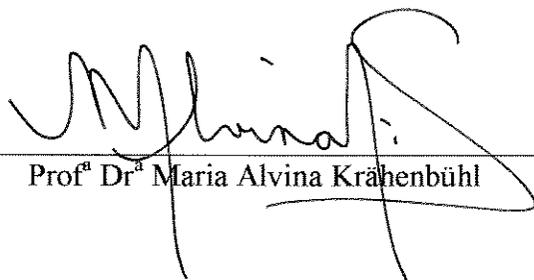
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

UL8e                      Ultchak, Flaviana Salles  
                                  Equilíbrio líquido-vapor dos sistemas n-Butanol /  
                                  dimetilmalonato ou dietilmalonato às pressões de 100 e  
                                  200mmHg / Flaviana Salles Ultchak.--Campinas, SP:  
                                  [s.n.], 2000.

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

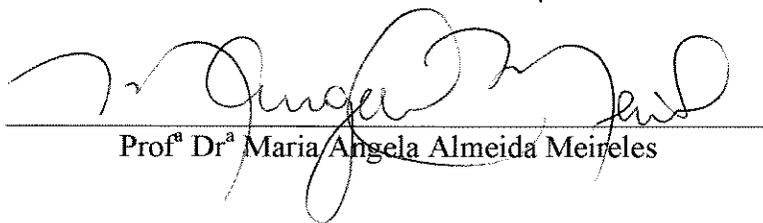
                                 1. Equilíbrio líquido-vapor. 2. Termodinâmica. 3.  
                                  Butanol. I. Krähenbühl, Maria Alvina. II. Universidade  
                                  Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia  
                                  Química. III. Título.

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Mestrado em Engenharia Química defendida por Flaviana Salles Ultchak e aprovada pela Comissão Julgadora em 06 de Abril de 2000.



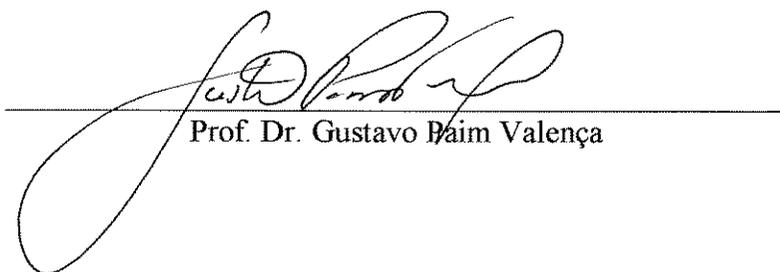
---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Alvina Krähenbühl



---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Angela Almeida Meireles

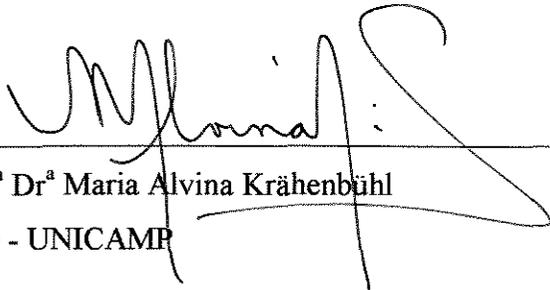


---

Prof. Dr. Gustavo Baim Valença

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

Esta versão corresponde a redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pela Eng<sup>a</sup> Flaviana Salles Ultchak e aprovada pela Comissão Julgadora em 06 de abril de 2000.



Profª Drª Maria Alvina Krähenbühl  
FEQ - UNICAMP

*Dedico este trabalho  
ao meu esposo Carlos.*

## AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP pelo apoio financeiro recebido para a realização desta dissertação.

À Universidade Estadual de Campinas pela oportunidade oferecida para a realização do Curso de Mestrado em Engenharia de Processos Químicos.

À Professora Dr<sup>a</sup>. Maria Alvina Krähenbühl pela orientação e amizade recebida no decorrer deste Curso.

À CG – Instrumentos Científicos pela contribuição valiosa na parte de cromatografia.

Aos colegas e funcionários do Departamento de Desenvolvimento em Processos Químicos, em especial aos colegas do LPT – Laboratório de Processos Termodinâmicos.

Aos meus pais, Agostinho e Fádua, e familiares pelo apoio, carinho e compreensão tão importantes no decorrer deste Curso, e em especial ao meu esposo Carlos Alberto de Oliveira pelo carinho e incentivo.

## RESUMO

Dados de equilíbrio de fases são úteis no projeto e otimização de processos que envolvem separação de fases, como destilação e extração. Malonatos são substâncias orgânicas que atuam como importantes intermediários em várias reações, como na produção de tintas, fármacos, pesticidas e aromas. Mesmo assim, as propriedades físicas dos malonatos são escassas na literatura.

Este trabalho tem como objetivo obter as curvas de equilíbrio líquido-vapor isobáricas para três sistemas: dimetilmalonato/n-butanol a 100 e 200mmHg, dietilmalonato/n-butanol a 200mmHg.

Foi utilizado um ebuliômetro de recirculação de fases, da marca comercial "Normag". As concentrações das fases líquida e vapor foram obtidas por cromatografia gasosa. Observou-se que ocorria uma reação química durante os experimentos, mas que não impediu o desenvolvimento do trabalho. A consistência termodinâmica foi testada pelo método de van Ness-Fredenslund (1977) e os parâmetros de interação binária do coeficiente de atividade para os modelos Wilson, UNIQUAC e NRTL foram estimados pelo método da máxima verossimilhança de acordo com Stragevitch (1997).

Apesar da reação química, os dados obtidos são consistentes de acordo com os critérios adotados, mas observou-se que com o aumento da fração molar do malonato presente, a partir de 0,5, a qualidade dos dados foi prejudicada pela reação química.

**Palavras chaves:** *Equilíbrio líquido-vapor, dimetil/dietil malonato, ebuliômetro*

## ABSTRACT

Phase equilibrium data are useful in the project and optimization of process that includes phases separation, such as distillation and extraction. Malonates are organic substances that participate as an important intermediate in production reactions, like as ink, pharmaceuticals, pesticides and fragrances. However their properties are rare in scientific literature.

In this work the isobaric curves of vapor-liquid equilibrium were measured for three systems: (1) dimethyl malonate+1-butanol at 100 mmHg, (2) dimethyl malonate+1-butanol at 200 mmHg and (3) diethyl malonate+1-butanol at 200 mmHg.

Each system was measured by means of an ebulliometer with phase circulation (NORMAG). The liquid and vapor phase concentration was obtained by gaseous chromatography. A chemical reaction was verified during the experiments, but it didn't impede the work development. The thermodynamic consistency of the data was tested using the van Ness-Fredenslund method (1977) and the binary interaction parameters of the activity coefficient for the WILSON, UNIQUAC and NRTL models were calculated by the Maximum Likelihood Method in agreement with Stragevitch (1997).

However a reaction inside of the equipment occurred during the experimental measurements, the results were considered consistent in agreement with the adopted rules in this work, but was verified that the data quality was impaired by chemical reaction with the increase of molar fraction of the malonate, after 0,5.

**Keywords:** *Diethyl/Dimethyl Malonates, Liquid-Vapor equilibrium, ebulliometer,*

## SUMÁRIO

<b>Nomenclatura</b>	ix
<b>1 – Introdução</b>	1
<b>2- Fundamentação Teórica</b>	5
<b>2.1 - Equilíbrio líquido vapor</b>	5
2.1.1- Pressão de vapor	8
2.1.2 - Cálculo do coeficiente de fugacidade	9
2.1.2.1-Cálculo dos coeficientes viriais	11
2.1.3- Cálculo dos coeficientes de atividades	18
2.1.4- Testes de consistência termodinâmica	24
<b>2.2-Métodos experimentais para determinação do equilíbrio líquido-vapor</b>	31
2.2.1- Método da circulação	32
<b>2.3 - Métodos cromatográficos</b>	32
2.3.1 - Classificação dos métodos cromatográficos	33
<b>3- Materiais, Equipamentos e Métodos Experimentais</b>	36
<b>3.1 – Aparelhagem experimental</b>	36
3.1.1- Aparelhagem principal	37
3.1.2- Aparelhagem auxiliar	40
<b>3.2- Procedimentos experimentais</b>	43
3.2.1- Calibração dos equipamentos	45
3.2.2- Teste do equipamento	45
<b>3.3 – Tratamento matemático dos dados experimentais</b>	46

<b>4- Resultados e discussão</b>	<b>48</b>
<i>4.1 – Pressão de vapor dos componentes puros</i>	<i>48</i>
<i>4.2 – Estudo da reação química nos sistemas analisados</i>	<i>52</i>
<i>4.3 – Equilíbrio líquido-vapor do n-butanol/dimetilmalonato e n-butanol/dietilmalonato</i>	<i>54</i>
4.3.1 – Equilíbrio líquido-vapor do n-butanol/dimetilmalonato a 100mmHg e 200mmHg	56
4.3.2 – Equilíbrio líquido-vapor do n-butanol/dietilmalonato a 200mmHg	64
<b>5 - Conclusão e sugestões</b>	<b>67</b>
<b>6-Bibliografia</b>	<b>69</b>
<b>Apêndice A: Cromatografia gasosa</b>	<b>75</b>
<b>Apêndice B: Propriedades estimadas e obtidas na literatura para os componentes participantes dos sistemas medidos</b>	<b>86</b>
<b>Apêndice C: Dados experimentais</b>	<b>87</b>
<b>Apêndice D: Incertezas experimentais e propagação de erro</b>	<b>92</b>
<b>Apêndice E: Especificação dos reagentes</b>	<b>94</b>
<b>Apêndice F: Especificação dos equipamentos</b>	<b>95</b>

## Nomenclatura

### Letras latinas

<i>a</i>	constante de Tsonopoulos
<i>antA</i>	constante de Antoine
<i>antB</i>	constante de Antoine
<i>antC</i>	constante de Antoine
<i>b</i>	constante de Tsonopoulos
<i>B</i>	segundo coeficiente virial
<i>c</i>	constante de integração
<i>f</i>	fugacidade
<i>G</i>	energia livre de Gibbs
<i>H</i>	entalpia
<i>K</i>	constante de Tsonopoulos
<i>n</i>	número total de moles na solução
<i>P</i>	pressão
<i>R</i>	constante dos gases ideais
<i>T</i>	temperatura
<i>V</i>	volume
<i>x</i>	composição da fase líquida
<i>y</i>	composição da fase vapor
<i>Z</i>	fator de compressibilidade

### Subscrito

<i>–</i>	propriedade intensiva, ou molar
<i>c</i>	crítico
<i>i</i>	componente <i>i</i> na mistura
<i>m</i>	mistura
<i>r</i>	reduzido

### Sobrescritos

$o$	estado padrão
$\wedge$	propriedade de mistura
$\infty$	diluição infinita
$E$	grandeza excedente
$l$	líquido
$v$	vapor
$sat$	saturação

### Letras Gregas

$\gamma$	coeficiente de atividade
$\phi$	coeficiente de fugacidade
$\mu$	momento dipolar
$\mu$	potencial químico
$\omega$	fator acêntrico do componente $i$

## 1 - INTRODUÇÃO

Dados de equilíbrio de fase confiáveis são extremamente importantes em projetos e simulação de processos industriais onde há o contato entre duas ou mais fases que não estão em equilíbrio, sendo que o processo em si ocorre enquanto estas fases estão se aproximando do equilíbrio. Alguns exemplos de processos de separação que se baseiam em equilíbrio de fases são a destilação, a extração e a absorção. A velocidade com que estes processos ocorrem depende do grau de afastamento do equilíbrio que as fases envolvidas se encontram. Assim, se torna necessário conhecer as propriedades do sistema em questão, para projetar e otimizar um processo de separação. Portanto, a obtenção de dados de equilíbrio de fases de sistemas de um ou mais componentes é uma área da termodinâmica que tem grande importância industrial. Sob o ponto de vista econômico é a destilação o processo de separação mais dispendioso da indústria química. Desta forma o conhecimento exato do equilíbrio líquido-vapor contribui significativamente para o projeto e/ou otimização do processo de destilação, como qualquer outro processo que utilize a separação de fases.

Muitas vezes os dados de equilíbrio de um determinado sistema não são encontrados na literatura, apesar de existirem muitos bancos de dados e também várias publicações de dados termodinâmicos.

Na falta de dados publicados é necessário recorrer a métodos matemáticos ou a procedimentos experimentais para obtê-los.

Existem na literatura vários métodos teóricos para se predizer o equilíbrio líquido-vapor, sendo que os cálculos através de equações de estados apresentam a desvantagem de recorrerem a aproximações que, na maioria das vezes, somente são válidas para sistemas

muito particulares. Desta forma a determinação experimental destes dados é de suma importância para o desenvolvimento industrial.

Os métodos experimentais para se determinar equilíbrio líquido-vapor são numerosos e amplamente descritos na literatura. Basicamente é necessário determinar a pressão, temperatura e as composições das fases líquida e vapor. Estes dados podem ser obtidos tanto isotermicamente como isobaricamente, em vários tipos de equipamentos, cuja escolha depende do tipo de dados que se quer obter e do comportamento do sistema que se pretende analisar.

Para que os dados experimentais sejam considerados de boa qualidade é preciso que eles sejam testados quanto a sua consistência termodinâmica. Existem vários testes disponíveis na literatura, sendo a maioria deles baseada na equação de Gibbs-Duhem, como por exemplo: os testes de Herington (1951), Fredenslund et al. (1977) e integração da Equação da Coexistência (Krähenbühl, 1987).

Após terem a consistência termodinâmica testada, os dados de equilíbrio líquido-vapor são úteis na obtenção dos parâmetros de interação binária dos modelos que descrevem os coeficientes de atividade da fase líquida, como: Wilson, UNIQUAC e NRTL, também podendo ser utilizados para estimar os coeficientes de atividade a diluição infinita, e prever regiões de imiscibilidade na fase líquida.

Neste trabalho pretende-se medir experimentalmente o equilíbrio líquido-vapor, ajustar os parâmetros de interação binária dos coeficientes de atividade da fase líquida para os modelos Wilson, NRTL e UNIQUAC de sistemas contendo malonatos.

Os malonatos são substâncias orgânicas de baixa volatilidade, cujos dados de equilíbrio de fases são escassos na literatura, mas têm grande interesse industrial, principalmente em química fina, já que os malonatos são intermediários de várias reações químicas, que ocorrem na produção de tintas, adesivos (Kitamura, 1996), pesticidas, fragrâncias e fármacos (Rathi et al. 1996).

Dois sistemas binários serão estudados, dimetilmalonato/n-butanol e dietilmalonato/n-butanol. Esses dois sistemas foram escolhidos já que havia interesse da empresa Salgema na determinação de equilíbrio de fases de sistemas contendo malonatos a pressões inferiores a 100 mmHg. Esta empresa firmou um projeto com a Unicamp para que fossem feitas estas medidas como uma tese de mestrado. Seria utilizado um equipamento chamado Isoteniscópio, que é um equipamento baseado no método estático de se obter dados de equilíbrio líquido-vapor, cujo detalhamento pode ser encontrado em Wendhausen (1992). O Isoteniscópio disponível no LPT é todo confeccionado em vidro, possuindo várias conexões, soldas e válvulas, e utiliza vácuo em sua operação.

Após o projeto aprovado pela Fapesp, esta empresa foi vendida para o grupo Oderbrecht, que desistiu do projeto. Como os estudos já haviam se iniciado, decidiu-se dar continuidade ao projeto, escolhendo o n-butanol como solvente para os dois malonatos de interesse.

Já nas primeiras análises deparou-se com um sério problema no Isoteniscópio: devido ao desgaste pelo tempo, este apresentava vários pontos de vazamentos, principalmente nas válvulas e soldas, que impossibilitavam de se obter algum resultado de equilíbrio líquido-vapor confiável neste equipamento pois, com vazamentos, a pressão dentro do equipamento não se mantinha constante. E neste método esta condição é de suma importância.

Embora procurando exaustivamente contornar os problemas que surgiram no uso do isoteniscópio, não foi possível realizar o trabalho utilizando este equipamento. Ficou decidido, então, que se utilizaria o ebuliômetro Normag, marca comercial para o ebuliômetro de Röck e Sieg (1955), um método dinâmico de recirculação das fases líquida e vapor, também disponível no LPT.

A vantagem desse ebuliômetro é que nele é possível a determinação das composições das duas fases envolvidas por cromatografia gasosa, ao contrário do

isoteniscópio onde a composição da fase líquida era considerada constante, e a fase vapor era calculada pela integração da equação da coexistência, Krähenbühl (1987), impossibilitando testes de consistência. Mas para este sistema a desvantagem é que a pressão de operação deste equipamento está na faixa de 100 a 1000 mmHg. Para os sistemas em questão maiores pressões significam maiores temperaturas de trabalho, e como foi verificado a ocorrência de uma reação química nestes sistemas que aumentava com a temperatura, decidiu-se trabalhar à pressões menores possíveis neste equipamento, ou seja, a 100 e 200 mmHg.

Após terem a consistência termodinâmica testada, os dados de equilíbrio líquido-vapor são ajustados pelo método da máxima verossimilhança aos modelos de coeficientes de atividade para a fase líquida, segundo procedimento descrito em Stragevitch (1997).

## 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A determinação das curvas de equilíbrio líquido-vapor de um sistema binário, ou multicomponente, envolve várias etapas, sendo algumas experimentais e outras de cálculos matemáticos. É preciso determinar dados de pressão de vapor dos componentes puros e dados do sistema em equilíbrio a várias pressões, depois testar a consistência termodinâmica e por fim calcular os coeficientes de atividade da fase líquida. Neste tópico serão apresentados os conceitos fundamentais de equilíbrio líquido-vapor, determinações experimentais e equações de correlação e predição de propriedades necessárias à modelagem.

### 2.1 – Equilíbrio líquido-vapor

Há inúmeros conceitos termodinâmicos de equilíbrio disponíveis na literatura, mas são todos equivalentes entre si.

Segundo Smith et al. (1996), o equilíbrio em um sistema implica numa situação em que não ocorrem modificações macroscópicas em relação ao tempo. O equilíbrio exige a anulação de todos os potenciais que possam provocar as modificações. No entanto, a velocidade da modificação e, portanto, a velocidade com que o sistema evolui para o equilíbrio, é proporcional à diferença entre o valor do potencial no estado do sistema e o seu valor no estado de equilíbrio. Por isso, a velocidade de modificação se torna muito pequena à medida que o equilíbrio é avizinhado. Na prática, admite-se que exista o equilíbrio nas investigações científicas quando não se pode detectar alterações com os dispositivos de medida.

Hála et al. (1967) definem que um sistema está em estado de equilíbrio se apenas processos reversíveis ocorrerem nele.

Todas as definições de equilíbrio são deduzidas das leis da termodinâmica e podem ser escritas matematicamente da mesma forma para um sistema contendo  $n$  fases:

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

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

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(n)} \quad i = 1, 2, 3, \dots, m \quad (2.3)$$

sendo  $P$  a pressão,  $T$  a temperatura e  $\mu_i$  o potencial químico do componente  $i$  na mistura. Os sobrescritos indicam o número de fase e os subscritos os componentes da mistura.

Os cálculos de equilíbrio líquido-vapor partem da Eq. (2.3), que é utilizada transformando o potencial químico em fugacidade.

O potencial químico do componente  $i$  é definido por:

$$\mu_i = RT \ln f_i + c_i \quad [T] \quad (2.4)$$

Para o qual  $c_i$  é a constante de integração que é função apenas da temperatura. Como ambas as fases estão à mesma temperatura, decorre então:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (2.5)$$

Na qual  $\hat{f}_i^v$  e  $\hat{f}_i^l$  representam as fugacidades do componente  $i$  nas fases líquida e vapor respectivamente. Esta equação relaciona as composições das fases líquida e vapor em

função da temperatura e pressão. Seguindo-se a abordagem  $\gamma$ - $\phi$ , de acordo com Prausnitz et al. (1980) chega-se a:

$$\hat{f}_i^v = \hat{\phi}_i^v y_i P \quad (2.6)$$

$$\hat{f}_i^l = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (2.7)$$

Partindo-se da expressão utilizada para calcular tanto a fugacidade do vapor como a do líquido puro nas condições do sistema, obtém-se:

$$f_i^0 = P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp \left[ \frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (2.8)$$

Substituindo as Eq. (2.6), (2.7) e (2.8) na (2.5) tem-se finalmente a equação de equilíbrio líquido-vapor:

$$y_i \hat{\phi}_i^v P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp \left[ \frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (2.9)$$

O termo exponencial, conhecido como correção de Poynting, leva em conta a compressão do líquido a uma pressão maior que a pressão de saturação do componente puro. O volume molar de cada componente da fase líquida,  $V_i^l$  pode ser obtido experimentalmente ou calculado através de uma correlação como por exemplo a equação de Rackett (Reid et al., 1987). Em geral, a baixas e médias pressões este termo é desprezível.

