

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

Este exemplar corresponde à redação final da Tese, defendida por Maria Alvinia Krähenbühl e aprovada em 17/12/82.
Saul d'Ávila

TRATAMENTO TERMODINÂMICO DE DADOS DE

EQUILÍBRIO LÍQUIDO - VAPOR

Autora: Maria Alvinia Krähenbühl

Orientador: Saul Gonçalves d'Ávila

Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia de Campinas - UNICAMP como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Campinas - SP - Brasil

Dezembro - 1987

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

À mamãe, Maria Cybelle
às minhas irmãs, Maria Rita
e Maria Luísa, com muito carinho.

Ao Sávio, com meu amor infinito.

Agradeço:

- . ao Professor Doutor Saul Gonçalves d'Ávila, pelos ensinamentos, valiosa orientação e amizade, dispensados durante estes anos de trabalho.
- . ao Professor Doutor Milton Mori, pelos auxílios em Métodos Matemáticos.
- . à OXITENO, pela cessão dos equipamentos que viabilizaram o trabalho experimental.
- . ao técnico, Homero Steckelberg, pela colaboração no laboratório.
- . às minhas ex-alunas e estagiárias, Ana Lúcia Ferreira de Moraes, Vânia Maria Wendhausen e Belinda de Mello, por auxílio na parte computacional.
- . mais uma vez, à Ana Lúcia, pela primorosa elaboração das Figuras.
- . aos colegas da Área de Engenharia Química da UNICAMP, pelo apoio.
- . ao Cônego Carlos Menegazzi, amigo de longos anos, pelo empréstimo da máquina de escrever e, principalmente pelo incentivo.
- . à minha irmã, Maria Luísa Krähenbühl, pelos serviços de datilografia.

ÍNDICE

Resumo	i
Abstract	ii
Nomenclatura	iii
CAPÍTULO I - Introdução	1
CAPÍTULO II - Consistência Termodinâmica	4
II.1 - Introdução	4
II.2 - Revisão Bibliográfica	8
II.3 - Equação da Coexistência	21
II.3.1 - Propriedades necessárias para a integração	24
II.4 - Integração da Equação da Coexistência	32
II.4.1 - Integração pelo Método dos Elementos Finitos (MEF).	41
II.5 - Sensibilidade do Teste da Equação da Coexistência ...	44
II.5.1 - Condições de Contorno no MEF	45
II.5.2 - Intervalo de Integração no MEF	48
II.5.3 - Entalpia de Mistura da Fase Líquida	51
II.5.4 - Volume de Mistura da Fase Líquida	52
II.5.5 - Não-idealidade da Fase Vapor	56
II.6 - Aplicação do Teste da Equação da Coexistência a Sistemas Contendo Componentes Apolares, Polares e Ácidos Carboxílicos	58
II.7 - Critérios de Consistência e Conclusão	85
CAPÍTULO III - Equilíbrio Líquido-Vapor dos Sistemas <u>E</u> tanol-Água e Água-Ácido Acético	88
III.1 - Introdução	88
III.2 - Aparelhagem e Método Experimental	91

III.2.1 - Descrição da Aparelhagem	91
III.2.2 - Procedimento Experimental	102
III.2.3 - Testes da Aparelhagem	105
III.3 - Resultados Experimentais e Teste de Consistência Termodinâmica dos Dados de ELV dos Sistemas Eta- nol ⁽¹⁾ -Água ⁽²⁾ e Água ⁽¹⁾ -Ácido Acético ⁽²⁾	113
III.3.1 - Sistema Etanol ⁽¹⁾ -Água ⁽²⁾	113
III.3.2 - Sistema Água ⁽¹⁾ -Ácido Acético ⁽²⁾	124
III.3.3 - Teste de Consistência Termodinâmica dos Dados	124
III.4 - Correlação dos Dados de Equilíbrio Líquido- Vapor e Conclusões	140
CAPÍTULO IV - Conclusões e Sugestões	163
Bibliografia	165
Bibliografia Referente ao DECHEMA	173
APÊNDICE 1 - Dedução da Equação Geral da Coexistência	178
APÊNDICE 2 - Correlação para o Segundo Coeficiente Virial ..	185
APÊNDICE 3 - Dedução dos Termos Diferenciais que Aparecem na Equação da Coexistência	191
APÊNDICE 4 - Dedução das Matrizes para Resolução de Equação Diferencial de 1ª Ordem pelo Método dos Elementos Finitos	198
APÊNDICE 5 - Especificação dos Equipamentos	203
APÊNDICE 6 - Incertezas nas Variáveis Medidas P-T-x-y	205
APÊNDICE 7 - Propriedades dos Componentes Puros Utilizados .	210

RESUMO

Neste trabalho são discutidos três aspectos do tratamento termodinâmico de dados de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV), que compõem a base da metodologia da determinação experimental de dados P-T-x-y para aplicação em projeto e simulação de processos: (1) Teste de Consistência Termodinâmica através da integração da Equação da Coexistência enfatizando os sistemas contendo ácido carboxílico; (2) Determinação experimental do ELV num ebuliômetro de recirculação, focalizando as misturas etanol-água e água-ácido acético na faixa de 19,998 a 133,322 kPa (150 a 1000 mmHg), preenchendo lacunas existentes na literatura; (3) Correlação dos dados P-T-x-y usando seis modelos de coeficientes de atividade da fase líquida.

ABSTRACT

This work discusses three aspects of the thermodynamic treatment of Vapor-Liquid Equilibria (VLE) data, which forms the core of the methodology of the experimental determination of P-T-x-y data for process design purpose: (1) Thermodynamic Consistency Test by means of the integration of the Coexistence Equation, with special emphasis on systems containing carboxylic acid; (2) Experimental determination of VLE in a circulating still apparatus, focusing the mixtures ethanol-water and water-acetic acid in the range 19,998 to 133,322 kPa (150 to 1000 mmHg), filling the existing gap in the literature; (3) Correlation of P-T-x-y data using six liquid-phase activity coefficients models.

NOMENCLATURA

- A = parâmetro de Van Laar, de Margules e de Redlich-Kister
- a = parâmetro de interação em modelos de coeficientes de a
tividade
- B = segundo coeficiente virial
- B = parâmetro de Redlich-Kister
- C = parâmetro de Wilson
- f = fugacidade
- G = energia livre de Gibbs
- H = entalpia
- K = constante de equilíbrio
- m = número de componentes do sistema
- P = pressão
- q = volume efetivo; parâmetro de superfície
- R = constante universal dos gases
- r = parâmetro volumétrico
- S = entropia
- T = temperatura
- V = volume
- x = fração molar na fase líquida
- y = fração molar na fase vapor
- Z = fator de compressibilidade
número de coordenação
- z = fração molar das espécies verdadeiras presentes quando
ocorre dimerização

Z_a = parâmetro de Rackett

Letras Gregas

α = volatilidade relativa

α, β = fases

γ = coeficiente de atividade

Δ = propriedade de mistura

ΔI = intervalo

$\overline{\Delta Y}$ = desvio médio absoluto na composição da fase vapor

Λ = parâmetros de Wilson

μ = potencial químico

ϕ = coeficiente de fugacidade

σ = desvio padrão

ω = fator acêntrico

Subscritos

- $\bar{\quad}$ = propriedade molar (p. ex., \bar{V} =volume molar)
- c = propriedade crítica
- calc = calculado
- exp = experimental
- i,j,1,2= componente i,j... da mistura
- mis = mistura

Superscritos

- $\bar{\quad}$ = propriedade parcial molar (p.ex., \bar{V}_i = volume parcial molar de i)
- $\hat{\quad}$ = propriedade do componente na mistura (p.ex., \hat{f}_i)
- az = azeótropo
- E = excesso (p.ex., G^E =excesso de energia livre de Gibbs)
- L = fase líquida
- r = referência
- sat = saturação
- V = fase vapor
- vap = vaporização
- 0 = estado de referência (p.ex. f_i^0)
- * = referência de estado de gás ideal

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Nas duas últimas décadas, tem-se observado um refinamento das técnicas de projeto e simulação de equipamentos de separação por contato gás-líquido, principalmente pela disponibilidade de computadores eletrônicos, cada vez mais rápidos e mais baratos por unidade de tempo de CPU. O advento dos micro e super-micro computadores permite prever, para a próxima década, que o computador será para o engenheiro a ferramenta corriqueira como foi a régua de cálculo na primeira metade deste século.

Técnicas de projeto e de simulação sofisticadas não garantem por si somente resultados mais realistas. É necessário que se alimente o computador de dados de boa qualidade sobre os processos em estudo. O velho ditado: "Garbage in, garbage out" se torna cada vez mais atual.

Assim é que, nos últimos anos, maior rigor na coleta e interpretação de dados termodinâmicos tem sido necessário para uso no aperfeiçoamento e desenvolvimento de processos químicos. Em particular, o equilíbrio líquido-vapor tem merecido atenção especial, dispondo-se hoje tanto de técnicas experimentais confiáveis como de metodologia cada vez mais aperfeiçoadas de tratamento dos dados.

A sistemática de abordagem e tratamento do equilíbrio

líquido-vapor consiste das seguintes etapas: (1) levantamento dos dados de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas de interesse na literatura; (2) verificação da qualidade destes dados através da aplicação de um teste de consistência termodinâmica; (3) determinação experimental dos dados em condições não disponíveis na literatura; (4) correlação dos dados obtidos experimentalmente por ajuste de modelos para coeficiente de atividade da fase líquida.

A primeira etapa hoje não apresenta maiores problemas, uma vez que existe no mercado um grande número de bancos de dados, acessível ao usuário, mesmo via satélite. Tais bancos foram construídos em países desenvolvidos do hemisfério norte, não existindo esforço brasileiro no setor, talvez por ser desnecessário. A verificação da consistência dos dados, entretanto, ainda não está bem esclarecida na literatura, abundando contribuições a respeito. A determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor a baixas pressões é uma tarefa delicada e, às vezes, tediosa, porém já devidamente explorada em seus detalhes. Atualmente são comercializados vários equipamentos - padrão no mercado internacional, havendo, porém, ainda lugar para aperfeiçoamentos significativos, principalmente em medidas de baixas concentrações. Com os computadores atuais e os modelos semi-empíricos das fases líquida e vapor, é possível se correlacionar muito bem a maioria dos dados de equilíbrio líquido-vapor obtidos experimentalmente para uso em projeto e simulação de processos.

Neste trabalho, duas contribuições à abordagem e tra-

tamento de dados de equilíbrio líquido-vapor são apresentadas. A primeira refere-se ao uso da Equação da Coexistência na verificação da consistência termodinâmica de dados de equilíbrio líquido-vapor, isotérmicos e isobáricos, sem recorrer a modelos da fase líquida, característica de outros métodos de consistência rotineiramente hoje empregados. A segunda contribuição consiste na medida experimental de dados isobáricos de equilíbrio líquido-vapor de dois sistemas de interesse das indústrias alcooleira (produção de etanol) e alcoolquímica, a saber: etanol-água e água-ácido acético. Estes dois sistemas foram estudados na faixa de pressão de 150 mmHg a 1000 mmHg, onde há falta de dados confiáveis. Por fim passa-se à correlação destes dados através do ajuste de parâmetros de interação binária para modelos usuais que representam o coeficiente de atividade da fase líquida (UNIQUAC, NRTL, WILSON, VAN LAAR, MARGULES (3 sufixos) e REDLICH-KISTER), em toda a faixa estudada.

CAPÍTULO II

CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA

II.1 - Introdução:

A determinação experimental do Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) de sistemas binários é feita normalmente através da medida de quatro variáveis: T (temperatura), P (pressão), x_1 (fração molar do componente mais volátil na fase líquida) e y_1 (fração molar do componente mais volátil na fase vapor). A literatura é rica em técnicas de medidas de ELV, descrevendo uma grande variedade de equipamentos. A obra de Hála et al.⁽²⁰⁾ é a referência básica na escolha do método apropriado para a determinação de dados P - T - x - y . Geralmente a medida rotineira dessas variáveis é realizada em equipamentos denominados ebulliômetros que operam ou a temperatura constante (dados isotérmicos) ou a pressão constante (dados isobáricos).

A Termodinâmica fornece relações exatas entre as variáveis P , T , x e y . Assim, testa-se a consistência termodinâmica destes dados, verificando se as medidas de laboratório satisfazem determinada relação escolhida.

Diversas maneiras de se proceder ao teste de consistência dos dados, individualmente ou em conjunto, são encontradas na literatura. Estes testes estão baseados nas relações de equilíbrio de igualdade de potenciais químicos e, conseqüentemente, de igualdade de fugacidades, que devem ser satisfeitas

juntamente com a equação de Gibbs-Duhem, aplicada a uma ou às duas fases em equilíbrio.

No caso do ELV de um sistema binário, as relações de equilíbrio que devem ser satisfeitas pelas quatro variáveis - P, T, x, y - são:

$$P^V = P^L \quad (II.1)$$

$$T^V = T^L \quad (II.2)$$

$$\mu_1^V = \mu_1^L \quad (\hat{f}_1^V = \hat{f}_1^L) \quad (II.3)$$

$$\mu_2^V = \mu_2^L \quad (\hat{f}_2^V = \hat{f}_2^L) \quad (II.4)$$

Além disso sabe-se que há uma relação entre os potenciais químicos dos componentes dada pela equação de Gibbs-Duhem aplicada a cada fase⁽⁴¹⁾:

$$- \underline{S}^V dT + \underline{V}^V dP - y_1 d\mu_1^V - y_2 d\mu_2^V = 0 \quad (II.5)$$

$$- \underline{S}^L dT + \underline{V}^L dP - x_1 d\mu_1^L - x_2 d\mu_2^L = 0 \quad (II.6)$$

Van Ness⁽⁶¹⁾ desenvolveu formas exatas da equação de Gibbs-Duhem tanto em termos de fugacidade quanto em termos de coeficientes de atividade. A forma das equações (II.5) e (II.6) que relaciona pressão, temperatura e fugacidades para qualquer fase em equilíbrio é:

$$\frac{\underline{V}}{RT} dP - \frac{\Delta H^*}{RT^2} dT - \sum_{i=1}^m x_i d \ln \hat{f}_i = 0 \quad (II.7)$$

onde x_i deve ser entendida como a fração molar do componente i ou na fase líquida ou na fase vapor, dependendo do caso. A ou-

tra forma da equação de Gibbs-Duhem, relacionando pressão, temperatura e coeficientes de atividade, para uma dada fase em equilíbrio, é dada por:

$$\frac{\Delta V}{RT} dP - \frac{\Delta H}{RT^2} dT - \sum_{i=1}^m x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (\text{II.8})$$

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

No caso particular de sistema binário, pode-se escrever, para a fase líquida:

$$\frac{\Delta V^L}{RT} dP - \frac{\Delta H^L}{RT^2} dT - x_1 d \ln \gamma_1 - x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (\text{II.9})$$

De acordo com a regra das fases de Gibbs, para sistemas binários não é possível fixar duas propriedades e permitir, ao mesmo tempo, a variação das outras duas pois só há dois graus de liberdade. Então, por conveniência, o levantamento experimental de um conjunto de dados P-T-x-y é realizado ou isotermicamente ou isobaricamente.

Assim, no caso isotérmico, a equação de Gibbs-Duhem (II.9) pode ser simplificada da forma:

$$\frac{\Delta V^L}{RT} dP - x_1 d \ln \gamma_1 - x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (\text{II.10})$$

e, no caso isobárico, reduz-se a:

$$\frac{\Delta H^L}{RT^2} dT + x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (\text{II.11})$$

Em geral, os volumes de mistura ΔV^L são muito pequenos e variam pouco com a pressão. Dessa forma, pode-se negligenciar o primeiro termo da equação (II.10), simplificando sobremaneira a expressão isotérmica da equação de Gibbs-Duhem. No caso isobárico, nem sempre é possível abandonar o termo da entalpia de mistura, ΔH^L , que, dependendo do sistema, tem magnitude apreciável e varia sensivelmente com a temperatura. Entretanto, é prática usual considerar-se $\Delta H^L = 0$, pela quase total inexistência de dados e/ou correlações de entalpia de mistura para os sistemas de interesse, em larga faixa de temperatura. Os efeitos dessa simplificação, quando possível, devem ser sempre verificados nos testes de consistência para evitar conclusões errôneas quanto à qualidade dos dados em análise.

Adotando-se as simplificações acima discutidas, obtêm-se a chamada forma isotérmica-isobárica da equação de Gibbs-Duhem, dada por:

$$\sum_{i=1}^m x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad [T, P] \quad (\text{II.12})$$

que, no caso binário é escrita como:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad [T, P] \quad (\text{II.13})$$

O teste de consistência termodinâmica usando a e

quação de Gibbs-Duhem consiste basicamente na verificação da equação (II.12) na sua forma diferencial ou integral. Os critérios de consistência na literatura mais recente são estabelecidos utilizando a comparação do valor calculado de uma das variáveis, geralmente y , com o valor dessa mesma variável obtido experimentalmente.

II.2 - Revisão Bibliográfica:

A primeira referência à necessidade de se testar a consistência termodinâmica de dados de ELV é encontrada no trabalho de Carlson e Colburn^(11), datado de 1942. Os autores sugerem que a análise de um conjunto de dados binários de ELV pode ser feita qualitativamente através da forma isotérmica-isobárica da equação de Gibbs-Duhem, equação II.13, sabendo-se que $dx_1 = -dx_2$:

$$x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} = x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_2} \quad [T, P] \quad (II.14)$$

Essa equação indica que um gráfico de $\ln \gamma_1$ e $\ln \gamma_2$ vs. x_1 deve apresentar inclinações de sinais opostos, a uma determinada composição. Os autores também apontam que uma forma integrada da equação de Gibbs-Duhem permite obter conclusões quantitativas sobre a qualidade dos dados de ELV.

Apoiado nessas considerações, Herington^(22), em 1947,

propôs o Teste Integral, baseado na forma isotérmica da equação de Gibbs-Duhem. Considerando $\Delta V = 0$, Herington apresenta a equação a ser satisfeita em termos de volatilidade relativa e pressões de vapor dos componentes puros:

$$\int_0^1 \left[\ln \alpha - \ln \left(\frac{p^{\text{sat}}_1}{p^{\text{sat}}_2} \right) \right] dx_1 = 0 \quad [T \cong \text{cte.}] \quad (\text{II.15})$$

onde a volatilidade relativa, α é dada por:

$$\alpha = \frac{y_1 x_2}{x_1 y_2} \quad (\text{II.16})$$

Uma maneira equivalente à de Herington de se testar dados isotérmicos de ELV em sistemas binários foi apresentada em 1948 por Redlich e Kister⁽⁴³⁾. O Teste da Área, como é conhecido, consiste em se verificar a relação:

$$\int_0^1 \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) dx_1 = 0 \quad [T \cong \text{cte.}] \quad (\text{II.17})$$

cuja dedução é feita a partir da equação de Gibbs-Duhem e se encontra na referência (43). Os valores de γ_1 podem ser calculados, por exemplo, através da equação (III.6b). O valor do módulo da integral é dado pela área sob a curva em um gráfico de $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ vs. x_1 . Um critério usual estabelece como consistente um conjunto de dados para o qual⁽⁴¹⁾:

$$0,02 > \left| \frac{\text{Área sobre o eixo } x_1 - \text{Área sob o eixo } x_1}{\text{Área sobre o eixo } x_1 + \text{Área sob o eixo } x_1} \right| = D \quad (\text{II.18})$$

O teste da Área pode ser estendido a sistemas multi-componentes conforme Prausnitz^(41), Mc Dermott e Ellis^(30) e, particularmente, a sistemas ternários como mostrado por Subbarao^(55).

Devido ao fato de ter sido desenvolvido para condições isotérmicas, o Teste da Área não pode ser aplicado para testar a consistência de dados isobáricos. Neste caso o valor de ΔH (variação de entalpia de mistura a T e P constantes) na equação (II.11) deve ser considerado e a simplificação da equação de Gibbs-Duhem não é possível na forma da equação (II.17). Ainda assim, Herington^(22), sob o mesmo enfoque da integral, estendeu o teste para verificar a consistência de dados isobáricos. O valor de D, definido pela expressão (II.18) é comparado com uma nova grandeza J, definida por:

$$J = 150 \frac{\tau}{T_{\text{mín}}} \quad (\text{II.19})$$

onde τ é definido como a diferença entre a maior e a menor temperatura de ebulição, dadas em Kelvin, observada na faixa de composição $x_1 = 0$ a $x_1 = 1$, ou seja:

$$\tau = | T_{\text{máx}} - T_{\text{mín}} | \quad (\text{II.20})$$

A constante 150 é empírica, baseada numa análise de dados de entalpia de mistura feita por Herington, que sugeriu o seguinte critério:

- se $(D - J) < 10$ - os dados podem ser consistentes;
- se $(D - J) > 10$ - provavelmente os dados são inconsistentes.

Essa constante empírica de Herington foi determinada a partir de misturas de líquidos orgânicos, a temperaturas próximas da ambiente. Obviamente, a misturas e a condições de temperatura muito diferentes das consideradas pelo autor, não se aplicaria o teste.

Costuma-se dizer que os testes de Redlich-Kister e de Herington são "testes globais", isto é, analisam um conjunto de dados cobrindo a faixa inteira de composição, de $x_1 = 0$ a $x_1 = 1$. Como é bem discutido por Bourne⁽⁹⁾, numa integração em toda a faixa de concentração, pode ocorrer compensação de erros ao longo do caminho. Bourne exemplifica com três situações o fato de o teste da área ser satisfeito e os dados experimentais não representarem verdadeiramente o estado de equilíbrio líquido-vapor.

Van Ness⁽⁶¹⁾, em 1959, quando publicou as formas exatas e sem restrições 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", lançando, assim, as bases dos chamados "testes locais de área". A partir de então, diversos autores como Tao⁽⁵⁶⁾, Stevenson e Sater⁽⁵³⁾, Ulrichson e Stevenson⁽⁶⁰⁾, Samuels et al⁽⁴⁶⁾ apresentam maneiras de se integrar a equação de Gibbs-Duhem em faixas restritas de concentração, permitindo detetar inconsistências locais nos dados de ELV. Diferentemente de trabalhos anteriores, a preci-

são experimental de cada propriedade determinada é considerada na análise dos dados.

Tanto os testes globais como os testes locais de área não caracterizam suficientemente a consistência dos dados de ELV. Na verdade, o que se analisa é a consistência de uma propriedade não diretamente medida: y_1 . Van Ness⁽⁶²⁾, muito propriamente, observa também que nem todos os dados medidos são utilizados no teste, como é o caso da pressão total. Além disso, as pressões de vapor dos componentes puros, na maioria das vezes não obtidas juntamente com os dados de mistura, exercem um forte efeito nos resultados do teste. Realmente, o que se testa, como ressalta Van Ness⁽⁶⁴⁾, é se a razão das pressões de vapor p_1^{sat}/p_2^{sat} é compatível com o conjunto de dados $x_1 - y_1$.

É desejável que a consistência interna dos dados de ELV de misturas binárias seja verificada em termos das variáveis efetivamente medidas, ou seja, P , T , x_1 e y_1 . Desde que a Termodinâmica fornece relações exatas entre essas quatro variáveis como, por exemplo, através da equação de Gibbs-Duhem, é possível, uma vez fixados os valores de três delas, calcular o valor da quarta variável e compará-lo com o dado experimental.

Levando isto em conta, Van Ness et al.⁽⁶⁴⁾, elegante_{mente}, em 1973, apresentam seis maneiras diferentes de se testar a consistência termodinâmica de dados isotérmicos de ELV, para misturas binárias, usando somente dados isotérmicos $P - x_1$, $P - y_1$ ou $x_1 - y_1$. São calculados valores de y_1 , x_1 ou P , as diferenças entre valores calculados e experimentais (x_1 , y_1 ou P) são graficadas contra x_1 e o espalhamento em torno de zero

é usado para o julgamento quanto à consistência: se o espalhamento for aleatório os dados podem ser consistentes, mas se houver uma tendência marcada há indicação de inconsistência. Este critério é meramente qualitativo e, analisando diversos aspectos, os autores recomendam prudentemente que se realize o teste de consistência baseado no cálculo de y_1 devido ser maior a sua incerteza experimental. Para o cálculo de y_1 , Van Ness et al. a apresentam dois métodos distintos, com resultados equivalentes, que supõem fase vapor ideal e propriedades do líquido independentes da pressão. O primeiro método consiste em se integrar diretamente a forma simplificada da equação da coexistência, dada por:

$$\frac{dy_1}{dP} = \frac{y_1 y_2}{P(y_1 - x_1)} \quad (\text{II.21})$$

Os y_1 's calculados por este método, em conjunção com os dados P-T- x_1 , devem ser usados, preferencialmente aos y_1 's experimentais, na obtenção dos parâmetros de modelos de coeficientes de atividade (γ_1) ou excesso da energia livre de Gibbs molar (\underline{G}^E). O outro método está baseado na integração da equação de Gibbs-Duhem na forma:

$$P = x_1 p_1^{\text{sat}} \exp \left(g + x_2 \frac{dg}{dx_1} \right) + x_2 p_2^{\text{sat}} \exp \left(g - x_1 \frac{dg}{dx_1} \right) \quad (\text{II.22})$$

onde $g \equiv \underline{G}^E/RT$. A relação entre g e x_1 é estabelecida numericamente pelo procedimento proposto por Mixon et al. (31). O método requer um ajuste dos dados P vs. x_1 que é efetivado usando a

técnica "spline"-extendida de Klaus e Van Ness^(27). Detalhes de todos os procedimentos podem ser encontrados na referência original^(64).

Uma extensão deste último método, aqui chamada "Teste de Van Ness-Fredenslund", é proposta por Christiansen e Fredenslund^(13), visando viabilizar a aplicação a sistemas isotérmicos ou isobáricos, sob alta pressão, com componentes condensáveis ou não-condensáveis, incluindo desvios da idealidade da fase vapor. A equação diferencial envolvida no método é essencialmente a mesma de Van Ness^(64) e pode ser resolvida numericamente usando a técnica de colocação ortogonal. Outro procedimento, adotado por Fredenslund^(17), baseia-se em substituir na equação diferencial a representação de $g(x_1)$ por polinômios de Legendre até 6ª ordem, cujos coeficientes são encontrados por uma regressão de mínimos quadrados, onde a soma das diferenças ao quadrado entre P_{exp} e P_{calc} é minimizada. Isto é equivalente ao método de Barker^(5). Os autores adotam um critério quantitativo para julgar a consistência dos dados, baseado na diferença entre y_{exp} e y_{calc} . Se o seguinte critério empírico é verificado:

$$|y_i(calc) - y_i(exp)| \leq \delta x_i + \delta y_i \quad (II.23a)$$

onde δx_i e δy_i são as incertezas experimentais nas frações molares do líquido e do vapor, o ponto experimental é dito termodinamicamente consistente. Por outro lado, se:

$$|y_i(\text{calc}) - y_i(\text{exp})| > \delta x_i + \delta y_i \quad (\text{II.23b})$$

duas possibilidades existem: (1) os dados são inconsistentes, ou (2) os métodos de calcular fugacidades, volumes molares ou entalpias são errôneos⁽¹³⁾. Tanto Fredenslund et al.⁽¹⁷⁾ como Gmehling e Onken⁽¹⁹⁾, estes em sua vasta e conhecida coletânea de dados de ELV, adotam o valor de 0,01 para $\delta x_i + \delta y_i$. No ítem (II.5) é apresentada uma comparação entre o "Teste de Van Ness-Fredenslund" e o Método da Equação da Coexistência, focalizada neste trabalho, para alguns sistemas da literatura.

Em 1986 Kollár-Hunek e um grupo de pesquisadores húngaros⁽²⁸⁾ publicaram uma generalização do teste de Van Ness - Fredenslund para dados binários de ELV isotérmicos ou isobáricos. A equação resolvida durante o procedimento é:

$$P = x_1 P_1^{\text{sat}} \exp \left[g + x_2 \left(\frac{dg}{dx_1} - \frac{\underline{V}^E}{RT} \frac{dP}{dx_1} + \frac{\underline{H}^E}{RT^2} \frac{dT}{dx_1} \right) \right] +$$

$$+ x_2 P_2^{\text{sat}} \exp \left[g - x_1 \left(\frac{dg}{dx_1} - \frac{\underline{V}^E}{RT} \frac{dP}{dx_1} + \frac{\underline{H}^E}{RT} \frac{dT}{dx_1} \right) \right] \quad (\text{II.24})$$

No caso isotérmico, $dT = 0$ e, a pressões moderadas é razoável considerar-se:

$$\frac{\underline{V}^E}{RT} \frac{dP}{dx} \cong 0$$

resultando na expressão (II.22), dada por Van Ness et al.⁽⁶⁴⁾. Já no caso isobárico, $dP = 0$ mas o termo de \underline{H}^E não pode ser

desprezado embora a literatura raramente reporte tais valores. Os autores propõem que se adote a equação de Wilson, usando parâmetros de interação binária independentes da temperatura, para se obter uma aproximação da função $\underline{H}^B(x_1)$ nestes casos. A equação diferencial (II.24) é resolvida pelo método de Mixon et al.⁽³¹⁾ e, para tal, polinômios-"spline" são ajustados para descrever de forma bastante precisa os dados medidos $T(x_1)$ ou $P(x_1)$. Os autores aplicam o procedimento proposto não somente a sistemas totalmente miscíveis como também a sistemas que apresentam miscibilidade parcial. Diversos estudos no sentido de se verificar a influência de considerações tais como não-idealidade da fase vapor, número de pontos experimentais dentro de um intervalo "spline", calor excesso de mistura, são apresentados por Kollár-Hunek et al., enriquecendo, assim, seu trabalho. Como critério para o julgamento dos dados, em vez da investigação visual do espalhamento dos resíduos, Kollár-Hunek et al. tentam algoritmizar o teste de consistência propondo um teste estatístico, que não é suficientemente esclarecido no artigo. A referência do teste (LINNIK, Yu V., "Method Naimenshich Kvadratov i Osnovy Matematikostatisticheskoy Teoriy Obrabotky Nabludieniy", Moskow, USSR, 1962) é em língua russa, inacessível a estudo. No entanto, os autores, ao apresentarem suas discussões utilizam-se da tradicional visualização dos resíduos, levando a crer que seu teste estatístico deixa a desejar em termos de praticidade.

Um outro tipo de enfoque para o teste de consistência, que não utiliza diretamente a equação de Gibbs-Duhem, recebeu nos últimos anos a atenção de vários pesquisadores como Fa-

bries e Rênon⁽¹⁶⁾, Pêneloux et al.^(34,37,38,39,45) Anderson⁽³⁾, Patino-Leal e Reilly⁽³⁶⁾, Dohnal e Fenclová^(14,15). O novo procedimento baseia-se na solução simultânea das equações de igualdade de fugacidade, propondo vários modelos com parâmetros ajustáveis para representar a não-idealidade da fase líquida, na forma de coeficientes de atividade. Usando os dados experimentais e os erros estimados para cada ponto, os parâmetros dos modelos são obtidos pelo Método da Máxima Verossimilhança, que minimiza a soma das diferenças ao quadrado entre propriedade medida e calculada. As diferenças entre os valores "verdadeiros" estimados das variáveis e seus valores experimentais, de acordo com os autores, poderia fornecer alguma informação sobre a consistência dos dados. Entretanto, como bem aponta Kemény et al.⁽²⁶⁾, se o modelo usado não é completamente adequado, as conclusões relativas à consistência dos dados refletirão não somente os erros nas medidas experimentais, mas sobretudo as deficiências do modelo. Por esta razão, ultimamente, este enfoque para teste de consistência tem sido abandonado.

Numa tentativa de abranger a maior parte possível de procedimentos para se testar a consistência termodinâmica de dados de ELV, não poderia deixar de se mencionar o método proposto por Techo⁽⁵⁷⁾. A equação de Gibbs-Duhem é apresentada em termos das propriedades medidas experimentalmente, sob a forma:

$$\left[\frac{RT}{P} + (B_{11} - \frac{V}{-1})x_1 + (B_{22} - \frac{V}{-2})x_2 + \delta_{12}(y_2^2x_1 + y_1^2x_2) \right] \frac{dP}{dy_1} + \left[RT \left(\frac{x_1 - y_1}{y_1 y_2} \right) + 2\delta_{12} P (y_1 - x_1) \right] = 0 \quad (= \delta_i) \quad (II.25)$$

Os dados de pressão total e de composição da fase vapor são ajustados por polinômios ortogonais em função da composição da fase líquida, permitindo-se obter todos os termos dessa equação. Assim, um valor chamado δ_i é calculado e o autor limita em $200 (1 \text{ atm/mol})^2$ o valor máximo da soma dos quadrados de δ_i para considerar os dados consistentes. Os problemas deste procedimento, segundo o próprio autor são: alta sensibilidade a um "mau" ponto experimental e necessidade de grande número de pontos experimentais para ajustar os polinômios que são de ordem elevada.

Anteriormente à publicação dos resultados de Kollár-Hunek et al. (28), Giordano (18) desenvolveu um outro teste de consistência, baseado na integração da Equação da Coexistência, seguindo a sugestão de Van Ness et al. (64), quando aplicou uma forma simplificada desta equação para cálculo de concentração da fase vapor.

A Equação da Coexistência na sua forma mais geral, cujo detalhamento da dedução e integração é apresentado no item II.3 e Apêndice 1, relaciona diretamente, de forma termodinamicamente exata, pressão, temperatura e composições dos componentes nas fases de um sistema em equilíbrio. A diferença entre os y_i 's calculados e medidos pode indicar a consistência dos dados.

Ao contrário dos outros métodos, o teste da equação da coexistência dispensa a admissão "a priori" de uma expressão para representar os desvios da idealidade da fase líquida e tampouco necessita dos valores de pressão de saturação dos componentes puros (p_i^{sat}) para o cálculo de y_i . Este último aspecto é

de fundamental importância, uma vez que os dados de pressão de saturação influenciam sensivelmente os cálculos de equilíbrio, especialmente os valores de γ_i e de G^E , podendo-se chegar a conclusões falsas relativas à consistência se os dados de p_i^{sat} não forem coerentes com os dados de equilíbrio, como exigem os métodos anteriormente discutidos.

Diversos autores como Carioca e d'Ávila⁽¹⁰⁾, Hála et al.⁽²⁰⁾, Ljunglin e Van Ness⁽²⁹⁾, Modell e Reid⁽³²⁾, Amarante⁽²⁾, White e Lawson⁽⁶⁵⁾, Nagata e Ohta⁽³³⁾, Sayegh e Vera⁽⁴⁷⁾, têm usado a Equação da Coexistência para cálculo de composições da fase vapor a partir de dados isotérmicos $P-x_1$, e mais raramente, para dados isobáricos $T-x_1$ ^(20,29). Entretanto a primeira vez que a Equação da Coexistência é integrada com o enfoque de teste de consistência, seja em condições isotérmicas, seja em condições isobáricas é a tese de Giordano⁽¹⁸⁾.

Giordano⁽¹⁸⁾ resolve a Equação da Coexistência para dados de ELV de diversos sistemas contendo componentes polares e/ou apolares encontrados na literatura, especialmente para o sistema etanol-água. O critério proposto para considerar "de boa qualidade" um conjunto de dados consiste em verificar se o espalhamento das diferenças entre y_1 calculado e y_1 experimental contra x_1 em torno de zero é aleatório e se o desvio médio relativo é menor ou igual a 2%.

A verificação do espalhamento das diferenças entre y_{1calc} e y_{1exp} em torno de zero, conforme já proposto por Van Ness et al.⁽⁶⁴⁾, é interessante para possibilitar a detecção de

possíveis erros sistemáticos no conjunto de dados, nos casos em que não há aleatoriedade de distribuição. Já o critério quantitativo adotado por Giordano mostra-se inconveniente pois na região diluída os desvios relativos são bastante elevados. Por exemplo, uma diferença absoluta de 0,005 entre y 's medidos e calculados na faixa de concentração $y_1 = 0,050$ se converte, em termos relativos, num desvio de 10%, cinco vezes maior que o valor adotado por Giordano. Assim, é desejável que o critério quantitativo seja considerado em valor absoluto e não relativo. Giordano também não verificou com mais detalhe o problema do "ponto inicial" para a "partida da integração". Devido a problemas de instabilidade na integração da equação, discutidos em detalhe por Amarante^(2), White e Lawson^(65) e Van Ness^(62), geralmente a integração tem início ou em $x_1 = 0$ ou $x_1 = 1$, ou ainda em $x_1 = y_1$ (azeótropo), pontos mais suscetíveis a erros na determinação experimental. Dessa forma um "mau" ponto inicial de integração pode influenciar o resultado quanto à consistência do conjunto inteiro. Giordano aplicou o teste da Equação da Coexistência a um grande número de sistemas contendo componentes polares, não considerando, porém, aqueles contendo ácidos carboxílicos. Os resultados do teste de Giordano são mais estritos do que os obtidos por Fredenslund et al.^(17); ou seja, vários sistemas aprovados por Fredenslund não passaram no teste da Equação da Coexistência, seguindo os critérios propostos pelos autores.

O teste da Equação da Coexistência mostra-se, pois, bastante promissor, apesar dos problemas mencionados, merecendo

a continuidade da exploração de seu potencial no presente trabalho.

II.3 - Equação da Coexistência:

A Equação Geral da Coexistência é uma forma particular da equação de Gibbs-Duhem aplicada às fases em equilíbrio, onde pressão, temperatura e composição dos componentes são relacionados diretamente. Em sua forma mais genérica, essa equação diferencial se aplica a sistemas multifásicos, multicomponentes e para resolvê-la é necessário integrar um conjunto de equações diferenciais parciais. A dedução da Equação Geral da Coexistência, de acordo com Giordano⁽¹⁸⁾, é descrita no Apêndice 1.

No caso de uma mistura binária em equilíbrio líquido-vapor, esta equação é diferencial não-linear e tem a seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 & - \left[\frac{x_1 (\bar{H}_1^L - \bar{H}_1^V) + x_2 (\bar{H}_2^L - \bar{H}_2^V)}{RT^2} \right] dT + \left[\frac{x_1 (\bar{V}_1^L - \bar{V}_1^V) + x_2 (\bar{V}_2^L - \bar{V}_2^V)}{RT} \right] dP - \\
 & - \left[x_1 - \left(\frac{y_1 x_2}{y_2} \right) \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^V}{\partial y_1} \right)_{T,P} \right] dy_1 = 0 \quad \text{(II.25)}
 \end{aligned}$$

Para as condições isotérmica e isobárica, em que normalmente se obtêm os dados de ELV, as expressões que decorrem imediatamente de (II.25) conforme mostra o Apêndice 1 são:

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial P}\right)_T = \frac{y_1(1-y_1) \left[\underline{z}^V - \underline{z}^L + (x_1 - y_1) \left(\frac{\partial \underline{z}^V}{\partial y_1}\right)_{T,P} \right]}{(y_1 - x_1) P \left[1 + y_1 \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial y_1}\right)_{T,P} \right]} \quad (\text{II.26})$$

e

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial T}\right)_P = \frac{y_1(y_1 - 1) \left[x_1 \bar{H}_1^V + (1 - x_1) \bar{H}_2^V - \bar{H}^L \right]}{(y_1 - x_1) RT^2 \left[1 + y_1 \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial y_1}\right)_{T,P} \right]} \quad (\text{II.27})$$

A relação (II.26) é denominada Equação Isotérmica da Coexistência pois faz uso de dados obtidos a T constante e a relação (II.27) é chamada de Equação Isobárica da Coexistência uma vez que os dados são obtidos a P constante. Da integração de qualquer uma das equações, obtém-se um conjunto de valores de y_1 consistente com os dados experimentais, ou de P- x_1 a T constante, ou de T- x_1 a P constante. A comparação destes valores de y_1 com os y_1 's medidos serve como indicativo da consistência interna dos dados⁽¹⁸⁾.

Diversos autores não consideram o desvio da idealidade da fase vapor e/ou o volume molar da fase líquida na integração da Equação da Coexistência^(29,64,65). Com essas hipóteses as equações (II.26) e (II.27) são simplificadas consideravelmente e se tornam, respectivamente:

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial P}\right)_T = \frac{y_1 y_2}{P(y_1 - x_1)} \quad (\text{II.21})$$

e

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial T} \right)_P = \frac{y_1(y_1 - 1) [x_1 \bar{H}_1^V + (1 - x_1) \bar{H}_2^V - \bar{H}^L]}{RT^2 (y_1 - x_1)} \quad (\text{II.28})$$

Uma outra simplificação que pode ser feita em (II.27) é com relação às seguintes observações referentes ao cálculo das entalpias \bar{H}_i^V e \bar{H}^L : a entalpia molar da fase líquida, \bar{H}^L , pode ser calculada a partir das entalpias molares dos componentes puros, \bar{H}_i^L , como:

$$\bar{H}^L = \sum_{i=1}^m x_i \bar{H}_i^L + \bar{H}^L \quad (\text{II.29})$$

As entalpias dos componentes puros na fase líquida são calculados por:

$$\bar{H}_i^L = \bar{H}_i^V - \bar{H}_i^{\text{vap}} \quad (\text{II.30})$$

que substituídos em (II.29), escrita para um sistema binário, resulta:

$$\bar{H}^L = x_1 \bar{H}_1^V + x_2 \bar{H}_2^V - x_1 \bar{H}_1^{\text{vap}} - x_2 \bar{H}_2^{\text{vap}} + \bar{H}^L \quad (\text{II.29a})$$

No cálculo das entalpias dos componentes na fase vapor, desprezando o efeito de mistura, pode-se considerar que:

$$\bar{H}_1^V = \bar{H}_1^V \quad \text{e} \quad \bar{H}_2^V = \bar{H}_2^V$$

Assim o termo que contém as entalpias no numerador da expressão (II.27) é simplificado a:

$$\begin{aligned} (x_1 \bar{H}_1^V + x_2 \bar{H}_2^V - \bar{H}^L) &= x_1 \bar{H}_1^V + x_1 \bar{H}_1^V - x_2 \bar{H}_2^V - x_2 \bar{H}_2^V + x_1 \bar{H}_1^{\text{vap}} + \\ &+ x_2 \bar{H}_2^{\text{vap}} - \bar{H}^L \\ &= x_1 \bar{H}_1^{\text{vap}} + x_2 \bar{H}_2^{\text{vap}} - \bar{H}^L \end{aligned}$$

A expressão (II.27) é, então, reescrita como:

$$\left(\frac{dy_1}{dT} \right)_P = \frac{y_1 (y_1 - 1) [x_1 \bar{H}_1^{\text{vap}} + x_2 \bar{H}_2^{\text{vap}} - \bar{H}^L]}{(y_1 - x_1) RT^2 \left[1 + y_1 \left(\frac{\partial \ln \phi_1^V}{\partial y_1} \right)_{T,P} \right]} \quad (\text{II.27a})$$

II.3.1 - Propriedades necessárias para a integração:

A integração de (II.26) e (II.27) necessita de uma série de propriedades termodinâmicas, a saber: fatores de compressibilidade e entalpias tanto da fase líquida como da fase vapor e coeficiente de fugacidade da fase vapor. Tais propriedades são calculadas a partir de relações PVT, dados de capacidade calorífica de gás ideal e entalpias de vaporização.

II.3.1.1 - Relações PVT:

A não idealidade da fase vapor a pressões moderadas geralmente é bem representada pela equação virial, série P, truncada no segundo termo⁽⁵¹⁾. Para substâncias que se associam muito fortemente, tais como ácidos carboxílicos, a aplicação da equação virial deve pressupor a presença dos complexos formados. Contudo, a chamada "Teoria Química" (Nothnagel et al.⁽³⁵⁾) pode fornecer boas previsões nestes casos desde que se disponha da constante de equilíbrio para a associação. Conforme Nothnagel et al.⁽³⁵⁾, as constantes de equilíbrio de formação dos complexos podem ser relacionadas aos segundos coeficientes viriais (B_{ij}) de uma forma simples. Hayden e O'Connell⁽²¹⁾ desenvolvem uma correlação para B_{ij} contendo separadamente as clássicas interações físicas moleculares (atração e repulsão) e as não-clássicas ou "químicas", tais como pontes de hidrogênio, de modo que o segundo coeficiente virial é dado por:

$$B_{ij}^{\text{total}} = B_{ij}^{\text{F}} + B_{ij}^{\text{D}} \quad (\text{II.31a})$$

onde

$$B_{ij}^{\text{F}} = B_{\text{apolar } ij}^{\text{F}} + B_{\text{polar } ij}^{\text{F}} \quad (\text{II.31b})$$

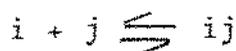
$$B_{ij}^{\text{D}} = B_{\text{metaestável } ij} + B_{\text{ligação } ij} + B_{\text{químico } ij} \quad (\text{II.31c})$$

Aqui o índice F vem do inglês "free" denotando molé-

culas livres (forças físicas fracas) e D denota moléculas dimerizadas ou ligadas (forças químicas). As correlações de Hayden e O'Connell para cada uma das contribuições encontram-se no Apêndice 2.

Mesmo a pressões muito baixas, para as quais se esperaria comportamento ideal, ocorrem grandes desvios da idealidade devido à formação de ligações por pontes de hidrogênio bastante estáveis entre os componentes da mistura contendo ácido. De acordo com Nothnagel et al.⁽³⁵⁾ para fluidos com fracas interações (i. é, componentes apolares ou levemente polares) há uma pequena diferença entre os resultados calculados pela teoria química e aqueles calculados através da equação virial. Em aplicações de engenharia, contudo, a teoria química supera a equação virial na descrição das imperfeições gasosas porque é aplicável tanto a fluidos fortemente polares e com pontes de hidrogênio como a fluidos apolares normais⁽³⁵⁾.

A Teoria Química estabelece que há um equilíbrio de dimerização do tipo:



onde i e j são duas moléculas de monômeros (que podem, ou não, ser quimicamente idênticas) que formam um dímero ij⁽⁴⁰⁾. Este equilíbrio químico é descrito quantitativamente pela constante de equilíbrio químico:

$$K_{ij} = \frac{\tilde{f}_{ij}}{\tilde{f}_i \tilde{f}_j} = \frac{z_{ij} \phi_{ij}^{\neq}}{z_i z_j \phi_i^{\neq} \phi_j^{\neq} P} \quad (\text{II.32})$$

onde \hat{f} é a fugacidade das espécies moleculares verdadeiras (monômero ou dímero); z é a fração molar verdadeira; ϕ^\neq é o coeficiente de fugacidade das espécies verdadeiras. A constante de e quilíbrio pode, ainda, ser correlacionada como:

$$K_{ij} = - \frac{B_{ij}^D (2 - \delta_{ij})}{RT} \quad (\text{II.33})$$

onde o delta de Kronecker: $\delta_{ij} = 0, i \neq j$ e $\delta_{ij} = 1, i=j$ e B_{ij}^D é a contribuição de dimerização para o segundo coeficiente virial.

De acordo com Nothnagel et al. (35), o coeficiente de fugacidade do componente i (monômero) é dado por:

$$\hat{\phi}_i^V = \frac{z_i \phi_i^\neq}{y_i} \quad (\text{II.34})$$

onde y_i é chamado fração molar aparente do componente i , significando que a dimerização foi desprezada, ou seja, o fluido contém somente moléculas do monômero i . Considerando que a mistura $i-j$ é ideal, a regra de fugacidade de Lewis se aplica e o valor de ϕ_i^\neq é calculado por:

$$\phi_i^\neq = \exp \left[\frac{B_i^F P}{RT} \right] \quad (\text{II.35})$$

sendo B_i^F a contribuição livre para o segundo coeficiente virial do componente i .

O cálculo das frações molares verdadeiras, z_i , que apresenta um pouco mais de dificuldade, é obtido pela resolução

simultânea do balanço material ($\sum_{i=1}^m z_i = 1$) e das equações de equilíbrio químico para todas as possíveis reações de dimerização (associação e solvatação). São desprezadas neste tratamento as reações de trimerização e quadrimerização que também podem ocorrer.

Pela Teoria Química, a relação \underline{PVT} que expressa os efeitos de associação do ácido carboxílico na fase vapor é:

$$\underline{Z}^V = \frac{PV}{RT} = n + \frac{n B_{\text{mis}}^F P}{RT} \quad (\text{II.36})$$

A expressão acima é usada para fornecer o valor de \underline{Z}^V que aparece na equação (II.26). Os segundos coeficientes viriais são obtidos somente pela contribuição livre total, B_{ij}^F , das espécies verdadeiras presentes. Assim, B_{mis}^F é calculado por:

$$B_{\text{mis}}^F = \sum_{i=1}^m z_i B_{ii}^F + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^i z_{ij} B_{ij}^F \quad (\text{II.37})$$

Os termos diferenciais que aparecem em (II.26) e em (II.27) encontram-se deduzidos no Apêndice 3 e são dados por:

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial y_1} \right)_{T,P} = \frac{1}{z_1} \left(\frac{\partial z_1}{\partial y_1} \right)_{T,P} - \frac{1}{y_1} \quad (\text{II.38})$$

$$\left(\frac{\partial z^V}{\partial y_1}\right)_{T,P} = \frac{P}{(1+z_{11} + z_{12} + z_{22}) RT} \left\{ [B_{11}^F (1+2C_{11} z_1) + B_{12}^F C_{12} z_2] \cdot \right.$$

$$\left. \left(\frac{\partial z_1}{\partial y_1}\right)_{T,P} + [B_{22}^F (1+2C_{22} z_2) + B_{12}^F C_{12} z_1] \left(\frac{\partial z_2}{\partial y_1}\right)_{T,P} \right\} +$$

$$+ \left(1 + \frac{B_{\text{mis}}^F P}{RT} \right) \left[\frac{(2C_{11} z_1 + C_{12} z_2) \left(\frac{\partial z_1}{\partial y_1}\right) + (2C_{22} z_2 + C_{12} z_1) \left(\frac{\partial z_2}{\partial y_1}\right)}{(1 + z_{11} + z_{12} + z_{22})^2} \right] \quad (\text{II.39})$$

com:

$$\left(\frac{\partial z_1}{\partial y_1}\right)_{T,P} = \frac{(1 + C_{11} z_1^2 + C_{22} z_2^2 + C_{12} z_1 z_2)}{\left[\frac{1+2C_{11} z_1 + C_{12} z_2}{1+2C_{22} z_2 + C_{12} z_1} \right] \left[2C_{22} z_2 y_1 + C_{12} z_1 (y_1 - 1) \right] - 2C_{11} z_1 (y_1 - 2) - C_{12} z_2 (y_1 - 1) + 1} \quad (\text{II.40})$$

e.

$$\left(\frac{\partial z_2}{\partial y_1}\right)_{T,P} = - \left(\frac{\partial z_1}{\partial y_1}\right) \left[\frac{1 + 2C_{11} z_1 + C_{12} z_2}{1 + 2C_{22} z_2 + C_{12} z_1} \right] \quad (\text{II.41})$$

onde

$$C_{ij} \equiv -(2 - \delta_{ij}) B_{ij}^D \left(\frac{P}{RT} \right) \exp \left\{ \frac{P}{RT} \left(B_{ii}^F + B_{jj}^F - B_{ij}^F \right) \right\} = \frac{z_{ij}}{z_i z_j} \quad (\text{II.42})$$

Fase Líquida:

O fator de compressibilidade da fase líquida definido por:

Data da Coleta: 10/10/07	
PATRIMÔNIO 9047	
MUNICAMP K8567	
NÚMERO DE CHAMADA BC:	
OUTROS	
FOTOCÓPIA	
CONSULTA LOCAL <input checked="" type="checkbox"/>	
COMUT	
BIBLIOTECA DIGITAL	
DISSERTAÇÕES e TESES:	
ATENDIMENTO AO PÚBLICO	
DIRETORIA DE DIFUSÃO DA INFORMAÇÃO	

$$\underline{z}^L = \frac{P \underline{V}^L}{RT}$$

(II.43)

necessita do valor \underline{V}^L que é dado por:

$$\underline{V}^L = \sum_{i=1}^m x_i \underline{V}_i^L + \Delta \underline{V}^L$$

(II.44)

onde $\Delta \underline{V}^L$ é o volume de mistura da fase líquida, com estado padrão tomado como componentes puros à mesma temperatura, pressão e estado de agregação do sistema. Isso implica, muitas vezes, na adoção de estados hipotéticos para pelo menos um dos componentes. Conforme Giordano⁽¹⁸⁾ o valor de $\Delta \underline{V}^L$ afeta somente a quarta casa do desvio médio relativo. Neste trabalho, admitindo-se valores hipotéticos, constantes para $\Delta \underline{V}^L$ de até $\pm 20\%$ da somatória dos volumes molares dos componentes puros multiplicados pelas respectivas concentrações encontrou-se o mesmo resultado. Assim, o valor de $\Delta \underline{V}^L$ é igualado a zero na integração da Equação Isotérmica da Coexistência.

ou

$$\tau_i = 1,60 + 6,93 \times 10^{-3} \left(\frac{T}{T_{C_i}} - 6,55 \times 10^{-4} \right) \text{ para } \frac{T}{T_{C_i}} \geq 0,75$$

É importante salientar que as relações PVT aqui utilizadas foram desenvolvidas para sistemas submetidos a baixas pressões. Portanto para testar sistemas contendo componentes supercríticos ou em faixas de pressões muito elevadas as correlações propostas não podem ser usadas. A Equação da Coexistência pode ser integrada nessas condições desde que se disponha de relações PVT que sejam válidas para altas pressões como, por exemplo, as relações de Amarante e d'Ávila⁽⁴⁾ ou Ravagnani-d'Ávila⁽⁴²⁾. Entretanto as correlações citadas contêm parâmetros de interação binária ajustados a partir de escassos dados de equilíbrio líquido-vapor para misturas específicas nessas condições. Portanto, em última análise, o que se estaria testando realmente ao aplicar a Equação da Coexistência, seria não só a consistência dos dados mas também a qualidade do ajuste da correlação PVT.

II.3.1.2 - Cálculo de Entalpias:

As entalpias de vaporização de cada componente ($\Delta H_{-i}^{\text{vap}}$) são tomadas à temperatura do sistema a partir de dados experimentais ou calculadas através de correlações como, por exemplo,

a de Watson⁽⁴⁴⁾:

$$\frac{\Delta H_i^{\text{vap}}}{(\Delta H_i^{\text{vap}})^0} = \left(\frac{1 - T/T_{c_i}}{1 - T^0/T_{c_i}} \right)^n \quad (\text{II.46})$$

os valores do expoente n são encontrados nas referências (44) e (50). Outra possibilidade é se recorrer a métodos de predição de $(\Delta H_i^{\text{vap}})$ conforme descrito por Tofik⁽⁵⁹⁾.

O efeito de ΔH^L nos y_1 's calculados através de (II.27a) foi verificado usando dados isotérmicos em função da concentração, experimentais e correlacionados, para diversas misturas. Os resultados obtidos são discutidos no item (II.4.3).

II.4 - Integração da Equação da Coexistência:

As Equações Isotérmica e Isobárica da Coexistência são não-lineares, de primeira ordem:

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial P} \right)_T = \frac{y_1(1-y_1)[z_1^V - z_1^L + (x_1 - y_1) \partial z_1^V / \partial y_1]_{T,P}}{(y_1 - x_1)P[1 + y_1 \partial \ln \hat{\phi}_1^V / \partial y_1]_{T,P}} \quad (\text{II.26})$$

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial T} \right)_P = \frac{y_1(y_1 - 1)[x_1 \frac{H_1^{\text{vap}}}{T} + (1 - x_1) \frac{H_2^{\text{vap}}}{T}]}{(y_1 - x_1)RT^2[1 + y_1 \partial \ln \hat{\phi}_1^V / \partial y_1]_{T,P}} \quad (\text{II.27b})$$

As soluções dessas equações em y_1 podem ser encontradas numericamente para várias pressões ou temperaturas através de métodos de integração passo a passo^(2,18,29,33,47,65) como, por exemplo, Runge-Kutta-Gill de 4ª ordem⁽¹⁸⁾ (RKG) ou, alternativamente, através de método de integração simultânea tal como o Método dos Elementos Finitos (MEF). O método passo a passo apresenta um algoritmo mais simples e o espaço de memória requerido é menor que o do método simultâneo. No entanto a integração passo a passo é extremamente influenciada pelo ponto inicial de partida da integração. No sentido de atenuar este efeito, que pode conduzir a conclusões falsas nos casos em que este ponto inicial apresente grandes erros experimentais, foi adotada a integração usando o MEF neste trabalho. No ítem II.3.2.1 este método é descrito sucintamente e maiores detalhes podem ser encontrados no livro de Segerlind⁽⁴⁹⁾. A dedução da matriz dos coeficientes da função e da matriz do coeficiente da variável y são apresentadas no Apêndice 4. A solução simultânea através do MEF deixa de apresentar problemas de ponto inicial para se tornar função das condições de contorno.

Quando o conjunto de dados contém os pontos $x_1=0, x_1=1$ e $x_1=y_1$, que representam descontinuidades em qualquer uma das formas da Equação da Coexistência, algumas considerações devem ser levadas em conta. Tais descontinuidades podem ser classificadas, matematicamente, em ponto singular estável ou ponto singular instável. White e Lawson⁽⁶⁵⁾, Amarante⁽²⁾ e Van Ness⁽⁶²⁾ analisam cada uma dessas singularidades em conjuntos de dados isotérmicos e Giordano⁽¹⁸⁾ apresenta a análise das sin

gularidades em conjuntos isobáricos. Todos os autores estabelecem que a integração passo a passo deve partir sempre de um ponto instável dirigindo-se para um ponto estável. Resumidamente, as conclusões dessas análises são as seguintes: a integração da Equação Isotérmica da Coexistência deve ser feita no sentido das pressões crescentes; a Equação Isobárica da Coexistência, por sua vez, deve ser sempre integrada no sentido das temperaturas decrescentes. No caso da integração simultânea pelos elementos finitos, tanto o vetor das composições da fase vapor como o vetor da função, ambos em cada ponto da malha, devem obedecer a essa orientação. As expressões das derivadas $(dy_1/dP)_T$ ou $(dy_1/dT)_P$ nos pontos singulares $x_1 = 0$ e $x_1 = 1$ são obtidas aplicando-se a Regra de L'Hôpital. As mesmas derivadas no ponto de azeotropia são obtidas sem maiores dificuldades. Giordano⁽¹⁸⁾ apresenta essas expressões para os casos isotérmico e isobárico que são transcritas abaixo:

Caso Isotérmico:

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial P}\right)_T^{x_1=0} = \frac{\underline{z}_2^V - \underline{z}_2^L}{P} + \left(\frac{\partial x_1}{\partial P}\right)_T^{x_1=0} \quad (\text{II.47})$$

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial P}\right)_T^{x_1=1} = \frac{\underline{z}_1^L - \underline{z}_1^V}{P \left[1 + \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial y_1}\right)_{T,P} \right]} + \left(\frac{\partial x_1}{\partial P}\right)_T^{x_1=1} \quad (\text{II.48})$$

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial P}\right)_T^{x_1=y_1} = \frac{1}{2} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{F_{az}}{D_{az}}} \right] \left(\frac{\partial x_1}{\partial P}\right)_T^{az} \quad (\text{II.49a})$$

onde:

$$F_{az} = 4y_1^{az} (1-y_1^{az}) (\underline{Z}^V - \underline{Z}^L) \left(\frac{\partial^2 \ln P}{\partial x_1^2} \right)_T^{az} \quad (\text{II.49b})$$

$$D_{az} = 1 + y_1^{az} \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial y_1} \right)_{P,T}^{az} \quad (\text{II.49c})$$

Caso Isobárico:

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial T} \right)_P^{x_1=0} = - \frac{\Delta \underline{H}_2^{\text{vap}}}{RT^2} + \left(\frac{\partial x_1}{\partial T} \right)_P^{x_1=0} \quad (\text{II.50})$$

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial T} \right)_P^{x_1=1} = \frac{\Delta \underline{H}_1^{\text{vap}}}{RT^2 \left[1 + \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial y_1} \right)_{T,P} \right]} + \left(\frac{\partial x_1}{\partial T} \right)_P^{x_1=1} \quad (\text{II.51})$$

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial T} \right)_P^{az} = \frac{1}{2} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{Q_{az}}{P_{az}}} \right] \left(\frac{\partial x_1}{\partial T} \right)_P^{az} \quad (\text{II.52a})$$

onde:

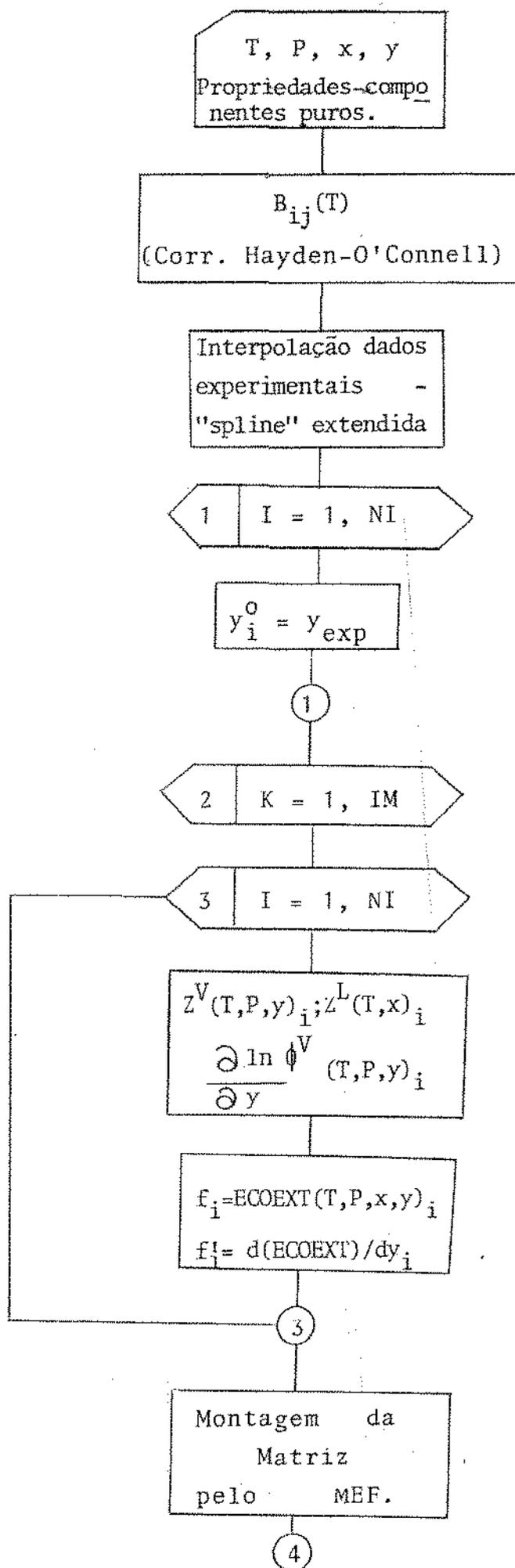
$$Q_{az} = 4y_1^{az} (1-y_1^{az}) (\underline{H}^V - \underline{H}^L)^{az} \left[\frac{\partial^2 (-1/T)}{\partial x_1^2} \right]_P^{az} \quad (\text{II.52b})$$

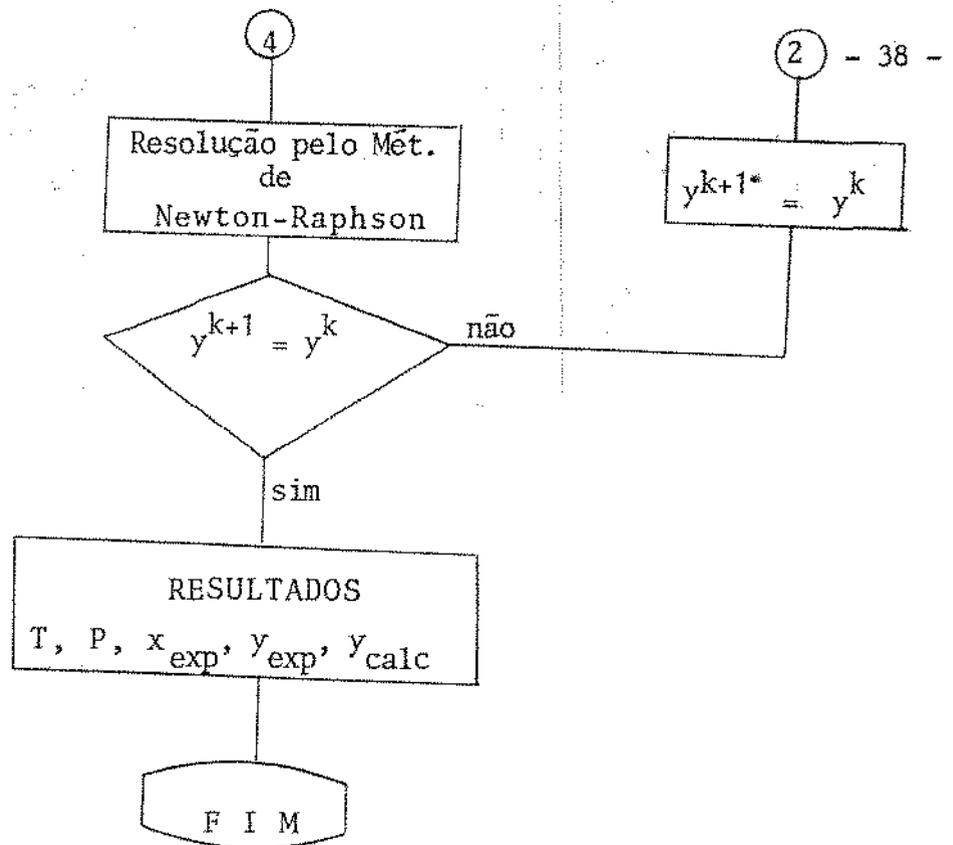
$$P_{az} = -R \left[1 + y_1^{az} \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial y_1} \right)_{P,T}^{az} \right] \quad (\text{II.52c})$$

As expressões do caso isobárico (II.50) a (II.52) foram deduzidas pela primeira vez por Giordano^(18).

