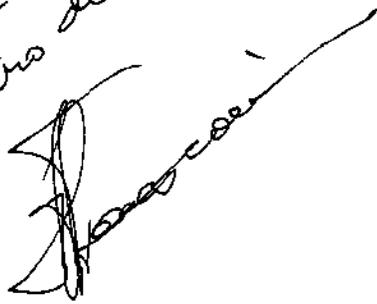


Este exemplar corresponde
à redacção final da tese
defendida por Roger Josef Zemp
e aprovada pela comissão julgadora
em 21 de Fevereiro de 1989.



DESENVOLVIMENTO DE UM EBULIOMETRO
COM RECIRCULAÇÃO DE AMBAS AS FASES
PARA O ESTUDO DO EQUILIBRIO
LIQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS SALINOS

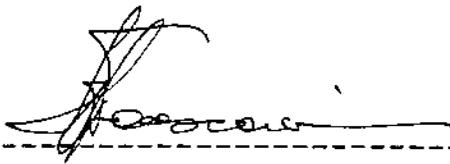
UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia de Campinas
Engenharia Química

"DESENVOLVIMENTO DE UM EBULIÔMETRO COM RECIRCULAÇÃO
DE AMBAS AS FASES PARA O ESTUDO DO
EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS SALINOS"

Autor: Roger Josef Zemp

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

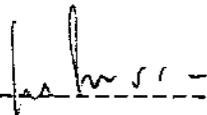
Aprovada por:



Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi
(Orientador)



Prof. Dr. José de Alencar Simoni



Prof. Dr. João A.F.R. Pereira

Campinas-SP-Brasil
21 fevereiro 1989



Aos meus pais, Ruth e

Hans, pelo apoio e dedicação

Agradeço.

ao Professor Doutor Artur Zaghini Francesconi, pela dedicada orientação

ao Professor Doutor João Alexandre F. R. Pereira, pela colaboração dada no laboratório

ao Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos do DESQ, pelo empréstimo de materiais

ao Instituto de Química da UNICAMP, pelo empréstimo do catalisador

ao Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos, da FEC, pelo apoio e oportunidade

aos amigos e colegas da Área de Engenharia Química da UNICAMP, pelo apoio

aos amigos

ÍNDICE

	PÁGINA
RESUMO - - - - -	i
ABSTRACT - - - - -	iii
NOMENCLATURA - - - - -	v
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO - - - - -	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA - - - - -	6
2.1 - Introdução - - - - -	6
2.2 - Aspectos históricos do efeito salino - - -	6
2.3 - Revisão bibliográfica - - - - -	7
2.4 - Aplicações industriais do efeito salino -	10
2.5 - Equipamento utilizado para o estudo	
efeito salino - - - - -	12
2.5.1 - Ebuliômetro de Othmer - - - - -	12
2.5.1.1 - Descrição do equipamento - - - - -	13
2.5.1.2 - Comentários a respeito do	
equipamento - - - - -	14
2.5.2 - Ebuliômetro de Furter e Johnson - - - -	16
2.5.2.1 - Descrição do equipamento - - - - -	17
2.5.2.2 - Comentários sobre o equipamento - - -	19
2.5.3 - Ebuliômetro de Smith e Bonner - - - - -	20
2.5.4 - Ebuliômetro de Vohland e Schuberth - - -	21
2.5.4.1 - Descrição do equipamento - - - - -	21
2.5.4.2 - Comentário sobre o equipamento - - -	24
CAPÍTULO 3 - FUNDAMENTOS TERMODINÂMICOS - - - - -	29
3.1 - Introdução - - - - -	29
3.2 - Equilíbrio líquido-vapor: sistema	
solvente-solvente - - - - -	30

3.2.1 - Cálculo dos coeficientes de fugacidade	31
3.2.2 - Cálculo dos coeficientes viriais - - -	33
3.2.3 - Cálculo dos coeficientes de atividade -	35
3.2.4 - Cálculo das pressões de saturação - - -	37
3.2.5 - Cálculo dos volumes líquidos molares -	38
3.3 - Equilíbrio líquido-vapor: sistema sal- solvente-solvente - - - - -	38
3.3.1 - Influência do sal sobre a volatilidade relativa - - - - -	44
3.4 - Consistência termodinâmica dos dados - -	46
3.4.1 - Consistência termodinâmica dos dados para sistemas salinos - - - - -	48
CAPÍTULO 4 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL - - - - -	50
4.1 - Introdução - - - - -	50
4.2 - Princípio do método experimental - - - -	51
4.3 - Comentários - - - - -	52
CAPÍTULO 5 - EQUIPAMENTO DESENVOLVIDO - - - - -	53
5.1 - Introdução - - - - -	53
5.2 - Proposta de equipamento - - - - -	54
5.3 - Descrição do equipamento - - - - -	55
5.3.1 - Frasco de alimentação - - - - -	55
5.3.2 - Bomba Cottrell - - - - -	56
5.3.3 - Câmara de separação - - - - -	57
5.3.4 - Camisa de vácuo - - - - -	58
5.3.5 - Condensador - fase vapor - - - - -	59
5.3.6 - Resfriador - fase líquida - - - - -	59
5.3.7 - Seção de amostragem - - - - -	60
5.3.8 - Misturador e bomba - - - - -	60
5.3.9 - Sistema de alimentação - - - - -	62

5.3.10 - Sistema de retirada de solução - - - -	62
5.3.11 - Válvulas - - - - - - - - - - - - - -	63
5.4 - Descrição do equipamento - - - - - - - -	63
5.4.1 - Sistema de transmissão de pressão - -	63
5.4.2 - Manômetros - - - - - - - - - - - - -	63
5.4.3 - Tanque estabilizador de pressão - - - -	64
5.4.4 - Bomba de vácuo - - - - - - - - - - -	65
5.4.5 - Controladores de temperatura - - - - -	65
5.4.6 - Agitadores magnéticos - - - - - - - -	66
5.4.7 - Banhos termostáticos - - - - - - - -	66
5.5.1 - Medidas de temperatura - - - - - - - -	66
5.5.2 - Medidas de pressão - - - - - - - - - -	67
5.6 - Funcionamento do ebulliômetro - - - - -	67
5.7 - Comportamento hidrodinâmico do ebulliômetro - - - - - - - - - - - - - -	69
5.7.1 - Aquecimento - - - - - - - - - - - - -	70
5.7.2 - Arraste de fase líquida na bomba Cottrell - - - - - - - - - - - - - - - -	70
5.7.3 - Recirculação da fase vapor - - - - - -	71
5.7.4 - Condensação parcial da fase vapor - - -	71
5.7.5 - Nível de enchimento - - - - - - - - -	72
5.7.6 - Agitação - - - - - - - - - - - - - -	73
5.8 - Comparação com outros ebulliômetros - - -	74
CAPÍTULO 6 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL - - - - -	82
6.1 - Limpeza do equipamento - - - - - - - - -	82
6.2 - Preparo inicial do ebulliômetro - - - - -	82
6.3 - Alimentação de solução - - - - - - - - -	83
6.4 - Aquecimento e estabilização - - - - - -	84
6.4.1 - Operação isobárica - - - - - - - - - -	86

6.4.2 - Operação isotérmica - - - - -	87
6.5 - Amostragens - - - - -	87
6.6 - Mudança de composição do sistema - - - -	88
6.7 - Término do procedimento experimental - -	88
6.8 - Conclusão - - - - -	89
CAPÍTULO 7 - SISTEMAS SEM SAL - - - - -	90
7.1 - Pressão de vapor do etanol - - - - -	90
7.1.1 - Dados obtidos - - - - -	91
7.1.2 - Análise das incertezas e propagação dos erros - - - - -	92
7.2 - Sistema ciclohexano/tolueno - - - - -	94
7.2.1 - Método de análise das composições - - -	95
7.2.2 - Dados isotérmicos a 323,15 K - - - - -	97
7.2.3 - Dados isobáricos a 1,0133 Bar - - - - -	98
7.2.4 - Consistência termodinâmica - - - - -	99
7.2.5 - Análise das incertezas e propagação de erros - - - - -	101
7.3 - Conclusões - - - - -	104
CAPÍTULO 8 - SISTEMAS SALINOS - - - - -	114
8.1 - Escolha do sistema - - - - -	114
8.2 - Método de determinação das composições -	116
8.2.1 - Determinação da quantidade de sal na amostra - - - - -	117
8.2.2 - Determinação da composição de solvente na amostra - - - - -	118
8.2.3 - Equações para o cálculo das composições	122
8.2.3.1 - Fase vapor - - - - -	122
8.2.3.2 - Fase líquida - - - - -	123
8.3 - Reagentes utilizados - - - - -	125

8.4 - Sistema água/etanol/acetato de potássio -	125
8.4.1 - Análise dos resultados - sistema etanol/água - - - - -	126
8.4.2 - Análise dos resultados - sistemas salinos - - - - -	128
8.5 - Comportamento do ebuliômetro - - - - -	133
8.6 - Análise das incertezas e progressão dos erros - - - - -	133
8.6.1 - Incerteza na determinação da quantidade de solventes no sistema sem sal - - - -	134
8.6.2 - Incerteza na determinação da quantidade de acetato de potássio na solução - - -	136
8.6.3 - Incerteza na determinação da composição molar dos solventes na solução salina -	137
8.7 - Conclusões - - - - -	138
CAPÍTULO 9 - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES - - - - -	160
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS - - - - -	163
APÊNDICE A - - - - -	171
APÊNDICE B - - - - -	172
APÊNDICE C - - - - -	176

RESUMO

O objetivo deste trabalho consiste no desenvolvimento, construção e teste de um ebuliômetro para estudos do comportamento de equilíbrio líquido-vapor de sistemas salinos (efeito salino).

O ebuliômetro proposto possui a característica de permitir a recirculação de ambas as fases, líquido e vapor condensado, por apresentar um dispositivo denominado de bomba COTTRELL. Uma revisão da literatura pertinente mostrou que entre os equipamentos normalmente utilizados no estudo do efeito salino nenhum apresenta tal dispositivo, nem a recirculação da fase líquida.

O equipamento é totalmente construído em vidro, possibilitando o estudo do comportamento de equilíbrio de fases em condições de pressão de 0,10 a 1,5 Bar, e temperaturas variando de 300 a 450 K. O desempenho do ebuliômetro foi testado com a determinação da curva de pressão de vapor do etanol (0,12 a 1,40 Bar), e da coleta de dados de equilíbrio para o sistema ciclohexano/tolueno, sob condições isobáricas (1,0133 Bar) e isotérmicas (323,15 K). Os resultados foram comparados com dados da literatura.

Como sistema salino foi escolhido o sistema etanol/água/acetato de potássio, devido principalmente ao número de publicações com dados a respeito deste sistema. Os dados de equilíbrio foram obtidos a 1,0133 Bar, em toda a faixa de composição dos solventes, para diferentes composições fixas de sal. Os resultados foram comparados com os dados encontrados na literatura, e mostram um pequeno desvio negativo na composição da fase vapor, mas um desvio significativo nas temperaturas, cujos valores na literatura estão acima dos determinados experimentalmente. Esta diferença

pode ser explicada devida à presença de uma bomba Cottrell, que possibilita a determinação exata da temperatura de equilíbrio.

O desempenho do ebuliômetro foi considerado como satisfatório.

ABSTRACT

The purpose of this work concerns with the development, construction and testing of a liquid-vapor equilibrium still, in order to study the liquid-vapor equilibrium behaviour of salt solutions (salt effect)

The proposed still has the characteristic of permitting the recirculation of both the liquid phase and the condensed vapor phase, due to the existence of a Cottrell pump. A review of the pertinent literature shows that none of the usually employed equilibrium stills for salt effect measurements possesses such a device, therefor not making impossible the recirculation of the liquid phase.

The still is all made of glass, permitting operational conditions from 0,10 to 1,5 Bar, and from 300 to 450 K. The performance of the still was tested with the measurement of the vapor pressure curve of ethanol (from 0,12 to 1,40 Bar), and the measurement of the liquid-vapor equilibrium curve of the system cyclohexane/toluene, at isobaric (1,0133 Bar) and isothermic (323,15 K) conditions. The results were compared to literature data.

The system ethanol/water/potassium acetate was chosen as the salt system due to the number of available literature data. Salt solution liquid-vapor data was collected at 1,0133 Bar, in the whole range of solvent composition, for different salt concentrations. The results were compared with literature data, and they show a slight negative deviation in the vapor composition, but a significant difference in the temperature measurement, as the literature data reports them higher than those measured experimentally. These differences may be accounted by the Cottrell

pump in the proposed still, which allows a correct temperature measurement.

The performance of the proposed still was considered satisfactory.

NOMENCLATURA

- a_i = atividade do componente i na solução
 A_i = parâmetro da equação de Tsonopoulos para o componente i
 A_{ij} = parâmetro cruzado da equação de Tsonopoulos
 A_1, A_2 = áreas acima e abaixo do eixo das abcissas
 B = segundo coeficiente virial da solução, cm^3/mol
 B_i = parâmetro da equação de Tsonopoulos para o componente i
 B_{ii} = segundo coeficiente virial para o componente i , cm^3/mol
 B_{ij} = segundo coeficiente virial cruzado, cm^3/mol
 B_{ij} = parâmetro cruzado da equação de Tsonopoulos
 D = desvio médio relativo
 D = relação das áreas no teste de Herington
 f_i = fugacidade do componente i na solução, Bar
 f_i^0 = fugacidade do componente i no estado padrão, Bar
 G = energia livre de Gibbs, J/mol
 ΔH^E = entalpia de excesso
 k = constante referenda à dissociação do sal em solução
 K = quociente das volatilidades relativas
 K_{ij} = constante característica da equação de Tsonopoulos
 m_i = massa do componente i
 M_i = massa molar do componente i
 n = número de moles
 n_i = número de moles do componente i
 P = pressão do sistema
 P_i^s = pressão de saturação do componente i , Bar
 P_l = pressão lida, Bar
 P_{ci} = pressão crítica do componente i , Bar

- P_{cij} = pressão crítica cruzada, Bar
 R = constante universal dos gases, J/mol K
 S = entropia, J/mol K
 T = temperatura, K
 T_m = temperatura da coluna de mercúrio, °C
 T_{ci} = temperatura crítica do componente i, K
 T_{cij} = temperatura crítica cruzada, K
 T_{ri} = temperatura reduzida do componente i
 V_i^l = volume molar do componente i, cm³/mol,
 V_{ci} = volume crítico do componente i, cm³/mol
 ΔV^E = volume de excesso
 w_i = fator acêntrico do componente i
 x_i, z_i = fração molar do componente i, na fase líquida
 x_i = fração molar do componente i, em base livre da sal
 X_i = fração mássica do componente i, na fase líquida
 y_i = fração molar do componente i, na fase vapor
 y_1 = fração molar do componente i, na fase vapor, para o sistema sem sal, quando comparado ao sistema salino
 Z = fator de compressibilidade

Letras gregas

- α_{ij} = volatilidade relativa do componente i em relação a j
 γ_i = coeficiente de atividade do componente i, na solução
 γ_i' = coeficiente de atividade do componente i, na solução,
 calculado em base livre da sal
 η = índice de refração
 β = coeficiente de expansão térmica, 1/°C
 μ_i = potencial químico do componente i
 ϕ_i = coeficiente de fugacidade do componente i na solução
 ϕ_i^s = coeficiente de fugacidade do componente i, na saturação

índices

- ' = em base livre da sal
 * = referente à solução sem sal
 sal = referenta à solução salina
 i, j = componentes

1. INTRODUÇÃO

Entre os processos de separação, a destilação ocupa um lugar de destaque, tanto pela sua vasta utilização, com também pela sua complexidade. Ocorrem casos em que a separação completa de substâncias por destilação se torna problemática, sob o ponto de vista da exequibilidade. É o caso de sistemas que apresentam pontos de ebulição muito próximos, ou então formam um azeótropo. Neste último caso, a separação completa dos componentes por destilação em uma única coluna se torna impossível.

Este problema é normalmente contornado com o uso de um solvente adicional na coluna, que devido à interação com as substâncias a serem separadas, altera o comportamento termodinâmico do sistema, e desta forma possibilita a separação completa. Estes processos são usualmente denominados de destilação extrativa e azeotrópica, e o solvente adicionado se apresenta geralmente sob a sua forma líquida.

Um processo alternativo para este tipo de separação é a utilização de um sal, no lugar de um solvente líquido. O sal provoca a formação de compostos de solvatação na solução, alterando assim as atividades dos componentes envolvidos, levando a uma modificação das composições de equilíbrio.

A principal vantagem da utilização de um componente salino em processos de destilação azeotrópica é a economia energética. O deslocamento da volatilidade relativa dos solventes com a adição de um sal leva à exigência de um número menor de estágios em uma coluna. Desta forma, a utilização adequada do efeito salino pode levar à diminuição dos custos capitais e operacionais de um pro-

cesso.

O sal entretanto apresenta algumas desvantagens, quando comparado a um solvente líquido. O fato de se apresentar sob forma sólida dificulta a seu transporte através do sistema. O baixo grau de solubilidade e a dificuldade de solubilização do sal podem tornar este processo impraticável.

SCHMITT (1979) comparou o processo de desidratação de etanol por efeito salino com o processo convencional de destilação extrativa com benzeno, através de uma simulação matemática. O sal utilizado foi o acetato de potássio. Os resultados obtidos mostram uma vantagem sob o ponto de vista energético, com menor consumo de energia, e um menor número de equipamentos, conforme a tabela a seguir, obtida a partir de simulações matemáticas:

Comparação de processos

	Destilação extrativa	Destilação salina
Solvente	Benzeno	Acetato de potássio
Colunas	3	1
Pratos (por coluna)	30 - 5 - 10	20
Consumo de energia	4159 kJ/t	2715 kJ/t
Composição no topo (etanol)	99.89%	99.95%

O mesmo procedimento foi adotado por BARBA, BRANDANI e DI GIACOMO (1985), para a utilização de cloreto de cálcio na obtenção de etanol hiperazeotrópico. Foi efetuada um simulação matemática do processo, e os resultados obtidos foram comparados com os de BLACK (1980), que estudou os processos de desidratação do etanol

com relação ao consumo energético.