A Eq. (2.9) pode ser utilizada na modelagem do coeficiente de atividade. Para isso é necessário o conhecimento de relações que possam ser utilizadas para se obter os parâmetros que não são medidos experimentalmente. Assim, cada termo da Eq. (2.9) será explorado nos itens seguintes.

### 2.1.1 - Pressão de vapor

Chama-se pressão de vapor de uma dada substância, a pressão em que esta substância entra em ebulição a uma determinada temperatura.

Quando se mede experimentalmente dados de pressão de vapor procura-se ajustar estes dados a modelos matemáticos. O uso de modelos tem as seguintes vantagens (Hála et al., 1967):

- 1- é fácil interpolar no intervalo medido e esporadicamente extrapolar;
- 2- ajuda a prever valores de temperatura ou pressão nas condições de ebulição;
- 3- é conveniente para calcular a diferencial  $dP/dT$  a qualquer temperatura;
- 4- é possível calcular o calor de vaporização com essa equação.

A maioria das expressões da pressão de vapor é dada como função de temperatura, embora poderia ser função de qualquer outra propriedade intensiva.

A equação de Antoine (Sandler, 1989), apesar de antiga, ainda é uma das equações mais utilizada que relaciona temperatura e pressão apresentando-se na forma:

$$\ln P = antA - \frac{antB}{T + antC} \quad (2.10)$$

sendo que  $antA$ ,  $antB$  e  $antC$  são constantes que devem ser ajustadas aos dados experimentais. Esta equação fornece uma representação relativamente boa das medidas experimentais a baixas e médias pressões. Outra vantagem é que a sua forma permite que se explicita tanto a temperatura quanto a pressão em função uma da outra.

Existem muitas relações matemáticas que relacionam empiricamente ou semi-empiricamente valores de temperatura e pressão. Atualmente, o grau de dificuldade para

calcular valores de temperatura e pressão, ou ajustar a equação a pontos experimentais, é superada por técnicas de programação e computadores potentes.

Em princípio, existem duas maneiras de se determinar experimentalmente a dependência da pressão de vapor saturado de uma substância com a temperatura:

- a) métodos dinâmicos
- b) métodos estáticos.

No método dinâmico, com circulação das fases líquida e/ou vapor formadas, mede-se mais facilmente a temperatura de equilíbrio para uma dada pressão constante. Já no método estático as fases não circulam e se faz a medida da pressão para uma temperatura estabelecida.

Os dois métodos são equivalentes entre si e, quando corretamente utilizados, apresentam resultados concordantes. O método que deve ser usado é escolhido de acordo com a faixa de pressão de interesse e a quantidade de substância disponível.

### **2.1.2-Cálculo do coeficiente de fugacidade**

Pode-se calcular o coeficiente de fugacidade de um componente de uma mistura de gases utilizando um dos três métodos a seguir (Sandler, 1986):

- 1- relação P-V-T;
- 2- regra de Lewis-Randall;
- 3- modelo de mistura de gás ideal.

Dentre as propostas, a que geralmente fornece uma maior exatidão são as relações P-V-T. A Equação Virial truncada no segundo termo representa bem a não-idealidade da fase vapor a pressões baixas e moderadas, que é o caso deste trabalho.

Partindo das definições encontradas em Prausnitz et al. (1986):

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P \left( \left[ \frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} - 1 \right) \frac{dP}{P} \quad (2.11)$$

Em forma de série de potência de pressão a expressão da equação Virial é:

$$Z = 1 + B^1 P + C^1 P^2 + D^1 P^3 + \dots \quad (2.12)$$

Esta equação, truncada no segundo termo, e utilizando  $B$ , que é o segundo coeficiente virial em função da temperatura, ao invés de  $B^1$ , para facilitar os cálculos posteriores, se torna:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (2.13)$$

uma vez que:  $B^1 = \frac{B}{RT}$  (2.14)

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

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (2.15)$$

$B_{ij}$  é o segundo coeficiente virial cruzado, característico de interações moleculares. Substituindo-se a Eq. (2.12) e (2.13) em (2.11), obtém-se para um sistema multicomponente:

$$\ln \hat{\phi}_i^v = \frac{P}{RT} \left( 2 \sum_j^n y_j B_{ij} - B \right) \quad (2.16)$$

### 2.1.2.1-Cálculo dos coeficientes viriais

O segundo coeficiente da Equação Virial pode ser calculado pela relação de Pitzer-Curll (1957) modificada por Tsonopoulos (1974):

$$\frac{B_{ii} P_{ci}}{RT_{ci}} = f^0 + \omega_i f^1 + f^2 \quad (2.17)$$

sendo:

$$\omega = -\log\left(\frac{P_i^{sat}}{P_c}\right)_{Tr=0,7} - 1 \quad \text{Pitzer et al. (1955)} \quad (2.18)$$

$$f^0 = 0,1445 - \frac{0,330}{T_n} - \frac{0,1385}{T_n^2} - \frac{0,0121}{T_n^3} - \frac{0,000607}{T_n^8} \quad (2.19)$$

$$f^1 = 0,0637 + \frac{0,331}{T_n^2} - \frac{0,423}{T_n^3} - \frac{0,008}{T_n^8} \quad (2.20)$$

com:

$B_{ii} \equiv$  segundo coeficiente virial do componente  $i$

Para componentes apolares,  $f^2 = 0$

Para gases polares sem pontes de hidrogênio:

$$f^2 = \frac{a}{T_n^6} \quad (2.21)$$

Para gases polares e com pontes de hidrogênio:

$$f^2 = \frac{a}{T_r^6} - \frac{b}{T_r^8} \quad (2.22)$$

sendo  $a$  o parâmetro de polaridade e  $b$  o parâmetro de associação, que são constantes tabeladas por Tsonopoulos.

O valor de  $f^2$  é importante quando  $T_r$  é menor que 1, mas diminui rapidamente com o aumento de  $T_r$  (Tsonopoulos et al., 1990).

Para a avaliação dos coeficientes viriais cruzados são utilizadas as seguintes equações:

$$\frac{B_{ij} P_{cij}}{RT_{cij}} = f^0 + \omega_{ij} f^1 + f^2 \quad (2.23)$$

com:

$$T_{cij} = \sqrt{(T_{ci} T_{cj})} (1 - K_{ij}) \quad (2.24)$$

$$P_{cij} = \frac{4T_{cij} (P_{ci} V_{ci} / T_{ci} + P_{cj} V_{cj} / T_{cj})}{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3} \quad (2.25)$$

$$\omega_{ij} = 0,5(\omega_i + \omega_j) \quad (2.26)$$

para misturas de compostos polar/não polar

$$a_{ij} = b_{ij} = 0 \quad (2.27)$$

para misturas de compostos polar/polar:

$$a_{ij} = \frac{a_i + a_j}{2} \quad (2.28)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (2.29)$$

Com:

$K_{ij} \equiv$  constante característica de cada interação

$V_{ci}$  e  $V_{cj} \equiv$  volume crítico dos componentes  $i$  e  $j$ , respectivamente, em  $\text{cm}^3/\text{mol}$ .

Este método, muito utilizado nas determinações do segundo coeficiente virial, apresenta uma limitação de uso quando os parâmetros  $a$ ,  $b$  dos componentes puros e  $K_{ij}$  da mistura forem desconhecidos. O parâmetro  $a$  pode ser encontrado em função do momento dipolar reduzido para cada grupo de moléculas, por ex:

$$\text{Cetonas: } a = -0,00020483 \cdot \mu_R \quad \text{Tsonopoulos (1974)} \quad (2.30)$$

$$\text{Eters: } \ln(-a) = -0,63147 + 2,09681 \cdot \ln(\mu_R) \quad \text{Tsonopoulos (1974)} \quad (2.31)$$

$$\text{Esters: } a = -2,140 \times 10^{-4} \cdot \mu_R - 4,308 \times 10^{-2} (\mu_R)^8 \quad \text{Lambert (1959)} \quad (2.32)$$

Tsonopoulos (1974 e 1978) apresenta tabelados valores de  $a$ ,  $b$  e  $K_{ij}$  para vários sistemas. O valor de  $K_{ij}$  somente pode ser considerado igual a zero quando as moléculas presentes no sistema forem similares em tamanho e natureza química.

Tsonopoulos e Dymond (1997) revisaram o método e alguns parâmetros apresentados no artigo original, incluindo mudanças nos valores de  $b$  para algumas substâncias, inclusive para o n-butanol.

Tarakad e Danner (1977) propuseram um método para o cálculo do segundo coeficiente virial em função da temperatura crítica, pressão crítica, raio de rotação e fator de polaridade. Usaram a mesma regra de mistura que Tsonopoulos (1974), propondo as seguintes opções para o cálculo de  $K_{ij}$ :

1- Para todas as misturas nas quais ambos os componentes pertençam a uma destas categorias (hidrocarbonetos, gases raros, gases permanentes, monóxido de carbono) pode-se usar a seguinte equação:

$$K_{ij} = 1 - \left[ \frac{8\sqrt{(V_{ci}V_{cj})}}{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3} \right] \quad (2.33)$$

2- Para misturas de hidrocarbonetos peralogenados não-aromáticos e hidrocarbonetos,  $K_{ij}=0,1$  ao invés de ser calculado pela Eq. (2.33).

3- Para binários contendo éteres:  $K_{ij} = 0,1$

4- Para binários contendo cetonas:  $K_{ij} = 0,12$

5- Para binários contendo álcoois,  $K_{ij} = 0,14$

6- Para binários contendo água,  $K_{ij} = 0,35$

Nos casos em que os grupos se sobreponham, por ex. éter/cetona, é indicado utilizar o maior valor de  $K_{ij}$ .

7- Para todos os binários contendo dióxido de carbono,  $K_{ij} = 0,05$ .

Quando o sistema não se adequa em nenhuma das possibilidades dadas, a Eq. (2.33) pode ser usada para obter uma estimativa para  $K_{ij}$ .

Mc Dann e Danner (1984) propuseram um método de contribuição de grupo para o cálculo do segundo coeficiente do virial para compostos orgânicos. Este método tem a vantagem de ser generalizado, sendo de grande utilidade quando não existem outros métodos capazes de prever o segundo coeficiente virial por falta de parâmetros para a dada substância, pois ele é baseado somente na fórmula estrutural do composto. Mas tem a desvantagem de não apresentar regras de mistura para sistemas com mais de uma substância.

No método desenvolvido por Maris e Stiel (1985) para o cálculo do segundo coeficiente virial cruzado são usados os parâmetros dos compostos puros, temperatura e pressão crítica, fator acêntrico e fator de polaridade. Este método apresenta a vantagem de utilizar apenas dados dos componentes puros para o cálculo do segundo coeficiente cruzado, ao contrário do método desenvolvido por Tsonopoulos (1974) que necessita de parâmetros de misturas que são difíceis de se obter na literatura. E também é melhor que alguns outros métodos por não precisar de dados muitas vezes não tabelados. Tem a desvantagem de ser um método complexo.

Kis e Orbey (1989) propuseram um método similar ao de Tsonopoulos, eliminando o termo  $f^2$  e definem uma temperatura crítica efetiva, como:

$$T_c^0 = \frac{T_c}{1 - m_i (T_c / T)^2} \quad (2.34)$$

que faz uso dos parâmetros  $m_i$  tabelados pelos autores, que podem ser calculados utilizando dados experimentais. As regras de misturas são as mesmas descritas por Tsonopoulos. Este método, apesar de eliminar  $a$  e  $b$ , introduz  $m_i$  e continua necessitando de  $K_{ij}$  para os cálculos. Como não são tabelados  $m_i$  e  $K_{ij}$  para todos os sistemas, torna-se inviável o uso deste método quando se desconhece estes valores.

Uma outra equação de dependência do segundo coeficiente virial com a temperatura foi proposta por Virendra et al. (1995). Os autores comparam a semelhança das curvas de pressão de vapor em função da temperatura com as curvas do segundo coeficiente virial em função da temperatura, que são muito parecidas. Desta forma foi proposto uma equação para a avaliação do segundo coeficiente virial parecida com a equação de Antoine:

$$B = a + \frac{b}{T_r + c} \quad (2.35)$$

sendo os valores de  $a$ ,  $b$  e  $c$  tabelados pelos autores para algumas substâncias.

Lee e Chen (1998) propuseram um modelo para o cálculo do segundo coeficiente virial para fluidos polares, polares com pontes de hidrogênio e suas misturas, utilizando parâmetros que podem ser calculados a partir do momento dipolar reduzido, raio de giração e  $K_{ij}$  para os cálculos das misturas.

A equação utilizada por este método está mostrada abaixo:

$$\frac{BP_c}{RT_c} = f^{(0)} + \omega_0 f^{(1)} + (\omega - \omega_0) f^{(2)} \quad (2.36)$$

com:

$$f^{(0)} = 0,1445 - 0,330T_r^{-1} - 0,1385T_r^{-2} - 0,0121T_r^{-3} \quad (2.37)$$

$$f^{(1)} = 0,0943 - 0,0142T_r^{-1} + 0,3001T_r^{-2} - 0,3970T_r^{-3} - 0,0112T_r^{-8} \quad (2.38)$$

$$f^{(2)} = \frac{\alpha}{T_r^n} \quad (2.39)$$

$$\omega_0 = -7,706 \cdot 10^{-4} + 0,033R_g + 0,01506R_g^2 - 9,997 \cdot 10^{-4} R_g^3 \quad (2.40)$$

para fluidos polares sem pontes de hidrogênio:

$$\alpha = 0,1282 + 0,8322 \cdot 10^{-5} \mu_r^2 \quad (2.41)$$

$$n = 6 \quad (2.42)$$

para fluidos polares com pontes de hidrogênio:

$$\alpha = -0,5399 \cdot 10^{-2} + 0,8568 \cdot 10^{-3} \mu_r \quad (2.43)$$

$$n = 10,7 - 0,031 \mu_r \quad (2.44)$$

regras de misturas para sistemas binários:

$$\omega_{0ij} = (\omega_{0i} + \omega_{0j})/2 \quad (2.45)$$

$$(\omega - \omega_0)_{ij} = [(\omega - \omega_0)_i + (\omega - \omega_0)_j] / 2 \quad (2.46)$$

$$T_{Cij} = (1 - k_{ij})(T_{Ci} T_{Cj})^{0.5} \quad (2.47)$$

$$P_{Cij} = \left[ (P_{Ci}^{2/3} + P_{Cj}^{2/3}) / 2 \right]^{3/2} \quad (2.48)$$

$$\alpha_{ij} = (\alpha_i + \alpha_j) / 2 \quad (2.49)$$

$$n_{ij} = (n_i + n_j) / 2 \quad (2.50)$$

### 2.1.3-Cálculo dos coeficientes de atividade

Os coeficientes de atividade dos componentes de uma mistura líquida binária podem freqüentemente ser estimados a partir de poucos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor da mistura pelo uso de funções excedentes empíricas ou semi-empíricas (Margules, Van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC). As funções excedentes fornecem um método consistente termodinamicamente para interpolar e extrapolar dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias e para estimar dados de misturas multicomponentes.

Cálculos de fugacidade a partir de propriedades volumétricas podem ser utilizados tanto para a fase líquida como para a fase vapor. Contudo, este método não é muito prático por ser necessário realizar integrações que requerem dados volumétricos a temperatura e pressão constantes, desde o estado de gás ideal até a fase condensada, incluindo a região de duas fases. O trabalho para se obter estes dados é tedioso e existem poucos dados volumétricos disponíveis, que representem de forma adequada o sistema em toda a extensão da faixa de pressão.

Outra forma de se obter os coeficientes de atividades é correlacionando-os com funções excedentes, especificamente com a energia livre de Gibbs excedente. Este método é vantajoso pois utiliza variáveis que são facilmente medidas experimentalmente.

A relação entre energia livre de Gibbs molar excedente e fugacidade, se dá a partir da definição da fugacidade, (Prausnitz et al., 1986):

$$\bar{G}_i = RT \ln \hat{f}_i \quad (2.51)$$

sendo:

$$\bar{G}_i^E = \bar{G}_{i(real)} - \bar{G}_{i(ideal)} \quad (2.52)$$

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \frac{\hat{f}_{i(real)}}{\hat{f}_{i(ideal)}} \quad (2.53)$$

Tomando a solução ideal como obedecendo à Regra de Lewis-Randall (Smith et al., 1996), para a qual:

$$\hat{f}_{i(ideal)} = f_i^0 x_i \quad (2.54)$$

E, sabendo que para uma solução real:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0 x_i} \quad (2.55)$$

Resulta na seguinte relação:

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (2.56)$$

Sendo que:

$$\bar{G}_i^E = \left( \frac{\partial n_T \bar{G}^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (2.57)$$

Ainda segundo Prausnitz et al. (1986), a uma temperatura fixa, a energia livre de Gibbs molar excedente de uma mistura depende da composição da mistura e, em menor extensão, da pressão; a pressões baixas ou moderadas, o efeito da pressão é suficientemente pequeno e pode ser desprezado.

Considerando uma mistura binária para qual as propriedades excedentes são calculadas com referência a uma solução ideal cujo estado padrão de cada componente é o líquido puro a temperatura e pressão da mistura, qualquer expressão para energia livre de Gibbs molar excedente deve obedecer as seguintes condições de contorno:

$$\underline{G}^E = 0 \quad \text{quando } x_1 = 0 ;$$

$$\underline{G}^E = 0 \quad \text{quando } x_2 = 0 .$$

Desta forma, existem funções de energia livre de Gibbs excedente empíricas ou semi-empíricas, que obedecem a estas condições e, quando substituídas na Eq. (2.57), após integração, fornecem modelos para o cálculo do coeficiente de atividade, como por exemplos as equações de Margules, van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC. As funções excedente fornecem um método consistente termodinamicamente para interpolar dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de misturas multicomponentes. Neste trabalho foram adotados três modelos para representação dos coeficientes de atividade da fase líquida nos cálculos do equilíbrio líquido-vapor: os modelos de Wilson, UNIQUAC e NRTL. Suas expressões foram obtidas de Gmehling et al. (1977) e são mostradas na Tabela 2.1.

TABELA 2.1 : Modelos de coeficientes de atividade da fase líquida

Modelo	Parâmetros	$\ln \gamma_i =$
Wilson	$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ji}}{RT}\right)$ $\Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = 1$	$-\ln\left(\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij}\right) + 1 - \sum_{k=1}^m \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{kj}}$
NRTL	$\tau_{ij} = \frac{(g_{ji} - g_i)}{RT}$ $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$ $G_{ii} = G_{jj} = 1$	$\frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{G_{ij} x_j} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{n=1}^m x_n \tau_{nj} G_{nj}}{\sum_{l=1}^m G_{jl} x_l} \right)$
UNIQUAC	$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT}\right)$ $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1$	$\ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$ $\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\vartheta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j$ $\ln \gamma_i^R = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^m \vartheta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^m \frac{\vartheta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \vartheta_k \tau_{kj}} \right]$ $l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$ $z = 10$

Sendo, no modelo de Wilson:

$$\lambda_{ij} \equiv \text{energia de interação entre os componentes } i \text{ e } j, \quad \lambda_{ij} = \lambda_{ji}$$

No modelo NRTL:

$$g_{ij} \equiv \text{parâmetro de interação entre os componentes } i \text{ e } j, \quad g_{ij} = g_{ji}$$

$$\alpha_{ij} \equiv \text{parâmetro não randômico; } \alpha_{ij} = \alpha_{ji}$$

No modelo UNIQUAC:

$$q_i \equiv \text{parâmetro de área do componente } i$$

$$r_i \equiv \text{parâmetro volumétrico do componente } i$$

$$u_{ij} \equiv \text{parâmetro de interação entre os componentes } i \text{ e } j, \quad u_{ij} = u_{ji}$$

$$\vartheta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \equiv \text{fração de área do componente } i$$

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \equiv \text{fração volumétrica do componente } i$$

Os valores provenientes destes modelos não fornecem dados adequados em regiões próximas à diluição infinita. Esse tipo de dado possui um interesse prático e teórico, como em destilação extrativa e azeotrópica, cujos componentes freqüentemente aparecem em baixas concentrações na fase líquida. Nos últimos anos foram desenvolvidas técnicas para a obtenção de dados de coeficiente de atividade a diluição infinita. Contudo, este tipo de propriedade pode ser obtida a partir de dados a concentração finita por extrapolação, embora nem sempre de modo tão preciso. Gautreaux et al. (1955) sugerem um método para a obtenção dos coeficientes de atividade a diluição infinita a partir da derivação de algumas relações termodinâmicas. Os autores propõem métodos de cálculo baseados em diagramas isobáricos em função da composição da fase líquida ou vapor e isotérmicos em função também da composição da fase líquida ou vapor. As relações obtidas a pressão constante estão mostradas na Tabela 2.2 para sistemas com fase vapor ideal.