É desejável que os valores de x_1 em função de P ou de T necessários para a integração numérica, bem como os valores das derivadas dx_1/dT e dx_1/dP nos pontos singulares, representem o mais rigorosamente possível as medidas experimentais. Eventuais inconsistências destas curvas e, conseqüentemente, em suas derivadas, refletir-se-ão no cálculo dos valores de composição da fase vapor. Por isso mesmo é que a técnica de interpolação nessas curvas deve ser muito bem escolhida. A técnica "spline" extendida de Klaus e Van Ness^(27) foi adotada para este fim. Essa técnica de interpolação e derivação consiste em se ajustar equações cúbicas a pontos experimentais previamente escolhidos que representam "limites de intervalo" enquanto que os demais pontos, contidos nos intervalos, são ajustados por mínimos quadrados. Dessa forma, além de um rigoroso ajuste das curvas $T-x_1$ ou $P-x_1$, obtêm-se um alisamento dos pontos que se encontram fora das mesmas. De qualquer maneira, a utilização dessa técnica deve ser feita com cautela para evitar o aparecimento de pontos de inflexão indesejáveis entre dois pontos sucessivos.

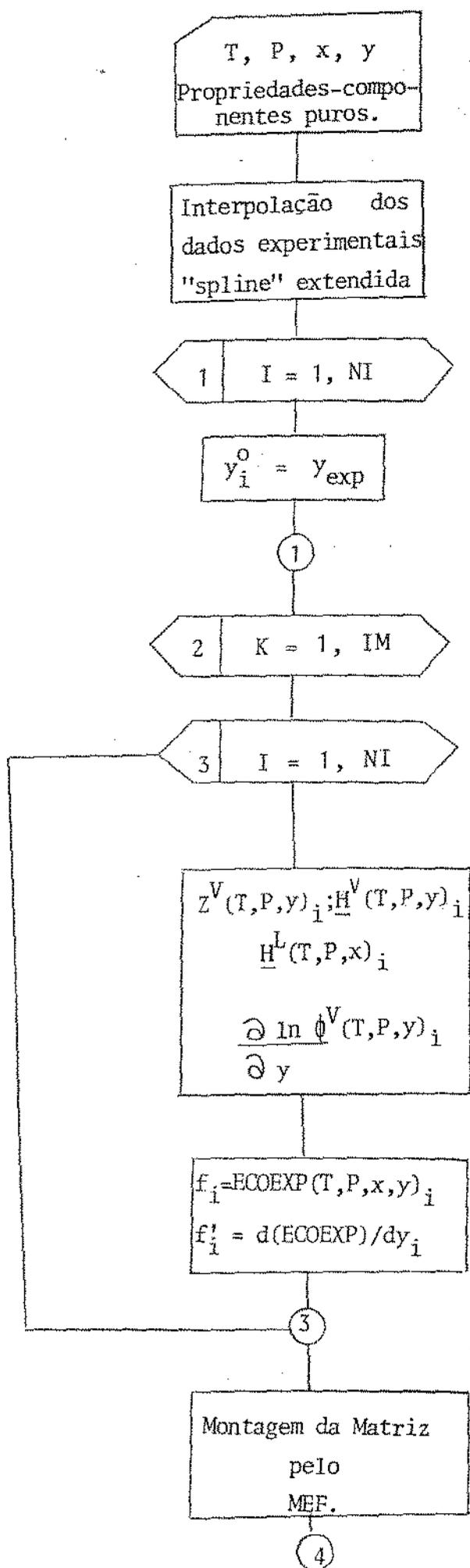
As Figuras (II.1) e (II.2) mostram os diagramas de blocos dos algoritmos de integração das Equações (II.26) e (II.27b).

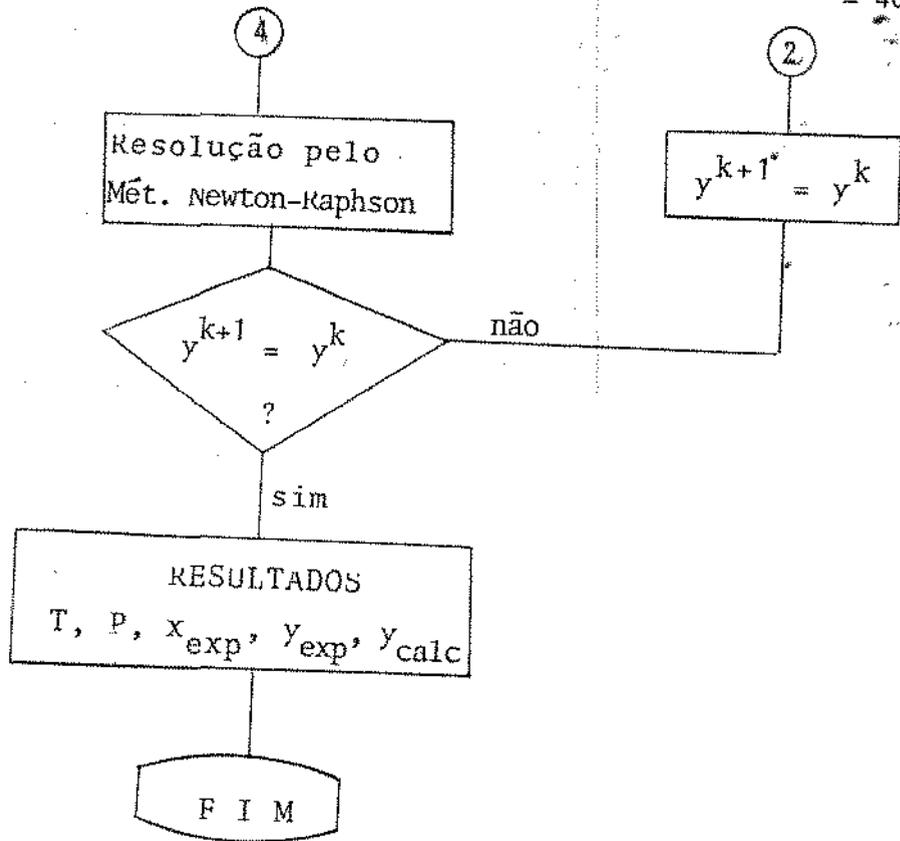




- Obs.:
- (1) - NI : número de intervalos do MEF
 - (2) - IM : número de iterações máxima
 - (3) - ECOEXT : Equação Isotérmica da Coexistência
 - (4) - MEF : Método dos Elementos Finitos

FIGURA II.1 - EQUAÇÃO ISOTÉRMICA DA COEXISTÊNCIA





- Obs.: (1) - NI : número de intervalos do MEF
(2) - IM : número de iterações máximo
(3) - ECOEXP : Equação Isobárica da Coexistência
(4) - MEF : Método dos Elementos Finitos

FIGURA II.2 - EQUAÇÃO ISOBÁRICA DA COEXISTÊNCIA

II.4.1.1 - Integração pelo Método dos Elementos Finitos (MEF):

As formas isotérmica e isobárica da Equação da Coexistência são equações diferenciais de 1ª ordem do tipo:

$$\frac{dy}{dI} - f(T, P, x_1, y_1) = 0 = L(y) \quad (\text{II.53})$$

onde $I=T$ ou $I=P$, que podem ser resolvidas pelo MEF⁽⁴⁹⁾.

O MEF consiste em subdividir o intervalo de pressão no caso isotérmico ou o intervalo de temperatura no caso isobárico, em subintervalos, ΔP ou ΔT , respectivamente. Cada ponto que separa tais subintervalos é denominado ponto nodal. Os y_1 's são calculados exatamente nestes pontos e comparados aos y_1 's experimentais interpolados através da técnica "spline" extendida⁽²⁷⁾ para o mesmo valor de P ou T .

Cada subintervalo é um elemento unidimensional que pode ser linear, quadrático ou cúbico, conforme ilustra a Figura (II.3).

Neste trabalho adotou-se o modelo linear de interpolação devido à sua simplicidade. Cálculos com o modelo quadrático, um pouco mais complexo, não apresentaram alterações nos resultados.

Para o modelo linear, a incógnita y_1 , de acordo com o método⁽⁴⁹⁾, pode ser escrita como:

$$y_1 = N_i y_i + N_j y_j \quad (\text{II.54})$$

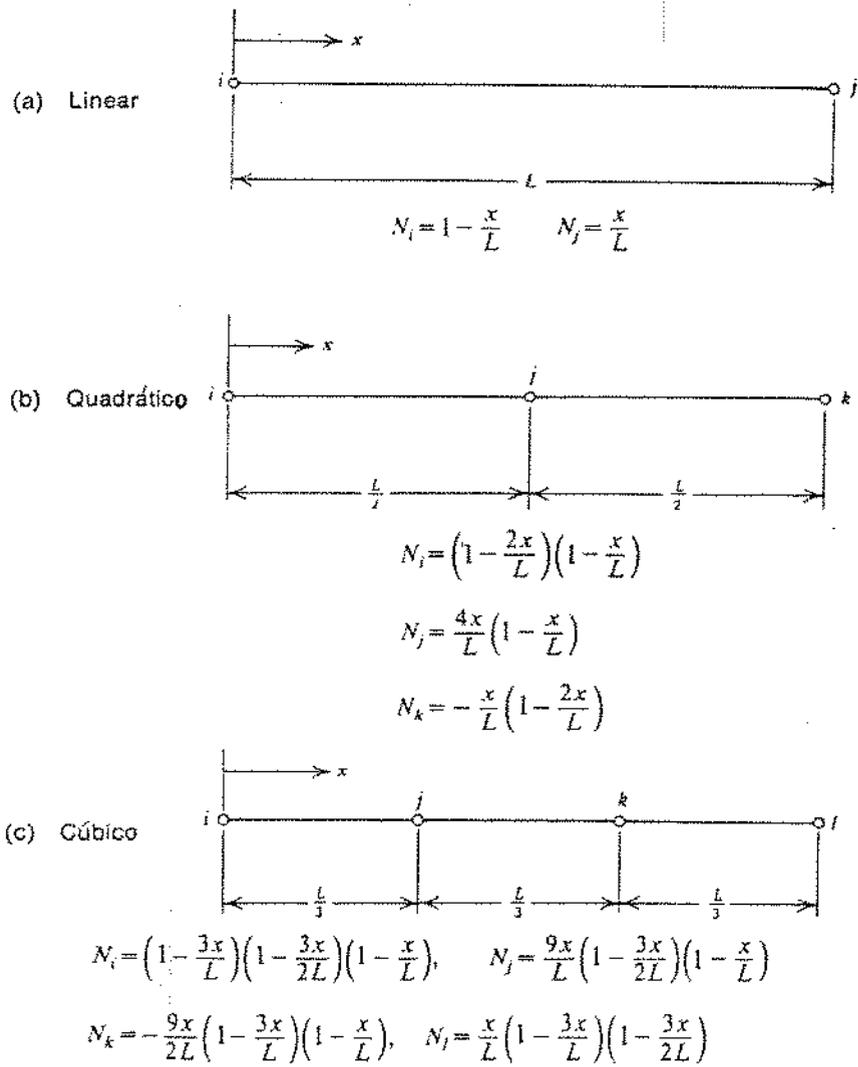


FIGURA II.3 - ELEMENTOS UNIDIMENSIONAIS

LINEAR, QUADRÁTICO E CÚBICO

onde i e j são usados para denotar os dois valores nodais separados por um intervalo de temperatura ou pressão, ΔI . O que se deseja é obter a integral:

$$\int_I^{N_\beta} L(y) dI = 0 \quad \beta = i, j \quad (II.55)$$

A substituição de (II.53) e (II.54) em (II.55) produz duas equações:

$$\int_0^{\Delta I} N_i \left\{ \frac{dy}{dI} - f \right\} dI = 0 \quad (II.56)$$

$$\int_0^{\Delta I} N_j \left\{ \frac{dy}{dI} - f \right\} dI = 0 \quad (II.57)$$

com

$$f = N_i f_i + N_j f_j \quad (II.58)$$

De acordo com o modelo linear de interpolação,

$$N_i = 1 - \frac{I}{\Delta I} \quad (II.59)$$

$$N_j = \frac{I}{\Delta I} \quad (II.60)$$

Substituindo (II.59) e (II.60) em (II.54) e derivando em relação à temperatura ou à pressão, obtêm-se:

$$y_i = \left(1 - \frac{I}{\Delta I} \right) y_i + \frac{I}{\Delta I} y_j \quad (\text{II.61})$$

$$\frac{dy}{dI} = - \frac{y_i}{\Delta I} + \frac{y_j}{\Delta I} \quad (\text{II.62})$$

Substituindo (II.62), (II.58), (II.59) e (II.60) em (II.56) e (II.57) e integrando em dI (i. é, P ou T), obtêm-se um sistema de equações não-lineares que é resolvido numericamente através do método de Newton-Raphson.

As matrizes resultantes que descrevem o sistema de equações encontram-se no Apêndice 4. Como as matrizes dos coeficientes de y_i e de f contém vários valores nulos, não se faz necessário o uso de pivotamento de equações lineares resultantes do método de Newton-Raphson. A resolução pode ser feita "linha por linha" quando se adota o modelo linear de interpolação.

II.5 - Sensibilidade do Teste da Equação da Coexistência:

Para identificar os fatores que podem afetar os resultados do teste de consistência proposto, verificou-se a influência: (1) das condições de contorno no MEF, (2) do intervalo de integração (ΔT ou ΔP), (3) da entalpia de mistura da fase líquida na forma isobárica da Equação da Coexistência, (4) do volume de mistura da fase líquida na forma isotérmica da Equação da Coexistência e, finalmente, (5) da não-idealidade da fase vapor.

Tais verificações foram desenvolvidas para vários sistemas, escolhidos visando melhor ilustrar cada um dos efeitos.

II.5.1 - Condições de Contorno no MEF:

Integrou-se a Equação da Coexistência para os dados a $P = 760\text{mmHg}$ dos sistemas água-ácido acético de Ito e Yoshida⁽²⁴⁾ e metanol-água de Dunlop^(12*) variando arbitrariamente o valor da temperatura de ebulição dos componentes puros de $\pm 0,2\text{ K}$ e $\pm 0,6\text{ K}$. Os valores das diferenças entre y_{exp} e y_{calc} (Δy) para cada ponto experimental estão ilustrados nas Figuras (II.4) (a, b, c, d, e) para o primeiro sistema e nas Figuras (II.5) (a, b, c, d) para o segundo sistema.

Nos casos do sistema água⁽¹⁾/ácido acético⁽²⁾, uma variação de até $0,6\text{ K}$, na temperatura de ebulição do ácido acético influencia os valores de y calculados até a concentração $x_1 = 0,1$. O mesmo se dá no intervalo $0,8 < x_1 < 1,0$. Assim, neste sistema é fraca a influência das condições de contorno nos valores de y calculados em toda a faixa de concentração. Pode-se, também atribuir a influência dessas variações em y calculado nas regiões diluídas, às distorções que as suposições impostas causam no ajuste "spline" das curvas T_x e T_y .

As observações anteriores não se repetem para o caso do metanol⁽¹⁾/água⁽²⁾. Uma alteração no ponto inicial propaga-se praticamente pela curva inteira dos y calculados. Dessa for-

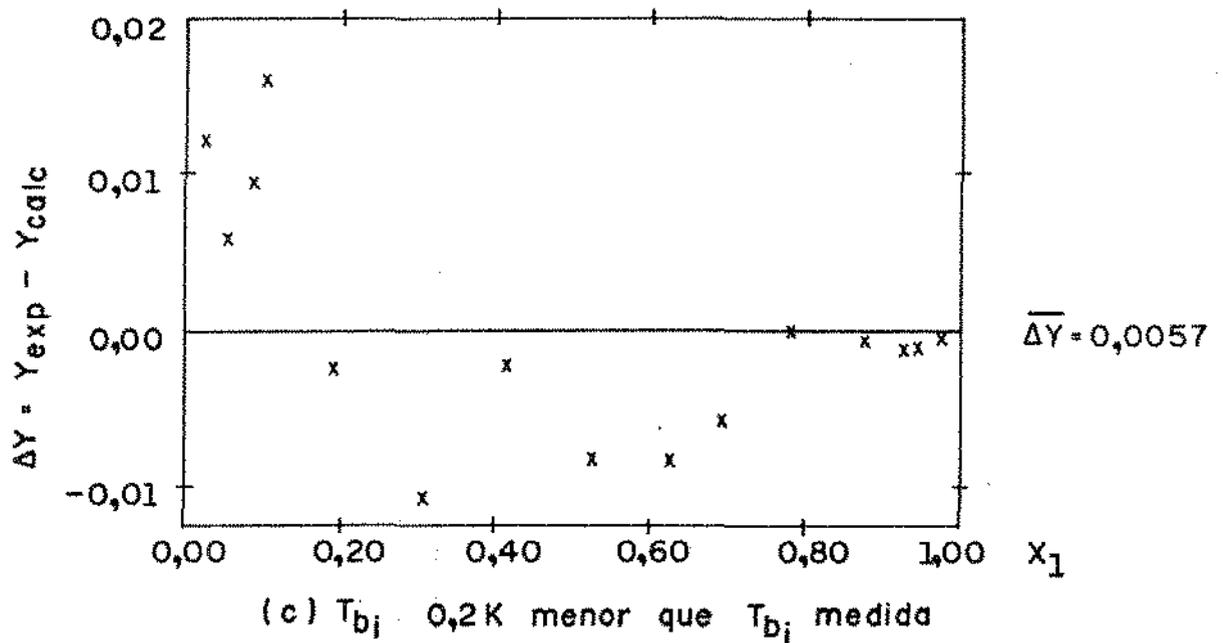
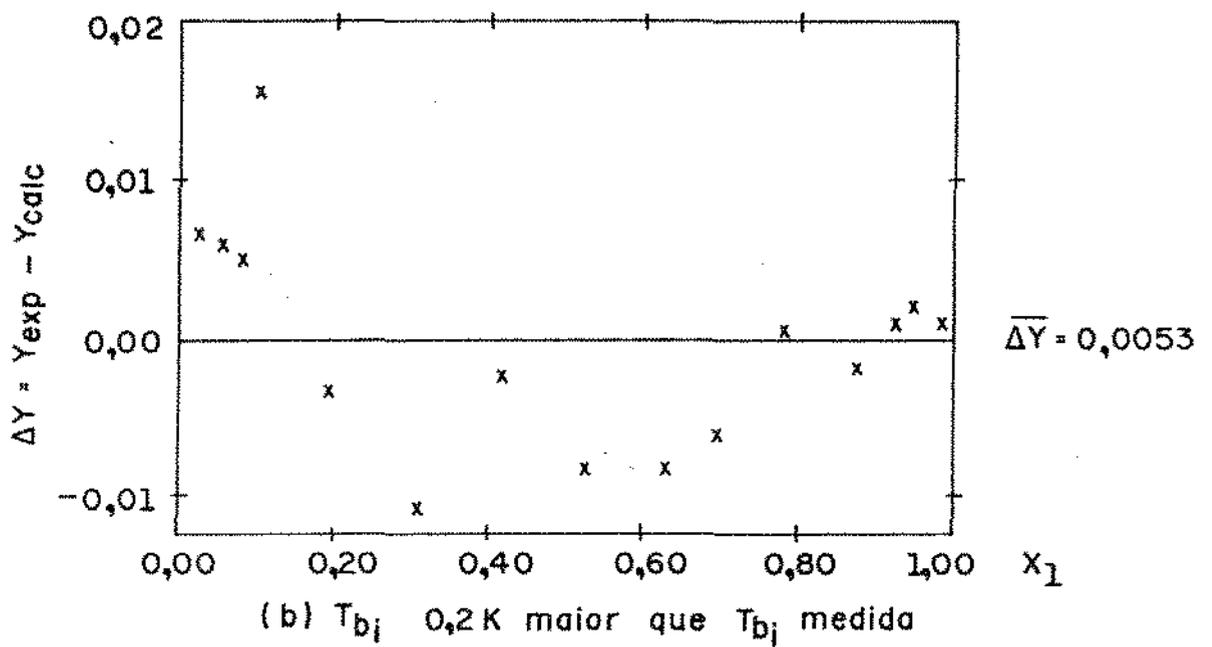
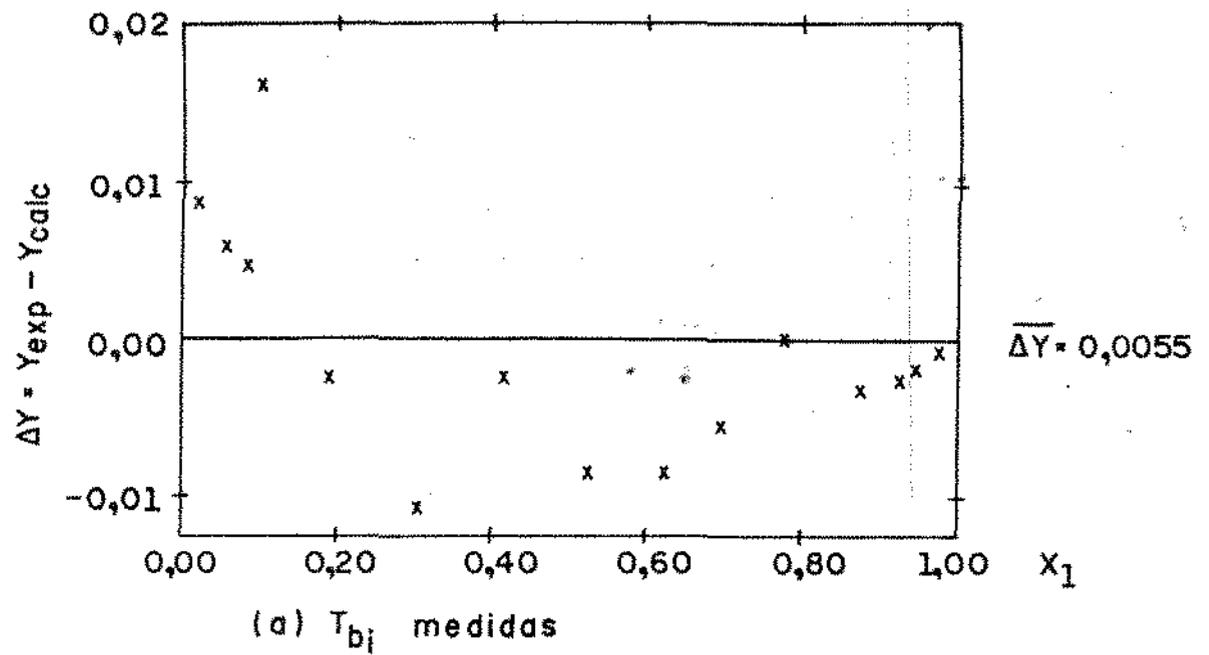
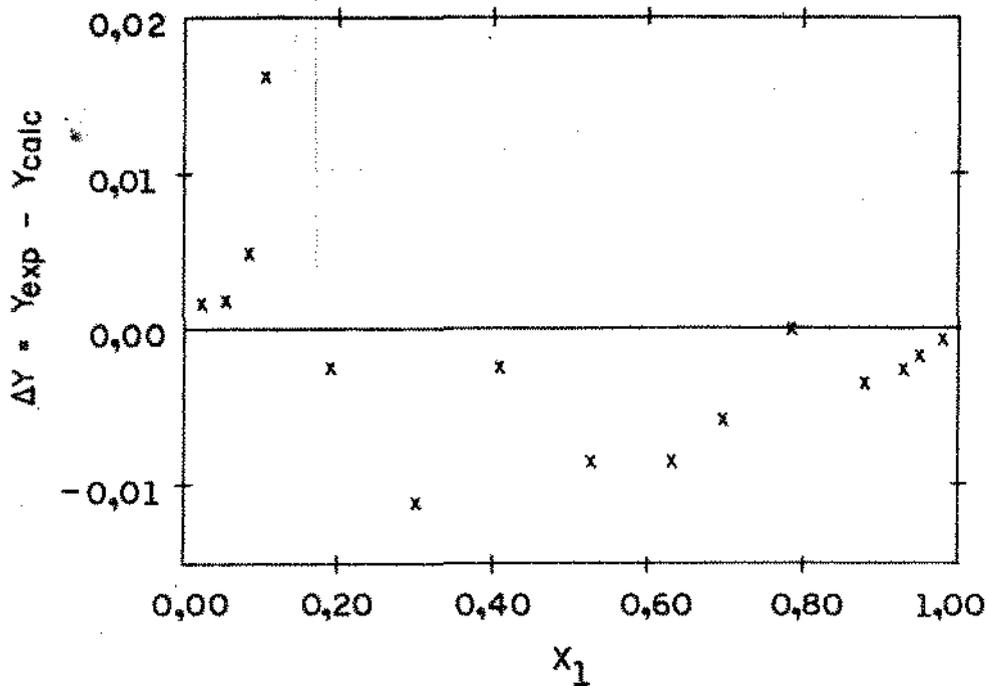
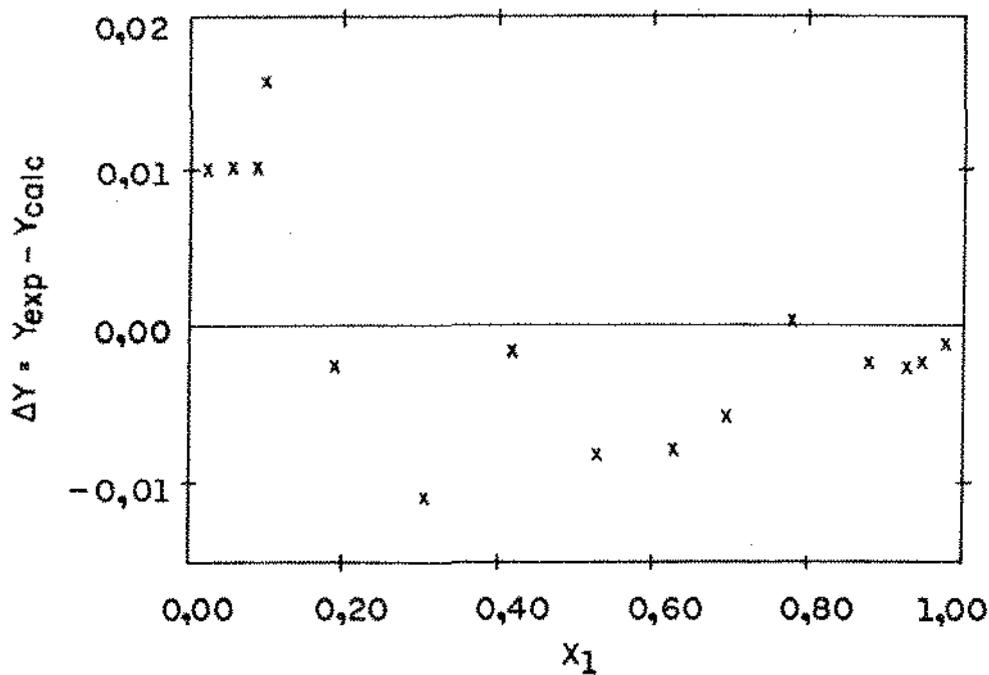


FIGURA II. 4 (a,b,c) - ΔY vs X_1
 SISTEMA: ÁGUA (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2)
 $P = 101,3$ kPa (24)



(d) T_{b2} 0,6 K maior que T_{b2} medida



(e) T_{b2} 0,6 K menor que T_{b2} medida

FIGURA II.4 (d,e) - ΔY vs X_1
SISTEMA : ÁGUA (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2)
P = 101,3 kPa (24)

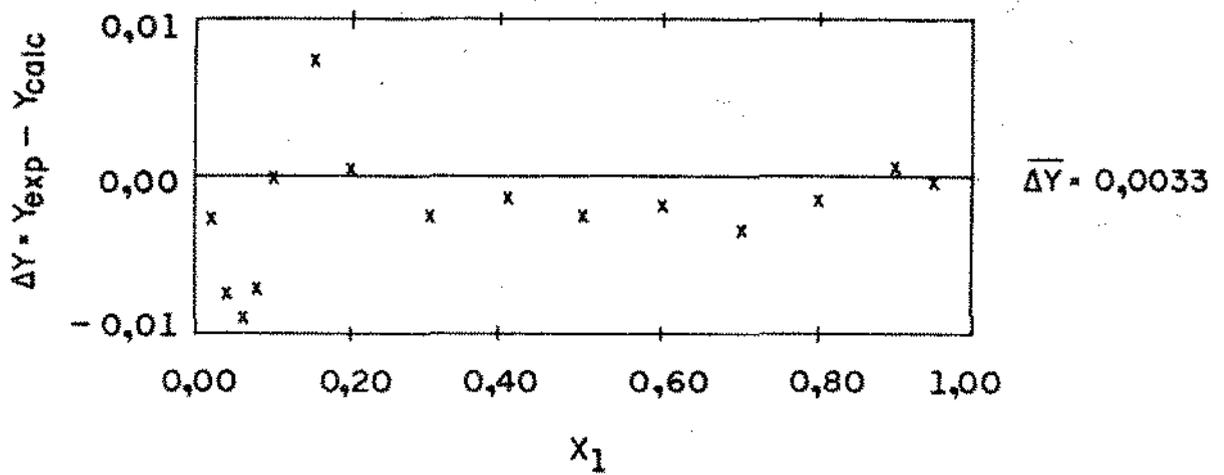
ma o MEF torna-se equivalente ao RKG-4ª ordem em termos de influência do ponto inicial. Tal fato é evidenciado confrontando-se as Figuras (II.5a) com (II.5c) e (II.5b) com (II.5d), obtidas, respectivamente, em cada método.

Evidentemente, qualquer que seja o método de integração adotado, é de fundamental importância que o ponto inicial seja de boa qualidade. Neste sentido, é desejável que seja um ponto de pressão de vapor ou temperatura de ebulição de componente puro, uma vez que os erros experimentais estão presentes apenas em duas variáveis (P e T). Quando a integração parte de um ponto diferente de $x_1 = 0$ ou $x_1 = 1$, geralmente o primeiro ponto é um dado a diluição infinita, que contém erro experimental com magnitude equivalente à da composição determinada.

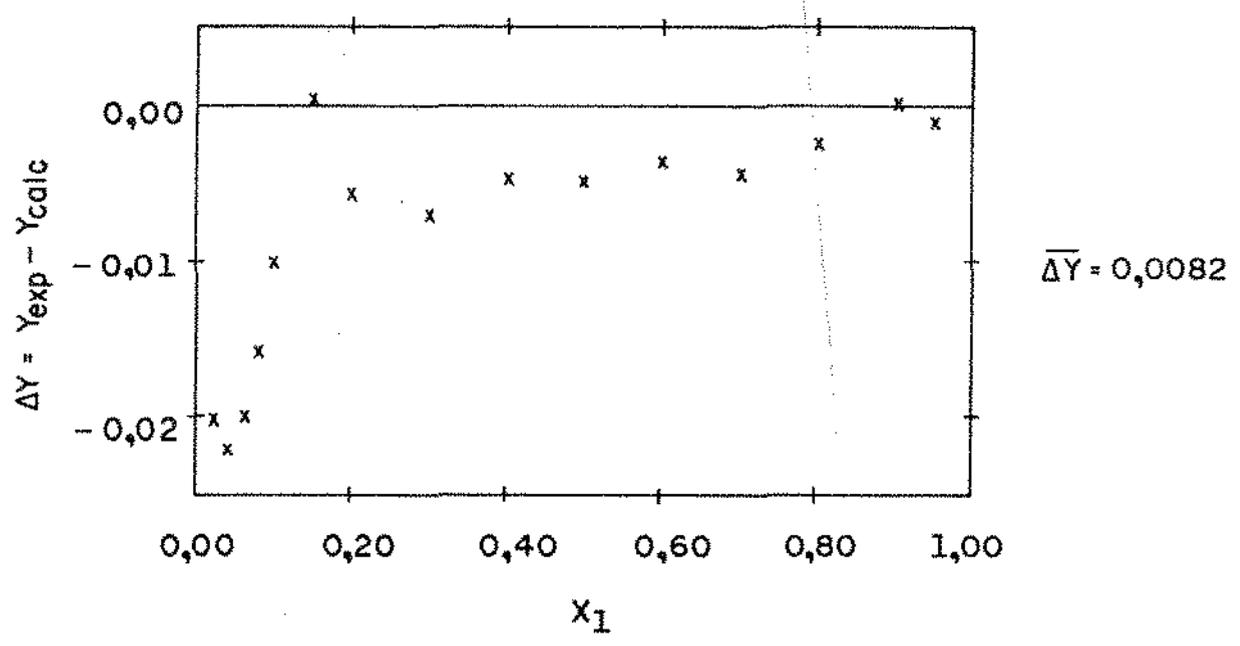
II.5.2 - Intervalo de Integração no M.E.F.:

O intervalo entre dois pontos nodais sucessivos foi variado de 0,025 K a 0,35 K para o caso isobárico e de 0,5 mmHg a 5 mmHg para o caso isotérmico.

Verificou-se nestes casos que o MEF é pouco sensível à dimensão do intervalo de integração adotado pois os valores de y calculados para os diferentes valores de T e P sofreram variação de, no máximo, 1×10^{-3} . Em termos do valor médio de Δy , a diferença máxima obtida foi de 1×10^{-3} para os intervalos maiores, em uma série de conjuntos testados. Pode-se consi-



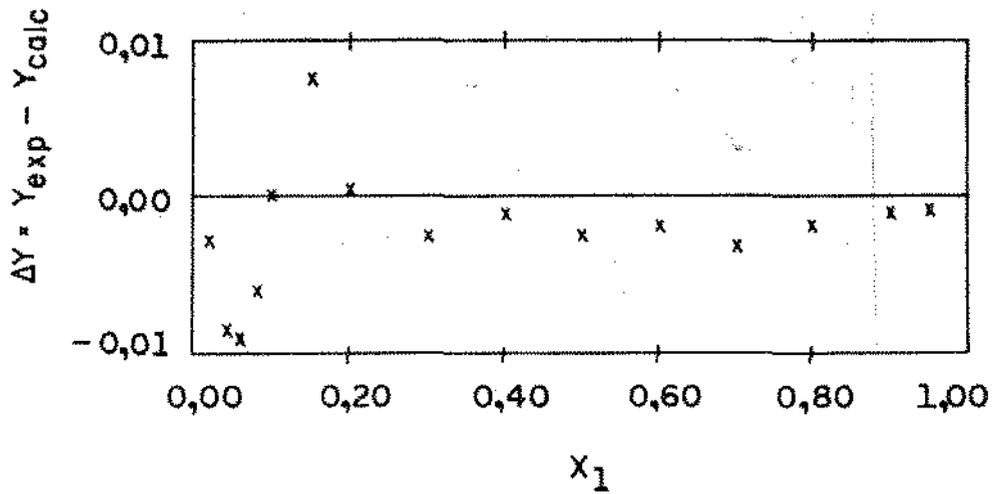
(a) T_{b_i} medidas



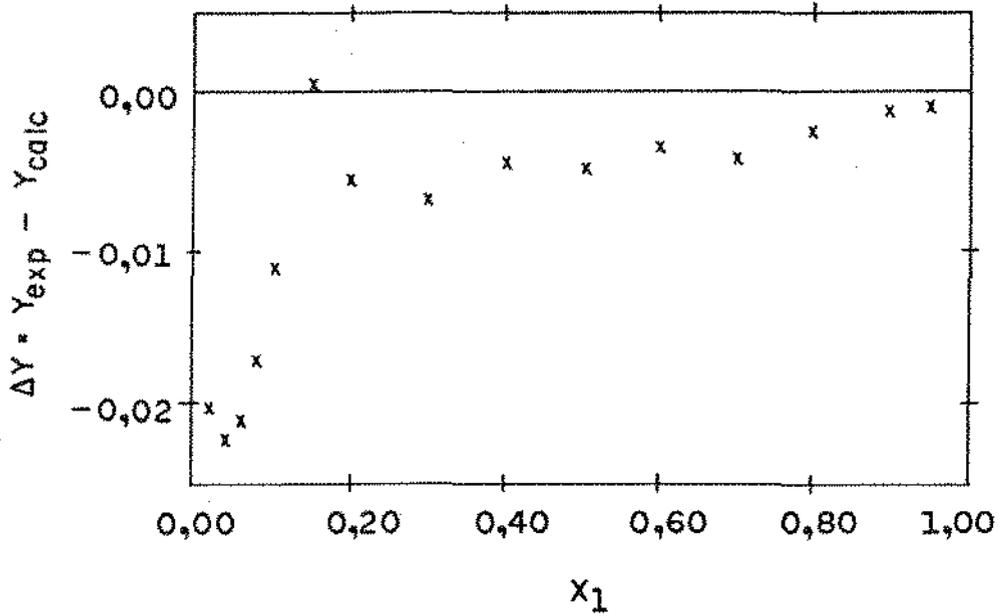
(b) T_{b_2} 0,6K maior que T_{b_2} medida

FIGURA II.5(a,b) - ΔY vs X_1
SISTEMA: METANOL(1) / ÁGUA(2)
P = 101,3 kPa (12*)

Integração: Método dos Elementos Finitos



(c) T_{b1} medidas



(d) T_{b2} 0,6K maior que T_{b2} medida

FIGURA II.5 (c,d) - ΔY vs X_1
SISTEMA: METANOL (1) / ÁGUA (2)
P = 101,3 kPa (12)*

Integração: Método de Runge-Kutta-Gill
de 4ª ordem

derar que essa diferença milesimal está dentro da faixa do erro experimental disponível para a variável usada na comparação, ou seja, y_1 .

Assim, em função do tempo de computação gasto para realizar a integração em microcomputador (marca UNITRON - Apple) e de uma precisão requerida de 1×10^{-4} , arbitrariamente menor que o erro experimental, adotou-se $\Delta T = 0,2$ K e $\Delta P = 3$ mmHg para o MEF.

É interessante salientar que, para uma mesma precisão de 1×10^{-4} , o método RKG-4ª ordem requer intervalos de integração menores. Conseqüentemente, enquanto o tempo computacional gasto neste caso é de 2 a 4 horas, com o MEF o mesmo é reduzido para 20 a 40 minutos.

II.5.3 - Entalpia de Mistura da Fase Líquida:

O efeito de ΔH^L em (II.27a) foi verificado para diversos sistemas cujos valores experimentais ou de correlação são encontrados na literatura⁽¹²⁾. A inclusão do valor da entalpia de mistura no termo entálpico da Equação da Coexistência provocou alterações nos valores de y calculado da ordem de 1×10^{-3} . Cumpre dizer que, embora os valores de entalpia de mistura encontrados na literatura fossem isotérmicos, teve-se o cuidado de selecionar os dados de ΔH^L cuja temperatura se incluía na faixa de trabalho. Para ilustrar os resultados construíram-se

as Figuras (II.6), (II.7) e (II.8) para os sistemas água, etanol e propanol em mistura com ácido acético.

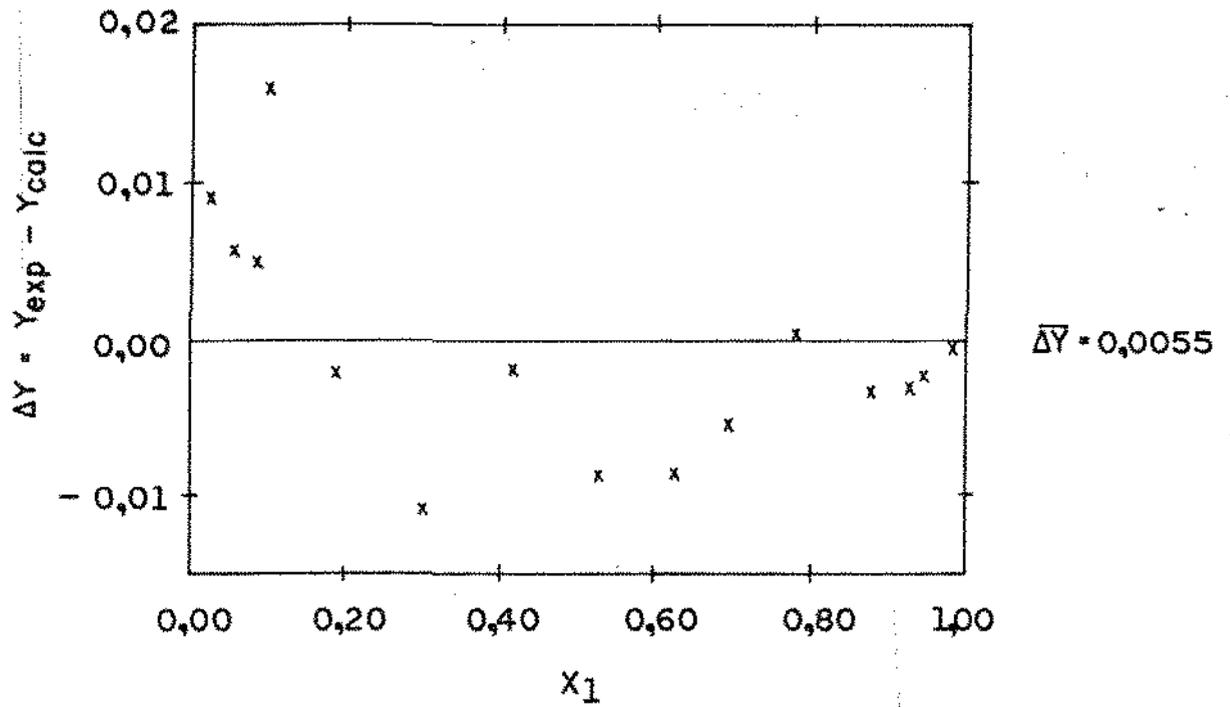
Considerando que o efeito de ΔH^L provocou alterações milésimas em y calculado, justamente em sistemas que sofrem variação de entalpia devido à mistura, e, à medida que as correlações e dados experimentais de calor e mistura nas condições desejadas são escassos na literatura, optou-se pela simplificação de $\Delta H^L = 0$ neste trabalho.

II.5.4 - Volume de Mistura da Fase Líquida:

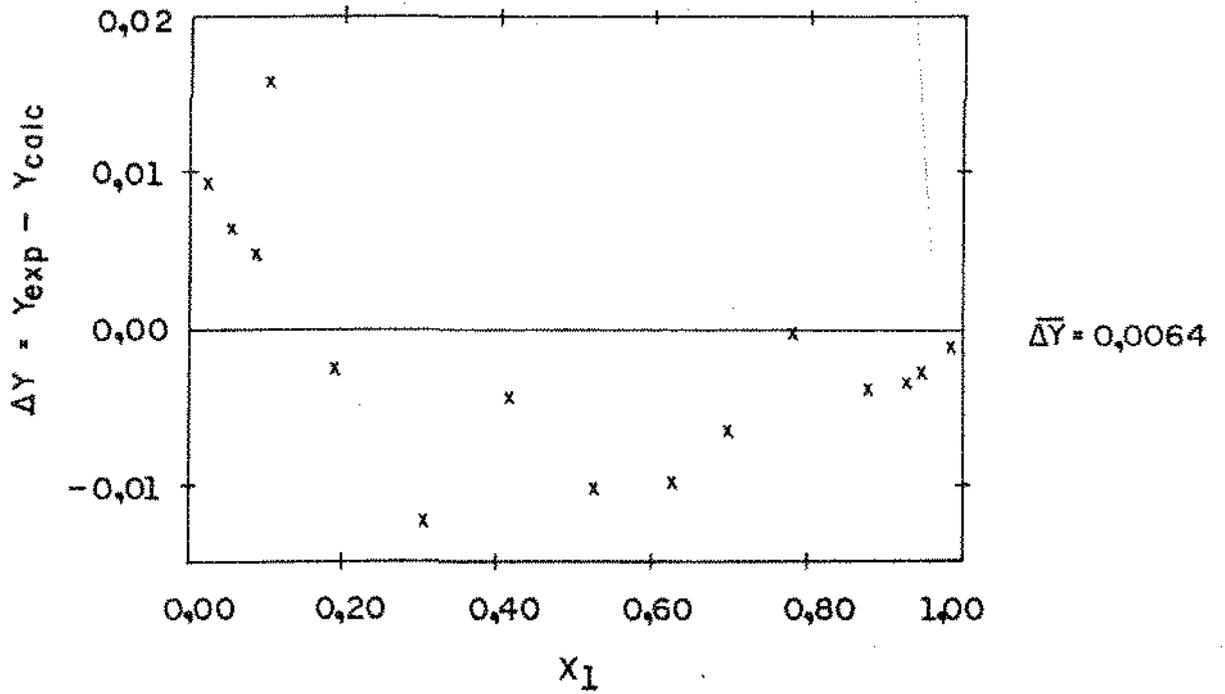
A influência de ΔV^L foi testada para os sistemas água/ácido acético a 40°C, admitindo-se valores hipotéticos de ΔV^L de $\pm 20\%$ da somatória dos volumes molares dos componentes puros, multiplicados pelas respectivas concentrações:

$$\Delta V^L = \pm 0,20 \sum_{i=1}^m x_i V_i^L$$

Como anteriormente já verificado por Giordano⁽¹⁸⁾, este termo influencia os valores de y na quinta casa decimal. Por isso considera-se $\Delta V^L = 0$ ao integrar-se a equação isotérmica da coexistência neste trabalho.



(a) $\Delta H^L = 0$



(b) ΔH^L - Dados Experimentais a $T = 353,15 \text{ K}$ (24)

FIGURA II.6 - ΔY vs X_1
SISTEMA : ÁGUA (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2)
 $P = 101,3 \text{ kPa}$ (24)

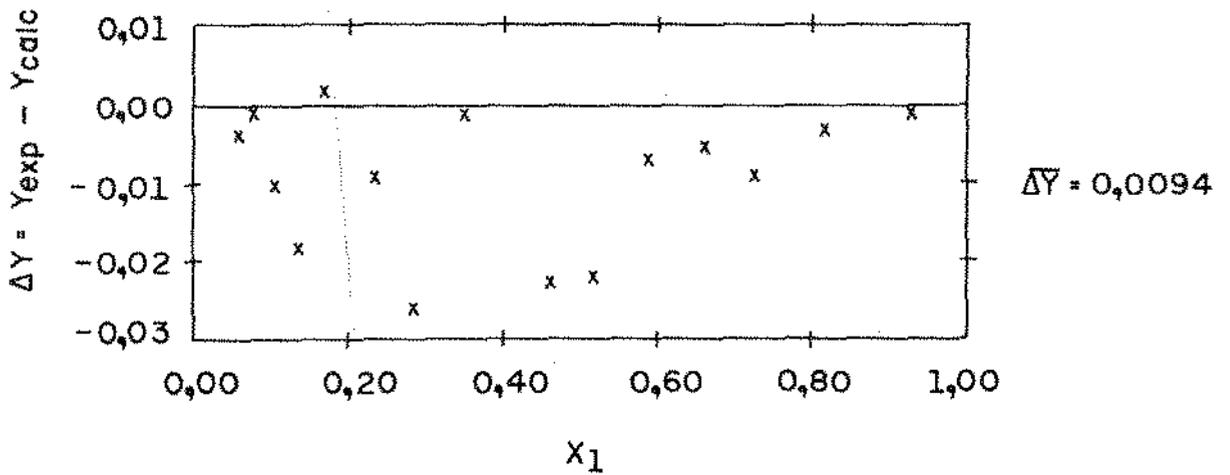
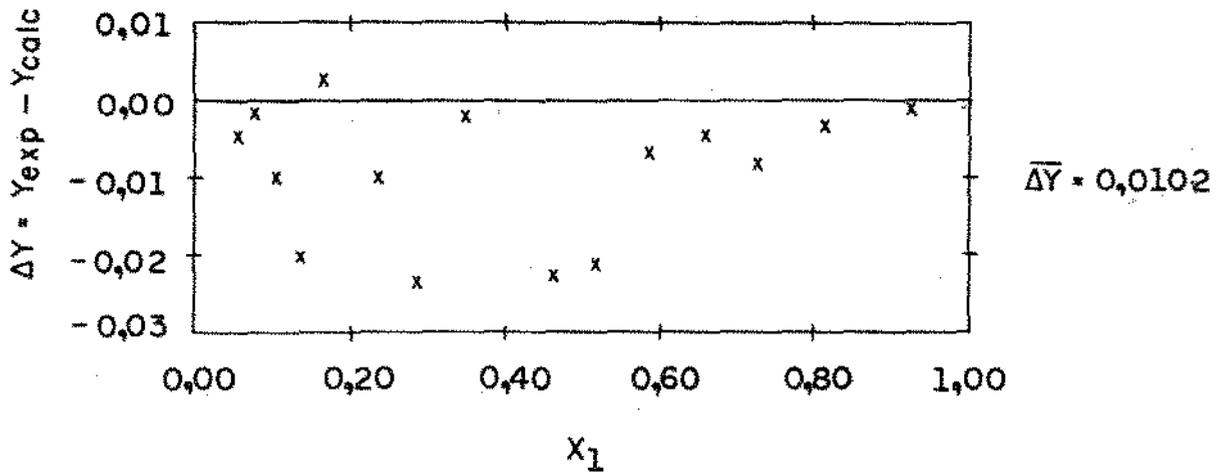


FIGURA II.7 - ΔY vs X_1
SISTEMA: ETANOL (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2)
 $P = 94,1 \text{ kPa}$ (39*)

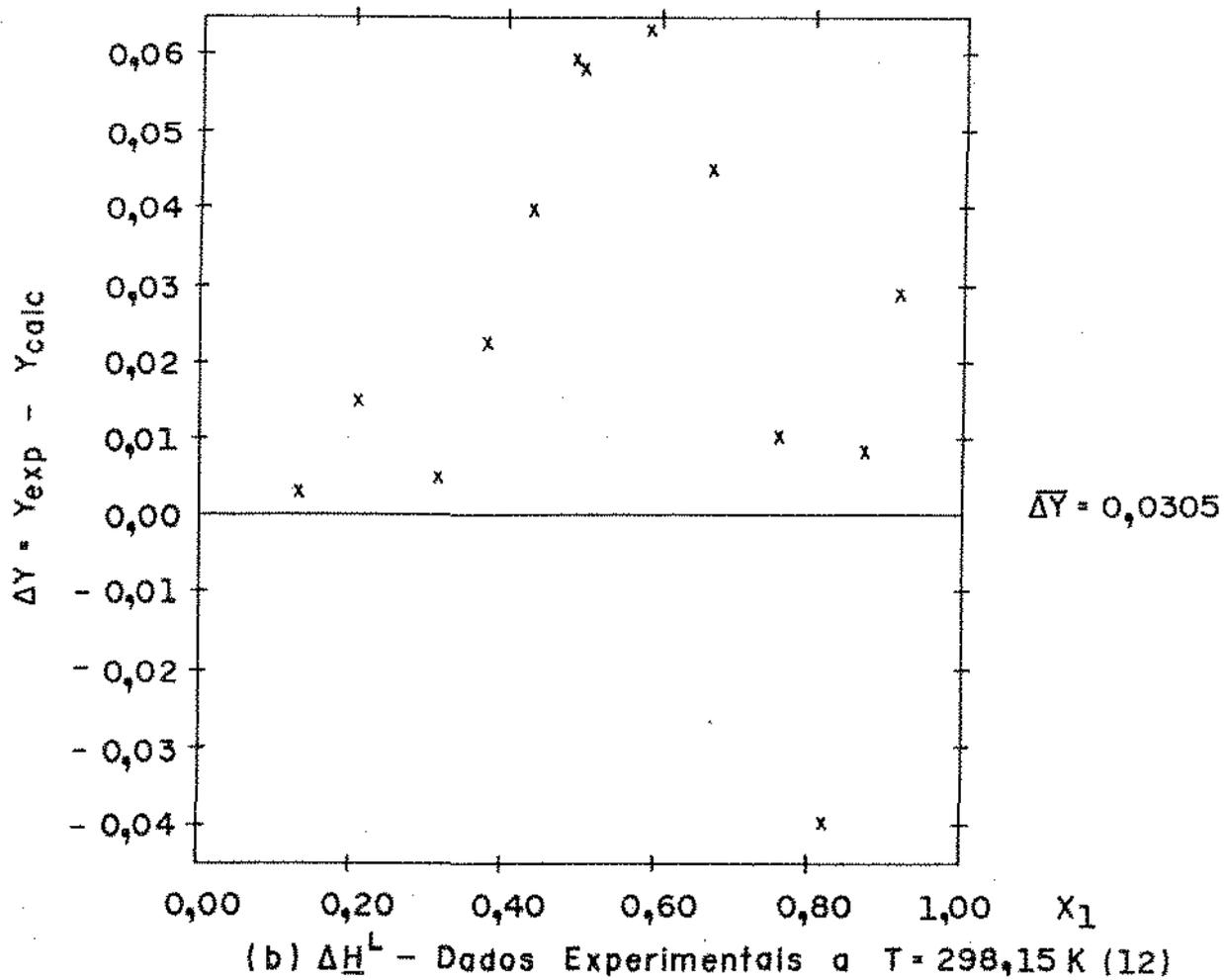
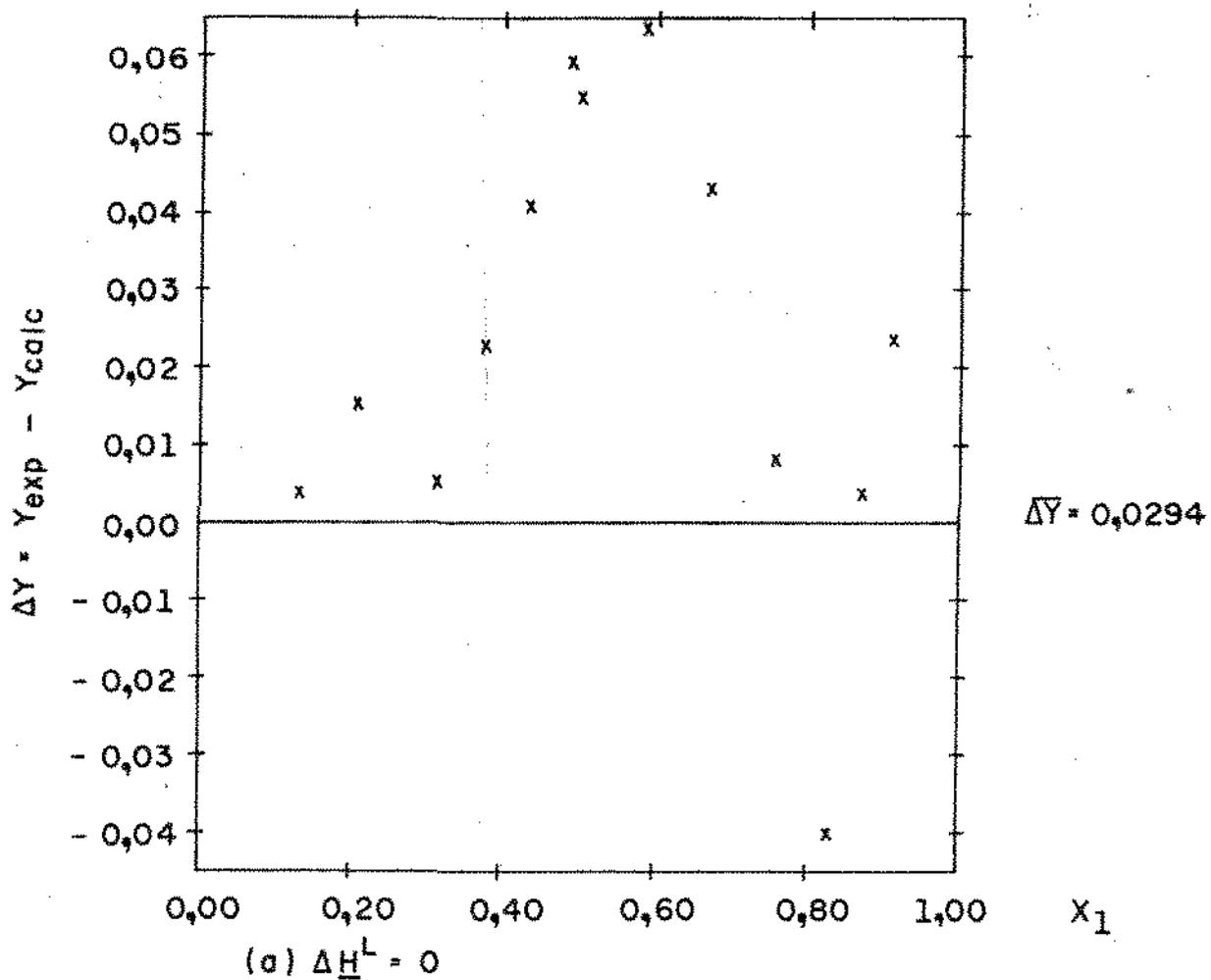
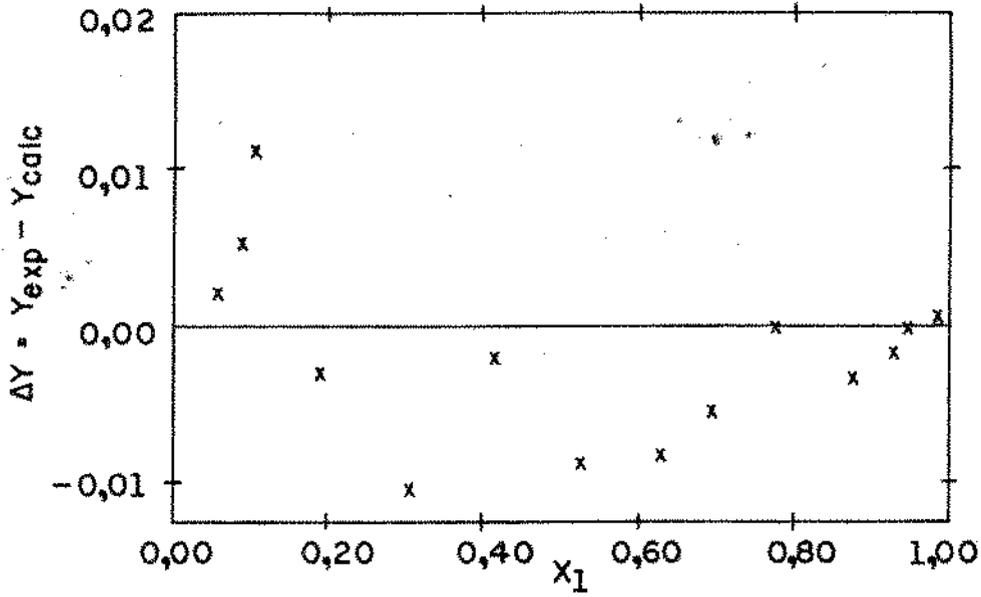


FIGURA II.8 - ΔY vs X_1
 SISTEMA: PROPANOL (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2)
 $P = 94,7 \text{ kPa}$ (700 mmHg)

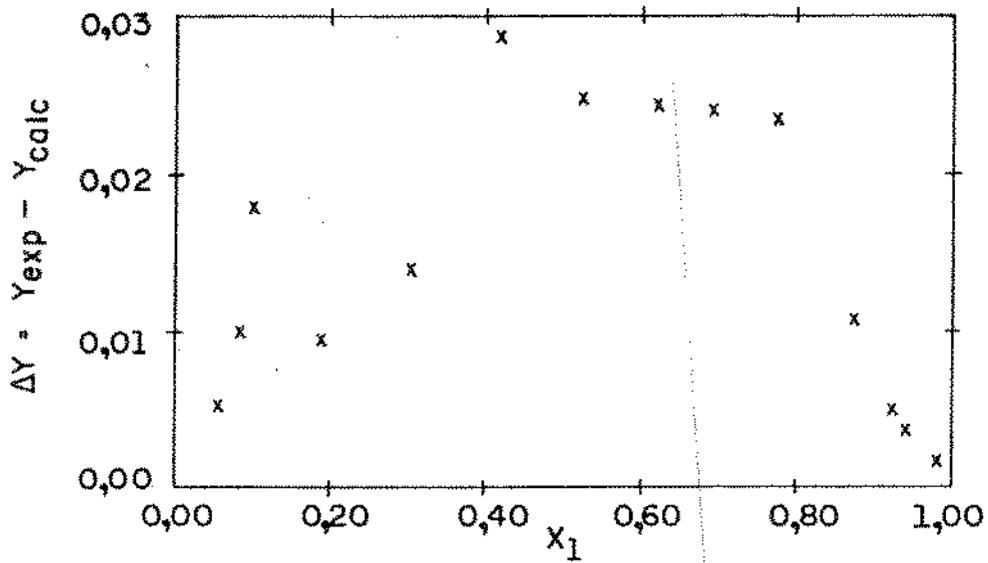
II.5.5 - Não-idealidade da Fase Vapor:

A fase vapor real do sistema água⁽¹⁾ / ácido acético⁽²⁾ a 760 mmHg foi tratada como ideal, isto é, integrou-se a equação (II.26b) fazendo $\hat{\phi}_i^V = 1$ em toda a faixa de concentração. Em seguida levou-se em conta a não-idealidade da fase vapor fazendo uso da equação convencional, desprezando-se os efeitos de as socição e solvatação dos componentes na fase vapor. As diferenças entre y_{exp} e y_{calc} são apresentadas na Figura (II.9 b,c) para ambas as considerações enquanto que a Figura (II.9 a) apresenta a fase vapor tratada pela Teoria Química (vide item II.3.1). Comparadas ao caso não-ideal, os valores de y obtidos nas duas hipóteses consideradas (Figuras II.9 b e c) são praticamente iguais e bastante elevados.