A tabela a seguir mostra comparativamente os diferentes processos sob o ponto de vista de consumo energético:

Comparação entre diferentes processos

Tipo de processo	Consumo de energia (kcal/kg EtOH)	Faixa de concentração de etanol (% massa)
Brandani e col.	1200	7.5 - 99
Processos de destilação		
Dest. baixa pressão	2800	6.4 - 98
Dest. azeotrópica		
Pentano	2400	6.6 - 100
Benzeno	3700	6.4 - 100
Eter dietílico	3000	6.4 - 100
Dest. extrativa		
Gasolina	2200	6.4 - 100
Etileno glicol	4500	6.4 - 100
Outros processos		
Extr. por solvente	1500	10 - 98
Pervap. em membranas	1100	8 - 99.5

Verifica-se que o processo salino é competitivo perante outros processos, especialmente perante os tradicionalmente utilizados, como a destilação com benzeno, e pode ser considerado como um processo alternativo.

Outras pesquisas na área de processos alternativos para a desidratação de etanol comprovam a competitividade do efeito salino na destilação (MORSCHBACKER e ULLER, 1984 e VERCHER, 1987).

Apesar da literatura pertinente conter referências a respeito de processos industriais de separação nos quais foram utilizados

sais na destilação, a utilização do efeito salino em processos de separação é dificultada pela escassez de dados termodinâmicos de equilíbrio líquido-vapor de sistemas salinos. Os poucos dados existentes, comparado ao grande número de sistemas não-salinos estudados, se restringem geralmente a soluções saturadas com sal, que não possibilitam uma aplicação prática devido às altas concentrações envolvidas.

Problema similar é verificado no que se refere a equipamentos utilizados no estudo do efeito salino. Enquanto que, para sistemas não-salinos, a literatura apresenta uma grande variedade de equipamentos para a determinação do equilíbrio líquido-vapor, cada um com as suas peculiaridades, o mesmo não ocorre para sistema salinos. Verifica-se que, na quase totalidade dos sistemas salinos estudados até os dias atuais, os dados foram obtidos em aparelhos que não apresentam algumas das inovações efetuadas em equipamentos de determinação do equilíbrio líquido-vapor nos últimos 50 anos. Os dados assim obtidos possivelmente apresentam erros.

Com base neste fato, pretende-se projetar um equipamento para a determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor de sistema salinos, que apresente algumas das características incorporadas a equipamentos utilizados para sistemas não-salinos.

O objetivo do trabalho consiste no projeto, construção e teste de um ebulliômetro com recirculação de ambas as fases, que possibilite a coleta de dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas salinos. A característica de recirculação de ambas as fases não foi encontrada em outros ebulliômetros utilizados para soluções salinas. O ebulliômetro deverá possibilitar o estudo de sistemas na faixa de pressão de 0,01 a 1,5 Bar.

Os testes a serem realizados englobam a comparação de dados obtidos com os contidos na literatura para pressão de vapor do etanol (de 0,12 a 1,4 Bar) e equilíbrio líquido-vapor do sistema ciclohexano-tolueno isotérmico (327,15 K) e isobárico (1,0133 Bar).

Posteriormente será estudado o sistema salino etanol-água-acetato de potássio. Os resultados obtidos serão comparados com os da literatura.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

Apesar dos extensos estudos realizados sobre processos de destilação que utilizam um solvente ou agente extrativo líquido, pouca atenção tem sido dada à possibilidade de utilizar um sal para tal objetivo. Mesmo assim, o número de publicações com pesquisas relacionadas com o efeito salino é grande, podendo ser classificado em três categorias básicas:

- a) - efeito salino no equilíbrio líquido-vapor
- b) - destilação extrativa utilizando um sal como agente extrativo
- c) - teoria de soluções de eletrólitos em misturas de solventes

A revisão a ser apresentada neste trabalho se refere à categoria a), com ênfase à apresentação dos equipamentos utilizados para determinação do equilíbrio líquido-vapor de sistemas salinos.

2.2 Aspectos históricos do efeito salino

O efeito da adição de um sal sobre um sistema a ser destilado é um fenômeno conhecido há muito tempo. FURTER (1977) comenta que a utilização de sais na destilação se deu logo após a desco-

berta do enriquecimento de álcoois por destilação. A primeira referência a esse respeito consta por volta de 1100, da região norte da Itália. Entre os séculos XII e XIV encontram-se uma série de referências com relação à obtenção de álcool etílico mais concentrado através da adição de sais como sulfato de cobre, carbonato de potássio e cloreto de sódio, entre outros. Conforme Forbes (em FURTER, 1977), a primeira referência a respeito da obtenção de etanol absoluto data de 1796, quando o químico alemão Lowitz destilou o álcool utilizando carbonato de potássio. Posteriormente, foram iniciados estudos mais extensivos sobre o efeito salino, especialmente por volta do início do século XX, por Lash Miller, do Canadá, e Kablukov, na Rússia. Deste então, o efeito salino tem sido cada vez mais extensivamente estudado, sem entretanto merecer por parte da indústria a atenção necessária, sendo atualmente a aplicação limitada a uns poucos processos industriais.

2.3 Revisão bibliográfica

Em 1967, FURTER e COOK (1967) publicaram uma revisão bibliográfica a respeito do efeito salino no equilíbrio líquido-vapor. Foram analisadas um total de 206 publicações, das quais a maioria de origem de países socialistas, na maior parte soviética.

Posteriormente, FURTER (1977) publicou uma nova revisão da literatura, abrangendo a época de 1966 a 1977, e incluindo publicações anteriores a 1966 não publicadas na primeira revisão. Neste trabalho, foram analisadas 341 publicações, das quais novamente uma boa parte era de origem soviética.

Em 1956, Furter e colaboradores iniciaram uma pesquisa sistemática do efeito salino no equilíbrio líquido-vapor, dando origem à maior contribuição bibliográfica na área da pesquisa do efeito salino. No primeiro artigo, JOHNSON e FURTER (1957), introduziram o conceito de efeito salino e comentaram algumas possíveis aplicações. No mesmo trabalho, os autores desenvolveram um ebulliômetro para possibilitar a coleta de dados de equilíbrio de sistemas salinos. Para tanto, adaptaram um aparelho clássico, o ebulliômetro de Othmer (ver HALA (1967)), para o estudo dos referidos sistemas (a apresentação detalhada do aparelho e sua discussão serão feitas no decorrer deste capítulo). Os autores estudaram o sistema etanol-água saturado com cloreto de sódio e cloreto de mercúrio, em condições atmosféricas. Posteriormente, os mesmos autores (JOHNSON e FURTER (1965)) apresentaram dados de equilíbrio para os sistemas metanol-água, etanol-água e n-propanol-água, saturados com diferentes sais, obtidos no ebulliômetro por eles projetado (ebulliômetro de Furter). Diversos sistemas álcool-água (metanol e etanol), saturado com sais de acetato foram estudado por MERANDA e FURTER (1966 e 1971), e FURTER (1972), utilizando o mesmo equipamento. Um estudo do sistema água-metanol e água-etanol foi apresentado por MERANDA e FURTER (1972), para diferentes sais de haletos. Uma continuação do estudo do sistema etanol-água e metanol-água para outros sais foi efetuada por JAQUES e FURTER (1974), mas em condições não saturadas

Com o intuito de verificar a qualidade dos dados de equilíbrio líquido-vapor obtidos experimentalmente, JAQUES e FURTER (1972a) apresentaram um teste de consistência termodinâmica para sistemas saturados com sal, baseado no teste da área, adaptado do método de Herington. Um número grande de sistemas salinos foram

submetidos a este teste por JAQUES (1974), verificando que um número substancial não satisfaz as condições do teste. Posteriormente, JAQUES (1977), analisando diferentes sistemas salinos, verificou que parte dos erros associados à não satisfação do critério de consistência se deve parcialmente ao equipamento utilizado (ebuliômetro de Furter), que não possibilita uma medição exata da temperatura de equilíbrio.

Paralelamente ao grupo de Furter, Ríus Miró e colaboradores estudaram o comportamento do sistema etanol-água, saturados com uma variedade de sais. As pesquisas realizadas se referem a sais somente solúveis em água (RÍUS MIRÓ e colab., 1957a e 1960), e sais solúveis em ambos os solventes (RÍUS MIRÓ e colab., 1975b e 1962). Posteriormente, os autores estudaram o sistema n-propanol-água e isopropanol-água, para diferentes sais (RÍUS MIRÓ e colab. 1958 e 1961). A continuidade destes trabalhos foi efetuada por ALVAREZ GONZALES e colab., (1979a e 1979b) e GALAN e colab. (1980), pertencentes ao grupo original de pesquisa.

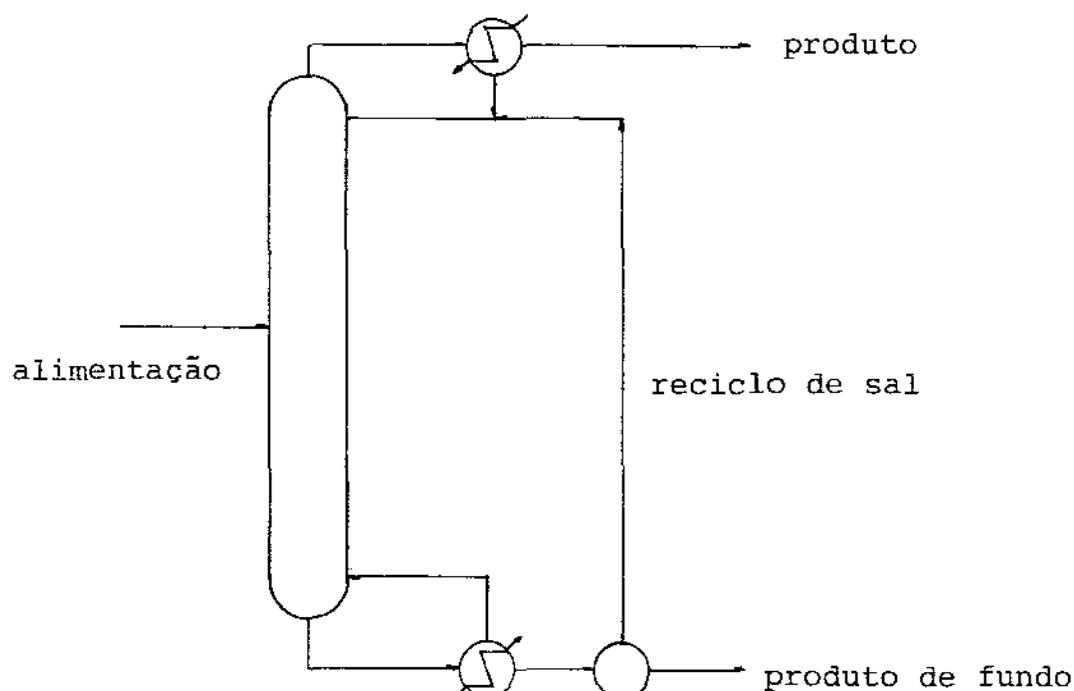
O equipamento utilizado por este grupo consiste de uma adaptação do ebuliômetro de Othmer, desenvolvido a partir de uma versão de TURSI e THOMPSON (1951), cuja maior diferença com relação ao ebuliômetro de Furter consiste de um gargalo mais longo na parte superior do balão de ebulição e a utilização de válvulas para a retirada da amostra da fase líquida. O tubo interno apresenta na sua extremidade inferior orifícios para a passagem do vapor, ao contrário do ebuliômetro de Furter, onde a extremidade inferior do tubo é totalmente aberta. É interessante se notar neste ponto que apesar do equipamento de Tursi e Thompson ter sido desenvolvido antes do de Furter, este último tem merecido uma atenção maior.

Outras contribuições de estudos do efeito salino para sistemas alcoois-água foram efetuados por COSTA NOVELLA e MORAGUES TARRASÓ (1952a e 1952b), estes utilizando um equipamento próprio, KLAR e SLIWKA (1958), SCHMITT (1979, 1982), e BARBA e col. (1984 e 1985) para o sistema etanol-água, estes últimos utilizando um ebuliômetro de Othmer. DALLOS e col. (1983) apresentaram o comportamento do sistema anilina-água, na presença de sais de amônia e sódio. Para tanto, utilizaram um equipamento similar ao apresentado por VOHLAND (1975).

2.4 Aplicações industriais do efeito salino

A propriedade de um sal promover uma alteração da distribuição dos componentes entre as fases líquida e vapor torna o efeito salino interessante para os processos de destilação.

O esquema básico de um processo de destilação por efeito salino é mostrado abaixo:



Apesar da quantidade de sistemas estudados, a aplicação do efeito salino em processos de separação na indústria química tem se limitado a poucos processos. Entre estes, o mais importante pode ser considerado o processo da desidratação do etanol. Apesar de conhecido desde o tempo de surgimento do processo de destilação, este processo ganhou projeção com a utilização por parte da DEGUSSA, Alemanha, para a obtenção de etanol anidro, para utilização como aditivo em motores de combustão interna. Entre os anos 1930 e 1950 mais de 100 plantas químicas foram construídas baseadas neste processo (Processo HIAG). Conforme FURTER (1972), o processo permitia a obtenção de etanol com pureza de 99.8%, com custos mais baixos que com a utilização de solventes líquidos. O sal utilizado consistia de uma mistura de acetato de potássio e acetato de sódio.

FURTER (1972) cita uma variedade de processos industriais, além da desidratação do etanol, que utilizam o efeito salino. Em 1948, BOGART e BRUNJES (1948) propuseram um processo industrial para a obtenção de fenol a partir da hidrólise alcalina de monoclorobenzeno. Para eliminar a dificuldade de separar o fenol de um solução diluída, os autores estudaram o comportamento do sistema água-fenol-cloreto de sódio, e propuseram a utilização deste sal para promover a separação.

Outra aplicação do efeito salino se encontra no processo de concentração de ácido nítrico utilizando nitrato de magnésio, ao invés de ácido sulfúrico, e foi utilizado a partir da década de 50. Conforme FURTER (1972), a utilização de um sal neste processo levou a uma redução dos custos à metade, uma diminuição dos investimentos iniciais (30 a 40%) e um produto mais puro.

Conclui-se que a destilação azeotrópica e extrativa empregando um sal no lugar de um líquido é um processo alternativo para a separação de substâncias. Entretanto, os sistemas aos quais esta técnica pode ser aplicada são limitados devido à disponibilidade de sais adequados, solúveis no sistema em toda a faixa de concentração e apresentando uma seletividade quanto à interação com os solventes.

2.5 Equipamentos utilizados para o estudo do efeito salino

O número de equipamentos utilizados para o estudo do efeito salino é bem reduzido perante ebuliômetros utilizados para sistemas não salinos. Entre os poucos, alguns apresentam pequenas alterações, sem entretanto acrescentar modificações importantes. Serão apresentados a seguir os equipamentos considerados mais importantes.

2.5.1 Ebuliômetro de COSTA-NOVELLA (1952)

Este ebuliômetro foi utilizado para o estudo dos sistemas etanol/água, saturado com acetato de potássio e cloreto de cobre. Não foi encontrada nenhuma referência a respeito deste equipamento após 1952, levando a crer que a sua utilização não tenha tido muito sucesso.

2.5.1.1 Descrição do equipamento (figura 2.1)

O equipamento consiste de um recipiente cilíndrico (2) de 5 cm de diâmetro e 22 cm de altura, com uma capacidade de aproximadamente 400 cm^3 , encamisado por outro recipiente (1), também cilíndrico, de 8 cm de diâmetro. O frasco interno constitui o recipiente de ebulição propriamente dito, onde se estabelece o equilíbrio. O frasco externo tem como única função o envolvimento do recipiente interior com uma camada de vapor com a mesma composição do vapor no interior do frasco interno. Os motivos desta colocação serão descritos mais a frente.

O tubo de saída (3) do frasco interno conecta o frasco de ebulição com o sistema de condensação de vapores (10), e possui uma inclinação descendente para impedir o retorno de vapor condensado na parede do tubo para o interior do frasco de ebulição. O vapor condensado é recolhido na parte inferior do condensador e se acumula no contagotas (5). O retorno do condensado é feito através do tubo (7). A válvula (6) possibilita a retirada de amostras do vapor condensado. O vapor condensado é acumulado no fundo do receptor (8), de aproximadamente 18 cm^3 , recirculando de volta ao frasco de ebulição quando o nível de solução atingir a altura do orifício de saída (9). O condensado retorna à câmara de equilíbrio pelo fundo, permitindo um maior tempo de contato entre a solução em ebulição e o fluxo de condensado.

A medição da temperatura de equilíbrio é efetuada através de um termômetro de mercúrio, com precisão de $0,1^\circ\text{C}$, em contato com o vapor dentro do recipiente de equilíbrio. O termômetro é preso a um cone esmerilhado no topo da câmara de equilíbrio. Através do mesmo cone são introduzidas a resistência de aquecimento e o ca-

pilar para a retirada de amostra da fase líquida. A resistência de aquecimento é constituída de um fio de níquel-cromo, envolto por anéis de refratário e fechado em um tubo de vidro. A amostra da fase líquida é retirada através de sucção.

Conforme os autores, COSTA NOVELLA e MORAGUES TARRASO (1952a), um dos principais problemas encontrados em ebuliometria é a condensação parcial do vapor e a evaporação de respingos de líquido. Para impedir a condensação do vapor, torna-se necessário manter a temperatura da câmara de equilíbrio o mais próximo da temperatura verdadeira de ebulição. Utilizando como fluido de termostatização do vapor um fluido idêntico ao em ebulição, esta igualdade de temperatura pode ser atingida.

O equipamento pode ser pressurizado por uma ligação do topo do condensador com um sistema de pressurização/vácuo.