TABELA 2.2: Equações isobáricas para coeficientes de atividade a diluição infinita

Tipo de diagrama	Relação (aplicada a baixas pressões)
Composição da fase líquida	$\gamma_i^\infty = \frac{P}{P_i^{sat}} \left[ - \left( \frac{\partial T}{\partial x_i} \right)_P \left( \frac{d \ln P_j^{sat}}{dT} \right) \right]$
Composição da fase vapor	$\gamma_i^\infty = \frac{P}{P_i^{sat}} \left[ \frac{1}{1 + \left( \frac{\partial T}{\partial y_i} \right)_P \left( \frac{d \ln P_j^{sat}}{dT} \right)} \right]$

A obtenção de parâmetros de interação para coeficientes de atividade da fase líquida é um dos principais objetivos nos experimentos de equilíbrio líquido-vapor justamente por poder ser utilizado como ferramenta na descrição da não-idealidade da fase líquida. Os parâmetros de interação binária de todos os modelos da Tabela 2.1 foram ajustados segundo o procedimento proposto por Stragevitch (1997), método que utiliza o princípio da máxima verossimilhança.

Neste método, no caso de se dispor de dados P-T-x-y, a função objetivo a ser minimizada é dada como função de todas as variáveis medidas e suas incertezas experimentais, ficando na forma:

$$FO = \sum_{k=1}^d \sum_{j=1}^{Nk} \left\{ \left( \frac{P_{jk} - P_{jk}^{exp}}{\sigma_{Pjk}} \right)^2 + \left( \frac{T_{jk} - T_{jk}^{exp}}{\sigma_{Tjk}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{Ck-1} \left[ \left( \frac{x_{ijk} - x_{ijk}^{exp}}{\sigma_{xijk}} \right)^2 + \left( \frac{y_{ijk} - y_{ijk}^{exp}}{\sigma_{yijk}} \right)^2 \right] \right\} \quad (2.58)$$

sendo

$d \equiv$  número de conjuntos de dados

$N_k \equiv$  número de dados experimentais de cada conjunto  $k$

$C_k \equiv$  número de componentes de cada conjunto  $k$

$\sigma \equiv$  desvio padrão observado nas variáveis medidas

#### 2.1.4 - Testes de consistência termodinâmica

As medidas experimentais de equilíbrio líquido-vapor, por mais precisas que sejam, sempre estarão sujeitas a desvios, isto é, erros inerentes ao equipamento, à precisão dos instrumentos, a técnicas de medidas, entre outros. Felizmente a termodinâmica oferece relações exatas que podem ser empregadas em testes para se verificar a consistência dos dados. Basicamente, todos os testes originam-se da equação de Gibbs-Duhem e suas mais diversas formas derivadas.

Para um estudo mais profundo sobre testes de consistência termodinâmica, os trabalhos de Giordano (1985) e Krähenbühl (1987) fornecem uma boa coletânea a respeito do assunto na literatura, embora seja objeto de estudo neste laboratório e recentes desenvolvimentos e procedimentos vêm sendo encontrados na literatura especializada. Neste tópico serão discutidos apenas os testes mais empregados.

Partindo-se da equação de Gibbs-Duhem a T e P constantes:

$$\sum_{j=1}^m x_j \left( \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial x_i} \right) \Bigg|_{T,P,x_{j \neq i}} = 0 \quad (2.59)$$

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

$$x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \Bigg|_{T,P} = -x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} \Bigg|_{T,P} \quad (2.60)$$

Seguindo a definição de energia livre de Gibbs relacionada com o coeficiente de atividade, pode-se manipular matematicamente a Eq. (2.60), obtendo:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0 \quad (2.61)$$

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

$$\left[ \ln \alpha_{12} - \ln \left( \frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \right) \right] \equiv \ln \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) \quad (2.62)$$

Desta forma a Eq. (2.61) pode ser expressa pela forma:

$$\int_0^1 \left[ \ln \alpha_{12} - \ln \left( \frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \right) \right] dx_1 = 0 \quad (2.63)$$

sendo,

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

Como se pode observar, Herington (1947) apresentou um teste baseado apenas em termos das variáveis volatilidade relativa e pressão de vapor dos componentes puros.

De maneira análoga, Redlich et al. (1948) sugeriram a integração da Eq. (2.61) para a representação dos coeficientes de atividade. Os autores desenvolveram modelos baseados em séries de potências, cujos parâmetros podem ser estimados a partir de regressão dos coeficientes de atividade “experimentais”, como os calculados pela Eq. (2.8). O valor do

módulo da integral é dado pela área sob a curva  $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$  contra  $x_1$ , que pode ser obtido por métodos de integração.

Prausnitz et al. (1986) sugerem como critério para considerar dados consistentes, embora não seja uma condição absoluta, o cálculo da área dado por:

$$D = \frac{|A_1 - A_2|}{|A_1 + A_2|} \cdot 100 < 2\% \quad (2.64)$$

sendo  $A_1$  e  $A_2$  a área acima e abaixo da curva  $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$  contra  $x_1$  respectivamente.

Devido às simplificações necessárias para o desenvolvimento dos testes, estes ficaram restritos a dados obtidos em condições isotérmicas. Pensando nisso, Herington (1951) generalizou este procedimento para incluir dados isobáricos, propondo uma técnica semi-empírica para estimar a integral do termo entálpico, negligenciado na integração simplificada da equação de Gibbs-Duhem. O autor definiu a seguinte grandeza para “compensar” o cálculo da entalpia:

$$J = 150 \frac{\Delta T_{\max}}{T_{\min}} \quad (2.65)$$

sendo,

$\Delta T_{\max}$   $\equiv$  diferença entre a maior e a menor temperatura de ebulição observada no sistema, à pressão de operação.

$T_{\min}$   $\equiv$  menor temperatura de ebulição observada no sistema, em K, à pressão de operação.

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

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

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

Entretanto Wisniak (1994), reavaliando a método de Herington (1951), para uma gama maior de sistemas binários, encontrou desvios além dos anunciados como esperados no desenvolvimento da técnica. O autor argumentou, como ponto mais relevante dentre outros, que nos sistemas estudados o valor da constante empírica 150, pode sofrer grandes distorções. Como solução a este problema são abordadas duas propostas: caso não se obtenha valores de entalpia de mistura, emprega-se a correlação de Herington (1951) com os parâmetros empíricos corrigidos por Wisniak (1994), o que acarretará numa alteração do valor da constante, originalmente definida como sendo 150 para 96, dependendo do sistema em análise. Também pode-se utilizar um modelo de coeficiente de atividade, como Wilson (1964), através da relação termodinâmica entre energia de Gibbs excedente e entalpia de mistura, o que resulta na equação abaixo:

$$\Delta H = x_1 x_2 \left[ \frac{\Lambda_{12} (\lambda_{12} - \lambda_{11})}{x_1 + x_2 \lambda_{12}} + \frac{\Lambda_{21} (\lambda_{12} - \lambda_{22})}{x_2 + x_1 \lambda_{21}} \right] \quad (2.66)$$

Emprega-se a Eq. (2.63) diretamente na relação obtida por Herington (1951), representada pela Inequação abaixo, dispensando o uso da constante empírica:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 < \frac{\Delta H_m | T_1^0 - T_2^0 |}{RT_{\min}^2} \quad (2.67)$$

Cabe lembrar que, neste caso, haverá também o efeito do ajuste dos dados experimentais ao modelo adotado para o cálculo do coeficiente de atividade, que deverá influenciar os resultados.

sendo,

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

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

$\Delta H_m \equiv$  entalpia de mistura

Caso os resultados encontrados obedeçam a Inequação (2.67) os dados podem ser considerados consistentes.

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

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

Van Ness (1970) observou que nem todas as variáveis medidas são necessariamente utilizadas. Devido a relação entre os coeficientes de atividade, o termo da pressão total,  $P$ , é negligenciado. Um fato também notado é que em regiões próximas a altas diluições, isto é,  $x_1 \rightarrow 0$  e  $x_1 \rightarrow 1$ , influenciam grandemente os coeficientes de atividade, podendo alterar os resultados finais. Van Ness et al. (1973) analisam o uso da pressão de vapor nos testes que, em grande parte, não são obtidos juntamente com os dados de equilíbrio líquido-vapor, podendo influenciar fortemente os resultados. O que se avalia, segundo os autores, é se a razão entre as pressões de vapor é compatível com os dados  $x_1 - y_1$ .

Procurando fazer uso de todas as variáveis medidas,  $P$ - $T$ - $x$ - $y$ , e, baseando-se no fato de que a termodinâmica fornece relações exatas entre essas variáveis, Van Ness et al. (1973) propõem seis maneiras diferentes de se testar a consistência termodinâmica de dados

isotérmicos utilizando resultados  $P$ - $x_1$ ,  $P$ - $y_1$  e  $x_1$ - $y_1$ . Valores de  $y_1$ ,  $x_1$  ou  $P$  são calculados, as suas diferenças em relação aos valores medidos são graficadas em função de  $x_1$  e o espalhamento dos resultados em torno do zero é utilizado como parâmetro para avaliação da consistência. Dados espalhados aleatoriamente podem ser consistentes, enquanto que, observada uma tendência, há a indicação de inconsistência. Devido a maior incerteza experimental da variável  $y_1$ , é recomendado que o teste se baseie na análise desta variável. Um dos procedimentos proposto pelos autores, e bastante utilizado em trabalhos publicados, consiste na integração da equação de Gibbs-Duhem, considerando a fase vapor ideal, na forma:

$$P = x_1 P_1^{sat} \exp\left(g + x_2 \frac{dg}{dx_1}\right) + x_2 P_2^{sat} \exp\left(g - x_1 \frac{dg}{dx_1}\right) \quad (2.68)$$

sendo  $g \equiv \frac{G^E}{RT}$ . A relação entre  $g$  e  $x_1$  é estabelecida numericamente pelo procedimento proposto por Mixon (1965). Os  $y$ 's estimados são calculados pelas relações de equilíbrio, tomando a pressão total,  $P$ , calculada pela Eq. (2.68).

Fredenslund et al. (1975) estenderam o método de Van Ness et al. (1973) a sistemas isobáricos, considerando a fase vapor não ideal. A equação desenvolvida é praticamente a mesma que a Eq. (2.68). O termo  $g$  foi representado por polinômios de Legendre de até 6ª ordem, cujos coeficientes são calculados por regressão de mínimos quadrados, cuja soma das diferenças ao quadrado entre das pressões experimentais e calculadas é minimizada, o que equivale ao método de Barker (1953). Os autores adotam como critério de consistência, o valor médio das diferenças entre os valores dos  $y$  experimentais e calculados sob a seguinte forma:

$$\left| y_{i(calc)} - y_{i(exp)} \right| \leq \delta x_i + \delta y_i \quad (2.69)$$

sendo  $\delta x_i$  e  $\delta y_i$  as incertezas experimentais nas frações molares do líquido e do vapor. Fredenslund et al. (1975) estabeleceram 0,01 como valor médio aceitável para  $\delta x_i + \delta y_i$ , não sendo o mesmo utilizado como forma absoluta, podendo variar dependendo do sistema. Os resultados que obedecem à Inequação (2.69) podem ser considerados consistentes. Caso contrário, duas observações podem ser feitas: os dados são inconsistentes ou os métodos para o cálculo das fugacidades, entalpias ou volumes molares são inadequados.

Wilsak et al. (1995) avaliaram quatro tipos de testes de consistência para sistemas isotérmicos, entre eles o da área segundo Herington (1951) e o de Van Ness et al. (1973) e chegaram a conclusões semelhantes às apresentadas. Basicamente, os autores avaliam as aproximações e simplificações nas relações termodinâmicas que os diversos métodos aplicam para os cálculos dos coeficientes de atividade “experimentais”, como as relações PVT para o cálculo dos coeficientes de fugacidade da fase vapor e os desvios inerentes dos termos volumétricos.

Wilsak et al. (1995) ilustraram suas análises, comparando a eficiência da aplicação de modelos de coeficientes de fugacidade da fase vapor e de atividade da fase líquida adequados e não adequados a determinados sistemas, além da influência do emprego de dados obtidos em regiões próximas à de diluição infinita. Os autores revelam que:

- O uso de pontos próximos à região diluída influencia de modo apreciável, e nem sempre favorável, os testes de consistência.
- Deve-se levar em consideração a não-idealidade das fases, evitando simplificações e adotando sempre modelos apropriados aos sistemas em estudo.
- O teste da área, por si só, não garante a consistência dos dados, sendo uma condição necessária mas não suficiente.

O teste de Van Ness deve ser interpretado não apenas isoladamente, mas de preferência com outros testes de consistência. Deve-se procurar extrair o máximo de

informações deste teste, não empregando apenas uma análise qualitativa, fazendo uma interpretação dos gráficos  $P-x$ ,  $\Delta P$  e  $\Delta y$  residual em função da composição  $x$ , que podem indicar maus modelos empregados ( $P-x$  e  $\Delta P$ ) ou tendências nos resultados ( $\Delta y$ ).

## **2.2-Métodos experimentais para determinação do equilíbrio líquido-vapor**

Existem muitos sistemas industriais importantes cujas propriedades não são possíveis de se prever por relações matemáticas. Desta forma, é necessário medir diretamente os dados de equilíbrio de fases destes sistemas.

Medir diretamente estas propriedades significa separar as fases que estão em equilíbrio e medir analiticamente suas composições, temperatura e pressão.

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

Segundo Hála et al. (1967), os métodos de determinação experimental de dados de equilíbrio podem ser classificados nos seguintes grupos:

- 1- Método da destilação;
- 2- Método da circulação;
- 3- Métodos estáticos;
- 4- Método do ponto de bolha e de orvalho;
- 5- Método de fluxo;

cujo detalhamento já foi exaustivamente reportado em trabalhos de investigação de equilíbrio de fases realizados no LPT, como Rolemberg (1997).

Cada um deles apresenta vantagens e desvantagens, de acordo com o sistema cujos dados de ELV se deseja determinar. Especificamente neste trabalho adotou-se o Método da Circulação que se passa a descrever.

### **2.2.1-Método da circulação**

Este método é amplamente utilizado sendo conveniente para regiões de baixas e médias pressões. Consiste na recirculação contínua de uma ou das duas fases até que se atinja o estado de equilíbrio e, então, a concentração de ambas as fases são determinadas analiticamente.

De acordo com a forma da circulação das fases, este método pode ser classificado em:

- a) Método com circulação da fase vapor;
- b) Método com circulação das fases vapor e líquida.

### **2.3 - Métodos cromatográficos**

Uma forma de se obter a composição das fases líquida e vapor, separadas por um método de determinação de equilíbrio líquido-vapor, é a cromatografia.

Devido a inúmeras dificuldades encontradas neste trabalho quando da análise das amostras de líquido e vapor dos sistemas estudados, foi feito um aprofundamento das técnicas cromatográficas, baseado em Lanças (1993) que se passa a descrever de forma mais completa para auxílio em trabalhos futuros deste laboratório.

A cromatografia é um método físico-químico que permite separar, isolar, identificar e também quantificar os componentes de uma dada mistura. Os componentes da mistura analisada são distribuídos entre duas fases: uma fase fixa (fase estacionária) e a outra, um

fluido que percola através dela (fase móvel). Os processos cromatográficos consistem em repetidas adsorções e dessorções ou partições, durante o movimento dos componentes da amostra ao longo da fase estacionária, obtendo-se a separação graças às diferenças de coeficientes de distribuição na fase fixa dos distintos componentes da amostra.

M. Tswett (1903), um botânico russo, foi o primeiro a compreender e interpretar o processo cromatográfico como ele é aceito hoje. Tswett conseguiu separar pigmentos de cloroplastos contidos em folhas verdes de plantas por meio de um tubo de vidro cheio com bicarbonato de cálcio. Daí vem o nome cromatografia, utilizado para descrever as zonas coloridas que se moviam dentro da coluna de vidro. Esta técnica é utilizada atualmente para separar compostos, independentemente destes serem ou não coloridos.

As idéias fundamentais que formariam a base da teoria da cromatografia gasosa foram estabelecidas por Martin e Synge (1941), sendo que Martin e James (1952) publicaram o primeiro trabalho na área de cromatografia gasosa. Esta técnica desenvolveu-se rapidamente na década de 50 e, a partir da década de 60, passou a ser refinada e sofisticada com a introdução de computadores para monitorar os parâmetros experimentais e efetuar os cálculos envolvendo os dados obtidos.

### **2.3.1 - Classificação dos métodos cromatográficos**

Os métodos cromatográficos podem ser classificados de várias formas, sendo duas as mais comuns:

- a) - Quanto à superfície na qual a separação ocorre: se dentro de um tubo (geralmente de vidro ou metal), a técnica é denominada de cromatografia em coluna; ou se numa superfície plana (geralmente uma placa de vidro ou metal impregnada com fase estacionária, ou então numa folha de papel filtro embebida com solvente apropriado) será denominado cromatografia planar.

- b) - De acordo com a fase móvel utilizada, a cromatografia em coluna pode ser classificada em cromatografia líquida (a fase móvel é um líquido), cromatografia gasosa (a fase móvel é um gás) ou cromatografia com fluido super-crítico (a fase móvel é um fluido super-crítico). A Figura 2.1 exibe este esquema de classificação dando ênfase à cromatografia gasosa.

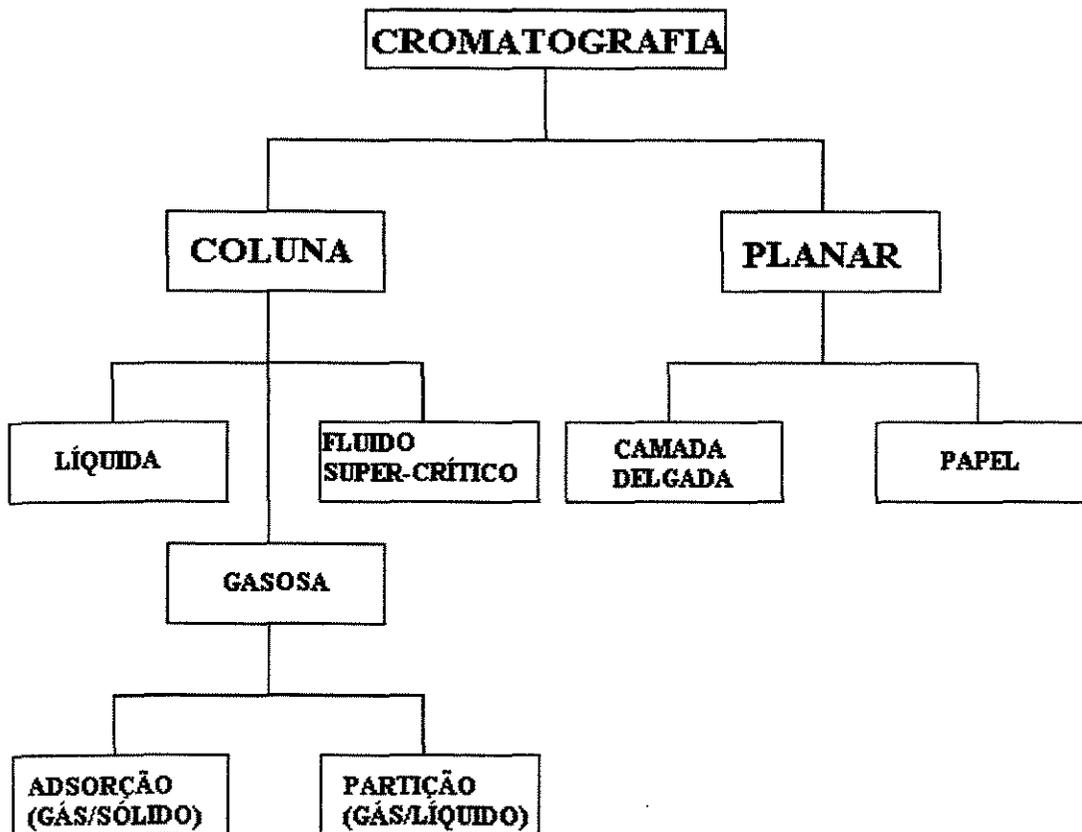


FIGURA 2.1 – Classificação dos métodos cromatográficos

No caso da cromatografia gás-sólido a fase estacionária é um sólido de grande área superficial, usualmente um adsorvente como carvão vegetal, sílica-gel, ou peneira molecular. A adsorção diferencial dos componentes da mistura a ser separada sobre a superfície sólida é a base para a separação na cromatografia gás-sólido, a qual é geralmente empregada na separação de gases como  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  e outros.