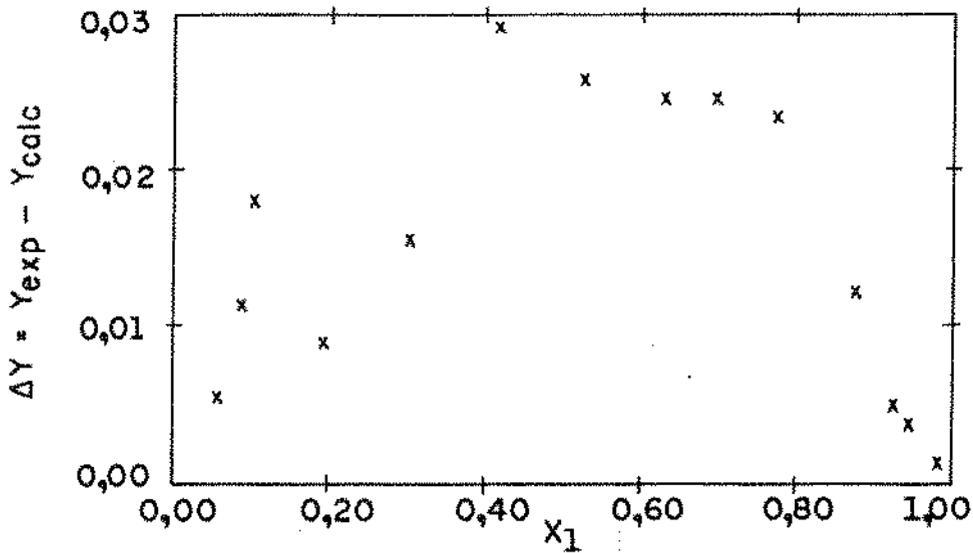
Portanto torna-se evidente que a não-idealidade da fa se vapor deve ser considerada, principalmente para os sistemas contendo ácido carboxílico, incluindo todos os efeitos de associção e solvatação entre as moléculas.



(a) Teoria Química para cálculo de ϕ_i^V



(b) Virial comum para cálculo de ϕ_i^V



(c) Fase Vapor Real tratada como Ideal

FIGURA II.9 (a,b,c) - ΔY vs X_1
SISTEMA: ÁGUA (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2)
P = 101,3 kPa (24)

II.6 - Aplicação do Teste da Equação da Coexistência a Sistemas contendo componentes apolares, polares e ácidos carboxícos.

O teste de consistência termodinâmica de dados de ELV através da Equação da Coexistência foi aplicado a 82 conjuntos de dados reportados na coleção de dados de equilíbrio de Gmehling e Onken⁽¹⁹⁾. Em 28 destes conjuntos aplicou-se também o teste de Van Ness-Fredenslund (vide ítem (II.2)) para efeito de comparação dos resultados. Atenção especial é dispensada ao sistema água⁽¹⁾-ácido acético⁽²⁾ que é tratado separadamente de início. Em seguida é aplicado o método a conjunto de dados de misturas contendo componentes apolares, fortemente polares e ácidos carboxílicos.

Os resultados da aplicação do teste da equação da coexistência são apresentados em termos de diferenças médias de y_i , calculadas por:

$$\Delta \bar{Y} = \sum_{i=1}^{np} \frac{|y_{\text{exp}} - y_{\text{calc}}|_i}{np} = \sum_{i=1}^{np} \frac{|\Delta y|_i}{np} \quad (\text{II.63})$$

onde np é o número de pontos experimentais.

Sebastiani e Lacquaniti⁽⁴⁸⁾ fazem um levantamento histórico dos trabalhos em ELV, focalizando o sistema água-ácido acético, desde 1902.

No presente trabalho a atenção foi voltada aos conjun

tos de dados deste sistema mais citados pela literatura especializada sendo adotada a coleção de Gmehling e Onken⁽¹⁹⁾ como fonte primária dos dados. Recentemente, em 1977, Tochigi e Kojima⁽⁵⁸⁾ publicaram dados de ELV para água-ácido acético, cobrindo a faixa de 200 a 760 mmHg. Como os valores da composição da fase vapor são calculados a partir de dados P-T-x₁, não é possível verificar-se a qualidade dos mesmos.

Na Tabela (II.1) encontram-se os resultados (em termos de $\overline{\Delta Y}$) do teste de consistência pelo Método da Equação da Coexistência e pelo Método de Van Ness-Fredenslund a 25 conjuntos de dados isobáricos e isotérmicos da mistura água-ácido acético.

A média dos desvios calculados pelo Método de Van Ness-Fredenslund é da ordem de 0,04 para os conjuntos de dados isobáricos. Por outro lado o Método da Equação da Coexistência apresenta desvios significativamente menores. Crê-se que o desvio relativamente elevado do teste de Van Ness-Fredenslund deva-se à má correlação de G^E por polinômios de Legendre (com graus de 1 a 5), não podendo ser necessariamente creditado à má qualidade dos dados, haja visto o resultado do teste da Equação da Coexistência. No caso de dados isotérmicos, dispõe-se de apenas seis conjuntos de dados para os quais o Método da Equação da Coexistência apresentou desvios em y_1 maiores que o Método de Van Ness-Fredenslund. Embora não conclusivamente, este resultado inesperado pode ser atribuído ao fato de que, no Método da Equação da Coexistência adotou-se uma correlação generalizada de B_{ij} , para o cálculo das constantes (K_{ij}) ajustadas em função da

TABELA II.1

APLICAÇÃO DO TESTE DA EQUAÇÃO DA COEXISTÊNCIA E DO TESTE DE VAN NESS-FREDENSLUND, AOS DADOS DE ELV DO SISTEMA ÁGUA-ÁCIDO ACÉTICO.

REFERÊNCIA	CONDIÇÃO	ΔY	
		COEX.	VAN-FRED
(48)	760 mmHg	0,0086	0,0790
(24)	760 mmHg	0,0051	0,0492
(6*)	760 mmHg	n.c.	0,0492
(10*)	760 mmHg	0,0092	0,0484
(11*)	760 mmHg	n.c.	0,0550
(14*)	760 mmHg	0,0077	0,0678
(15*)	760 mmHg	n.c.	0,0223
(17*)	760 mmHg	0,0104	0,0646
(24)	70 mmHg	0,0158	0,0427
(24)	200 mmHg	0,0143	0,0551
(23*)	50 mmHg	0,0527	0,0666
(26*)	200 mmHg	0,0078	0,0314
(33*)	760 mmHg	n.c.	0,0578
(37*)	20 mmHg	0,0171	n.c.
(37*)	70 mmHg	0,0117	0,0182
(37*)	200 mmHg	0,0463	0,0218
(37*)	760 mmHg	0,0365	0,0410
(37*)	2053 mmHg	0,0058	0,0219
(48*)	50 mmHg	n.c.	0,0384
(8*)	25 °C	0,0119	0,0177
(25*)	20 °C	n.c.	0,0093
(25*)	40 °C	0,0372	0,0032
(25*)	80 °C	0,0339	0,0074
(50*)	42 °C	0,0250	0,0073
(50*)	80,09 °C	0,0134	0,0041

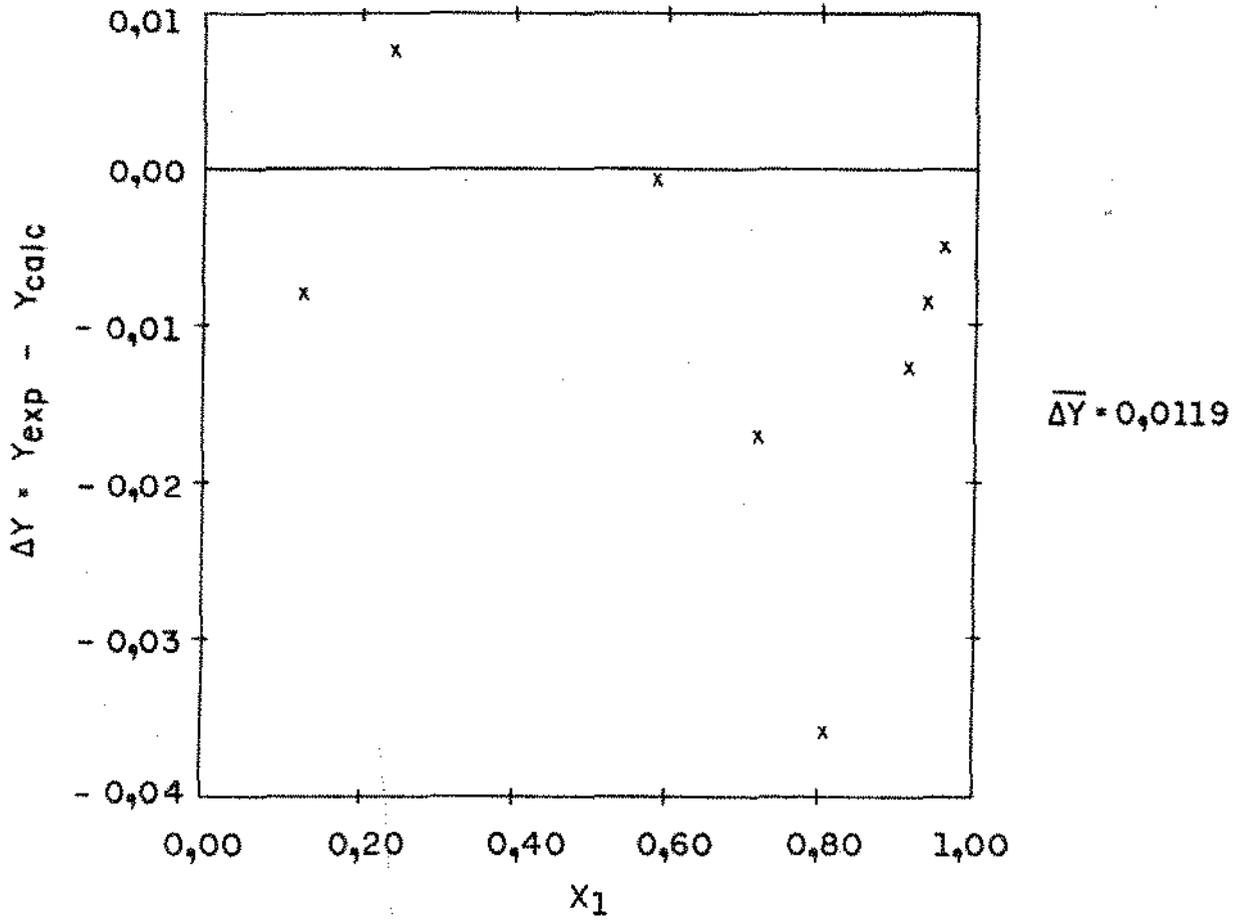


FIGURA II . 10 - ΔY vs X_1
SISTEMA : ÁGUA (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2)
T = 298,15 K (8*)

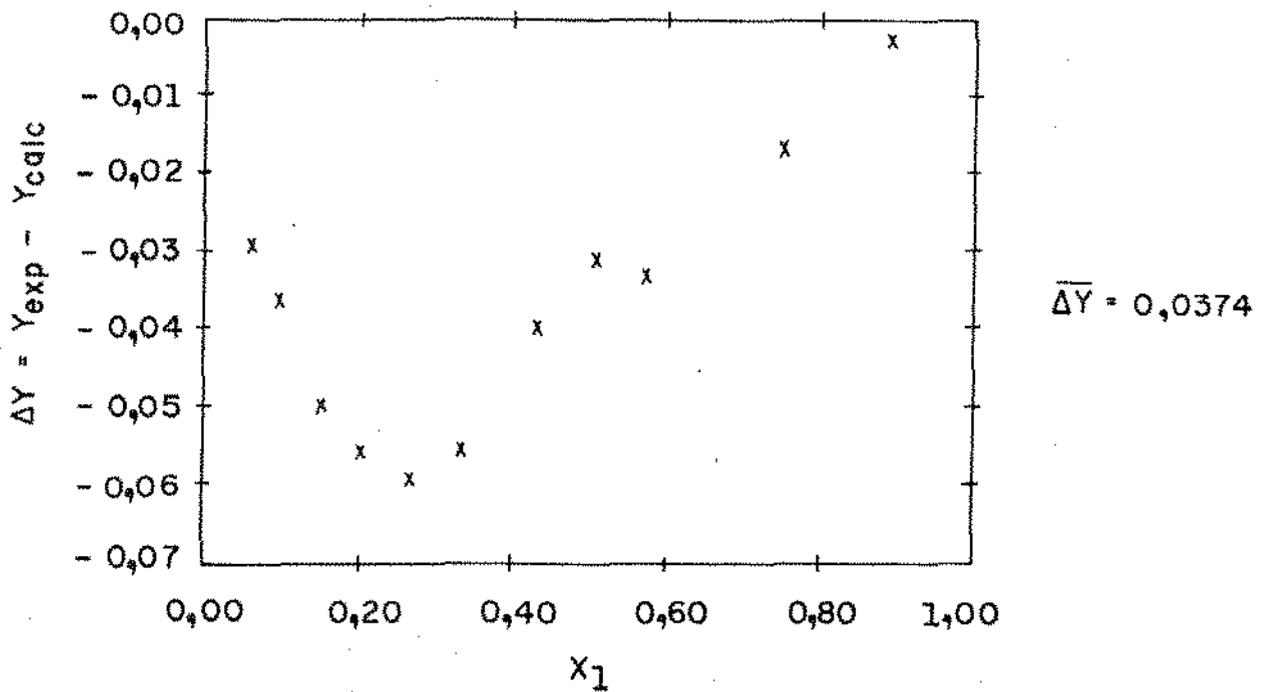


FIGURA II . 11 - ΔY vs X_1
SISTEMA : ÁGUA (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2)
T = 313,15 K (25*)

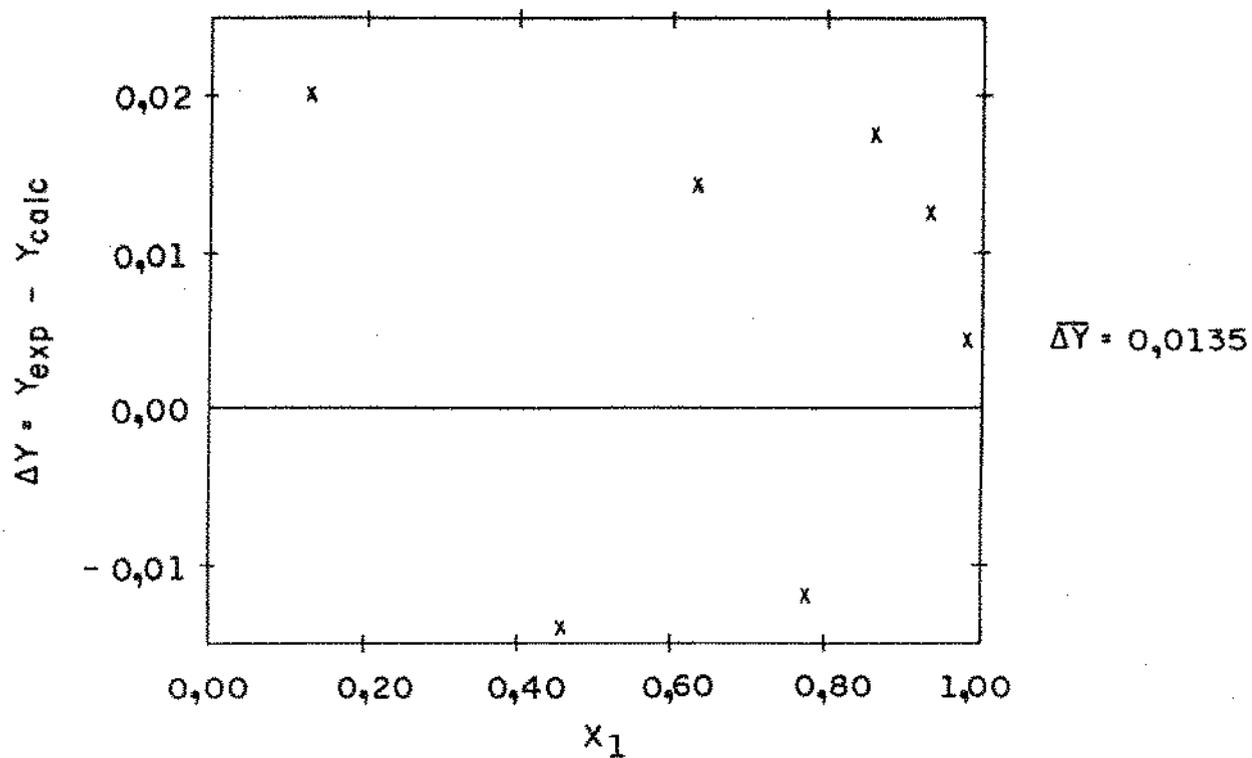
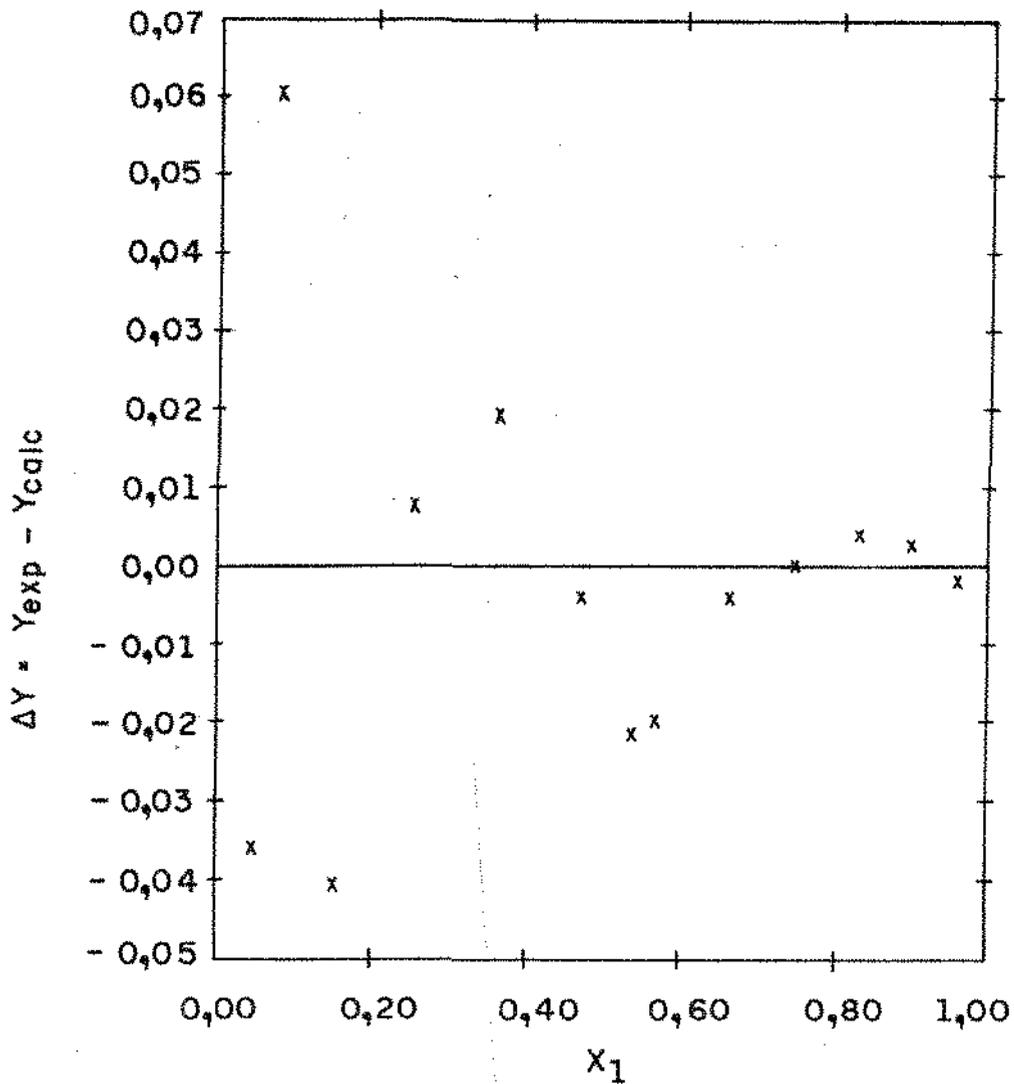
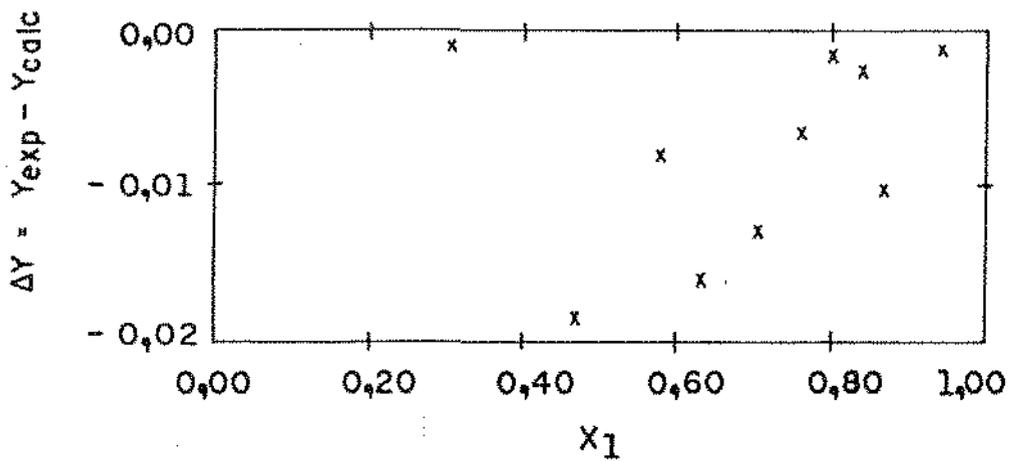


FIGURA II. 12 - ΔY vs X_1
SISTEMA : ÁGUA (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2)
T = 353,24 K (50*)



$\overline{\Delta Y} = 0,0158$

FIGURA II . 13 - ΔY vs X_1
SISTEMA : ÁGUA (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2)
P = 9,3 kPa (24)



$\overline{\Delta Y} = 0,0078$

FIGURA II . 14 - ΔY vs X_1
SISTEMA : ÁGUA (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2)
P = 26,7 kPa (26*)

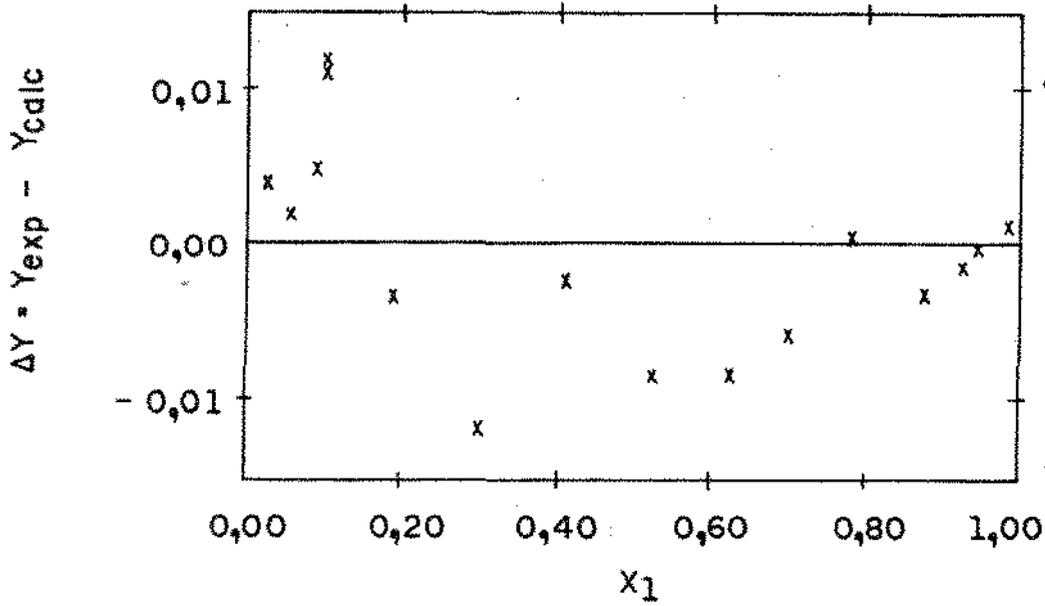


FIGURA II. 15 - ΔY vs X_1
SISTEMA : ÁGUA (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2)
P = 101,3 kPa (24)

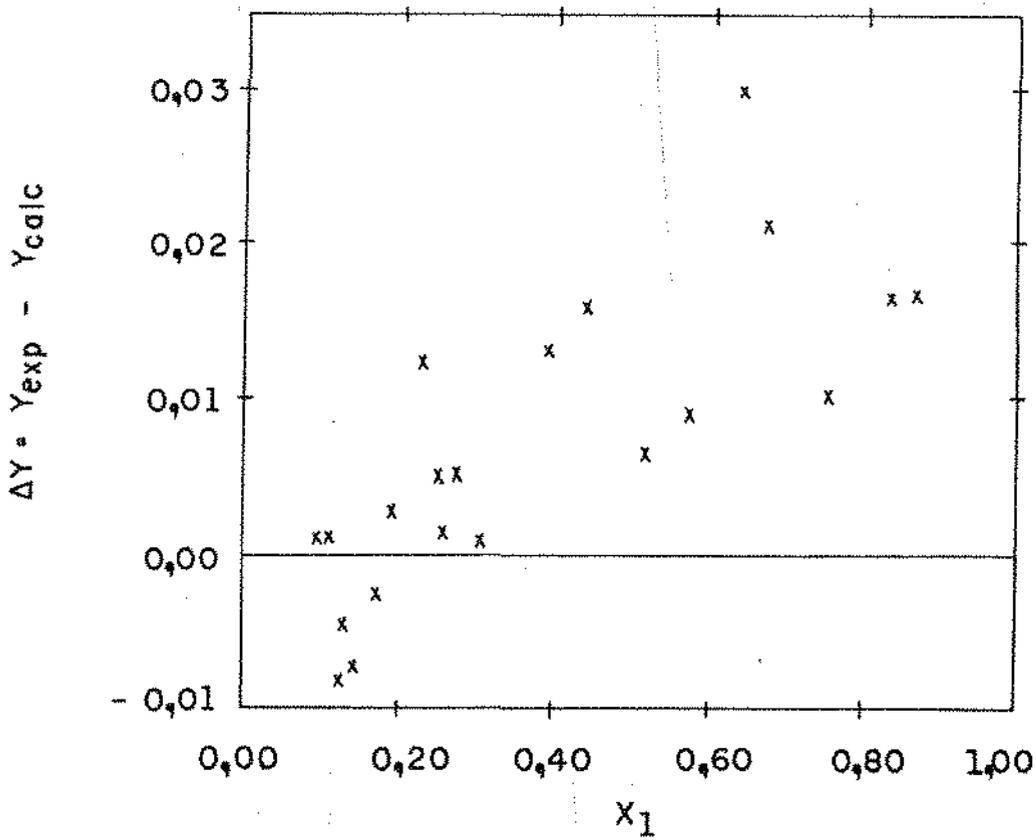
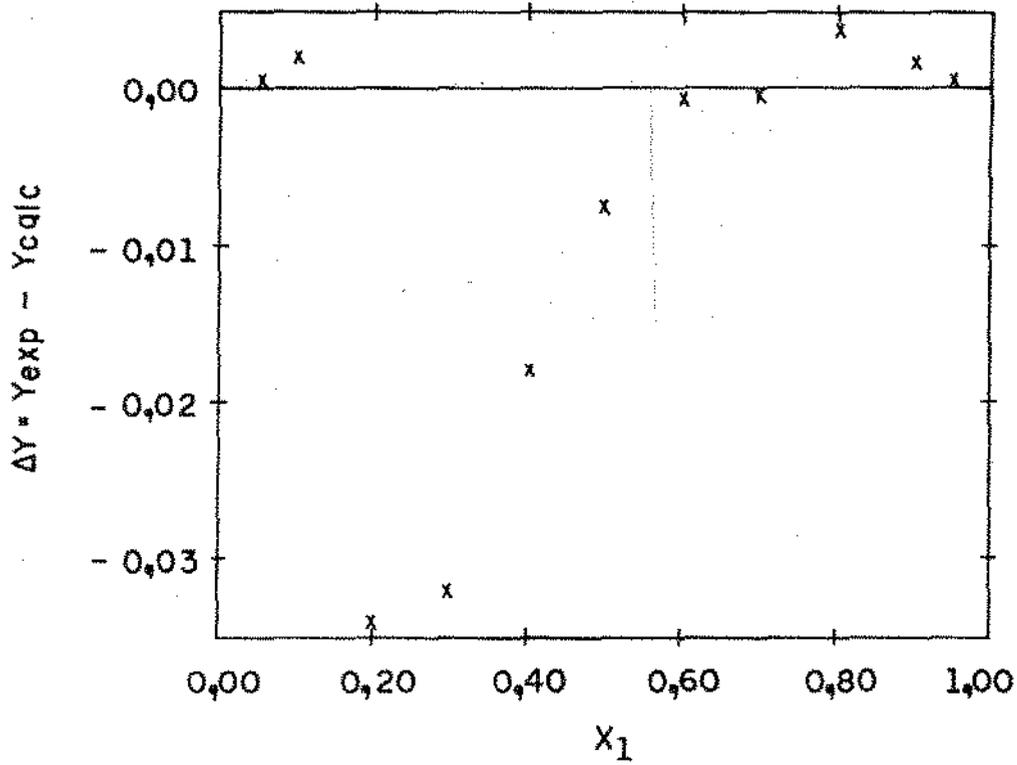
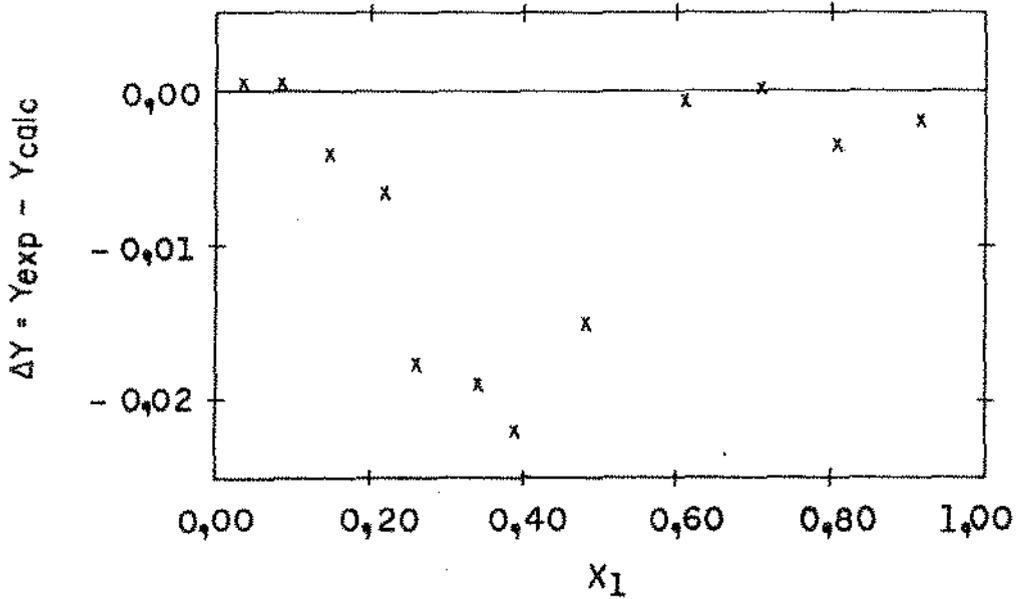


FIGURA II. 16 - ΔY vs X_1
SISTEMA : ÁGUA (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2)
P = 101,3 kPa (48)



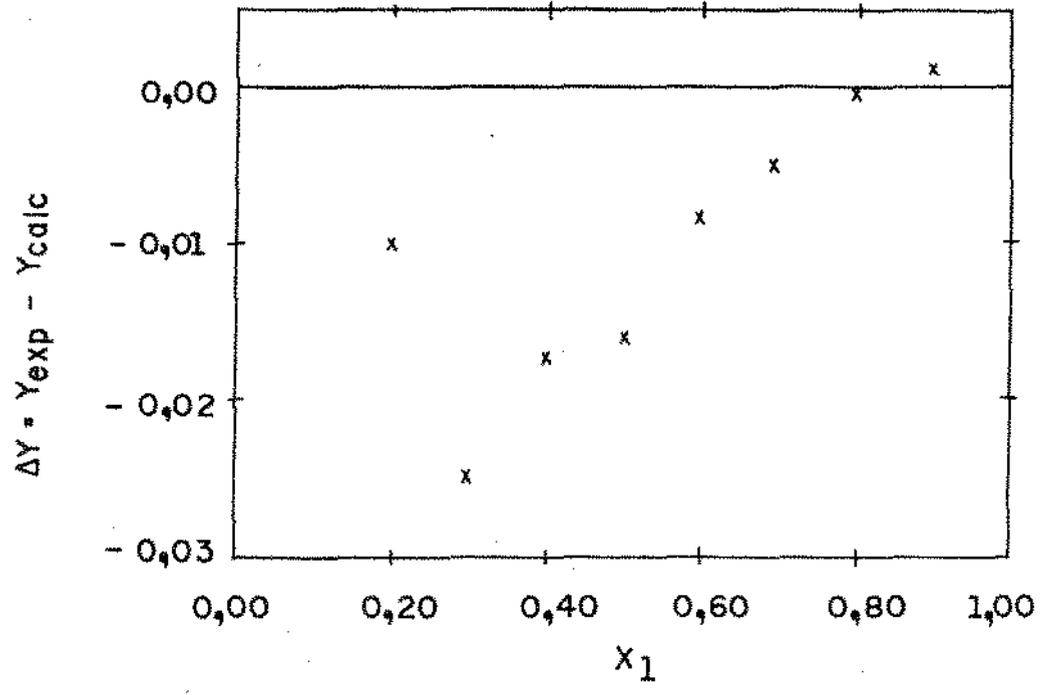
$\overline{\Delta Y} = 0,0092$

FIGURA II. 17 - ΔY vs X_1
SISTEMA: ÁGUA (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2)
P = 101,3 kPa (10*)



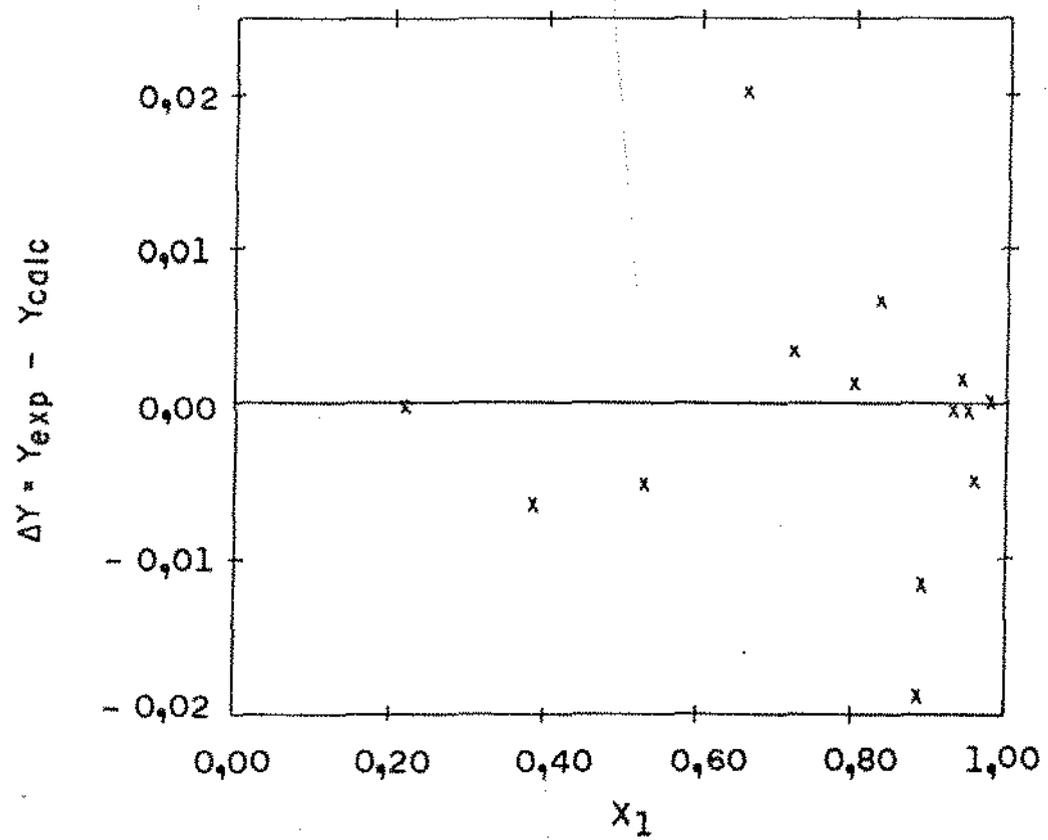
$\overline{\Delta Y} = 0,0077$

FIGURA II. 18 - ΔY vs X_1
SISTEMA: ÁGUA (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2)
P = 101,3 kPa (14*)



$\overline{\Delta Y} = 0,0104$

FIGURA II. 19 - ΔY vs X_1
SISTEMA : ÁGUA (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2)
P = 101,3 kPa (17*)



$\overline{\Delta Y} = 0,0058$

FIGURA II. 20 - ΔY vs X_1
SISTEMA : ÁGUA (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2)
P = 273,6 kPa (37*)

da temperatura, específicas para cada ácido.

O espalhamento das diferenças de y_1 em torno de zero, em toda a faixa de concentração pode ser observado para alguns conjuntos da mistura água-ácido acético nas Figuras (III.10) a (III.20). A maioria dos dados disponíveis situa-se na faixa de 760 mmHg, sendo mais citados na literatura pela sua qualidade aqueles de Ito e Yoshida⁽²⁴⁾ e os de Sebastiani e Lacquaniti⁽⁴⁸⁾. Observa-se dos gráficos que praticamente todos os conjuntos apresentam desvios sistemáticos, nas mais variadas regiões. Sob este critério apenas, exclusivamente os dados de Ito e Yoshida parecem ser os mais consistentes. Os dados de Sebastiani e Lacquaniti, por outro lado, apresentam desvios bastante grandes a concentrações maiores que $x_1=0,2$, porém são consistentes na região diluída, de maior interesse industrial. De um modo geral, todos os sistemas estudados, não apresentam aleatoriedade na distribuição de Δy_1 em torno de zero, não permitindo, sob este aspecto, que os dados sejam considerados absolutamente consistentes em toda a faixa de concentração.

Resultados da aplicação do Método da Equação da Coexistência e do Método de Van Ness-Fredenslund a outros 12 conjuntos de dados de ELV de sistemas de misturas fortemente polares, inclusive com ácidos carboxílicos, são apresentados na Tabela (II.2), também em termos de diferenças médias de y_1 . Na maioria dos conjuntos testados é evidente a equivalência dos dois métodos. Em alguns casos, entretanto, a Equação da Coexistência apresenta valores de $\bar{\Delta Y}$ ligeiramente maiores que os obtidos no Método de Van Ness-Fredenslund. No caso dos sistemas que

TABELA II.2

APLICAÇÃO DO TESTE DA EQUAÇÃO DA COEXISTÊNCIA E DO
TESTE DE VAN NESS-FREDENSLUND

SISTEMA - (Referência)	CONDIÇÃO	COEX $\frac{\Delta Y}{\Delta Y}$	VAN-FRED $\frac{\Delta Y}{\Delta Y}$
Acetato de Etila ⁽¹⁾ /Etanol ⁽²⁾ (13*)	760 mmHg	0,0120	0,0106
Clorofórmio ⁽¹⁾ /Acetona ⁽²⁾ (20*) (21*)	760 mmHg	0,0051	0,0024
	760 mmHg	0,0282	0,0019
Metanol ⁽¹⁾ /Benzeno ⁽²⁾ (19*)	760 mmHg	0,0175	0,0117
Metanol ⁽¹⁾ /Água ⁽²⁾ (18*) (18*) (34*) (12*)	3800 mmHg	0,0143	0,0122
	2280 mmHg	0,0450	0,0205
	760 mmHg	0,0112	0,0101
	760 mmHg	0,0034	0,0050
Água ⁽¹⁾ /Ácido Propanóico ⁽²⁾ (24) (40*) (24)	200 mmHg	0,0353	0,0776
	400 mmHg	0,0518	0,0822
	760 mmHg	0,0161	0,0777
Metanol ⁽¹⁾ /Benzeno ⁽²⁾ (42*)	328,15 K	0,0166	0,0104

COEX = Equação da Coexistência

VAN-FRED = Van Ness-Fredenslund

contém ácido carboxílico o Método de Van Ness-Fredenslund fornece $\overline{\Delta Y}$ muito elevados, como se pode observar para o sistema água⁽¹⁾-ácido propanóico⁽²⁾. Conforme já discutido, tal fato pode ser creditado a um "mau" ajuste dos dados destes sistemas através do polinômio de Legendre.

Finalmente, na Tabela (II.3) são apresentados resultados da aplicação exclusiva do Teste da Equação da Coexistência a 28 conjuntos de dados isobáricos e a 13 conjuntos de dados isotérmicos de sistemas contendo ácidos carboxílicos e acetatos, escolhidos pela sua importância industrial. Os espalhamentos das diferenças de Δy_1 em cada ponto experimental, em função de x_1 , estão ilustrados nas Figuras (II.21) a (II.39) para alguns dos conjuntos testados. A maior parte dos dados de ELV de sistemas contendo ácido carboxílico apresenta espalhamento tendencioso dos valores de Δy_1 em função de x_1 . No caso particular do ácido fórmico não foi possível realizar qualquer tipo de teste de consistência termodinâmica dado que, a altas concentrações, é difícil predizer seu comportamento através das correlações utilizadas. Já com o ácido acético, cujas propriedades são bastante conhecidas e bem correlacionadas, não se encontrou qualquer inconveniente na aplicação da Equação da Coexistência.

TABELA II.3

APLICAÇÃO DO TESTE DA EQUAÇÃO DA COEXISTÊNCIA
A SISTEMAS CONTENDO ÁCIDOS CARBOXÍLICOS E ACETATOS

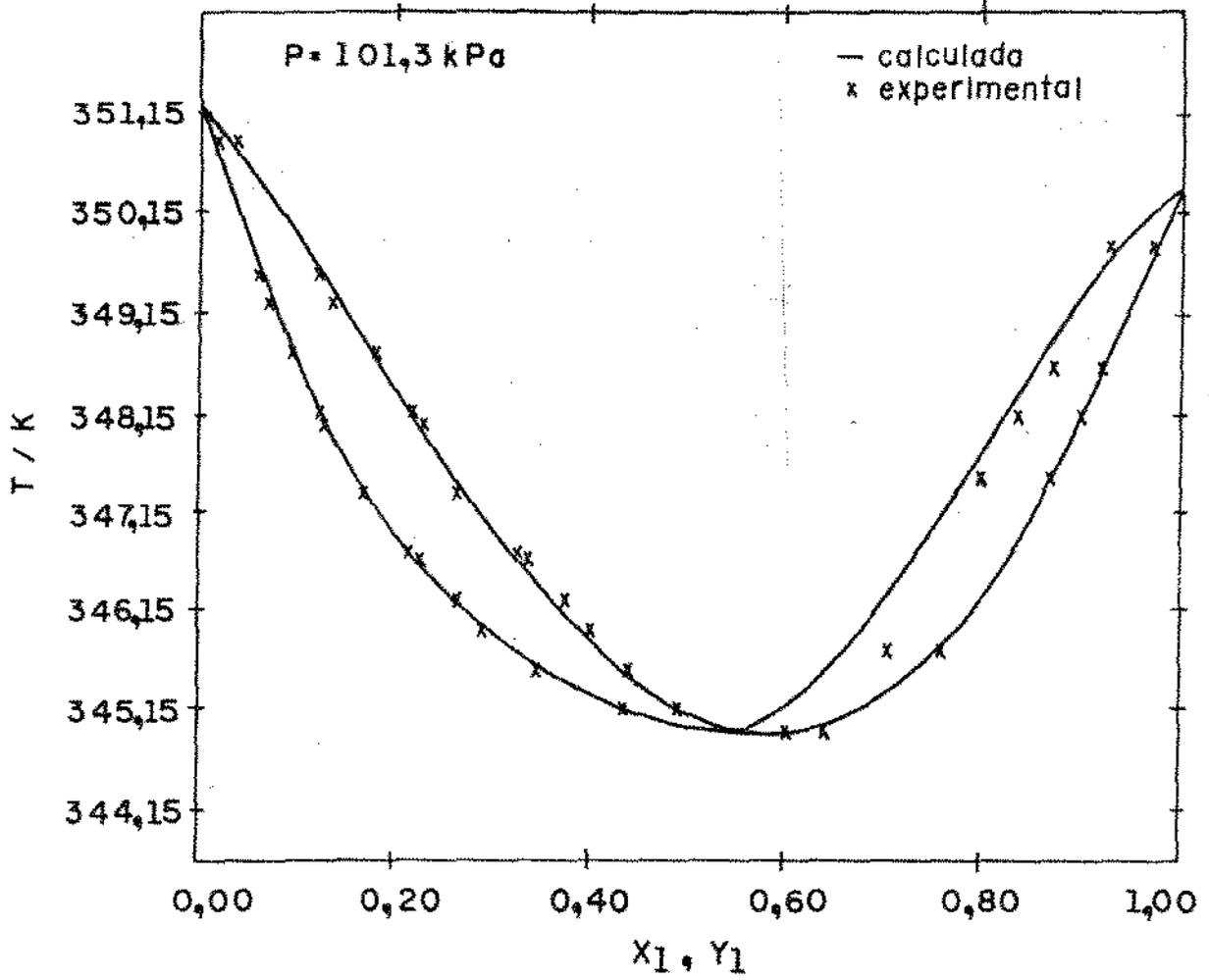
SISTEMA - (Referência)	CONDIÇÃO	$\bar{\Delta Y}$
Clorofórmio ⁽¹⁾ /Ácido Acético ⁽²⁾		
(7*)	760 mmHg	0,0214
(11*)	760 mmHg	0,0169
Ácido Fórmico ⁽¹⁾ /Ácido Acético ⁽²⁾		
(1*)	760 mmHg	0,0138
(3*)	760 mmHg	0,0241
(2*)	760 mmHg	0,0071
Ácido Fórmico ⁽¹⁾ /Ácido Propanóico ⁽²⁾		
(24*)	760 mmHg	0,0262
(47*)	760 mmHg	0,0160
Ácido Acético ⁽¹⁾ /Ácido Propanóico ⁽²⁾		
(21*)	760 mmHg	0,0261
(43*)	760 mmHg	0,0209
Acetato de Etila ⁽¹⁾ /Ácido Acético ⁽²⁾		
(14*)	760 mmHg	0,0106
Metanol ⁽¹⁾ /Ácido Acético ⁽²⁾		
(39*)	706 mmHg	0,0126
Etanol ⁽¹⁾ /Ácido Acético ⁽²⁾		
(39*)	706 mmHg	0,0094
Propanol ⁽¹⁾ /Ácido Acético ⁽²⁾		
(39*)	706 mmHg	0,0294

TABELA II.3 (cont.)

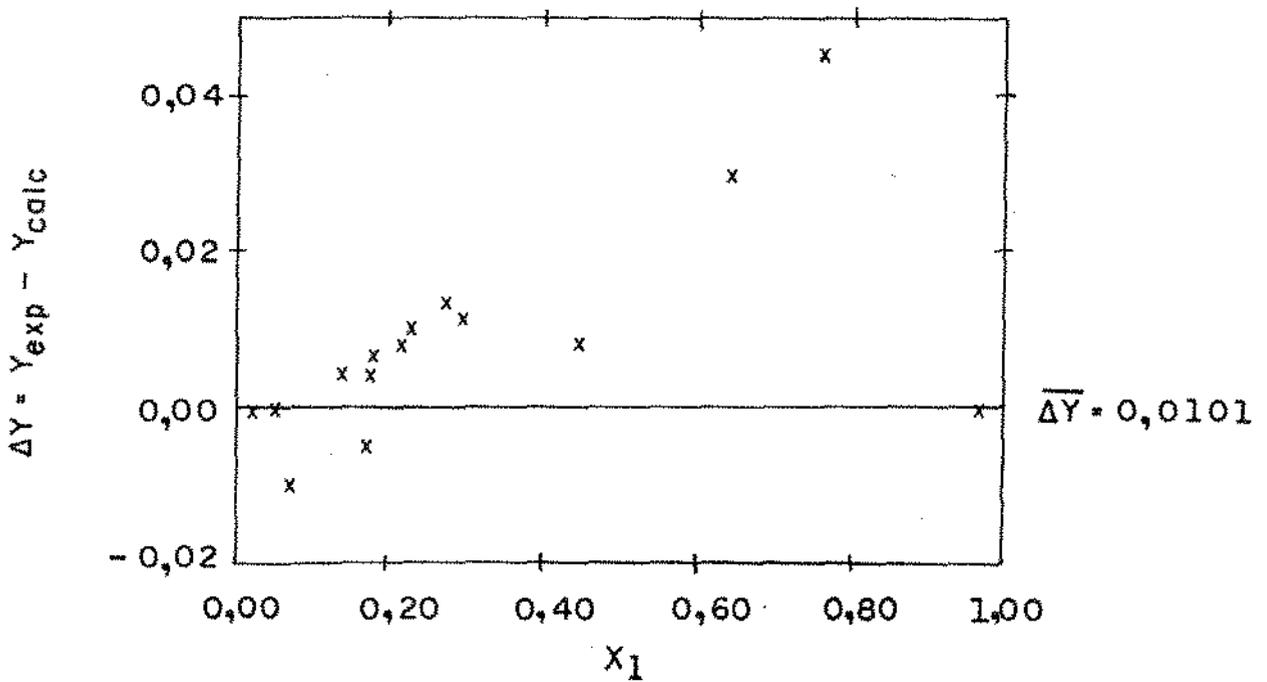
SISTEMA - (Referência)	CONDIÇÃO	$\bar{\Delta Y}$
Éter Etílico ⁽¹⁾ /Ácido Acético ⁽²⁾		
(30*)	389,7 mmHg	0,0116
(30*)	487,9 mmHg	0,0109
(30*)	596,4 mmHg	n.c.
Ciclohexano ⁽¹⁾ /Ácido Acético ⁽²⁾		
(4*)	760 mmHg	0,0370
Benzeno ⁽¹⁾ /Ácido Acético ⁽²⁾		
(9*)	80 mmHg	0,0438
(49*)	99 mmHg	0,0231
(35*)	758 mmHg	0,0113
(14*)	760 mmHg	0,0255
(41*)	760 mmHg	0,0576
(28*)	760 mmHg	n.c.
Tolueno ⁽¹⁾ /Ácido Acético ⁽²⁾		
(49*)	50 mmHg	0,0270
(16*)	760 mmHg	0,0241
(31*)	760 mmHg	0,0207
(36*)	760 mmHg	0,0170
Acetato de Metila ⁽¹⁾ /Acetato Etílica ⁽²⁾		
(27*)	313,15 K	0,0010
(27*)	312,91 K	0,0012
Acetato de Metila ⁽¹⁾ /Benzeno ⁽²⁾		
(44*)	323,15 K	0,0051
Acetato de Metila ⁽¹⁾ /Ciclohexano ⁽²⁾		
(32*)	308,15 K	0,0066
(32*)	313,15 K	0,0113

TABELA II.3 (cont.)