2.5.1.2 Comentários a respeito do equipamento

O equipamento acima descrito, segundo os autores, evita o superaquecimento do líquido mediante o emprego de promotores de ebulição (pérolas de porcelana) e utilizando um sistema de aquecimento brando, isto é, sem atingir grandes diferenças de temperatura entre a solução e o meio de aquecimento. Para verificar a ocorrência de arraste de líquido pelo vapor ascendente, foi realizado um teste com uma solução concentrada de cloreto de sódio, verificando-se então a presença do sal no condensado recolhido. Conforme os autores, os resultados foram negativos quanto ao arraste de líquido.

A camisa exterior proporciona uma camada de vapor envolvendo o frasco interno, e como as soluções no interior do frasco e no exterior possuem a mesma composição, de forma aproximada, não é favorecido a condensação parcial da fase vapor, como normalmente ocorre em outros ebuliômetros de aplicação similar. Como será visto mais tarde, em geral este efeito é obtido através do superaquecimento externo da câmara de equilíbrio, utilizando um meio de aquecimento com a temperatura alguns graus centígrados acima da temperatura de ebulição da solução. Apesar de este método eliminar a condensação parcial do vapor, provoca o efeito indesejável de aumentar também a temperatura do vapor, proporcionando portanto uma leitura incorreta da temperatura real de equilíbrio.

Afirmam os autores que o equipamento por eles desenvolvido possui uma série de vantagens sobre o ebuliômetro de Othmer (HALA, 1967), no que se refere a arraste de líquido e condensação de vapor. Segundo eles, o tubo que circunda o termômetro pode provocar arraste de líquido devido ao aumento de velocidade do vapor ascendendo pelo tubo. Desta forma, o tubo interno envolvendo o termômetro não foi utilizado no equipamento acima descrito.

Para o caso da condensação parcial do vapor, a diferença de temperatura entre o vapor e a parte externa da câmara de equilíbrio do ebuliômetro de Othmer levará à evaporação de gotículas de líquido preso às paredes do frasco. Desta forma, o superaquecimento elimina a condensação parcial, mas favorece o aumento da temperatura do vapor, e portanto, uma leitura errada desta.

Os autores comparam o seu equipamento ao de Gillispie (HALA, 1967), que possui uma bomba Cottrell. Mesmo concordando que este dispositivo permite um contato mais eficiente entre as fases, criticam o fato de a composição do líquido em equilíbrio com o

vapor na saída da bomba ser diferente da composição do líquido em ebulição no interior do frasco, onde é retirada a amostra. Este procedimento levaria a um erro nas determinações das composições da fase líquida.

O equipamento acima descrito, originalmente projetado para ser utilizado no estudo de equilíbrio líquido-vapor de soluções não-salinas, foi usado para determinar o comportamento termodinâmico de sistemas contendo sais, mais especificamente, etanol-água saturados com cloreto de cobre e acetato de potássio.

2.5.2 Ebuliômetro de FURTER e JOHNSON (1957)

Devido ao grande número de equipamentos existentes na época para o estudo do equilíbrio líquido-vapor, JOHNSON e FURTER (1957) realizaram um série de testes para verificar qual equipamento de recirculação apresentasse as características de melhor adequação para o estudo de sistemas salinos, e concluíram que o ebuliômetro de Othmer (HALA, 1967) satisfazia tais características. Mesmo assim, o ebuliômetro de Othmer não foi considerado o equipamento ideal para tais estudos, e sofreu uma série de modificações. O ebuliômetro apresenta como principal característica a simplicidade na sua construção. O ebuliômetro original de Othmer, considerado como um dos equipamentos mais simples para o estudo do equilíbrio líquido-vapor, foi ainda mais simplificado com o intuito de melhorar o seu desempenho para sistemas salinos.

2.5.2.1 Descrição do equipamento (figura 2.2)

A parte principal do ebuliômetro é constituído por um balão de vidro (1), com aproximadamente 1000 cm^3 de volume, onde é adicionada a solução a ser estudada. Na parte superior do balão se situa a câmara de equilíbrio (2). O balão apresenta um orifício lateral, de vidro esmerilhado, cuja função é permitir o acesso ao seu interior para alimentar a solução, retirar amostra da fase líquida e promover a limpeza do mesmo. O cone esmerilhado apresenta um furo, através do qual um termômetro de mercúrio é colocado em contato com a solução em ebulição.

A câmara de equilíbrio consiste de dois tubos de vidro concêntricos, sendo que o tubo interior permite o escoamento do vapor para o sistema de condensação. No interior do tubo interno se localiza um termômetro de mercúrio (3), responsável pela medição da temperatura de equilíbrio, que no caso deste equipamento, corresponde à temperatura da fase vapor. Segundo os autores, a disposição de dois tubos concêntricos, conforme sugestão de Othmer, reduz a possibilidade de ocorrência de arraste. Comparado ao ebuliômetro original de Othmer, o comprimento dos tubos concêntricos foi aumentado visando maior eficiência.

Para evitar a ocorrência do fenômeno da condensação parcial, os tubos contendo o termômetro e o vapor ascendente são aquecidos por uma manta elétrica, e a temperatura da manta é mantida alguns graus centígrados acima da temperatura de ebulição da solução. Conforme os autores, deve ser evitado um aquecimento muito forte, pois isto favoreceria a evaporação completa de gotas de líquido na parede do frasco, criando uma fonte de erro no fluxo em regime estacionário do vapor.

A ligação do topo da câmara de equilíbrio com o sistema de condensação é feito através de um tubo inclinado (4), não permitindo que o vapor eventualmente condensado na parede do tubo volte para o frasco de ebulição, alterando assim a composição da fase vapor. O condensador é acoplado ao equipamento através de uma junta esmerilhada, e é utilizado na posição de refluxo total, permitindo a obtenção de um condensado quente (8). Desta forma, a diferença de temperatura entre o condensado e a solução em ebulição é diminuída, permitindo maior homogeneização.

Abaixo do condensador se localiza o receptáculo do condensado. Este consiste de um frasco graduado, que possui na sua parte inferior uma válvula de 3 vias (5). Esta válvula permite operar o equipamento sob 3 condições diferentes: com recirculação total, acúmulo de condensado ou retirada da amostra. O frasco graduado auxilia na determinação da quantidade de amostra a ser recolhida. Isto é importante, visto que durante a operação de acúmulo de amostra, não há recirculação no equipamento. Para que o estado estacionário não seja afetado, o tempo de coleta deve ser mínimo.

O retorno de condensado ocorre através de um capilar (6), ligando a saída da válvula de 3 vias ao fundo do balão. O motivo da entrada de condensado na parte inferior do balão é o de propiciar um contato prolongado entre o fluxo de condensado e a solução em ebulição. Não foi utilizado nenhum meio de agitação da solução, pois conforme os autores, o processo de ebulição propicia uma agitação suficiente. Uma curvatura adequada do capilar evita o eventual retorno de vapor do balão para o sistema de amostragem.

Os autores verificaram que um sistema de aquecimento baseado em resistências elétricas é inadequado para substâncias com altos

valores de calor de vaporização. Assim optaram por um sistema de aquecimento constituído por dois bicos de Bunsen, direcionados contra o fundo do balão. Para evitar superaquecimento local foi colocada uma tela de amianto entre o balão e a chama do bico.

Segundo os autores, o grande volume de solução em ebulição se justifica pela presença do sal. Desta forma a análise da composição da fase líquida é simplificada. Tendo em vista que a razão de volume da fase líquida em relação ao volume da fase vapor retida para amostragem é muito grande no equipamento acima, pode-se considerar de forma aproximada que a solução inicialmente alimentada corresponde à composição em equilíbrio. A composição dos solventes na fase líquida pode então ser determinada antes de alimentar a solução, através de um balanço de massa dos componentes adicionados.

2.5.2.2 Comentários sobre o equipamento

Entre os ebuliômetros utilizados em estudos de efeito salino, o ebuliômetro de Furter tem se mostrado como um dos que apresentam a construção mais simples. O mesmo pode ser afirmado quanto ao método operacional. Estes fatos são confirmados pela grande popularidade deste equipamento entre os pesquisadores do efeito salino, sendo utilizado pela maioria.

É necessário entretanto ressaltar que o referido equipamento possui uma série de características que levam à obtenção de dados incorretos. Provavelmente o maior defeito do equipamento é o de não possibilitar a medição exata da temperatura de equilíbrio, visto que o termômetro se encontra em contato com o vapor, que se

apresenta superaquecido em função de motivos já apresentados. Outro ponto negativo é o grande volume de solução necessário para a operação do equipamento.

Conclui-se que, apesar de ter sofrido algumas modificações visando melhorar o seu desempenho, o ebuliômetro de Furter apresenta os mesmos inconvenientes do ebuliômetro original de Othmer.

2.5.3 Ebuliômetro de SMITH e BONNER (1949)

O ebuliômetro de SMITH e BONNER (1949) foi originalmente constituído para possibilitar o estudo de equilíbrio líquido-vapor de solventes parcialmente imiscíveis. A sua construção é baseado no ebuliômetro de Othmer, tendo sofrido algumas modificações para adaptá-lo a sistemas com miscibilidade parcial.

O seu uso para o estudo de sistemas salinos não foi tão extensivo como o foi o ebuliômetro de Furter, sendo utilizado por poucos pesquisadores.

Não será apresentada aqui uma descrição detalhada do equipamento, visto que construtivamente ele é similar ao de Furter, apresentando como modificação mais importante a colocação de um trocador de calor (refrigerador) no capilar de retorno do vapor condensado. Pode-se afirmar que ambos os equipamentos apresentam os mesmos inconvenientes quanto à medição exata da temperatura de equilíbrio.

2.5.4 Ebuliômetro de VOHLAND e SCHUBERTH (1976)

Este equipamento foi extensivamente utilizado por SCHUBERTH (1974), para o estudo da influência da adição de uréia a um sistema binário, como metanol/água e etanol/água. Posteriormente foi utilizado por DALLOS e colab. (1983), para o estudo do sistema água/anilina na presença de sais de amônia.

2.5.4.1 Descrição do equipamento (figura 2.3)

(a figura foi reproduzida diretamente do trabalho original de DALLOS, 1987, e somente alguns componentes desta serão referenciados)

O ebuliômetro de VOHLAND (1976), denominado por este de G18, para o estudo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas salinos, apresenta uma construção similar ao ebuliômetro de SCHUBERTH (1961), denominado de G10, apresentando pequenas modificações com relação ao desenho original. As modificações introduzidas por VOHLAND tinham como objetivo possibilitar o estudo termodinâmico de soluções apresentando altas viscosidades, como é o caso de soluções salinas saturadas.

O equipamento G18 consiste basicamente de duas partes: o conjunto câmara de ebulição/equilíbrio e o conjunto condensador/retorno de vapor. A câmara de ebulição consiste de um frasco de vidro (1), isolada adiabaticamente através de uma camisa, pela qual circula um fluido térmico, mantido à mesma temperatura que a solução em ebulição. O topo do frasco possui 4 aberturas esmeri-

lhadas, por onde são introduzidos o agitador, o termômetro, o capilar para a retirada de amostra e o sistema de saída da fase vapor (4).

A função do agitador é promover a dissolução do sal adicionado e a agitação da solução em ebulição, geralmente muito viscosa devido á presença do sal. Desta forma são evitados pontos de superaquecimento na solução. O agitador é mecânico, acoplado a um motor de velocidade regulável, e a vedação entre o orifício e o eixo é obtida através de um selo mecânico. Uma camisa de vácuo impede a contaminação da solução com o óleo lubrificante do eixo. Este sistema de agitação é uma das modificações introduzidas no ebulliômetro original, no qual a agitação era feita através de uma barra magnética.

Para o aquecimento da solução e posterior ebulição era utilizada uma resistência elétrica, fechada em um tubo de vidro de forma circular e imersa na solução em ebulição.

O sistema de recirculação de vapor consiste de um tubo de vidro, encamisado com outro tubo, permitindo o escoamento de fluido térmico (3). No interior do tubo interno, existe um outro tubo de vidro, de diâmetro reduzido, ligando a superfície da solução em ebulição com outro tubo, denominado de tubo Cottrell, no interior do qual se localiza o termômetro para medição da temperatura de equilíbrio. Desta forma, o vapor em ascensão na entrada do tubo inferior arrasta gotas de líquido. Conforma citação de Schubert em VOHLAND (1976):

"Este tubo possibilita o contato íntimo entre as duas fases, conforme o objetivo do idealizador original do dispositivo, Cottrell. Desta forma, o equilíbrio é atingido na saída do tubo e a temperatura medida neste ponto corresponde à temperatura verda-

deira de equilíbrio. Entretanto, ao contrário da proposta inicial de Cottrell, o equipamento G18 provoca o contato entre as fases através da oscilação vertical do líquido no interior do tubo, de forma periódica. Assim, o equipamento permite a determinação exata da temperatura de equilíbrio mesmo para sistemas de soluções heterogêneas."

Para evitar o arraste de líquido para o sistema de condensação de vapor, o tubo de vidro envolvendo o termômetro apresenta uma série de pequenos orifícios, pelos quais o vapor é obrigado a passar. Desta forma, as gotas de líquido perdem velocidade, caindo de volta ao recipiente de ebulição.

O vapor é dirigido a um sistema composto de condensador, contagotas, receptáculo para acúmulo de amostra e capilar de retorno do condensado. A opção entre a recirculação e a retirada de amostra é feito através de um bico direcionador de fluxo (6), acionado por uma bobina magnética externa. O retorno do condensado para a câmara de ebulição é feita através de um capilar, com um sistema de refrigeração (7) na saída e um aquecedor antes do ponto de alimentação do condensado na câmara de ebulição. O aquecedor tem com função o pré-aquecimento do condensado, com o intuito de homogeneizar a solução quanto à temperatura, entretanto não foi utilizado por Dallos. O objetivo do refrigerador é evitar o contato do condensado a ser coletado com vapor circulando em sentido contrário.

O equipamento é totalmente construído em vidro, e todas as juntas são esmerilhadas. A junta no topo do condensador permite o acoplamento a um sistema de pressurização/vácuo.

2.5.4.2 Comentários a respeito do equipamento

O equipamento de Vohland apresenta uma melhora considerável com relação aos ebuliômetros de Costa Novella, Johnson e Furter, e Smith e Bonner, também utilizados para o estudo de soluções salinas, pela introdução do dispositivo denominado de bomba Cottrell.

Desta forma, o equipamento permite a medição exata da temperatura de equilíbrio do sistema em estudo. Os inconvenientes de um possível superaquecimento do vapor, e portanto de um aumento de temperatura são assim eliminados, visto que as fases se apresentam realmente em equilíbrio no topo da bomba.

Ocorre entretanto que, devido ao tempo de contato entre as duas fases durante a ascensão no tubo de Cottrell, as fases sofrem uma modificação nas suas composições devido a um processo de transferência de massa, para atingir o estado de equilíbrio. Isto não causa nenhum inconveniente para a fase vapor, visto que a sua composição será determinada a partir de uma amostra na saída da bomba Cottrell. O mesmo não pode ser dito a respeito da fase líquida, cuja composição é medida a partir de uma amostra retirada da solução em ebulição, e que portanto não está em equilíbrio com o vapor amostrado.

Vohland comenta especificamente o fato de não recircular separadamente a fase líquida, o que permitiria a amostragem das fases realmente em equilíbrio. O motivo da não inclusão desta recirculação seria o fato de que ocorreria precipitação de sal de uma solução saturada com sal, quando esta entrasse em contato com regiões mais frias do equipamento.

Tendo em vista que o equipamento G18 foi utilizado inicialmente para estudar soluções salinas saturadas, o motivo acima justifica a ausência de recirculação da fase líquida.