Na cromatografia gás-líquido a fase estacionária é uma película delgada líquida, a qual recobre um sólido inerte denominado suporte. A base para a separação cromatográfica, neste caso, é a distribuição da amostra dentro e fora desta película, ou seja, a partição da amostra entre a fase móvel e a fase líquida estacionária.

Alguns conceitos básicos sobre cromatografia podem ser encontrados no Apêndice A.



### **3 – MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS**

A determinação do equilíbrio líquido-vapor envolve o trabalho de obtenção dos dados experimentais e também cálculos matemáticos que darão mais detalhes sobre o sistema de interesse.

Embora os cálculos matemáticos e as determinações experimentais estejam interligados, para uma melhor organização, estes assuntos serão tratados separadamente nos itens seguintes.

#### ***3.1 – Aparelhagem experimental***

Para a determinação das curvas de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas dimetilmalonato/n-butanol e dietilmalonato/n-butanol, foi utilizado um ebulliômetro desenvolvido por Röck e Sieg (1955) e comercializado pela marca NORMAG, um método dinâmico de recirculação das fases líquida e vapor. O princípio básico deste método é a separação contínua de ambas as fases sob condição de estado estacionário, que se aproxima suficientemente das condições de equilíbrio. O estado de equilíbrio líquido-vapor é caracterizado pela medida das propriedades: temperatura, pressão e composições das fases coexistentes.

O esquema da aparelhagem, para efeito de ilustração foi dividido em dois grupos: aparelhagem principal e aparelhagem auxiliar.

A aparelhagem principal se constitui do próprio ebulliômetro Normag e os medidores de pressão e temperatura.

A aparelhagem auxiliar consiste de uma bomba de vácuo, dois banhos termostáticos, um agitador magnético e do cromatógrafo a gás.

### 3.1.1-Aparelhagem principal

O ebulliômetro Normag (Figura 3.1) é construído em vidro Pyrex, apresenta basicamente quatro setores distintos: um frasco de ebulição envolto pela manta de aquecimento, onde a amostra é colocada e continuamente agitada, uma câmara de equilíbrio e duas seções de amostragem, uma para a fase vapor e outra para a fase líquida. O ebulliômetro foi projetado para operar a pressões de 100 a 1000 mmHg.

O ebulliômetro possui dois pontos de medidas de temperatura, termômetros Normag indicam a temperatura da câmara de equilíbrio e do fluido termostático que isola a câmara do meio ambiente. Estes termômetros têm respectivamente precisão de 0,05 °C e 0,5 °C, e foram calibrados de acordo com termômetros padrão.

A pressão absoluta do sistema é medida por um manômetro de mercúrio com 125 cm de altura e 1,0 cm de diâmetro interno. Uma de suas extremidades é fechada e evacuada e a outra conectada ao ebulliômetro. A pressão é lida com o auxílio de um catetômetro, que apresenta a precisão de 0,1 mmHg.

Para as correções necessárias dos valores lidos de pressão, a temperatura ambiente é indicada por um termômetro com precisão de 0,5 °C.

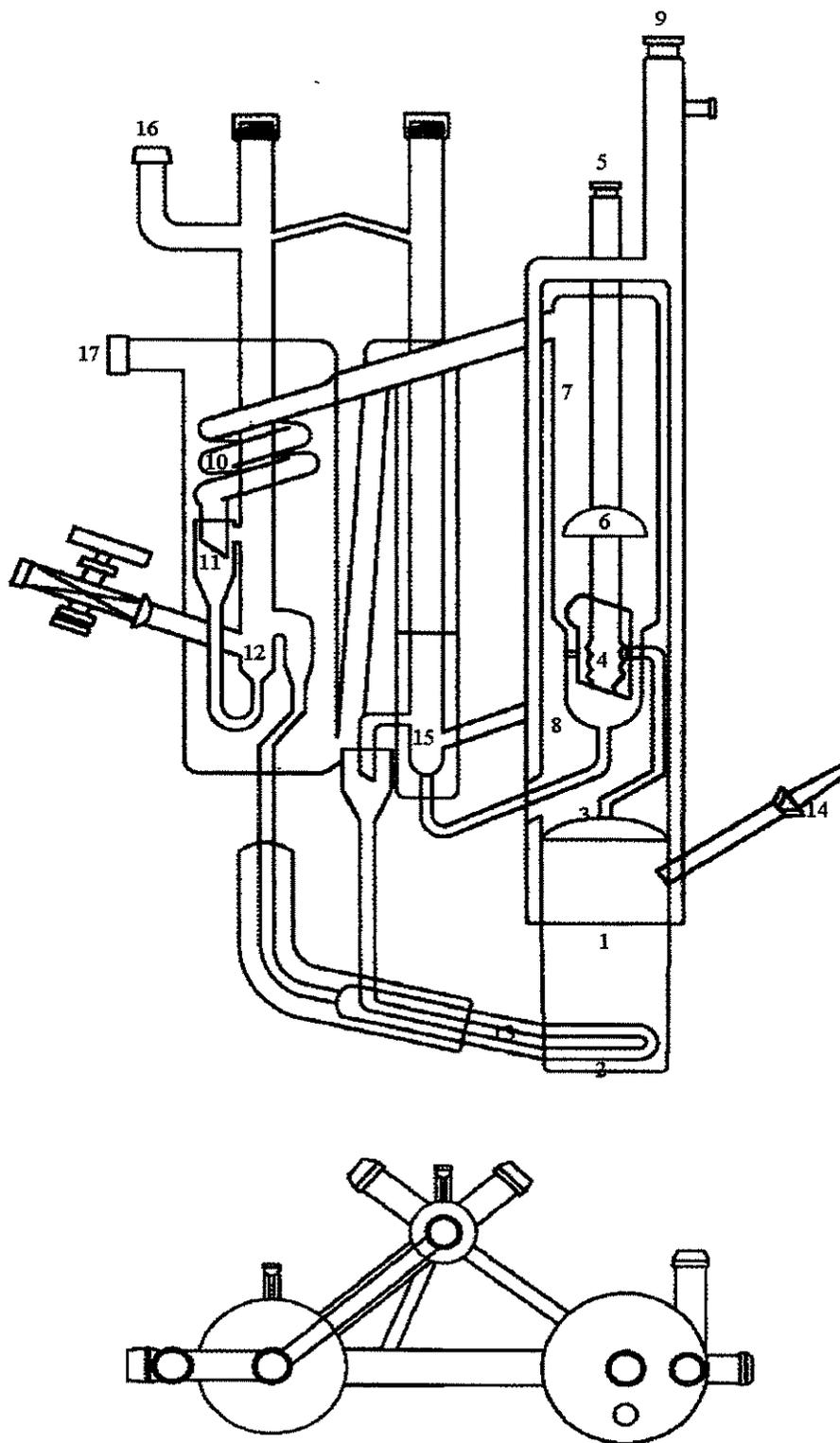


FIGURA 3.1: Esquema do ebuliômetro

## Legenda da Figura 3.1:

- 1- frasco de ebulição
- 2- barra magnética revestida de Teflon
- 3- tubo Cottrell
- 4- poço do termômetro
- 5- junta esmerilhada para a fixação do termômetro
- 6- anteparo
- 7- câmara de vapor
- 8- jaqueta encamisada para circulação da fase vapor
- 9- conexão para circulação do fluido termostático
- 10- condensador da fase vapor
- 11- conta-gotas da fase vapor
- 12- ponto de amostragem da fase vapor condensado
- 13- sistemas de tubos concêntricos para a troca térmica entre as fases antes do retorno ao frasco de ebulição
- 14- entrada da solução no equipamento
- 15- ponto para a amostragem da fase líquida
- 16- conexão com a linha de pressão

### 3.1.2-Aparelhagem auxiliar

O esquema da aparelhagem auxiliar está mostrado na Figura 3.2 que segue.

Dois banhos termostáticos são utilizados nesta aparelhagem. O primeiro, mais simples, consiste em um banho cujo fluido é a água, a aproximadamente 15°C que resfria as seções de amostragem das fases líquida e vapor. O segundo consiste em um banho aquecido por uma resistência, sendo que a sua temperatura é mantida constante no valor desejado por um controlador.

Uma bomba faz o óleo quente deste banho circular dentro de uma jaqueta isolando a câmara de aquecimento do meio ambiente. Neste trabalho o fluido utilizado é o óleo de silicone que, por limitações da bomba de circulação, deve ser utilizado de duas qualidades diferentes. Para temperaturas até 130°C o fluido utilizado é o óleo de silicone com viscosidade de 50 cps, e para temperaturas acima desta, a viscosidade do fluido à temperatura ambiente é 350 cps.

A pressão dentro do ebuliômetro é controlada por um manostato conectado a uma bomba de vácuo e a um compressor do tipo odontológico para condições de pressão acima da ambiente.

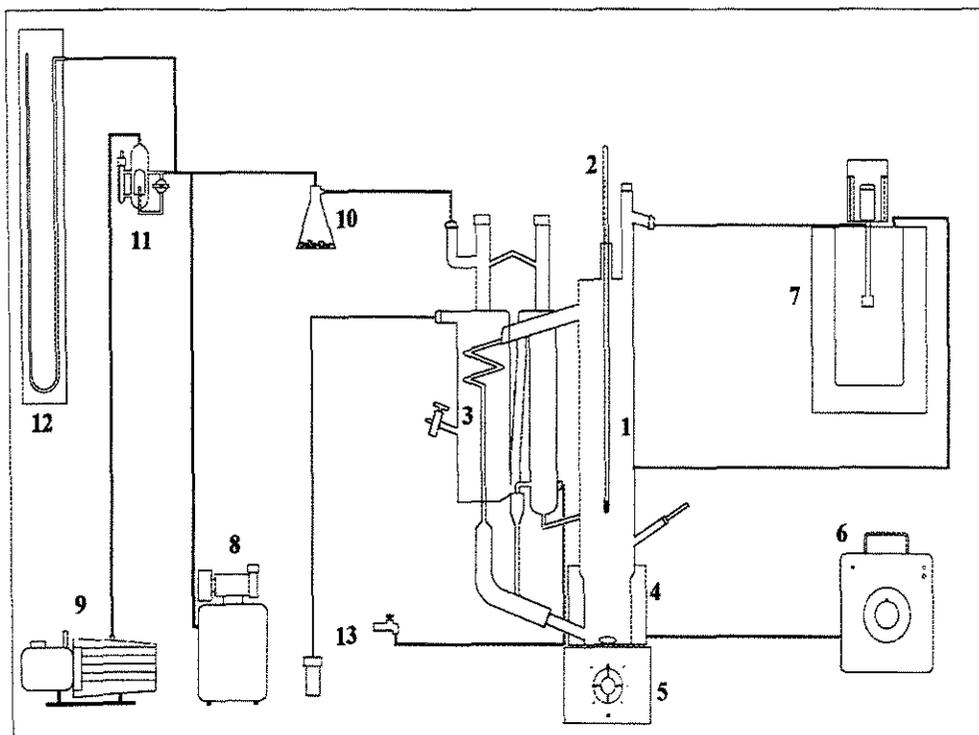


FIGURA 3.2 – Esquema da aparelhagem secundária

Legenda da Figura 3.2:

- 1 - ebuliômetro Normag
- 2 - termômetro para medir a temperatura de equilíbrio
- 3 - condensador
- 4 - manta de aquecimento
- 5 - agitador magnético
- 6 - potenciômetro para controle de aquecimento
- 7 - vaso estabilizador de pressão
- 8 - compressor de ar tipo odontológico
- 9 - bomba de vácuo
- 10 - vaso de segurança
- 11 - manostato de mercúrio
- 12 - manômetro de mercúrio
- 13 - banho termostático para a jaqueta da câmara de equilíbrio

Um agitador magnético garante a mistura das fases líquida e vapor que retornam ao frasco de ebulição. Essa homogeneização visa impedir a formação de gradientes de temperatura e concentração, além de facilitar a nucleação contínua de bolhas de vapor, diminuindo o superaquecimento do líquido.

As amostras retiradas são analisadas num cromatógrafo a gás, CG 35, com hidrogênio como gás de arraste na vazão de 40 ml/min, coluna carbowax (1,5m de comprimento e diâmetro de 1/8"), utilizando um detetor de condutividade térmica. O cromatógrafo, por sua vez, está acoplado a um integrador eletrônico. A temperatura do detector deve ser aproximadamente 75°C a mais que a maior temperatura de ebulição dos componentes do sistema. A temperatura do vaporizador deve ser aproximadamente 30°C a mais que a maior temperatura de ebulição do sistema. A temperatura da coluna foi determinada observando a qualidade dos picos formados para várias temperaturas de coluna e vazão de gás de arraste. As condições cromatográficas utilizadas podem ser vistas na Tabela 3.1.

TABELA 3.1 – Condições de operação cromatográfica

sistema	T coluna (°C)	T detector (°C)	T vaporizador(°C)
Dimetilmalonato Butanol	140	256	217
Dietilmalonato Butanol	140	276	230

Neste trabalho optou-se calibrar os resultados do cromatógrafo com o método de normalização de área com fator de correção. Primeiramente se calcula o fator para cada um dos dois compostos injetados na coluna, injetando-se várias amostras com diferentes concentrações conhecidas. O fator para cada componente  $i$  é calculado pela Eq. (3.1).

$$F_{Ci} = \frac{[ ]_i}{Area_i} \quad (3.1)$$

Para se obter as concentrações desejadas utiliza-se a Eq. (3.2).

$$[ ]_i = \frac{Area_i F_{Ci}}{\sum_1^n Area_j F_{Cj}} \quad (3.2)$$

onde, *Area* é a área do pico do componente e  $F_C$  é o fator do componente.

### 3.2-*Procedimentos experimentais*

A técnica experimental utilizada neste trabalho é a mesma descrita por Krähenbühl (1987).

Introduz-se inicialmente a amostra a ser analisada no frasco de aquecimento do ebuliômetro, aproximadamente 240 ml, e regula-se a pressão do sistema no valor desejado. Inicia-se então, sob agitação constante, o aquecimento gradual da amostra através de uma manta de aquecimento que envolve o frasco, até que a amostra entre em ebulição. A temperatura do fluido de aquecimento (óleo de silicone) deve ser ajustada de forma que a diferença entre o valor da temperatura de equilíbrio e do fluido não seja superior a 1°C.

Então é verificado se a taxa de recirculação da fase líquida e do vapor está satisfatória. Esta taxa pode ser ajustada pela regulagem do aquecimento com a manta que envolve o frasco de ebulição. Krähenbühl (1987) utilizou como indicador o fluxo do condensado da fase vapor que deveria ser de 10 a 12 gotas por minuto, enquanto que a fase líquida gotejaria continuamente. Rolemberg (1998) trabalhando com outros sistemas, tomou como indicador o fluxo da fase líquida, que para os sistemas estudados, gotejava menos intensamente.

Atingida a temperatura constante, a solução deve ficar recirculando por um período determinado pelo comportamento da amostra, ou seja, dependendo de como a fase líquida irá circular.

Para os sistemas analisados verificou-se que a fase líquida gotejava continuamente, mas que a temperatura se estabilizava a partir de aproximadamente uma hora de recirculação das fases. A taxa de aquecimento utilizada era escolhida em função de evitar o refluxo das fases. Após se observar que a temperatura se estabilizava, esperava-se mais uma hora para se retirar as amostras de líquido e vapor condensado.

Após este período são retiradas amostras da fase líquida e vapor com uma seringa (em torno de 1 ml) que, posteriormente, são analisadas no cromatógrafo a gás. Nesta análise, foi utilizada a técnica da injeção a quente e calibração dos picos obtidos por normalização de área com fator.

Uma nova condição de equilíbrio é estabelecida, retirando-se uma porção da mistura do frasco e adicionando-se o componente puro desejado ao aumento da composição e o processo é novamente iniciado.

É conveniente iniciar as medidas a partir do componente mais volátil em alta concentração e, sucessivamente, ir adicionando o menos volátil até se obter a curva completa.

### 3.2.1-Calibração dos equipamentos

Neste método de determinação da curva de equilíbrio líquido-vapor são medidos valores de temperatura e pressão.

Os termômetros Normag utilizados foram calibrados na faixa de temperatura lida sendo comparados com termômetros padrão de mercúrio da marca Ever Ready Thermometer Co., Inc., com precisão da mesma ordem de grandeza. Somente os termômetros na faixa superior a 100°C não puderam ser calibrados da mesma forma pois os termômetros padrões do LPT não possuem a mesma precisão dos termômetros Normag. Entretanto foram verificados através da medição da pressão de vapor de compostos puros (vide adiante).

A pressão lida no manômetro foi corrigida seguindo o procedimento adotado por Benedict (1984), levando-se em conta o efeito capilar do fluido, a dependência do seu peso específico com a temperatura e gravidade local, através da seguinte relação determinada por Krähenbühl (1987):

$$P_L = \frac{P(1+1,818 \times 10^{-4} T_m)}{0,9997821} - 0,0241499(1+1,818 \times 10^{-4} T_m) \quad (\text{eq.3.3})$$

na qual:

$P_L$  = pressão lida, mmHg

$P$  = Pressão desejada, mmHg

$T_m$  = temperatura ambiente, °C

### 3.2.2-Teste do equipamento

Com o intuito de se verificar a qualidade dos dados obtidos no equipamento, e também como treinamento para operar o equipamento, a curva de pressão de vapor do etanol puro foi obtida utilizando-se a metodologia descrita.

### 3.3 – Tratamento matemático dos dados experimentais

Experimentalmente são medidos temperatura, pressão, composições das fases líquida e vapor. Para a maioria dos cálculos é necessário o conhecimento de algumas propriedades dos componentes puros, tais como: propriedades críticas, fator acêntrico, momento dipolar, etc. Para algumas substâncias estas propriedades estão tabeladas e são facilmente obtidas na literatura, como é o caso do n-butanol e do dietilmalonato. Para outras substâncias estas propriedades não são encontradas na literatura e, na falta de dados confiáveis, devem ser estimadas, como é o caso do dimetilmalonato.

As propriedades do n-butanol e do dietilmalonato foram obtidas nos bancos de dados DIPPR e Nist.

As propriedades críticas do dimetilmalonato foram estimadas pelo método de Joback modificado por Lydersen, e o fator acêntrico foi obtido destas propriedades, segundo procedimentos descritos em Reid et al. (1987).

O momento dipolar do dimetilmalonato foi considerado igual ao do dietilmalonato por falta de referências deste composto. Esta estimativa é fundamentada no fato de que com exceção dos primeiros membros de uma série homóloga, o momento dipolar tende a um valor constante com o aumento da cadeia, segundo Hill et al. (1969).

As constantes  $a$  e  $b$  utilizadas na equação de Tsonopoulos (1974) foram obtidas pela Eq. (2.32) para os dois malonatos e para o n-butanol estes valores encontram-se tabelados em Tsonopoulos (1977).