SISTEMA - (Referência)	CONDIÇÃO	$\bar{\Delta Y}$
Hexano ⁽¹⁾ /Acetato de Vinila ⁽²⁾		
(5*)	313,15 K	0,0082
(5*)	323,15 K	0,0068
Acetato de Etila ⁽¹⁾ /Ácido Acético ⁽²⁾		
(45*)	315,15 K	0,0109
(45*)	333,11 K	0,0093
Acetato de Vinila ⁽¹⁾ /Ácido Acético ⁽²⁾		
(51*)	308,15 K	0,0080
(51*)	323,15 K	0,0038
(51*)	342,15 K	0,0052
Tetracloroeto Carbono ⁽¹⁾ /Ácido Acético ⁽²⁾		
(29*)	293,15 K	0,0115



(a) Temperatura vs X_1 e Y_1

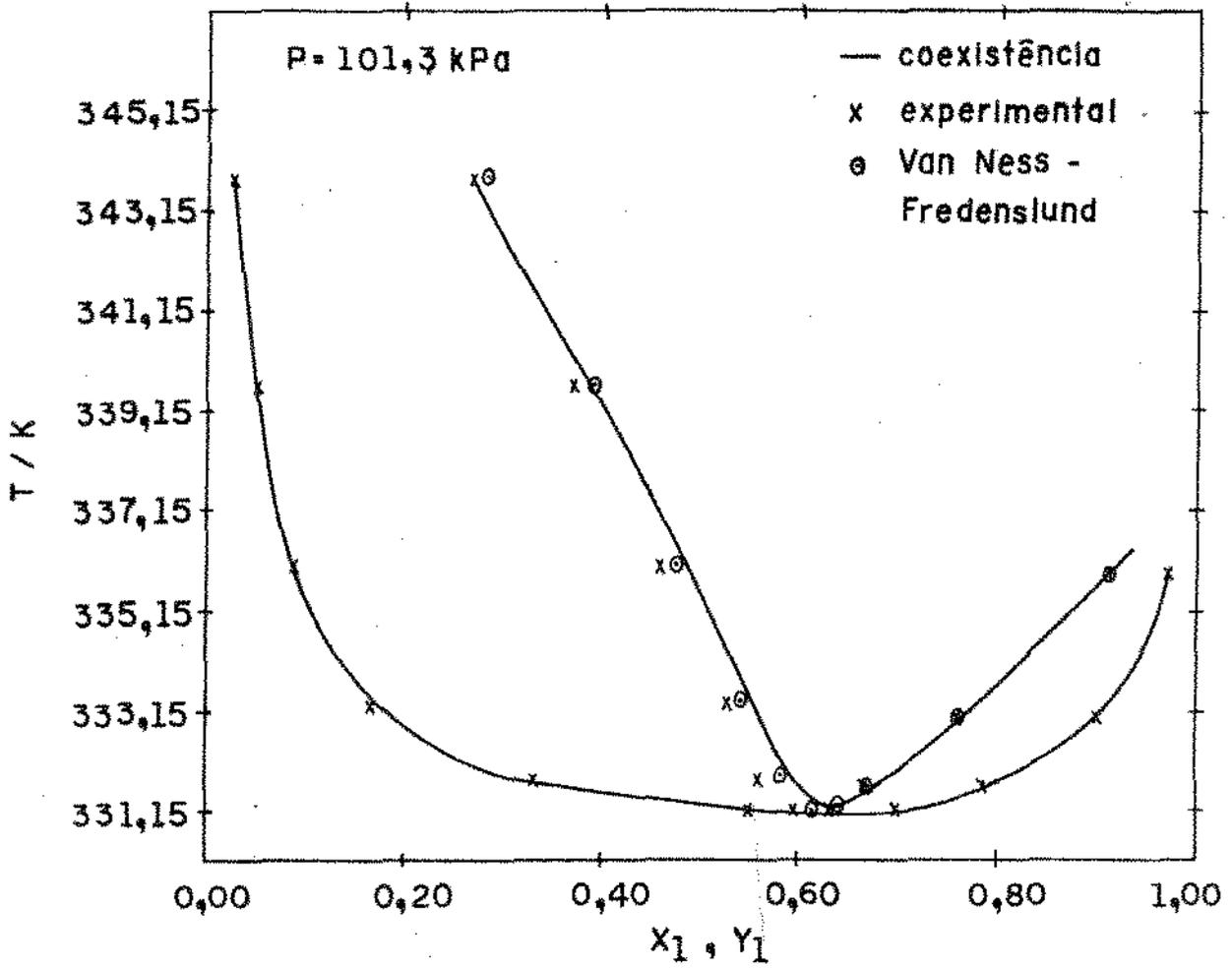


(b) ΔY vs X_1

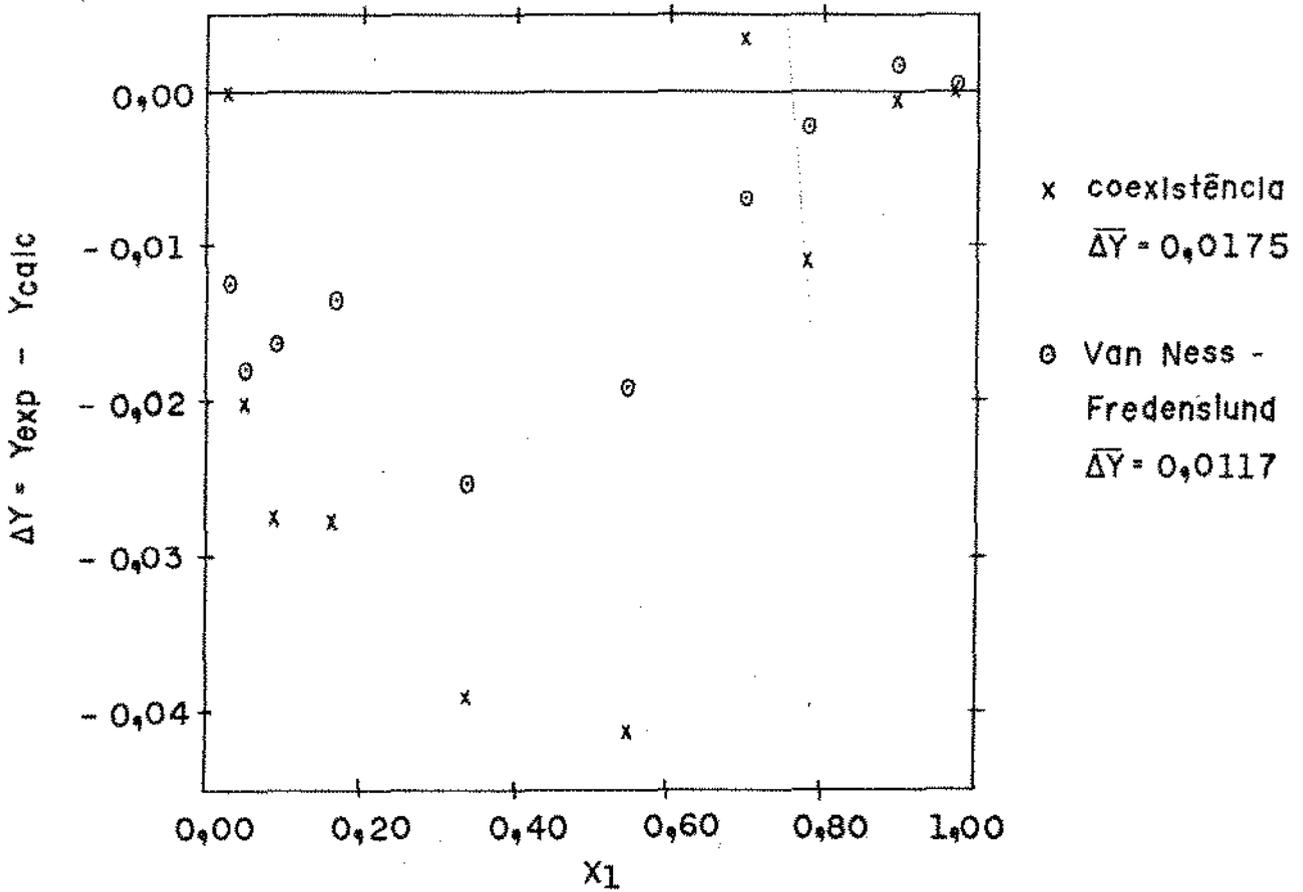
FIGURA II. 21 (a, b)

SISTEMA ACETATO DE ETILA (1) / ETANOL (2)

$P = 101,3 \text{ kPa}$ (13*)

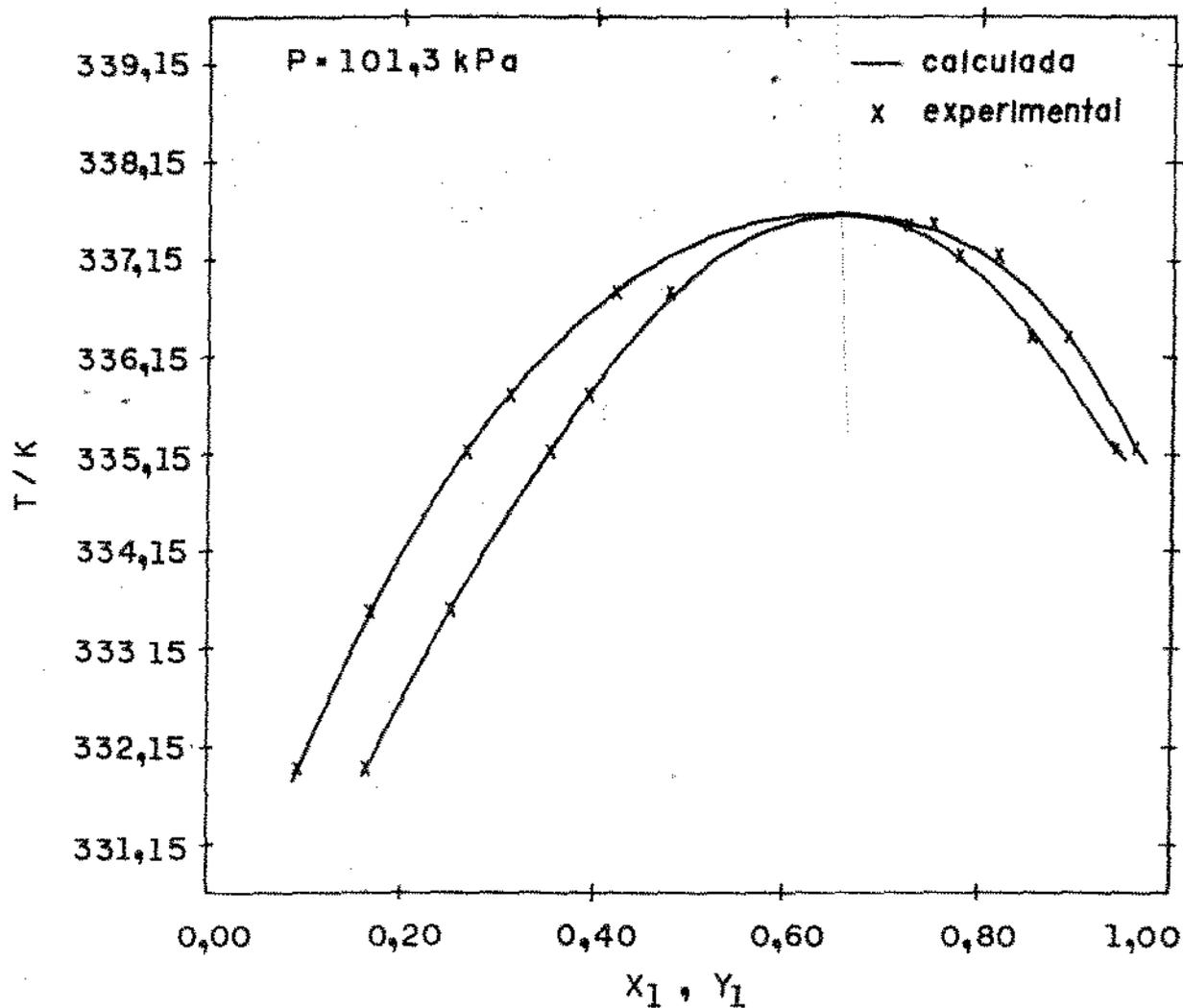


(a) Temperatura vs X_1 e Y_1

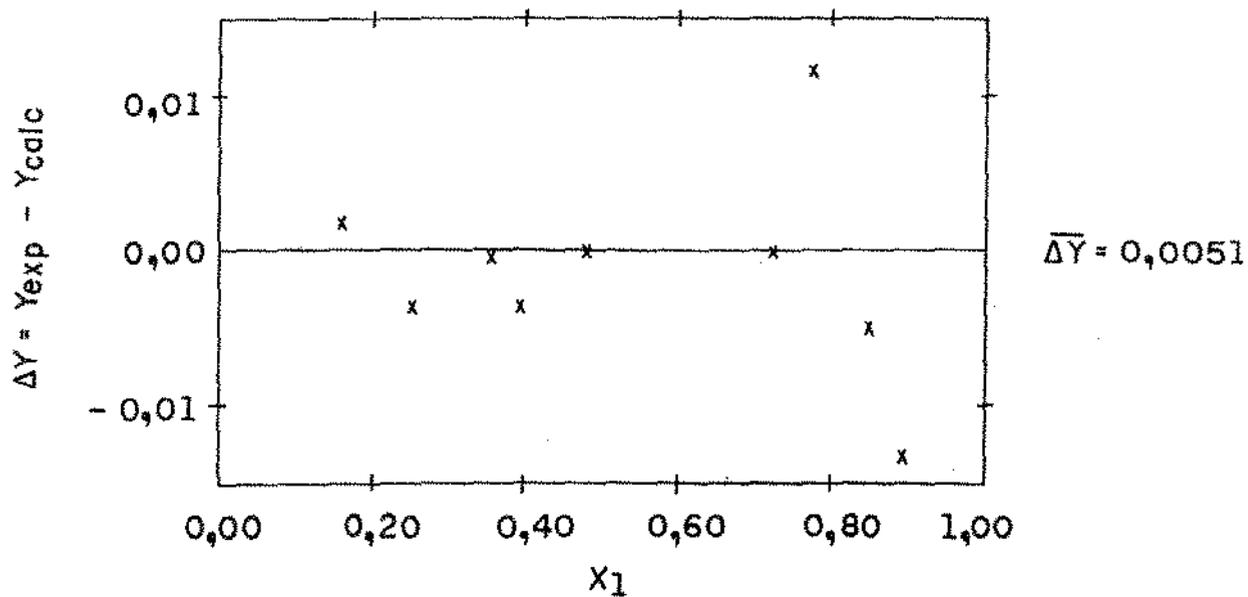


(b) ΔY vs X_1

FIGURA II. 22 (a, b)
 SISTEMA: METANOL (1) / BENZENO (2)
 P = 101.3 kPa (79*)



(a) Temperatura vs X_1 e Y_1



(b) ΔY vs X_1

FIGURA II. 23 (a, b)

SISTEMA: CLOROFÓRMIO (1) / ACETONA (2)

$P = 101.3 \text{ kPa}$ 120^*1

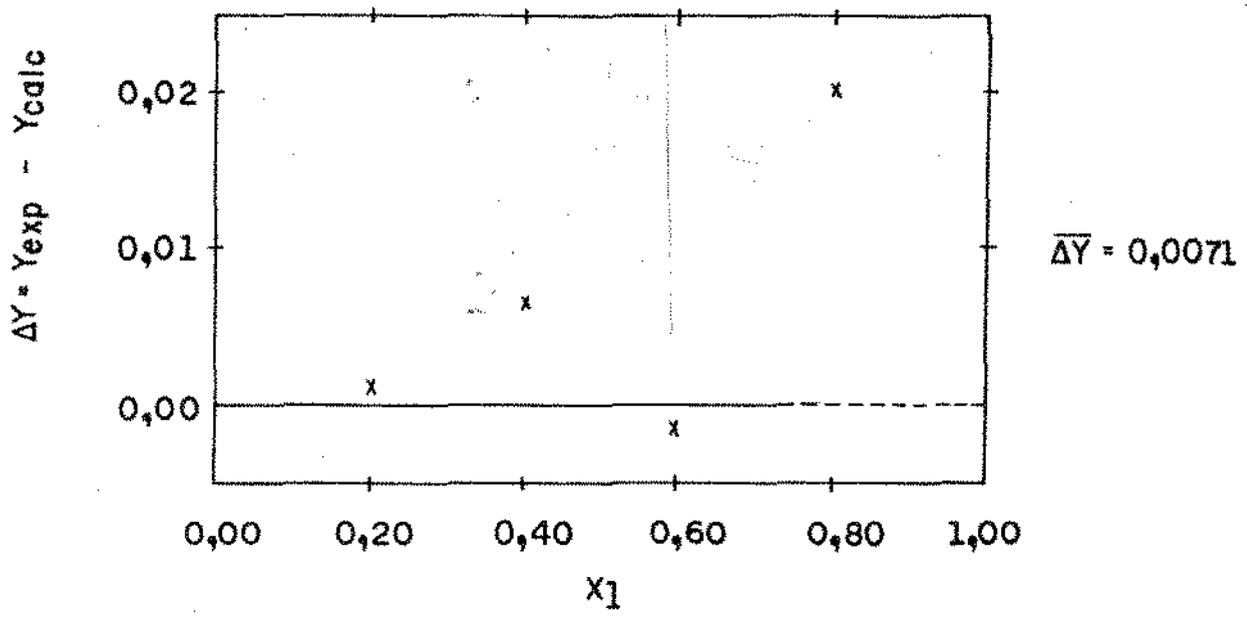


FIGURA II. 24 - ΔY vs X_1
SISTEMA : ÁCIDO FÓRMICO(1) / ÁCIDO ACÉTICO(2)
P= 101,3 kPa (2*)

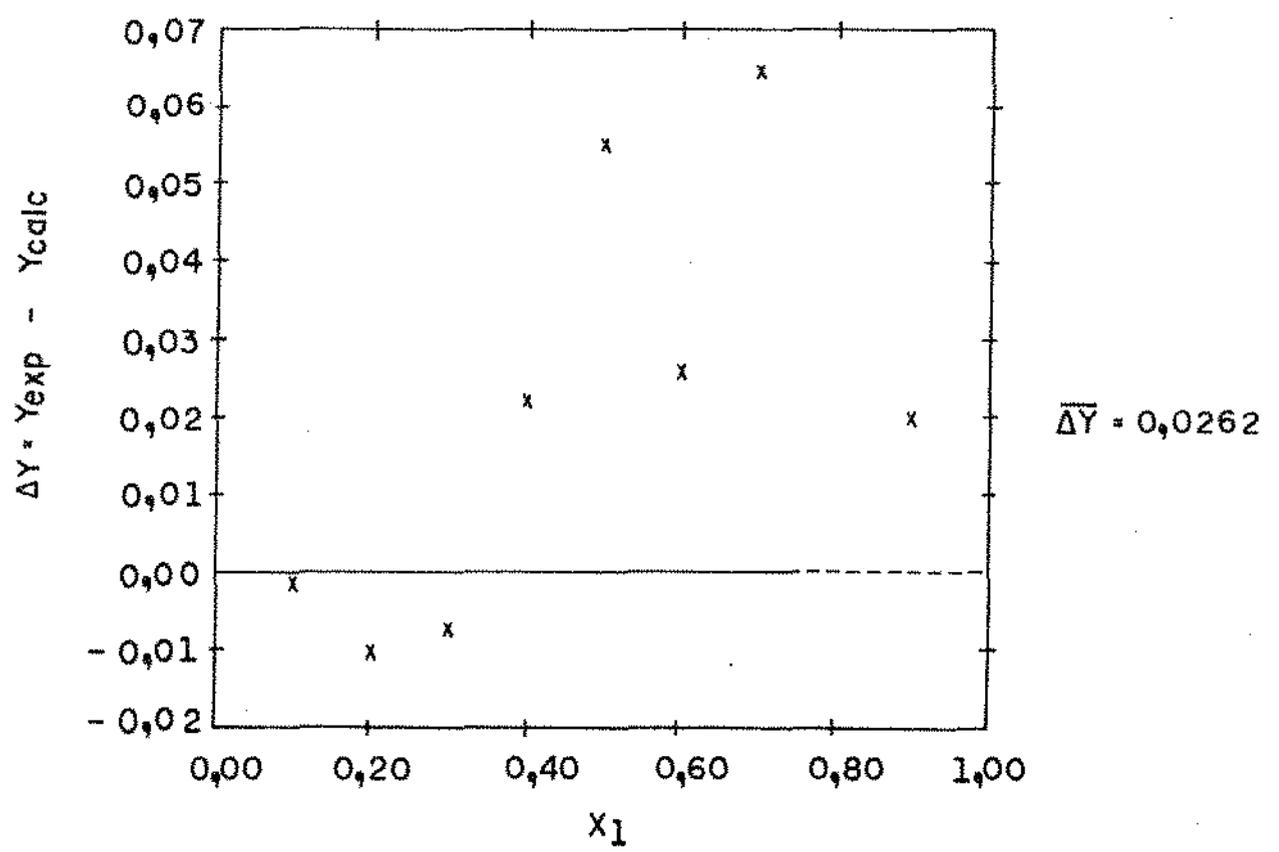


FIGURA II. 25 - ΔY vs X_1
SISTEMA : ÁCIDO FÓRMICO(1) / ÁCIDO PROPANÓICO(2)
P= 101,3 kPa (24*)

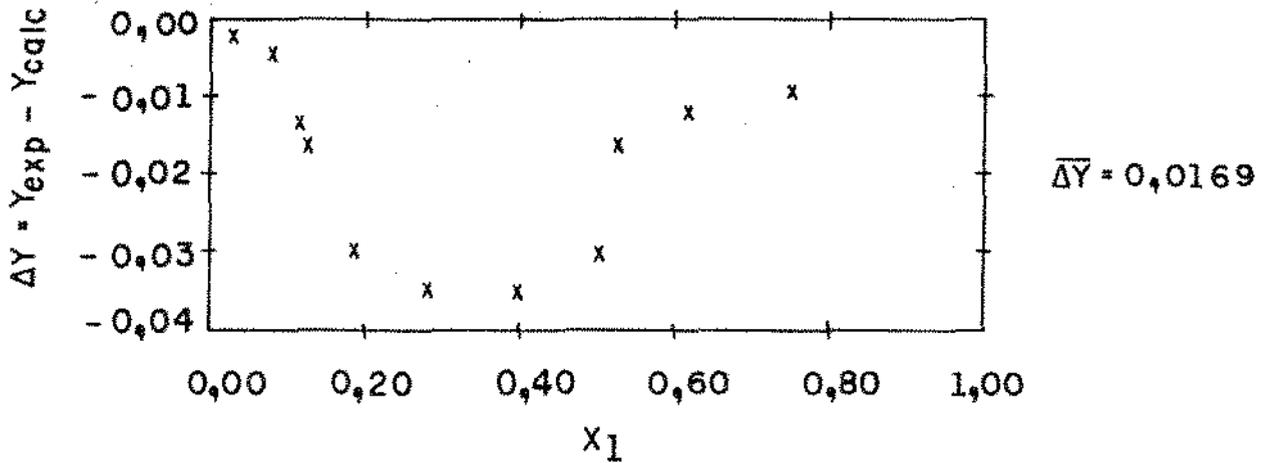


FIGURA II. 26 - ΔY vs X_1
SISTEMA: CLOROFÓRMIO (1) / ÁCIDO ACÉTICO
P = 101,3 kPa (11*)

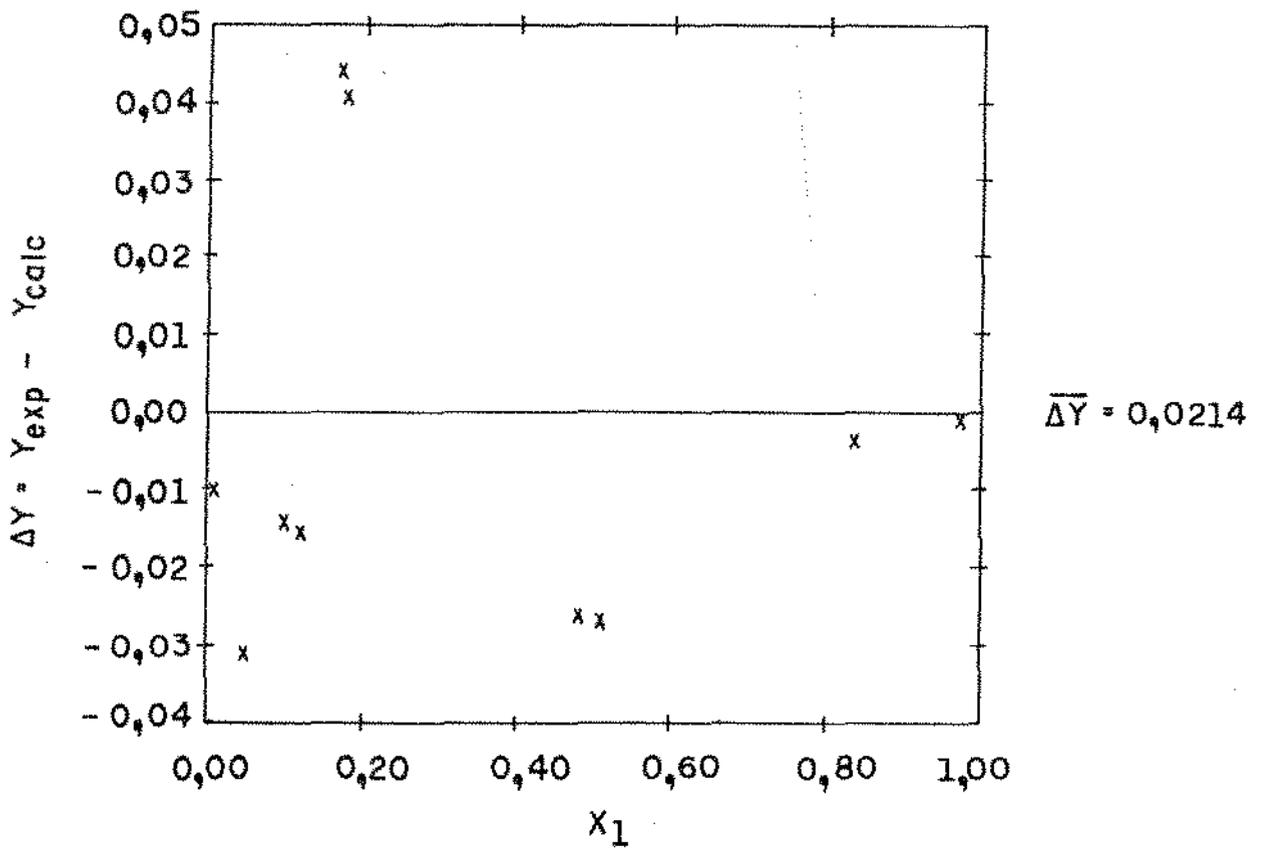


FIGURA II. 27 - ΔY vs X_1
SISTEMA: CLOROFÓRMIO (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2)
P = 101,3 kPa (7*)

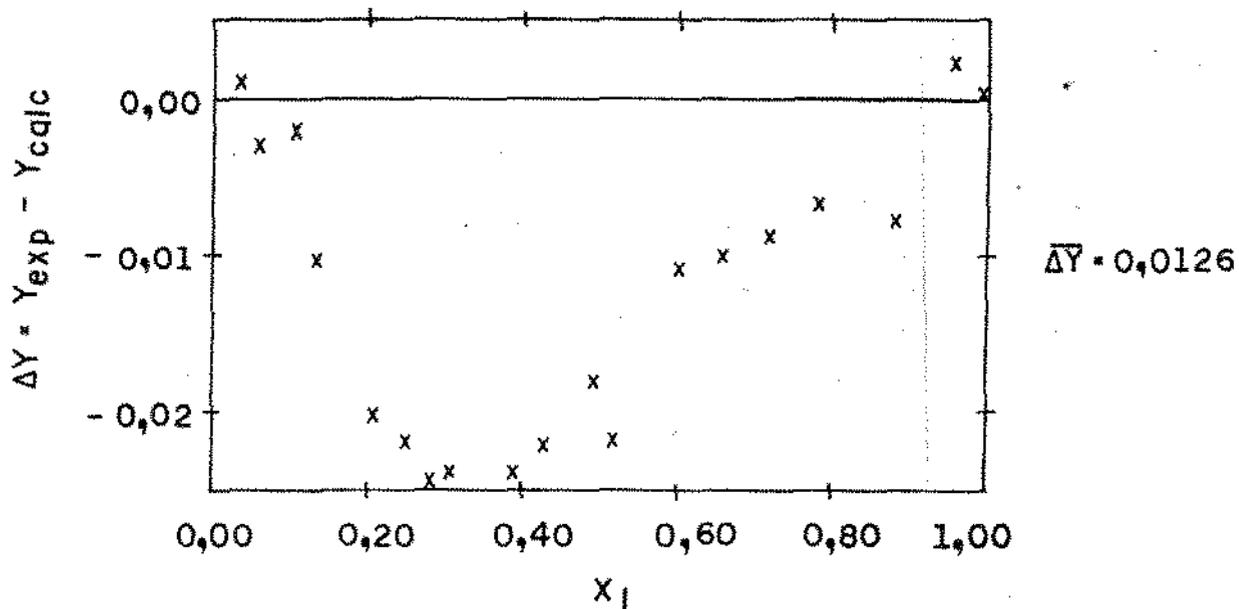


FIGURA II. 28 - ΔY vs X_1
SISTEMA: METANOL (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2)
P = 94,1 kPa (39*)

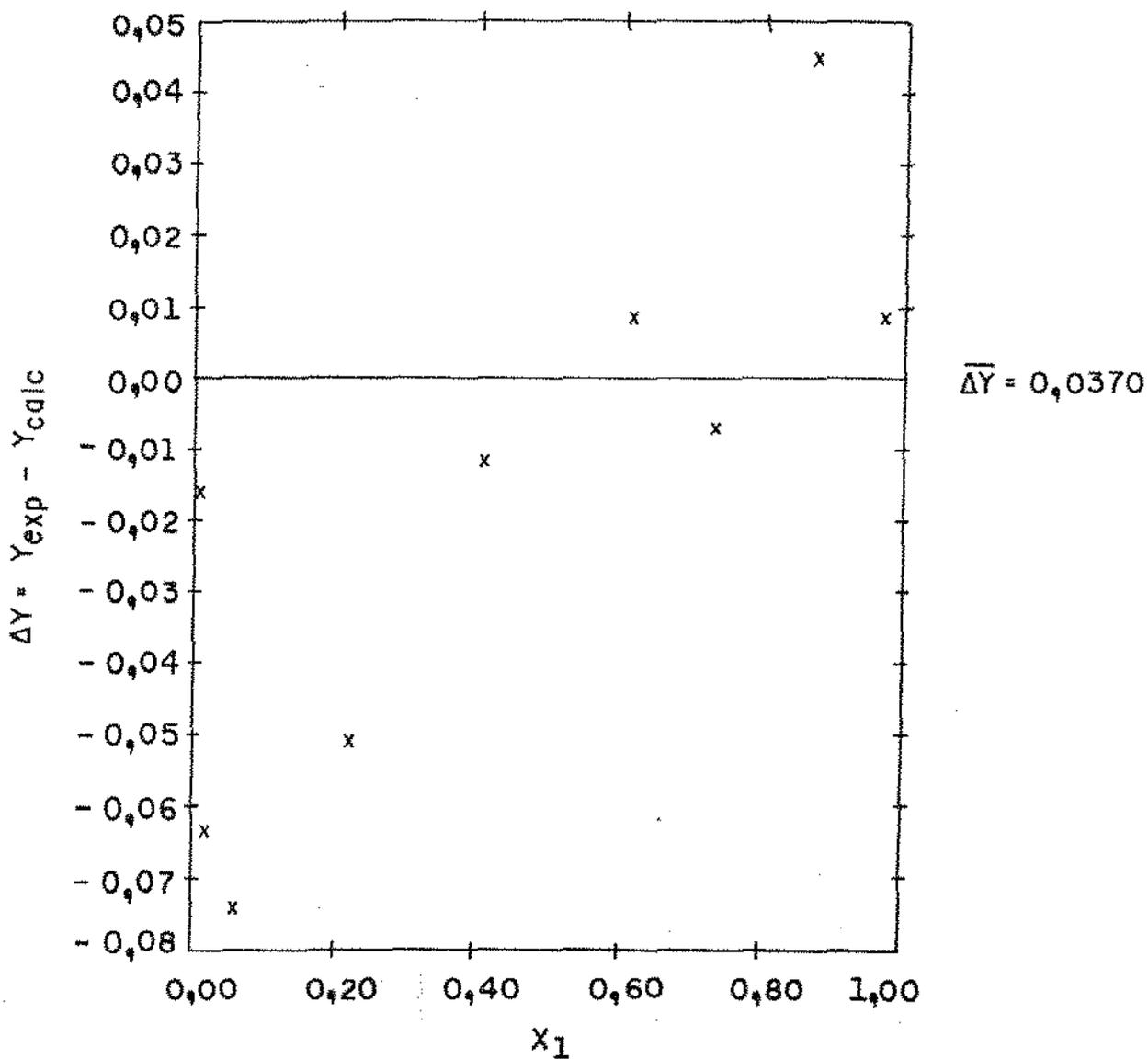


FIGURA II. 29 - ΔY vs X_1
SISTEMA: CICLOHEXANO (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2)
P = 101,3 kPa (4*)

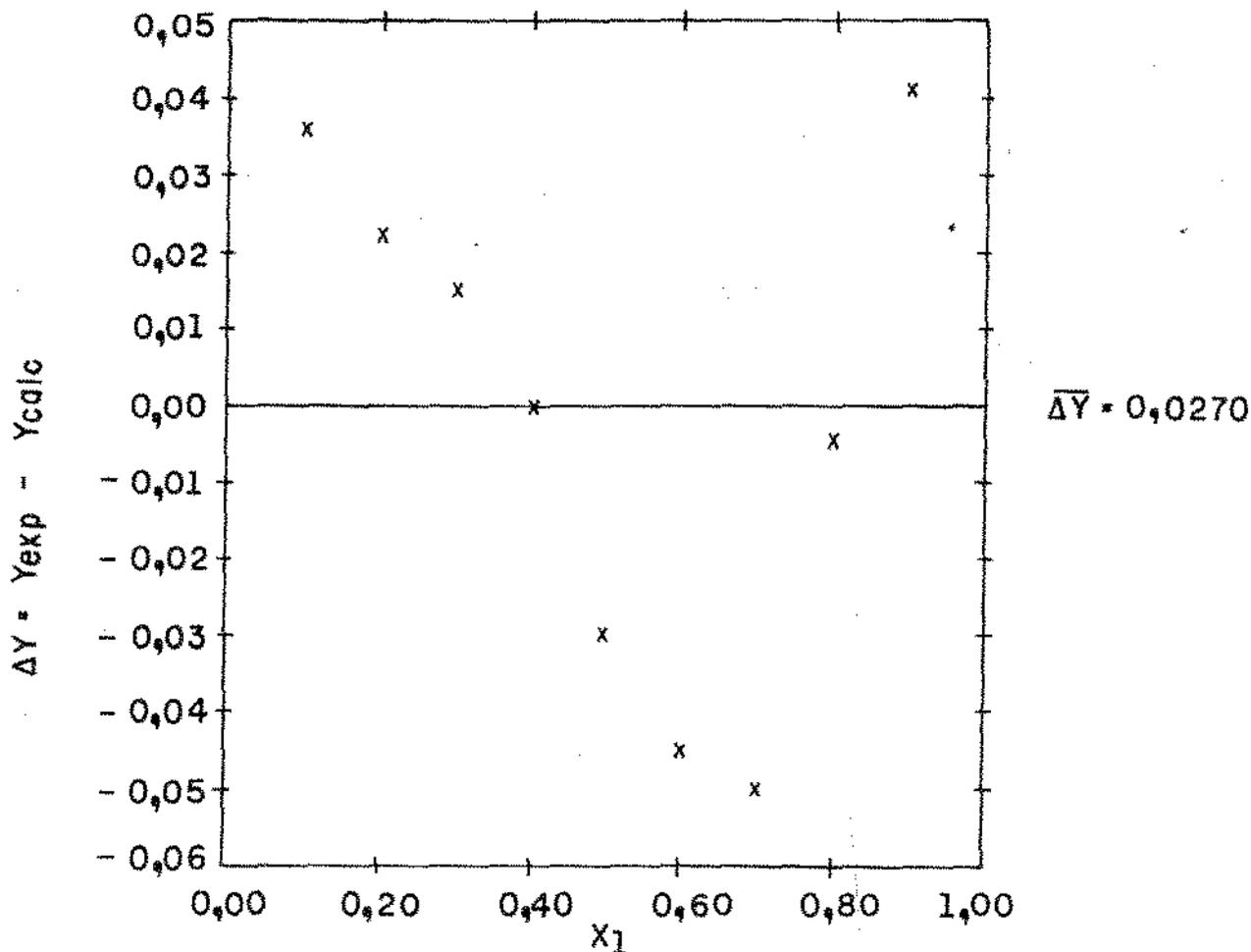


FIGURA II. 30 - ΔY vs X_1
SISTEMA: TOLUENO (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2)
P = 6,7 kPa (49*)

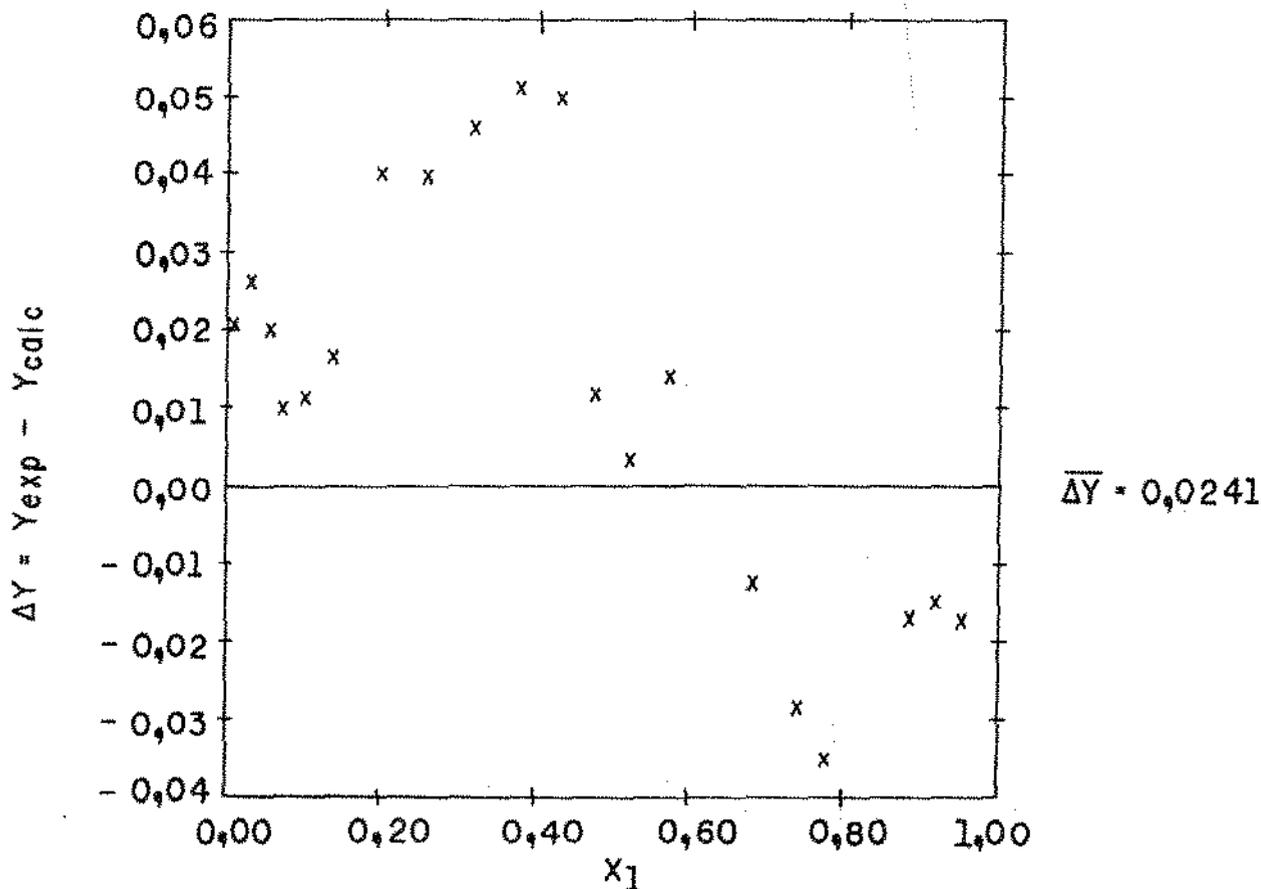
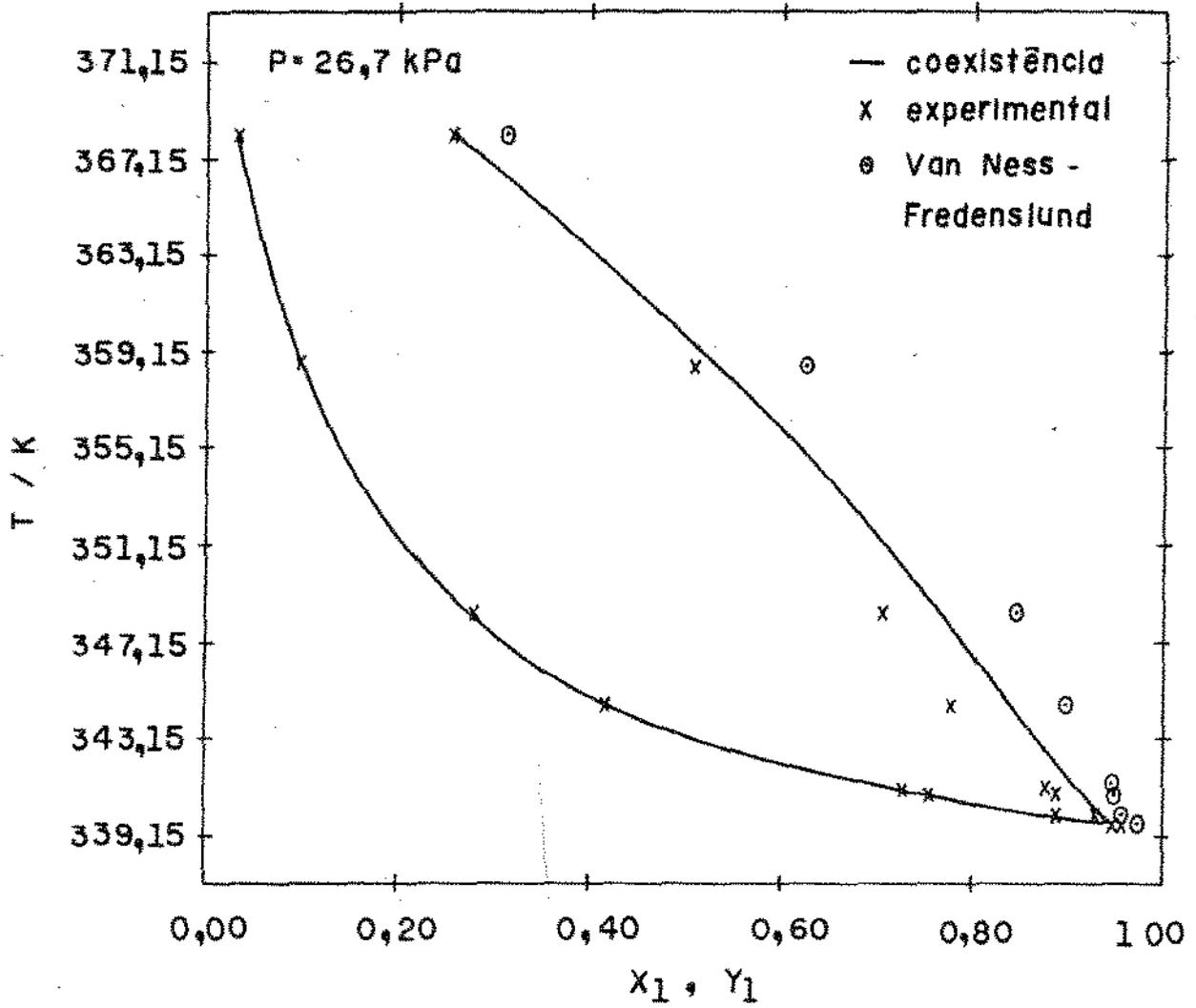
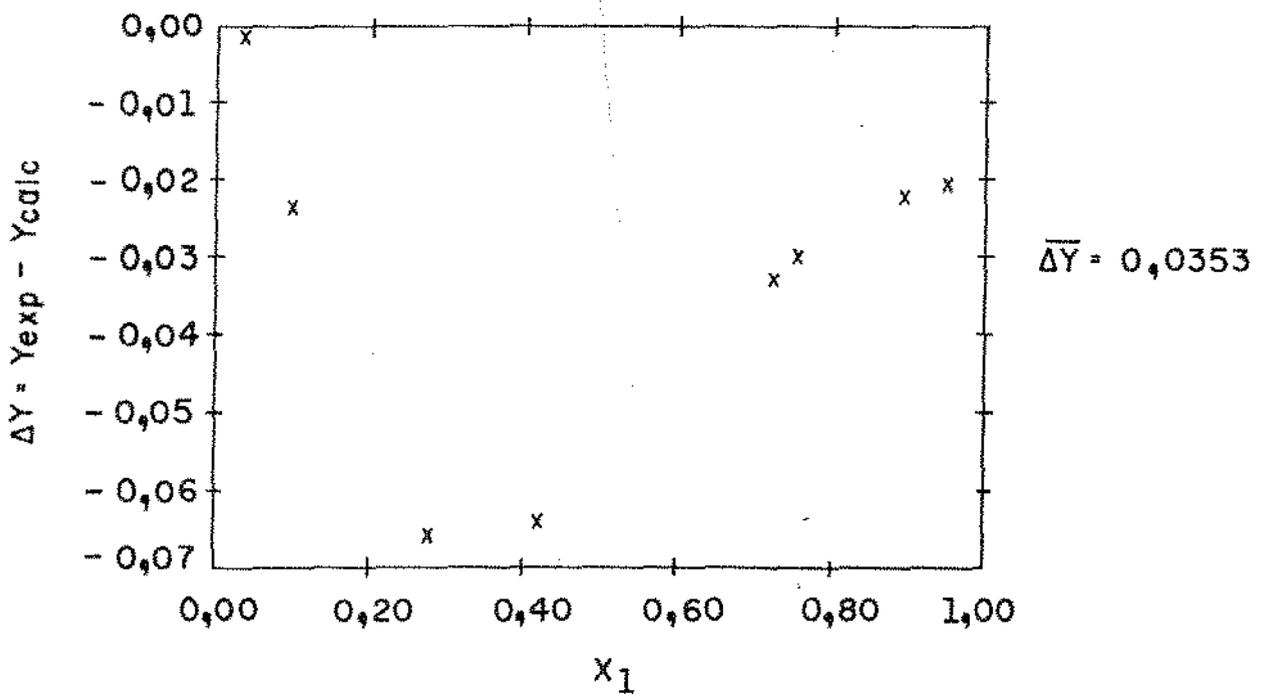


FIGURA II. 31 - ΔY vs X_1
SISTEMA: TOLUENO (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2)
P = 101,3 kPa (120*)



(a) Temperatura vs X_1 e Y_1



(b) ΔY vs X_1

FIGURA II . 32

SISTEMA : ÁGUA (1) / ÁCIDO PROPANÓICO (2)

$P = 26,7 \text{ kPa}$ (24)

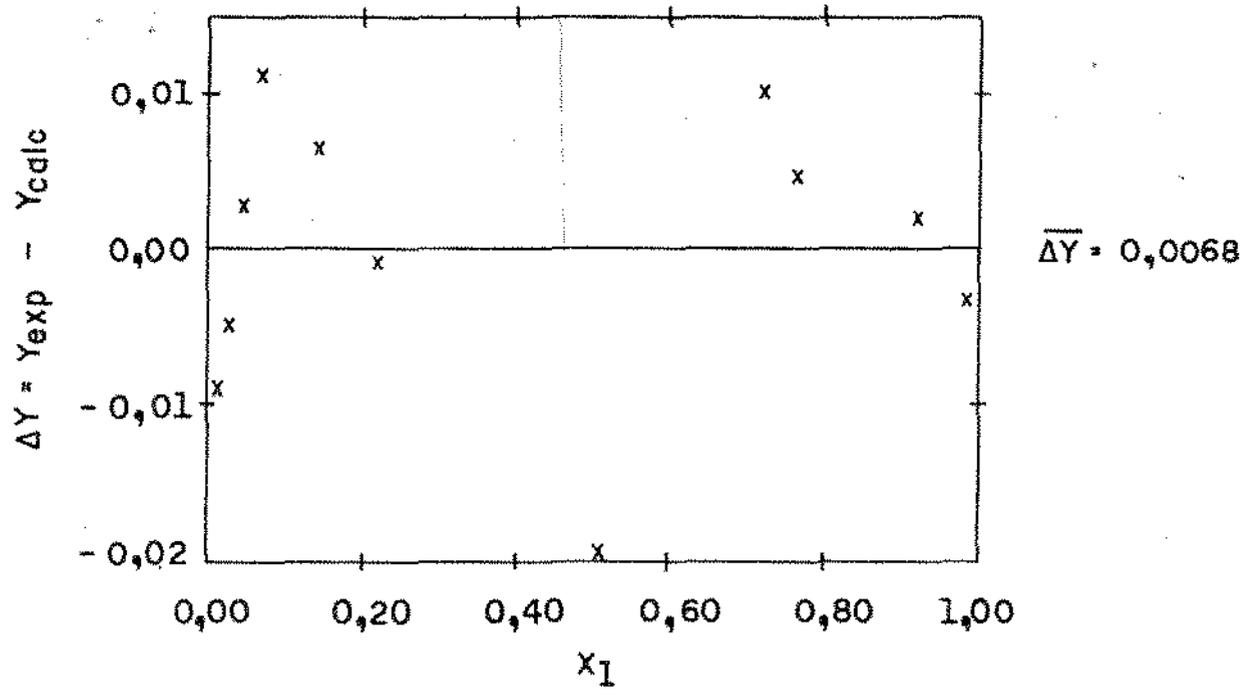


FIGURA II. 33 - ΔY vs X_1
SISTEMA : HEXANO (1) / ACETATO DE VINILA (2)
T = 323,15 K (5*)

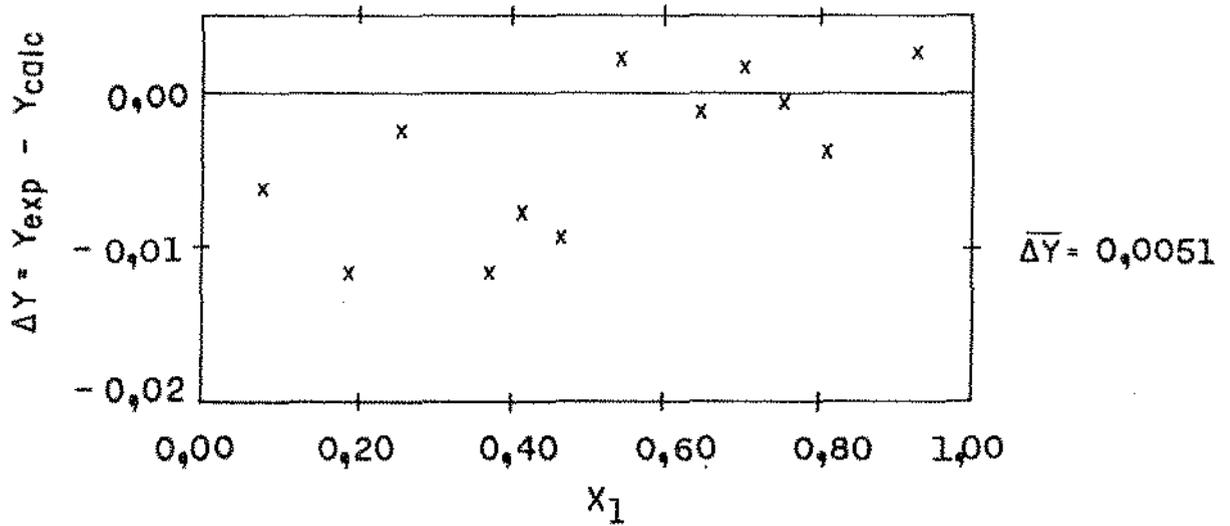


FIGURA II. 34 - ΔY vs X_1
SISTEMA : ACETATO DE METILA (1) / BENZENO (2)
T = 323,15 K (44*)

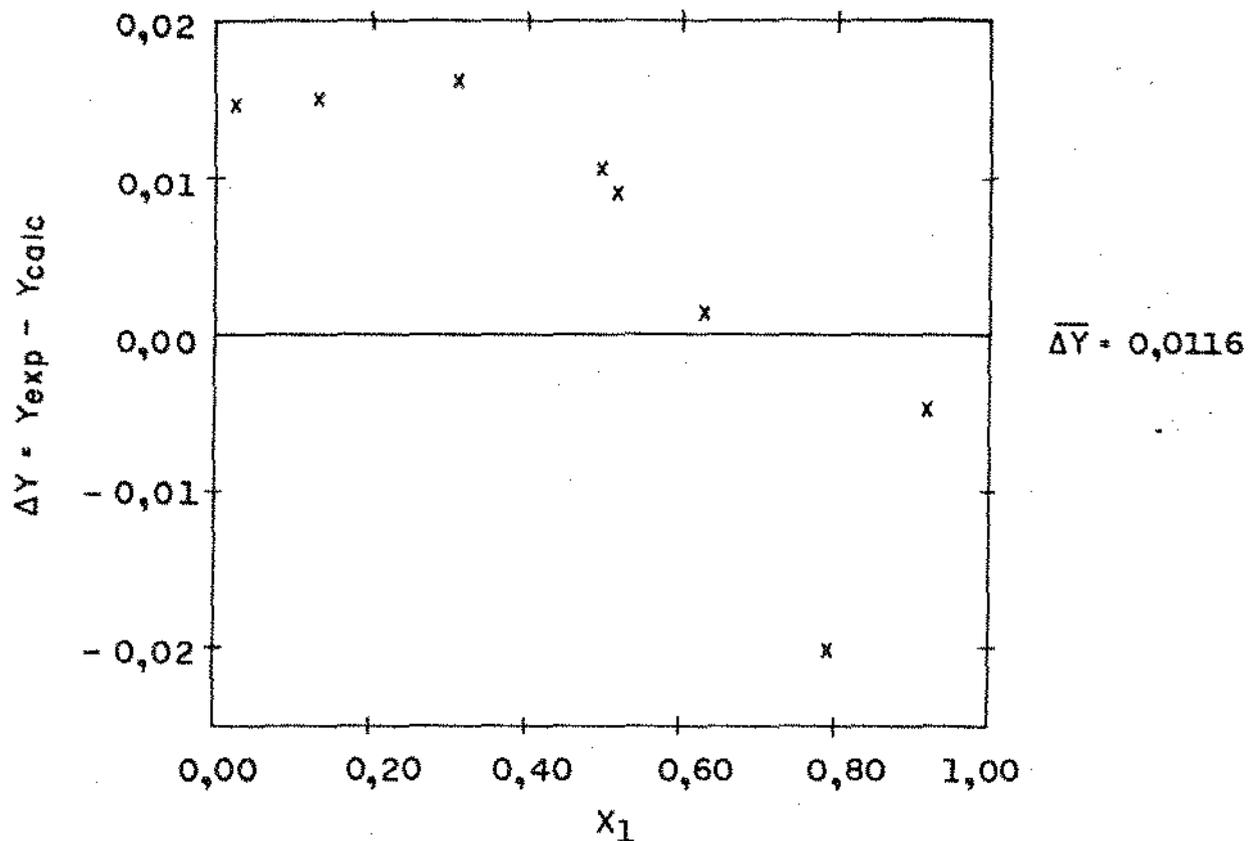


FIGURA II. 35 - ΔY vs X_1
SISTEMA : METANOL (1) / BENZENO (2)
T = 308,15 (42*)

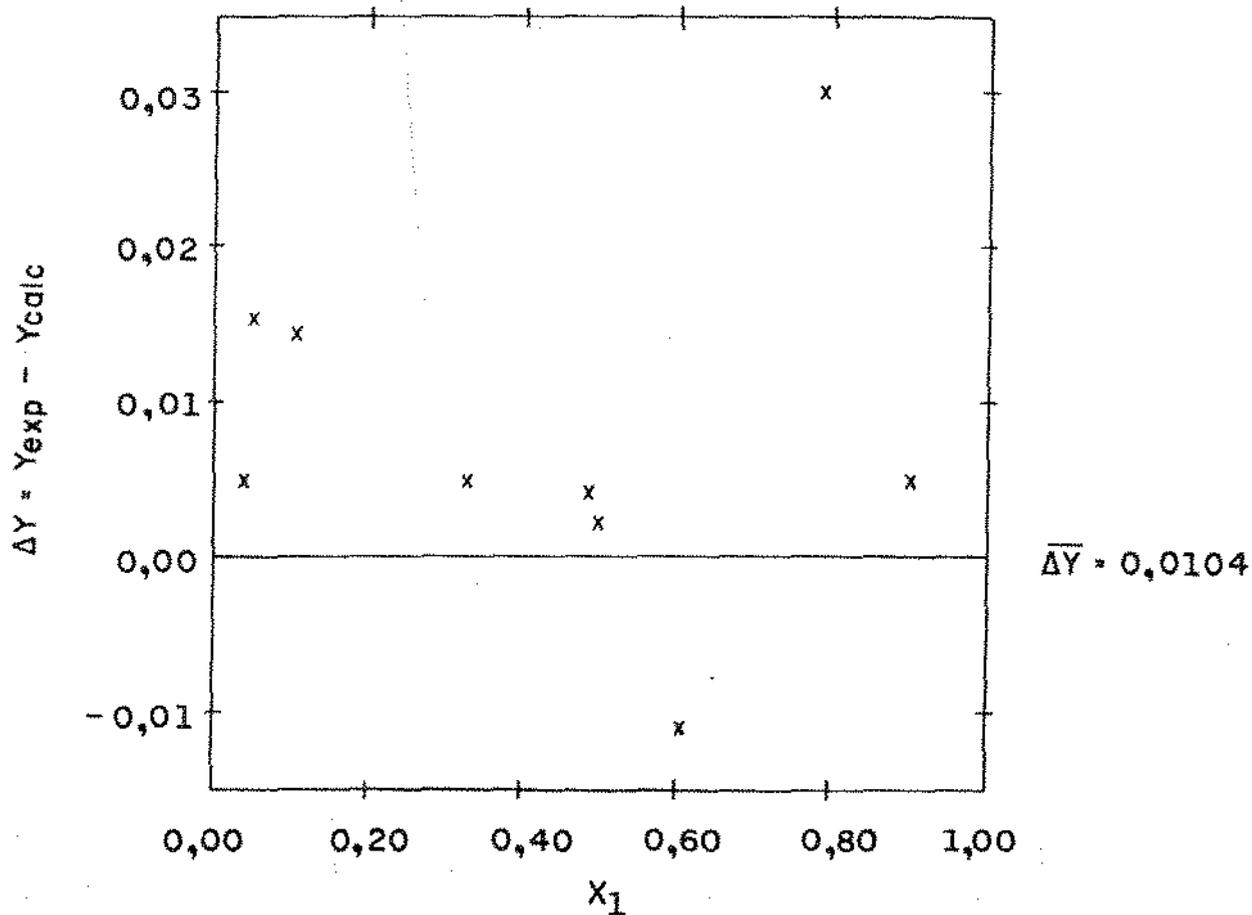


FIGURA II. 36 - ΔY vs X_1
SISTEMA : METANOL (1) / BENZENO (2)
T = 328,15 K (42*)

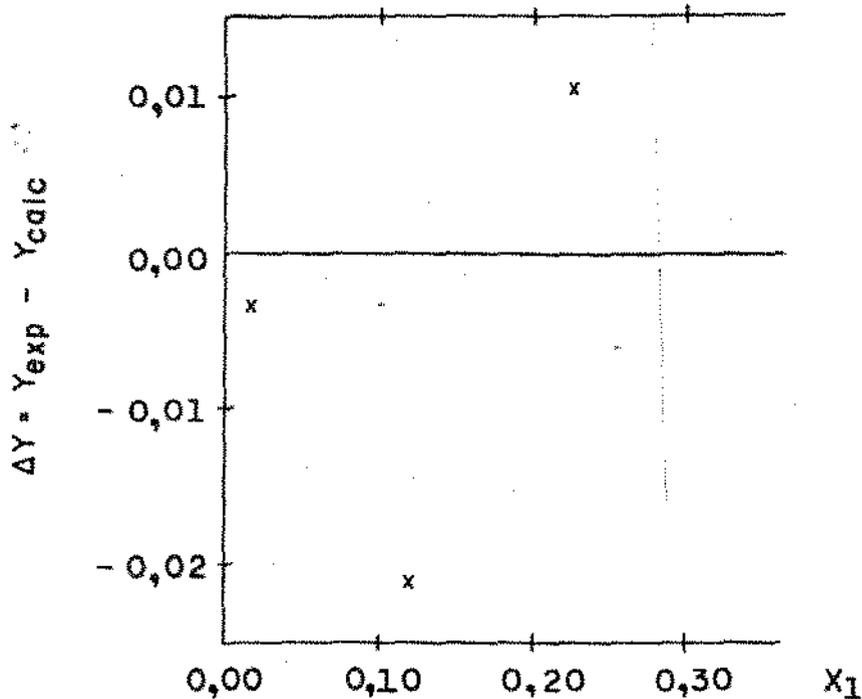
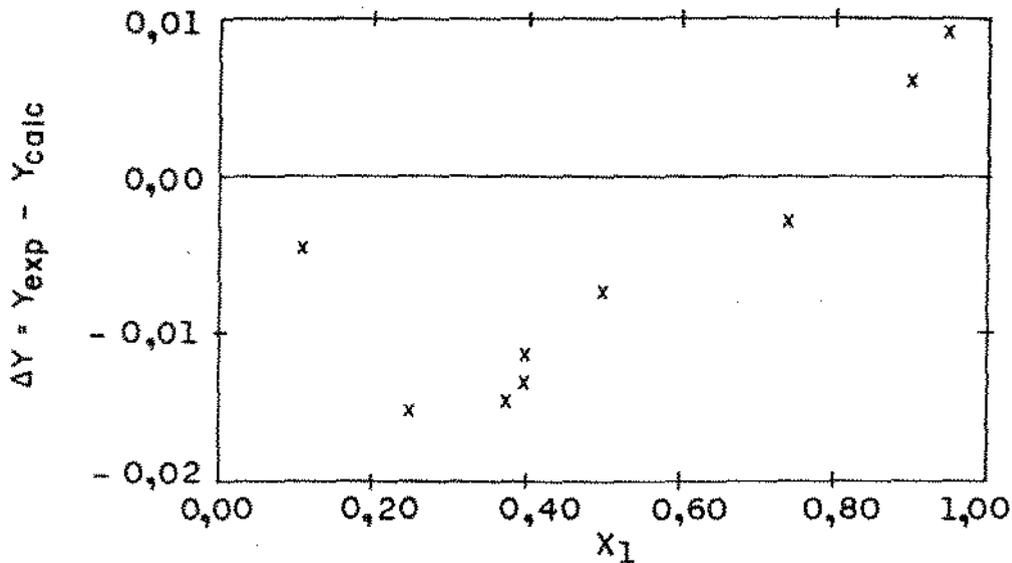
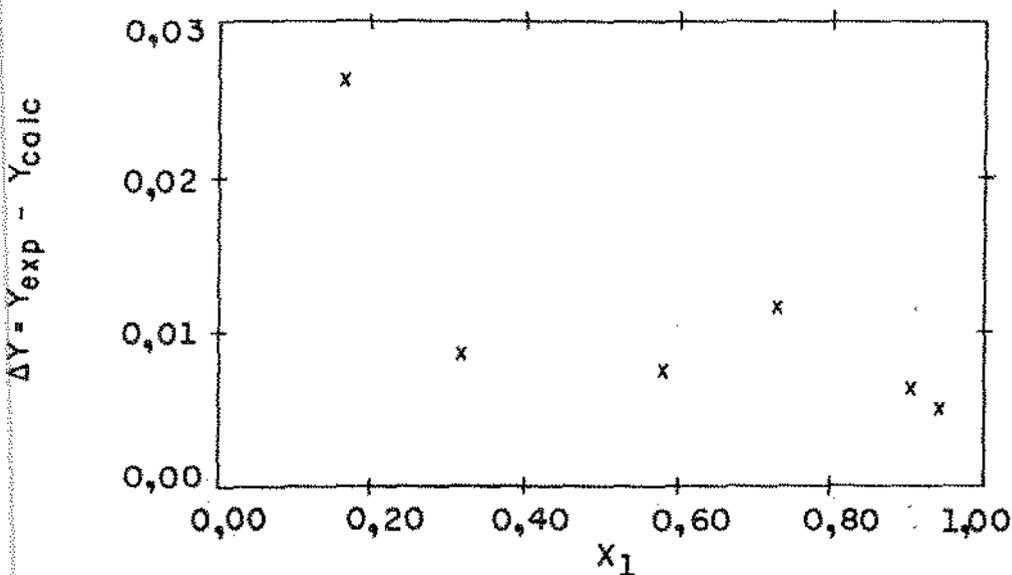


FIGURA II. 37 - ΔY vs X_1
 SISTEMA: TETRACLOROMETANO (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2)
 $T = 293,15 \text{ K}$ (29°)

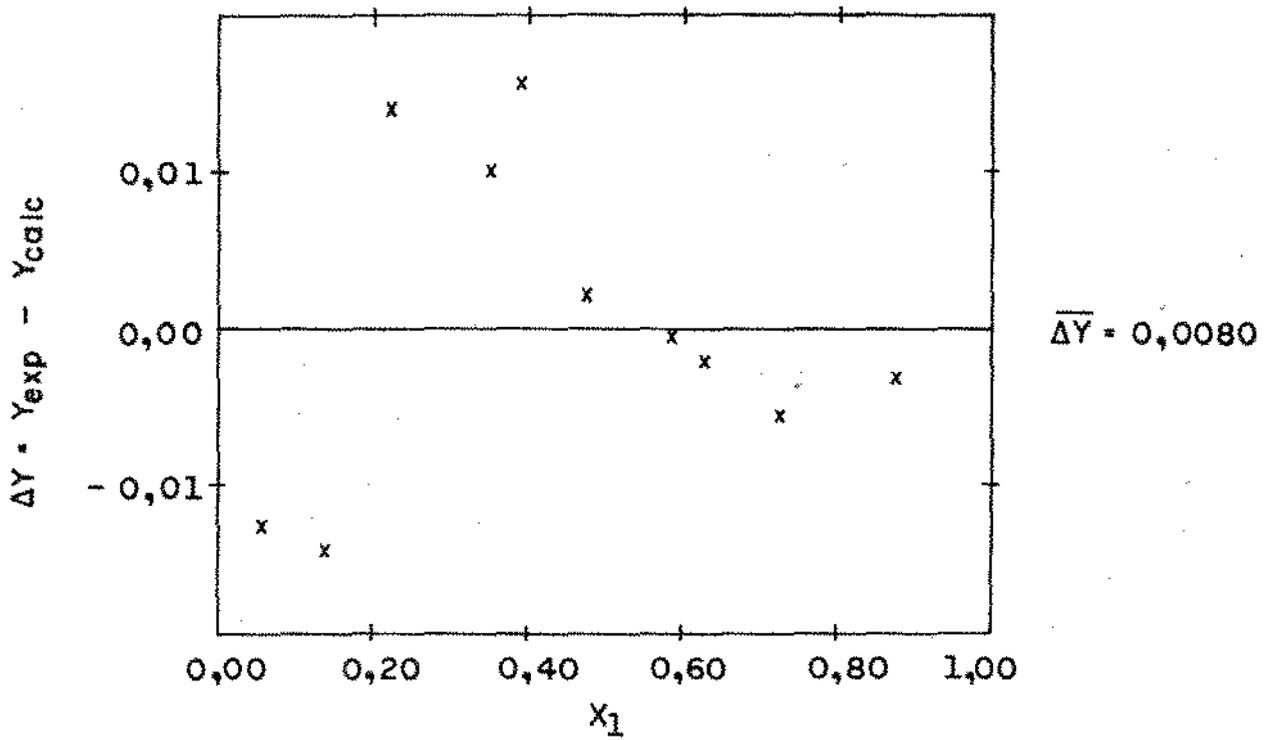


(a) ΔY vs X_1 para $T = 333,11 \text{ K}$

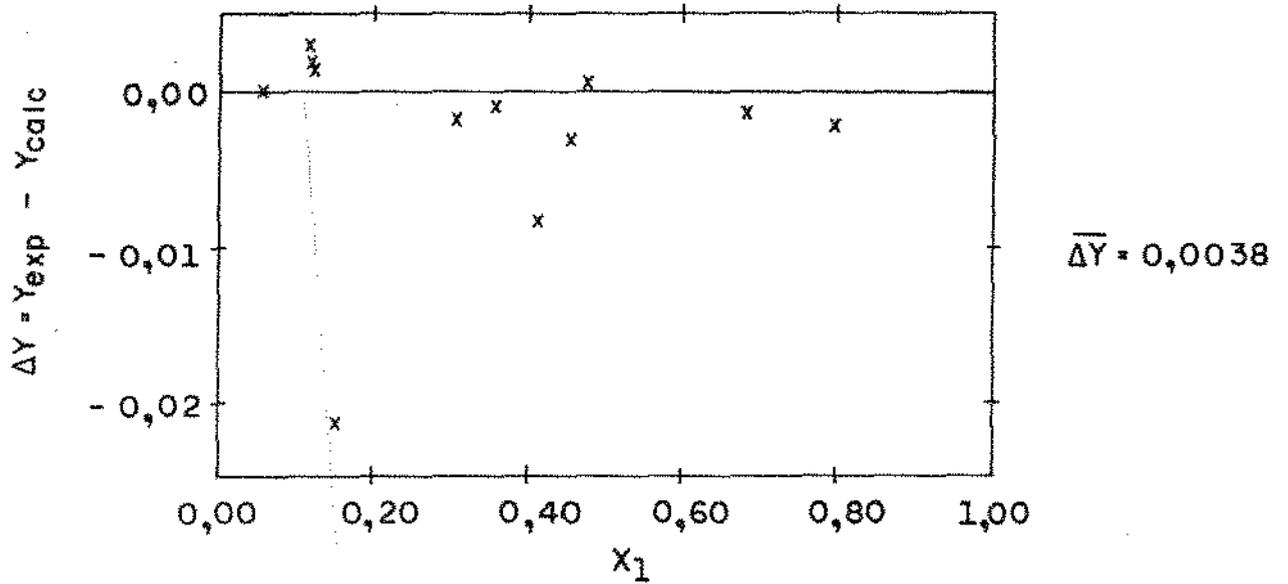


(b) ΔY vs X_1 para $T = 315,15 \text{ K}$

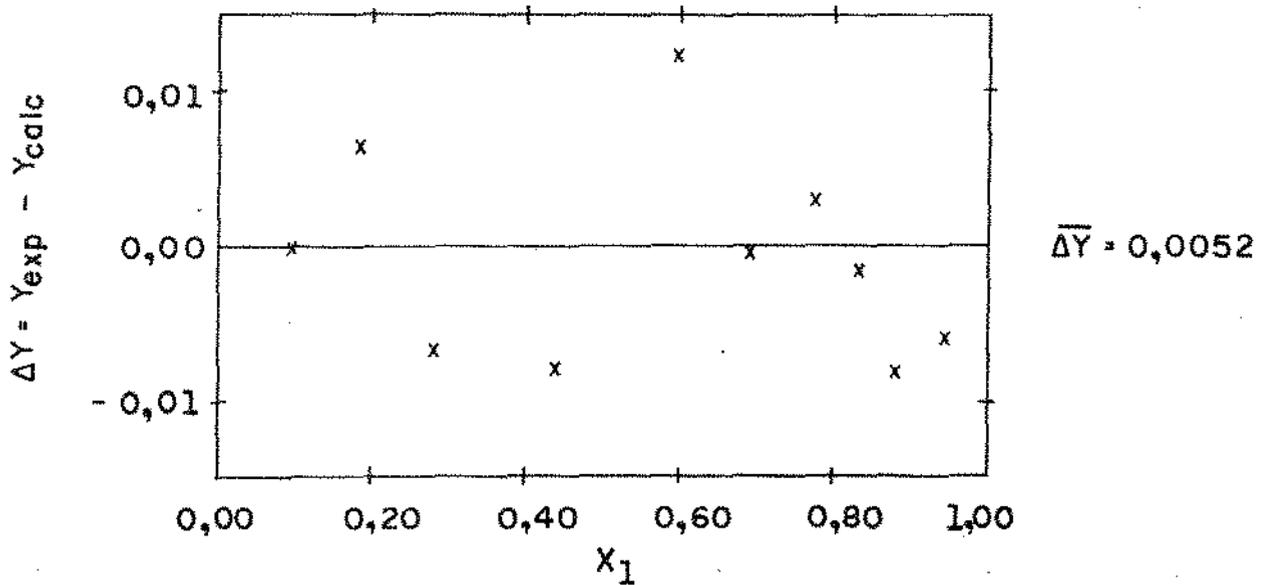
FIGURA II. 38 (a, b) - ΔY vs X_1
 SISTEMA: ACETATO DE ETILA (1) / ACIDO ACÉTICO (2) (45°)



(a) ΔY vs X_1 para $T = 308,15$ K



(b) ΔY vs X_1 para $T = 323,15$ K



(c) ΔY vs X_1 para $T = 343,15$ K

FIGURA II. 39 (a, b, c) - ΔY vs X_1
 SISTEMA: ACETATO DE VINILA (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2) (51*)

II.7 - Critérios de Consistência e Conclusão:

Tendo em vista a complexidade experimental para se obter bons dados de ELV, é muito questionável a imposição de um critério que "eleve certos conjuntos para o céu e condene outros ao inferno".