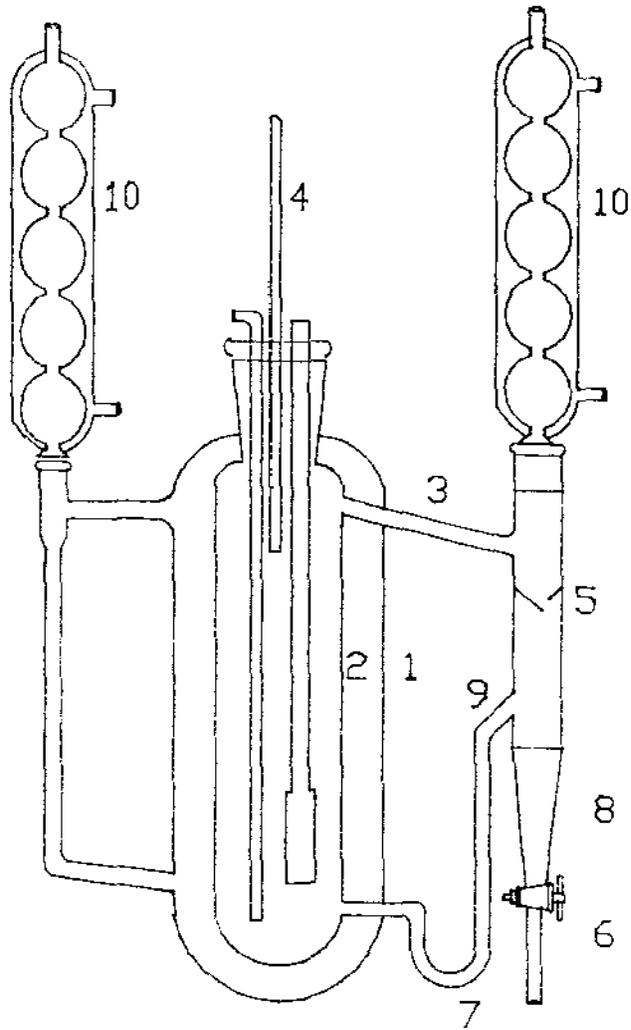


Figura 2.1 - Ebulliômetro de COSTA NOVELLA

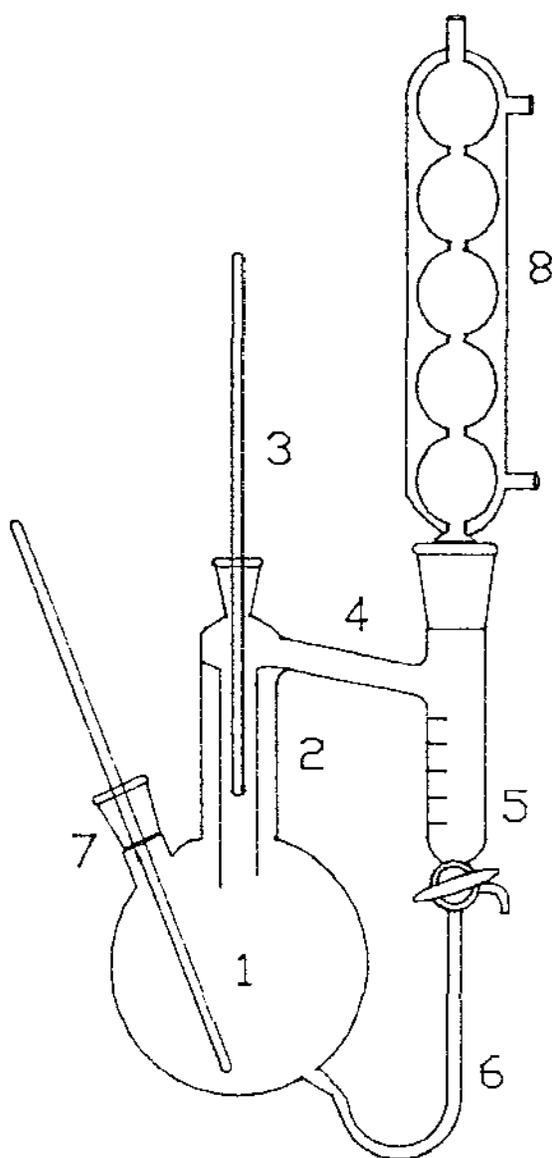


Figura 2.2 - Ebulliômetro de JOHNSON e FURTER

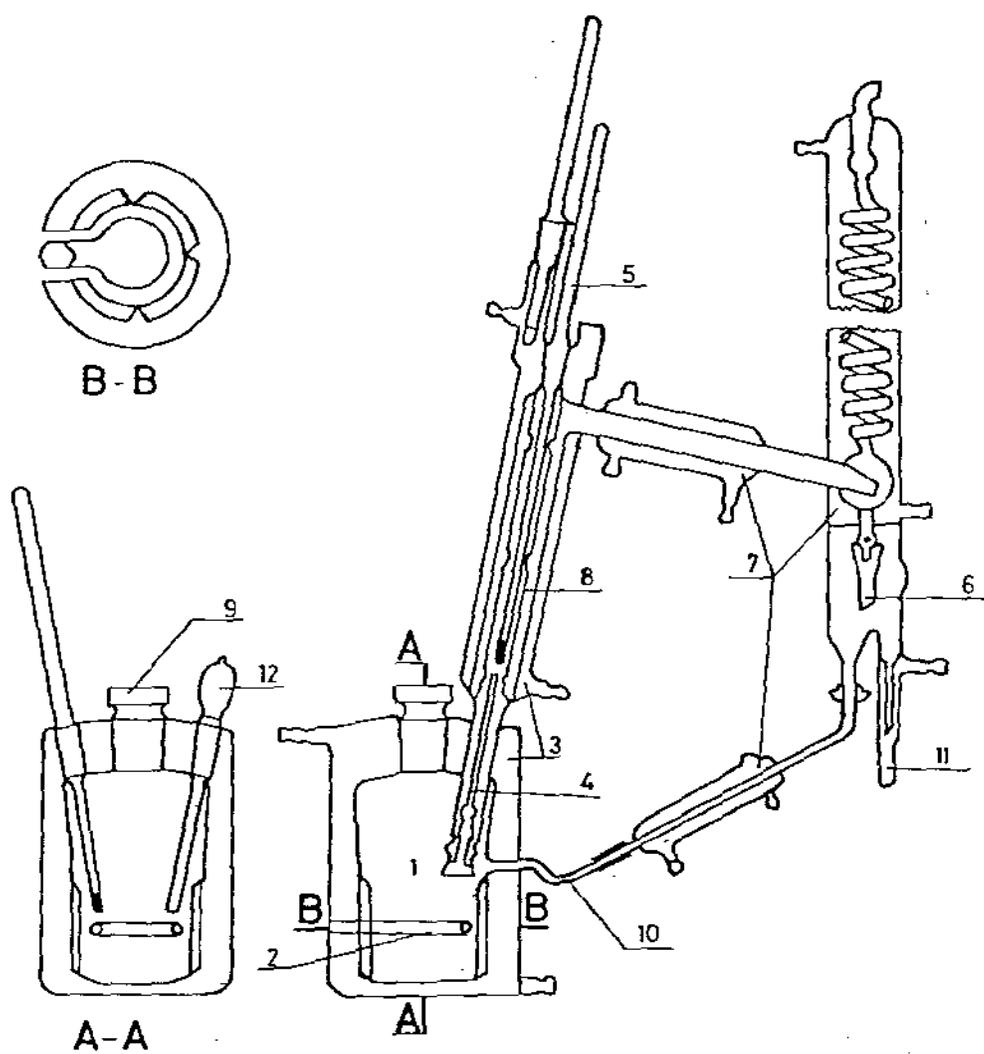


Figura 2.3 - Ebuliômetro de VOHLAND e SCHUBERTH

3. FUNDAMENTOS TERMODINÂMICOS

3.1 Introdução

O conceito de equilíbrio de fases está relacionado com a existência de um equilíbrio interno do sistema em relação às energias química, térmica e de compressão (PRAUSNITZ e colab. (1986)).

Definindo-se o sistema a partir das variáveis $P, T, n_1, n_2, \dots, n_m$, tem-se

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad 3.1$$

onde G é definida como a energia livre de Gibbs.

Aplicando-se o princípio da minimização da energia livre de Gibbs, tem-se

$$dG(T, P, n_1, n_2, \dots, n_m) = 0 \quad 3.2$$

A partir desta igualdade, é possível estabelecer-se a condição de equilíbrio de fases:

$$T^a = T^b = T^c = \dots \quad 3.3$$

$$P^a = P^b = P^c = \dots \quad 3.4$$

$$\mu_i^a = \mu_i^b = \mu_i^c = \dots \quad i=1, 2, \dots, m \quad 3.5$$

onde os índices a, b e c indicam as diferentes fases, μ^a, μ^b e μ^c representam os potenciais químicos do componente i nas fases e m é o número de componentes do sistema.

3.2 Equilíbrio líquido-vapor: sistema solvente-solvente

Um sistema composto por dois solventes voláteis e totalmente miscíveis, formando duas fases, possui 2 graus de liberdade, conforme a regra das fases. Desta forma, fixando-se duas grandezas termodinâmicas (entre T , P , x_1 e y_1), o estado do sistema estará perfeitamente determinado.

A condição para o equilíbrio de fases é a igualdade dos potenciais químicos de cada componente nas diferentes fases, a igualdade de temperatura e pressão. O potencial químico é relacionado com outra grandeza termodinâmica, a fugacidade, através de

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \quad (\text{a } T \text{ constante}) \quad 3.6$$

A integração da equação e a substituição desta em 3.6 leva a:

$$f_i^l(T,P,x_i) = f_i^v(T,P,y_i) \quad 3.7$$

onde f_i é a fugacidade do componente i na fase líquida e vapor.

A relação de equilíbrio é simplificada através da introdução dos coeficientes de fugacidade e atividades:

$$\phi_i^v = \frac{f_i^v}{y_i \cdot P} \quad 3.8$$

e

$$f_i^l = a_i \cdot f_i^o \quad 3.9$$

onde f_i^0 = fugacidade do componente i no estado padrão

a_i = atividade do componente i na solução

A atividade é função da composição da fase líquida, através do coeficiente de atividade γ_i

$$a_i = x_i \gamma_i \quad 3.10$$

Desta forma, a condição de equilíbrio de fase líquido-vapor é expressa por

$$\phi_i^v y_i P = x_i \gamma_i f_i^0 \quad 3.11$$

Visto que T, P, x_i e y_i podem ser determinados experimentalmente, a utilização da equação acima depende do conhecimento das grandezas ϕ_i^v, γ_i e f_i^0 em função de T, P e das composições. A apresentação das grandezas

$$\phi_i^v = \phi(T, P, y_1, y_2, \dots, y_n)$$

$$\gamma_i = \gamma(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n)$$

em função das grandezas medidas experimentalmente será abordada no próximo parágrafo.

3.2.1 Cálculo dos coeficientes de fugacidade

Utilizando equações já demonstradas na literatura (SMITH e VAN NESS, 1975, e PRAUSNITZ e colab., 1987), pode-se expressar o coeficiente de fugacidade como

$$\ln \phi_i = \int_0^P (\bar{Z}_i - 1) \frac{dP}{P} \quad 3.12$$

$$\text{com } \bar{Z}_i = \frac{\partial nZ(T, P, n_1, n_2, \dots, n_m)}{\partial n_i} \quad 3.13$$

onde \bar{Z} = fator de compressibilidade da solução gasosa
 n = número total de moles na solução
 n_i = número de moles dos componentes i
 m = número de componentes

O comportamento volumétrico de gases pode ser descrito por um número muito grande de equações (WALAS, 1985 e REID e colaboradores, 1987). Entre estas, a equação virial é de larga utilização, pois apresenta um significado físico exato para os seus parâmetros. Uma das formas da equação virial é em forma de uma série de potências da pressão. Para condições de pressão não muito superiores às condições ambientais, a série pode ser truncada após o segundo termo, assumindo a forma

$$Z = 1 + \frac{B P}{R T} \quad 3.14$$

onde B é denominado de segundo coeficiente virial. A sua relação com a composição da fase gasosa é dada por

$$B = \sum_i \sum_j (y_i y_j B_{ij}) \quad (i, j=1, 2, \dots, m) \quad 3.15$$

B_{ij} é o segundo coeficiente virial cruzado, e caracteriza as interações bimoleculares. A substituição da equação 3.14 em 3.13, e posteriormente em 3.12, leva à expressão do coeficiente de fugacidade em função do segundo coeficiente virial:

$$\ln \phi_i = \frac{P}{RT} \frac{\partial nB(T, n_1, n_2, \dots, n_m)}{\partial n_i} \quad 3.16$$

Utilizando a equação 3.16, obtem-se

$$\ln \phi_1 = \frac{P}{RT} (B_{11} + y_2^2 \delta_{12}) \quad 3.17$$

$$\ln \phi_2 = \frac{P}{RT} (B_{22} + y_1^2 \delta_{12}) \quad 3.18$$

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

3.2.2 Cálculo dos coeficientes viriais

Para o cálculo de coeficientes viriais será utilizada a correlação proposta por TSONOPOULOS (1974):

$$\frac{B_{ii} P_{ci}}{RT_{ci}} = f^0(T_{ri}) + w_i f^1(T_{ri}) + f^2(T_{ri}) \quad 3.19$$

As funções f^0 e f^1 são utilizadas para sistemas apolares:

$$f^0(T_{ri}) = 0,1445 - 0,330/T_{ri} - 0,1385/T_{ri}^2 - 0,0121/T_{ri}^3 \quad 3.20$$

$$f^1 (T_{ri}) = 0,0637 + 0,331/T_{ri}^2 - 0,423/T_{ri}^3 - 0,008/T_{ri}^8 \quad 3.21$$

Para sistemas polares e com ligações do tipo ligação de hidrogênio, é adicionado à expressão o termo f^2

$$f^2 (T_{ri}) = \frac{A_i}{T_{ri}^6} - \frac{B_i}{T_{ri}^8} \quad 3.22$$

Os valores de A_i e B_i podem ser encontrados na literatura.

Para o cálculo dos coeficientes viriais cruzados, é utilizada a equação 3.19, substituindo as grandezas dos componentes puros por grandezas cruzadas, calculadas conforme regras de mistura convenientes

$$\frac{B_{ij} P_{cij}}{R T_{cij}} = f^0 (T_{rij}) + w_{ij} f^1 (T_{rij}) + f^2 (T_{rij}) \quad 3.23$$

onde

$$T_{cij} = (T_{ci} T_{cj})^{0,5} (1 - K_{ij}) \quad 3.24$$

$$P_{cij} = \frac{4 T_{cij} (P_{ci} V_{ci}/T_{ci} + P_{cj} V_{cj}/T_{cj})}{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})} \quad 3.25$$

$$w_{ij} = 0,5 (w_i + w_j) \quad 3.26$$

O parâmetro K_{ij} é uma característica da interação entre os componentes, e é função do tipo de substância. Para hidrocarbonetos, o seu valor é dado por

$$K_{ij} = 1 - \frac{B (V_{ci} V_{cj})^{0,5}}{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3} \quad 3.27$$

Para sistemas do tipo álcool-água, K_{ij} assume o valor de 0,10 (MACIEL, 1985). Para o cálculo da função f^2 , utilizam-se os seguintes parâmetros cruzados

$$A_{ij} = 0,5 (A_i + A_j) \quad 3.28$$

$$B_{ij} = 0,5 (B_i + B_j) \quad 3.29$$

Valores e expressões para o cálculo de A_i e B_i podem ser encontrados na literatura (PRAUSNITZ e colab., 1985).

3.2.3 Cálculo dos coeficientes de atividade

O coeficiente de atividade é relacionado com a fugacidade do estado padrão e a composição da fase líquida através de

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i^l}{x_i f_i^0} \quad 3.30$$

onde a fugacidade do estado padrão f_i^0 é definida como sendo a fugacidade do componente i puro, em condições fixas de T e P . Estas condições podem ser arbitrárias, mas é necessário ressaltar que os valores de f_i^0 não tem significado nenhum a não ser que as condições padrão estejam claramente definidas. Normalmente, as condições de estado padrão para a fugacidade são escolhidas como sendo as do sistema (T e P). Esta consideração entretanto pode levar à utilização de um fluido hipotético, visto que um determi-

nado componente pode não existir como líquido puro nestas condições.

Utilizando a fugacidade do estado padrão como sendo a fugacidade do componente puro, nas condições de T e P do sistema, verifica-se que para

$$x_1 \rightarrow 1, \quad \gamma_1 \rightarrow 1$$

A fugacidade de um líquido puro, a T e P é dado por (REID e colaboradores, 1987)

$$f_i = P_i^s \phi_i^s \exp \int_{P_i^s}^P \frac{v_i^l}{R T} dP \quad 3.31$$

onde o índice ^s significa estado de saturação. Esta equação possui dois fatores de correção, ϕ_i^s e o termo integral. O coeficiente de fugacidade na saturação corrige o afastamento do vapor saturado do estado de gas ideal, e o termo integral, usualmente conhecido por correção de Poynting, corrige a compressão do líquido para pressões maiores que a de saturação. Apesar do volume líquido ser função da temperatura e da pressão, para condições afastadas do ponto crítico o fluido pode ser considerado como incompressível. Desta forma, a equação 3.31 se torna

$$f_i^0 = P_i^s \phi_i^s \exp \frac{v_i^l (P - P_i^s)}{R T} \quad 3.32$$

Utilizando as equações 3.17 e 3.18, e considerando que existe somente uma espécie química ($\delta_{12} = 0$)

$$\ln \phi_1^S = B_{11} P_1^S / (R \cdot T) \quad 3.33$$

$$\ln \phi_2^S = B_{22} P_2^S / (R \cdot T) \quad 3.34$$

Substituindo as equações 3.33 e 3.34, 3.17 e 3.18, e 3.32 em 3.11, obtém-se

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{y_1 P}{x_1 P_1^S} + \frac{(B_{11} - v_1^l) (P - P_1^S)}{R T} + \frac{P y_2^2 \delta_{12}}{R T} \quad 3.35$$

e

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{y_2 P}{x_2 P_2^S} + \frac{(B_{22} - v_2^l) (P - P_2^S)}{R T} + \frac{P y_{11} \delta_{12}}{R T} \quad 3.36$$

As equações 3.37 e 3.38 são consideradas como sendo as equações básicas para a descrição do equilíbrio líquido-vapor de uma solução binária constituída por dois solventes, pois permitem o cálculo do coeficiente de atividade dos componentes na solução.

3.2.4 Cálculo das pressões de saturação

Para o cálculo das pressões de vapor encontram-se na literatura um número muito grande de equações e modelos propostos (REID e colab., 1987, e WALAS, 1985). Entre estas, a equação de Antoine tem se sobressaído, basicamente a sua simplicidade. A equação se apresenta sob a forma de

$$\ln P^S = A - \frac{B}{C + T} \quad 3.37$$

Uma desvantagem desta equação é o fato de ela se aplicar em uma faixa restrita da temperatura, fato porém muitas vezes compensado pela extrema simplicidade com que a equação de Antoine se apresenta, e o fato de a literatura apresentar os parâmetros para um número muito grande de compostos.

3.2.5 Cálculo dos volumes líquidos molares

Para utilizar as equações anteriormente deduzidas, é necessário o cálculo do volume líquido molar v_i . Para tanto, será utilizada a equação proposta por Racket (PRAUSNITZ e colaboradores, 1980)

$$v_i^l = (R T_{ci} Z_{ri} T_i) / P_{ci} \quad 3.38$$

$$T_i = 1 + (1 - T_{ri})^{0,286} \quad \text{para } T_{ri} \leq 0,75$$

$$T_i = 1,6 + 0,00693 / (T_{ri} - 0,655) \quad \text{para } T_{ri} > 0,75$$

Os valores para o fator de compressibilidade reduzido (Z_{ri}) podem ser encontrados na referência acima citada.