Para os malonatos, os parâmetros UNIQUAC para os componentes puros foram estimados por contribuição de grupos de acordo com Sandler (1989).

Tendo em mãos estas propriedades é então verificada a consistência termodinâmica dos dados obtidos. Neste trabalho, foi utilizado o método de Fredenslund et al (1975), descrito anteriormente.

Os parâmetros de interação binária dos modelos Wilson, NRTL e UNIQUAC são ajustados segundo o procedimento proposto por Stragevitch (1997), obtendo-se as curvas de coeficiente de atividade, como também toda a modelagem matemática para os dados obtidos. Em todos os cálculos, as fases vapor e líquida são consideradas não ideais, o segundo coeficiente do virial é estimado pela equação de Tsonopoulos (1974), a pressão de vapor dos componentes é modelada pela equação de Antoine, o volume da fase líquida utilizado para o cálculo do fator de Poynting é estimado pela equação de Rackett (Reid et al., 1987).

Todas as propriedades estimadas e obtidas da literatura encontram-se no Apêndice B.

Os dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema dietilmalonato/n-butanol não foram determinados à pressão de 100 mmHg, pois mesmo nesse valor de pressão ocorreu uma reação química que impediu as determinações. Os dados a 200mmHg para este sistema foram obtidos num ebulliômetro de fluxo disponível no laboratório cuja pressão mínima de operação é 200 mmHg. Este ebulliômetro está descrito em López (1999).

## 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente foram determinados os dados de pressão de vapor do etanol, n-butanol e dimetilmalonato puros. Os dados de pressão de vapor do etanol, que foram comparados a outros já existentes na literatura, serviram como treinamento para o uso dos equipamentos envolvidos nas determinações.

Os dados obtidos do etanol foram comparados com os valores de pressão de vapor obtidos por Ambrose (1970) e Maciel (1985) ajustados juntamente à equação de Antoine. Já os dados obtidos para o n-butanol foram comparados com os dados de Ambrose (1970). Os dados de pressão de vapor do dimetilmalonato foram comparados com os de Stull (1947).

Os três sistemas para os quais o equilíbrio de fases foi determinado, dimetilmalonato/n-butanol a 100mmHg e 200mmHg e dietilmalonato/n-butanol a 200 mmHg tiveram sua consistência termodinâmica testada pelo método de Van Ness-Fredenslund (1975) e os parâmetros de interação binária de todos os modelos foram ajustados segundo procedimento proposto por Stragevitch (1997).

### **4.1 – Pressão de vapor dos componentes puros**

A Figura 4.1 apresenta a curva de pressão de vapor do etanol puro g.c. 99,99%, testado no cromatógrafo e a Figura 4.2, as diferenças calculadas entre os dados obtidos neste trabalho e os dados obtidos de Ambrose (1970) e Maciel (1985) ajustados pela equação de Antoine. Foi observado um desvio elevado do ponto de vista de qualidade requerida. Todavia, desvios semelhantes foram observados por Rolemberg (1998) utilizando os mesmos equipamentos. Neste trabalho procurou-se otimizar os sistemas de

medidas através da limpeza do manômetro de mercúrio, uso do catetômetro para realizar as leituras de pressão e também a limpeza do poço do termômetro onde se realiza a leitura das temperaturas de equilíbrio, conseguindo uma melhor distribuição dos desvios em torno de zero.

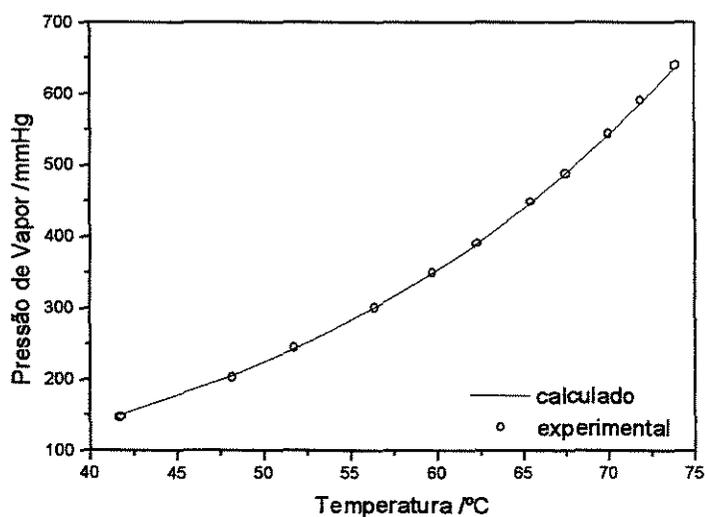


FIGURA 4.1 – Curva para a pressão de vapor do etanol

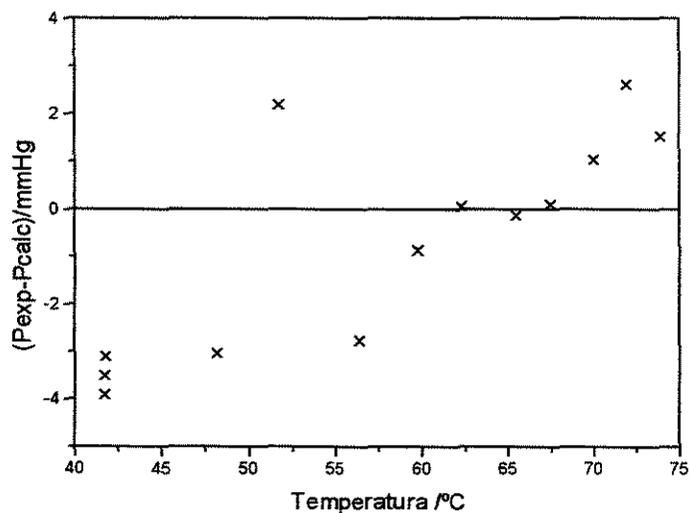


FIGURA 4.2 – Desvio na pressão de vapor do etanol

A curva para a pressão de vapor do n-butanol foi obtida e comparada com os dados de Ambrose (1970), seguindo os mesmos procedimentos utilizados para tratar os dados da curva de pressão de vapor do etanol. As curvas de pressão de vapor obtidas e os desvios em relação aos dados existentes na literatura estão representados nas Figuras 4.3 e 4.4. Os desvios são da mesma ordem que os encontrados na pressão de vapor do etanol.

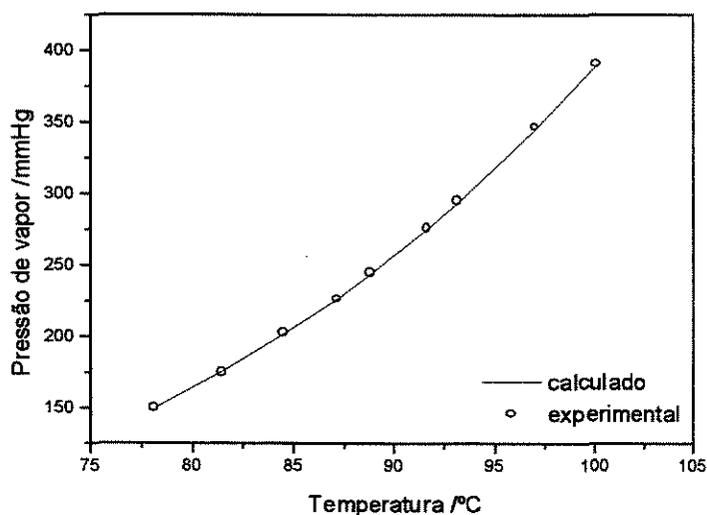


FIGURA 4.3 - Curva para a pressão de vapor do n-butanol

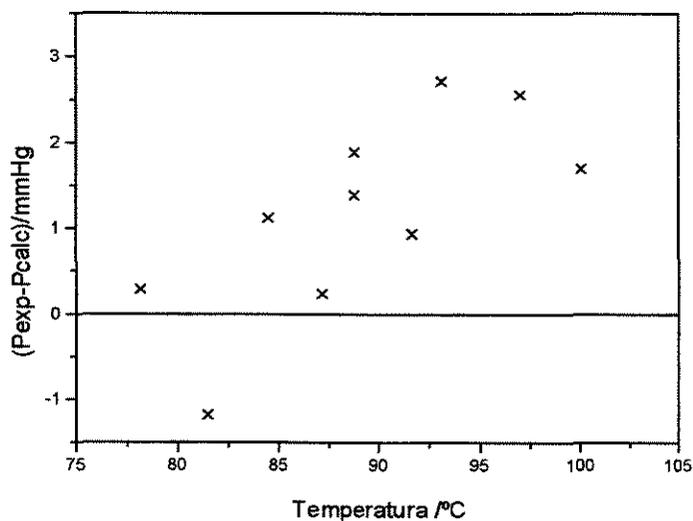


FIGURA 4.4 - Desvio na pressão de vapor do n-butanol em relação aos dados obtidos por Ambrose (1970)

As Figuras 4.5 e 4.6 mostram os resultados para o dimetilmalonato. Comparam-se os dados medidos com os disponíveis na literatura em Stull (1947) para o dimetilmalonato.

É evidente o desvio sistemático obtido neste equipamento para o dimetilmalonato. Conhecendo esse comportamento os dados experimentais não devem ser considerados absolutos. Mas por outro lado, esses dados obtidos na literatura para o dimetilmalonato datam do século XIX, não sendo, portanto, absolutamente confiáveis. Todavia, podendo ocorrer algum tipo de degradação térmica nos sistemas, a solução dentro do ebuliômetro foi trocada totalmente a cada ponto experimental medido.

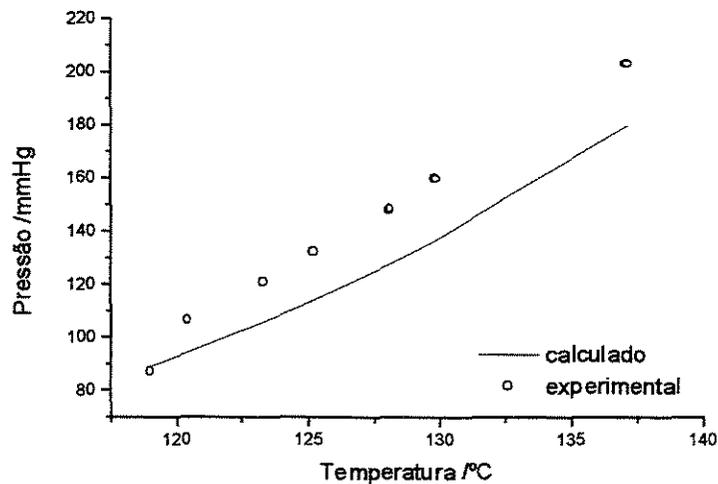


FIGURA 4.5 - Curva para a pressão de vapor do dimetilmalonato

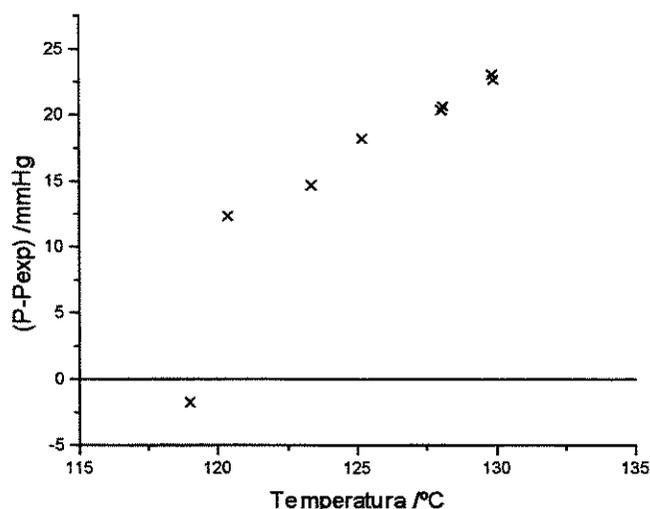


FIGURA 4.6 - Desvio na pressão de vapor do dimetilmalonato em relação a Stull (1947)

#### 4.2 – Estudo da reação química nos sistemas analisados

Durante as determinações de equilíbrio líquido-vapor notou-se a presença de uma reação química que se processava mais intensamente com o aumento da concentração do malonato, com o aumento da temperatura de trabalho e também com o tempo de contato com esta temperatura. Também pôde-se notar que os produtos formados reduziam a tensão superficial da solução, fato observado devido a mudanças aparentes na ebulição da solução.

Esta reação tornou impossível a determinação experimental dos dados de equilíbrio líquido-vapor em regiões onde a temperatura era próxima a 100°C.

A reação observada foi pesquisada na literatura, e os componentes formados foram analisados por espectrometria de massas no Instituto de Química da Unicamp. A suspeita, já que os componentes eram um álcool e um éster, seria que esta fosse uma reação de

transesterificação, onde os radicais hidroxila do álcool e metila ou etila do malonato fossem “trocados”, formando um outro álcool e um outro malonato. No caso do dimetilmalonato com o n-butanol, segundo a reação de transesterificação, deveriam resultar em dois compostos: o dibutilmalonato e o metanol. As análises químicas realizadas mostraram que realmente o dibutilmalonato estava presente na solução e que haviam dois outros compostos, cuja probabilidade de ser alguns dos compostos suspeitos era baixa, como pode ser observado na Tabela 4.1. Analisando o espectro destes compostos, pôde-se verificar que não se tratava do metanol e que também provavelmente não fosse um álcool.

TABELA 4.1 – Análise qualitativa do sistema pela espectrometria de massa\*

TR	Composto	Probabilidade	área
2.61	1-butanol	90	8.2
8.65	Butanamide	47	0.25
	Hexanamide	47	
9.22	Dimetilmalonato	95	87.5
12.42	1-propanol,2-metil-2-[(2-metil-2-propenil)oxy]-	28	2.2
	1,3,4-Thiadiazol-2-amine	9	
	methyl ester of n-vinyl carbamic A	9	
14.99	Dibutilmalonato	53	1.9

\* Coluna Ultra 2 HP, 25m x 0,25 mm x 0,25µm (filme); gás de arraste: hélio a uma vazão de 2 mL/min; temperatura programada da coluna: 50°C (0 min) - 10°C/min - 285°C (5min); temperatura do detector: 280°C; temperatura do injetor: 250°C; deley 2; split 1:100; CG – HP 5890 II com detector de massas, HP MSD 5972 A.

Nessa análise qualitativa foram observados que cinco compostos se encontravam no sistema. Para que ocorresse uma reação de transesterificação, deveriam ser encontrados no sistema n-butanol, dimetilmalonato, dibutilmalonato e metanol. Como as pressões de operação nas determinações de equilíbrio líquido-vapor foram 100mmHg e 200mmHg, provavelmente o metanol formado foi evacuado do sistema sem ser condensado, pois o líquido refrigerante nos condensadores era água a aproximadamente 20°C. Os outros compostos formados podem ser oriundos de impurezas ou de reação com uma pequena

porção de metanol ainda presente na solução com a coluna utilizada na espectrometria de massas. A reação química de transesterificação é representada na Figura 4.7 (Feltre, 1974).

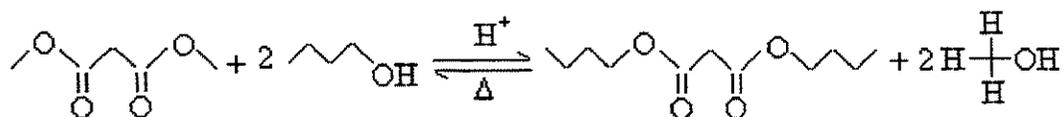


FIGURA 4.7 – Reação de transesterificação para o dimetilmalonato com n-butanol

Esta reação química ocorre com o aquecimento e também em meio ácido, que poderia ser proporcionado pelo dimetilmalonato, já que os ésteres que tenham um carbono entre duas carbonilas, terão os hidrôgenos, ligados a esse carbono, fortemente reativos (possuem caráter ácido), devido a ressonância das duas carbonilas (Feltre, 1974) como mostrado na Figura 4.8.

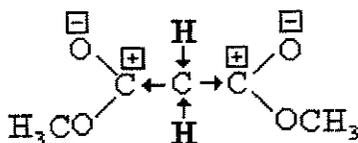


FIGURA 4.8 – Caráter ácido do dimetilmalonato

### 4.3 – Equilíbrio líquido-vapor do n-butanol/dimetilmalonato e n-butanol/dietilmalonato

As curvas de equilíbrio líquido-vapor foram obtidas pelo ajuste dos dados seguindo os procedimentos de Stragevitch (1997). Os dados foram ajustados utilizando os modelos para a fase líquida Wilson, NRTL e UNIQUAC. Para uma melhor organização serão apresentadas apenas as curvas para o modelo que ajustou melhor os dados experimentais. A

Tabela 4.2 apresenta os valores dos desvios e os parâmetros de interação binária obtidos para cada ajuste.

TABELA 4.2 – Parâmetros de interação binária e desvios médios obtidos

sistema	modelo	Desvio em P /mmHg	Desvio em y	A <sub>12</sub>	A <sub>21</sub>	α
n-BuOH com Dimetilmalonato a 100mmHg	Wilson	1,48	0,01502	268,38	303,74	---
	NRTL	1,24	0,01466	660,02	-150,27	0,1
	UNIQUAC	1,25	0,01476	84,024	34,290	---
n-BuOH com Dimetilmalonato a 200mmHg	Wilson	2,98	0,01243	381,08	161,62	---
	NRTL	3,01	0,01236	266,29	314,78	0,6
	UNIQUAC	3,12	0,01249	-7,3244	128,24	---
n-BuOH com Dimetilmalonato a 100mmHg e a 200mmHg ajustados simultâneos	Wilson 100mmHg	2,06	0,01597	310,66	235,90	---
	Wilson 200mmHg	3,77	0,01187			
	NRTL 100mmHg	1,87	0,01571	442,21	25,747	0,1
	NRTL 200mmHg	3,88	0,01203			
UNIQUAC 100mmHg	1,87	0,01566	42,049	73,55	---	
	200mmHg	3,94	0,01195			
n-BuOH com Dietilmalonato a 200mmHg	Wilson	26,08	0,11453	666,98	-686,24	---
	NRTL	20,34	0,1090	-334,56	279,08	0,3
	UNIQUAC	18,16	0,10200	-118,85	110,14	---

Esses parâmetros ajustados, podem ser visualizados na Tabela 2.1, sendo que:

Para o modelo de Wilson:

$$A_{ij} = \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ji}}{R} \quad (4.1)$$

Para o modelo NRTL:

$$A_{ij} = \frac{g_{ji} - g_{ij}}{R} \quad (4.2)$$

Para o modelo UNIQUAC:

$$A_{ij} = \frac{u_{ji} - u_{ii}}{R} \quad (4.3)$$

Os parâmetros para a mesma mistura binária diferem muito com a mudança de pressão de 100 mmHg para 200 mmHg, a explicação para este fato pode ser notada nas curvas de equilíbrio líquido-vapor, onde pode-se perceber que em alguns valores de temperatura o equilíbrio foi deslocado em função da reação nos sistemas, e portanto o modelo matemático adotado busca o ajuste destes pontos também.

#### 4.3.1 – Equilíbrio líquido-vapor do n-butanol/dimetilmalonato a 100mmHg e 200mmHg

A Figura 4.9 apresenta a curva de equilíbrio líquido-vapor do sistema n-butanol/dimetilmalonato a 100 mmHg, que apresenta um comportamento esperado, já que o malonato é muito menos volátil que o n-butanol. Pode-se observar a ausência de pontos experimentais na região de maior concentração de dimetilmalonato. Nesta região tornou-se impossível a obtenção dos dados experimentais devido à ocorrência da reação química que se tornava cada vez mais evidente a altas concentrações de malonato e alta temperatura.

A indicação da ocorrência de alguma reação pode ser observada também na Figura 4.10 que mostra o teste de consistência termodinâmica. Pode-se observar que o desvio em  $y$  aumenta na região de alta concentração do malonato. Mas os dados podem ser considerados consistentes segundo este teste, pois o desvio médio em  $y$  resultou em 0,010, que é o limite adotado por Van Ness-Fredenlund (1975) para que os dados sejam considerados consistentes.