Na recente edição do seu livro "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria", Prausnitz et al⁽⁴¹⁾ dizem: "The literature is rich with articles on testing for thermodynamic consistency, since it is so much easier to test someone else's data than to obtain one's own in the laboratory" e concluem, dizendo: "a gram of good data is worth more than a ton of consistency tests"....

Obviamente, nos tempos atuais em que se dispõe do auxílio de instrumentação altamente precisa para a medida de propriedades físicas e termodinâmicas, pode-se exigir cada vez mais exatidão experimental. A evolução dos equipamentos de medida de ELV é um trabalho lento de experimentadores-artistas que os aperfeiçoam ao passar dos anos. Acredita-se que muito ainda pode ser feito no sentido de se minimizar as incertezas experimentais, todavia sempre haverá de se deparar com a "falha humana" em cada ponto coletado.

Na literatura são encontrados diferentes critérios de consistência termodinâmica para se julgar a qualidade dos conjuntos de dados de ELV. No ítem (II.2) foram apresentados alguns critérios com base empírica, com base estatística ou até mesmo qualitativos, dependendo do autor ou, muitas vezes, da fi

nalidade a que se destinam os dados.

Os critérios aparentemente mais úteis são o de Van Ness et al⁽⁶⁴⁾ que propõem que se observe qualitativamente se os resíduos entre os valores experimentais e calculados apresentam alguma tendência (isto é, não se distribuem aleatoriamente em torno de zero); o critério quantitativo de Christiansen e Fredenslund⁽¹³⁾, cujo valor $\overline{\Delta Y} \leq 0,01$ deve ser satisfeito para que se aceite como consistente o conjunto de dados e, ainda, o critério de Giordano⁽¹⁸⁾ que considera consistente um conjunto para o qual $\overline{\Delta Y} \leq 2\%$.

Os critérios com base estatística⁽²⁸⁾ geralmente são complicados e tediosos para se programar, além de não fornecerem grande melhoria em termos de conclusão final quanto à qualidade dos dados.

Como primeira conclusão do presente trabalho propõe-se que se adote o critério de Van Ness et al⁽⁶⁴⁾, observando-se a distribuição de Δy_1 em cada ponto experimental na faixa de concentração do conjunto de dados. Uma aleatoriedade dessa distribuição pode indicar ausência de vício no levantamento experimental dos dados de ELV, embora não conclusivamente.

Um segundo critério quantitativo mais objetivo deve levar em conta duas situações que afetam os valores de Δy_1 : uma experimental e outra quando da realização da integração da Equação da Coexistência. No caso experimental deve-se determinar a incerteza da medida da variável usada para comparação, no caso y_1 , para servir de limite superior para os Δy_1 . Deste modo, não

se pode considerar inconsistentes os dados que apresentem desvios, Δy_1 , menores do que o erro experimental. Como o valor do desvio varia de ponto para ponto, adota-se como critério a média, $\overline{\Delta Y}$, dos desvios absolutos na faixa de concentração considerada. No Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (LPT) da UNICAMP a incerteza nos y_1 's medidos é da ordem de 1×10^{-2} (ver Apêndice 6). Na integração da Equação da Coexistência para o cálculo dos valores de y_1 , são usadas correlações que não representam com todo rigor os dados PVT, entalpias de vaporização ou, ainda, no caso dos ácidos carboxílicos, as constantes de dimerização. Assim sendo, essas correlações podem introduzir erros nos y_1 calculados que se refletirão no valor de Δy_1 em cada ponto experimental e, conseqüentemente, no valor de $\overline{\Delta Y}$. Desta forma, a contribuição do erro experimental deve-se somar o efeito do método de cálculo de y_1 , quando se define o critério quantitativo de consistência termodinâmica.

Neste trabalho, então, propõe-se que se considerem consistentes os dados experimentais que apresentem uma distribuição de Δy_1 vs. x_1 aleatória e, para os quais, $\overline{\Delta Y} \leq 0,015$. Este último valor é proposto em função da experiência no L.P.T., tanto na determinação de dados experimentais de ELV como no cálculo de propriedades termodinâmicas.

De qualquer forma os critérios de consistência ora adotados não devem ser encarados como "absolutos" dada a complexidade inerente ao levantamento de um dado experimental de ELV.

CAPÍTULO III

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DOS SISTEMAS

ETANOL-ÁGUA E ÁGUA-ÁCIDO ACÉTICO

III.1 - Introdução:

Além da contribuição para a solução da crise energética, o PROÁLCOOL se constitui também em fonte abundante e segura de matéria-prima para a indústria alcoolquímica brasileira que, por esta razão, a partir dos anos 70, tem tido maiores possibilidades de expansão e de diversificação de seus produtos. Mesmo o próprio etanol, com especificações mais rigorosas do que aquela do álcool carburante, poderá ter seu mercado ampliado, interna e externamente, caso seu preço seja competitivo em outras aplicações.

Dentro dessa perspectiva é que se prevê a necessidade de dados de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) de misturas de interesse, seja para aperfeiçoar os processos existentes nas indústrias alcooleira (produção de etanol) e alcoolquímica, seja para desenvolver novos processos que utilizem o etanol como matéria-prima.

Como se sabe, cerca de 70% dos investimentos em uma planta química são empregados em equipamentos de separação de misturas, na maioria utilizando operações de contato gás-líquido.

do, como por exemplo, destilação, absorção e arraste (stripping), entre outras. O desenho (design) de tais equipamentos exige dados de ELV de boa qualidade para permitir o uso de coeficientes de segurança tanto menores quanto seja possível.

Dentre as várias misturas de interesse na indústria alcoolquímica, duas se destacam por ocorrerem nos processos iniciais da cadeia alcoolquímica, a saber: etanol⁽¹⁾-água⁽²⁾ e água⁽¹⁾-ácido acético⁽²⁾.

O sistema etanol-água é, talvez, o mais estudado sob o ponto de vista de ELV. Há um número imenso de dados na literatura, isotérmicos e isobáricos, que tem sido coletado para os mais diversos fins. Recentemente, Giordano⁽¹⁸⁾ realizou um estudo dessa mistura e testou a consistência termodinâmica de diversos destes conjuntos de dados e verificou que a quase totalidade dos dados é termodinamicamente inconsistente. Além disso observou também que, enquanto há abundância de dados a 760mmHg, faltam informações nas regiões de baixas e de altas pressões, justamente naquelas em que, provavelmente, os novos processos serão desenvolvidos. Giordano⁽¹⁸⁾ também apresentou uma correlação para extensão dos dados considerados consistentes em largas faixas de temperatura.

Tanto por sua importância industrial quanto pelo interesse teórico que desperta, o binário água-ácido acético tem sido objeto da atenção de vários autores há mais de meio século⁽⁴⁸⁾, existindo grande quantidade de dados a 760 mmHg⁽¹⁹⁾. Recentemente, Tochigi e Kojima⁽⁵⁸⁾ apresentaram dados de ELV de água-ácido acético na faixa de 200 a 760 mmHg, porém calcu-

lando a concentração da fase vapor a partir de dados T vs. x_1 , de acordo com o modelo modificado de Tao. Estes dados são atualmente o que se conhece sobre o comportamento da mistura na região de baixas pressões. Entretanto a correlação termodinâmica dos dados experimentais tem sido tentada apenas nos últimos quinze ou vinte anos, utilizando-se modelos semi-empíricos que levam em conta tanto a presença de dímeros, de trímeros e até quadrímeros de ácido acético na fase vapor como também a forte associação das moléculas do ácido e da água na fase líquida. O teste de tais modelos vê-se prejudicado pela escassez de dados experimentais em ampla faixa de temperatura e de pressão, de modo que as correlações existentes têm aplicabilidade limitada.

Como contribuição ao estudo termodinâmico dos sistemas etanol-água e água-ácido acético, são determinados neste trabalho os dados isobáricos do equilíbrio de fases dos sistemas etanol-água e água-ácido acético, cobrindo a faixa de 150 a 1000 mmHg. Neste capítulo são apresentados estes resultados bem como a verificação da sua consistência termodinâmica, de acordo com o Método da Equação da Coexistência apresentada no Capítulo II. A aparelhagem utilizada é descrita e, no final, correlacionam-se os dados experimentais através de expressões analíticas para coeficientes de atividade da fase líquida, levando em conta as fortes não-idealidades da fase vapor.

III.2 - Aparelhagem e Método Experimental:

Hála et al. (20), autores de uma das mais completas obras sobre determinação experimental do ELV, classificam a maioria dos métodos para a coleta destes dados nos seguintes grupos:

- Método da destilação
- Método da recirculação
- Método estático
- Método dos pontos de bolha e orvalho
- Método de fluxo.

Dispondo-se no Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (LPT) do Departamento de Processos Químicos (DPQ) da UNICAMP de um ebulliômetro com recirculação das fases líquida e vapor condensado, neste trabalho é, então, adotado o método dinâmico de recirculação. 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 (T), pressão (P) e composições das fases coexistentes (líquida, x_1 , e vapor, y_1).

III.2.1 - Descrição da Aparelhagem:

A determinação experimental dos dados de ELV é realizada num ebulliômetro "NORMAG", uma versão comercial do ebulliô-

métro de Röck e Siegel (20).

O esquema geral da aparelhagem está ilustrado na Figura III.1 que, para efeito de descrição, é aqui classificada em dois grupos: (1) aparelhagem principal e (2) aparelhagem auxiliar.

Constitui a aparelhagem principal o próprio ebulliômetro "NORMAG" e os medidores de temperatura e pressão.

A aparelhagem auxiliar consiste de uma bomba de vácuo, um compressor de ar, dois banhos termostáticos, um vaso estabilizador de pressão e um agitador magnético.

III.2.1.1 - Aparelhagem principal:

III.2.1.1.1 - Ebulliômetro "NORMAG":

Construído em vidro pirex, o ebulliômetro "NORMAG" é composto, basicamente, por quatro setores distintos: um frasco de ebulição envolto pela manta de aquecimento, a câmara de equilíbrio e duas seções de amostragem, uma para cada fase.

Um esquema do ebulliômetro "NORMAG" é apresentado na Figura (III.2).

Medidas precisas das propriedades que caracterizam o ELV de sistemas binários ou multicomponentes podem ser obtidas neste aparelho na faixa de 100 mmHg a 1000 mmHg. A pressões a-

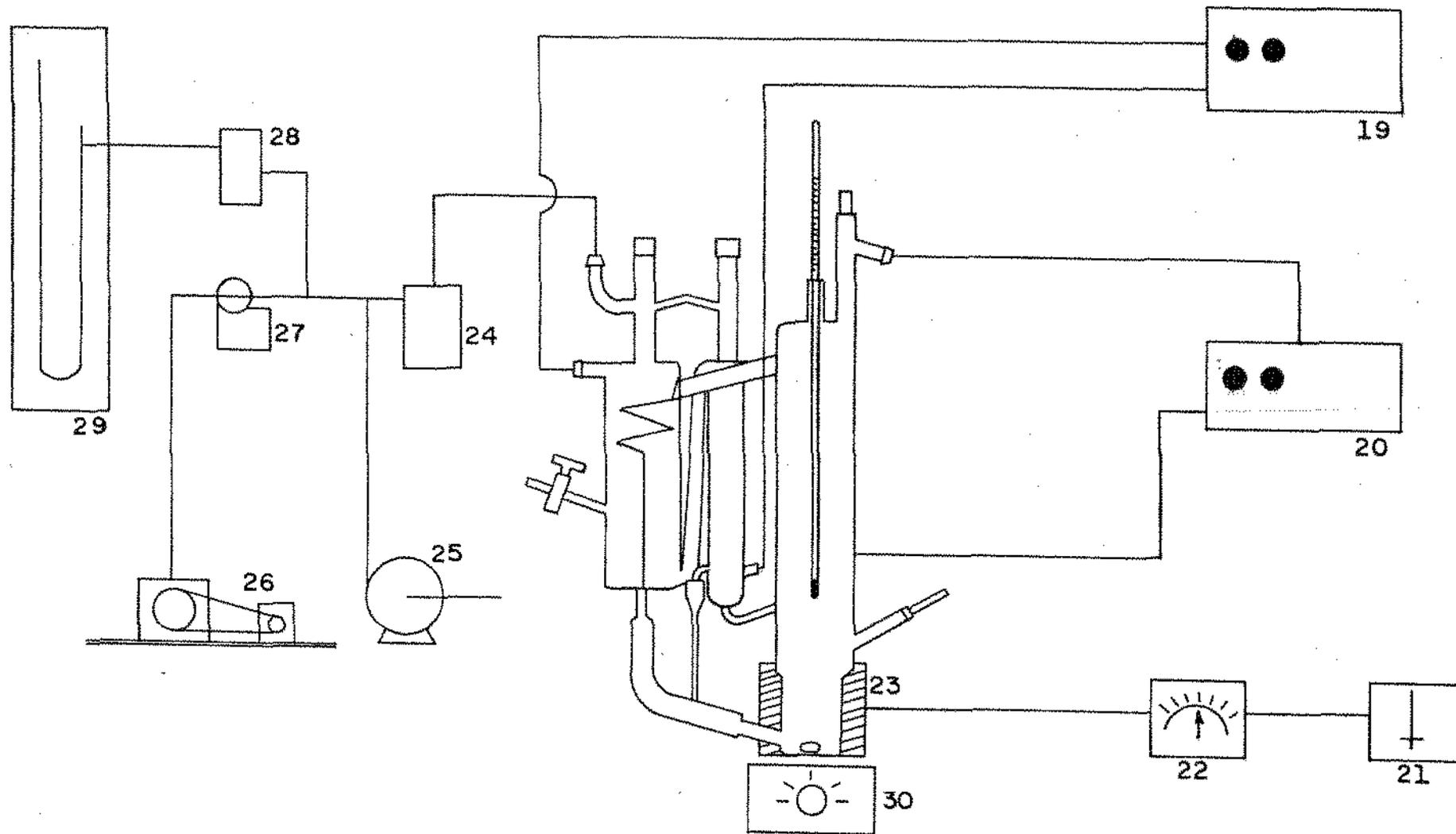
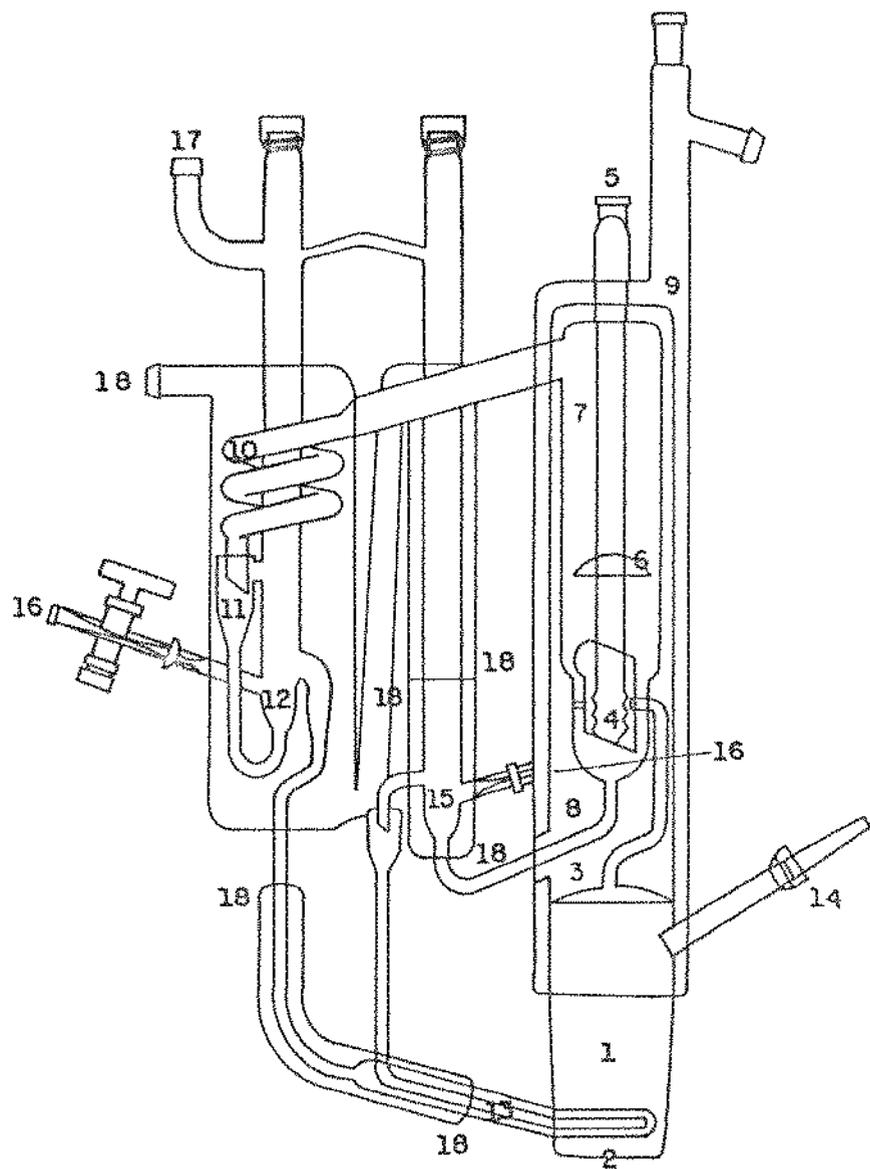
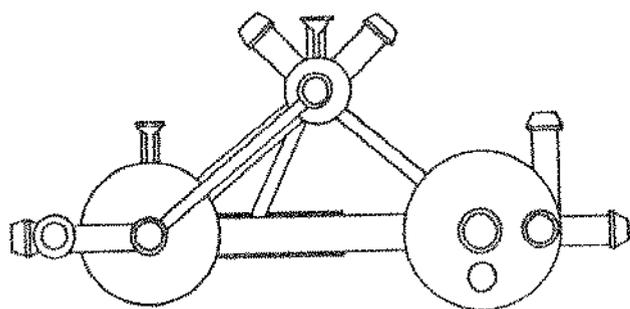


FIGURA III.1
 ESQUEMA DA APARELHAGEM



LATERAL



PLANTA

FIGURA III. 2

EBULIOMETRO " NORMAG "

LEGENDA DAS FIGURAS (III.1) E (III.2)

- 1 - frasco de ebulição
- 2 - barra magnética revestida de Teflon
- 3 - tubo COTTRELL
- 4 - poço do termômetro - ponto de separação das fases em equilíbrio
- 5 - junta esmerilhada para fixação do termômetro
- 6 - anteparo
- 7 - câmara de vapor
- 8 - jaqueta encamisada para circulação de fluido termostático
- 9 - conexão para circulação do fluido termostático
- 10 - condensador da fase vapor
- 11 - conta-gotas da fase vapor
- 12 - ponto para amostragem da fase vapor condensado
- 13 - sistema de tubos concêntricos para troca térmica entre as fases antes do retorno ao frasco de ebulição
- 14 - entrada das fases líquida e vapor condensado no frasco de ebulição
- 15 - ponto para amostragem da fase líquida
- 16 - válvulas para remoção das amostras das fases
- 17 - conexão com a linha de pressão
- 18 - conexões para a água de refrigeração
- 19 - banho termostático para as seções de refrigeração
- 20 - banho termostático para a jaqueta da câmara de equilíbrio
- 21 - potenciômetro para controle do aquecimento
- 22 - amperímetro para regulagem da corrente na manta de aquecimento

- 23 - manta de aquecimento
- 24 - vaso estabilizador de pressão
- 25 - compressor de ar tipo odontológico
- 26 - bomba de vácuo
- 27 - manostato de mercúrio
- 28 - vaso contendo cristais higroscópicos
- 29 - manômetro de mercúrio
- 30 - agitador magnético

baixo de 50 mmHg podem haver falhas nas medidas para alguns sistemas devido às características de ebulição de muitos líquidos sob tais condições.

III.2.1.1.2 - Manômetro de Mercúrio:

O manômetro de mercúrio consiste de um tubo de vidro em "U", contendo mercúrio limpo e isento de ar, com 125 cm de altura e 0,8 cm de diâmetro interno. Uma de suas extremidades é fechada e evacuada e a outra é conectada ao ebulliômetro através de mangueiras plásticas com náilon trançado. A pressão é lida em escala milimetrada com precisão de 0,5 mmHg.

Junto ao manômetro encontra-se um termômetro de mercúrio com escala de -10°C a 100°C e precisão de $0,5^{\circ}\text{C}$ para indicar a medida da temperatura ambiente, utilizada no cálculo das correções de pressão necessárias.

III.2.1.1.2.1 - Correção para a pressão desejada:

A pressão a ser lida no manômetro de mercúrio na coleta dos dados isobáricos de ELV é calculada tendo-se em conta a dependência do peso específico do mercúrio com a temperatura e aceleração da gravidade locais e a dependência da altura equivalente do fluido manométrico com o efeito capilar, do seguinte

modo (?):

$$P = w_M \Delta h_E \quad (\text{III.1})$$

onde: P \equiv pressão desejada, mmHg

w_M \equiv peso específico corrigido do fluido manométrico; depende da temperatura e aceleração da gravidade local

Δh_E \equiv altura equivalente do fluido manométrico; depende das alturas dos fluidos envolvidos e do efeito capilar.

Levando-se em conta as dependências do peso específico e altura equivalente do mercúrio, a equação (III.1) torna-se (?):

$$P = \frac{1}{(1 + 1,818 \times 10^{-4} t_m)} \frac{g_{\text{local}}}{g_{\text{padrão}}} (P_L \pm C_C) \quad (\text{III.2})$$

onde: g_{local} \equiv aceleração da gravidade local, cm/s

$g_{\text{padrão}}$ \equiv aceleração da gravidade padrão, cm/s

P_L \equiv pressão lida, mmHg

t_m \equiv temperatura ambiente, °C

C_C \equiv fator de correção capilar

O valor da aceleração da gravidade local, g_{local} , pode ser calculado a partir da latitude (ϕ) e altura acima do nív-

vel do mar (H/m) ⁽²⁰⁾:

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

(III.3)

Para a cidade de Campinas:

$$H = 693 \text{ m} \quad \text{e} \quad \phi = 52^{\circ}53'20''$$

Assim, $g_{\text{local}} = 981,1116016 \text{ cm/s}^2$.

A aceleração da gravidade padrão ($g_{\text{padrão}}$) vale ⁽²³⁾:

$$g_{\text{padrão}} = 981,3254614 \text{ cm/s}^2$$

Para o caso de manômetros com mercúrio puro, construídos de vidro e cujos ramos contêm vácuo (A) e nitrogênio gasoso (B), a correção capilar fornecida pela física elementar é dada por ⁽⁸⁾:

$$C_c = \frac{2\cos\theta_M}{w_M} \left(\frac{\tau_{A-M}}{r_A} - \frac{\tau_{B-M}}{r_B} \right)$$

(III.4)

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

$\tau_{A-M}, \tau_{B-M} \equiv$ coeficiente de tensão superficial do mercúrio em relação ao vácuo (A) e nitrogênio gasoso (B). Valem 470 dyn/cm e 480 dyn/cm, respectivamente.

$r_A, r_B \equiv$ raios dos tubos que contêm A e B. Valem 0,1969in.

Com isso, tem-se (?):

$$P_L = \frac{P(1+1,818 \times 10^{-4} t_m)}{0,9997821} - 0,0241499 (1+1,818 \times 10^{-4} t_m) \quad (\text{III.5})$$

sendo que P e P_L apresentam unidades em mmHg.

III.2.1.1.3 - Termômetros:

Todos os três termômetros utilizados na montagem experimental são de mercúrio. Um termômetro de marca " NORMAG " previamente calibrado, com precisão de 0,1°C é destinado à medição da temperatura de equilíbrio na câmara de separação. O segundo termômetro, comum, com precisão de 1°C e escala de 20°C a 250°C serve para medir a temperatura do fluido termostático que circula na jaqueta externa à câmara de equilíbrio. O último termômetro está acoplado ao manômetro de mercúrio a fim de detetar a temperatura ambiente no momento de acerto da pressão, a fim de se processar as correções em função dessa temperatura.

III.2.1.2 - Aparelhagem Auxiliar:

As especificações de cada equipamento são apresentadas no Apêndice 5.

III.2.1.2.1 - Banhos Termostáticos:

Na montagem experimental dispõe-se de dois banhos termostáticos: um para aquecer e recircular o fluido na jaqueta externa à câmara de equilíbrio e o outro para recircular o fluido refrigerante nos dois condensadores do ebulliômetro, através de uma bomba de demanda interna.

O fluido termostático utilizado na jaqueta é o trietileno glicol (TEG) que suporta temperaturas de até 200°C. O fluido refrigerante usado nos condensadores é a água, mantida à temperatura de 15°C.

III.2.1.2.2 - Bomba de Vácuo:

É utilizada uma bomba de vácuo para evacuar o sistema e acertar as pressões de trabalho.

III.2.1.2.3 - Compressor de Ar:

A pressurização do sistema é realizada pela injeção de ar comprimido, limpo e seco, proveniente de um compressor tipo odontológico.

III.2.1.2.4 - Cromatógrafo a Gás:

As análises das composições das fases líquida e vapor condensado são realizadas em cromatógrafo de condutividade térmica, acoplado a um integrador, com precisão de 1×10^{-3} .

III.2.1.2.5 - Agitador Magnético:

É indispensável a utilização de um agitador para garantir perfeita mistura entre as 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 das bolhas de vapor, diminuindo o superaquecimento do líquido.

III.2.2 - Procedimento Experimental:

Primeiramente acertam-se as vazões dos fluidos termotáticos na jaqueta (8) e condensadores (18) em temperaturas próximas às desejadas. A temperatura em que o trietilenoglicol (TEG) deve circular não é conhecida "a priori" pois está condicionada à temperatura que vai se estabelecer na câmara de equilíbrio. Entretanto, pode-se obter uma aproximação inicial tomando-se a média das temperaturas de ebulição dos componentes puros. Quando

se dá a estabilização da temperatura de equilíbrio, a temperatura do TEG é finalmente acertada, admitindo-se uma diferença entre ambas de, no máximo, 1°C.

Aproximadamente 240 ml da solução a ser estudada são introduzidos no frasco de ebulição (1), através do tubo destinado à inserção da amostra, até a altura da junção entre o frasco e o tubo COTTRELL(3). Ajusta-se a pressão desejada com o auxílio da bomba de vácuo e/ou do compressor de ar através de uma válvula reguladora de pressão conectada à linha. A pressão a ser lida no manômetro é a resultante do cálculo pela expressão (III.5).

O aquecimento promovido pela manta que envolve o frasco de ebulição é ligado, devendo ser aumentado gradualmente até a solução entrar em ebulição. Diversos testes realizados indicaram que a taxa de aquecimento deve ser tal que o fluxo do condensado seja de 10 a 12 gotas por minuto no conta-gotas da seção de amostragem da fase vapor. A fase líquida, bem mais abundante, flui continuamente e, dependendo dos componentes do sistema, algumas vezes, pode apresentar-se sob a forma de jatos intermitentes.

As bolhas de vapor produzidas promovem a agitação da solução e, no sentido de assegurar uma ebulição uniforme, uma barra magnética revestida de Teflon (2) é colocada no frasco de ebulição e acionada pelo agitador magnético. As bolhas sobem pelo tubo COTTRELL e arrastam consigo o líquido. Assim, líquido e vapor são forçados a um contato íntimo, ao mesmo tempo que o líquido é transportado pelo vapor. A mistura líquido-vapor flui

para o ponto de medida de temperatura (4) - tubo contendo glicerina para facilitar a troca térmica - e se separa em uma corrente ascendente de vapor e outra descendente de líquido. Um anteparo (6) está acoplado para prevenir arraste de gotas do líquido. O tubo COTTRELL e a câmara de vapor (7) estão contidas numa jaqueta de alto vácuo revestida por um filme espelhado (8) cujo exterior é mantido à temperatura de ebulição pela circulação do TEG, evitando-se, assim, condensação parcial do vapor. O vapor flui para o condensador (10) onde é completamente condensado. O condensado, cuja composição é a mesma quando vapor, retorna ao frasco de ebulição após passar pelo contador de gotas (11) e pela seção de amostragem (12). O líquido, por sua vez é conduzido à seção de amostragem (15) e retorna ao frasco de ebulição após passar por um sistema de tubos concêntricos (13) que assegura satisfatória troca térmica com o vapor condensado. Dessa forma dois circuitos são impostos: circulação do vapor e circulação do líquido, sendo que, ambos são remisturados no frasco de ebulição.

Uma vez estabilizada a temperatura de equilíbrio, o que ocorre em poucos minutos (no máximo 5), espera-se 20 minutos para se proceder à coleta das amostras das fases líquida e vapor para garantir operação em regime estacionário que se aproxima do equilíbrio tanto quanto possível.

Com seringas são coletadas uma amostra de 1 ml de cada fase que são, então, subdivididas em três amostras e analisadas no cromatógrafo.

Cada corrida para coleta de dados não leva mais que

meia hora.

Uma nova condição de equilíbrio pode ser estabelecida através da retirada de uma certa quantidade da solução líquida do frasco de ebulição e subsequente introdução de um dos componentes puro.

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 (de $x_1=1$ até $x_1=0$).

III.2.3 - Testes da Aparelhagem:

Foi verificado o desempenho da aparelhagem e do operador através do levantamento dos dados isobáricos de equilíbrio de fases para o sistema etanol-água a 380 mmHg e a 760 mmHg. Nessas pressões existem os trabalhos de Stabnikov^(46*) para 380 mmHg e os de Bloom et al.⁽⁸⁾, Jones et al.⁽²⁵⁾, Kojima et al.^(22*) e Rieder e Thompson^(38*) para 760 mmHg, com os quais os dados deste trabalho são comparados. Os dados isobáricos a 380 mmHg e a 760 mmHg, escolhidos para comparação são aqueles que Giordano⁽¹⁸⁾ considera termodinamicamente consistentes.

III.2.3.1 - Sistema Etanol⁽¹⁾-Água⁽²⁾ a 380 mmHg e a 760 mmHg:

Para calibrar a aparelhagem de coleta dos dados de ELV nas condições atmosféricas normais e em condição de pressão menor que a atmosférica coletaram-se os dados de P-T-x-y a 760 mmHg e a 380 mmHg.

Na tabela (III.1) os resultados de 28 corridas experimentais, são apresentados para a pressão de 380 mmHg. Água destilada e deionizada com um ponto de ebulição de 81,25°C e o etanol absoluto "pro analysi" da Merck, com um ponto de ebulição de 61,45°C e teor de pureza medido por análise cromatográfica de 99,8% em base molar foram utilizados.

Na Figura (III.3) estes resultados experimentais são graficados e comparados aos dados já publicados de Stabnikov^(46*).

Os dados experimentais à pressão de 760 mmHg são reportados na Tabela (III.2) e comparados aos dados de Jones et al⁽²⁵⁾, Rieder e Thompson^(38*), Bloom⁽⁸⁾ e Kojima et al^(22*) na Figura (III.4).

Ambos os conjuntos de dados são testados termodinamicamente através do Método da Equação da Coexistência. Nas Figuras (III.5a) e (III.6a) são apresentadas as curvas calculadas pela Equação da Coexistência e os pontos experimentais coletados nas pressões de 380 e 760 mmHg, respectivamente. Os espalhamentos das diferenças entre y_{exp} e y_{calc} são graficados contra x_1 e encontram-se nas Figuras (III.5b) e (III.6b). As diferenças médias entre os valores experimentais e calculados de y_1 em cada caso são 0,0106 e 0,0080.

TABELA III.1

DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA ETANOL⁽¹⁾/ÁGUA⁽²⁾
A 50,663 kPa (380 mmHg)

T/K	x_1	y_1
354,40	0,0000	0,0000
351,35	0,0119	0,1211
349,60	0,0209	0,1868
346,70	0,0397	0,2900
345,35	0,0519	0,3430
344,55	0,0606	0,3565
343,35	0,0723	0,4103
342,95	0,0806	0,4211
342,35	0,0906	0,4500
341,80	0,1020	0,4754
341,30	0,1147	0,4889
340,75	0,1306	0,5035
340,10	0,1500	0,5243
339,85	0,1667	0,5385
339,50	0,1753	0,5391
338,65	0,2116	0,5600
338,35	0,2465	0,5699
338,30	0,2469	0,5702
337,65	0,2952	0,5937
337,10	0,3555	0,6237
336,75	0,4054	0,6385
336,30	0,4455	0,6553
335,90	0,5202	0,6777
335,75	0,5746	0,7146
335,25	0,6383	0,7500
334,90	0,7631	0,8100
334,65	0,8906	0,8990
334,60	1,0000	1,0000

TABELA III.2

DADOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DO SISTEMA ETANOL⁽¹⁾/ÁGUA⁽²⁾
 A 101,325 kPa (760 mmHg)

T/K	x_1	y_1
373,15	0,0000	0,0000
363,60	0,0493	0,3353
359,30	0,0968	0,4457
357,20	0,1527	0,5124
355,90	0,2190	0,5444
354,75	0,2921	0,5893
353,85	0,3808	0,6199
353,25	0,4717	0,6645
352,50	0,5829	0,6960
351,95	0,6514	0,7322
351,45	0,7655	0,8105
351,25	0,8801	0,8906
351,15	0,9145	0,9161
351,20	0,9685	0,9601
351,40	1,0000	1,0000

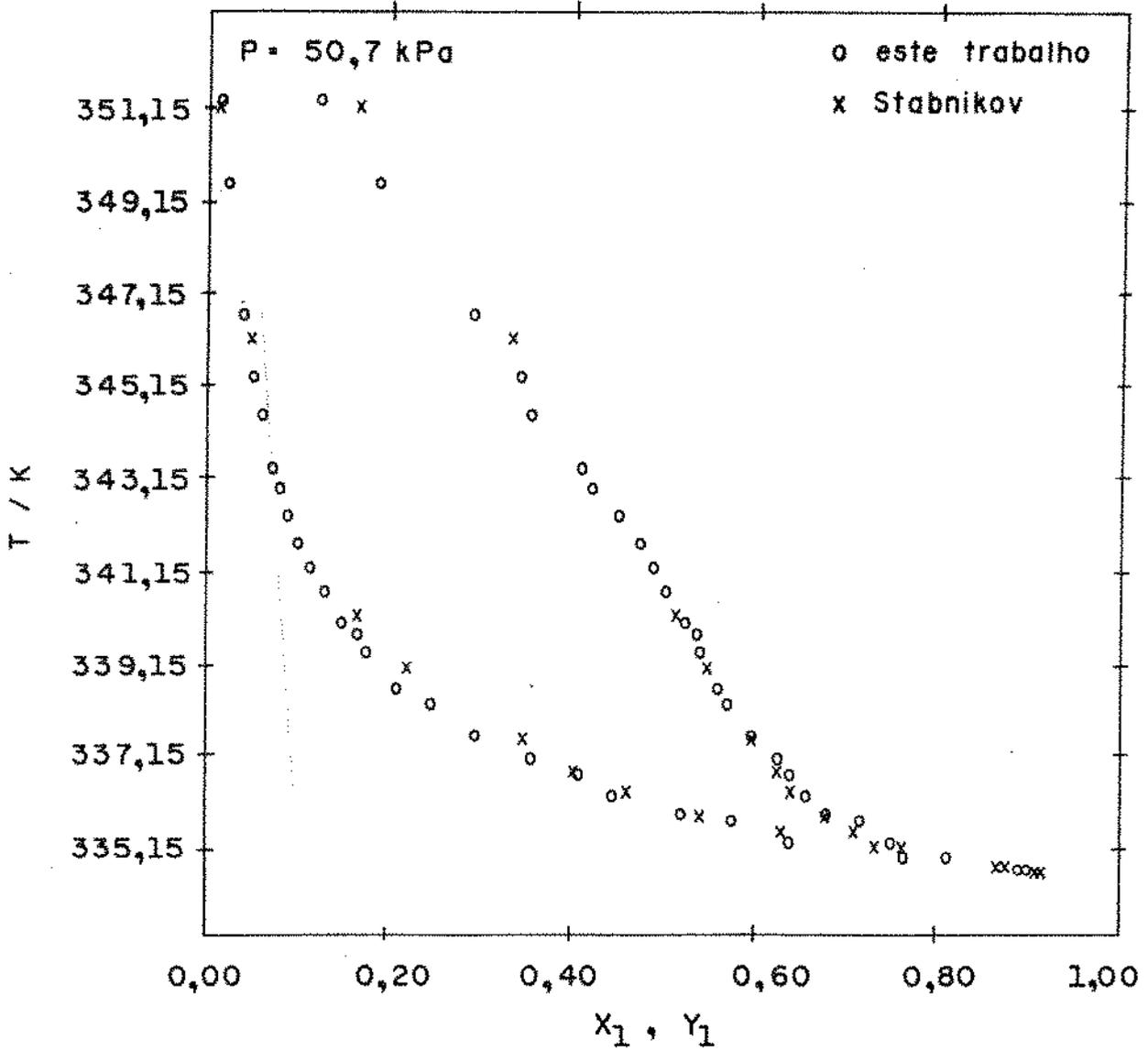


FIGURA III. 3 - Temperatura vs X_1 e Y_1
SISTEMA ETANOL (1) / ÁGUA (2)
P = 50,7 kPa

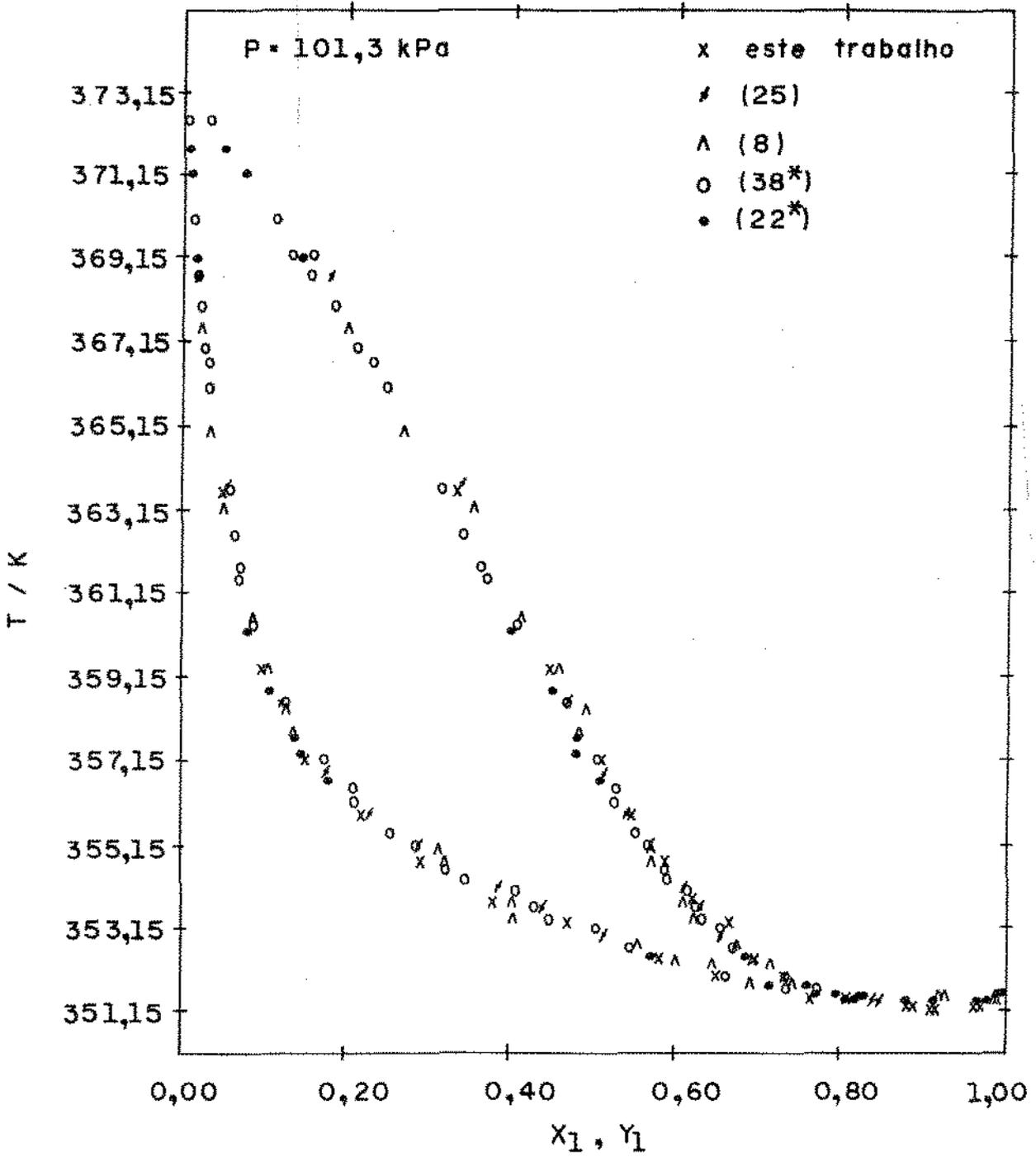
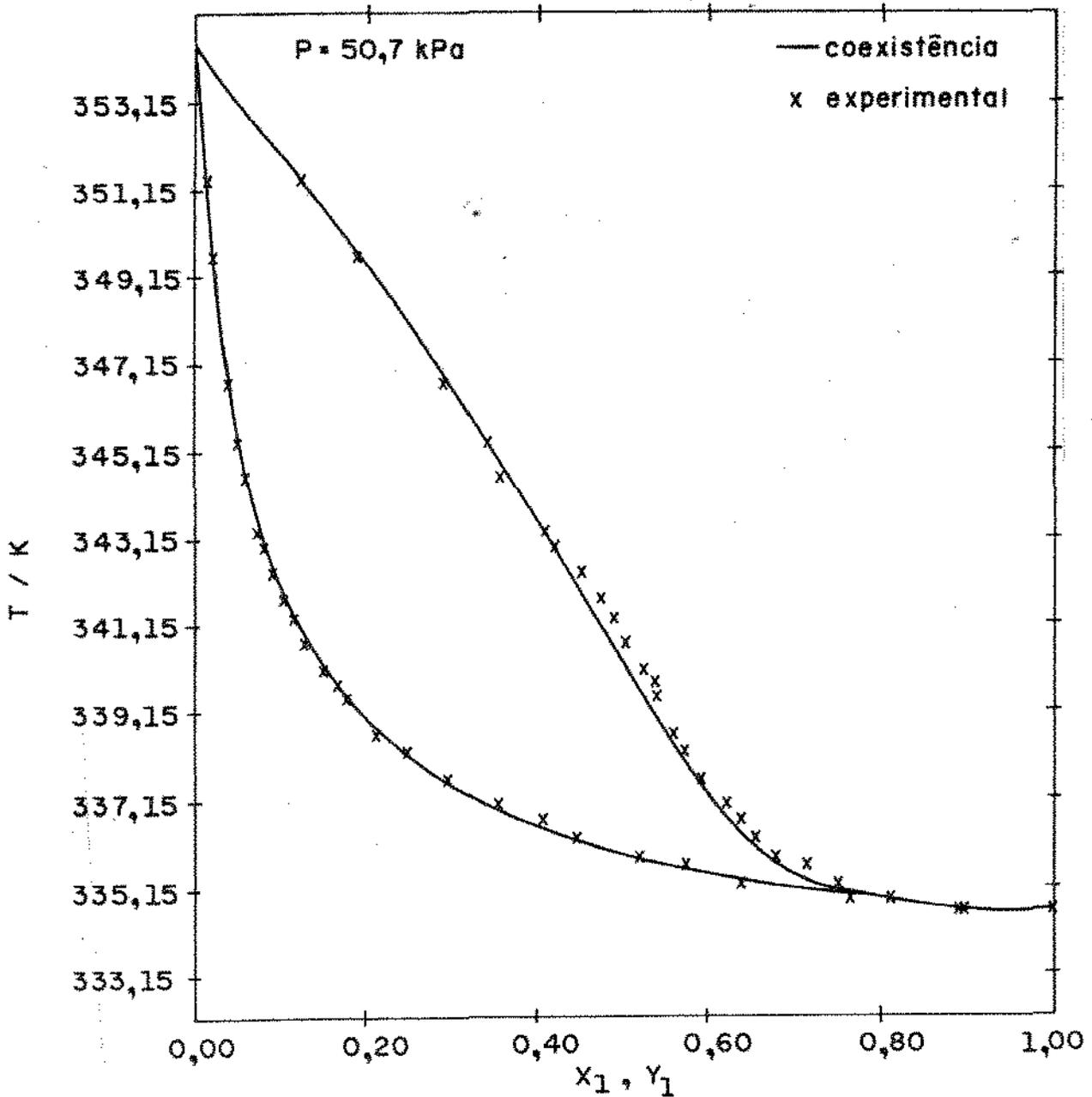
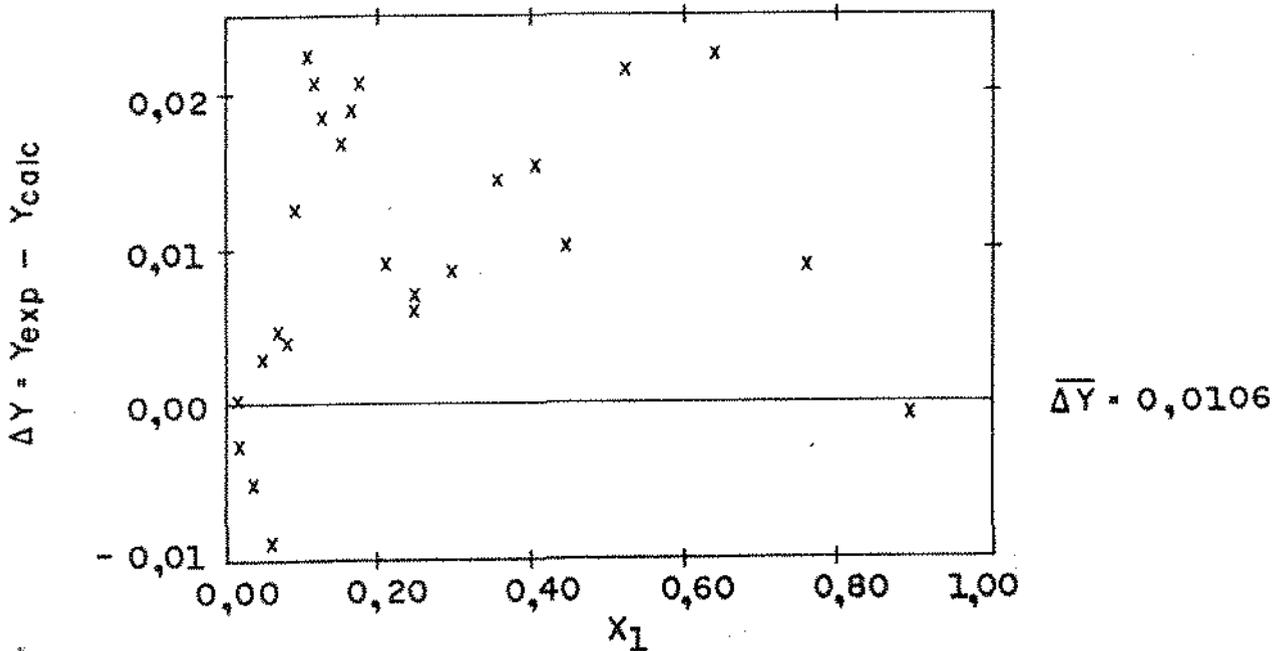


FIGURA III.4 - Temperatura vs X_1 e Y_1
SISTEMA: ETANOL (1) / ÁGUA (2)
 $P = 101,3 \text{ kPa}$



(a) Temperatura vs X_1 e Y_1

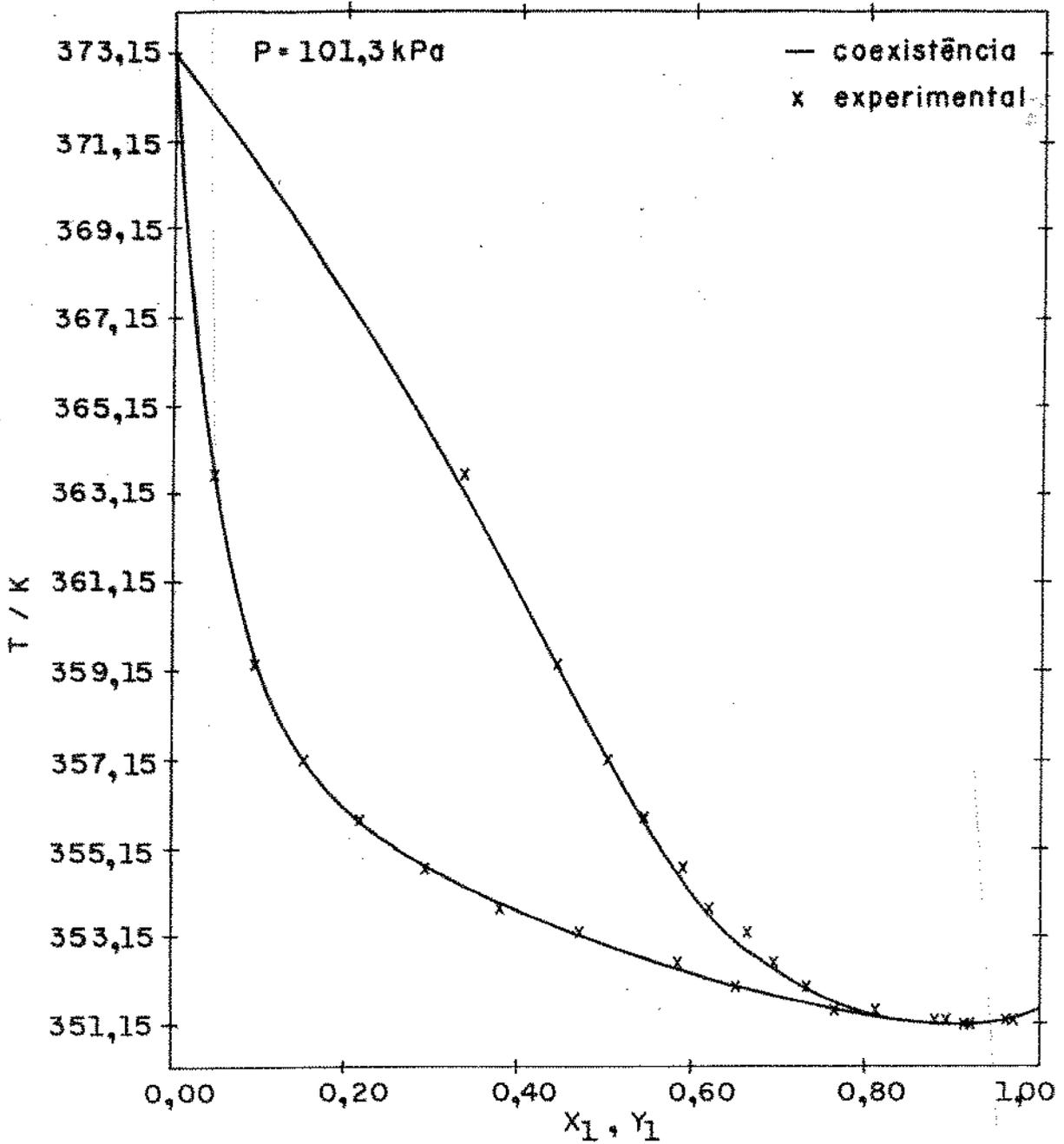


(b) ΔY vs X_1

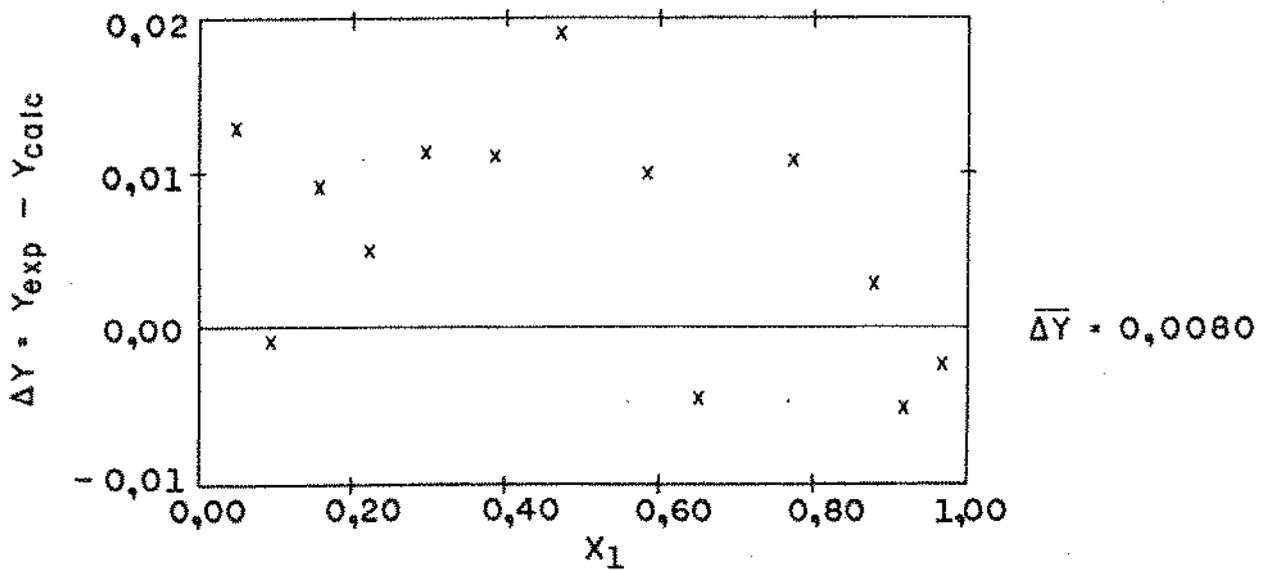
FIGURA III.5 (a, b)

SISTEMA: ETANOL (1) / ÁGUA (2)

$P = 50,7 \text{ kPa}$



(a) Temperatura vs X_1 e Y_1



(b) ΔY vs X_1

FIGURA III. 6 (a,b)

SISTEMA · ETANOL (1) / ÁGUA (2)

$P = 101,3 \text{ kPa}$

Aparentemente os dados de ELV coletados no ebulliômetro do L.P.T. contém um erro sistematicamente positivo em relação aos valores calculados. Entretanto, de acordo com o critério quantitativo proposto ($\overline{\Delta Y} \leq 0,015$), e pela concordância com os dados termodinamicamente consistentes de outros autores, os dados de ELV obtidos podem ser considerados confiáveis. Cabe lembrar as dificuldades de coleta e de homogeneização da fase vapor em qualquer tipo de ebulliômetro, inclusive o NORMAG. Os desvios da ordem de 10^{-2} são perfeitamente aceitáveis no atual estágio das técnicas de ELV em ebulliômetros de recirculação.

III.3 - Resultados Experimentais e Teste de Consistência Termodinâmica dos dados de ELV dos sistemas Etanol⁽¹⁾-Água⁽²⁾ e Água⁽¹⁾-Ácido Acético⁽²⁾:

III.3.1 - Sistema Etanol⁽¹⁾-Água⁽²⁾:

O etanol utilizado é da marca Merck "pro analysi" com teor de pureza de 99,8% em base molar, determinado por cromatografia gasosa. A água é destilada e deionizada no laboratório, com 100% de grau de pureza obtido em análise cromatográfica.