3.3 Equilíbrio líquido-vapor: sistema sal-solvente-solvente

Um sistema composto por dois solventes voláteis e um soluto não volátil, totalmente dissolvido, em equilíbrio de fases líquido-vapor, apresenta duas fases e três componentes. Aplicando a regra das fases, com

$$\begin{aligned} K \text{ (n}^\circ \text{ de componentes) } &= 3 && \text{ e} \\ P \text{ (n}^\circ \text{ de fases) } &= 2 \end{aligned}$$

obtém-se F (graus de liberdade) = 3, ou seja, o estado do sistema é completamente determinado fixando-se três variáveis. A fase líquida apresenta três componentes, e portanto duas variáveis do tipo fração molar, uma vez que a composição do terceiro componente é função das outras duas. Para a fase vapor, um único dado de composição é necessário, pois esta fase apresenta somente dois componentes. As duas variáveis restantes são a pressão e a temperatura. Tem-se então o seguinte conjunto de variáveis

$$x_1, x_2, y_1, T \text{ e } P.$$

Deste conjunto, conforme a regra das fases acima, uma vez fixadas 3 variáveis, as outras duas então automaticamente determinadas. Comparado com o sistema solvente-solvente, é portanto necessário fixar uma variável a mais, o que para sistemas salinos normalmente é feito fixando-se a composição do sal na solução.

As condições de equilíbrio para este tipo de sistema são as mesmas apresentadas anteriormente. Além de temperaturas e pressões iguais nas duas fases, o sistema deve satisfazer a condição de igualdade de potenciais químicos, nas duas fases, para todos os componentes. Entretanto, como a concentração do sal na fase vapor é desprezível, a igualdade de potenciais químicos para este componente não é considerada.

A descrição do potencial químico dos solventes na fase vapor não apresenta problemas, sendo idêntica à utilizada para sistemas solvente-solvente. Para a fase líquida entretanto, o potencial

químico é função da presença do sal.

Os íons do sal adicionado à solução modificam as atividades dos solventes através da formação de complexos de associação, ou através de modificações na estrutura da mistura de solventes. Os íons tendem a se associar preferencialmente com o solvente com o qual apresentam uma maior afinidade, geralmente o mais polar. A associação, apesar de ser preferencial, ocorre com ambos os solventes. Assim, a volatilidade dos solventes diminui, mas de forma diferenciada, dependendo da seletividade dos íons do sal em relação aos dois solventes. Caso esta associação seja maior com o solvente menos volátil, a volatilidade deste será diminuída em uma razão maior que a do solvente mais volátil, de forma que a volatilidade relativa da solução aumente, e portanto ocorre um enriquecimento da fase vapor com o solvente mais volátil.

Se a volatilidade relativa dos solventes em uma solução com sal, apresentar um valor maior que a volatilidade relativa dos solventes em uma solução sem sal à mesma composição de solventes, a fase vapor da solução salina apresenta uma composição maior do solvente mais volátil que a solução sem sal. Este fenômeno é usualmente denominado de "salting-out". Para o caso contrário, ocorre o fenômeno de "salting-in", onde o componente mais volátil tem a sua volatilidade diminuída devido à presença do sal.

Os estudos iniciais sobre o efeito salino levaram à conclusão de que a fase vapor é enriquecida com o solvente no qual o sal é menos solúvel. Este fenômeno seria devido à interação preferencial do íon salino com o solvente mais polar, e o fato de que o sal seria mais solúvel neste solvente. Desta forma, a magnitude do efeito salino seria basicamente função da diferença de

solubilidade do sal nos dois solventes. Entretanto, com o levantamento de dados abrangendo outros sistemas, foi verificada (PRAUSNITZ e TARGOVNIK, 1958, e MERANDA e FURTER, 1974) a invalidade desta teoria. Verifica-se que para alguns sistemas ocorre o fenômeno de "salting in" em determinada faixa de concentração, enquanto que em outra faixa ocorre o efeito contrário ("salting out"), apesar do sal ser mais solúvel em um dos solventes em toda a faixa de concentração. PRAUSNITZ e TARGOVNIK (1958) e FURTER (1977) comentam diferentes teorias para a explicação deste fenômeno.

Entretanto, a descrição do comportamento do equilíbrio de fases de soluções salinas, sob o ponto de vista de teorias de solução, ainda é de extrema complexidade, tendo em vista o desconhecimento dos diferentes fenômenos envolvidos, e não será alvo de discussão neste trabalho.

Seguindo um caminho análogo ao utilizado para soluções sem sal, a não idealidade da fase líquida pode ser expressa pelos coeficientes de atividade.

Um tipo de abordagem usualmente utilizado para o cálculo do coeficiente de atividades dos solventes na solução salina é a utilização das composições da fase líquida em base livre de sal. Assim, é possível utilizar equações válidas para sistemas não-salinos, usando como composição da fase líquida a fração molar dos solventes, definida como

$$x_i^l = \frac{x_i}{x_1 + x_2} \quad i = 1, 2 \quad 3.39$$

onde: x_1, x_2 = frações molares estequiométricas dos solventes
no sistema ternário

x_i^1 = fração molar do solvente i em base livre de sal

Utilizando a equação 3.36, é possível determinar o coeficiente de atividade dos solventes (i e j)

$$\ln \gamma_i^1 = \ln \frac{y_i P}{x_i^1 P_i^s} + \frac{(B_{ii} - v_i^1) (P - P_i^s)}{R T} + \frac{P y_{jj} \delta_{ij}}{R T}$$

3.40

O coeficiente de atividade assim determinado apresenta entretanto um inconveniente. A definição de coeficiente de atividade a partir de grandezas de excesso caracteriza este como sendo a representação do desvio da solução em relação à idealidade. A verificação dos valores de γ_i^1 para os limites de composição ($x_1 = 0$ e $x_2 = 0$) mostra que o coeficiente de atividade assim definido relaciona o desvio de comportamento termodinâmico da solução salina com os solventes puros, contendo a mesma fração molar de sal que a solução, diferindo somente quanto à temperatura, e portanto não tende ao valor unitário quando x_1^1 e x_2^1 tendem a 0. Desta forma, os γ_i^1 s obtidos da forma acima descrita não podem ser considerados como sendo os coeficientes de atividade dos solventes, e são normalmente denominados de pseudo-coeficientes de atividade. A sua utilização entretanto possibilita o uso de equações empíricas para a correlação de dados de equilíbrio líquido-vapor, como por exemplo, a equação de Wilson e a de Margules.

Outro ponto importante que a utilização de pseudo-coeficientes de atividade não considera é a dissociação de sais em solução, formando íons. Em solução, a dissociação do sal em íons deve ser considerada (WEDLER, 1985). Desta forma, alguns autores utilizam em seus cálculos um parâmetro correspondendo à constante de dissociação do sal (SADA e MORISUE, 1973; SCHUBERTH, 1974; BARBA e colab., 1984).

Assim

$$x_i = \frac{n_i}{n_i + n_j + k n_{sal}} \quad 3.41$$

onde: n_i, n_j = número de moles dos solventes

n_{sal} = número de moles de sal

k = fator que leva em conta a dissociação do sal, e o número de íons formados

A dificuldade de utilizar esta equação reside no fato de o fator k ser função da composição da fase líquida, e portanto de difícil determinação. Com o intuito de eliminar tal problema, alguns autores tem considerado os sais como totalmente dissociados (SANDER e colaboradores, 1986), ou utilizado o fator k como um parâmetro ajustável, uma vez escolhido um modelo para a correlação dos coeficientes de atividade (BARBA e colaboradores, 1984). Este último procedimento entretanto exige a escolha a priori de um modelo termodinâmico para a descrição da fase líquida, e não permite o cálculo dos coeficientes de atividade diretamente a partir de dados experimentais.

A literatura apresenta um número grande de propostas de equações e modelos para a correlação do efeito salino (uma revisão detalhada é apresentada em SCHMITT, 1979, BARBA, 1984, e SANDER, 1987). A maioria dos modelos entretanto necessita de dados de equilíbrio do sistema ternário, e apresentam bons resultados para sistemas saturados com sal. Existem algumas propostas para prever o comportamento de sistemas salinos ternários a partir de dados binários (SCHMITT, 1979; BARBA, 1985), com resultados satisfatórios, levando em conta a complexidade do fenômeno do efeito salino. Recentemente, SANDER e colaboradores (1986) propuseram um modelo baseado no método UNIFAC, utilizando a teoria de Debye-Hueckel para soluções eletrolíticas.

Tendo em vista o objetivo deste trabalho, não será feita uma maior discussão dos métodos de correlação e predição de dados de equilíbrio líquido-vapor de soluções salinas.

3.3.1 Influência do sal sobre a volatilidade relativa

A forma mais direta de verificar o comportamento de um sistema binário de solvente com a adição de um sal é a verificação da variação da volatilidade relativa dos solventes.

A volatilidade relativa de um sistema binário é definida como a relação da volatilidade do solvente mais volátil com a volatilidade do outro solvente. Considerando o solvente 1 como mais volátil, a volatilidade relativa é:

$$\alpha_{12} = \frac{y_1 / x_1}{y_2 / x_2} = \frac{y_1 x_2}{y_2 x_1} \quad 3.42$$

É possível definir um termo análogo para a solução salina:

$$\alpha_{sal} = \frac{y_1 / x_1'}{y_2 / x_2'} = \frac{y_1 x_2}{y_2 x_1} \quad 3.43$$

onde: α_{sal} = volatilidade relativa dos solventes na presença do sal

x_1' , x_2' = frações molares dos solventes na fase líquida, em base livre de sal

Tomando-se a relação entre as duas volatilidades relativas:

$$K = \frac{\alpha_{sal}}{\alpha_{12}} \quad 3.44$$

torna-se possível a descrição do fenômeno do efeito salino através de um parâmetro, que é função da composição dos solventes e do sal.

Alguns autores (JAQUES e FURTER, 1972b, FURTER, 1976) tentaram correlacionar a grandeza K com a concentração de sal na solução:

$$K = f(x_{sal}) ,$$

sem entretanto obter bons resultados.

3.4 Consistência termodinâmica dos dados

As variáveis determinadas experimentalmente, T, P e composições das fases, estão interrelacionadas por equações termodinâmicas, o que tornaria desnecessário a medição de todas elas. Entretanto, o conhecimento de todas as variáveis possibilita verificar se o conjunto de dados experimentais satisfaz a estas relações, e portanto, pode ser considerado consistente.

Inúmeros métodos foram propostos para testar a consistência de dados de equilíbrio líquido-vapor. Uma descrição detalhada de vários métodos se encontra em KRAEHENBUEHL (1987).

Neste trabalho será utilizado o teste da área global. Este método, apesar de alguns inconvenientes (PRAUSNITZ e colab., 1986), é de fácil aplicação. Partindo da equação de Gibbs-Duhem (SMITH e VAN NESS, 1975),

$$\sum_i (x_i d \ln \gamma_i) = - \frac{\Delta H^E}{R T^2} d T + \frac{\Delta V^E}{R T} d P \quad 3.45$$

Para sistemas binários

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = - \frac{\Delta H^E}{R T^2} d T + \frac{\Delta V^E}{R T} d P \quad 3.46$$

A integração da equação 3.46 de $x_1=0$ a $x_2=1$ fornece:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = - \int_{T_0}^{T_1} \frac{\Delta H^E}{R T^2} dT + \int_{P_0}^{P_1} \frac{\Delta V^E}{R T} dP \quad 3.47$$

onde $T_1 = T(x_1=1)$, $T_0 = T(x_1=0)$, $P_1 = P(x_1=1)$ e $P_0 = P(x_1=0)$. A avaliação de ΔH^E e ΔV^E se constitui em um problema ao utilizar o teste da área global. Dada à escassez de grandezas de mistura, é muito comum considerar entalpias e volumes de mistura como nulos, ou seja, $\Delta H^E=0$ e $\Delta V^E=0$. Esta aproximação é razoável para dados medidos de forma isotérmica, uma vez que o volume de mistura pode ser considerado muito pequeno quando comparado aos demais termos da equação.

Assim, para dados isotérmicos

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0 \quad 3.48$$

A equação acima fornece o chamado teste da área para os dados experimentais de equilíbrio de fases. O gráfico de $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ em função de x_1 deve apresentar a seguinte relação (PRAUSNITZ, 1969), para que os dados isotérmicos possam ser considerados consistentes:

$$D = \frac{A_1 - A_2}{A_1 + A_2} < 0,02 \quad 3.49$$

onde $A_1 =$ área acima do eixo x

$A_2 =$ área abaixo do eixo x

A satisfação do critério acima entretanto não garante a qualidade dos dados termodinâmicos.

Para dados isobáricos, a consideração de $\Delta H^E=0$ leva a erros consideráveis, invalidando o teste de consistência. Para sistemas cujas entalpias de mistura não são conhecidas, pode ser utilizado o teste proposto por HERINGTON (1947), que compara o valor de D, calculado pela equação 3.49, com um nova grandeza J, definida por

$$J = 150 \frac{\phi}{T_{\min}} \quad 3.50$$

onde ϕ é definido como a diferença entre a maior e menor temperatura de ebulição do sistema, em Kelvin, e T_{\min} é a menor temperatura de equilíbrio do sistema. A constante 150 foi determinada empiricamente. O critério sugerido para a consistência dos dados é:

- D - J < 10 - os dados podem ser consistentes
- D - J > 10 - os dados são provavelmente inconsistentes

3.41 Consistência de dados para sistemas salinos

Enquanto que para sistemas constituídos somente por solventes existem vários testes de consistência termodinâmica para dados experimentais, para sistemas salinos quase não houve desenvolvimento nesta área.

Uma vez que os testes de consistência termodinâmica para equilíbrio líquido-vapor utilizam a equação de Gibbs-Duhem, o conhecimento do coeficiente de atividade do componente salino é de fundamental importância. Entretanto, a sua determinação experimental a partir de dados de equilíbrio é difícil, uma vez que este componente não se apresenta na fase vapor.

Normalmente, os testes de consistência para sistemas salinos consistem de uma adaptação dos métodos para sistemas livres de sal. Entre estes, JAUQUES e FURTER (1972a), propuseram uma modificação do teste da área por Herington, para soluções saturadas com sal, e aplicaram este teste a uma série de sistemas salinos, verificando a inconsistência de vários destes. Posteriormente, JAUQUES (1974) verificou algumas falhas neste teste.

A aplicação do teste acima a sistemas não saturados com sal leva à necessidade de considerações empíricas, e não necessariamente corretas, de forma que a confiabilidade no teste é reduzida ou até eliminada.

A inexistência de um teste geral de consistência para sistemas salinos pode ser creditado à complexidade da descrição do comportamento termodinâmica de uma solução salina.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 Introdução

Conforme foi visto no capítulo 3 (Fundamentos termodinâmicos), o equilíbrio líquido-vapor pode ser descrito pelo conhecimento de um conjunto de quatro grandezas, a saber: composição da fase vapor, composição da fase líquida, temperatura e pressão. Assim, as condições de equilíbrio podem ser determinadas se forem realizadas medidas experimentais destas grandezas.

Tem-se entretanto que estas grandezas estão relacionadas entre si através de relações termodinâmicas rigorosas, não sendo portanto necessário a determinação de todas as quatro grandezas. Desta forma, podemos classificar os métodos experimentais de estudo de equilíbrio de fases, para o caso particular do equilíbrio líquido-vapor, em dois métodos: métodos parciais e métodos totais.

No primeiro método não são medidas experimentalmente todas as variáveis termodinâmicas, mas sim o número mínimo para a descrição completa do equilíbrio. Neste caso, se faz necessário o conhecimento de relações termodinâmicas rigorosas, para possibilitar o cálculo das grandezas não medidas experimentalmente. A variável geralmente calculada é a composição da fase vapor, devido às dificuldades existentes na sua determinação experimental.

O método total é caracterizado pela determinação experimental do conjunto das quatro variáveis. Apesar da maior complexidade deste método, ele apresenta a vantagem de possibilitar a verificação da consistência dos dados obtidos, através das mesmas re-

lações termodinâmicas utilizadas nos métodos parciais. Os teste de consistência indicam o quanto os dados obtidos satisfazem certas relações termodinâmicas, e portanto são uma maneira de analisar a qualidade de dados experimentais.

O método a ser utilizado neste trabalho é o da recirculação das fases líquida e vapor, e faz parte dos métodos totais.

4.2 Princípio do método experimental

O princípio básico para a determinação do equilíbrio líquido-vapor consiste em promover a separação contínua das fases, através do fornecimento de energia térmica, sob condições controladas de temperatura e pressão, de forma a obter duas fases em equilíbrio. Atingido este estado, determina-se o valor das variáveis: temperatura, pressão e composições das fases coexistentes (líquida e vapor).

No método da recirculação de ambas as fases, a solução em ebulição, supostamente em equilíbrio, é separada em duas correntes, líquida e vapor. Após a separação, é feita a análise das composições. A temperatura é medida no ponto de separação das fases. Este método apresenta uma substancial melhora em relação ao da recirculação da fase vapor, pois não apresentam o inconveniente de não proporcionar a determinação correta da composição da fase líquida. O contato entre as duas fases, entre o ponto de saída da solução em ebulição e o ponto de separação, faz com que as composições das fases sofram uma alteração nas composições, de forma a entrarem em equilíbrio. Desta forma, a amostragem da fase líquida através da retirada de uma amostra da solução em ebulição

(método da recirculação da fase vapor) poderá levar a resultados incorretos na determinação da composição desta fase, conforme verificado por Brown e Ewald, em 1950 (MALANOWSKI, 1982).