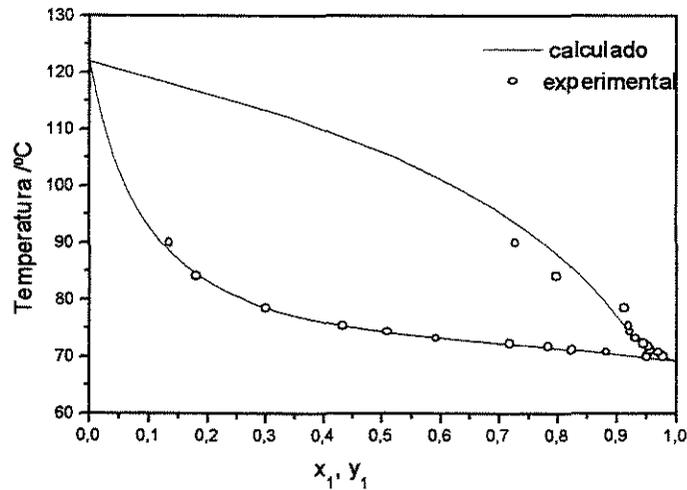


FIGURA 4.9 – Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema n-butanol (1)/dimetilmalonato (2) a 100 mmHg utilizando NRTL como modelo para a fase líquida.

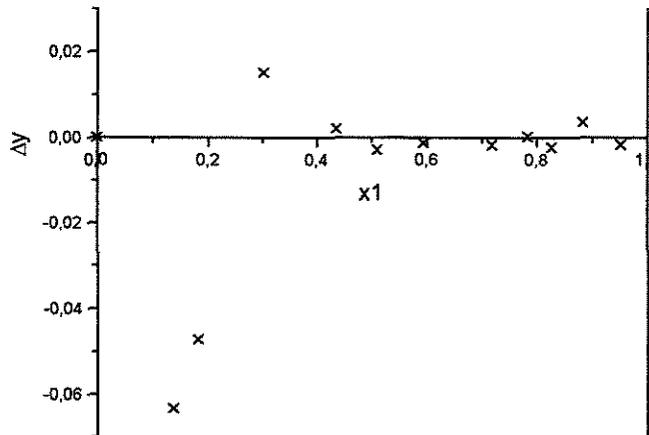


FIGURA 4.10 – Desvios na composição da fase vapor obtidos pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema n-butanol(1)/dimetilmalonato(2) a 100 mmHg

O diagrama  $x$ - $y$  para este sistema está na Figura 4.11 e mostra claramente a diferença de volatilidade entre os dois componentes.

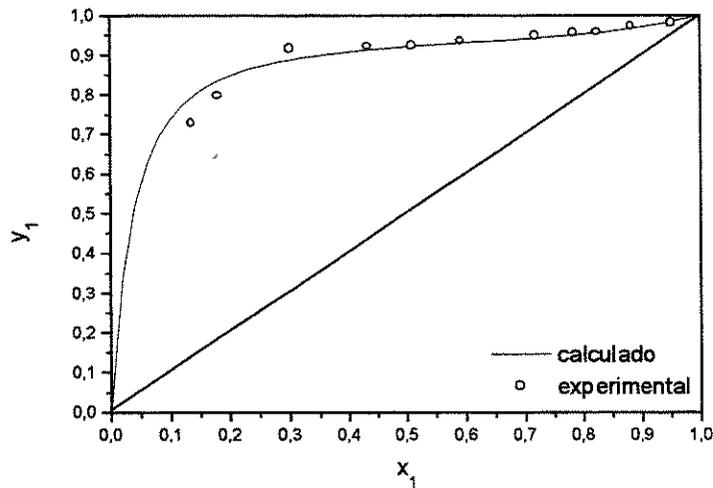


FIGURA 4.11 – Diagrama de equilíbrio  $x$ - $y$  para o sistema  $n$ -butanol(1)/dimetilmalonato(2) a 100 mmHg utilizando NRTL como modelo para a fase líquida

Na Figura 4.12 continuam sendo evidentes os desvios altos apresentados na região de alta concentração do malonato. Já a Figura 4.13 representa a não idealidade da fase líquida para este sistema considerado.

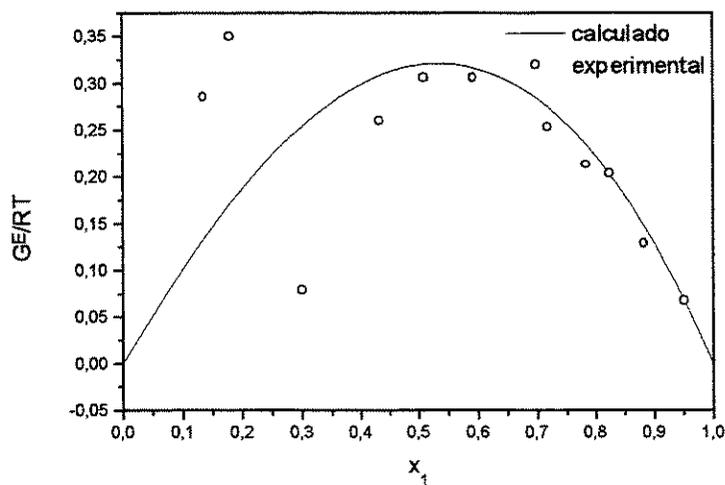


FIGURA 4.12 – Diagrama  $x$ - $G^E/RT$  do sistema  $n$ -butanol(1)/dimetilmalonato(2) a 100 mmHg utilizando NRTL como modelo para a fase líquida

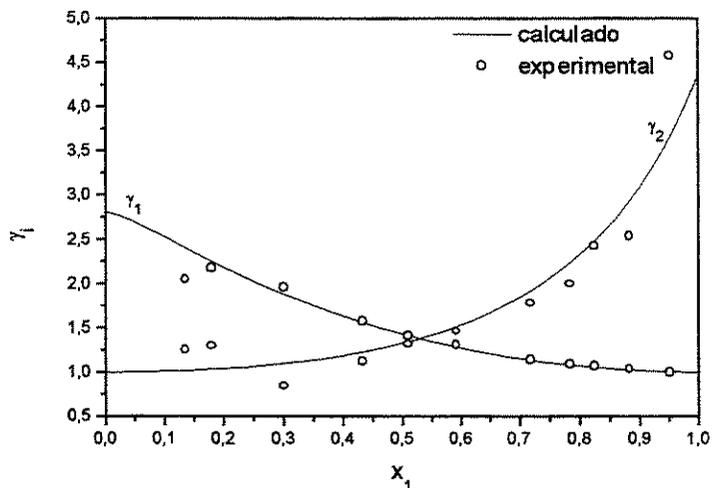


FIGURA 4.13 – Diagrama dos coeficientes de atividades para o sistema n-butanol(1)/dimetilmalonato(2) a 100 mmHg utilizando NRTL como modelo para a fase líquida

O equilíbrio líquido-vapor do sistema dimetilmalonato/n-butanol a 200 mmHg está apresentado na Figura 4.14 até a Figura 4.18. Na Figura 4.15, está representado o teste de consistência para este sistema, o desvio médio na composição da fase vapor é de 0,00949, sendo considerado consistente pelo teste empregado.

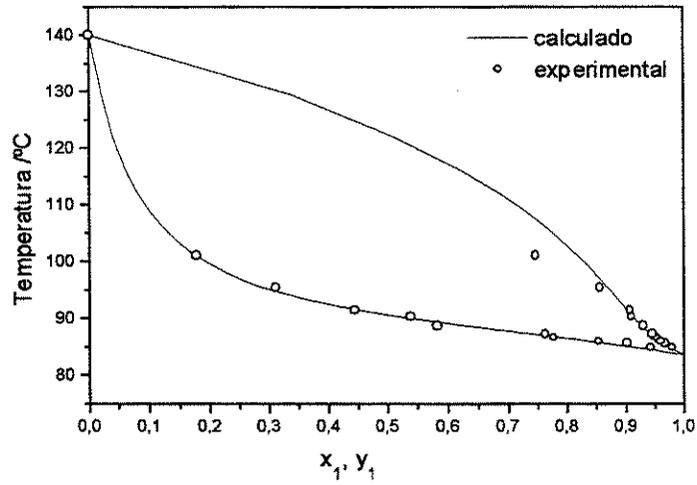


FIGURA 4.14 - Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema n-butanol/dimetilmalonato a 200 mmHg utilizando Wilson como modelo para a fase líquida

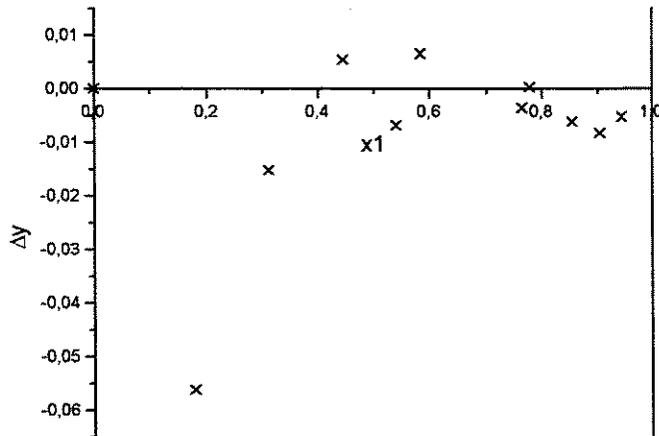


FIGURA 4.15 - Desvios na composição da fase vapor obtidos pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema n-butanol(1)/dimetilmalonato(2) a 200 mmHg

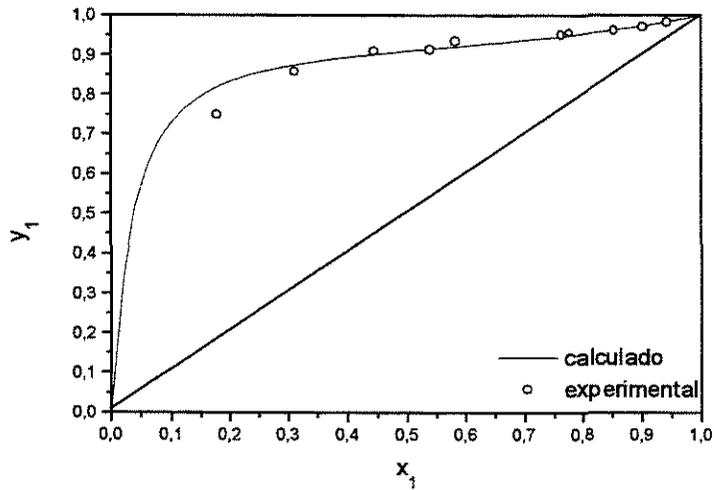


FIGURA 4.16 - Diagrama de equilíbrio x-y para o sistema n-butanol(1)/dimetilmalonato(2) a 200 mmHg utilizando Wilson como modelo para a fase líquida

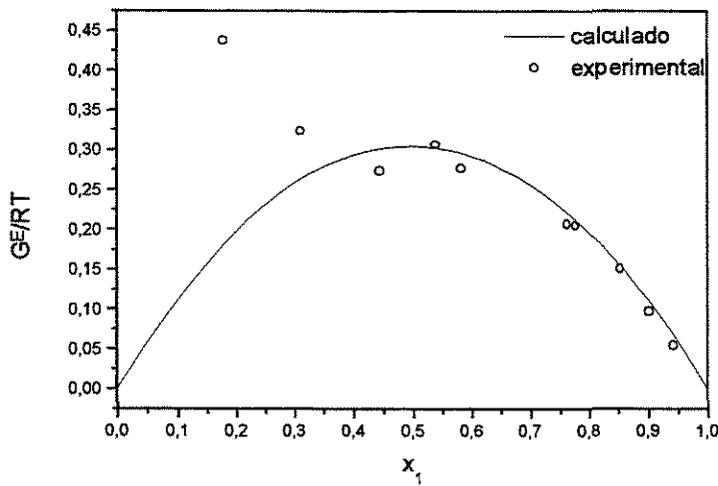


FIGURA 4.17 - Diagrama  $x-G^E/RT$  do sistema n-butanol(1)/dimetilmalonato(2) a 200 mmHg utilizando Wilson como modelo para a fase líquida

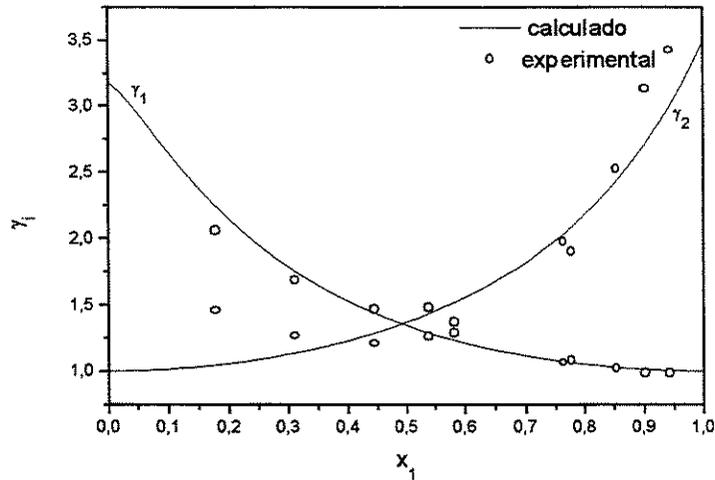


FIGURA 4.18- Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema n-butanol(1)/dimetilmalonato(2) a 200 mmHg utilizando Wilson como modelo para a fase líquida

Os dados a 100mmHg e 200mmHg foram também ajustados em conjunto a modelos do coeficiente de atividade, na Fig. (4.19) estão apresentados os gráficos para o modelo que melhor ajustou os dados experimentais.

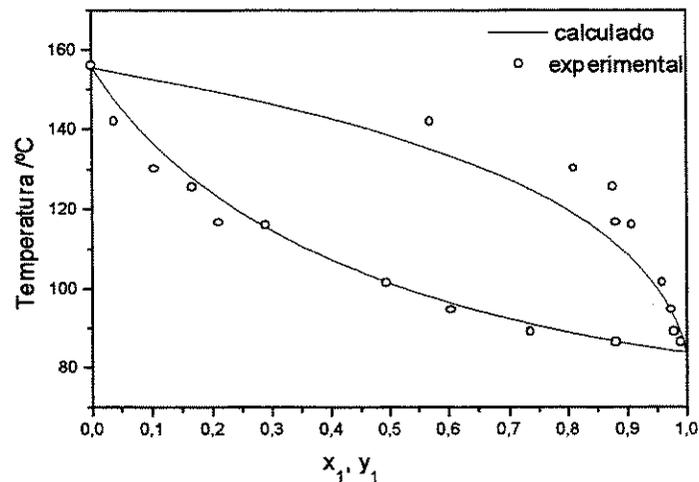


FIGURA 4.19 – Diagrama de equilíbrio líquido-vapor do sistema n-butanol(1)/dimetilmalonato(2) a 100mmHg, ajustado ao modelo UNIQUAC juntamente com os dados a 200mmHg.

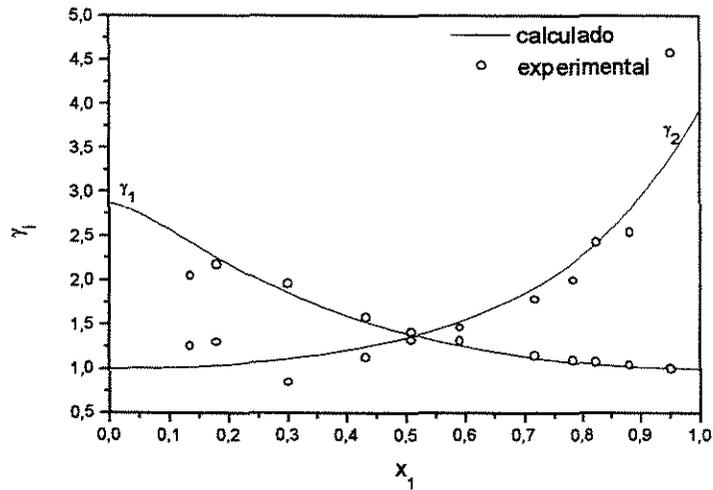


FIGURA 4.20 – Coeficientes de atividade do sistema n-butanol(1)/ dimetilmalonato(2) a 100mmHg, ajustado ao modelo UNIQUAC juntamente com os dados a 200mmHg.

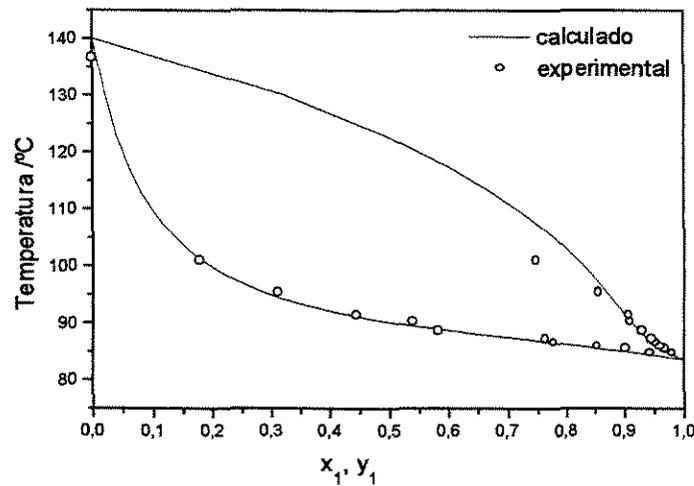


FIGURA 4.21 – Diagrama de equilíbrio líquido-vapor do sistema n-butanol(1)/ dimetilmalonato(2) a 200mmHg, ajustado ao modelo Wilson juntamente com os dados a 100mmHg.

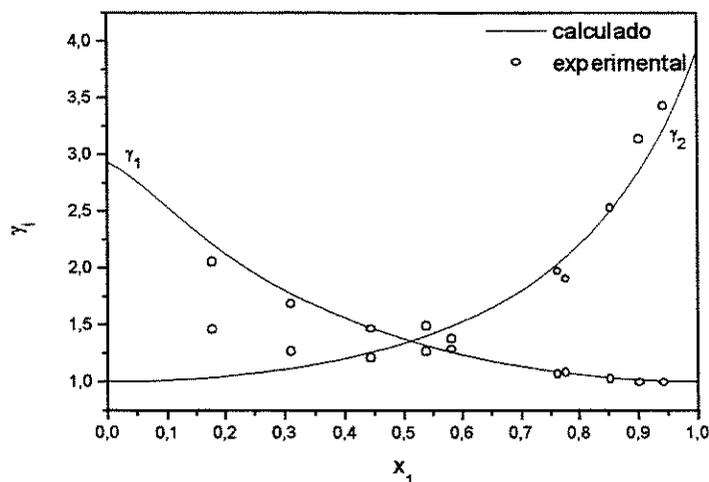


FIGURA 4.22 – Coeficientes de atividade do sistema n-butanol(1)/ dimetilmalonato(2) a 200mmHg, ajustado ao modelo Wilson juntamente com os dados a 100mmHg.

#### 4.3.2 – Equilíbrio líquido-vapor do n-butanol/dietilmalonato a 200mmHg

O outro sistema, dietilmalonato/n-butanol, tem seus diagramas de equilíbrio líquido-vapor apresentados a seguir. Devido a uma temperatura do sistema mais elevada que a anterior, por causa da temperatura de bolha do dietilmalonato, a reação neste sistema foi mais problemática, prejudicando os diagramas de equilíbrio líquido-vapor, como se pode observar nas Figuras 4.23, 4.24 e 4.25.