As Tabelas (III.3) a (III.7) apresentam os resultados experimentais para as pressões de 150 mmHg, 300 mmHg, 400 mmHg, 600 mmHg e 900 mmHg. As Figuras (III.7a) a (III.11a) ilustram estes dados.

TABELA III.3

DADOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DO SISTEMA ETANOL⁽¹⁾/ÁGUA⁽²⁾

A 19,998 kPa (150 mmHg)

T/K	x_1	y_1
332,80	0,0000	0,0000
325,55	0,0532	0,3091
323,50	0,0755	0,3900
322,80	0,0838	0,4164
321,90	0,1064	0,4600
319,75	0,1787	0,5342
319,00	0,2090	0,5697
318,80	0,2255	0,5800
318,35	0,2708	0,5905
318,15	0,2972	0,5964
317,60	0,3689	0,6200
317,20	0,4201	0,6441
317,05	0,4604	0,6615
316,70	0,4838	0,6657
316,35	0,5594	0,6998
316,15	0,6174	0,7278
315,85	0,6847	0,7481
315,65	0,7674	0,8031
315,35	0,8404	0,8539
315,25	0,9358	0,9341
315,27	0,9588	0,9415
315,30	1,0000	1,0000

TABELA III.4

DADOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DO SISTEMA ETANOL⁽¹⁾ / ÁGUA⁽²⁾
 A 39,997 kPa (300 mmHg)

T/K	x_1	y_1
348,60	0,0000	0,0000
341,40	0,0373	0,2850
338,50	0,0738	0,3957
336,60	0,0982	0,4467
335,85	0,1200	0,4650
335,00	0,1464	0,5064
333,80	0,1894	0,5570
332,90	0,2500	0,5759
332,25	0,3290	0,6088
331,25	0,4561	0,6536
330,75	0,5416	0,6769
330,35	0,6084	0,7237
329,65	0,7622	0,8163
329,55	0,8050	0,8311
329,40	0,8467	0,8645
329,25	0,9476	0,9380
329,30	0,9693	0,9656
329,35	0,9791	0,9720
329,60	1,0000	1,0000

TABELA III.5

DADOS DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA ETANOL⁽¹⁾/ÁGUA⁽²⁾
A 53,329 kPa (400 mmHg)

T/K	x_1	y_1
355,75	0,0000	0,0000
347,35	0,0431	0,3027
344,20	0,0802	0,4167
342,15	0,1196	0,4739
341,45	0,1391	0,5003
339,65	0,2382	0,5767
338,85	0,3076	0,6046
338,15	0,3928	0,6349
337,60	0,4627	0,6575
336,90	0,5761	0,7061
336,55	0,6363	0,7362
336,25	0,6939	0,7697
335,90	0,8129	0,8425
335,85	0,8760	0,8791
335,70	0,9147	0,9174
335,70	0,9591	0,9535
335,75	0,9950	0,9917
335,85	1,0000	1,0000

TABELA III.6

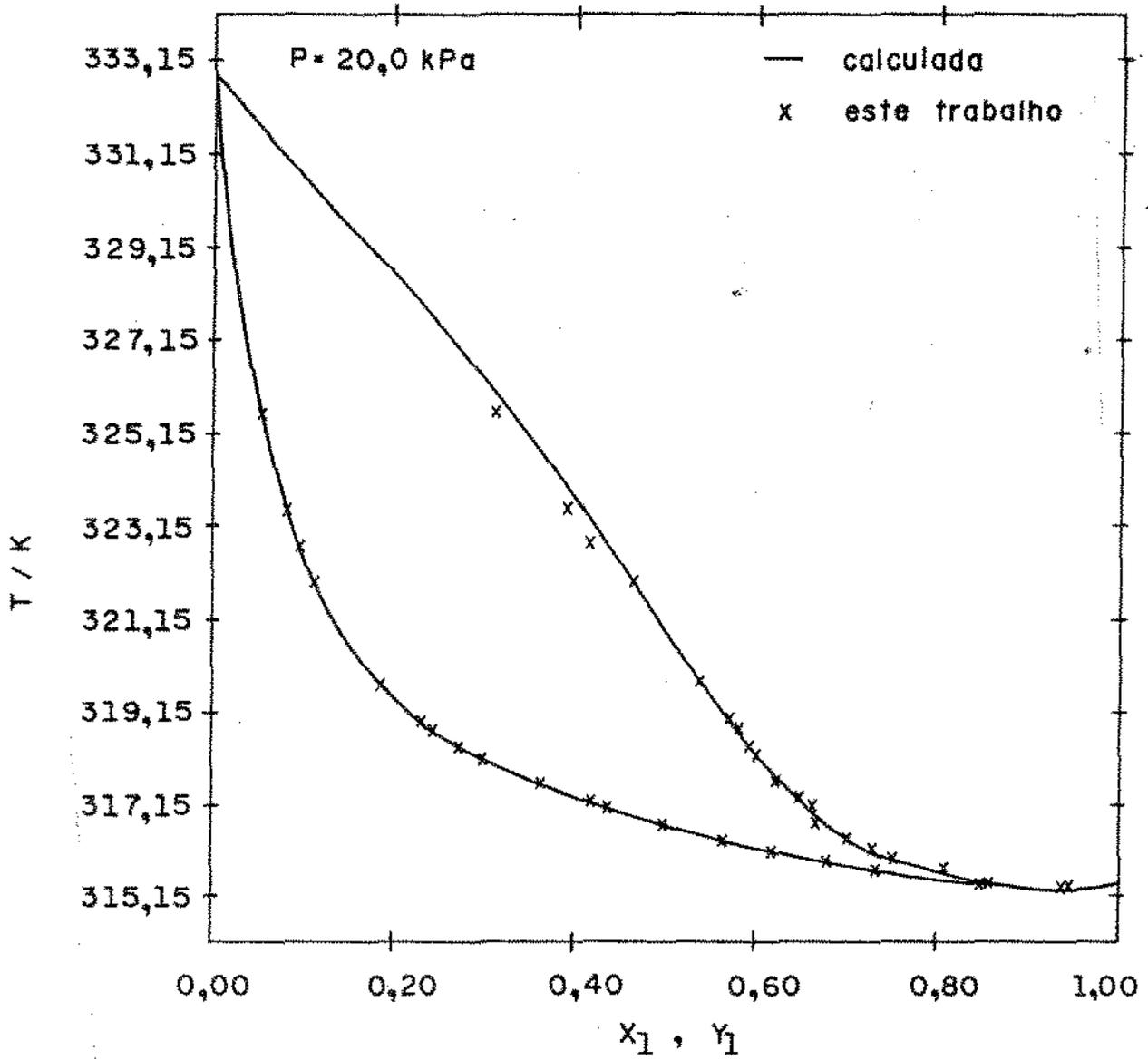
DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA ETANOL⁽¹⁾/ÁGUA⁽²⁾
 A 79,933 kPa (600 mmHg)

T/K	x_1	y_1
366,30	0,0000	0,0000
359,85	0,0260	0,2112
357,20	0,0510	0,3106
351,80	0,1271	0,4754
351,35	0,1393	0,4975
350,45	0,1794	0,5354
349,40	0,2314	0,5732
348,65	0,2934	0,5813
347,85	0,3731	0,6258
347,30	0,4454	0,6425
346,60	0,5469	0,6972
346,15	0,6139	0,7071
345,75	0,7222	0,7641
345,45	0,7949	0,8143
345,25	0,8986	0,9095
345,20	0,9493	0,9448
345,25	0,9580	0,9572
345,35	1,0000	1,0000

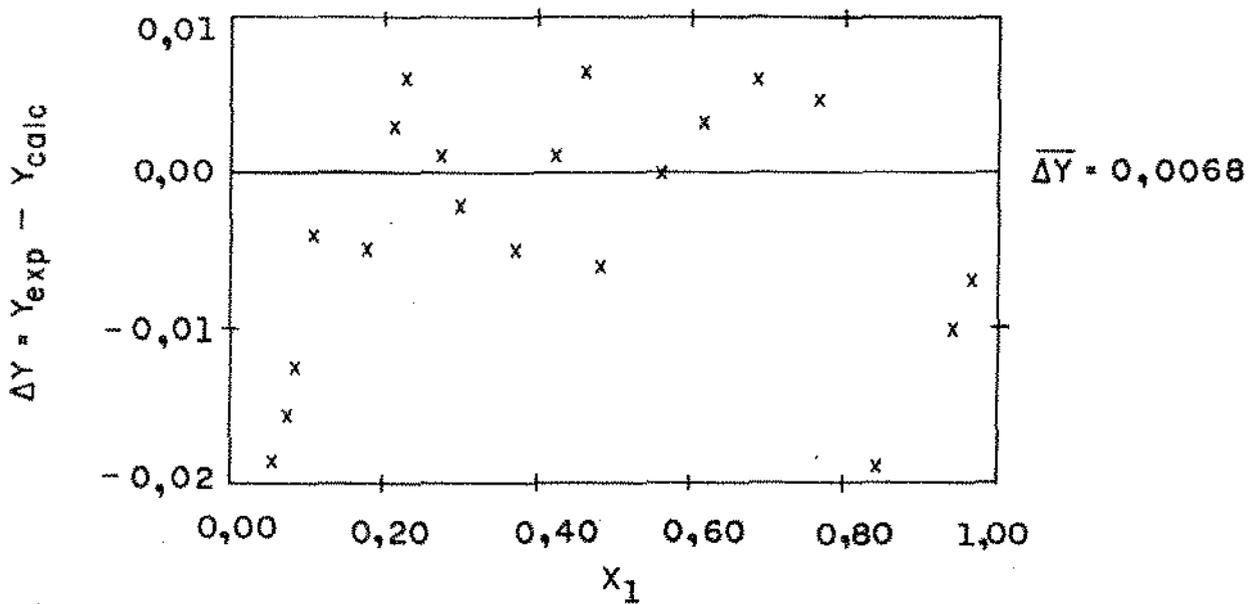
TABELA III.7

DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA ETANOL⁽¹⁾/ÁGUA⁽²⁾
 A 119,990 kPa (900 mmHg)

T/K	x_1	y_1
377,80	0,0000	0,0000
368,80	0,0445	0,3096
365,35	0,0765	0,4004
364,80	0,0845	0,4284
362,90	0,1070	0,4566
361,85	0,1346	0,4937
360,10	0,2262	0,5500
359,25	0,3078	0,5889
357,35	0,5016	0,6700
356,50	0,6139	0,7307
356,05	0,6931	0,7752
355,55	0,8356	0,8465
355,50	0,9167	0,9414
355,50	0,9799	0,9490
355,60	0,9899	0,9796
355,65	1,0000	1,0000

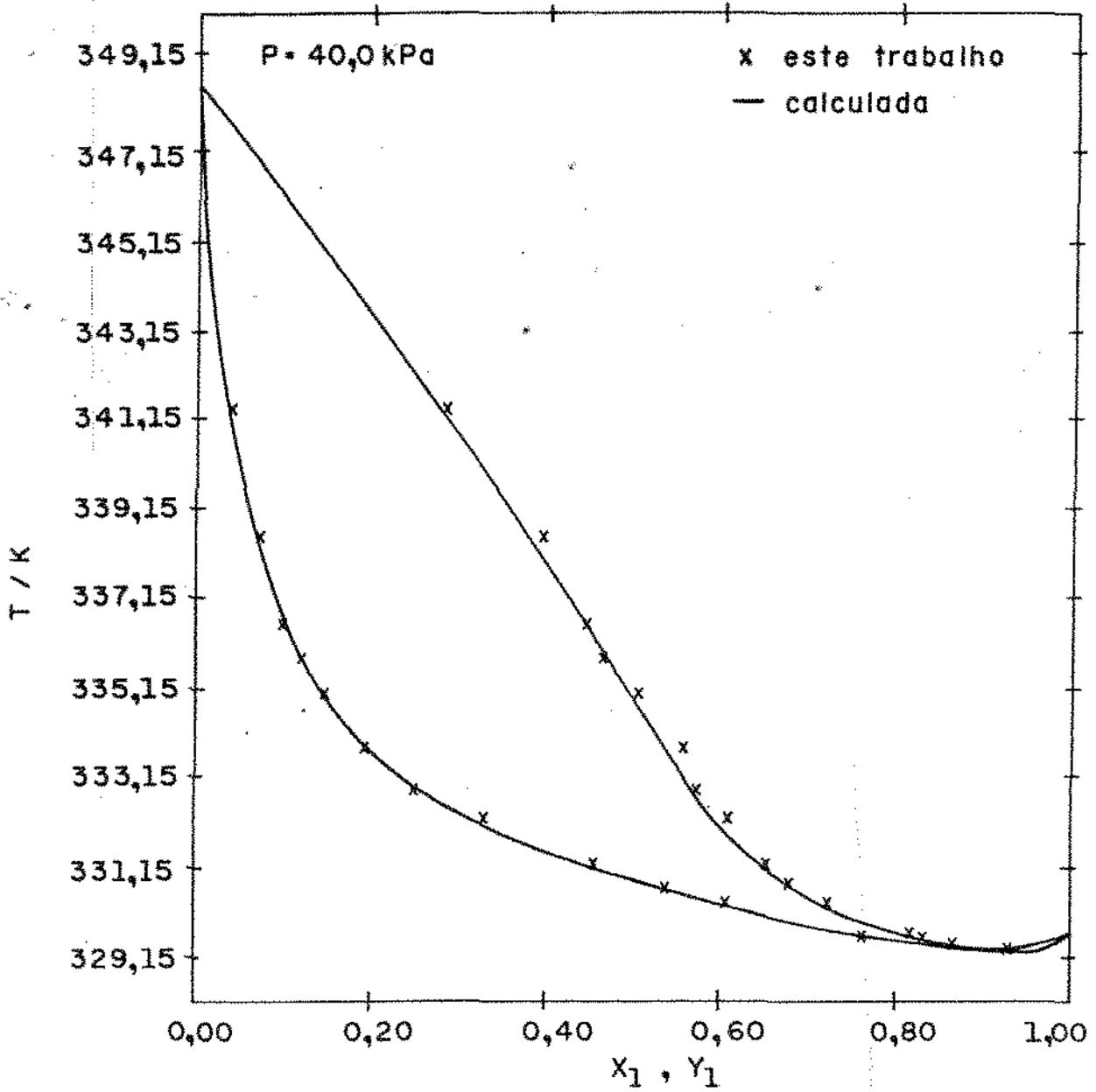


(a) Temperatura vs X_1 e Y_1

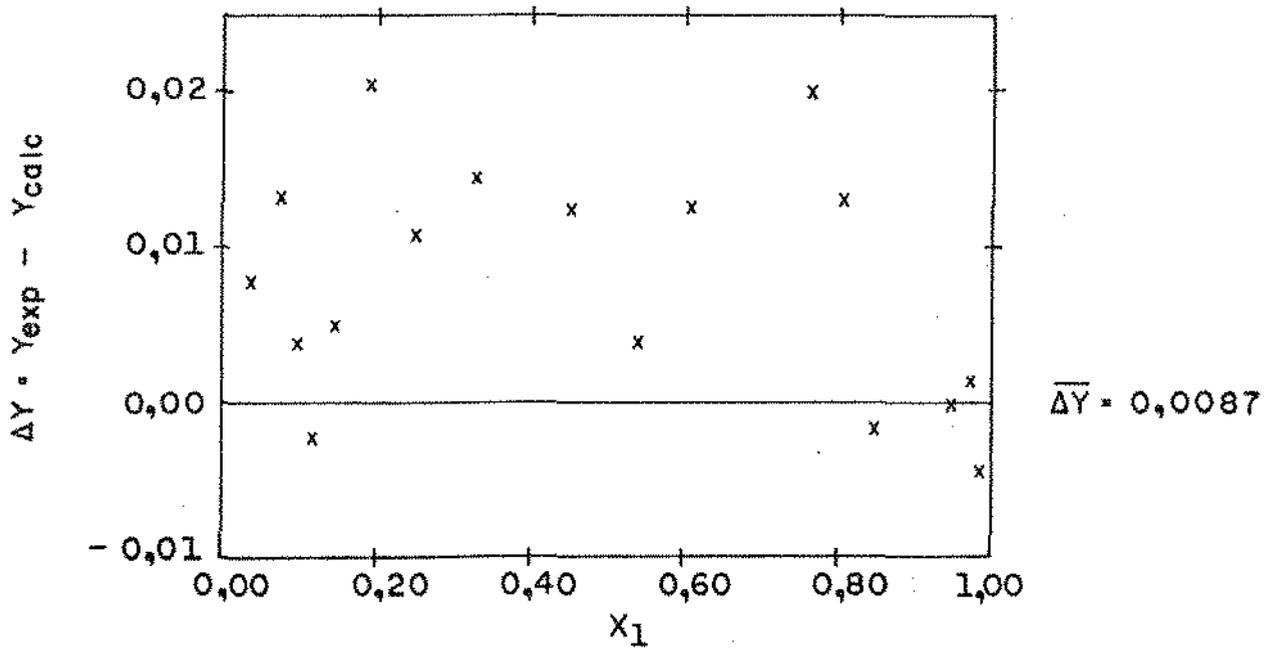


(b) ΔY vs X_1

FIGURA III.7 (a, b)
 SISTEMA · ETANOL (1) / ÁGUA (2)
 $P = 20,0 \text{ kPa}$



(a) Temperatura vs X_1 e Y_1

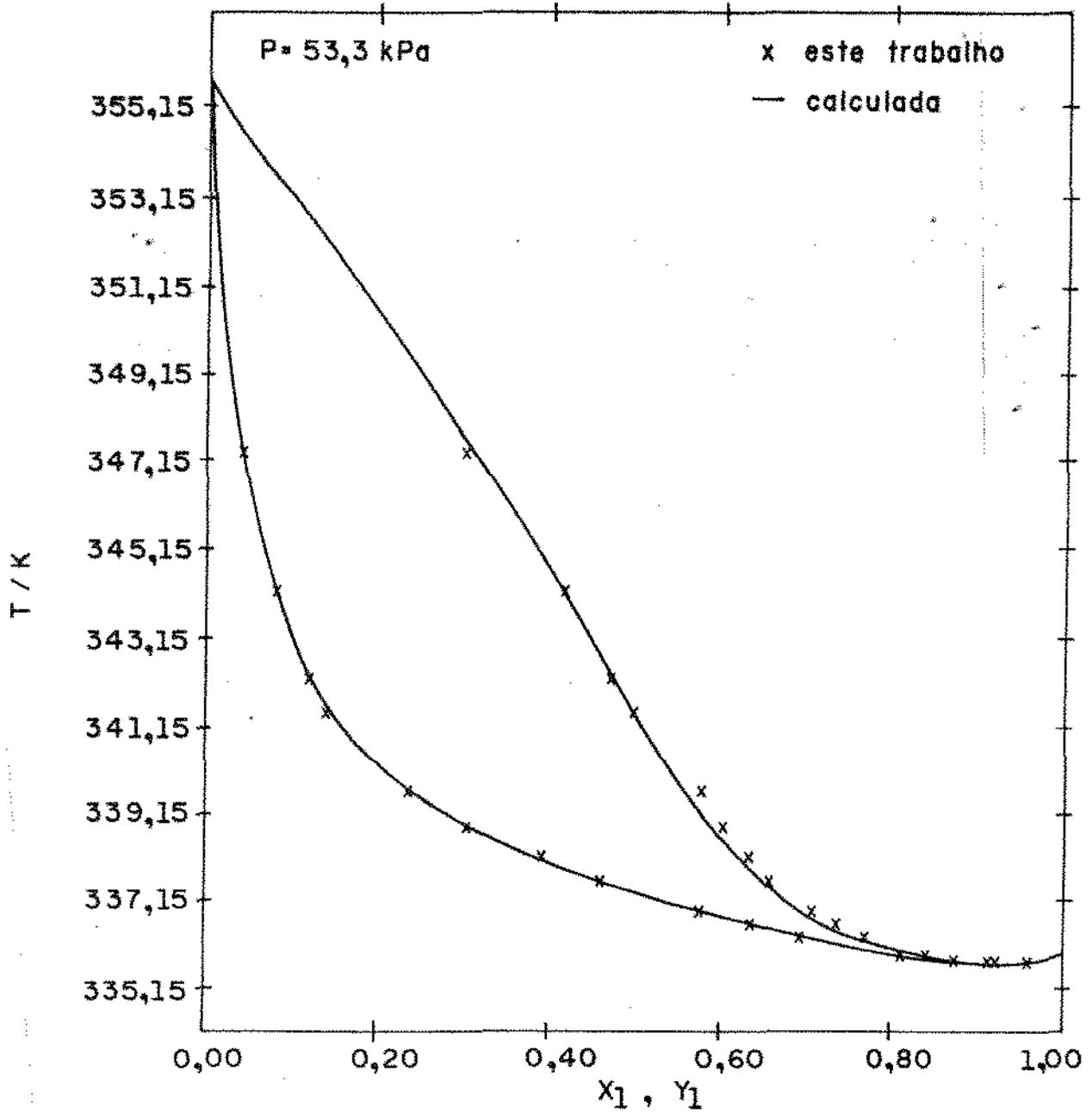


(b) ΔY vs X_1

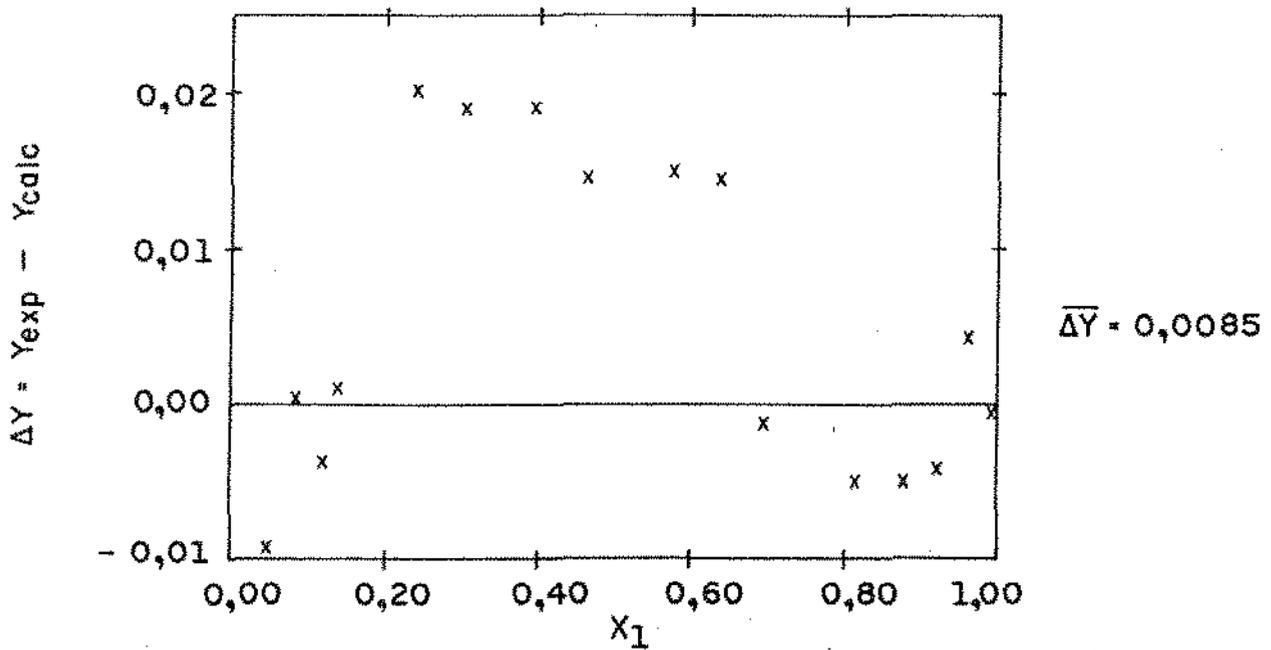
FIGURA III. 8 (a, b)

SISTEMA ETANOL (1) / ÁGUA (2)

$P = 40,0 \text{ kPa}$

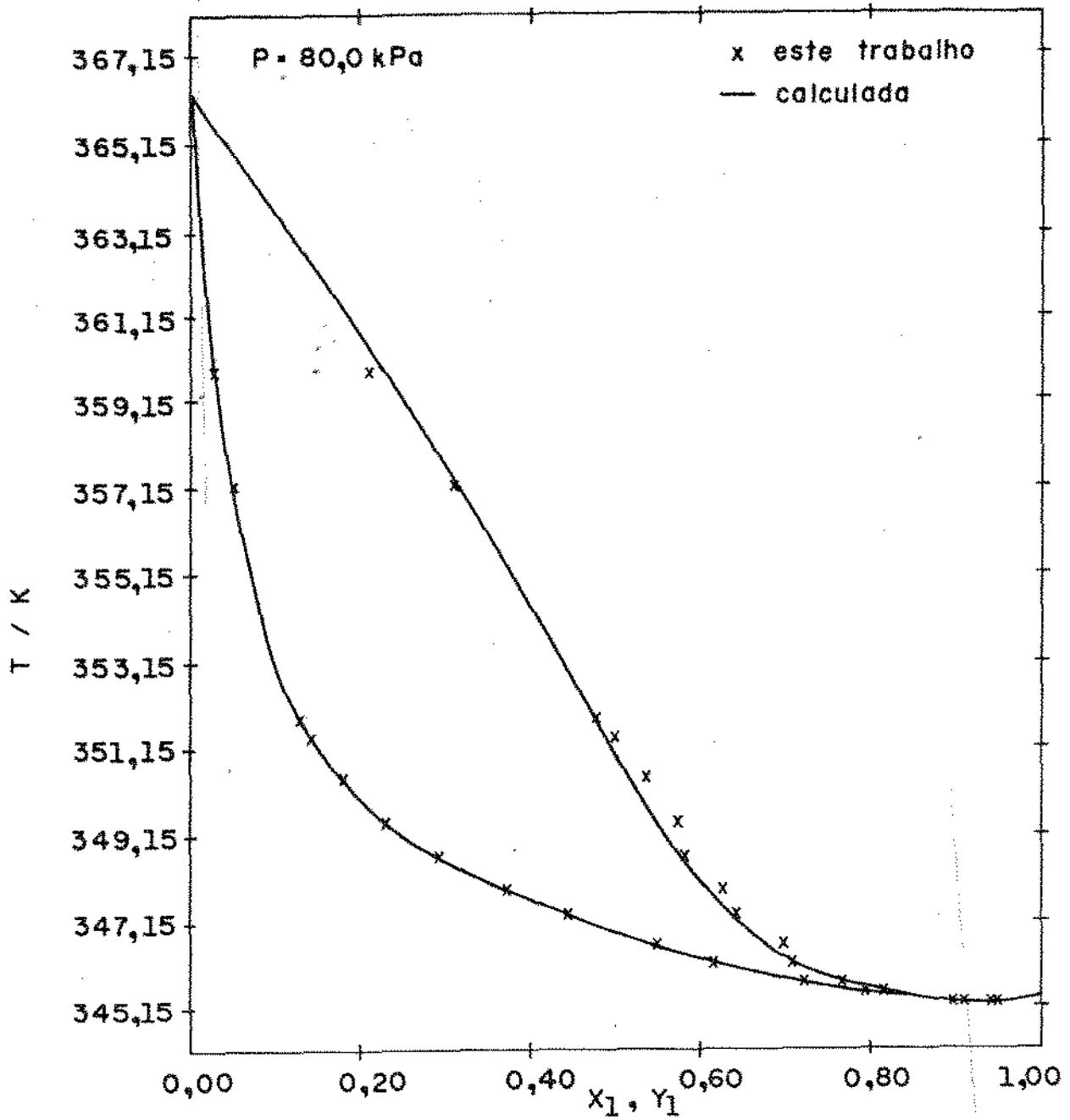


(a) Temperatura vs X_1 e Y_1

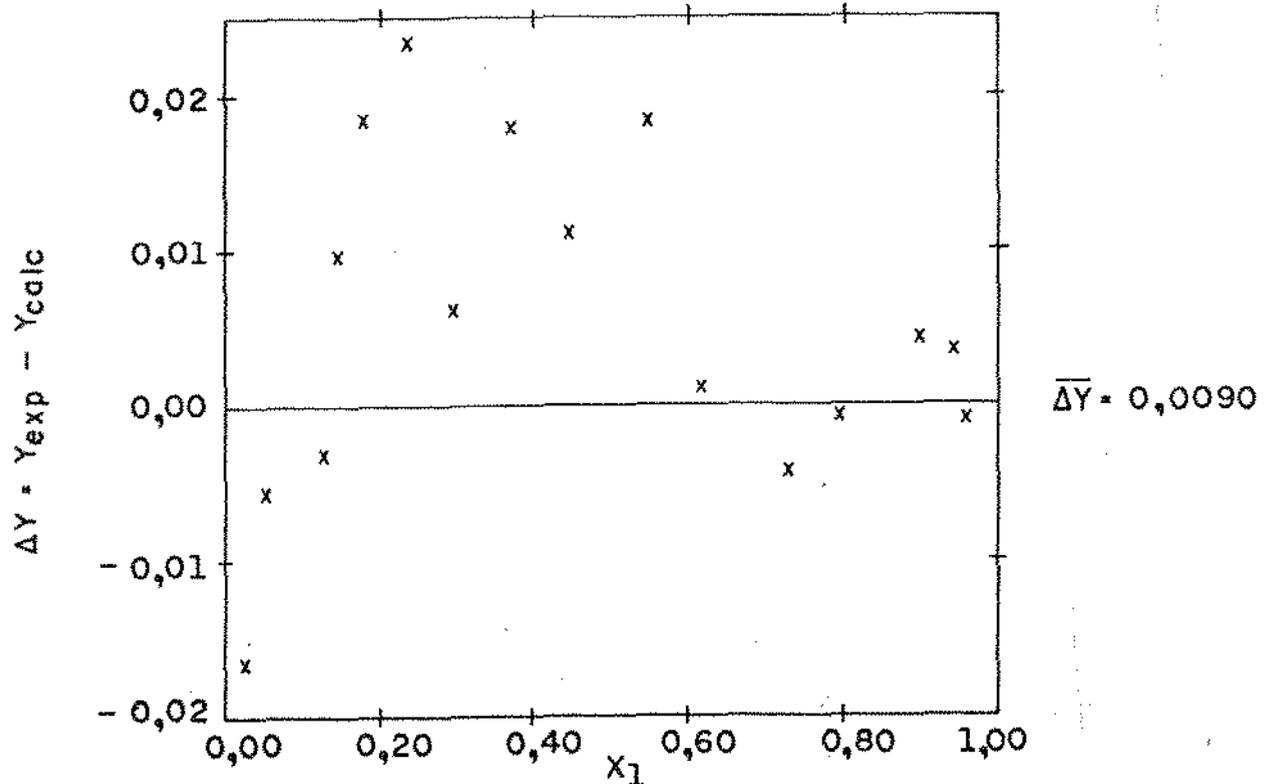


(b) ΔY vs X_1

FIGURA III. 9 (a, b)
 SISTEMA: ETANOL (1) / ÁGUA (2)
 P = 53,3 kPa

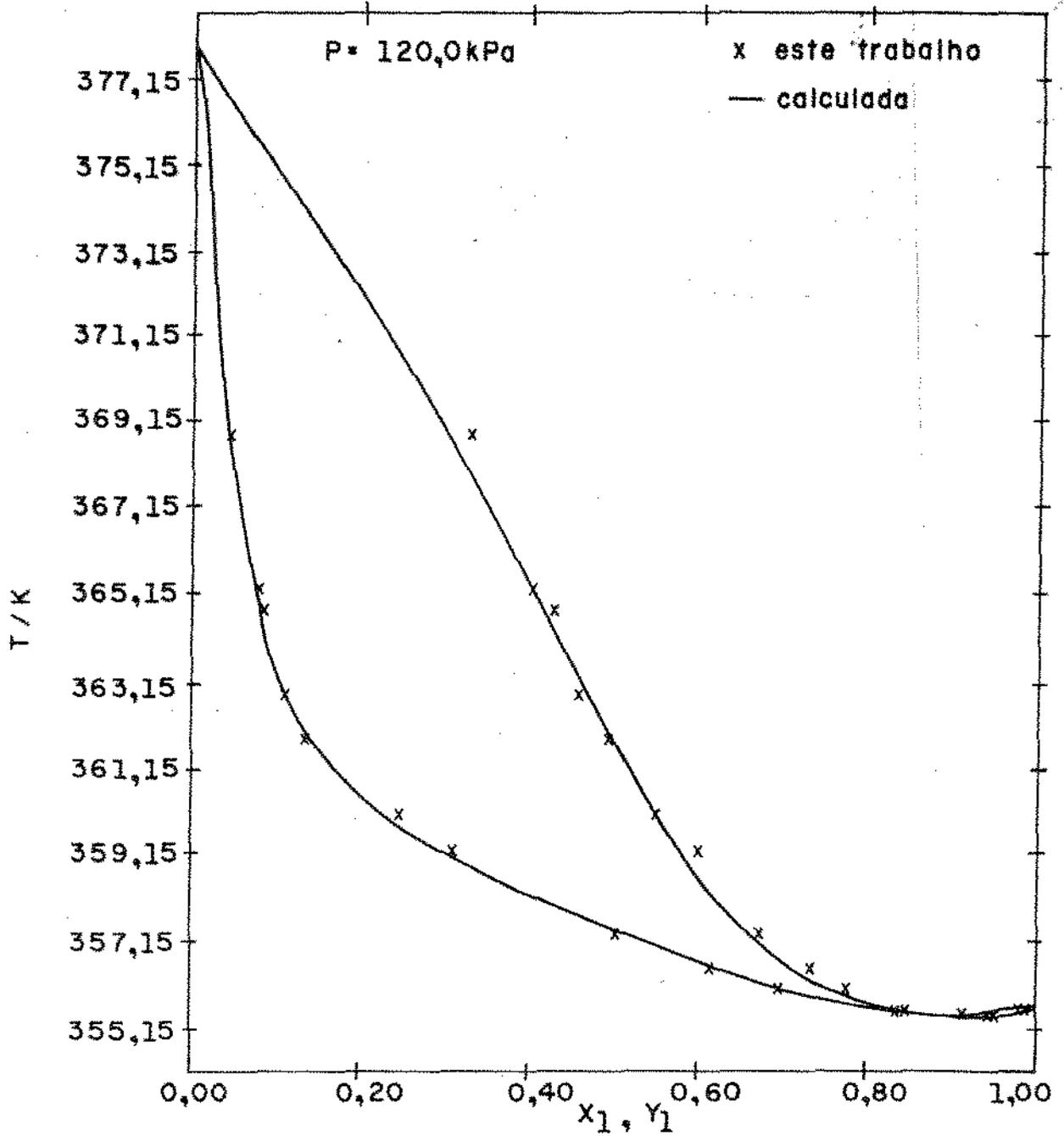


(a) Temperatura vs X_1 e Y_1

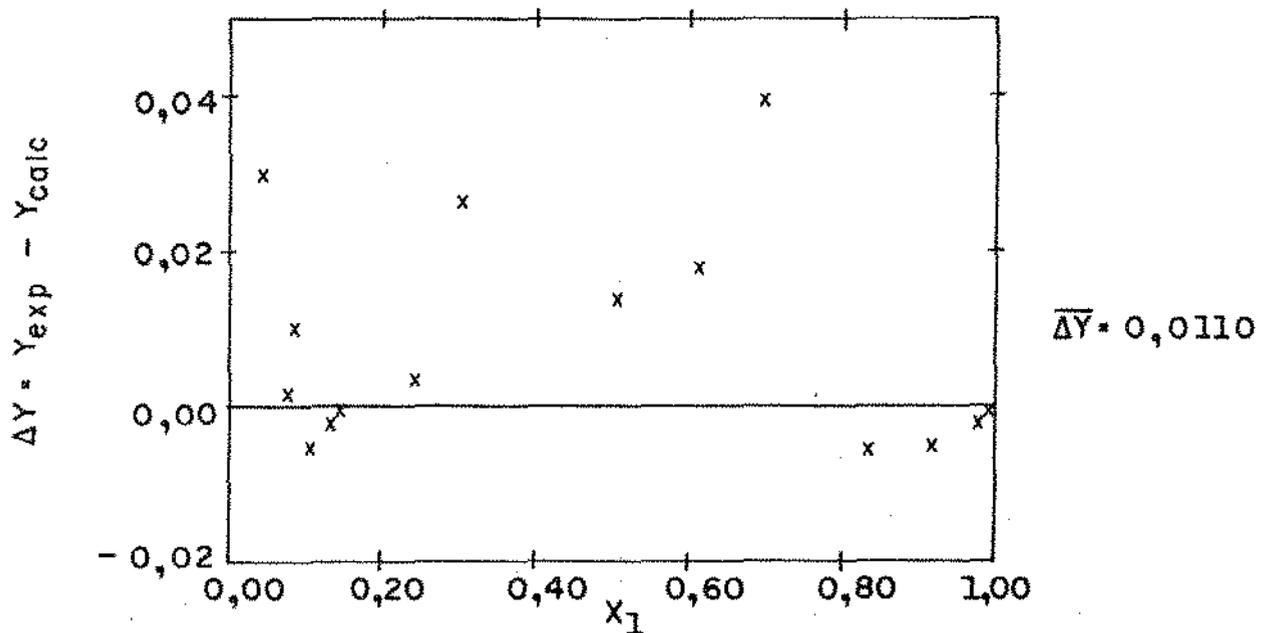


(b) ΔY vs X_1

FIGURA III. 10 (a, b)
SISTEMA: ETANOL (1) / ÁGUA (2)
 $P = 80,0 \text{ kPa}$



(a) Temperatura vs X_1 e Y_1



(b) ΔY vs X_1

FIGURA III. 11 (a, b)
SISTEMA - ETANOL (1) / ÁGUA (2)

III.3.2 - Sistema Água⁽¹⁾-Ácido Acético⁽²⁾:

O ácido acético glacial utilizado é também da marca Merck, "pro analysi", com teor de pureza de 99,76% em base molar, determinado por cromatografia gasosa. Seu ponto de ebulição a 760 mmHg dado pela literatura (⁴⁸, ⁵⁴) é 118,1°C e o valor obtido experimentalmente é 118,0°C.

Os dados experimentais de ELV deste sistema às pressões de 150 mmHg, 300 mmHg, 500 mmHg, 760 mmHg, 800 mmHg, 900 mmHg e 1000 mmHg encontram-se nas Tabelas (III.8) a (III.14). As Figuras (III.12a) a (III.18a) apresentam os respectivos diagramas isobáricos T_{xy} . Os resultados à $P=760$ mmHg, na Figura (III.13a) são mostrados juntamente com dados termodinamicamente consistentes de Ito e Yoshida⁽²⁴⁾ e de Sebastiani e Lacquaniti⁽⁴⁸⁾ para comparação. A concordância entre os conjuntos é evidente.

III.3.3 - Teste de Consistência Termodinâmica dos Dados:

A consistência termodinâmica dos dados experimentais foi verificada através do Método da Integração da Equação da Coexistência e do Método de Van Ness-Fredenslund, fornecendo os resultados apresentados na Tabela (III.15).

Nas Figuras (III.7b) a (III.18b) são apresentadas as distribuições das diferenças entre y_{exp} e y_{calc} , para cada um dos sistemas estudados, em função de x_1 .

TABELA III.8

DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA ÁGUA⁽¹⁾/ÁCIDO ACÉTICO⁽²⁾ A 19,998 kPa (150 mmHg)

T/K	x_1	y_1
344,45	0,0000	0,0000
342,50	0,0458	0,0888
341,05	0,1045	0,1980
340,25	0,1550	0,2350
338,80	0,2444	0,3463
337,50	0,3436	0,4647
336,65	0,4556	0,5638
335,90	0,5372	0,6500
335,40	0,6154	0,7064
334,90	0,6821	0,7582
334,25	0,7995	0,8570
333,70	0,9095	0,9376
333,35	0,9570	0,9678
333,25	1,0000	1,0000

TABELA III.9

DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA ÁGUA⁽¹⁾/ÁCIDO ACÉTICO⁽²⁾ A 39,997 kPa (300 mmHg)

T/K	x_1	y_1
362,55	0,0000	0,0000
360,45	0,0501	0,1023
358,60	0,1070	0,2023
357,55	0,1613	0,2423
355,75	0,2432	0,3602
354,30	0,3518	0,4722
353,15	0,4563	0,5800
352,35	0,5475	0,6500
351,65	0,6118	0,7132
351,15	0,6790	0,7704
350,25	0,7993	0,8617
349,50	0,9093	0,9356
349,10	0,9577	0,9722
349,05	1,0000	1,0000

TABELA III.10

DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA ÁGUA⁽¹⁾/ÁCIDO ACÉTICO⁽²⁾ A 66,661 kPa (500 mmHg)

T/K	x_1	y_1
377,35	0,0000	0,0000
374,95	0,0455	0,1031
372,90	0,1051	0,2106
371,75	0,1520	0,2640
369,55	0,2471	0,3646
367,80	0,3542	0,4830
366,45	0,4566	0,5786
365,50	0,5460	0,6602
364,80	0,6092	0,6946
364,05	0,6802	0,7746
363,00	0,7992	0,8609
362,25	0,9090	0,9373
361,90	0,9585	0,9708
361,85	1,0000	1,0000

TABELA III.11

DADOS DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA AGUA⁽¹⁾/ÁCIDO ACÉTICO⁽²⁾ A 101,325 kPa (760 mmHg)

T/K	x_1	y_1
391,15	0,0000	0,0000
390,30	0,0178	0,0230
389,35	0,0296	0,0509
387,25	0,0738	0,1356
384,15	0,1644	0,2753
382,25	0,2406	0,3762
380,55	0,3340	0,4738
379,45	0,3931	0,5433
378,25	0,4804	0,6200
377,30	0,5465	0,6812
376,35	0,6251	0,7459
375,75	0,6884	0,7931
375,15	0,7399	0,8030
374,70	0,8050	0,8737
374,05	0,8744	0,9169
373,65	0,9347	0,9531
373,25	0,9853	0,9873
373,15	1,0000	1,0000

TABELA III.12

DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA ÁGUA⁽¹⁾/ÁCIDO ACÉTICO⁽²⁾ A 106,658 kPa (800 mmHg)

T/K	x_1	y_1
391,50	0,0000	0,0000
389,35	0,0637	0,1221
386,90	0,1359	0,2419
384,45	0,2116	0,3073
381,95	0,3607	0,4655
380,25	0,4594	0,5985
378,75	0,5749	0,6948
377,35	0,6848	0,7779
376,20	0,7978	0,8662
375,05	0,9541	0,9651
374,75	0,9864	0,9902
374,45	1,0000	1,0000

TABELA III.13

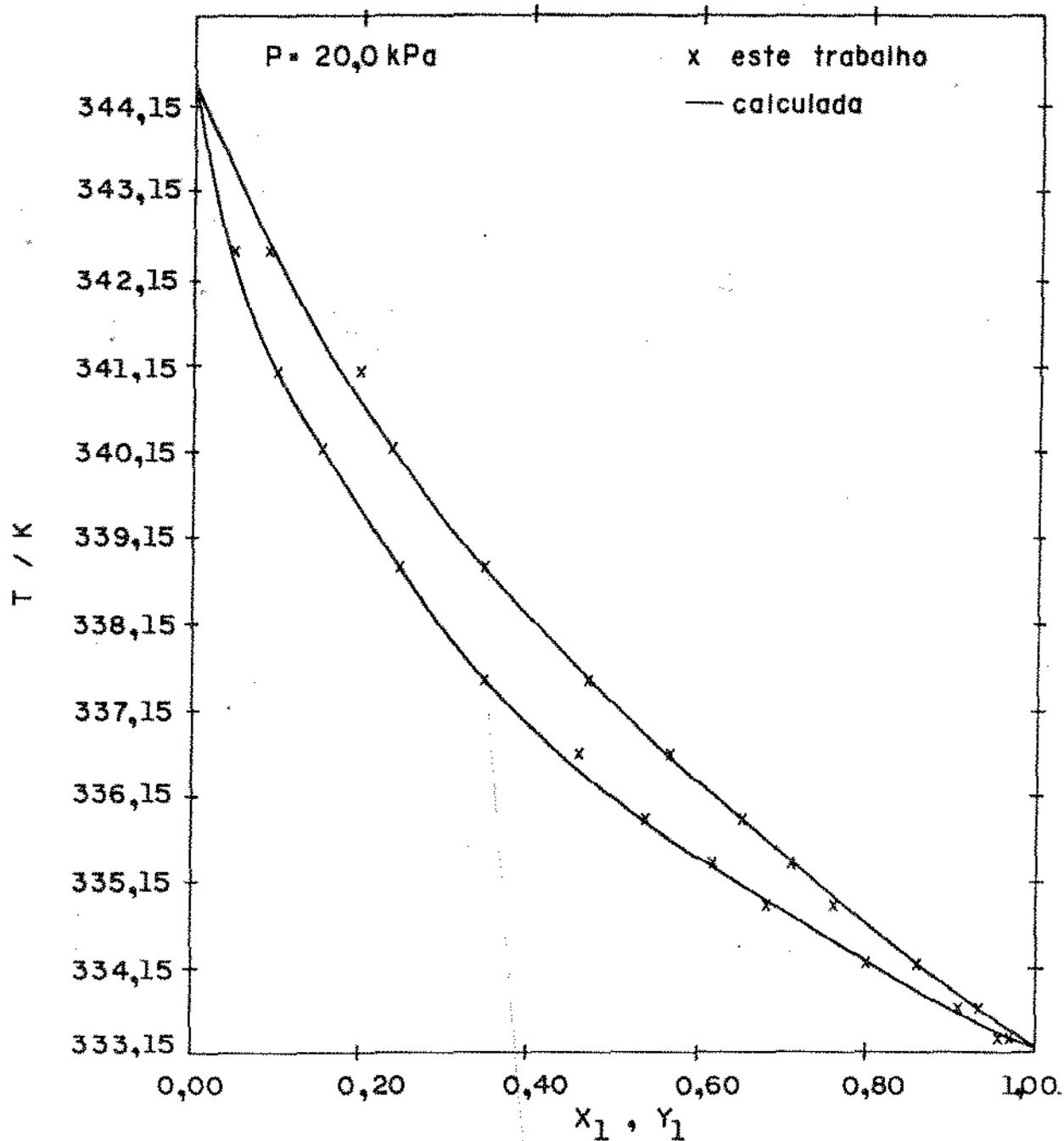
DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA ÁGUA⁽¹⁾/ÁCIDO ACÉTICO⁽²⁾ A 119,990 kPa (900 mmHg)

T/K	x_1	y_1
395,35	0,0000	0,0000
393,25	0,0624	0,1253
390,75	0,1358	0,2361
388,20	0,2155	0,3255
385,55	0,3576	0,4787
383,75	0,4641	0,6014
382,25	0,5730	0,6942
380,85	0,6865	0,7850
379,65	0,8041	0,8667
378,45	0,9565	0,9682
378,15	0,9867	0,9904
377,85	1,0000	1,0000

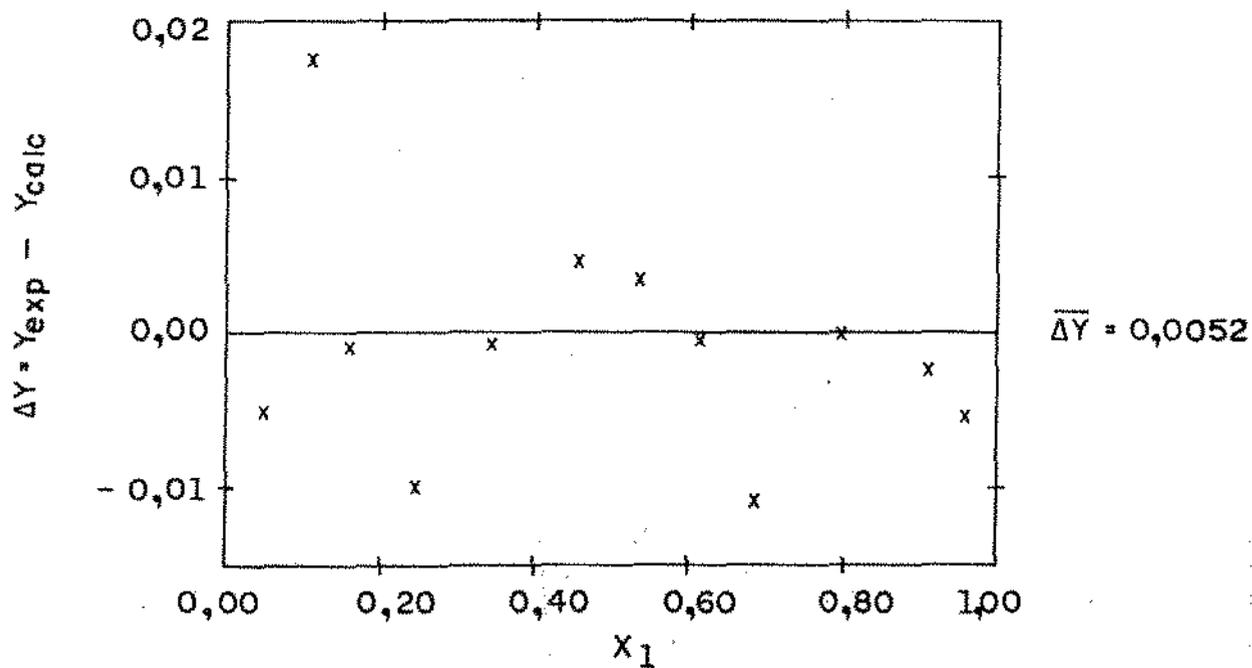
TABELA III.14

DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA ÁGUA⁽¹⁾/ÁCIDO ACÉTICO⁽²⁾ A 133,322 kPa (1000 mmHg)

T/K	x_1	y_1
398,85	0,0000	0,0000
396,80	0,0594	0,1230
394,25	0,1325	0,2363
391,65	0,2299	0,3195
388,85	0,3607	0,4895
387,00	0,4659	0,6026
385,40	0,5737	0,6972
383,95	0,6879	0,7879
382,75	0,8038	0,8702
381,55	0,9570	0,9692
381,30	0,9869	0,9904
380,95	1,0000	1,0000



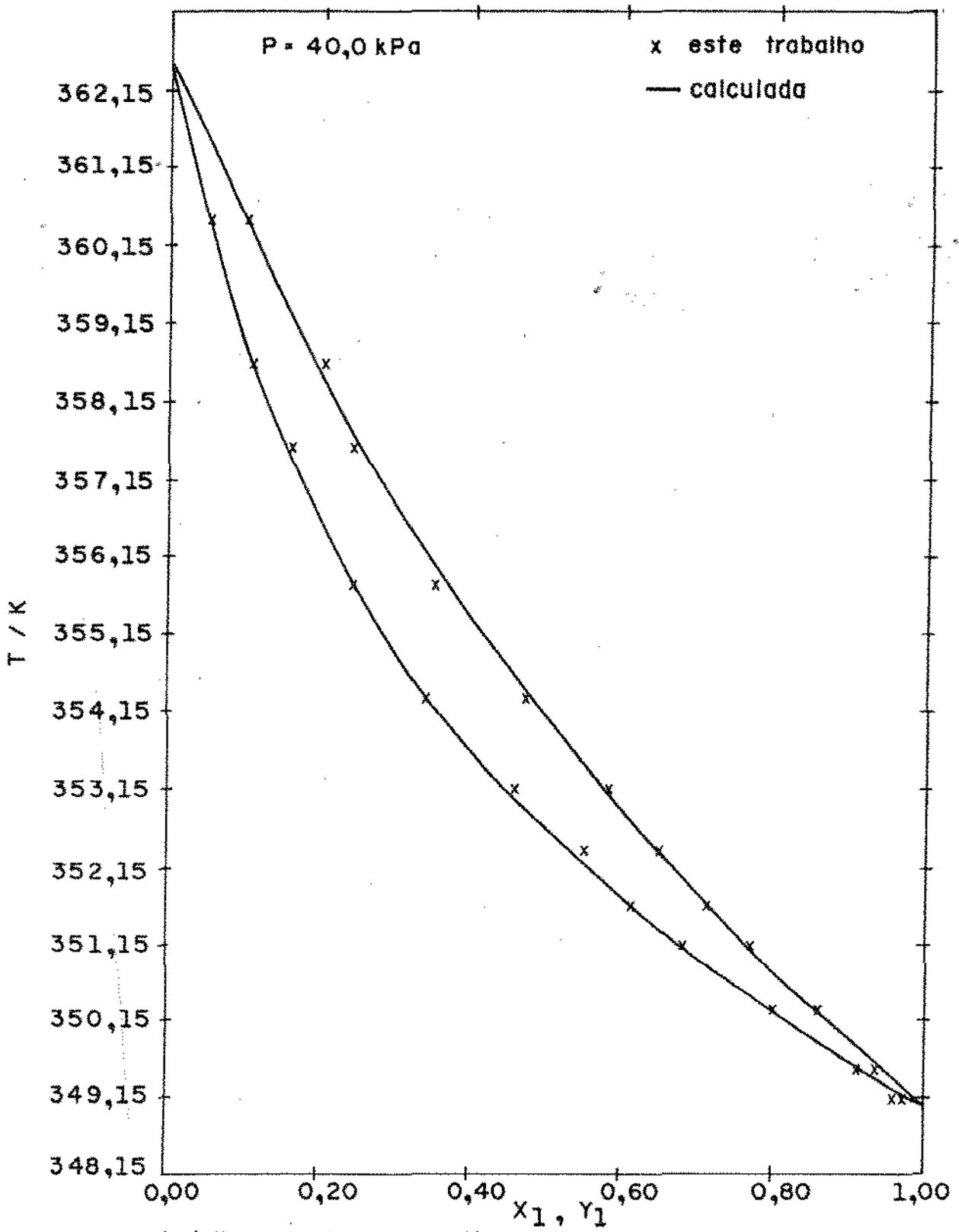
(a) Temperatura vs X_1 e Y_1



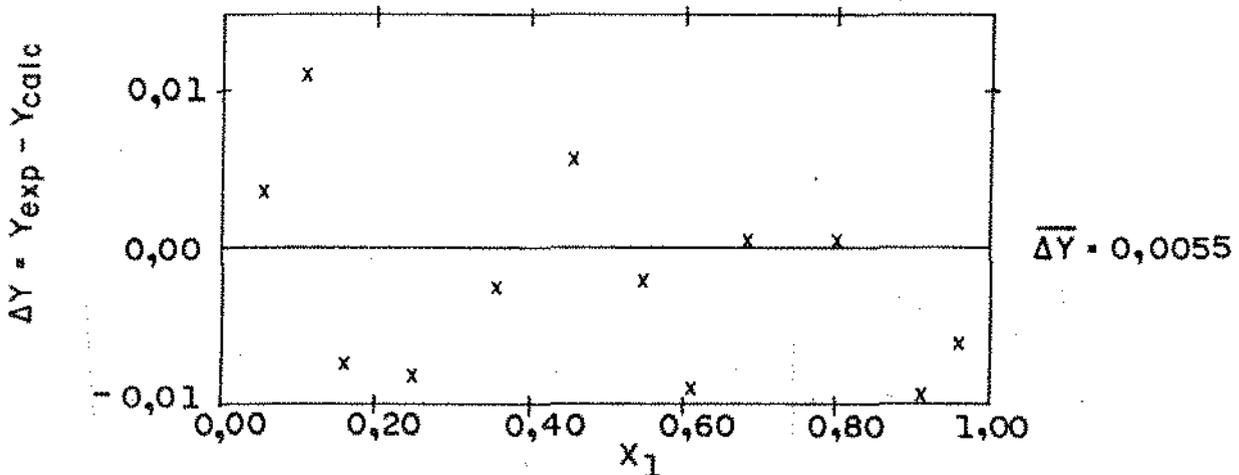
(b) ΔY vs X_1

FIGURA III.12 (a, b)

SISTEMA: ÁGUA (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2)

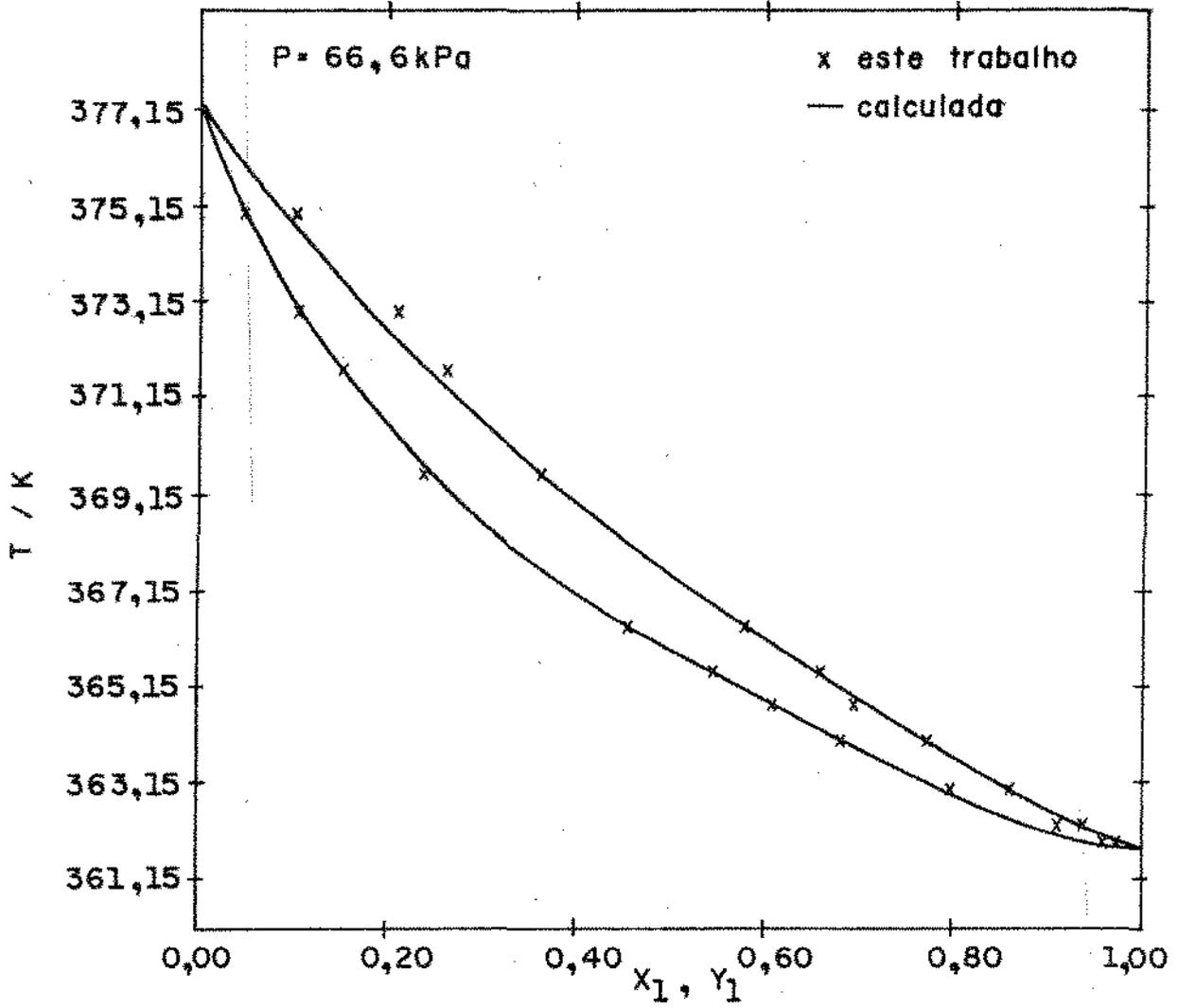


(a) Temperatura vs X_1 e Y_1

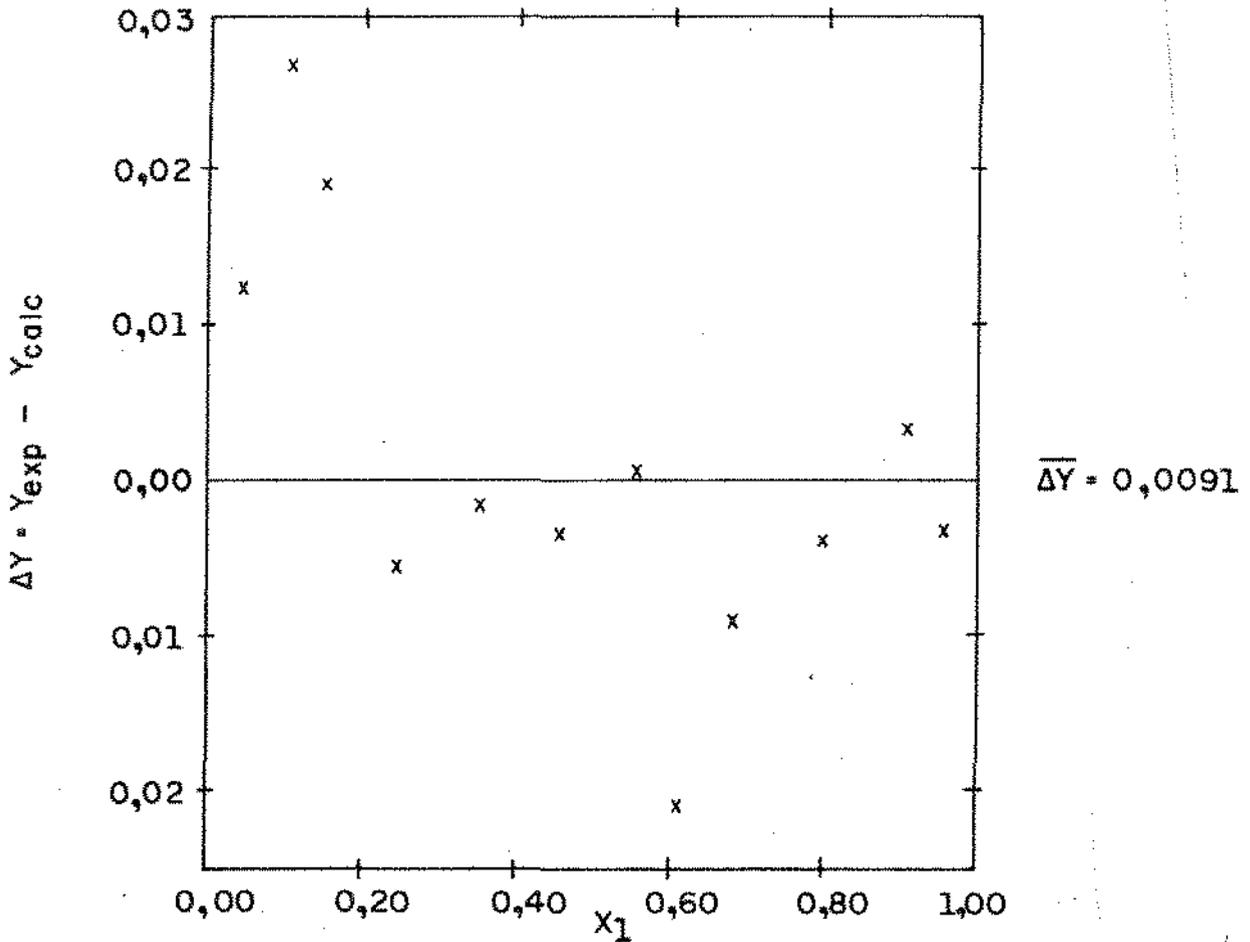


(b) ΔY vs X_1

FIGURA III. 13 (a, b)
 SISTEMA: AGUA (1) / ACIDO ACÉTICO (2)