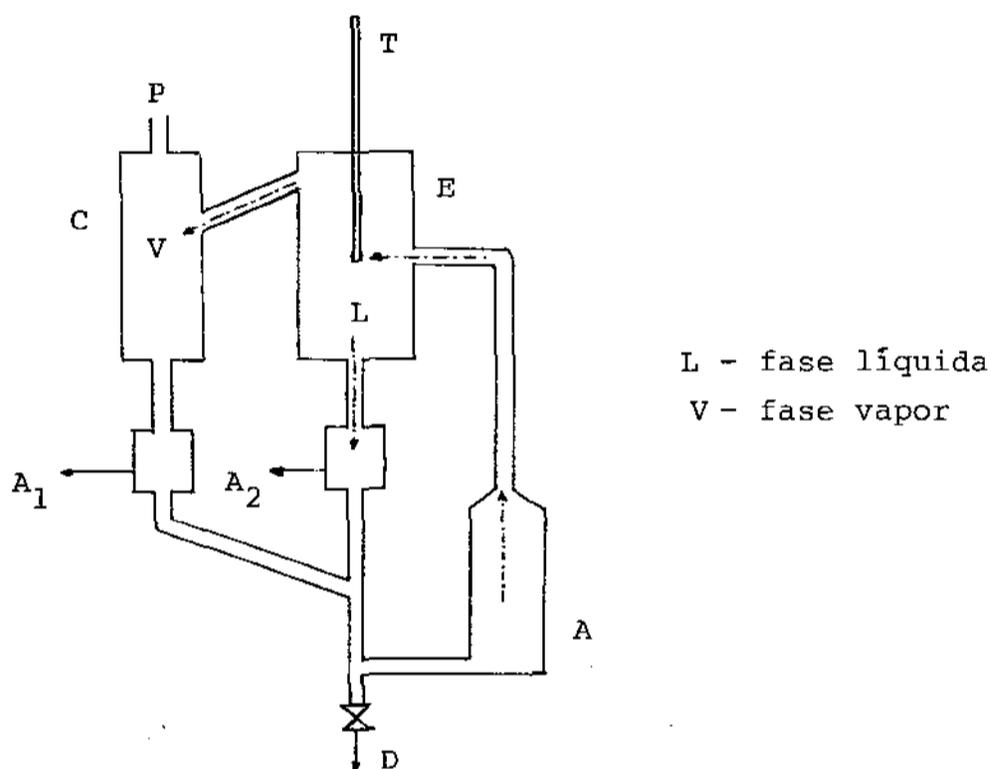
A retirada de uma amostra da fase líquida, logo após a separação desta da fase vapor, possibilita a exata determinação da sua composição. A figura (4.1) mostra o esquema básico de um ebuliômetro com recirculação de ambas as fases.

Os primeiros modelos ainda não apresentavam dispositivos para a retirada de amostra durante o funcionamento do aparelho. Normalmente, as amostras eram retiradas após interrupção do fluxo pelo aumento súbito da pressão no interior do equipamento. Os equipamentos foram aperfeiçoados, permitindo a amostragem durante a operação, simplificando o procedimento e tornando mais rápida a coleta de dados.

HALA e colab. (1967) e MALANOWSKI (1982) apresentam uma extensa compilação de equipamentos com recirculação de ambas as fases.

4.3 Comentários

A variedade de equipamentos encontrados na literatura é muito grande. Entre os utilizados para a pesquisa do equilíbrio líquido-vapor, para sistemas não-reativos, líquidos e a pressões baixas, os de recirculação da fase vapor e líquida se sobressaíram quanto à simplicidade de operação, precisão nas medidas e tempo necessário para atingir o equilíbrio.



- A - Sistema de aquecimento
- A₁ - Retirada de amostra da fase vapor
- A₂ - Retirada de amostra da fase líquida
- C - Condensador
- D - Dreno
- E - Câmara de equilíbrio
- P - Sistema de pressurização
- T - Termômetro

Figura 4.1 - Esquema básico de um ebulliômetro com recirculação de ambas as fases

5. EQUIPAMENTO DESENVOLVIDO

5.1 Introdução

O desenvolvimento de equipamentos de equilíbrio líquido-vapor relacionados com o método da recirculação de fases tem se mostrado como um processo muito lento. Apesar deste fato, uma série de características construtivas e operacionais foram desenvolvidas e são hoje consideradas como indispensáveis em um equipamento de estudo de equilíbrio líquido-vapor. Segundo HALA e colab. (1967) e MALANOWSKI (1982), os ebuliômetros de recirculação devem satisfazer as seguintes condições:

- a quantidade de amostra a ser utilizada nas medidas deve ser pequena
- o tempo requerido para atingir o estado de equilíbrio após o início de operação deve ser pequeno, o mesmo valendo para mudanças nas condições de operação
- nas proximidades do dispositivo de medida de temperatura não deverá ocorrer condensação parcial de vapor nem superaquecimento do mesmo
- a separação das fases deve ser completa, isto é, não deverão ser detectados gotas de líquido sendo arrastadas na fase vapor
- o vapor recirculante ou o seu condensado devem ser perfeitamente misturados, para obter um fase homogênea e impedir uma evaporação secundária durante a mistura
- as flutuações nos fluxos e nas composições devem ser mínimas

- não devem ocorrer acúmulos de substâncias fora do circuito de recirculação
- a retirada de amostras de ambas as fases deve ser possível sem interromper o processo de ebulição, e sem perturbar o estado de equilíbrio.

5.2 Proposta de equipamento

O equipamento desenvolvido foi utilizado para o estudo de soluções salinas. Desta forma, além de satisfazer às condições acima citadas, o equipamento possui algumas características que o tornam apropriado para tais sistemas:

- inexistência de pontos de acúmulo de sal sob forma sólida, levando a entupimentos do equipamento
- o caminho de recirculação da fase líquida deve ser o mais curto possível, de forma a eliminar possíveis pontos de deposição de sal.
- presença de agitação na solução em ebulição para promover a homogeneização tendo em vista o aumento da viscosidade da solução
- sistema de aquecimento mais potente, tendo em vista o aumento da temperatura de ebulição

O desenvolvimento do ebulliômetro foi feito baseado em experiências anteriores (CANO, 1985 e MACIEL, 1985), e publicações relativas ao assunto.

5.3 Descrição do equipamento

O ebulliômetro é totalmente construído em vidro Pyrex, tendo em vista as variações de pressão e temperatura à que o equipamento será submetido (de 0,12 a 1,50 Bar e de 30 a 120°C). O seu esquema é apresentado na figura 5.1.

Ele é constituído basicamente de um frasco de ebulição com aquecimento, de uma bomba Cottrell, de uma câmara de separação, de um sistema de condensação e resfriamento e de um misturador e bomba. A descrição detalhada de cada componente é feita a seguir. As indicações entre parêntesis se referem à figura 5.1.

5.3.1 Frasco de ebulição

A função do frasco de ebulição (2) é promover a ebulição da solução de forma constante e contínua. O frasco de ebulição possui um formato cilíndrico, com 6,5 cm de diâmetro e 13 cm de altura, possibilitando um conteúdo de aproximadamente 400 ml de solução. Um estreitamento progressivo na parte superior do frasco permite a ligação deste ao restante do equipamento. O volume de 400 ml foi considerado necessário para possibilitar uma retirada de amostra da fase líquida maior que a normalmente retirada, em vista da necessidade de análise da quantidade de sal.

O sistema de aquecimento (1) se localiza no interior do frasco, sob a forma de um tubo de vidro com formato de "S" (figura 5.2 1). Um fio de níquel-cromo enrolado em espiral no interior do tubo funciona como meio de aquecimento, cuja potência dissipa-

da é regulada através de um transformador variável (figura 5.4, 3), e controlada através de amperímetro e voltímetro.

Ao contrário de outros ebulliômetros, optou-se em não utilizar uma superfície ativada (superfície que se apresenta sob forma irregular) para promover a nucleação das bolhas de vapor. Este dispositivo apresentaria baixa eficiência para soluções salinas, pois dificultaria a homogeneização da solução. Desta forma, optou-se pela utilização de uma agitação mecânica, sob forma de uma barra magnética (18).

O frasco é isolado do ambiente por um isolamento térmico constituído de camadas de feltro, e apresenta uma válvula (19) para possibilitar a ligação com o sistema de dreno, utilizado tanto para fins de limpeza como para a retirada de solução.

5.3.2 Bomba Cottrell

A bomba Cottrell (3) faz a ligação do frasco de ebulição à câmara de separação (5). A bomba, sob forma de um tubo, leva a um contato entre a fase líquida e a fase vapor após deixarem o frasco de ebulição, permitindo a transferência de massa e calor. Assim, as fases estarão em equilíbrio ao deixarem a bomba.

Verifica-se que, na maioria dos ebulliômetros, a bomba Cottrell se apresenta sob a forma de um tubo vertical. Entretanto, NAUMANN e colab. (1981) analisaram o comportamento de diferentes configurações para a bomba Cottrell, e concluíram que a forma em espiral apresenta o melhor desempenho, uma vez que apresentou uma baixa sensibilidade a variações de altura de solução no frasco e da taxa de aquecimento.

Baseado nestes fatos, foi escolhida a forma em espiral para a bomba Cottrell. O tubo possui um diâmetro interno de 0,6 cm, e a espiral possui 2,5 voltas. A parte final da bomba se apresenta na posição vertical. O desnível entre a entrada da bomba e a saída é de 12 cm.

5.3.3 Câmara de separação

Acima da bomba Cottrell se localiza a câmara de separação (5). Neste dispositivo ocorre a separação das fases em equilíbrio, e é determinada a temperatura de equilíbrio. A câmara consiste de um recipiente cilíndrico de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura. A parte inferior é afunilada, permitindo o escoamento da fase líquida. A parte superior possui uma saída lateral, por onde escoam a fase vapor, e uma abertura central por onde é introduzido o termômetro. A saída da bomba Cottrell se localiza 3 cm acima da parte inferior da câmara de separação, e é direcionado contra a haste do termômetro (6). Desta forma, o fluxo de líquido e vapor atinge o termômetro, possibilitando a medição da temperatura, e o choque promove a separação completa das fases. A fase líquida é recolhida no fundo da câmara de separação, onde escoam para o sistema de amostragem por um tubo de ligação (12). A fase vapor alcança a parte superior da câmara, e, através de um tubo de ligação (7), passa para o sistema de condensação. Este tubo possui uma inclinação de forma a impedir que o vapor que condensa no tubo volte para a câmara de separação.

A haste do termômetro é envolvida por uma espiral de vidro, na altura da saída da bomba Cottrell, para aumentar a área de

contato do termômetro com as fases. O choque das fases contra a haste do termômetro e a distância entre a entrada das fases na câmara de separação e a saída da fase vapor eliminam a possibilidade de arraste de líquido pelo vapor, e posterior contaminação da amostra da fase vapor.

5.3.4 Camisa de vácuo e aquecimento

Para possibilitar a medida exata da temperatura de equilíbrio, devem ser evitadas transferências de calor da mistura escoando pela bomba Cottrell e o ambiente, ou seja, o transporte da mistura ao longo da bomba e no interior da câmara de separação deve ser efetuado de forma adiabática. Para tanto a bomba Cottrell e a câmara de separação estão localizados no interior de uma camisa de vácuo (4), cuja superfície interna se apresenta espelhada. Desta forma são evitadas perdas de calor por condução, convecção e radiação. A camisa de vácuo é revestida por uma manta de aquecimento, e isolada por uma camada de feltro. A manta é acoplada a um sistema de controle de temperatura, permitindo manter a temperatura externa da camisa de vácuo igual à de equilíbrio. Desta forma é evitada a ocorrência de condensação parcial da fase vapor no interior da câmara de separação.

A camisa de vácuo também contribui para a resistência mecânica do conjunto.

5.3.5 Condensador - fase vapor

A fase vapor é condensada no sistema de condensação (8). Este é constituído de um frasco cilíndrico, com ligações para a entrada e saída de fluido de refrigeração. O condensador propriamente dito é um tubo de vidro em espiral, com três voltas completas, por onde escoam a fase vapor. A espiral termina na câmara de amostragem (10). O sistema de condensação tem como função secundária conectar o ebulliômetro à linha de pressão, permitindo o estabelecimento uniforme da pressão no interior do equipamento. O fato desta ligação atravessar o condensador diminui a possibilidade de arraste de solventes sob forma de vapor para a linha de pressão.

A câmara de amostragem também se localiza no interior do condensador, evitando assim evaporação secundária do condensado. Uma ligação (9) com a linha de pressão mantém a pressão uniforme no interior do condensador.

5.3.6 Resfriador - fase líquida

A fase líquida deixa a câmara de separação a uma temperatura igual a do equilíbrio. Para impedir uma possível evaporação, com conseqüente variação da composição, o fluxo de líquido é resfriado no resfriador (13), que envolve a câmara de amostragem da fase líquida. A pequena área de troca térmica impede um resfriamento excessivo do líquido, o que seria um inconveniente no retorno da fase líquida ao frasco de ebulição.

5.3.7 Seção de amostragem

A função da seção de amostragem é possibilitar a retirada de amostras de ambas as fases sem interferir no funcionamento contínuo do equipamento. Neste ebuliômetro, o sistema de amostragem da fase vapor (10) é igual ao da fase líquida (14). Consiste de um frasco cilíndrico de aproximadamente 4 cm de altura por 2 cm de diâmetro, com as extremidades esféricas. A entrada das correntes de fase líquida e de vapor condensado é feita na parte superior do frasco, sob a forma de um contagotas. A saída das correntes ocorre na parte inferior do frasco, 0,4 cm acima do fundo. Desta forma ocorre a formação de um acúmulo de fluido no fundo, cuja composição é igual àquela que se separou na câmara de separação. O volume acumulado é de aproximadamente 3 ml de solução.

A retirada de amostra é feita através de septos de borracha de silicone (figura 5.2 b,c), utilizando-se uma seringa acoplada a uma agulha de 15 cm de comprimento. Os suportes dos septos são de PVC, colados no vidro com cola epóxi. Este sistema permite a retirada de amostra com o equipamento em funcionamento, com perfeita vedação, sem possibilitar a contaminação das amostras ou vazamentos de gases. Detalhes do sistema de vedação são mostrados na figura 5.2d.

5.3.8 Misturador e bomba

A fase líquida e o condensado deixam a seção de amostragem pelos tubos (15) e (11), respectivamente, passando para o mistu-

rador (16). Sua função é homogeneizar as duas fases, antes do retorno destas ao frasco de ebulição, favorecendo a ebulição contínua e constante. O misturador possui a forma de um frasco erlenmeyer, com 6 cm de diâmetro na base. Com o auxílio de uma barra magnética, as correntes são vigorosamente misturadas.

Conforme verificado por NAUMANN (1981) e CANO (1985), a altura da solução em ebulição na entrada da bomba Cottrell é um dos fatores determinantes no desempenho do ebulliômetro. A altura ótima de solução não pode ser generalizada, pois é função do tipo de sistema a ser estudado. Com o equipamento em funcionamento, torna-se difícil a variação de altura através da adição e retirada de solução. Neste ebulliômetro, este inconveniente foi eliminado com a utilização de uma bomba. A rotação da barra magnética no interior do misturador leva a um bombeamento de fluido para fora do misturador, através do tubo de retorno (17). O aumento de pressão assim formado eleva o nível de solução no interior do frasco de ebulição. Foi verificado que a homogeneização é satisfatória mesmo a baixas rotações da barra magnética. Tem-se assim uma reserva de velocidade de rotação que pode ser utilizada para elevar o nível de solução no interior do frasco de ebulição, permitindo um controle preciso do arraste de fase líquida no interior da bomba Cottrell.

As correntes de fluido retornam para o frasco de ebulição através do capilar (17), que apresenta uma curvatura para impossibilitar a circulação de vapor no sentido inverso.

5.3.9 Sistema de alimentação

A função do sistema de alimentação é possibilitar a alimentação de solvente ao ebulliômetro mesmo estando este em condições de pressão diferente da ambiente. Ele consiste basicamente de um cilindro graduado (20), com capacidade para 125 ml, onde é acondicionada a solução a ser alimentada. A passagem de fluido para o interior do ebulliômetro é controlada pela válvula (22), e o tubo (21) permite a estabilização da pressão no interior do frasco de alimentação. O funil (23) na parte superior auxilia na alimentação, e a válvula abaixo deste permite isolar o sistema do ambiente. A ligação do sistema de alimentação com o ebulliômetro é feito através de uma junta cônica esmerilhada. A saída (24), com junta esmerilhada esférica permite o acoplamento do ebulliômetro a um sistema de pressurização e vácuo.

5.3.10 Sistema de retirada de solução

A retirada de solução quando o equipamento é operado a pressões acima da pressão ambiente é realizada através da abertura da válvula de descarga (19), permitindo a retirada de um volume desejado de solução. Para pressões internas abaixo da pressão ambiente, torna-se necessário a utilização de um sistema de sucção (figura 5.3, 5 e 6). Ele é composto por um frasco para retirada de solução (5) e de um manômetro (6) de mercúrio. O conjunto é ligado ao sistema de distribuição de pressão.

5.3.11 Válvulas

Todas as válvulas do ebulliômetro que possam entrar em contato com a solução a ser estudada são de teflon, não necessitando portanto de lubrificante, o que viria a contaminar a solução. O restante das válvulas é de teflon ou de vidro.

5.4 Descrição do equipamento auxiliar

(As descrições abaixo se referem à figura 5.3.)

5.4.1 Sistema de transmissão de pressão

O sistema de transmissão de pressão (4) permite o acoplamento do ebulliômetro aos diferentes equipamentos auxiliares necessários para o seu funcionamento, como manômetro, linha de nitrogênio e linha de vácuo. É constituído de um tubo de vidro, com diversas saídas e válvulas.

5.4.2 Manômetros

O manômetro utilizado para a determinação da pressão no interior do ebulliômetro é em formato de "U", com mercúrio como fluido manométrico (2). Sua função é medir a pressão do sistema estudado e detectar flutuações de pressão que venham a ocorrer. O manômetro é constituído de um tubo de vidro em forma de "U", com

150 cm de altura, montado sobre uma placa de alumínio, tendo uma das extremidades fechada e evacuada. O tubo de vidro utilizado possui um diâmetro interno de 0,8 cm. A outra extremidade possui uma válvula que possibilita isolar o manômetro do sistema ebulliométrico. A ligação do manômetro com o sistema de distribuição de pressão é feito através de um frasco (3) contendo um agente dessecante (silica-gel), impedindo a contaminação do mercúrio com vapores dos solventes.

Junto ao manômetro é acoplado um termômetro de mercúrio, para possibilitar as correções da pressão em função da temperatura de coluna de mercúrio.

O manômetro utilizado no sistema de retirada de amostra (6) apresenta as mesmas características, tendo porém somente 90 cm de altura.