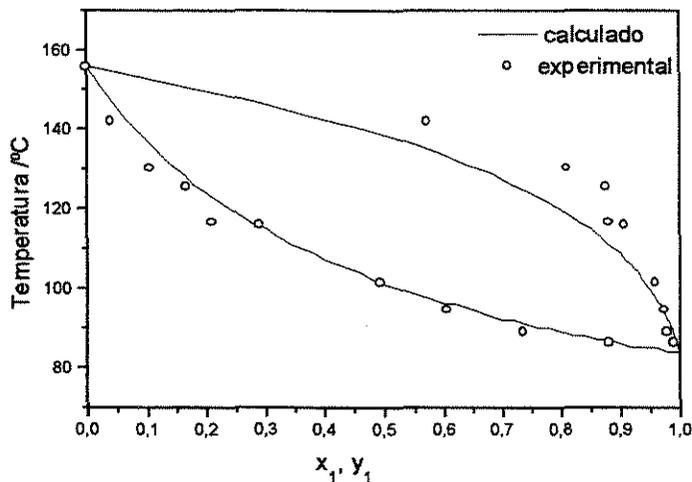


FIGURA 4.23 - Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema n-butanol(1)/dietilmalonato(2) a 200 mmHg utilizando o modelo UNIQUAC para a fase líquida

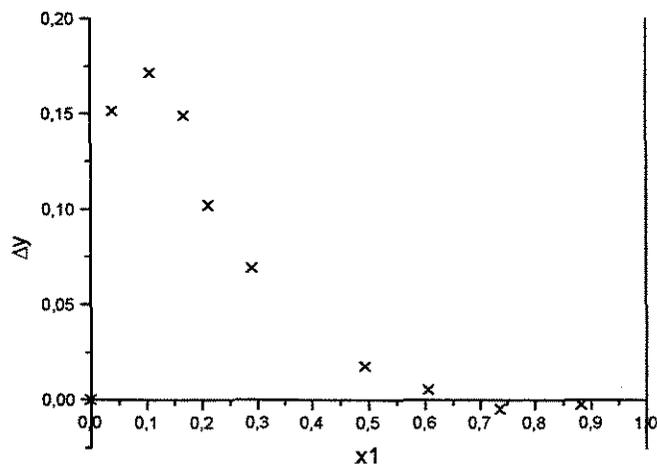


FIGURA 4.24 - Desvios na composição da fase vapor obtidos pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema n-butanol(1)/dietilmalonato(2) a 200 mmHg

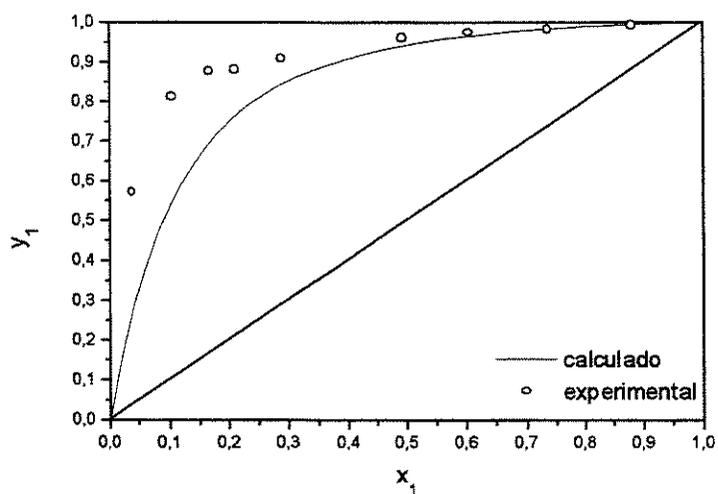


FIGURA 4.25 - Diagrama de equilíbrio x-y para o sistema n-butanol(1)/dietilmalonato(2) a 200 mmHg utilizando UNIQUAC como modelo para a fase líquida



## 5 - CONCLUSÃO E SUGESTÕES

A princípio era a intenção deste trabalho determinar as curvas de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas citados utilizando um isoteniscópio disponível no LPT – Laboratório de Propriedades Termodinâmicas, mas este objetivo se tornou inviável devido a impossibilidade de evitar vazamentos nas linhas de vácuo deste equipamento. Desta forma, procurou-se obter as curvas com um outro equipamento disponível, um ebuliômetro de recirculação de fases. Este equipamento se mostrou adequado aos sistemas apenas a baixas concentrações do malonato. Já que foi observado uma reação química nos sistemas estudados que se processava à concentrações altas do malonato e conseqüentemente a temperaturas mais elevadas também.

Os testes realizados obtendo-se as curvas de pressão de vapor para substâncias que têm suas curvas de pressão de vapor publicadas na literatura, mostraram que o equipamento forneceu valores com desvios relativamente altos, fato que já tinha sido observado em outros trabalhos. Para tentar contornar este problema, todo o equipamento foi limpo, inclusive o mercúrio do medidor de pressão. Mas, estes cuidados apenas melhoram a distribuição dos desvios em torno de zero.

Os estudos realizados com o intuito de esclarecer qual reação ocorria nos sistemas analisados mostrou que provavelmente era uma reação de transesterificação, que ocorre com o aquecimento de um álcool com um éster em meio ácido.

Embora tenha ocorrido reação nos sistemas analisados, as curvas de equilíbrio líquido-vapor foram obtidas e consideradas consistentes de acordo com os critérios adotados. Apesar do esforço

para obter a curva de equilíbrio de fases, não foi possível determinar o equilíbrio onde as concentrações do malonato eram altas.

Pode-se concluir que o n-butanol é um solvente alternativo para extração dos malonatos de soluções onde aparecem como produtos intermediários.

Como sugestão a trabalhos posteriores, determinar o equilíbrio líquido-vapor destes sistemas ou similares, com um equipamento mais adequado, como o isoteniscópio, que permite a determinação a pressões mais baixas que 100 mmHg, tomando-se o cuidado de no momento da degaseificação não aquecer demasiadamente a solução.

O estudo experimental de propriedades dos malonatos seria muito interessante, já que estes são escassos na literatura. Principalmente a determinação experimental dos coeficientes viriais destes compostos. Também investigar o mecanismo da reação que ocorreu durante os trabalhos experimentais e que não foi possível de esclarecer durante os trabalhos desenvolvidos.

Já em termos de aparelhagem experimental seria necessário uma calibração minuciosa de todos os equipamentos de medidas envolvidos, principalmente do manômetro de mercúrio e dos termômetros.

## 6-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMBROSE, D., SPRAKE, C. H. S. "Vapor Pressure of Alcohols". J. Chem. Thermo., v.2, p.631, 1970.
- BARKER, J. A. "Determination of activity coefficients from total pressure measurements" Austr. J. Chem., n.6, p.207-210, 1953.
- BENEDICT, R. P. "Fundamentals of temperature, pressure and flow measurements". New York: Wiley, 3<sup>rd</sup> ed., 1984.
- BOURNE, J. R. "Possible Errors in the application of the area test to vapour-liquid equilibria". Chem. Eng. Sci., v.19, p.508-509, 1964.
- FELTRE, R, YOSHINAGA, S. "Química Orgânica" Editora Moderna Ltda, vol. 4, 1974.
- FREDENSLUND, A., GMEHLING, J., RASMUSSEN, P. "Vapour-liquid equilibria using UNIFAC – A group contribution method". New York : Elsevier Scientific Publishing Company, 1977, 380p.
- FREDENSLUND, A.; CHRISTIANSEN, L. J. "Thermodynamic consistency using orthogonal collocation or computation of equilibrium vapor compositions at high pressures" A.I.Chem. Journal, v.21, n.1, p.49-57, 1975.

GAUTREAUX Jr., M. F; COATES, J. "Activity coefficients at infinite dilution. A .I. Ch.E. Journal, v.1, n.4, p.496-500, 1955.

GIORDANO, R. C. "Termodinâmica do equilíbrio aplicada à destilação etanol-água". Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1985. Tese (mestrado).

GMEHLING, J.; ONKEN, U. "Vapour-liquid equilibrium data collection – Chemistry data series. Frankfurt: Dechema, v.1-7, 1977.

HÁLA, E., PICK, J., FRIEND, V., VILIM, O. "Vapor-Liquid equilibrium". 2ed., Oxford: Pergamon, 1967, 599p.

HERINGTON, E. F. G. "Testes for the Consistency of experimental isobaric vapour-liquid equilibrium data". J. Inst. Pet. V.37, p.457-470, 1951.

HILL, N. E., VAUGHAN, W.E., PRICE, A. H., DAVIES, M. "Dielectric properties and molecular behaviour" Van Nostrand Reinhold Company London, 1969, p.245.

JAMES, A. T., MARTIN, A. J. P., Biochemical Journal, 50, 679, (1952).

KIS, K., ORBEY, H. "An Empirical Method for the second virial coefficients of non-standard fluids", The Chemical Engineering Journal, 41 (1989) 149-154

KITAMURA, T. "Self-curable epoxy resin compositions with excellent storage stability" Tokio Koho JP, 16 July 1996 Heisei, 4pp.

KRÄHENBÜHL, M. A., (1987), "Tratamento Termodinâmico de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor", Tese de Mestrado, FEQ-UNICAMP.

- LAMBERT, J. D., et al., "The second Virial Coefficients of Mixed Polar Vapors", Proc. Royal. Soc., A 249,414 (1959).
- LANÇAS, F. M. "Cromatografia em fase gasosa" São Carlos: Acta, 1993. 254p.
- LEE, M.; CHEN, J., "An improved model of second virial coefficients for polar fluids and fluid mixtures" Journal of Chemical Engineering of Japan, vol 31, n. 4, p.518-526, 1998.
- LÓPEZ, M. L. A. "Medidas do equilíbrio líquido-vapor dos sistemas butanol-ácido butírico e butanol-ácido acético às pressões de 200 e 400 mmHg" Campinas: Universidade Estadual de Engenharia Química, 1999. Tese de Mestrado.
- MACIEL, M. R. W. "Determinação Experimental do Excesso da Energia Livre de Gibbs de Sistemas do Tipo n-hexano/álcool alifático na faixa de 323.15 a 348.15K e de 30 a 130 Kpa".
- MARIS, N. J. P., STIEL L. I. "Interaction Second Virial Coefficients of Polar Mixtures from parameters of Components" Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1985,24,183-187
- MARTIN, A. J. P., SYNGE, R. L. M. , Biochemical Journal, 35,1358, (1941).
- MCCANN D. W., DANNER R. P., "Prediction of Second Virial Coefficients of Organic Compounds by a Group Contribution Method" Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1984,23, 529-533.
- MIXON, F. O.; GUMOWSKI, B.; CARPENTER, B. H. "Computation of vapour-liquid equilibrium data from solution vapour-pressure measurements" Ind. Eng. Chem. Fund., v.4, n.4, p.455-459, 1965.

PITZER, K. S. , LIPPMANN D. Z., CURL R. F. JR., HUGGINS C. M., PETERSEN D. E. ,  
“Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization,”*ibid.*, 77,3433  
(1955)

PITZER, K. S., CURL R. F. Jr., “Empirical Equation for the second Virial Coefficient,”*J. Am. Chem. Soc.*,79,2369 (1957)

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. M.; AZEVEDO, E. G. “Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria. 2<sup>nd</sup> edition . New Jersey: Prentice Hall, 1986.

RATHY, A. K. A., PURANIK, S. A. “Malonates – A review and analysis of cleaner production”  
CEW, *Chem. Eng. World*, 31 (10), 95-98 1996.

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

REID, H. PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. “The Properties of gases and liquids” 4<sup>nd</sup> ed. New York: McGraw-Hill, 1987, 741p.

RÖCK, H., and SIEG, L., *Z. phys. Chem. (NF) Frankfurt* 3,355 (1955)

ROLEMBERG, M. P. “Determinação Experimental de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas de Solventes e Pesticidas. Campinas: Universidade Estadual de Engenharia Química, 1998. 101p. Tese de Mestrado.

SANDLER. S. “Chemical and Engineering Thermodynamics” John Wiley & Sons, 2<sup>nd</sup> ed., 1989.

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M.M. “Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics” 5<sup>nd</sup> edition, McGraw-Hill Companies, Inc., 1996.

- STRAGEVITCH, L. "Equilíbrio líquido-líquido de misturas de não eletrólitos" Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 360p. Tese (doutorado).
- STULL, D. R. "Vapor Pressure of Pure Substances Organic Compounds", Ind. Eng. Chem., 1947, 39, 517-540.
- TARAKAD, R. R., DANNER R. P., "An Improved Corresponding States Method for Polar Fluids: Correlation of Second Virial Coefficients" AIChE Journal, 1977, v.23, n.5, 685-695
- TSONOPOULOS, C., HEIDMAN, J. L. "From the virial to the cubic equation of state" Fluid Phase Equilibria, 57 (1990) 261-276.
- TSONOPOULOS, C. "An Empirical Correlation of Second Virial Coefficients" AiChE Journal, vol.20 num. 2 , março 1974.(p.263-272).
- TSONOPOULOS, C. "Second Virial Coefficients of Water Pollutants" AIChE Journal ( Vol. 24, n 6) novembro 1978 p.1112-1115
- TSONOPOULOS, C., DYMOND, J.H. "Second virial coefficients os normal alkanes, linear 1-alkanols (and water), alkyl ethers, and their mixtures". Fluid Phase Equilibria 133 (1997) 11-34.
- TSWETT, M., Travl. Sol. Naturatistes Varisovic, 14,1903, (1903).
- VAN NESS, H. C. "Exact forms of the unrestricted Gibbs-Duhem Equation" Chem. Eng. Sci., v.10, p.225-228, 1959.
- VAN NESS, H. C.; BYER, S. M. ; GIBBS, R. E. "Vapour-liquid equilibrium: Part I. An Appraisal of data redution methods" A.I.Ch.E. Journal, v.19, n.2, p.238-244, 1973.

- VIRENDRA et al. "Dependence of the second virial coefficient on temperature" *The Chemical Engineering Journal*, 56 (1995) 73-76.
- WENDHAUSEN, V. M., (1992), "Medidas da Pressão Total de Misturas Binárias de Baixa Volatilidade", Tese de Mestrado, FEQ-UNICAMP.
- WILSON, G. M. "Vapour-liquid equilibrium. XI: A new expression for the excess free energy of mixing". *J. Am. Chem. Soc.*, v.86, p.127-130, 1964.
- WILSAK, R. A.; PHILIP, L. J. "Thermodynamic consistency tests based on the Gibbs-Duhem equation applied to isothermal, binary vapor-liquid equilibrium data: data evaluation and model testing" *Fluid Phase Equilibria*, n.103, p.155-197, 1995.
- WISNIAK, J. "The Herington test for thermodynamic consistency". *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.33, n.1, p.177-180, 1994.

## Apêndice A – Cromatografia gasosa

### A.1 - Conceitos básicos

Existem alguns termos importantes que ajudam a esclarecer o funcionamento e a eficiência de um sistema cromatográfico para uma determinada análise. Os mais importantes são: tempo de retenção, tempo de retenção relativa, eficiência da coluna, resolução do pico e fator de separação.

- a) tempo de retenção: é o tempo transcorrido desde o momento da injeção da amostra até que se tenha obtido o máximo do pico. Este tempo é característico de cada composto e também das características da análise realizada: tipo e vazão do gás de arraste, tipo e temperatura da coluna. Este dado é utilizado para a identificação de compostos.
- b) Tempo de retenção relativa: é o tempo decorrido entre o valor máximo de dois picos determinados.
- c) Eficiência da coluna: quanto mais estreito for um pico, maior será a eficiência da coluna para este composto. A eficiência de uma coluna cromatográfica é determinada a partir do número de pratos teóricos, que é calculado da seguinte maneira:

$$N = 16 \cdot \left( \frac{t_R}{w_b} \right)^2 \quad (\text{A.1})$$

sendo  $t_R$  tempo de retenção, e  $w_b$  largura da base do pico.

Quanto mais pratos teóricos, maior será a eficiência da coluna para o composto determinado.

Diversos são os fatores que afetam o número de pratos teóricos, dentre os quais: tempo de retenção, comprimento da coluna, temperatura da coluna, fluxo de gás, tamanho da amostra, técnica de injeção, etc. O número de pratos teóricos pode ser mudado desde que se varie estas condições, o que torna difícil uma comparação entre diferentes colunas ou instrumentos.

d) resolução: é uma medida quantitativa da separação de dois picos consecutivos, sendo determinada por:

$$R = \frac{\Delta t_R}{0,5 \cdot (w_{b1} + w_{b2})} \quad (\text{A.2})$$

sendo:

$R$ : resolução

$\Delta t_R$ : tempo de retenção relativa entre os dois picos consecutivos

$w_{b1}$  e  $w_{b2}$ : largura da base do primeiro e segundo picos analisados, respectivamente.

e) fator de separação: mede a retenção relativa de dois picos adjacentes. Em geral pode ser melhorado diminuindo a temperatura. É dado por:

$$\alpha = \frac{t_{R2}}{t_{R1}} \quad (\text{A.3})$$

sendo  $t_{R1}$  e  $t_{R2}$  o tempo de retenção de do pico 1 e od pico 2 respectivamente.

## A.2 - O sistema cromatográfico

As unidades fundamentais de um sistema cromatográfico são: gás de arraste, injetor, coluna, controlador de temperatura, detector e registrador. Estão representadas esquematicamente na Figura A.1:

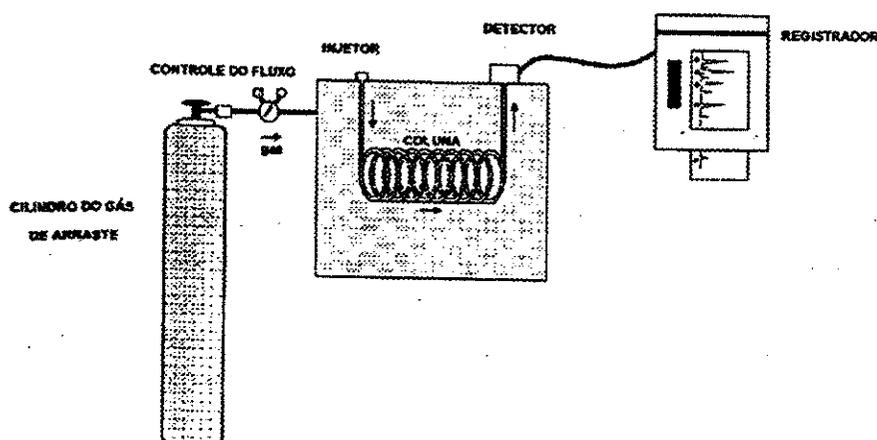


FIGURA A.1 – Sistema cromatográfico

### E 2.1 - Gás de arraste

A função do gás de arraste é levar as moléculas da amostra, que serão separadas, do ponto de injeção até o detector, passando pela coluna onde a separação vai ocorrer. O gás deve apresentar, idealmente, as seguintes características:

- a) não interagir com a fase estacionária nem com a amostra;
- b) ser barato;

c) ser adequado ao detector em uso.

A característica mais importante a ser observada é ser adequado ao detector em uso, quando não for possível atender todas as três características citadas.

Para detectores de condutividade térmica pode-se usar gás hidrogênio ou hélio. Já para detectores de ionização de chama pode-se usar também o gás nitrogênio.

A vazão de gás de arraste deve ser constante durante a análise, para que haja reprodutibilidade nos tempos de retenção. As válvulas do cilindro de gás servem como reguladores de pressão. Geralmente o cilindro é conectado a um regulador de pressão de duplo estágio. O primeiro estágio mede a pressão total do gás dentro do recipiente (geralmente ao redor de 2000 psi quando cheio) e o segundo permite retirar uma pequena alíquota a qual será introduzida no cromatógrafo à gás (entre 20 e 40 psi).

## **A 2.2 – Injetor**

A obtenção de picos ideais depende da forma de se introduzir a amostra no cromatógrafo. O volume de amostra introduzido, temperatura do injetor e o tipo de injeção dependem do estado físico da amostra.

As amostras gasosas devem ser injetadas com seringas ou válvulas apropriadas. A temperatura do injetor, neste caso, pode ser a ambiente, pois a amostra já se encontra volatilizada.

Amostras líquidas também podem ser injetadas com seringas ou válvulas, mas neste caso a temperatura do injetor deve ser 20°C a 30°C maior que o ponto de ebulição do componente menos volátil da mistura, para garantir que todos os componentes foram volatilizados.

A melhor forma de injetar amostras sólidas é dissolvendo estas em solvente apropriado e injetando da mesma forma que as amostras líquidas.

### A 2.3 - Colunas

A coluna é considerada o coração do sistema cromatográfico, uma vez que é nela que a separação vai ocorrer. A escolha da coluna para uma determinada separação é de suma importância, e muitas vezes difícil.

Existem muitas variedades de colunas disponíveis e também muitos parâmetros a serem analisados, dentre eles existem dois mais importantes: a fase estacionária (o suporte sólido e a fase líquida) e o tubo onde será acondicionado (material, comprimento, diâmetro, etc.).

As colunas cromatográficas podem ser feitas de vários materiais, tais como: cobre, vidro ou aço inoxidável. Colunas confeccionadas de cobre têm a desvantagem de serem reativas. Já as de vidro não são reativas, são muito utilizadas apesar da sua fragilidade. As de aço inoxidável só devem ser evitadas na análise de organoclorados, pois alguns sítios ativos que por ventura restarem após o tratamento do inoxidável podem prejudicar a análise.