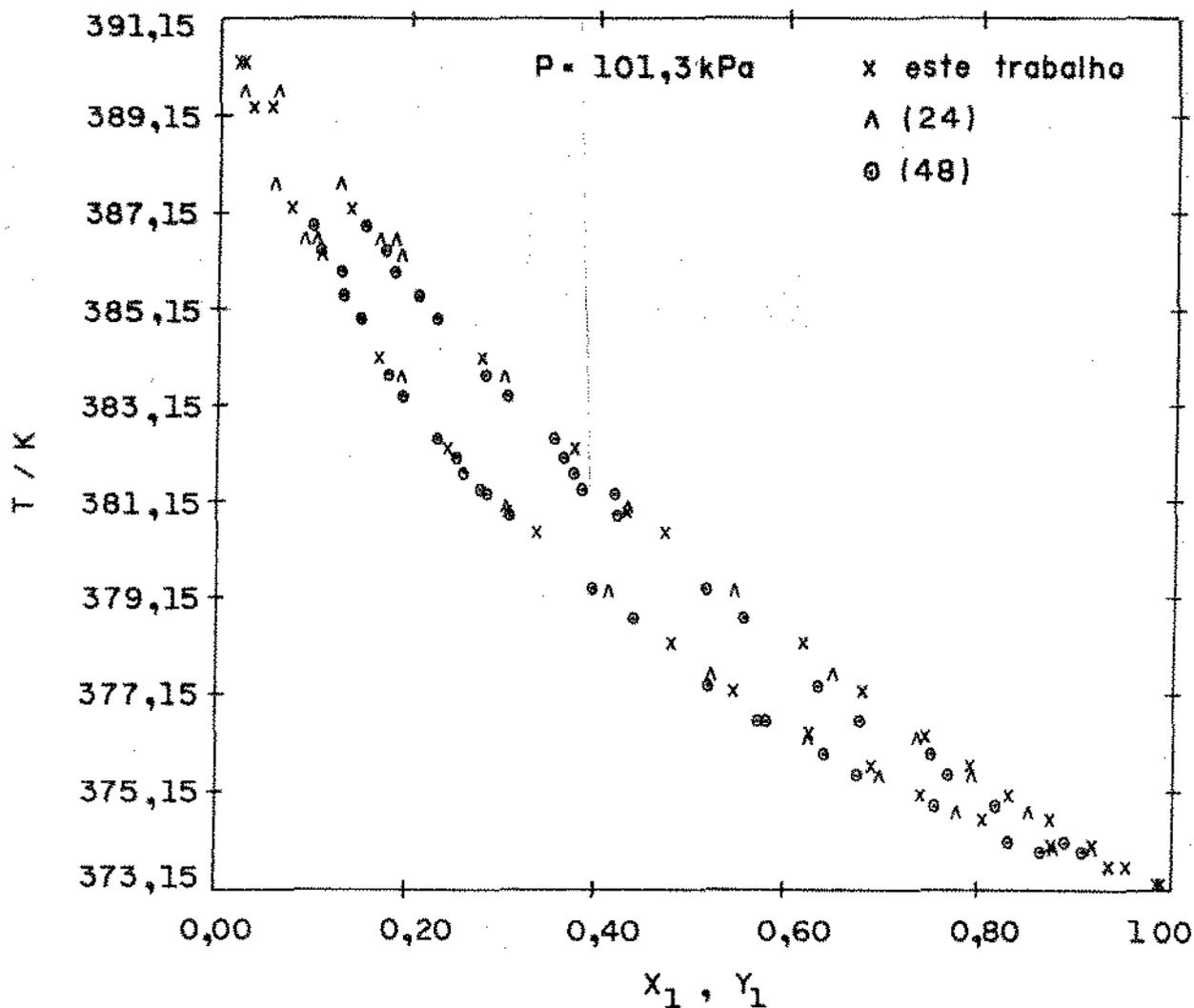


(a) Temperatura vs X_1 e Y_1

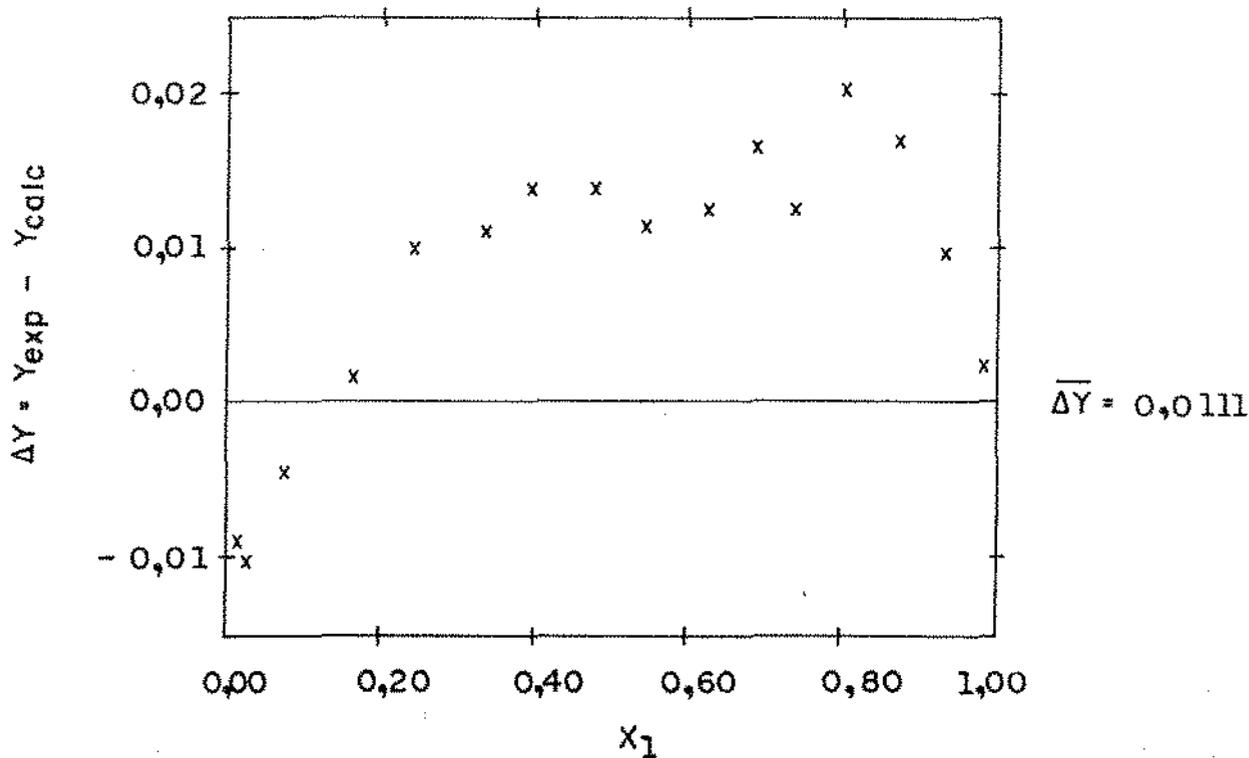


(b) ΔY vs X_1

FIGURA III. 14 (a, b)
SISTEMA: ÁGUA (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2)

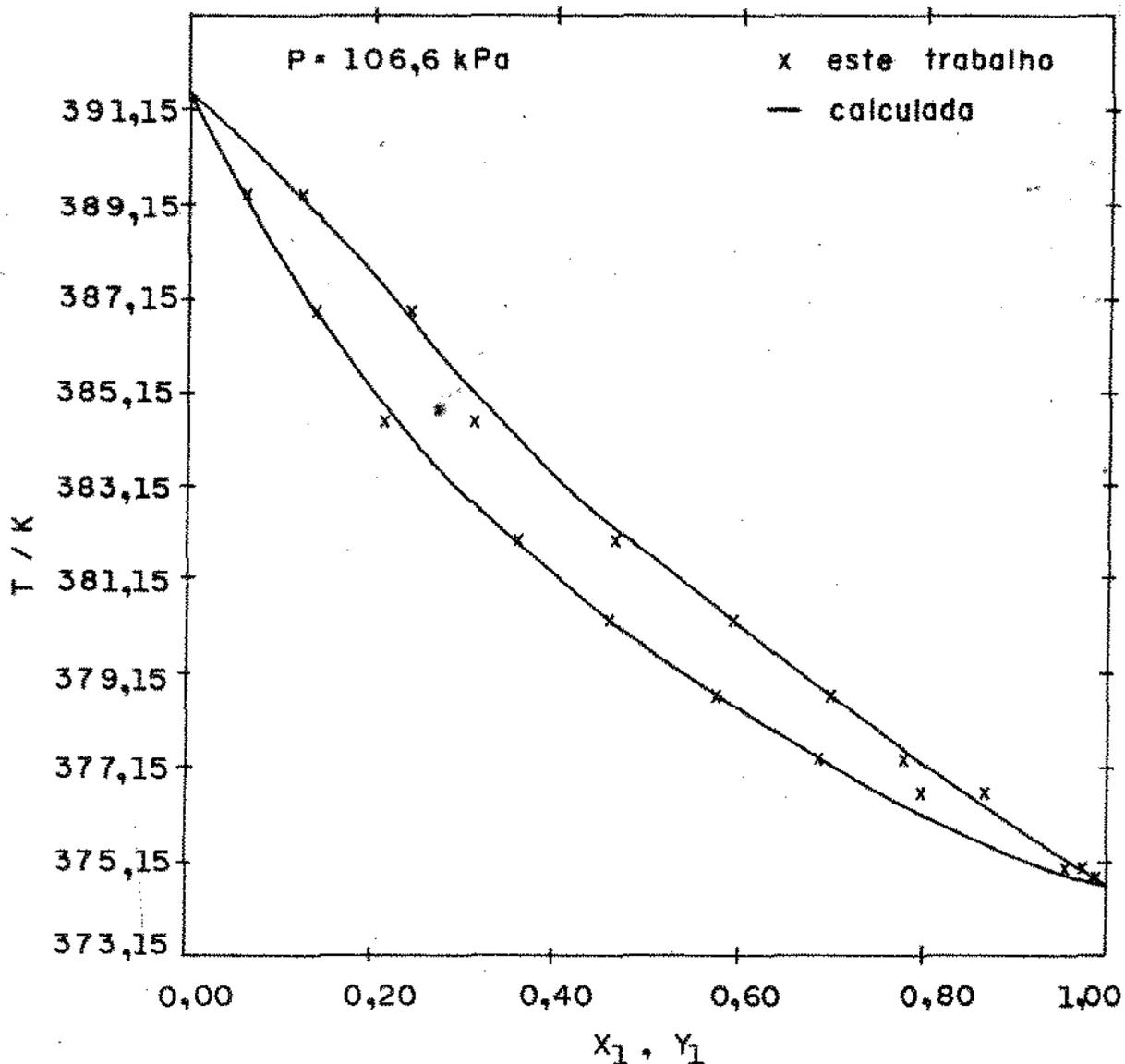


(a) Temperatura vs X_1 e Y_1

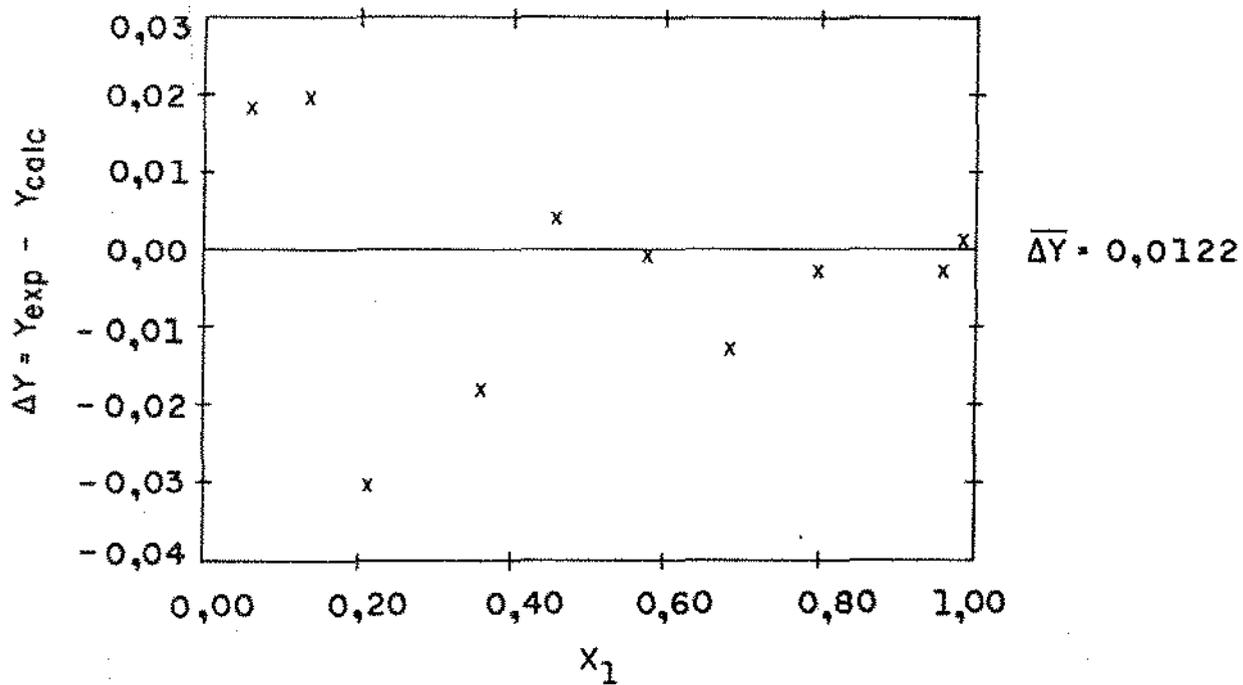


(b) ΔY vs X_1

FIGURA III.15 (a, b)
 SISTEMA: ÁGUA (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2)
 $P = 101,3 \text{ kPa}$

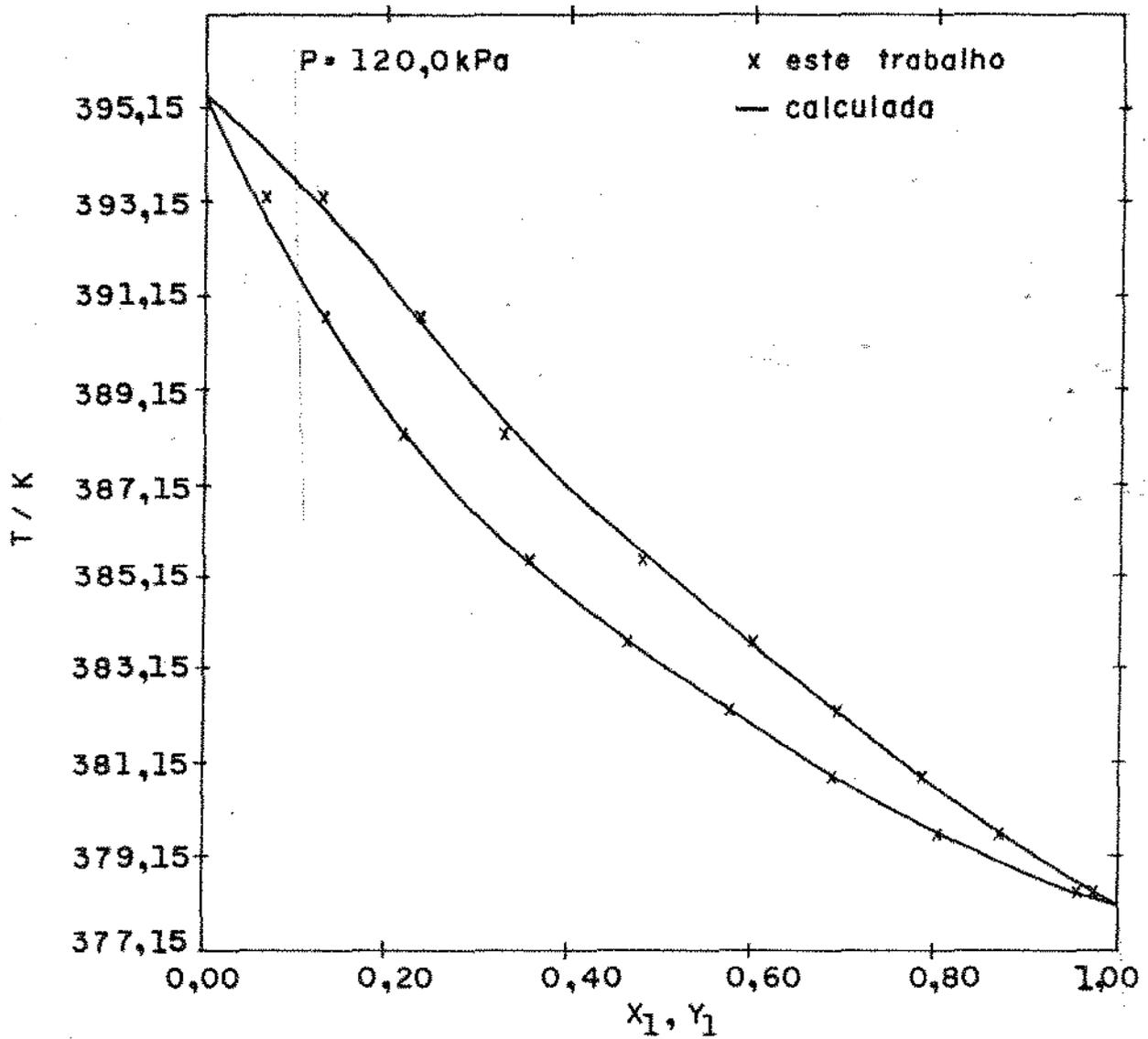


(a) Temperatura vs X_1 e Y_1

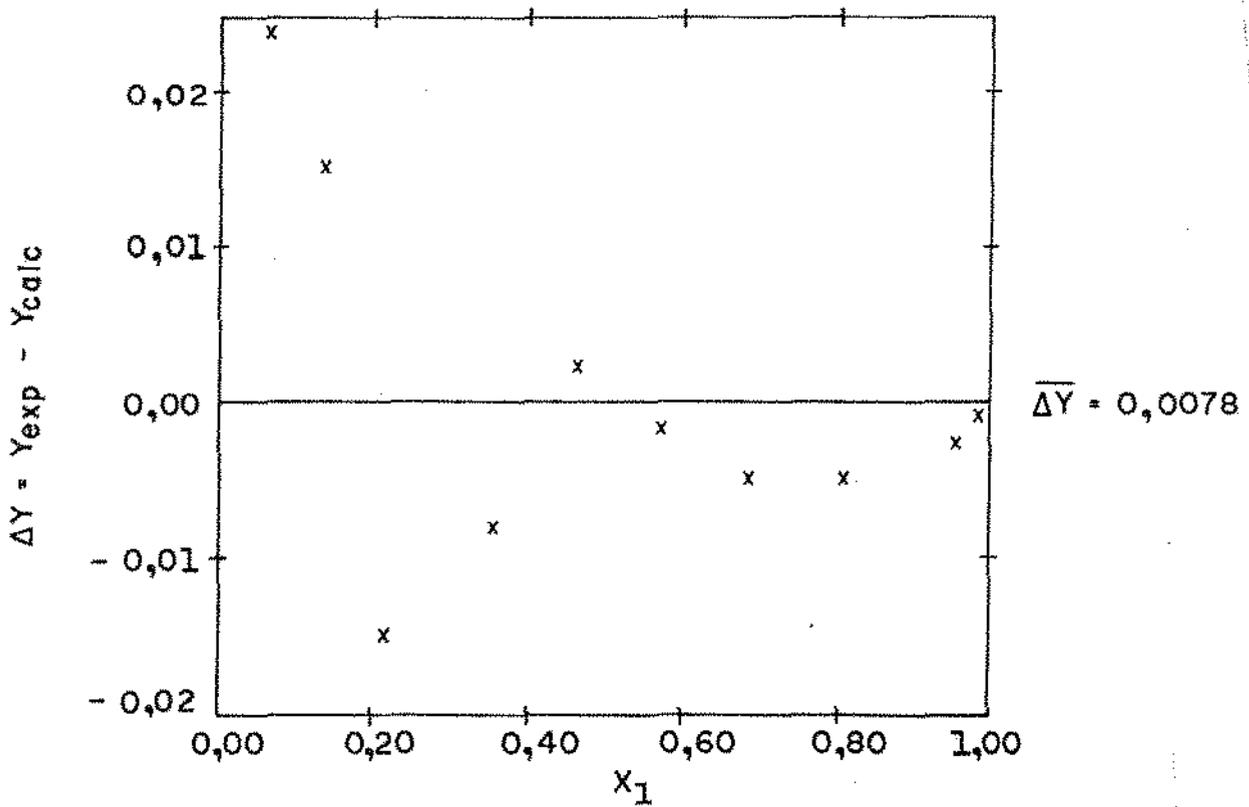


(b) ΔY vs X_1

FIGURA III. 16 (a, b)
 SISTEMA : ÁGUA (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2)
 $P = 106,6 \text{ kPa}$



(a) Temperatura vs X_1 e Y_1

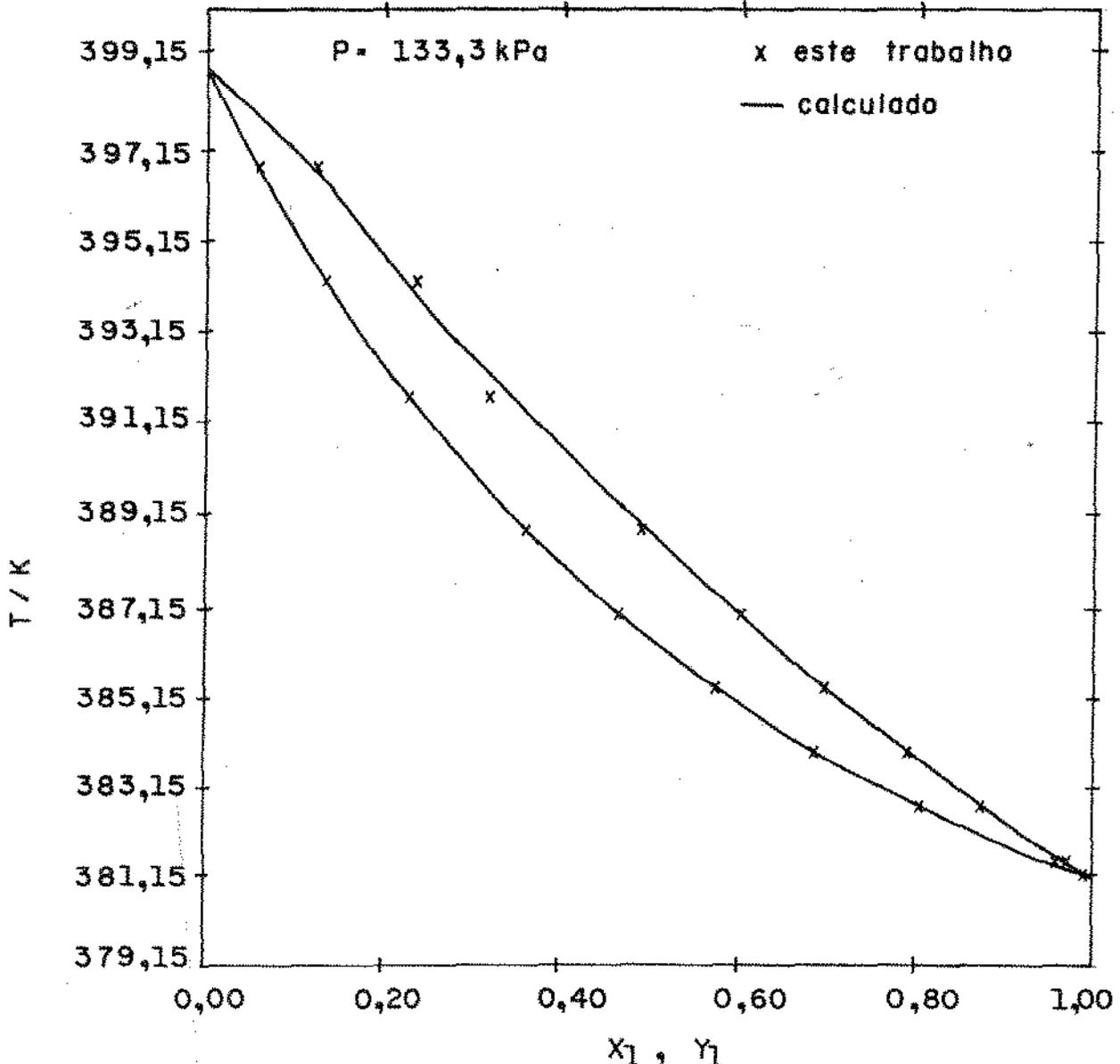


(b) ΔY vs X_1

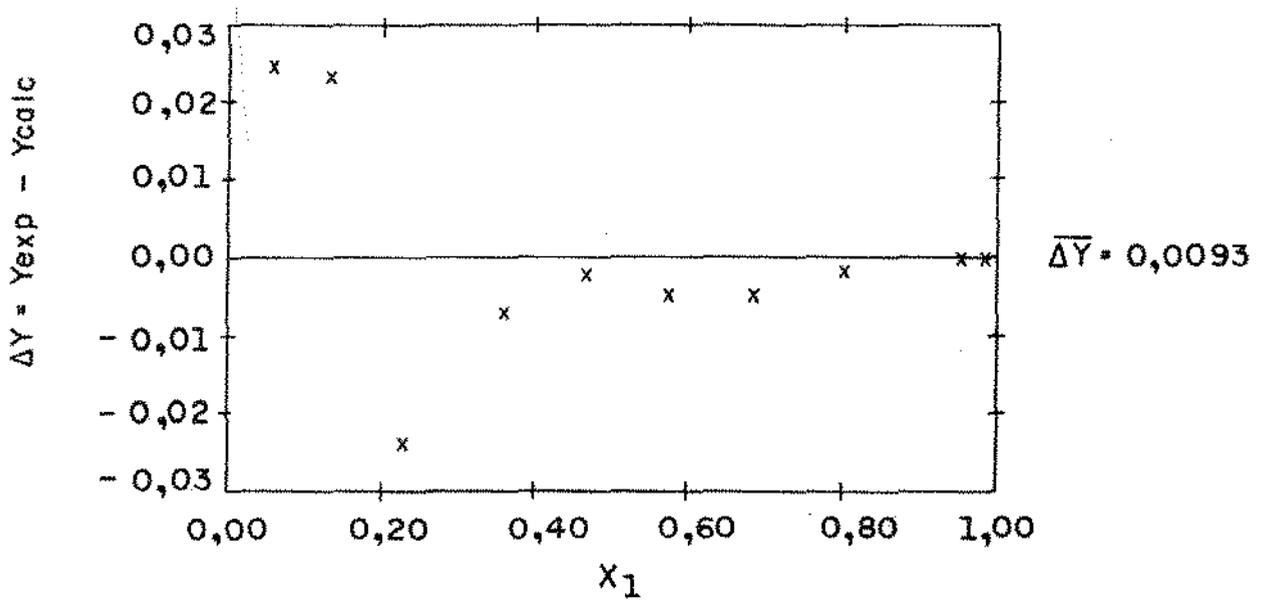
FIGURA III.17 (a, b)

SISTEMA: ÁGUA (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2)

$P = 120,0 \text{ kPa}$



(a) Temperatura vs X_1 e Y_1



(b) ΔY vs X_1

FIGURA III. 18 (a, b)
SISTEMA: ÁGUA (1) / ÁCIDO ACÉTICO (2)
 $P = 133,3 \text{ kPa}$

TABELA III.15

TESTES DE CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA

SISTEMA	PRESSÃO mmHg	VAN-FRED $\bar{\Delta Y}$	COEX $\bar{\Delta Y}$
Etanol ⁽¹⁾ -Água ⁽²⁾	150	0,0092	0,0082
	300	0,0113	0,0091
	380	0,0100	0,0106
	400	0,0105	0,0144
	600	0,0093	0,0175
	760	0,0063	0,0080
	900	0,0137	0,0120
Água ⁽¹⁾ -Ácido Acético ⁽²⁾	150	0,0434	0,0078
	300	0,0470	0,0071
	500	0,0463	0,0095
	760	0,0385	0,0097
	800	0,0604	0,0126
	900	0,0559	0,0066
	1000	0,0550	0,0087

onde:
$$\bar{\Delta Y} = \frac{\sum_{i=1}^{np} |(y_{\text{exp}} - y_{\text{calc}})_i|}{np}$$

Van-Fred: teste de Van Ness-Fredenslund⁽¹³⁾

Coex: teste pela Integração da Equação da Coexistência

O único sistema que apresenta a média das diferenças entre y_{exp} e y_{calc} maior que o limite de 0,015 (estabelecido no Capítulo II para o LPT) é o conjunto de dados a $P=600$ mmHg para o sistema etanol-água, cujo $\overline{\Delta Y} = 0,0175$. Os demais conjuntos, tanto para o sistema etanol-água como água-ácido acético, apresentam distribuição aleatória de desvios e $\overline{\Delta Y} < 0,015$.

III.4 - Correlação dos Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor e Conclusões:

A correlação dos dados de ELV obtidos no LPT, da UNICAMP para os sistemas etanol⁽¹⁾-água⁽²⁾ e água⁽¹⁾-ácido acético⁽²⁾ é feita através do ajuste de parâmetros de interação binária de modelos para γ_i . Os modelos de γ_i aqui correlacionados são:

- UNIQUAC
- NRTL
- WILSON
- VAN LAAR
- MARGULES - 3 sufixos
- REDLICH-KISTER - 2 parâmetros

para cada um dos conjuntos isobáricos medidos e, posteriormente, fazendo-se um único conjunto contendo todos os pontos experimentais.

Na Tabela (III.16) são relacionadas as equações acima mencionadas.

A estimativa dos parâmetros de cada uma dessas equações, a partir dos dados experimentais, pode ser obtida através de diferentes métodos. O método mais simples consiste em minimizar os desvios entre os coeficientes de atividade calculados pela equação e aqueles obtidos a partir dos dados experimentais. Estes γ 's "experimentais" podem ser calculados pela expressão (III.6b), resultante da aplicação do critério de igualdade de potenciais químicos, de acordo com o procedimento proposto por Prausnitz et al⁽⁴⁰⁾:

$$y_i \cdot \hat{\phi}_i^V \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^{\text{sat}} \cdot \phi_i^{\text{sat}} \cdot \exp \left[- \frac{V_i^L}{RT} \cdot (P - P_i^{\text{sat}}) \right] \quad (\text{III.6a})$$

na qual γ_i é definido para a pressão de referência, $P^r = 0$. Isolando γ_i obtém-se os coeficientes de atividade "experimentais":

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{\text{sat}}} \cdot \frac{\hat{\phi}_i^V}{\phi_i^{\text{sat}}} \cdot \exp \left[- \frac{V_i^L}{RT} \cdot (P - P_i^{\text{sat}}) \right] \quad (\text{III.6b})$$

Observe-se que os γ 's "experimentais", na verdade, são calculados somente a partir dos dados de equilíbrio, todavia, pressupõem a utilização de relações para o cálculo da não-idealidade da fase vapor ($\hat{\phi}_i^V$) e dados de volume molar e de pressão de vapor de componentes puros. Embora a pressões baixas e moderadas a influência de $\frac{V_i^L}{RT}$ e dos ϕ_i^V 's não seja grande, o mesmo não ocorre com P_i^{sat} , cujos valores podem influir sensivelmente os γ 's "experimentais".

TABELA III.16

EQUAÇÕES PARA γ_i

UNIQUAC

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + \phi_j \left(l_i - \frac{r_i}{r_j} l_j \right) + q_i' \left[-\ln(\theta_i' + \theta_j' \tau_{ji}) + \right.$$

$$\left. \frac{\theta_j' \tau_{ji}}{\theta_j' + \theta_j' \tau_{ji}} - \frac{\theta_j' \tau_{ij}}{\theta_j' + \theta_i' \tau_{ij}} \right]$$

com:

$$l_i = \frac{Z}{2} - (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{x_i r_i + x_j r_j} ; \quad \theta_i = \frac{x_i q_i}{x_i q_i + x_j q_j} ; \quad \theta_i' = \frac{x_i q_i'}{x_i q_i' + x_j q_j'}$$

$$\tau_{ij} = e^{-a_{ij}/T}$$

Parâmetros: a_{12} e a_{21} / $Z = 10 \equiv$ Número de Coordenação

TABELA III.16

EQUAÇÕES PARA γ_i (cont)

NRTL

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[\tau_{ji} \left(\frac{G_{ij}}{x_i + x_j G_{ji}} \right)^2 + \frac{\tau_{ij} G_{ij}}{(x_j + x_i G_{ij})^2} \right]$$

com: $G_{ij} = e^{-\alpha \tau_{ij}}$; $\tau_{ij} = a_{ij}/RT$

Parâmetros: a_{12} , a_{21} , α (eventual 3º parâmetro; caso contrário, adota-se $\alpha=0,2$).

WILSON

$$\ln \gamma_i = C \left[-\ln(x_i + \Lambda_{ij} x_j) + \frac{\Lambda_{ij} x_j}{x_i + \Lambda_{ij} x_j} - \frac{\Lambda_{ji} x_j}{x_j + \Lambda_{ij} x_i} \right]$$

com:

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \cdot e^{-\left(\frac{a_{ij}}{RT} \right)}$$

Parâmetros: a_{12} , a_{21} , C (eventual 3º parâmetro; normalmente 1)

TABELA III.16

EQUAÇÕES PARA γ_i (cont)

VAN LAAR

$$\ln \gamma_i = A_{ij} \left[\frac{x_i A_{ij}}{x_i A_{ij} + x_j A_{ij}} \right]^2$$

Parâmetros: A_{12}, A_{21}

MARGULES

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[A_{ij} + 2(A_{ji} - A_{ij})x_i \right]^2$$

Parâmetros: A_{12}, A_{21}

REDLICH-KISTER

$$\ln \gamma_1 = A_1 x_2^2 + B_1 x_2^3$$

$$\ln \gamma_2 = A_2 x^2 + B_2 x^3$$

$$A = \frac{a_{12}}{RT}$$

$$B = \frac{a_{21}}{RT}$$

$$A_1 = A + 3B$$

$$A_2 = A - 3B$$

$$B_1 = -4B$$

$$B_2 = 4B$$

Parâmetros: a_{12}, a_{21}

O coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor, no caso de sistemas contendo ácidos carboxílicos, é calculado pela Teoria Química, de acordo com a sistemática apresentada no item (II.3.1.1). Para o caso dos sistemas que não contém ácido, a Equação Virial truncada no 2º termo pode ser adotada para o cálculo de $\hat{\phi}_i^V$. Em qualquer um dos casos as condições devem ser de pressões baixas ou moderadas. A equação de pressão de vapor utilizada pelo LPT é a de Abrams-Massaldi-Prausnitz⁽¹⁾ (A-M-P), cujas constantes encontram-se no Apêndice 7.

O procedimento de cálculo de parâmetros baseado na minimização de diferenças entre coeficientes de atividade tem o inconveniente tanto de tratar com a propriedade γ , não diretamente medida, como de não considerar os erros experimentais nas variáveis P-T-x-y.

Outro procedimento bastante utilizado na literatura é o Método de Barker⁽⁵⁾ que permite obter os parâmetros das equações através da minimização (pelo Método dos Mínimos Quadrados) das diferenças entre pressões medidas e calculadas. Esta abordagem dispensa o conhecimento das frações molares da fase vapor e, como o método anterior, não leva em conta as incertezas experimentais.

Neste trabalho adotou-se o Método da Máxima Verossimilhança, já referido no Capítulo II, apresentado por Anderson et al⁽³⁾ e descrito em detalhe também na referência (40). No Método da Máxima Verossimilhança buscam-se os parâmetros de uma equação que maximizam a probabilidade da ocorrência combinada de todos os valores experimentais observados.

No caso do equilíbrio líquido-vapor de um sistema binário, procuram-se os parâmetros que minimizam a função objetivo S , que são os mesmos que maximizam a função verossimilhança⁽⁴⁰⁾:

$$S = \sum_{i=1}^{np} \frac{(P^o - P^e)_i^2}{\sigma_{P_i}^2} + \frac{(T^o - T^e)_i^2}{\sigma_{T_i}^2} + \frac{(x^o - x^e)_i^2}{\sigma_{x_i}^2} + \frac{(y^o - y^e)_i^2}{\sigma_{y_i}^2} \quad (\text{III.7})$$

onde np é o número de pontos experimentais, σ a variância estimada de cada propriedade e os superscritos "o" e "e" indicam valores "verdadeiros" (calculados) e experimentais, respectivamente. A cada iteração determinam-se os valores "verdadeiros" de P , T , x_1 e y_1 , através de algoritmo de ponto de bolha e ponto de orvalho. A equação (III.6) é linearizada de forma a reduzir o problema, em cada passo, a um sistema de equações lineares⁽⁴⁰⁾.

Os resultados obtidos pelo Método da Máxima Verossimilhança para os conjuntos de dados isobáricos medidos dos sistemas etanol-água e água-ácido acético encontram-se nas Tabelas (III.17) a (III.31). Nessas Tabelas são apresentados tanto os desvios quadráticos médios resultantes do ajuste para cada uma das variáveis (P , T , x_1 e y_1) utilizadas, como o intervalo definido pela elipse de 95% de confiança do ajuste.

Para ambos os sistemas correlacionados, todos os modelos ajustam bem tanto cada conjunto isobárico como o conjunto de todos os pontos experimentais, desde $P=150$ mmHg até $P=1000$ mmHg, isto é, observam-se pequenos valores de desvios médios quadráticos nas variáveis P - T - x - y . As equações UNIQUAC, WILSON, NRTL e

TABELA III.17

PARÂMETROS AJUSTADOS A MODELOS DE COEFICIENTES DE ATIVIDADE DA FASE LÍQUIDA.
SISTEMA: ETANOL-ÁGUA A 19,998 kPa (150 mmHg)

MODELO	a_{12}	a_{21}	DESVIOS MÉDIOS QUADRÁTICOS			
			P	T	x	y
UNIQUAC	$75,21 \pm 25,873$	$180,7 \pm 29,07$	1,65	0,03	0,0010	0,0074
NRTL	$-120,24 \pm 45,204$	$1137,2 \pm 66,912$	1,85	0,03	0,0003	0,0076
WILSON	$249,01 \pm 43,983$	$867,54 \pm 26,388$	1,64	0,03	0,0011	0,0079
VAN LAAR	$1,5866 \pm 0,035417$	$1,0789 \pm 0,024583$	1,77	0,03	0,0009	0,0073
MARGULES	$1,5406 \pm 0,029672$	$1,0212 \pm 0,037372$	2,02	0,04	0,0008	0,0079
REDLICH- KISTER	$811,77 \pm 11,234$	$-170,53 \pm 19,43$	2,13	0,04	0,0009	0,0082

TABELA III.18

PARÂMETROS AJUSTADOS A MODELOS DE COEFICIENTES DE ATIVIDADE DA FASE LÍQUIDA.

SISTEMA: ETANOL-ÁGUA A 39,998 kPa (300 mmHg)

MODELO	a_{12}	a_{21}	DESVIOS MÉDIOS QUADRÁTICOS			
			P	T	x	y
UNIQAC	$15,032 \pm 32,650$	$2169,81 \pm 46,029$	2,71	0,09	0,0010	0,0014
NRTL	$-236,14 \pm 63,388$	$1364,7 \pm 101,62$	2,93	0,10	0,0012	0,0107
WILSON	$394,00 \pm 71,362$	$838,43 \pm 35,742$	2,57	0,09	0,0009	0,0110
VAN LAAR	$1,6728 \pm 0,05276$	$1,0253 \pm 0,034041$	2,82	0,10	0,0010	0,0102
MARGULES	$1,59 \pm 0,039981$	$0,96881 \pm 0,055843$	3,28	0,11	0,0015	0,0110
REDLICH- KISTER	$846,33 \pm 15,559$	$-215,293 \pm 30,800$	3,39	0,12	0,0017	0,0115

TABELA III.19

PARÂMETROS AJUSTADOS A MODELOS DE COEFICIENTES DE ATIVIDADE DA FASE LÍQUIDA.

SISTEMA: ETANOL-ÁGUA A 53,329 kPa (400 mmHg)

MODELO	a_{12}	a_{21}	DESVIOS MÉDIOS QUADRÁTICOS			
			P	T	x	y
UNIQUAC	$-7,0976 \pm 29,157$	$307,39 \pm 46,716$	2,38	0,10	0,0010	0,0118
NRTL	$-276,25 \pm 59,310$	$1448,5 \pm 101,48$	2,64	0,11	0,0014	0,0124
WILSON	$457,56 \pm 75,934$	$826,86 \pm 32,738$	2,25	0,10	0,0009	0,0123
VAN LAAR	$1,7034 \pm 0,055617$	$1,0062 \pm 0,029750$	2,44	0,11	0,0010	0,0116
MARGULES	$1,6045 \pm 0,043561$	$0,94164 \pm 0,052233$	3,17	0,14	0,0018	0,0123
REDLICH- KISTER	$857,54 \pm 15,664$	$-231,84 \pm 32,033$	3,35	0,14	0,0022	0,0121

TABELA III.20

PARÂMETROS AJUSTADOS A MODELOS DE COEFICIENTES DE ATIVIDADE DA FASE LÍQUIDA.

SISTEMA: ETANOL-ÁGUA A 79,993 kPa (600 mmHg)

MODELO	a_{12}	a_{21}	DESVIOS MÉDIOS QUADRÁTICOS			
			P	T	x_1	y_1
UNIQUAC	$-25,530 \pm 25,101$	$332,49 \pm 43,209$	1,73	0,10	0,0010	0,0114
NRTL	$-318,41 \pm 49,489$	$1521,9 \pm 87,837$	1,97	0,12	0,0012	0,0114
WILSON	$485,22 \pm 77,643$	$829,73 \pm 30,294$	1,80	0,11	0,0013	0,0126
VAN LAAR	$1,6935 \pm 0,049173$	$0,97791 \pm 0,023245$	1,77	0,11	0,0010	0,0111
MARGULES	$1,5885 \pm 0,034635$	$0,89744 \pm 0,041483$	2,46	0,15	0,0016	0,0108
REDLICH-KISTER	$861,34 \pm 11,465$	$-248,52 \pm 26,823$	2,63	0,16	0,0020	0,0112

TABELA III.21

PARÂMETROS AJUSTADOS A MODELOS DE COEFICIENTES DE ATIVIDADE DA FASE LÍQUIDA.
 SISTEMA: ETANOL-ÁGUA A 101,325 kPa (760 mmHg)

MODELO	a_{12}	a_{21}	DESVIOS MÉDIOS QUADRÁTICOS			
			P	T	x_1	y_1
UNIQUAC	$-63,075 \pm 21,751$	$392,48 \pm 43,230$	1,35	0,10	0,0012	0,0116
NRTL	$-399,73 \pm 44,481$	$1655,1 \pm 83,004$	1,48	0,11	0,0015	0,0119
WILSON	$572,95 \pm 84,690$	$793,87 \pm 29,861$	1,74	0,13	0,0015	0,0128
VAN LAAR	$1,7247 \pm 0,047901$	$0,92736 \pm 0,021188$	1,35	0,10	0,0012	0,0112
MARGULES	$1,5871 \pm 0,034114$	$0,83540 \pm 0,041997$	2,07	0,16	0,0022	0,0114
REDLICH- KISTER	$854,34 \pm 11,951$	$-277,43 \pm 27,513$	2,21	0,16	0,0026	0,0126

TABELA III.22

PARÂMETROS AJUSTADOS A MODELOS DE COEFICIENTES DE ATIVIDADE DA FASE LÍQUIDA.

SISTEMA: ETANOL-ÁGUA A 119,990 kPa (900 mmHg)

MODELO	a_{12}	a_{21}	DESVIOS MÉDIOS QUADRÁTICOS			
			P	T	x_1	y_1
UNIQUAC	$-88,615 \pm 30,218$	$441,47 \pm 63,089$	1,70	0,14	0,0021	0,0193
NRTL	$-457,21 \pm 63,213$	$1772,2 \pm 117,22$	1,88	0,16	0,0021	0,0197
WILSON	$624,59 \pm 110,99$	$785,49 \pm 41,438$	1,93	0,16	0,0025	0,0202
VAN LAAR	$1,7884 \pm 0,066784$	$0,90303 \pm 0,033859$	1,71	0,15	0,0021	0,0191
MARGULES	$1,6173 \pm 0,044446$	$0,79856 \pm 0,065192$	2,61	0,23	0,0029	0,0197
REDLICH- KISTER	$862,80 \pm 18,493$	$-307,83 \pm 38,902$	2,76	0,23	0,0031	0,0206

TABELA III.23

PARÂMETROS AJUSTADOS A MODELOS DE COEFICIENTES DE ATIVIDADE DA FASE LÍQUIDA.

SISTEMA: ETANOL-ÁGUA A 19,998 kPa; 39,997 kPa; 53,329 kPa; 79,993 kPa; 101,325 kPa e 119,990 kPa (150 mmHg, 300 mmHg, 400 mmHg, 600 mmHg, 760 mmHg e 900 mmHg, RESPECTIVAMENTE)

MODELO	a_{12}	a_{21}	DESVIOS MÉDIOS QUADRÁTICOS			
			P	T	x_1	y_1
UNIQUAC	$-24,793 \pm 11,901$	$326,56 \pm 19,779$	2,24	0,13	0,0018	0,0127
NRTL	$-319,17 \pm 24,241$	$1513,5 \pm 41,951$	2,43	0,13	0,0025	0,0137
WILSON	$469,12 \pm 34,631$	$826,46 \pm 14,823$	2,40	0,13	0,0026	0,0138
VAN LAAR	$1,6945 \pm 0,022934$	$0,96956 \pm 0,012112$	2,62	0,14	0,0015	0,0124
MARGULES	$1,5896 \pm 0,16130$	$0,088865 \pm 0,02083$	3,11	0,17	0,0020	0,0126
REDLICH-KISTER	$854,97 \pm 6,1542$	$-249,08 \pm 13,30$	3,01	0,16	0,0032	0,0143

TABELA III.24

PARÂMETROS AJUSTADOS A MODELOS DE COEFICIENTES DE ATIVIDADE DA FASE LÍQUIDA.

SISTEMA: ÁGUA-ÁCIDO ACÉTICO A 19,998 kPa (150 mmHg)

MODELO	a_{12}	a_{21}	DESVIOS MÉDIOS QUADRÁTICOS			
			P	T	x_1	y_1
UNIQUAC	$-237,98 \pm 18,314$	$459,12 \pm 50,545$	1,65	0,03	0,0011	0,0079
NRTL	$768,75 \pm 188,01$	$-169,16 \pm 136,19$	2,25	0,04	0,0014	0,0096
WILSON	$866,42 \pm 64,175$	$-246,58 \pm 102,66$	2,19	0,03	0,0014	0,0094
VAN LAAR	$0,65863 \pm 0,039302$	$0,89501 \pm 0,072718$	2,19	0,04	0,0014	0,0094
MARGULES	$0,65792 \pm 0,047555$	$0,85517 \pm 0,059323$	2,29	0,04	0,0014	0,0100
REDLICH- KISTER	$506,19 \pm 22,038$	$66,067 \pm 31,101$	2,35	0,04	0,0014	0,0100

TABELA III.25

PARÂMETROS AJUSTADOS A MODELOS DE COEFICIENTES DE ATIVIDADE DA FASE LÍQUIDA.

SISTEMA: ÁGUA-ÁCIDO ACÉTICO A 39,997 kPa (300 mmHg)

MODELO	a_{12}	a_{21}	DESVIOS MÉDIOS QUADRÁTICOS			
			P	T	x_1	y_1
UNIQUAC	$-258,26 \pm 16,148$	$492,37 \pm 46,536$	1,87	0,06	0,0012	0,0077
NRTL	$765,46 \pm 198,83$	$-161,60 \pm 147,82$	2,55	0,08	0,0016	0,0101
WILSON	$931,20 \pm 68,940$	$-317,29 \pm 100,16$	2,50	0,07	0,0015	0,0099
VAN LAAR	$0,64616 \pm 0,036013$	$0,85341 \pm 0,061436$	2,49	0,07	0,0015	0,0100
MARGULES	$0,64910 \pm 0,043145$	$0,82274 \pm 0,050797$	2,61	0,08	0,0016	0,0105
REDLICH- KISTER	$516,98 \pm 16,980$	$58,300 \pm 30,270$	2,65	0,08	0,0016	0,0105

TABELA III.26

PARÂMETROS AJUSTADOS A MODELOS DE COEFICIENTES DE ATIVIDADE DA FASE LÍQUIDA.

SISTEMA: ÁGUA-ÁCIDO ACÉTICO A 66,661 kPa (500 mmHg)

MODELO	a_{12}	a_{21}	DESVIOS MÉDIOS QUADRÁTICOS			
			P	T	x_1	y_1
UNIQUAC	$-268,29 \pm 17,044$	$510,38 \pm 49,606$	2,57	0,12	0,0014	0,0075
NRTL	$717,18 \pm 212,600$	$-109,25 \pm 165,74$	3,20	0,15	0,0020	0,0093
WILSON	$991,27 \pm 74,004$	$-364,31 \pm 101,67$	3,16	0,14	0,0020	0,0091
VAN LAAR	$0,65091 \pm 0,036755$	$0,84209 \pm 0,058723$	3,16	0,15	0,020	0,0094
MARGULES	$0,65460 \pm 0,042825$	$0,81666 \pm 0,048374$	3,34	0,16	0,0019	0,0093
REDLICH- KISTER	$536,47 \pm 15,434$	$53,888 \pm 30,918$	3,34	0,15	0,0020	0,0093

TABELA III.27

PARÂMETROS AJUSTADOS A MODELOS DE COEFICIENTES DE ATIVIDADE DA FASE LÍQUIDA.
 SISTEMA: ÁGUA-ÁCIDO ACÉTICO A 101,325 kPa (760 mmHg)

MODELO	a_{12}	a_{21}	DESVIOS MÉDIOS QUADRÁTICOS			
			P	T	x_1	y_1
UNIQUAC	$-295,06 \pm 12,811$	$510,97 \pm 38,399$	1,48	0,10	0,0008	0,0080
NRTL	$1377,5 \pm 202,11$	$-653,02 \pm 140,59$	2,42	0,15	0,0013	0,0092
WILSON	$910,49 \pm 49,635$	$-249,67 \pm 79,317$	2,41	0,15	0,0013	0,0090
VAN LAAR	$0,57431 \pm 0,02391$	$0,88133 \pm 0,043366$	2,32	0,15	0,0012	0,0089
MARGULES	$0,57148 \pm 0,034163$	$0,82846 \pm 0,033664$	2,60	0,17	0,0014	0,0097
REDLICH- KISTER	$527,08 \pm 11,206$	$91,747 \pm 24,185$	2,65	0,17	0,0014	0,0098

TABELA III.28

PARÂMETROS AJUSTADOS A MODELOS DE COEFICIENTES DE ATIVIDADE DA FASE LÍQUIDA.

SISTEMA: ÁGUA-ÁCIDO ACÉTICO A 106,658 kPa (800 mmHg)

MODELO	a_{12}	a_{21}	DESVIOS MÉDIOS QUADRÁTICOS			
			P	T	x_1	y_1
UNIQUAC	$-291,79 \pm 23,136$	$525,35 \pm 68,462$	1,39	0,13	0,0016	0,0133
NRTL	$755,03 \pm 286,48$	$-179,69 \pm 219,77$	2,45	0,17	0,0020	0,0152
WILSON	$978,97 \pm 97,382$	$-397,25 \pm 135,96$	2,42	0,16	0,0020	0,0150
VAN LAAR	$0,56944 \pm 0,042459$	$0,76872 \pm 0,071506$	2,38	0,16	0,0020	0,0154
MARGULES	$0,57438 \pm 0,051080$	$0,73730 \pm 0,056946$	2,58	0,18	0,0021	0,0154
REDLICH- KISTER	$496,79 \pm 17,729$	$56,080 \pm 37,928$	2,58	0,18	0,0021	0,0152

TABELA III.29

PARÂMETROS AJUSTADOS A MODELOS DE COEFICIENTES DE ATIVIDADE DA FASE LÍQUIDA.

SISTEMA: ÁGUA-ÁCIDO ACÉTICO A 119,990 kPa (900 mmHg)

MODELO	a_{12}	a_{21}	DESVIOS MÉDIOS QUADRÁTICOS			
			P	T	x_1	y_1
UNIQUAC	$-288,33 \pm 16,670$	$506,80 \pm 47,375$	1,34	0,10	0,0012	0,0084
NRTL	$809,97 \pm 204,36$	$-224,58 \pm 152,61$	1,90	0,14	0,0017	0,0099
WILSON	$968,66 \pm 69,495$	$-383,97 \pm 99,631$	1,88	0,14	0,0017	0,0097
VAN LAAR	$0,55440 \pm 0,029771$	$0,76949 \pm 0,051923$	1,83	0,14	0,0017	0,0102
MARGULES	$0,55564 \pm 0,037506$	$0,73718 \pm 0,041368$	2,03	0,15	0,0017	0,0103
REDLICH-KISTER	$494,29 \pm 12,916$	$63,263 \pm 27,943$	2,04	0,15	0,0017	0,0101

TABELA III.30

PARÂMETROS AJUSTADOS A MODELOS DE COEFICIENTES DE ATIVIDADE DA FASE LÍQUIDA.

SISTEMA: ÁGUA-ÁCIDO ACÉTICO A 133,322 kPa (1000 mmHg)

MODELO	a_{12}	a_{21}	DESVIOS MÉDIOS QUADRÁTICOS			
			P	T	x_1	y_1
UNIQUAC	$-290,41 \pm 23,478$	$502,56 \pm 66,271$	1,44	0,12	0,0022	0,0124
NRTL	$886,29 \pm 257,71$	$-287,52 \pm 185,62$	1,96	0,16	0,0027	0,0138
WILSON	$945,93 \pm 85,437$	$-357,63 \pm 128,55$	1,95	0,15	0,0027	0,0135
VAN LAAR	$0,53162 \pm 0,036459$	$0,77326 \pm 0,067487$	1,86	0,15	0,0027	0,0141
MARGULES	$0,53551 \pm 0,047307$	$0,72989 \pm 0,051231$	2,15	0,18	0,0028	0,0141
REDLICH-KISTER	$487,89 \pm 16,118$	$69,448 \pm 35,303$	2,15	0,17	0,0028	0,0139

TABELA III.31

PARÂMETROS AJUSTADOS A MODELOS DE COEFICIENTES DE ATIVIDADE DA FASE LÍQUIDA.

SISTEMA: ÁGUA-ÁCIDO ACÉTICO A 19,998 kPa; 39,997 kPa; 66,661 kPa; 101,325 kPa;
106,658 kPa; 119,990 kPa e 133,322 kPa (150 mmHg, 300 mmHg, 500 mmHg,
760 mmHg, 800 mmHg, 900 mmHg e 1000 mmHg, RESPECTIVAMENTE)

MODELO	a_{12}	a_{21}	DESVIOS MÉDIOS QUADRÁTICOS			
			P	T	x_1	y_1
UNIQVAC	$-253,19 \pm 12,332$	$434,16 \pm 30,908$	3,89	0,17	0,0023	0,0111
NRTL	$826,67 \pm 77,741$	$-223,11 \pm 57,408$	2,86	0,15	0,0020	0,0110
WILSON	$928,70 \pm 25,025$	$-312,35 \pm 38,092$	2,46	0,13	0,0020	0,0112
VAN LAAR	$0,57589 \pm 0,014034$	$0,81182 \pm 0,024560$	3,50	0,17	0,0022	0,0111
MARGULES	$0,57694 \pm 0,017449$	$0,77522 \pm 0,018961$	3,63	0,18	0,0023	0,0112
REDLICH-KISTER	$506,77 \pm 5,4895$	$70,299 \pm 11,229$	2,85	0,15	0,0021	0,0113

VAN LAAR têm desempenho praticamente equivalentes, sendo superior àquele mostrado pelas equações de MARGULES e REDLICH-KISTER. Os parâmetros referentes ao conjunto global de dados, na verdade, constituem uma média dos parâmetros obtidos para cada conjunto isobárico individualmente, indicando praticamente uma independência dessas constantes em relação à pressão.

Concluindo, fica a critério do futuro usuário, escolher a equação de coeficiente de atividade da fase líquida que mais lhe convier.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

No Capítulo II foi discutida a problemática da verificação da consistência termodinâmica de dados de ELV, analisando-se em detalhe todos os aspectos do Teste da Equação da Coexistência. Propõe-se ao fim do Capítulo um critério de consistência baseado: (1) na observação da distribuição dos desvios Δy_1 com x_1 ; (2) no valor médio dos desvios, $\overline{\Delta Y}$, que deve ser menor que 0,015. Todavia estes critérios não são absolutos, devendo-se ter o cuidado de conhecer tanto o erro experimental inerente ao método de coleta de dados, quanto o erro associado aos métodos de cálculo de y_1 , antes de se julgar inconsistente qualquer dado experimental. Estes cuidados se justificam pelos resultados obtidos em sistemas de compostos altamente polares, não determinados no L.P.T. Rigorosamente, a quase totalidade de dados seria considerada inconsistente pelo critério proposto. Entretanto, como não se conhecem as condições experimentais em que os dados são coletados, não se pode ser definitivo quanto à qualidade dos mesmos. Porém o critério é certamente indicativo em termos relativos, ou seja, aquele conjunto que apresenta o menor $\overline{\Delta Y}$ pode ser "mais consistente" e, portanto, deve ser escolhido para a aplicação que se deseja.

Como sugestão para continuidade de estudos neste tópico, sugere-se investigar mais a influência do método de integra

ção nos resultados, como por exemplo, considerando-se funções quadráticas e cúbicas no Método dos Elementos Finitos. O outro ponto importante a considerar é a possível melhoria do ajuste "spline" estendido, incluindo as incertezas experimentais em cada variável ajustada, pela adoção do Método da Máxima Verossimilhança ao invés do usual Método dos Mínimos Quadrados com pesos.

O Capítulo III constitui a contribuição desta Tese ao estudo do aperfeiçoamento de processos existentes e desenvolvimento de novos processos que utilizam o etanol como matéria-prima. Os dados de etanol-água e de água-ácido acético fornecidos cobrem lacuna existente na literatura em faixa de interesse industrial. As correlações apresentadas, sejam aquelas a uma dada pressão, sejam aquelas em larga faixa de pressão, serão de utilidade, espera-se, para empresas de engenharia e para laboratórios de desenvolvimento de processos brasileiros. Os dados coletados, à luz dos critérios de consistência, são de boa qualidade, em toda a faixa de pressão considerada.

Na realidade, o presente trabalho constitui-se em um exercício completo de determinação e de tratamento de dados de equilíbrio líquido-vapor, abordando-se desde os problemas do levantamento experimental, passando-se pela verificação da consistência termodinâmica e terminando na correlação dos dados medidos pelos modelos mais utilizados no meio técnico.

BIBLIOGRAFIA

- (1) ABRAMS, D.S.; MASSALDI, H.A. & PRAUSNITZ, J.M. 1974. Vapor Pressures of Liquids as a Function of Temperature. Two-Parameter Equation Based on Kinetic Theory of Fluids. Ind. Eng. Chem. Fund., 13(3): 259-262.
- (2) AMARANTE, J.C.A. 1974. Equação da Coexistência a alta Pressão. Tese de Mestrado. COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ.
- (3) ANDERSON, T.F.; ABRAMS, D.S. & GRENS II, E.A. 1978. Evaluation of Parameters for nonlinear Thermodynamic Models. AICHE J., 24(1): 20-29.
- (4) D'ÁVILA, S.G. & AMARANTE, J.C.A. 1974. Aplicação da Equação da Coexistência à Região de Altas Pressões. Resumos da XXVI Reunião da SBPC.
- (5) BARKER, J.A. 1953. Determination of Activity Coefficients from Total Pressure Measurements. Austr. J. Chem. 6: 207-210.
- (6) BARNER, H.E. & ADLER, S.B. 1973. Calculation of Solution Nonideality from Binary T-x Data. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 11(1): 71-75.
- (7) BENEDICT, R.P. 1969. *Fundamentals of temperature, pressure and flow measurements*. Wiley, New York.