5.4.3 Tanque estabilizador de pressão

O tanque estabilizador de pressão (9) tem como função prover o sistema ebulliométrico com um volume suficiente para amortecer pequenas oscilações na pressão, de forma a manter constante a pressão no interior do ebulliômetro.

O tanque possui um volume de 0,2 m³, e é feito de aço carbono, podendo ser utilizado em toda a faixa de pressão de trabalho do ebulliômetro.

O tanque é ligado com o sistema de distribuição de pressão, e com o cilindro de nitrogênio puro (11), com pressão máxima de 200 Bar. O nitrogênio é utilizado em todo o sistema ebulliométrico como fluido transmissor de pressão.

5.4.4 Bomba de vácuo

O sistema de vácuo é composto por um condensador de vidro (7) e uma bomba de vácuo (8). A função do condensador é evitar a contaminação da bomba com vapores, prejudicando o seu funcionamento. Como fluido refrigerante é utilizado nitrogênio líquido. O condensador é imerso em um frasco do tipo Dewar.

A bomba de vácuo é de palhetas, com uma potência de 0,5 CV, modelo D04A, da Leybold-Heraeus.

(As descrições abaixo se referem à figura 5.4)

5.4.5 Controladores de temperatura

O controle de temperatura das mantas de aquecimento é feito através de dois controladores de temperatura. O controle da manta da camisa de vácuo é feito através de um controlador comercial (6), utilizando um termopar ferro-constantan para medir a temperatura. A manta do frasco de ebulição, utilizada como aquecimento auxiliar, é controlada por um controlador FISCHER 0601 (4), específico para ebuliometria.

5.4.6 Agitadores magnéticos

Para a agitação da solução no frasco de ebulição e no misturador foram utilizados agitadores magnéticos (7), possibilitando a regulagem da intensidade de agitação.

5.4.7 Banhos termostáticos

Foi utilizado um banho termostático (8), de marca FANEM, modelo 108 E, para refrigerar e bombear o fluido de refrigeração através do condensador e resfriador. O fluido utilizado é água e a temperatura é mantida por volta de 5°C.

5.5.1 Medidas de temperatura

A temperatura de equilíbrio é medida através de um sensor de resistência de platina (PT 100), em forma de tubo de vidro, colocado no interior da câmara de separação. O termômetro tem 12 cm de comprimento, e possui uma junta cônica esmerilhada para perfeita vedação. A ponta do sensor apresenta uma espiral de vidro, para aumentar a área de contato.

O sensor de platina é conectado a um indicador digital de temperatura (5), de marca FISCHER, modelo DT4, permitindo a leitura da temperatura com uma resolução de 0,1°C.

As temperaturas das mantas são medidas por sensores de platina com ponta de teflon, e acoplados ao indicador digital de temperatura.

Os sensores de platina foram calibrados em toda a faixa de utilização através de comparação com termômetros padrões.

Para a determinação da temperatura da coluna de mercúrio foi utilizado um termômetro de mercúrio, o mesmo acontecendo para o acompanhamento da temperatura do fluido de refrigeração.

5.5.2 Medidas de pressão

A leitura da pressão no interior do ebulliômetro indicada no manômetro foi feita através de um catetômetro (figura 5.3, 12), modelo EBERBACH, que possibilita a leitura com precisão de até 0,1 mmHg. A correção da pressão lida no manômetro será apresentada no apêndice 2.

5.6 Funcionamento do ebulliômetro

O ebulliômetro construído possibilita a realização do estado de equilíbrio de fases de um sistema através da evaporação contínua dos solventes do sistema, e posterior recirculação destes para a solução.

O energia térmica fornecida pela resistência de aquecimento causa a formação de bolhas de vapor na superfície do tubo onde se encontra a resistência. Devido à tensão superficial do líquido, esta bolha permanece algum tempo em contato com a superfície, aumentando de tamanho e superaquecendo-se, visto que a superfície se encontra a uma temperatura maior que a da solução. Este fenômeno é indesejável, uma vez que dificulta o estabelecimento do

equilíbrio de fases. Normalmente utiliza-se uma superfície ativada para tanto, pois desta forma é favorecida a formação de bolhas diminutas, e com pouco tempo de contato com a superfície de aquecimento, diminuindo a ocorrência do fenômeno de superaquecimento. A utilização de uma superfície ativada para soluções salinas é desaconselhável, visto que se torna necessário a agitação da solução.

As bolhas de vapor se despreendem da superfície de aquecimento, passando através da fase líquida que se encontra acima da resistência. Ao alcançar a parte superior do frasco de ebulição, na entrada da bomba Cottrell, a altura de solução no frasco faz com que as bolhas de vapor arrastem parte do líquido para dentro da bomba. Neste ponto, as duas fases ainda não estão em equilíbrio.

A bomba Cottrell tem como função facilitar o estabelecimento do equilíbrio entre as fases líquida e vapor. Para tanto, é necessário haver uma transferência de calor e massa entre as duas fases. O relativamente longo tempo de contato das fases durante a ascensão na bomba, aliado ao isolamento térmico desta com o ambiente, permite a ocorrências destas transferências, fazendo com que as fases atinjam o estado de equilíbrio no final da bomba Cottrell.

Ao deixar a bomba, a mistura de fases líquida e vapor choca-se contra o termômetro, separando-se. Neste ponto é estabelecido a condição de equilíbrio, e as fases apresentam a mesma temperatura e pressão, e as composições em equilíbrio. A fase líquida é recolhida na parte inferior da câmara de separação, passando para o sistema de amostragem, onde é resfriada para impedir uma eventual evaporação parcial. Parte da fase líquida é retida para pos-

terior retirada e amostragem da composição. A fase vapor separada no termômetro alcança a parte superior da câmara de separação, passando para o sistema de condensação. Parte do condensado é retido para amostragem. Devido à construção peculiar das câmaras de amostragem, a solução retida é continuamente renovada durante o funcionamento do ebulliômetro, atingindo assim a composição de equilíbrio após um curto espaço de tempo.

As duas correntes de líquido (fase líquida e vapor condensado) são misturados e homogeneizados no misturador, voltando para o frasco de ebulição.

5.7 Comportamento hidrodinâmico do ebulliômetro

Uma vez construído, o ebulliômetro foi submetido a testes para verificar o seu funcionamento, como também o dos equipamentos auxiliares. Estes testes serviram para a determinação de parâmetros operacionais do ebulliômetro, como também para desenvolver um procedimento experimental adequado.

Como fluido de teste foi utilizada água destilada. A pressão no ebulliômetro durante os ensaios foi equivalente à pressão atmosférica.

A água foi introduzida no frasco de ebulição, até uma altura aproximadamente 1 cm abaixo da entrada da bomba Cottrell, e aquecida. Uma vez em ebulição, foram variadas as condições de operação para verificar a sua influência sobre o comportamento do ebulliômetro.

5.7.1 Aquecimento

O sistema de aquecimento se mostrou adequado para promover uma ebulição contínua da solução. Entretanto, para aquecer a solução fria a potência dissipada se mostrou ser muito baixa, demorando para atingir o estado de ebulição. Para possibilitar um aquecimento inicial mais rápido, optou-se por utilizar adicionalmente uma manta de aquecimento em volta do frasco de ebulição, acoplado a um controlador de potência. Assim, a utilização simultânea de dois sistemas de aquecimento diminuiu substancialmente a tempo necessário para estabilizar o equipamento após a partida inicial.

Uma vez atingido o estado de ebulição, a manta externa é desligada, utilizando então somente o sistema de aquecimento interno. Para soluções em ebulição, este sistema se mostrou adequado, operando mesmo abaixo do seu limite de aquecimento.

5.7.2 Arraste de fase líquida na bomba Cottrell

O arraste de fase líquida para dentro da bomba Cottrell é função da altura do fluido no interior do frasco de ebulição. Um nível de fluido muito baixo faz com que as bolhas de vapor se despreendam da superfície líquida antes da entrada da bomba Cottrell, não arrastando portanto o líquido. De forma contrária, um nível muito alto de fluido causa o arraste excessivo de líquido, inundando a bomba Cottrell e a câmara de separação, impossibilitando a obtenção do equilíbrio. Verificou-se também que a quantidade de líquido arrastado para a bomba é função da intensidade do

regime de ebulição. Uma taxa de ebulição baixa, com conseqüente formação de poucas bolhas de vapor, leva à um diminuto arraste, enquanto que para um aquecimento mais intenso, ocorre o fenômeno de inundação.

Foi verificado também a existência ocasional de bombeamento de líquido de forma pulsante, o que entretanto pôde ser eliminado através do ajuste cuidadoso da altura de fluido e da taxa de aquecimento.

5.7.3 Recirculação da fase vapor

A quantidade de vapor em regime de recirculação é medido pelo contagotas instalado na entrada da câmara de amostragem da fase vapor. Verificou-se que a quantidade de vapor recirculado é função direta da taxa de aquecimento. Conforme os testes realizados, verificou-se que uma alta taxa de formação de vapor leva a um aumento da temperatura de equilíbrio medida na câmara de separação. O contrário vale para uma baixa taxa de formação de vapor, onde houve um decréscimo da temperatura. Baseado nos testes, considerou-se como apropriada uma taxa de recirculação de vapor que lavasse à formação de 2 a 3 gotas de condensado a cada 5 segundos, para o caso da água.

5.7.4 Condensação parcial do vapor

Para verificar a ocorrência do fenômeno de condensação parcial, o ebuliômetro foi enchido com água destilada, até um ponto

aproximadamente 3 cm abaixo da entrada do boca da bomba Cottrell. Desta forma, mesmo com ebulição intensa, o arraste de líquido pela bomba era evitado. A única fase assim presente na câmara de separação é a fase vapor. Se ocorresse condensação parcial do vapor nas paredes da câmara, este fenômeno poderia ser detectado pelo aparecimento de um fluxo de condensado saindo da câmara.

Apesar de inicialmente este fluxo se fazer presente, devido à temperatura do interior da câmara ser mais baixa que o vapor, após algum tempo este diminuiu. Um ajuste cuidadoso da temperatura da manta externa eliminou a condensação de vapor, sem entretanto provocar um superaquecimento deste. Verificou-se que um ajuste da temperatura de manta com 2 a 5°C abaixo da temperatura de equilíbrio produziu resultados satisfatórios. O tempo necessário para atingir o estado adiabático é de aproximadamente 1 hora.

5.7.5 Nível de enchimento

A altura de solução no interior do frasco de ebulição é de extrema importância para o perfeito funcionamento da bomba Cottrell. Entretanto, uma vez que o equipamento esteja em funcionamento, a alteração do nível de solução através da adição ou retirada de solução se torna impraticável. O nível final de solução em ebulição é influenciado também pela quantidade de bolhas de vapor formadas, ou melhor, pela taxa de aquecimento, pois as bolhas aumentam o volume aparente da solução. Assim optou-se pela utilização de um dispositivo que permitia a regulagem da altura, sem necessitar alterar a quantidade de solução no ebulliômetro.

Verificou-se que a rotação de uma barra magnética em um recipiente circular causa um efeito similar ao de uma bomba centrífuga, e ser utilizado para promover um aumento da pressão do fluido, e portanto um aumento na altura deste dentro do frasco de ebulição.

Este sistema foi simultaneamente utilizado para promover a homogeneização das duas fases antes da recirculação e se mostrou como sendo satisfatório para resolver o problema da altura de solução. Mesmo a baixas velocidades, o misturador funcionou de maneira satisfatória.

5.7.6 Agitação

Enquanto que a agitação no misturador tem a função de homogeneizar as duas fases e permitir a regulagem da altura da solução, a agitação do frasco de ebulição é utilizada para eliminar a ocorrência de eventuais gradientes de temperatura e de concentração dos componentes. Além disso, uma agitação intensa promove a nucleação de bolhas pequenas e em grande número, favorecendo o estabelecimento do estado de equilíbrio.

A baixas velocidades de rotação do agitador verificou-se a formação de bolhas de dimensões grandes, de nucleação irregular e pulsada, e com a existência de um gradiente de concentração e temperatura na parte inferior do frasco de ebulição. Foi portanto utilizada a velocidade máxima possível para o agitador, e desta forma, a agitação através de barra magnética foi satisfatória.

5.8 Comparação com outros ebulliômetros

O ebulliômetro proposto apresenta algumas inovações, quando comparado aos equipamentos geralmente utilizados para o estudo do efeito salino. Entre estas, as mais marcantes são a utilização de uma bomba Cottrell, e a recirculação de ambas as fases. A bomba Cottrell só foi encontrada no equipamento de VOHLAND (1975), que entretanto não utilizou o princípio da recirculação de ambas as fases. Comparado com o ebulliômetro de COSTA NOVELLA (1953) e FURTER (1957), o ebulliômetro proposto apresenta claramente a vantagem de possibilitar a medida exata da temperatura e das composições de equilíbrio, através da utilização dos princípios acima descritos.

Ebuliômetro proposto

(referente à figura 5.1)

- 1 - Serpentina de aquecimento
- 2 - Frasco de ebulição
- 3 - Bomba Cottrell
- 4 - Camisa de vácuo
- 5 - Câmara de separação
- 6 - Haste do termômetro
- 7 - Saída de vapor
- 8 - Condensador
- 9 - Tubo de estabilização
- 10 - Câmara de amostragem - fase vapor
- 11 - Linha de retorno de condensado
- 12 - Saída da fase líquida
- 13 - Câmara de amostragem - fase líquida
- 14 - Trocador de calor - fase fria
- 15 - Linha de retorno da fase líquida
- 16 - Misturador / bomba
- 17 - Retorno da solução
- 18 - Barras magnéticas
- 19 - Dreno / ligação com sistema de vácuo

Sistema de alimentação

- 20 - Reservatório de solução
- 21 - Tubo de estabilização de pressão
- 22 - Válvula de alimentação

23 - Funil de alimentação

24 - Conexão ao sistema de distribuição de pressão

Detalhes do ebulliômetro

(referente à figura 5.2)

1 - Serpentina de aquecimento

2 - Câmara de amostragem - fase vapor

3 - Câmara de amostragem - fase líquida

4 - Sistema de vedação por septos

Sistema de vácuo / pressão

(referente à figura 5.3)

1 - Ebulliômetro

2 - Manômetro principal

3 - Frasco de secagem

4 - Sistema de distribuição de pressão

5 - Frasco de coleta de solução

6 - Manômetro secundário

7 - Condensador com N₂ líquido

8 - Bomba de vácuo

9 - Tanque de estabilização de pressão

10 - Cilindro de N₂ gasoso

Sistema de controle de temperatura

(referenta à figura 5.4)

- 1 - Ebuliômetro
- 2 - Mantas de aquecimento/isolamento térmico
- 3 - Banho termostático
- 4 - Agitadores magnéticos
- 5 - Sistema de controle de temperatura da manta da
camisa de vácuo
- 6 - Termômetro digital
- 7 - Sistema de controle da temperatura da manta do
frasco de ebulição
- 8 - Transformador de voltagem variável
- 9 - Linhas de fluido de refrigeração

- T - Linha de medição de temperatura
- A - Linha de aquecimento
- R - Linha de fluido de refrigeração

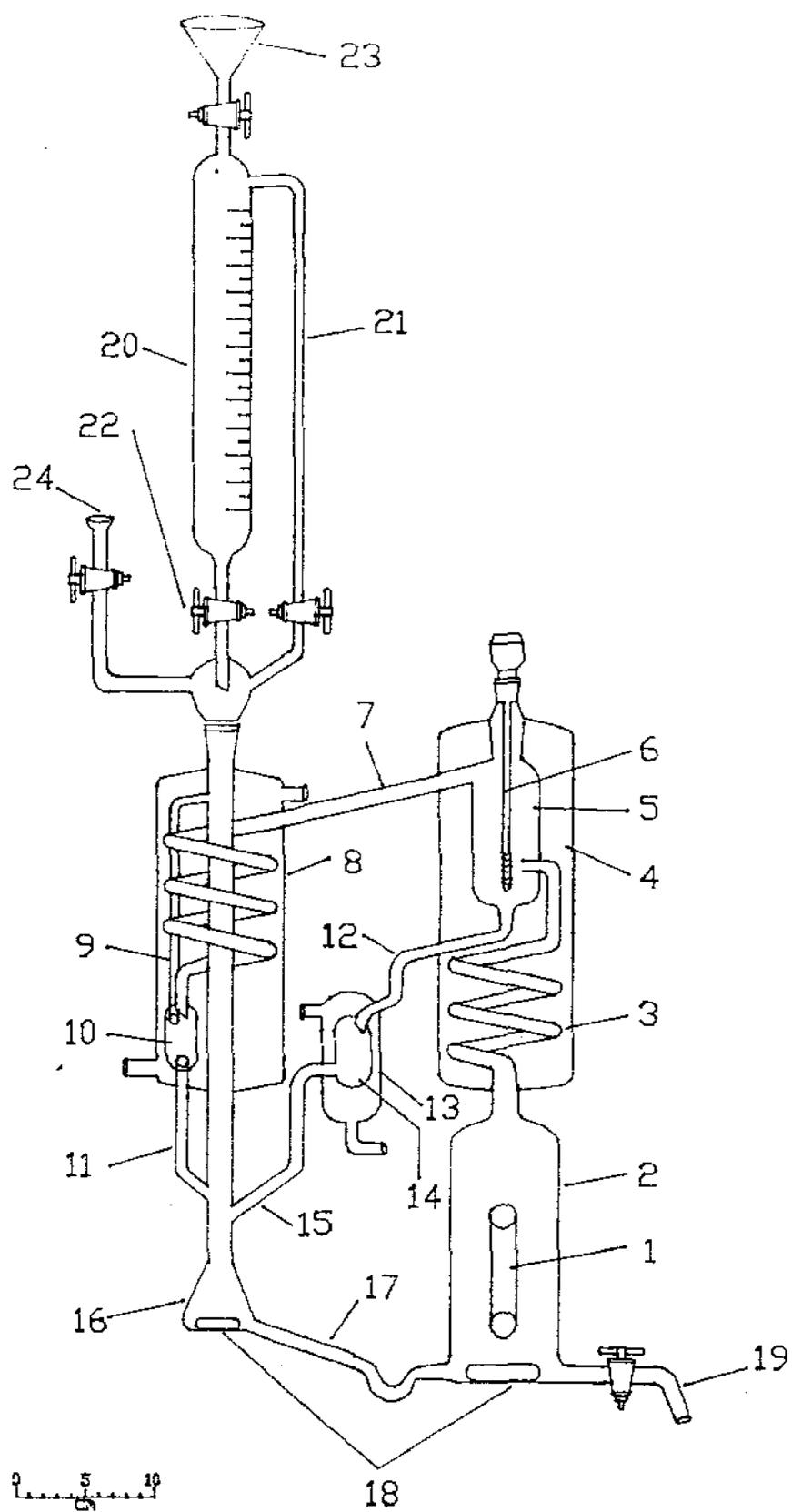
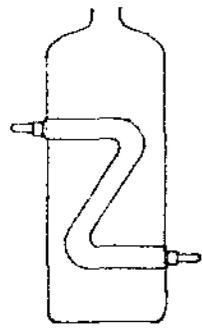
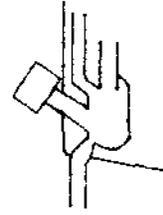


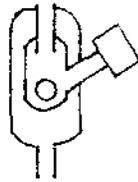
Figura 5.1 - Ebulliômetro proposto



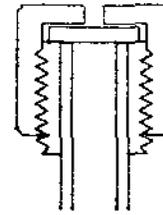
1.