O diâmetro e o comprimento dependem muito do objetivo da análise, da eficiência desejada. Quanto ao diâmetro podem ser empacotadas (2 ou 4 mm) ou capilares (< 0,5mm). As empacotadas são preenchidas totalmente com a fase estacionária, já nas capilares, a fase estacionária é depositada na forma de um filme fino e uniforme na parte interna do tubo, deixando a parte central oca.

Em cromatografia em colunas empacotadas deve-se distinguir cromatografia gás-sólido de cromatografia de partição, sendo que na primeira a fase estacionária é um sólido e na segunda a fase estacionária é um líquido cobrindo um sólido.

A escolha da fase líquida na cromatografia de partição é um processo complicado, já que não existe uma regra geral para esta escolha. Deve-se levar em conta a polaridade dos componentes, faixas de ebulição, e componentes suspeitos ou presentes.

A melhor temperatura de trabalho para uma coluna deve ser determinada observando dois fatores principais: a temperatura máxima de operação da coluna, pois acima desta pode ocorrer sangramento da coluna, e verificar também através de experimentos qual temperatura separa melhor os componentes, fornecendo os melhores picos, sem causar decomposição térmica para um ou mais componentes.

## **A 2.4 – Detectores**

A função do detector é acusar e medir a saída dos componentes da coluna. Os detectores podem ser sensíveis a massa ou a concentração de determinado composto da amostra.

Com respeito a seletividade, os detectores podem ser universais, seletivos ou específicos. Os detectores universais respondem a todos compostos presentes no efluente da coluna, com exceção da fase móvel; os seletivos respondem a um determinado grupo de componentes presentes na fase móvel, enquanto que os específicos respondem a um único componente ou a um número limitado de componentes com características químicas similares.

Existem mais de cinquenta tipos de detectores, mas mais de 90% deles em uso no mundo são equipados com um dos seguintes detectores: detector de condutividade térmica, detector de ionização de chama ou detector de captura de elétrons.

Tipos de detectores:

- a) detector de condutividade térmica

O detector de condutividade térmica tem seu funcionamento baseado no princípio de que a velocidade de perda de calor por um corpo quente depende sobremaneira dos gases presentes em sua vizinhança. Assim quatro filamentos formando uma ponte de Wheatstone, formam a base do detector. Dois filamentos ficam constantemente em contato com o gás de arraste e são chamados de filamentos de referência, os outros dois filamentos ficam em contato com o gás de arraste e a amostra. Geralmente o gás de arraste possui maior condutividade térmica que a amostra. Quando a amostra entra em contato com os filamentos, estes perdem calor mais rápido que os de referência, desbalanceando a ponte de Wheatstone e gerando um sinal elétrico que permite qualificar e quantificar os gases presentes na amostra.

Trata-se de um detector simples, barato, de faixa de linearidade razoável e boa estabilidade. Como é universal apresenta resposta a todos os componentes menos ao gás de arraste, requer calibração para todas as substâncias de interesse, é extremamente sensível a mudanças no fluxo de gás de arraste, requerendo bom controle do fluxo e da temperatura.

#### b) Detecção por Ionização de Chama

O detector de ionização de chama tem seu funcionamento baseado no princípio de que a condutividade elétrica de um gás é diretamente proporcional à quantidade de partículas carregadas nele presente.

O gás de arraste proveniente da coluna passa pela chama e alguns dos componentes eluídos serão queimados juntamente com o gás hidrogênio (usado como combustível para a chama). O comburente mais utilizado é o ar, também podendo ser usado o oxigênio. Um eletrodo atrai as partículas carregadas, e a corrente no sistema é determinada. Quando só o gás de arraste é queimado a corrente é da ordem de  $10^{-14}$  A, quando juntamente com o gás de arraste, substâncias orgânicas são queimadas, há formação de gás carbônico e partículas carregadas, que irão aumentar o valor da corrente elétrica, e este valor vai servir para quantificar as substâncias presentes na amostra.

É um detector mais caro que o detector de condutividade térmica e é limitado na análise de compostos inorgânicos. Átomos eletronegativos presentes na estrutura do composto a ser detectado (oxigênio, nitrogênio, fósforo, enxofre, halogêneos) geralmente diminuem a sensibilidade da detecção. É seletivo a compostos orgânicos, sendo excelente na análise destes compostos a nível de traços.

### c) Detectores de Captura de Elétrons

O detector por captura eletrônica tem seu funcionamento baseado na captura de elétrons pela amostra, elétrons estes gerados pela ionização do gás de arraste por uma fonte radioativa.

À medida em que o gás de arraste (geralmente nitrogênio) flui através do detector, uma lâmina contendo uma fonte radioativa ( $^3\text{H}$  ou  $^{63}\text{Ni}$ ) ioniza as moléculas do gás e formam elétrons lentos. Os elétrons são atraídos para o ânodo, o qual encontra-se com uma diferença de potencial de +90 volts em relação ao cátodo. Como consequência, este fluxo de elétrons irá gerar uma corrente conhecida como padrão (cerca de  $10^{-8}$  A). Uma molécula contendo grupos que apresentam afinidade por elétrons sendo eluída da coluna junto com o gás de arraste, ao passar pelo detector irá capturar elétrons livres produzidos na ionização do gás de arraste. Como consequência, isto irá diminuir a corrente e ocasionar o aparecimento de um pico negativo (na prática observa-se picos positivos regulares, uma vez que a polaridade do registrador é invertida).

Os elétrons coletados após a ionização do gás de arraste pela fonte radioativa, ao serem capturados pela amostra irão gerar um sinal elétrico. Este sinal é enviado a um eletrômetro que o amplifica e remete ao registrador para desenhar o cromatograma.

É um detector seletivo, sensível (pode chegar a detectar picogramas de substâncias) e não destrutivo. Tem sido empregado no estudo de haletos de alquila, nitrilos, nitratos, carbonilas conjugadas e compostos organo-metálicos. É bastante insensível a hidrocarbonetos, álcoois, cetonas, daí a ser usado com sucesso na determinação de resíduos de agrotóxicos em alimentos. O gás de arraste deve ser previamente seco, já que este detector é suscetível à presença de água.

### **A.3 - Análise Qualitativa**

A cromatografia gasosa podem ser utilizada tanto para separar os compostos como para qualificar e quantificar.

A qualificação utilizando somente a cromatografia gasosa pode não fornecer resultados seguros, pois as características analisadas no cromatograma pode ser as mesmas para mais de um composto. Para se ter maior segurança na análise qualitativa é recomendado utilizar um equipamento auxiliar, juntamente com o cromatógrafo, por exemplo, um espectrômetro de massa. Desta forma os compostos são separados pelo cromatógrafo e qualificados pelo equipamento auxiliar.

Quando se tem condições favoráveis para se analisar qualitativamente uma solução utilizando o método cromatográfico, pode-se identificar os compostos de duas formas: pelo tempo de retenção, ou usando métodos gráficos.

A análise por tempo de retenção pode ser feita de duas formas, a primeira é comparando o tempo de retenção do pico que se quer identificar com o tempo de retenção de uma amostra padrão, a segunda é injetar juntamente com a amostra um pouco de um padrão que possa ser a mesma substância da amostra, e observar se a área deste pico aumenta. A desvantagem deste método é que mais de um composto pode ter o mesmo tempo de retenção.

A análise pelo método gráfico consiste na utilização de um papel semi-log fazendo-se um gráfico de tempo de retenção por número de carbonos para uma série homóloga, e compara-se com os mesmos dados da substância que se quer identificar. Este método tem a desvantagem de ser necessário conhecer previamente a função química do composto que se quer determinar.

## **A.4 - Análise Quantitativa**

A análise quantitativa geralmente envolve as seguintes etapas:

### **a) Amostragem**

Consiste em isolar uma pequena parcela de solução que represente toda a solução, deve-se ter cuidado para não contaminar a amostra nesta etapa.

### **b) Preparo da amostra**

A amostra deve ser transformada através de processos físicos e químicos para que possa ser injetada no cromatógrafo. Entre estes processos geralmente se inclui: trituração, filtração, extração, diluição e concentração.

Uma vez que esta etapa pode envolver diferentes manipulações com a amostra, é passível de contaminação com certa facilidade. Além disso, deve-se ter cuidado de forma a evitar perda da amostra durante as transferências, assim como modificações em sua natureza química, por processos térmicos.

### **c) Análise cromatográfica**

Nesta etapa os componentes serão separados dentro do cromatógrafo sendo que o detector e o registrador marcarão a saída dos componentes da coluna. É importante que todas as partes do cromatógrafo estejam em perfeita ordem: o gás mais puro possível; o injetor a uma temperatura adequada ao sistema, para que não haja decomposição térmica e nem que a amostra entre líquida no cromatógrafo; a coluna deve ser a mais adequada para o sistema em questão e sua temperatura deve ser a melhor possível para que a separação ocorra satisfatoriamente e os picos apresentem boa qualidade; o detector esteja em perfeita ordem e o registrador esteja zerado adequadamente.

Muito importante nesta etapa é manter as mesmas condições cromatográficas em todas as análises, pois uma mudança na temperatura da coluna, por exemplo, pode não só modificar o tempo de retenção, como a área do pico, tornando a calibração inutilizável.

d) Integração

Pode ser manual, ou mecânica, atualmente os cromatógrafos possuem integradores para realizar este trabalho com maior rapidez e reprodutibilidade.

e) Cálculos

As áreas dos picos são proporcionais à concentração dos componentes, desta forma se torna indispensável a calibração, nas mesmas condições que serão realizadas as análises, e posterior cálculo das concentrações das amostras.

Basicamente, todos os métodos de calibração possuem o mesmo princípio, ou seja, comparar uma amostra padrão com a amostra que se quer determinar. Várias metodologias de calibração e cálculos de concentração podem ser encontrados em Lanças (1993).

## Apêndice B - Propriedades estimadas e obtidas na literatura para os componentes participantes dos sistemas medidos

TABELA B.1 – Propriedades dos componentes puros

propriedades	componente		
	n-butanol	dimetilmalonato	dietilmalonato
T <sub>c</sub> /K	562,9	647,8	653,0
P <sub>c</sub> /bar	43,60	35,09	27,79
V <sub>c</sub> /cm <sup>3</sup> /mol	274,0	367,5	469,0
z <sub>c</sub>	0,258	0,239	0,240
ω	0,5935	0,5520	0,6109
μ/Debye	1,660	2,540	2,540
Z <sub>a</sub>	0,2572	0,2421	0,2502
a	0,0878	-0,01	-0,008
b	0,0408	0	0

TABELA B.2 - Parâmetros UNIQUAC

Parâmetro	componente		
	n-butanol	dimetilmalonato	dietilmalonato
r	3,9243	4,8586	6,2074
q	3,6680	4,3160	5,396
q <sup>1</sup>	3,6680	4,3160	5,396

TABELA B.3 - Constantes da equação de Antoine:  $\log_{10} P = A - \frac{B}{T+C}$ 

P em mmHg

T em °C

componente	Constante de Antoine			Validade (°C)
	A	B	C	
n-butanol	6,97438	1118,20	155,147	66-126
Dimetilmalonato	9,16165	2956,84	290,969	85-159,8
Dietilmalonato	8,93069	2960,80	291,049	95,9-176,8

**Apêndice C – Dados experimentais**

Tabela C.1 – Pressão de vapor do etanol

<b>T/°C</b>	<b>P/mmHg</b>
<b>41,75</b>	146,1
<b>41,75</b>	145,7
<b>41,80</b>	146,9
<b>48,20</b>	202,0
<b>51,75</b>	244,7
<b>56,50</b>	299,0
<b>59,75</b>	348,2
<b>62,30</b>	390,5
<b>65,50</b>	448,1
<b>67,50</b>	488,0
<b>70,00</b>	542,7
<b>71,95</b>	589,7
<b>73,95</b>	638,5

Tabela C.2 – Pressão de vapor do butanol

<b>Texp(°C)</b>	<b>Pcorr(mmHg)</b>
<b>78,15</b>	150,2
<b>81,50</b>	174,2
<b>84,50</b>	202,3
<b>87,15</b>	226,7
<b>88,80</b>	244,8
<b>88,80</b>	245,3
<b>91,65</b>	276,3
<b>93,10</b>	295,6
<b>95,20</b>	309,8
<b>97,00</b>	347,1
<b>100,05</b>	391,7

Tabela C.3 – Pressão de vapor do dimetilmalonato

<b>T/°C</b>	<b>P/mmHg</b>
<b>119,00</b>	87,2
<b>120,40</b>	106,5
<b>123,35</b>	120,6
<b>125,20</b>	132,2
<b>128,05</b>	147,8
<b>128,10</b>	148,3
<b>129,90</b>	159,5
<b>129,85</b>	159,6
<b>137,10</b>	202,8
<b>137,15</b>	202,9

Tabela C.4 – Equilíbrio líquido-vapor do dimetilmalonato/n-butanol a 100mmHg

<b>T°C</b>	<b>X1</b>	<b>Y1</b>	<b>% pico de reação na fase vapor</b>	<b>% pico de reação na fase líquida</b>
<b>120,22</b>	0,0000	0,0000	0	0
<b>89,90</b>	0,1371	0,7285	3,41	0,94
<b>84,00</b>	0,1821	0,797656	1,58	1,14
<b>78,30</b>	0,3019	0,914835	0,63	0,77
<b>75,25</b>	0,4353	0,92139	1,52	0,46
<b>74,30</b>	0,5105	0,923885	1,56	0,18
<b>73,15</b>	0,5930	0,933627	1,25	0
<b>72,20</b>	0,7188	0,946568	0,76	0
<b>71,55</b>	0,7835	0,955455	0,44	0
<b>70,95</b>	0,8259	0,957815	0,36	0
<b>70,65</b>	0,8832	0,970857	0,35	0
<b>69,90</b>	0,9518	0,97912	0	0
<b>69,40</b>	1,0000	1,0000	0	0

Tabela C.5 – Equilíbrio líquido-vapor do dimetilmalonato/n-butanol a 200mmHg

<b>T/°C</b>	<b>X1</b>	<b>Y1</b>	<b>% pico de reação na fase vapor</b>	<b>% pico de reação na fase líquida</b>
<b>136,55</b>	0,0000	0,0000	0	0
<b>100,85</b>	0,1789	0,7477	2,79	1,03
<b>95,30</b>	0,3116	0,8564	2,25	0,97
<b>91,35</b>	0,4453	0,9078	1,15	0,92
<b>90,30</b>	0,5409	0,9108	1,79	0,43
<b>88,60</b>	0,5843	0,9309	2,21	0
<b>87,15</b>	0,7641	0,9474	1,38	0
<b>86,45</b>	0,7780	0,9537	1,05	0
<b>85,90</b>	0,8538	0,9606	0,53	0
<b>85,50</b>	0,9042	0,9686	0	0
<b>84,80</b>	0,9444	0,9808	0	0
<b>84,15</b>	1,0000	1,0000	0	0

Tabela C.6 – Equilíbrio líquido-vapor do dietilmalonato/n-butanol a 200mmHg

<b>T/°C</b>	<b>X1</b>	<b>Y1</b>	<b>% pico de reação na fase vapor</b>	<b>% pico de reação na fase líquida</b>
<b>155,55</b>	0,0000	0,0000	0	0
<b>141,80</b>	0,0396	0,5713	8,89	2,33
<b>130,10</b>	0,1067	0,8104	7,95	1,45
<b>125,50</b>	0,1687	0,8769	5,63	1,02
<b>116,50</b>	0,2117	0,8813	3,46	0,49
<b>115,90</b>	0,2903	0,9077	1,35	0,34
<b>101,40</b>	0,4938	0,9591	2,13	0
<b>94,40</b>	0,6052	0,9734	0,65	0
<b>88,90</b>	0,7368	0,9793	0,42	0
<b>86,20</b>	0,8828	0,9908	0	0
<b>84,12</b>	1,0000	1,0000	0	0

## Apêndice D – Incertezas experimentais e propagação de erro

Os erros experimentais podem ser classificados como sistemáticos ou randômicos. Os erros sistemáticos são erros que podem ser identificados e corrigidos através de calibração adequada dos equipamentos. Já os erros randômicos não podem ser corrigidos por calibração, uma vez que são erros inerentes à prática experimental e não são previsíveis, estes erros devem ser minimizados pela utilização de boas técnicas experimentais, mas não são totalmente evitados. Essas incertezas podem ser estimadas estatisticamente.

Quando um resultado é obtido pela medida de vários parâmetros independentes, os erros de cada um desses parâmetros influenciam o resultado desejado. A Eq. (D.1) é utilizada para estimar o desvio resultante da influências dos parâmetros medidos, Benedict (1984).

$$S_r = \left[ \left( \frac{\partial r}{\partial P_1} S_{\bar{P}_1} \right)^2 + \left( \frac{\partial r}{\partial P_2} S_{\bar{P}_2} \right)^2 + \dots + \left( \frac{\partial r}{\partial P_j} S_{\bar{P}_j} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{D.1})$$

$r$  é o resultado obtido da combinação dos parâmetros  $P_i$ , e  $S$  é o desvio associado a medida destes parâmetros.

A propagação dos erros nas curvas de equilíbrio líquido vapor podem ser acumuladas nas frações molares das fases líquida e vapor. As composições das fases líquida e vapor contém as incertezas nas medidas de temperatura, pressão e análise do cromatógrafo  $X_C$ , ou seja:

$$x_l = f(T, P, X_C) \quad (\text{D.2})$$

$$y_l = f(T, P, X_C) \quad (\text{D.3})$$

Desta forma, para o caso da fase líquida, a Eq. (D.1), se torna:

$$S_x = \pm \left[ \left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)^2 S_T^2 + \left( \frac{\partial x}{\partial P} \right)^2 S_P^2 + \left( \frac{\partial x}{\partial X_c} \right)^2 S_{Xc}^2 \right]^{1/2} \quad (D.4)$$

Como as medidas são isobáricas, o termo  $\left( \frac{\partial x}{\partial P} \right)$  é nulo. O termo  $\left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)$  foi calculado tomando uma média das derivadas de  $x$  em relação a  $T$  para as curvas medidas, obtendo-se  $\left( \frac{\partial x}{\partial T} \right) = -0,1767$ . Como  $X_c$  já é o valor medido de  $x$ ,  $\left( \frac{\partial x}{\partial X_c} \right)$  foi considerado igual a 1.

As incertezas  $S_i$  foram consideradas como a metade da menor divisão da escala utilizada, assim:

$$S_T = 0,05^\circ C$$

$$S_{Xc} = 0,0005$$

Substituindo estes valores na Equação D.4:

$$S_x = \pm 0,005$$

Da mesma forma, para a fração molar da fase vapor:

$$S_y = \pm 0,005$$

então:

$$x_1 = x_1 \pm 0,005$$

$$y_1 = y_1 \pm 0,005$$

**Apêndice E – Especificação dos reagentes**

Reagente: Dimetilmalonato (sínteses)

Fabricante: Merck

CAS nº 108-59-8

Ponto de bolha: 181°C

Pureza: >99% (CG)

Reagente: Dietilmalonato (sínteses)

Fabricante: Merck

CAS nº 105-53-3

Ponto de bolha: 199°C

Pureza: >98% (CG)

Reagente: n-Butanol (sínteses)

Fabricante: Merck

CAS nº 71-36-3

Ponto de bolha: 117,6°C

Pureza: >99,9%

## Apêndice F – Especificação dos equipamentos

### *1 – Agitador:*

fabricante: FANEN

modelo: 1(110V)

tipo: magnético

### *2 – Bomba de vácuo:*

fabricante: EDWARDS

modelo: C560488 (220V)

potência: ½ cv

velocidade de rotação: 1720 rpm

### *3 – Compressor de ar:*

fabricante: SCHULZ

modelo: Dentalcompressor

potência: ½ cv (110V)

Velocidade de rotação: 1730 rpm

Deslocamento: 84,5 l/min

### *4 – Banho termostático:*

fabricante: PENEN

faixa: 0-200°C

### *5 – Potenciômetro:*

fabricante: SOCIEDADE TÉCNICA PAULISTA S.A.

faixa: 0-240 V

### *6 – manta de aquecimento:*

fabricante: PILZ (w. Germany)