- (8) BLOOM, C.H.; CLUMP, C.W. & KOECKERT, A.H. 1961. Simultaneous Measurement of Vapor-Liquid Equilibria and Latent Heats of Vaporization. Ind. Eng. Chem., 53(10): 829,832.
- (9) BOURNE, J.R. 1964. Possible Errors in the Application of the Area Test to Vapour-Liquid Equilibria. Chem. Eng. Sci., 19: 508-509.
- (10) CARIOCA, J.O.B. & d'ÁVILA, S.G. 1975. Análise do Método da Pressão Total. Resumos da XXVII Reunião da SBPC.
- (11) CARLSON, H.C. & COLBURN, A.P. 1942. Vapor-Liquid Equilibria of Nonideal Solutions - Utilization of Theoretical Methods to Extend Data. Ind. Eng. Chem., 34(4): 581-589, 1533.
- (12) CHRISTENSEN, J.J.; HANKS, R.W. & IZATT, R.M. 1982. *Handbook of Heats of Mixing*. John Wiley & Sons, Utah.
- (13) CHRISTIANSEN, L.J. & FREDENSLUND, A. 1975. Thermodynamic Consistency Test Using Orthogonal Collocation of Equilibrium Vapor Compositions at High Pressures. AIChE J., 21(1): 49-57.
- (14) DOHNAL, V. & FENCLOVÁ, D. 1985. Verification of the Accuracy of Complete Binary Vapor-Liquid Equilibrium Data. Fluid Phase Equilibria, 19: 1-12.
- (15) DOHNAL, V. & FENCLOVÁ, D. 1985. A New Procedure for Consistency Testing of Binary Vapour-Liquid Equilibrium Data. Fluid Phase Equilibria, 21: 211-235.

- (16) FABRIES, J.F. & RENON, H. 1975. Method of Evaluation and Reduction of Vapor-Liquid Equilibria Data of Binary Mixtures. AICHE J., 21(4): 753-743.
- (17) FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J. & RASMUSSEN, P. 1977. *Vapour-Liquid Equilibria Using UNIFAC*. ELSEVIER.
- (18) GIORDANO, R.C. 1985. Termodinâmica do equilíbrio aplicada à destilação Etanol-Água. Tese de Mestrado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, SP.
- (19) GMEHLING, J. & ONKEN, U. 1977. *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, I/1 - I/7*. Dechema, Frankfurt/Main.
- (20) HÁLA, E.; PICK, J.; FRIEND, V. & VILIM, O. 1967. *Vapour-Liquid Equilibrium*. Pergamon, Oxford.
- (21) HAYDEN, J.G. & O'CONNELL, J.P. 1975. A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 14(3): 209-216.
- (22) HERINGTON, E.F.G. 1947. A Thermodynamic Test for the Internal Consistency of Experimental Data on Volatility Ratios. Nature, 160(4070): 610-611.
- (23) International Critical Tables. 1928. 1: 401.
- (24) ITO, T. & YOSHIDA, F. 1963. Vapor-Liquid Equilibria of Water-Lower Fatty Acid-Systems - Water-Formic Acid, Water-Acetic Acid and Water-Propionic Acid. J. Chem.

and Eng. Data, 8(3): 315-320.

- (25) JONES, C.A.; SCHOENBORN, E.M. & COLBURN, A.P. 1943. Equilibrium Still for Miscible Liquids - Data on Ethylene Dichloride-Toluene and Ethanol-Water. Ind. Eng. Chem., 35(6): 666-672.
- (26) KÉMENY, S.; MANCZINGER, J.; SKJOLD-JØRGENSEN, S. & TOTH, K. 1982. Reduction of Thermodynamic Data by Means of the Multiresponse Maximum Likelihood Principle. AIChE J., 28(1): 20-30.
- (27) KLAUS, R.L. & VAN NESS, H.C. 1967. An Extension of the Spline Fit Technique and Applications to Thermodynamic Data. AIChE J., 13(6): 1132-1136.
- (28) KOLLÁR-HUNEK, K.; KÉMENY, S.; HÉBERGER, K.; ANGYAL, P. & THURY, É. 1986. Thermodynamic Consistency Test for Binary Vapour-Liquid Equilibrium Data. Fluid Phase Equilibria, 27: 405-425.
- (29) LJUNGLIN, J.J. & VAN NESS, H.C. 1962. Calculation of Vapour-Pressure Data. Chem. Eng. Sci., 17: 531-539.
- (30) MC DERMOTT, C. & ELLIS, S.R.M. 1965. A Multicomponent Consistency Test. Chem. Eng. Sci., 20: 293-296.
- (31) MIXON, F.O.; GUMOWSKI, B. & CARPENTER, B.H. 1965. Computation of Vapor-Liquid Equilibrium Data from Solution Vapor-Pressure Measurements. Ind. Eng. Chem. Fund., 4(4):455-459.

- (32) MODELL, M. & REID, R.C. 1974. *Thermodynamic and its Applications*. Prentice-Hall.
- (33) NAGATA, I. & OHTA, T. 1972. Computation of Binary Vapor-Liquid Equilibrium Data from Total Pressure Data. J. Chem. Eng. Japan, 5(3): 232-235.
- (34) NEAU, E. & PÉNELOUX, A. 1981. Estimation of Model Parameters: Comparison of Methods Based on the Maximum Likelihood Principle. Fluid Phase Equilibria, 6: 1-19.
- (35) NOTHNAGEL, K.H.; ABRAMS, D.S. & PRAUSNITZ, J.M. 1973. Generalized Correlation for Fugacity Coefficients in Mixtures at Moderate Pressures. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 12(1): 25-35.
- (36) PATINO-LEAL, H. & REILLY, P.M. 1982. Statistical Estimation of Parameters in Vapor-Liquid Equilibria. AIChE J., 28(4): 580-587.
- (37) PÉNELOUX, A.; DEYRIEUX, R.; CANALS, É & NEAU, É. 1976. The Maximum Likelihood Test and the Estimation of Experimental Inaccuracies. Application to Data Reduction for Liquid-Vapor Equilibrium. J. Chem-Phys., 73: 706-716.
- (38) PÉNELOUX, A.; DEYRIEUX, R. & NEAU, É. 1975. Réduction des Données Expérimentales et Théorie de l'Information. J. Chem-Phys., 72(10): 1101-1106.
- (39) PÉNELOUX, A.; DEYRIEUX, R. & NEAU, É. 1975. Réduction des Données sur les Equilibres Liquide-vapeur Binaires Iso-

- thermes. Critères de Precision et de Cohérence. Analyse de l'Information. J.Chem-Phys., 72(10):1107-1117.
- (40) PRAUSNITZ, J.M.; ANDERSON, T.F.; GRENS, E.A.; ECLERT, C.A.; HSIEH, R. & O'CONNELL, J.P. 1980. *Computer Calculation for Multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria.* Prentice-Hall, Inc.
- (41) PRAUSNITZ, J.M.; LICHTENTHALER, R.N. & AZEVEDO, E.G. 1986. *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria.* Prentice-Hall, Inc.
- (42) RAVAGNANI, S.P. 1983. Equilíbrio líquido-vapor de misturas polares. Tese de Mestrado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, SP.
- (43) REDLICH, O. & KISTER, A.T. 1948. Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions. Ind. Eng. Chem., 40(2): 345-348.
- (44) REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M. & SHERWOOD, T.K. 1977. *The Properties of Gases and Liquids.* Mc. Graw-Hill.
- (45) RUBIO, R.G.; RENUNCIO, J.A.R. & DIAZ PEÑA, M. 1983. Regression of Vapor-Liquid Equilibrium Data Based on Application of the Maximum-Likelihood Principle. Fluid Phase Equilibria, 12: 217-234:
- (46) SAMUELS, M.R.; ULRICHSON, D.L. & STEVENSON, F.D. 1972. Interpretation of Overall Area Tests for Thermodynamic Consistency: the Effect of Random Error. AIChE J., 18 (5): 1004-1009.

- (47) SAYEGH, S.G. & VERA, J.H. 1979. Model-Free Methods of Vapor-Liquid Equilibria Calculations - Binary Systems. Chem. Eng. Sci., 35: 2247-2256.
- (48) SEBASTIANI, E. & LACQUANITI, L. 1967. Acetic Acid -Water System Thermodynamical Correlation of Vapor - Liquid Equilibrium Data. Chem. Eng. Sci., 22: 1155-1162.
- (49) SEGERLIND, L.J. 1976. *Applied Finite Element Analysis*. John Willey & Sons.
- (50) SILVERBERG, P.M. & WENZEL, L.A. 1965. The Variation of Latent Heat with Temperature. J.Chem.Eng.Data, 10:363-366.
- (51) SMITH, J.M. & VAN NESS, H.C. 1980. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. Guanabara-Dois.
- (52) SPENCER, C.F. & DANNER, E.P. 1972. Improved Equation for Prediction of Saturated Liquid Density. J.Chem.Eng.Data, 17(2): 236-241.
- (53) STENVENSON, F.D. & SATER, V.E. 1966. Local Thermodynamic Consistency of Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary and Multicomponent Systems. AIChE J., 12(3): 586-588.
- (54) STULL, D.R. 1947. Vapor-Pressure of Pure Substances-Organic Compounds. Ind. Eng. Chem., 39: 517-540.
- (55) SUBBARAO, B.V. 1968. A Method of Programming Experiments and Testing the Thermodynamic Consistency of Ternary Vapor-Liquid Equilibrium Data. Chem.Eng.Sci., 23:188-190

- (56) TAO, L.C. 1964. Testing the Consistency of Vapor-Liquid Equilibrium Data. Ind. Eng. Chem., 56(2): 36-41.
- (57) TECHO, R. 1963. An Accurate Method for Testing the Thermodynamic Consistency of Isothermal Binary Vapor-Liquid Equilibrium Data. Chem. Eng. Sci., 18: 27-33.
- (58) TOCHIGY, K. & KOJIMA, K. 1977. Activity Coefficients at Infinite Dilution for Binary Systems Containing an Associating Substance. J. Chem. Eng. Japan, 10(5): 343-348.
- (59) TOFIK, C.S. 1983. Utilização da equação de Klausius - Klappeyron na correlação e predição de propriedades termodinâmicas. Tese de Mestrado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, SP.
- (60) ULRICHSON, D.L. & STEVENSON, F.D. 1972. Effects of Experimental Errors on Thermodynamical Consistency and on Representation of Vapor-Liquid Equilibrium Data. Ind. Eng. Chem. Fundam., 11(3): 287-292.
- (61) VAN NESS, H.C. 1959. Exact Forms of the Unrestricted Gibbs-Duhem Equation. Chem. Eng. Sci., 10: 225-228.
- (62) VAN NESS, H.C. 1970. On Integration of the Coexistence Equation for Binary Vapor-Liquid Equilibrium. AIChE J., 16(1): 18-22.
- (63) VAN NESS, H.C. 1973. *Classical Thermodynamics of Non-electrolyte Solutions*. Pergamon, Oxford.

- (64) VAN NESS, H.C., BYER, S.M. & GIBBS, R.E. 1973. Vapor-liquid equilibrium: Part I. An Appraisal of data reduction Methods. AIChE Journal, 19(2): 238-244.
- (65) WHITE, N. & LAWSON, F. 1970. The integration of the Gibbs Duhem equation for a binary two phase system at constant t° . Chem. Eng. Sci., 25: 225-234.

* Referências Bibliográficas contidas em: "Vapor-liquid Data Collection" - I/1 - I/7 de GMEHLING & ONKEN - DECHEMA⁽¹⁹⁾

- (1*) ALPERT, N. & ELVING, P.J. 1949. Ind. Eng. Chem., 41: 2864
- (2*) ARISTOVICH, V.YU.; LEVIN, A.I. & MORACHEVSKY, A.G. 1962. Tr. Vses. Nauchn. Issled. Inst. Neftekhim. Protsessov, 5: 84.
- (3*) ARISTOVICH, V.YU.; LUTUGINA, N.V. & MALENKO YU.I. 1960. Zh. Prikl. Khim., 33: 2693.
- (4*) BARADARAJAN, A. & SATYANARAYANA, M. 1967. Indian J. Technol., 5: 264.
- (5*) BECK, C.; DUVIGNEAUD, F.A. & MURPHY, C.D. Private Communication.

- (6*) BROWN, I. & EWALD, A.H. 1950. Austr. J. Sci. Res. A3, 306.
- (7*) CAMPBELL, A.N. & GIESKES, J.M.T.M. 1964. Can. J. Chem.,
42: 186.
- (8*) CAMPBELL, A.N.; KARTZMARK, E.M. & GIESKE, J.M.T.M. 1963.
Can. J. Chem., 41: 407.
- (9*) CARTA, R.; DERNINI, S. & DE SANTIS, R. 1979. J. Eng.
Data, 24: 100
- (10*) CHU, J.C.; GETTY, R.J.; BRENNECKE, L.F. & PAUL, R. 1950.
Distillation Equilibrium Data, N.Y.
- (11*) CONTI, J.J.; OTHMER, D.F. & GILMONT, R. 1960. J. Chem.
Eng. Data, 5: 301.
- (12*) DUNLOP, J.G. 1948. M.S. Thesis Brooklyn Polytechn Inst.
- (13*) FURNAS, C.C. & LEIGHTON, W.B. 1937. Ind. Eng. Chem, 29:
709.
- (14*) GARNER, F.H.; ELLIS, S.R.M. & PEARCE, C.I. 1954. Chem.
Eng. Sci., 3: 48.
- (15*) GILMONT, R. & OTHMER, D.F. 1944. Ind. Eng. Chem., 36:1061.
- (16*) HAUGHTON, C.O. 1961. Chem. Eng. Sci., 16: 82.
- (17*) HIRATA, M. & HIROSE, Y. 1966. Kagaku Kogaku, 30: 121.
- (18*) HIRATA, M.; OHE, S. & NAGAHAMA, K. 1975. *Computer Aided
Data Book of Vapor-Liquid Equilibria*. Elsevier.

- (19*) HUDSON, J.W. & VAN WINKLE, M. 1969. J. Chem. Eng., 14: 310.
- (20*) KARR, A.E.; SCHEIBEL, E.G.; BOWES, W.M. & OTHMER, D.F. 1951. Ind. Eng. Chem., 43: 961.
- (21*) KOJIMA, K.; KATO, M.; SUNAGA, H.; HASHIMOTO, G. 1968. Kagaku Kogaku, 32: 337.
- (22*) KOJIMA, K.; OCHI, K. & NAKAZAWA, Y. 1969. Ind. Chem. Eng. 9: 342.
- (23*) KUSHNER, T.M; TATSIEVSKAYA, G.I.; IRZUN, V.A.; VOLKOVA, L. V. & SERAFIMOV, L. 1966. Zh. Fiz. Khim., 40: 3010.
- (24*) KUSHNER, T.M.; TATSIEVSKAYA, G.I. & SERAFIMOV, L.S. 1967. Zh. Fiz. Khim., 41: 237.
- (25*) LAZEEVA, W.S. & MARKUZIN, N.P. 1973. J. Appl. Chem., 46: 373.
- (26*) LINEK, J. & WICHTERLE, I. 1974. Collect. Czech. Chem. Commun., 39: 3395.
- (27*) LITVINOV, N.D. 1952. Zh. Fiz. Khim., 26: 1405.
- (28*) MAREK, J. 1955. Collect. Czech. Chem. Commun., 20: 1490.
- (29*) MARKUZIN, N.P. 1966. Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 39: 2383.
- (30*) MEEHAN, G.F. & MURPHY, N.F. 1965. Chem. Eng. Sci. 20: 7571.

- (31*) MURTHY, P.D. & RAGHAVACHARYA, M.V. 1968. Indian Chem. Engr. Trans., 10: 26.
- (32*) NAGATA, I.; OHTA, T.; TAKAHASHI, T. & GOTOH, K. 1973. J Chem. Eng. of Japan, 6: 129.
- (33*) OCON, J.; LAMELA, M. & ESPANTOSO, J. 1960. An. Real. Soc. Espan. de Fis. y Quim., 568(9-10): 841.
- (34*) OCON, J. & TABOADA, C. 1958. An. Real. Soc. Espan. de Fis. y Quim., 54 B(7-8): 525.
- (35*) OTHMER, D.F. 1928. Ind. Eng. Chem., 20: 743.
- (36*) OTHMER, D.F. 1943. Ind. Eng. Chem., 35: 614.
- (37*) OTHMER, D.F.; SILVIS, S.J. & SPIEL, A. 1952. Ind. Eng. Chem., 44: 1864.
- (38*) RIEDER, R.M. & THOMPSON, A.R. 1949. Ind. Eng. Chem., 41: 2905.
- (39*) RIUS, A.; OTERO, J.L. & MACARRON, A. 1959. Chem. Eng. Sci., 10: 105.
- (40*) RIVENQ, F. 1961. Bull. Soc. Chim. Fr., 1392.
- (41*) ROSANOFF, M.A. & EASLEY, C.W. 1914. J. Am. Chem. Soc., 36: 979.
- (42*) SCATCHARD, G. & TICKNOR, L.B. 1952. J. Am. Chem. Soc., 74: 3724.

- (43*) SERAFIMOV, L.A.; KUSHNER, T.M. & LVOV, S.V. 1962. Zh. Fiz. Khim., 36: 1830.
- (44*) SHMIDT, G.C. 1926. Z. Phys. Chem., 121: 221.
- (45*) SHMIDT, L.L. 1930. Zh. Russ. Fiz. Khim. Obshch., 62: 1847.
- (46*) STABNIKOV, V.N.; PROTSYUK, T.B. & YUSHENKO, M. 1972. Izv. Vyssh. Uche. Zaved. Pishch Tekhnol., 149.
- (47*) TAMIR, A. & WISNIAK, J. 1975. Chem. Eng. Sci., 30: 335.
- (48*) TRYBULA, ST. & BANDROWSKI, J. 1973. Inzyniera Chemiczna 3, 4: 803.
- (49*) VOLPICELLI, G. & ZIZZA, R. 1963. Chim. Ind. (Milan), 45: 1502.
- (50*) VREVSKY, M.S. & MISHCHENKO, K.P. 1927. Zh. Russ. Fiz. Khim. Obshch., 59: 598.
- (51*) WARADZIN, W. & SUROVY, J. 1975. Chem. Zvesti, 29: 783.

APÊNDICE 1

DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO GERAL DA COEXISTÊNCIA

Conforme o procedimento indicado na referência (17), é deduzida inicialmente a Equação da Coexistência para um sistema binário bifásico. A seguir, esta equação é estendida para sistemas multifásicos, multicomponentes.

Os critérios de equilíbrio para um sistema constituído dos componentes (1) e (2) distribuídos em duas fases, (α) e (β), são:

$$T^\alpha = T^\beta = T \quad (\text{A.1})$$

$$P^\alpha = P^\beta = P \quad (\text{A.2})$$

$$\hat{f}_1^\alpha = \hat{f}_1^\beta \quad (\text{A.3})$$

$$\hat{f}_2^\alpha = \hat{f}_2^\beta \quad (\text{A.4})$$

Considerando cada fase isoladamente, pode-se expandir as fugacidades em função de três variáveis independentes; escolhendo T , P e a concentração do componente (1), obtém-se:

$$\begin{aligned} d \ln \hat{f}_1^\alpha &= \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^\alpha}{\partial T} \right)_{P, x} dT + \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^\alpha}{\partial P} \right)_{T, x} dP + \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^\alpha}{\partial x} \right)_{T, P} dx_1 = \\ &= - \left(\frac{\bar{H}_1^\alpha - \bar{H}_1^0}{RT^2} \right) dT + \left(\frac{\bar{V}_1^\alpha}{RT} \right) dP + \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^\alpha}{\partial x_1} \right) dx_1 \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

$$d \ln \hat{f}_1^\beta = - \left(\frac{\bar{H}_1^\beta - \bar{H}_1^0}{RT^2} \right) dT + \left(\frac{\bar{V}_1^\beta}{RT} \right) dP + \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^\beta}{\partial y_1} \right)_{T,P} dy_1 \quad (\text{A.6})$$

$$d \ln \hat{f}_2^\alpha = - \left(\frac{\bar{H}_2^\alpha - \bar{H}_2^0}{RT^2} \right) dT + \left(\frac{\bar{V}_2^\alpha}{RT} \right) dP + \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^\alpha}{\partial x_1} \right)_{T,P} dx_1 \quad (\text{A.7})$$

$$d \ln \hat{f}_2^\beta = - \left(\frac{\bar{H}_2^\beta - \bar{H}_2^0}{RT^2} \right) dT + \left(\frac{\bar{V}_2^\beta}{RT} \right) dP + \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^\beta}{\partial y_1} \right)_{T,P} dy_1 \quad (\text{A.8})$$

Onde \bar{H}_i^0 = entalpia molar de (i) a T e no estado de gás ideal. É importante salientar que as equações (A.5) a (A.8) são válidas para cada fase, independentemente de estar ou não em equilíbrio com outras. Se considerar-se duas fases em equilíbrio, então serão apenas duas as variáveis independentes (conforme a regra das fases de Gibbs), ou seja, é possível relacionar y_1 e x_1 , com P e T.

Igualando (A.5) a (A.6) e (A.7) a (A.8), obtêm-se:

$$- \left(\frac{\bar{H}_1^\alpha - \bar{H}_1^\beta}{RT^2} \right) dT + \left(\frac{\bar{V}_1^\alpha - \bar{V}_1^\beta}{RT} \right) dP + \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^\alpha}{\partial x_1} \right)_{T,P} dx_1 - \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^\beta}{\partial y_1} \right)_{T,P} dy_1 = 0 \quad (\text{A.9})$$

e

$$- \left(\frac{\bar{H}_2^\alpha - \bar{H}_2^\beta}{RT^2} \right) dT + \left(\frac{\bar{V}_2^\alpha - \bar{V}_2^\beta}{RT} \right) dP + \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^\alpha}{\partial x_1} \right)_{T,P} dx_1 - \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^\beta}{\partial y_1} \right)_{T,P} dy_1 = 0 \quad (\text{A.10})$$

Onde \bar{H}_i^α e \bar{V}_i^α são calculados para x_1 , T e P e \bar{H}_i^β e \bar{V}_i^β para y_1 , T e P.

(A.9) e (A.10) são duas equações diferenciais que devem ser satisfeitas simultaneamente. Assim, pode-se combiná-las de forma a se obter uma equação diferencial com três variáveis. Lembrando que para cada uma das fases do sistema em consideração é válida a relação de Duhem:

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^\alpha}{\partial x_1} \right)_{T,P} + x_2 \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^\alpha}{\partial x_1} \right)_{T,P} = 0 \quad (\text{A.11})$$

e

$$y_1 \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^\beta}{\partial y_1} \right)_{T,P} + y_2 \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^\beta}{\partial y_1} \right)_{T,P} = 0 \quad (\text{A.12})$$

Multiplicando (A.9) por x_1 , (A.10) por x_2 , somando as duas equações e substituindo as relações (A.11) e (A.12), conclui-se que:

$$\begin{aligned} & - \left[\frac{x_1 (\bar{H}_1^\alpha - \bar{H}_1^\beta) + x_2 (\bar{H}_2^\alpha - \bar{H}_2^\beta)}{RT^2} \right] dT + \left[\frac{x_1 (\bar{V}_1^\alpha - \bar{V}_1^\beta) + x_2 (\bar{V}_2^\alpha - \bar{V}_2^\beta)}{RT} \right] dP \\ & - \left[\left(x_1 - \frac{y_1 x_2}{y_2} \right) \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^\beta}{\partial y_1} \right)_{T,P} \right] dy_1 = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

A equação (A.13) é denominada equação geral da coexistência, para sistemas binários, bifásicos. Colocando dP em forma explícita:

$$dP = \frac{1}{T} \left[\frac{x_1 (\bar{H}_1^\alpha - \bar{H}_1^\beta) + x_2 (\bar{H}_2^\alpha - \bar{H}_2^\beta)}{x_1 (\bar{V}_1^\alpha - \bar{V}_1^\beta) + x_2 (\bar{V}_2^\alpha - \bar{V}_2^\beta)} \right] dT + \left[\frac{RT \left(x_1 - \frac{y_1 x_2}{y_2} \right) \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^\beta}{\partial y_1} \right)_{T,P}}{x_1 (\bar{V}_1^\alpha - \bar{V}_1^\beta) + x_2 (\bar{V}_2^\alpha - \bar{V}_2^\beta)} \right] dy_1 \quad (\text{A.14})$$

Uma vez que, para o equilíbrio binário bifásico a variância do sistema é dois, pode-se escrever $P=P(y_1, T)$, pois T e y_1 são independentes; desta forma, a equação (A.14) é uma diferencial exata (função de ponto) e, portanto:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{y_1, (\alpha-\beta)} = \frac{1}{T} \left[\frac{x_1 (\bar{H}_1^\alpha - \bar{H}_1^\beta) + x_2 (\bar{H}_2^\alpha - \bar{H}_2^\beta)}{x_1 (\bar{V}_1^\alpha - \bar{V}_1^\beta) + x_2 (\bar{V}_2^\alpha - \bar{V}_2^\beta)} \right] \quad (\text{A.15})$$

e

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_1}\right)_{T, (\alpha-\beta)} = \frac{RT \left(x_1 - \frac{y_1 x_2}{y_2} \right) \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^\beta}{\partial y_1} \right)_{T, P}}{x_1 (\bar{V}_1^\alpha - \bar{V}_1^\beta) + x_2 (\bar{V}_2^\alpha - \bar{V}_2^\beta)} \quad (\text{A.16})$$

onde o subscrito $(\alpha-\beta)$ indica que as duas fases coexistem em equilíbrio.

Uma vez que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_{P, (\alpha-\beta)} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{y, (\alpha-\beta)} \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial P}\right)_{T, (\alpha-\beta)} = -1 \quad (\text{A.17})$$

Assim, substituindo (A.15) e (A.16) em (A.17):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial y_1}\right)_{P, (\alpha-\beta)} = -RT^2 \left[\frac{\left(x_1 - \frac{y_1 x_2}{y_2} \right) \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^\beta}{\partial y_1} \right)_{T, P}}{x_1 (\bar{H}_1^\alpha - \bar{H}_1^\beta) + x_2 (\bar{H}_2^\alpha - \bar{H}_2^\beta)} \right] \quad (\text{A.18})$$

A equação (A.16) é denominada Equação Isotérmica da Coexistência, enquanto que a (A.18) é a Equação Isobárica da Co

existência, para sistemas binários.

No caso do equilíbrio líquido-vapor, toma-se α como a fase líquida e β como a fase vapor. A equação (A.16) pode ser reescrita como:

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial P}\right)_T = \frac{y_1(1-y_1) \left[Z^V - Z^L + (x_1 - y_1) \left(\frac{\partial Z^V}{\partial y_1}\right)_{T,P} \right]}{(y_1 - x_1) P \left[1 + y_1 \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_i^V}{\partial y_1}\right)_{T,P} \right]} \quad (\text{A.19})$$

Onde Z^V e Z^L são os fatores de compressibilidade das fases vapor e líquida, respectivamente. A equação (A.18) pode ser reescrita como:

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial T}\right)_P = \frac{y_1(y_1 - 1) \left[x_1 \bar{H}_i^V + (1 - x_1) \bar{H}_2^V - \bar{H}^L \right]}{RT^2 (y_1 - x_1) \left[1 + y_1 \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_i^V}{\partial y_1}\right)_{T,P} \right]} \quad (\text{A.20})$$

Desta forma, para se obter y_1 dados P e x_1 ($T = \text{cte}$), basta integrar a equação (A.19), e para se obter y_1 dados T e x_1 ($P = \text{cte}$), basta integrar a equação (A.20).

Cumprе salientar que o raciocínio desenvolvido acima pode ser generalizado para o caso de m componentes distribuídos por π fases. Igualando para cada componente i as fugacidades entre as π fases, obtemos $\pi - 1$ equações do tipo da equação (A.13):

$$\begin{aligned}
 & - \left(\frac{\bar{H}_i^\alpha - \bar{H}_i^\beta}{RT^2} \right) dT + \left(\frac{\bar{V}_i^\alpha - \bar{V}_i^\beta}{RT} \right) dP + \sum_{j \neq k}^m \left[\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i^\alpha}{\partial x_j} \right)_{T, P, x_i(x_j, x_k)} dx_j - \right. \\
 & \left. \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i^\beta}{\partial x_i} \right)_{T, P, y_i(y_j, y_k)} dy_j \right] = 0 \qquad (A.21)
 \end{aligned}$$

Onde α e β são duas fases quaisquer, x_i e y_i as frações molares de (i) em cada uma delas e o subscrito $x_i(x_j, x_k)$ significa que todos os x_i são constantes, exceto x_j e x_k , onde k é o componente eliminado (ou seja, já se utilizou a relação $x_k = 1 - \sum_{i=1}^m x_i$, $i \neq k$); analogamente para y .

Assim, tem-se $m(\pi-1)$ equações como (A.21) relacionando $(m-1)\pi+2$ variáveis, quais sejam, T , P e $x_{i \neq k}$. Resolvendo estas equações simultaneamente, podem-se eliminar $m(\pi-1)-1$ variáveis, resultando uma equação diferencial envolvendo $m+3-\pi$ variáveis. A partir desta equação, a diferencial de qualquer uma das variáveis pode ser expressa como função das $m+2-\pi$ variáveis remanescentes. Por exemplo, para um sistema ternário ($m=3$), bifásico ($\pi=2$), poder-se-á estabelecer relações tais como:

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_{T,P} = f(y_1, y_2, x_1, x_2, T, P)$$

e

(A.22)

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{T,P} = f(y_1, y_2, x_1, x_2, T, P)$$

A resolução do sistema de equações diferenciais parciais acopladas (A.22) permitiria o cálculo de y_1 e x_2 (e y_3) a partir de valores medidos de x_1 , x_2 (e x_3), a T e P constantes.

APENDICE 2

CORRELAÇÃO PARA O SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL

De acordo com o método generalizado de Hayden- O'Connell⁽²¹⁾, os segundos coeficientes viriais de componente puro e cruzados, são dados pela soma de duas contribuições:

$$B_{ij} = B_{ij}^F + B_{ij}^D \quad (\text{A.23})$$

onde

$$B_{ij}^F = B_{\text{apolar } ij}^F + B_{\text{polar } ij}^F \quad (\text{A.24})$$

$$B_{ij}^D = B_{\text{metaestável } ij} + B_{\text{ligação } ij} + B_{\text{químico } ij} \quad (\text{A.25})$$

Aqui o supra-escrito F denota moléculas relativamente livres (forças físicas fracas), e D denota moléculas relativamente "ligadas" ou "dimerizadas" (forças químicas).

Contribuições individuais para o segundo coeficiente virial são calculadas a partir de correlações em função da temperatura:

$$\left(B_{\text{apolar}}^F \right)_{ij} = b_{0ij} \left(0,94 - \frac{1,47}{T_{ij}^{*!}} - \frac{0,85}{(T_{ij}^{*!})^2} + \frac{1,015}{(T_{ij}^{*!})^3} \right) \quad (\text{A.26})$$

$$\left(B_{\text{polar}}^F \right)_{ij} = -b_{oij} \mu_{ij}^* \left(0,74 - \frac{3,0}{T_{ij}^*} + \frac{2,1}{(T_{ij}^*)^2} + \frac{2,1}{(T_{ij}^*)^3} \right) \quad (\text{A.27})$$

$$\left(B_{\text{metaestável}} \right)_{ij} + \left(B_{\text{ligação}} \right)_{ij} = b_{oij} A_{ij} \exp\left(\frac{\Delta h_{ij}}{T_{ij}^*}\right) \quad (\text{A.28})$$

$$\left(B_{\text{químico}} \right)_{ij} = b_{oij} E_{ij} \left[1 - \exp\left(\frac{1500 \eta_{ij}}{T}\right) \right] \quad (\text{A.29})$$

$$\frac{1}{T_{ij}^*} = \frac{1}{T_{ij}^*} - 1,6 \omega_{ij} \quad (\text{A.30})$$

$$T_{ij}^* = \frac{T}{(\epsilon_{ij}/k)} \quad (\text{A.31})$$

Parâmetros independentes da temperatura usados nas equações (A.26) à (A.31) são:

$$b_{oij} = 1,26184 \sigma_{ij}^3 \quad (\text{cm}^3 / \text{mol}) \quad (\text{A.32})$$

$$\begin{aligned} \mu_{ij}^* &= \mu_{ij}^* & \mu_{ij}^* < 0,04 \\ &= 0 & 0,04 \leq \mu_{ij}^* < 0,025 \\ &= \mu_{ij}^* - 0,25 & \mu_{ij}^* \geq 0,25 \end{aligned} \quad (\text{A.33})$$

$$A_{ij} = -0,3 - 0,05 \mu_{ij}^* \quad (\text{A.34})$$

$$\Delta h_{ij} = 1,99 + 0,2 \mu_{ij}^* \quad (\text{A.35})$$

$$\mu_{ij}^* = \frac{7243,8 \mu_i \mu_j}{(\epsilon_{ij}/k) \sigma_{ij}} \quad (\text{A.36})$$

$$E_{ij} = \exp \left\{ \eta_{ij} \left[\frac{650}{(\epsilon_{ij}/k) + 300} - 4,27 \right] \right\} \quad \text{para } \eta_{ij} < 4,5 \quad (\text{A.37a})$$

ou

$$E_{ij} = \exp \left\{ \eta_{ij} \left[\frac{42800}{(\epsilon_{ij}/k) + 22400} - 4,27 \right] \right\} \quad \text{para } \eta_{ij} \geq 4,5 \quad (\text{A.37b})$$

onde:

$T \equiv$ temperatura, K

$(\epsilon_{ij}/k) \equiv$ energia característica para a interação i-j, K

$\sigma_{ij} \equiv$ tamanho molecular, A

$\mu_i \equiv$ momento dipolar de componente i, Debye

$\eta_{ij} \equiv$ parâmetro de associação (i=j); parâmetro de solvatação
(i≠j)

$\omega_{ij} \equiv$ fator acêntrico apolar

Para i=j, os parâmetros (ϵ_{ij}/k) , σ_{ii} e ω_{ii} são preditos a partir de propriedades de componentes puros.

$$\omega_{ii} = 0,006026R_{Di} + 0,02096R_{Di}^2 - 0,001366R_{Di}^3 \quad (A.38)$$

$$(\epsilon_{ii}/k)' = (\epsilon_{ii}/k)' \left\{ 1 - \xi_{c_1} \left[1 - \frac{\xi(1+c_1)}{2} \right] \right\} \quad (A.39)$$

$$\sigma_{ii}' = \sigma_{ii}' (1 + \xi c_2)^{1/3} \quad (A.40)$$

onde:

$$(\epsilon_{ii}/k)' = T_{ci} \left[0,784 + 0,91\omega_{ii} - \frac{0,4\eta_{ii}}{2 + 20\omega_{ii}} \right] \quad (A.41)$$

$$\sigma_{ii}' = (2,44 - \omega_{ii})(1,0133T_{ci}/P_{ci})^{1/3} \quad (A.42)$$

$$\xi = 0 \quad \text{para} \quad \mu_i < 1,45 \quad \text{ou} \quad (A.43a)$$

$$\xi = \frac{1,7941 \times 10^7 \mu_i^4}{\left[\left(2,882 - \frac{1,882\omega_{ii}}{0,03 + \omega_{ii}} \right) T_{ci} \sigma_{ii}'^6 (\epsilon_{ii}/k)' \right]} \quad \text{para} \quad \mu_i \geq 1,45 \quad (A.43b)$$

$$c_1 = \frac{16 + 400\omega_{ii}}{10 + 400\omega_{ii}} \quad (A.44)$$

$$c_2 = \frac{3}{10 + 400\omega_{ii}} \quad (A.45)$$

Parâmetros de componentes puros requeridos nas Equa-

ções (A.38) a (A.45) são:

T_{ci} \equiv temperatura crítica do componente i, K

P_{ci} \equiv pressão crítica do componente i, bars

R_{Di} \equiv raio de giração médio do componente i, A

Parâmetros cruzados (ϵ_{ij}/k) , σ_{ij} e ω_{ij} ($i \neq j$) são calculados usando regras de mistura adequadas e parâmetros de componentes puros dados pelas Equações (A.38) a (A.45).

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2} (\omega_{ii} + \omega_{jj}) \quad (\text{A.46})$$

$$(\epsilon_{ij}/k) = (\epsilon_{ij}/k)' (1 + \xi' c_1') \quad (\text{A.47})$$

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}' (1 - \xi' c_2') \quad (\text{A.48})$$

onde

$$(\epsilon_{ij}/k)' = 0,7 [(\epsilon_{ii}/k)(\epsilon_{jj}/k)]^{1/2} + \frac{0,6}{[1/(\epsilon_{ii}/k) + 1/(\epsilon_{jj}/k)]} \quad (\text{A.49})$$

$$\sigma_{ij}' = (\sigma_{ii} \sigma_{jj})^{1/2} \quad (\text{A.50})$$

$$\xi' = \frac{\mu_i (\epsilon_{jj}/k)^{2/3} \sigma_{jj}^4}{(\epsilon_{ij}/k)' \sigma_{ij}^4} \quad \text{para } \mu_i \geq 2 \quad \text{e } \mu_j = 0 \quad (\text{A.51a})$$

ou

$$\xi' = \frac{\mu_j^2 (\epsilon_{ii}(k))^{2/3} \sigma_{ii}^4}{(\epsilon_{ij}/k)^6 \sigma_{ij}^6} \quad \text{para } \mu_j \geq 2 \text{ e } \mu_i = 0 \quad (\text{A.51b})$$

ou

$$\xi' = 0,0 \quad \text{para todos os outros valores de } \mu_i \text{ e } \mu_j \quad (\text{A.51c})$$

$$c_1' = \frac{16+400\omega_{ij}}{10+400\omega_{ij}} \quad (\text{A.52})$$

$$c_2' = \frac{3}{10+400\omega_{ij}} \quad (\text{A.53})$$

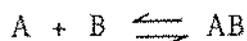
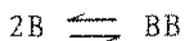
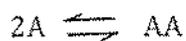
APENDICE 3

DEDUÇÃO DOS TERMOS DIFERENCIAIS QUE APARECEM NA

EQUAÇÃO DA COEXISTÊNCIA

a) Relação entre y_1 (fração molar aparente) e z_1 (fração molar verdadeira) e derivada $\left(\frac{\partial z_1}{\partial y_1}\right)_{T,P}$:

Reações de dimerização e associação que podem ocorrer na fase vapor:



onde A: ácido carboxílico

B: segundo componente

Chamando de n_1 o número de moles do componente A no início e de n_2 o número de moles do componente B no início, por Balanço Material obtém-se:

$$n_1 = n_A + 2n_{AA} + n_{AB} \quad (A.54)$$

$$n_2 = n_B + 2n_{BB} + n_{AB} \quad (\text{A.55})$$

$$n_1 + n_2 = n = n_A + n_B + 2n_{AA} + 2n_{BB} + 2n_{AB} \quad (\text{A.56})$$

$$y_A = \frac{n_1}{n_t} = \frac{n_A + 2n_{AA} + n_{AB}}{n_A + n_B + 2n_{AA} + 2n_{BB} + 2n_{AB}} \quad (\text{A.57a})$$

$$z_A = \frac{n_A}{n_t} = \frac{n_A}{n_A + n_{AA} + n_B + n_{BB} + n_{AB}} \quad (\text{A.58})$$

Dividindo e multiplicando a expressão (A.57) por n_t ,
tem-se:

$$y_A = \frac{\frac{n_A}{n_t} + 2 \frac{n_{AA}}{n_t} + 2 \frac{n_{AB}}{n_t}}{\frac{n_A}{n_t} + \frac{n_B}{n_t} + 2 \frac{n_{AA}}{n_t} + 2 \frac{n_{BB}}{n_t} + 2 \frac{n_{AB}}{n_t}}$$

fazendo $z_i = \frac{n_i}{n_t}$ e $z_{ij} = \frac{n_{ij}}{n_t}$,

$$y_A = \frac{z_A + 2z_{AA} + z_{AB}}{z_A + z_B + 2z_{AA} + 2z_{BB} + 2z_{AB}} \quad (\text{A.57b})$$

Ainda por Balanço Material sabe-se, para uma mistura binária, que:

$$y_A + y_B = 1 \quad \text{e} \quad z_A + z_B + z_{AA} + z_{AB} + z_{BB} = 1 \quad (\text{A.59})$$

e, assim, (A.58) é reescrita como:

$$y_A = \frac{z_A + 2z_{AA} + z_{AB}}{1 + z_{AA} + z_{AB} + z_{BB}} \quad (\text{A.60})$$

Das relações de equilíbrio, apresentadas no Capítulo II, pela Teoria Química, tem-se;

$$C_{ij} = \frac{z_{ij}}{z_i z_j}$$

e, portanto:

$$y_A = \frac{z_A + 2C_{AA}z_A^2 + C_{AB}z_A z_B}{1 + C_{AA}z_A^2 + C_{BB}z_B^2 + C_{AB}z_A z_B} \quad (\text{A.61})$$

ou, ainda:

$$y_A(1 + C_{AA}z_A^2 + C_{BB}z_B^2 + C_{AB}z_A z_B) = z_A + 2C_{AA}z_A^2 + C_{AB}z_A z_B$$

Diferenciando implicitamente essa expressão em relação a y_A :

$$\begin{aligned} & 1 + C_{AA}z_A^2 + C_{BB}z_B^2 + C_{AB}z_A z_B + y_A \left[2C_{AA}z_A \left(\frac{\partial z_A}{\partial y_A} \right) + 2C_{BB}z_B \left(\frac{\partial z_B}{\partial y_A} \right) + \right. \\ & \left. + C_{AB}z_A \left(\frac{\partial z_B}{\partial y_A} \right) + C_{AB}z_B \left(\frac{\partial z_A}{\partial y_A} \right) \right] = \left(\frac{\partial z_A}{\partial y_A} \right) + 4C_{AA}z_A \left(\frac{\partial z_A}{\partial y_A} \right) + \\ & + C_{AB}z_A \left(\frac{\partial z_B}{\partial y_A} \right) + C_{AB}z_B \left(\frac{\partial z_A}{\partial y_A} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.62})$$

e diferenciando (A.59) em relação a y_A :

$$\left(\frac{\partial z_A}{\partial y_A}\right) + \left(\frac{\partial z_B}{\partial y_A}\right) + 2C_{AA}z_A\left(\frac{\partial z_A}{\partial y_A}\right) + 2C_{BB}z_B\left(\frac{\partial z_B}{\partial y_A}\right) + C_{AB}z_A\left(\frac{\partial z_B}{\partial y_A}\right) + C_{AB}z_B\left(\frac{\partial z_A}{\partial y_A}\right) = 0$$

Colocando $\left(\frac{\partial z_B}{\partial y_A}\right)$ em evidência:

$$\left(\frac{\partial z_B}{\partial y_A}\right) = -\left(\frac{\partial z_A}{\partial y_A}\right) \left[\frac{1 + 2C_{AA}z_A + C_{AB}z_B}{1 + 2C_{BB}z_B + C_{AB}z_A} \right] \tag{II.41}$$

Substituindo em (A.62) e rearranjando chega-se, finalmente, a:

$$\left(\frac{\partial z_A}{\partial y_A}\right) = \frac{(1 + C_{AA}z_A^2 + C_{BB}z_B^2 + C_{AB}z_Az_B)}{\left[\frac{1 + 2C_{AA}z_A + C_{AB}z_B}{1 + 2C_{BB}z_B + C_{AB}z_A} \right] \left[2C_{BB}z_B y_A + C_{AB}z_A (y_A - 1) \right] - 2C_{AA}z_A (y_A - 2) - C_{AB}z_B (y_A - 1) + 1} \tag{II.40}$$

Obs.: - os índices A e B são substituídos pelos numerais 1 e 2 para indicar, genericamente, componente 1 e componente 2 de uma solução nas Equações (II.40) e (II.41).

$$b) \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_i^V}{\partial y_i} \right)_{T,P} :$$

De acordo com Nothnagel et al⁽³⁵⁾, é definido

$$\hat{\phi}_i^V = \frac{z_i \phi_i^f}{y_i} \quad (\text{II.34})$$

aplicando ln: $\ln \hat{\phi}_i^V = \ln z_i + \ln \phi_i^f - \ln y_i$

sendo $\ln \phi_i^f = \frac{B_i P}{RT}$ (II.35a)

Portanto:

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_i^V}{\partial y_i} \right)_{T,P} = \frac{1}{z_i} \left(\frac{\partial z_i}{\partial y_i} \right)_{T,P} - \frac{1}{y_i} \quad (\text{II.38})$$

$$c) \left(\frac{\partial Z^V}{\partial y_i} \right)_{T,P} :$$

$$Z^V = n_t + n_t \frac{B_{mis}^F P}{RT} \quad (\text{II.36})$$

A relação entre o número de moles verdadeiro e o número de moles estequiométrico (ou aparente):

$$\frac{n_t}{n_a} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \left[\sum_{j=1}^i z_{ij} + \sum_{j=i}^m z_{ji} \right]} \quad (\text{A.63})$$

é determinada a partir de balanço material em todas as espécies verdadeiras e estequiométricas presentes.

Para $m=2$

$$\frac{n_t}{n_a} = \frac{1}{1 + z_{11} + z_{12} + z_{22}}$$

sendo $\underline{z}^V = \frac{z^V}{n_a}$

então

$$\underline{z}^V = \frac{1}{1 + z_{11} + z_{12} + z_{22}} \left[1 + \frac{B_{\text{mis}}^F P}{RT} \right] \quad (\text{A.64})$$

onde

$$B_{\text{mis}}^F = (z_1 + C_{11} z_1^2) B_{11}^F + (z_2 + C_{22} z_2^2) B_{22}^F + z_1 z_2 B_2^F$$

Derivando \underline{z}^V em relação a y_1 e rearranjando chega-se

a:

$$\left(\frac{\partial z^V}{\partial y_1}\right)_{T,P} = \frac{P}{(1+z_{11}+z_{12}+z_{22})RT} [B_{11}^F(1+2C_{11}z_1)+B_{12}^FC_{12}z_2]$$

$$\cdot \left(\frac{\partial z_1}{\partial y_1}\right)_{T,P} + [B_{22}^F(1+2C_{22}z_2)+B_{12}^FC_{12}z_1] \left(\frac{\partial z_2}{\partial y_1}\right)_{T,P} +$$

$$+ \left(1 + \frac{B_{\text{mis}}^F P}{RT}\right) \left[\frac{(2C_{11}z_1 + C_{12}z_2) \left(\frac{\partial z_1}{\partial y_1}\right) + (2C_{22}z_2 + C_{12}z_1) \left(\frac{\partial z_2}{\partial y_1}\right)}{(1+z_{11}+z_{12}+z_{22})^2} \right]$$

(II.39)

APÊNDICE 4

DEDUÇÃO DAS MATRIZES PARA RESOLUÇÃO DE EQUAÇÃO DIFE- RENCIAL DE 1ª ORDEM PELO METODO DOS ELEMENTOS FINITOS

(Baseada em procedimento apresentado na referência (49)).

A Equação a ser resolvida é Diferencial de 1ª ordem, do tipo:

$$\frac{dy}{dT} - f(T,P,x,y) = 0 = L(y) \quad (\text{A.65})$$

Assumindo um modelo linear de interpolação, a incógnita y pode ser escrita como:

$$y_i = N_i y_i + N_j y_j \quad (\text{A.66})$$

onde i e j são usados para denotar os dois valores nodais que estão separados por um intervalo ΔI .

Deseja-se obter:

$$\int_I N_\beta L(y) dI = 0 \quad \beta = i, j \quad (\text{A.67})$$

A substituição de (66) em (67) produz duas equações:

$$\int_0^{\Delta I} N_i \left\{ \frac{dy}{dT} - f \right\} dI = 0 \quad (\text{A.68})$$

$$\int_0^{\Delta I} N_j \left\{ \frac{dy}{dT} - f \right\} dI = 0 \quad (\text{A.69})$$

com

$$f = N_i f_i + N_j f_j \quad (\text{A.70})$$

Para o modelo linear de integração, tem-se:

$$N_i = 1 - \frac{I}{\Delta I} \quad (\text{A.71})$$

$$N_j = \frac{I}{\Delta I} \quad (\text{A.72})$$

Substituindo (A.71) e (A.72) em (A.66) e derivando em relação à temperatura, obtêm-se:

$$y = \left(1 - \frac{I}{\Delta I} \right) y_i + \frac{I}{\Delta I} y_j$$

$$\frac{dy}{dI} = - \frac{y_i}{\Delta I} + \frac{y_j}{\Delta I} \quad (\text{A.73})$$

Substituindo (A.73), (A.71) e (A.70) em (A.68) e fa-

zendo a integração, tem-se:

$$\int_0^{\Delta I} \left(1 - \frac{I}{\Delta I}\right) \left[-\frac{y_i}{\Delta I} + \frac{y_j}{\Delta I} - \left(1 - \frac{I}{\Delta I}\right) f_i - \frac{I}{\Delta I} f_j \right] dI = 0$$

$$\int_0^{\Delta I} \left[-\frac{y_i}{\Delta I} + \frac{y_j}{\Delta I} - f_i + \frac{I}{\Delta I} f_i - \frac{I}{\Delta I} f_j + \frac{y_i I}{\Delta I^2} - \frac{y_j I}{\Delta I^2} + \right.$$

$$\left. f_i \frac{I}{\Delta I} - f_i \frac{I^2}{\Delta I^2} + \frac{I^2}{\Delta I^2} f_j \right] dI = 0$$

$$- \frac{y_i}{\Delta I} I + \frac{y_j}{\Delta I} I + f_i I + f_i \frac{I^2}{2\Delta I} - f_j \frac{I^2}{2\Delta I} + \frac{y_i}{\Delta I^2} \frac{I^2}{2} -$$

$$\frac{y_j}{\Delta I^2} \frac{I^2}{2} + \frac{f_i}{\Delta I} \frac{I^2}{2} - \frac{f_i}{\Delta I^2} \frac{I^3}{3} + \frac{f_j}{\Delta I^2} \frac{I^3}{3} \Bigg|_0^{\Delta I} = 0$$

$$y_i \left(-1 + \frac{1}{2} \right) + y_j \left(1 - \frac{1}{2} \right) + \Delta I \cdot f_i \left(-1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{3} \right) +$$

$$+ \Delta I f_j \left(-\frac{1}{2} + \frac{1}{3} \right) = 0$$

$$- \frac{1}{2} y_i + \frac{1}{2} y_j + \Delta I \left(-\frac{1}{3} f_i - \frac{1}{6} f_j \right) = 0 \quad (\text{A.74})$$

Substituindo (A.73), (A.71) e (A.70) em (A.69) e fa-

zendo a integração, tem-se:

$$\int_0^{\Delta I} \frac{I}{\Delta I} \left[-\frac{y_i}{\Delta I} + \frac{y_j}{\Delta I} - \left(1 - \frac{I}{\Delta I}\right) f_i - \frac{I}{\Delta I} f_j \right] dI = 0$$

$$\int_0^{\Delta I} \left[-\frac{y_i}{\Delta I^2} I + \frac{y_j}{\Delta I^2} I - \frac{f_i}{\Delta I} I + \frac{f_i}{\Delta I^2} I^2 - \frac{f_j}{\Delta I^2} I^2 \right] dI = 0$$

$$-\frac{y_i}{\Delta I^2} \frac{I^2}{2} + \frac{y_j}{\Delta I^2} \frac{I^2}{2} - \frac{f_i}{\Delta I} \frac{I^2}{2} + \frac{f_i}{\Delta I^2} \frac{I^3}{3} - \frac{f_j}{\Delta I^2} \frac{I^3}{3} \Bigg|_0^{\Delta I} = 0$$

$$-\frac{y_i}{2} + \frac{y_j}{2} - \Delta I \frac{f_i}{2} + \frac{\Delta I}{3} f_i - \frac{\Delta I}{3} f_j = 0$$

$$-\frac{1}{2} y_i + \frac{1}{2} y_j + \Delta I \left(-\frac{1}{6} f_i - \frac{1}{3} f_j \right) = 0 \quad (\text{A.75})$$

Escrevendo sob forma matricial:

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \end{bmatrix} + \frac{\Delta I}{3} \begin{bmatrix} -1 & -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \end{bmatrix} +$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_2 \\ y_3 \end{bmatrix} + \frac{\Delta I}{3} \begin{bmatrix} -1 & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f_2 \\ f_3 \end{bmatrix} + \dots$$

Para, por exemplo, seis intervalos, tem-se:

$$\begin{bmatrix}
 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 y_1 \\
 y_2 \\
 y_3 \\
 y_4 \\
 y_5 \\
 y_6
 \end{bmatrix}
 +$$

$$\frac{\Delta I}{3}
 \begin{bmatrix}
 -1 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 -\frac{1}{2} & -2 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & -\frac{1}{2} & -2 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -2 & -\frac{1}{2} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -2 & -\frac{1}{2} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -1
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 f_1 \\
 f_2 \\
 f_3 \\
 f_4 \\
 f_5 \\
 f_6
 \end{bmatrix}
 = 0$$

APÊNDICE 5

ESPECIFICAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS

1. AGITADOR:

Fabricante: FANEM
Modelo: 1(110V)
Tipo: Magnético

2. BOMBA DE VÁCUO:

Fabricante: TECNAL
Potência: 1/3 C.V. (110V)
Velocidade de Rotação: 1730 rpm

3. COMPRESSOR DE AR:

Fabricante: SCHULZ
Modelo: Dentalcompressor
Potência: 1/2 C.V. (110V)
Velocidade de rotação: 1730 rpm
Deslocamento: 84,5 l/min

4. BANHOS TERMOSTÁTICOS:

quente: Fabricante: PEMEM
Faixa: 0-200°C
frio: Fabricante: FANEM
Modelo: 114B
Faixa: 0-100°C

5. CROMATÓGRAFO:

Fabricante: CG Instrumentos Científicos

Modelo: CG 35

Tipo: Condutividade Térmica

6. INTEGRADOR:

Fabricante: VARIAN

Modelo: CDS 111

7. MANTA DE AQUECIMENTO:

Fabricante: PILZ (W. Germany)

Potência: 300W (220V.a.c.)

Tipo: Resistência elétrica

APÊNDICE 6

INCERTEZAS NAS VARIÁVEIS MEDIDAS P-T-x₁-y₁

a) P:

As incertezas na leitura da pressão (P_L), das temperaturas no termômetro da câmara de equilíbrio (t) e no termômetro acoplado ao manômetro de mercúrio (t_m) são acumuladas no valor da pressão (P) do sistema. Cada uma dessas incertezas é considerada como a metade da menor divisão da escala utilizada. Assim,

$$P = P(t, P_L, t_m) \quad (\text{A.76})$$

Portanto:

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial t} \right) \Delta t + \left(\frac{\partial P}{\partial P_L} \right) \Delta P_L + \left(\frac{\partial P}{\partial t_m} \right) \Delta t_m \quad (\text{A.77})$$

onde:

$$\Delta t = \pm 0,05^\circ\text{C}$$
$$\Delta P_L = \pm 0,5 \text{ mmHg}$$
$$\Delta t_m = \pm 0,5^\circ\text{C}$$

a derivada parcial $\left(\frac{\partial P}{\partial t} \right)$ é obtida derivando-se a equação de Abrams-Massaldi-Prausnitz para pressão de vapor dos componentes puros em relação à temperatura (as constantes utilizadas são pa

ra o etanol e encontram-se no Apêndice 7):

$$\left(\frac{\partial p^{\text{sat}}}{\partial T}\right) = p^{\text{sat}} \left[-\frac{B}{T^2} + \frac{C}{T} + D + 2ET \right] = \left(\frac{\partial p^{\text{sat}}}{\partial t}\right)$$

Considerando um valor médio dessa derivada na faixa de $P = 150$ mmHg a $P = 1000$ mmHg, tomando-se para o cálculo da média um ponto inicial, um ponto intermediário e um ponto final, obtém-se:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial t}\right) = 20,67282 \text{ mmHg/}^\circ\text{C} \quad (\text{A.77})$$

A derivada parcial $\left(\frac{\partial P}{\partial P_L}\right)$ é obtida derivando-se a expressão (III.5) que relaciona P e P_L :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial P_L}\right) = 0,995079$$

tomando-se t_m como um valor de temperatura média durante o tempo dos levantamentos experimentais, contante e igual a 26°C .

A derivada parcial $\left(\frac{\partial P}{\partial t_m}\right)$ também é obtida a partir de (III.5) considerando um valor médio da pressão lida $P_L = 525$ mmHg e de $t_m = 26^\circ\text{C}$:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial t_m}\right) = 0,094975271$$

Logo, a incerteza no valor da pressão do sistema, já

corrigida é:

$$\Delta P = 1,1 \text{ mmHg}$$

Assim:

$$P = (P \pm 1) \text{ mmHg} \quad (\text{A.78})$$

b) T:

Escrevendo (A.76) onde t aparece explicitamente, tem-se:

$$t = t(P, P_L, t_m) \quad (\text{A.79})$$

$$\Delta t = \left(\frac{\partial t}{\partial P} \right) \Delta P + \left(\frac{\partial t}{\partial P_L} \right) \Delta P_L + \left(\frac{\partial t}{\partial t_m} \right) \Delta t_m \quad (\text{A.80})$$

$$\Delta t = \left(\frac{\partial t}{\partial P} \right) \Delta P + \left(\frac{\partial t}{\partial P} \right) \left(\frac{\partial P}{\partial P_L} \right) \Delta P_L + \left(\frac{\partial t}{\partial P} \right) \left(\frac{\partial P}{\partial t_m} \right) \Delta t_m$$

As derivadas foram obtidas de forma semelhante à apresentada no caso da P tendo em conta que:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right) = \frac{1}{\left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right)}$$

Assim, substituindo os valores de cada derivada, obtém-se:

$$t = 0,05^{\circ}\text{C}$$

ou, ainda:

$$T = (T \pm 0,05) \text{ K} \tag{A.81}$$

c) x_1 e y_1 :

Além das incertezas mencionadas nos itens anteriores, as composições das fases líquida e vapor contêm incertezas na análise oriunda do cromatógrafo (X^C). Assim sendo:

$$x_1 = x_1(t, P, X^C) \tag{A.82}$$

$$y_1 = y_1(t, P, Y^C) \tag{A.83}$$

Portanto:

$$\Delta x_1 = \left(\frac{\partial x_1}{\partial t} \right) \Delta t + \left(\frac{\partial x_1}{\partial P} \right) \Delta P + \left(\frac{\partial x_1}{\partial X^C} \right) \Delta X^C \tag{A.84}$$

onde:

$$X^C = 0,0005$$

A derivada $\left(\frac{\partial x_1}{\partial t} \right)$ é calculada a partir das curvas T-x₁ para o sistema etanol-água. Considera-se um valor médio:

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial t} \right) = -0,0933 \text{ (}^{\circ}\text{C}^{-1}\text{)}$$

A parcela $\left(\frac{\partial x_1}{\partial P}\right) \Delta P$ é nula, pois os dados foram obtidos isobaricamente.

O valor para Δt é considerado como a metade da menor divisão da escala do termômetro:

$$\Delta t = 0,05^\circ\text{C}$$

A derivada parcial $\left(\frac{\partial x_1}{\partial x^c}\right)$ foi obtida fazendo-se um levantamento das diferenças entre as concentrações obtidas do cromatôgrafo para uma bateria de três amostras da fase líquida (ou três amostras da fase vapor) em cada ponto experimental em relação à média das concentrações. Assim,

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial x^c}\right) = 10,5$$

$$\Delta x_{1,1} = (0,0933) 0,05 + 10,5 \times 0,0005$$

$$\Delta x_{1,1} = 0,009915$$

$$\Delta x_{1,1} = 0,01$$

portanto: $x_1 = x_1 \pm 0,01$ (A.85)

e, analogamente: $y_1 = y_1 \pm 0,01$ (A.86)

APÊNDICE 7

PROPRIEDADES DOS COMPONENTES PUROS UTILIZADOS

PROPRIEDADE	ÁGUA ⁽¹⁾	ETANOL ⁽²⁾	ÁC.ACÉTICO ⁽³⁾
T _c /K	647,37	516,20	594,40
P _c /bar	221,20	63,55	57,85
V _c /cm ³ /mol	56,0	167,0	171,0
T _b /K	373,15	351,5	391,1
R _d /Å	0,615	2,25	2,595
p/Debye	1,82	1,69	1,75
H _B /cal/mol	9717	9260	5660
UNIQUAC r	0,92	2,11	2,2
q	1,40	1,97	2,07
q'	1,00	0,92	2,07
η	1,70	1,40	4,5
Constantes A-M-P			
A	26,25607	32,48741	-49,7733
B	-6176,33	-7217,00	-4482,25
C	0,33426	0,90777	14,57962
D	-0,01753	-0,039494	-0,061834
E	1,071x10 ⁻	2,622x10 ⁻	3,287x10 ⁻

onde:

$$\ln P^{\text{sat}} = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT + ET^2$$

η: parâmetro de solvatação ou associação

$$[\ln P^{\text{sat}}] \equiv \text{mmHg}$$

$$\eta_{12} = 0,0$$

$$[T] \equiv K$$

$$\eta_{13} = 2,5$$