2.



3.



4.

Figura 5.2 - Detalhes do ebulliômetro

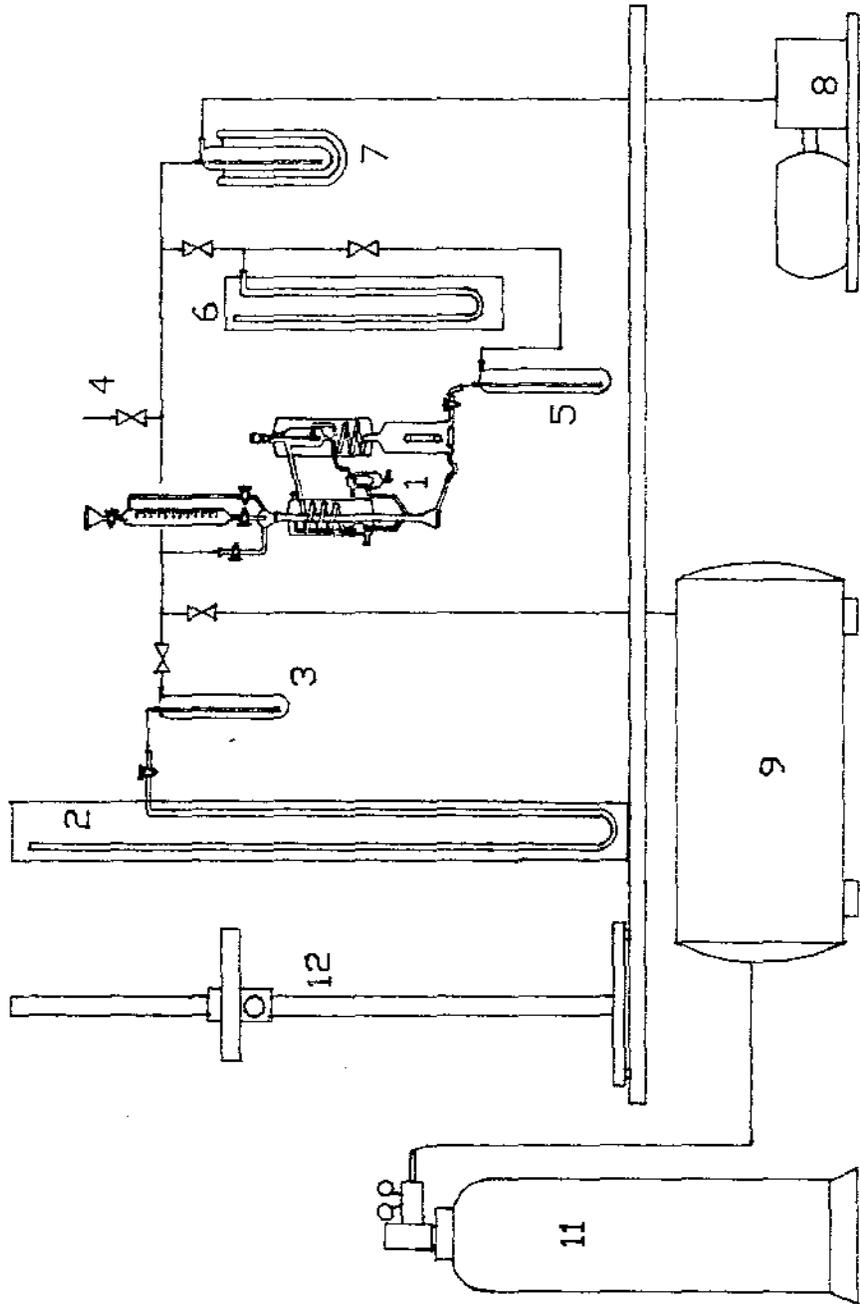


Figura 5.3 - Sistema de pressurização e vácuo

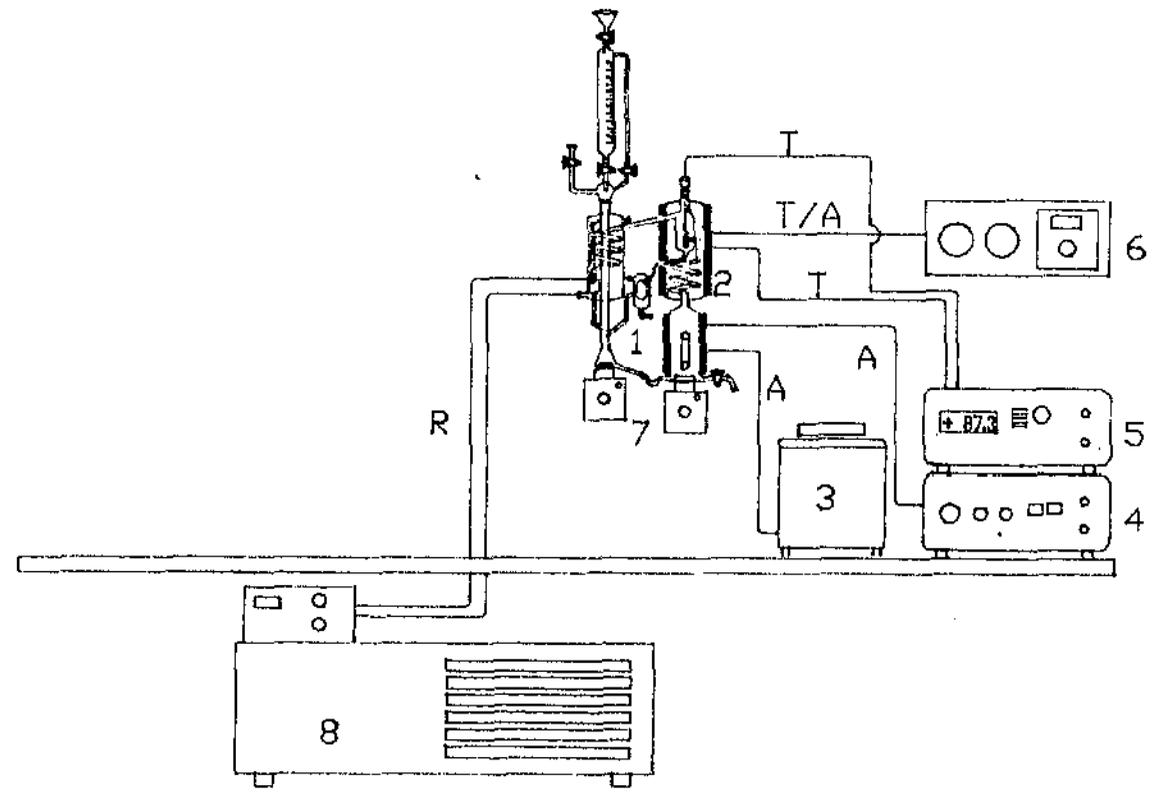


Figura 5.4 - Sistema de controle de temperatura

6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Durante os testes iniciais do ebulliômetro foram determinados alguns dos parâmetros de operação do equipamento, e de acordo com o procedimento utilizado para tanto, é possível determinar o procedimento experimental adequado para a operação do ebulliômetro.

6.1 Limpeza do equipamento

O ebulliômetro, antes de se proceder às medidas, deverá ser limpo de forma a evitar a contaminação da solução a ser estudada. Para tanto, o ebulliômetro é alimentado com um solvente apropriado, que possibilite a remoção dos contaminantes. Como solventes foram utilizados água destilada, etanol e acetona. O solvente é aquecido dentro do ebulliômetro, possibilitando a sua recirculação e conseqüente arraste de contaminantes para o frasco de ebulição. Retirado o solvente inicial, novo solvente é adicionado para permitir uma limpeza completa. A última lavada é feita com o próprio solvente a ser estudado. Desta forma, a possibilidade da presença de substâncias estranhas é minimizada.

6.2 Preparo inicial do ebulliômetro

Uma vez limpo o ebulliômetro, torna-se necessário verificar a perfeita vedação do ebulliômetro. Para tanto, o ebulliômetro é submetido á vácuo. Neste passo, é necessário preencher o condensador

auxiliar com nitrogênio líquido, a fim de evitar contaminação da bomba de vácuo com vapores dos solventes.

Inicialmente, o tanque estabilizador de pressão é evacuado, e enchido com nitrogênio gasoso, até uma pressão próxima à aquela prevista para o estudo do sistema. A seguir, as válvulas do sistema que fazem contato com o exterior são fechadas, e reapertadas para promover uma perfeita vedação. O ebulliômetro é colocado em contato com a linha de distribuição de pressão e o manômetro, e a bomba de vácuo é ligada. O equipamento é evacuado até o máximo de vácuo possível (para esta montagem experimental, este limite se localiza por volta de 2 a 3 mm Hg), e deixado nestas condições por volta de 10 minutos. Neste ponto, qualquer traço de solvente utilizado na limpeza é retirado. Um leve aquecimento pode se tornar necessário, aconselhando-se utilizar um fluxo de ar quente na parte externo do ebulliômetro.

O equipamento deverá manter a pressão constante durante estes 10 minutos, podendo então ser considerado como não apresentando vazamentos. Uma vez estabilizada a pressão, e decorrido o tempo de espera, é aberta a válvula do tanque estabilizador de pressão, e alimentada uma atmosfera de nitrogênio para o interior do ebulliômetro. Neste ponto, o ebulliômetro está limpo, seco e com uma atmosfera inerte.

6.3 Alimentação de solução

A solução a ser estudada é alimentada no sistema de alimentação, estando as duas válvulas (figura 5.1, 22 e válvula ao lado) que comunicam o sistema com o ebulliômetro fechadas. Para es-

tudos de sistemas binários, a solução inicial é um dos solventes puros, e geralmente consiste no solvente mais volátil. Uma vez enchido o frasco de alimentação, a válvula do topo é fechada, e a válvula do tubo de estabilização aberta. Desta forma o interior do sistema de alimentação apresenta a mesma pressão que o interior do ebulliômetro. A válvula de alimentação é então aberta e a quantidade desejada de solução é alimentada, utilizando-se para tanto a escala graduada do frasco. O nível de solução no frasco de ebulição deve se localizar aproximadamente 1 a 1,5 cm abaixo da entrada da bomba Cottrell.

6.4 Aquecimento e estabilização

O sistema de resfriamento é regulado para operar a uma temperatura por volta de 5°C, e inicia-se a circulação de água pelo condensador e resfriador.

O sistema principal de aquecimento é ligado, regulando-se a potência através da leitura da voltagem fornecida pelo transformador variável. Esta regulagem é função do sistema a ser estudado, levando em conta a entalpia de vaporização dos componentes, e se situa próximo aos 50 Volts. Também é acionado o agitador magnético do frasco de ebulição. Para acelerar o aquecimento a manta auxiliar de aquecimento é utilizada. Simultaneamente, a manta de aquecimento da camisa de vácuo é ligada e regulada para uma temperatura próxima à temperatura de equilíbrio prevista.

O sistema atinge a temperatura de ebulição após aproximadamente 15 minutos. Neste ponto é desligada a manta auxiliar de aquecimento, e o sistema de aquecimento principal é regulado de

forma a proporcionar uma formação contínua e constante de bolhas de vapor. Estas devem ser de tamanho relativamente pequeno, e em quantidade grande, para possibilitar um arraste de líquido pela bomba Cottrell. O nível de solução no interior do frasco é então regulado através da velocidade de rotação da barra magnética do frasco misturador. Se o volume inicial de solução não foi demasiadamente pequeno, o agitador proporciona a regulagem adequada do nível de solução.

O arraste de fase líquida deve ser de forma contínua, sem a ocorrência de pulsações, e o volume de líquido arrastado deve proporcionar uma recirculação constante. Um cuidado especial deve ser tomado no que se refere à ocorrência de pulsações de arraste de líquido no interior da bomba Cottrell, visto que estas impossibilitam a obtenção exata das condições de equilíbrio.

Uma vez acertadas a taxa de aquecimento e as velocidades de rotação dos agitadores, verifica-se a ocorrência de recirculação da fase vapor pela formação de gotas de condensado no contagotas da câmara de amostragem. Outra forma de comprovar a recirculação da fase vapor é a verificação da temperatura externa do tubo de ligação câmara de separação-sistema de condensação (figura 5.1, 7), que deve se apresentar a uma temperatura próxima a de equilíbrio. Neste ponto, é necessário o funcionamento contínuo da ebuliômetro durante o mínimo de 30 minutos, para possibilitar a termostatização da câmara de equilíbrio, eliminando a possibilidade de condensação parcial do vapor.

A operação de coleta de dados de equilíbrio líquido-vapor pode ser efetuada de forma isobárica ou isotérmica. A forma isobárica é mais simples, pois a pressão é ajustada no início do

procedimento experimental, entretanto impossibilita a verificação da influência da temperatura sobre parâmetros termodinâmicos, visto que esta varia com a composição do sistema. A dificuldade do procedimento isobárico é manter a pressão constante, uma vez que o sistema apresenta pequenas oscilações na pressão durante o funcionamento, e portanto exige a contínua monitoração da pressão.

6.4.1 Operação isobárica

Em uma operação isobárica, a pressão deve ser mantida constante ao longo de toda a faixa de composição. Para tanto, a pressão é regulada para um valor próximo ao desejado, levando em conta as correções necessárias da altura da coluna de mercúrio em função da temperatura desta.

Uma vez atingido o regime permanente, com a recirculação de ambas as fases estabelecida e contínua e a temperatura de equilíbrio constante, é eventualmente feita a correção da pressão, se necessária. Ambas as câmaras de amostragem são esvaziadas, para possibilitar o acúmulo de fases com composição em equilíbrio.

Não havendo variação da temperatura de equilíbrio durante um período de 5 minutos, esta é anotada e procede-se à retirada de amostras de ambas as fases.

6.4.2 Operação isotérmica

Na operação isotérmica a temperatura é mantida constante ao longo da faixa de variação da composição. Este tipo de operação é entretanto mais complexa que a isobárica, pois não se sabe de antemão qual será a pressão do sistema, sendo necessário um procedimento de tentativa e erro para a sua determinação.

O sistema é pressurizado com uma pressão que possivelmente esteja próxima da pressão do sistema à temperatura determinada. Uma vez que o sistema se estabelece em equilíbrio, varia-se a pressão (com alimentação de N_2 ou uso da bomba de vácuo), de forma a atingir uma nova temperatura de equilíbrio. Este procedimento é repetido até atingir a temperatura de equilíbrio desejada, sendo a pressão correspondente anotada. Procedese então à amostragem das fases.

6.5 Amostragem

Após o ebulliômetro ter alcançado o estado de equilíbrio, as amostras de cada fase são retiradas das respectivas câmaras de amostragem através de uma seringa, acoplada a uma agulha hipodérmica de 15 cm de comprimento. Para cada fase é utilizada uma seringa diferente. A agulha é introduzida na câmara, perfurando o septo, e a amostra é retirada por sucção.

6.6 Mudança de composição do sistema

Uma vez retiradas as amostras, procede-se à alteração de composição do sistema, para atingir um novo ponto de equilíbrio do sistema. Um pequeno volume de solução é retirado, e substituído por um volume igual de solvente puro. Para a retirada de solução com o ebulliômetro operando a uma pressão acima da pressão ambiente, basta abrir a válvula do dreno do frasco de ebulição, deixando escoar o suficiente de solução. Para sistema com pressões inferiores à atmosférica, é utilizado o sistema de retirada de solução. Com a válvula do dreno fechada, o sistema de retirada de amostra é evacuado (utilizando a bomba de vácuo) até uma pressão levemente inferior à pressão no interior do ebulliômetro (para comparação das pressões, utiliza-se o manômetro secundário). Então é aberta a válvula de dreno e o volume desejado de solução passa para o frasco de retirada por sucção. Todo este procedimento pode ser efetuado sem necessidade de desligar o sistema de aquecimento. O volume de solução retirado é repostado com solvente puro através do sistema de alimentação. Em aproximadamente 10 minutos, o novo estado de equilíbrio é alcançado.

6.7 Término do procedimento experimental

Os procedimentos acima são repetidos ao longo da toda a faixa de variação de composição desejada.

Terminado o procedimento experimental, os sistemas de aquecimento são desligados, e o ebulliômetro isolado do resto do sistema através do fechamento da válvula (figura 5.1,24). O ebulliô-

metro é então arejado com a abertura das válvulas do sistema de alimentação. Se a pressão de trabalho no interior do ebulliômetro for maior que a ambiente, a solução deve ser resfriada antes da abertura das válvulas, para evitar a ebulição súbita da solução com a queda de pressão. A solução em estudo é retirada pelo dreno, e o sistema de circulação de água fria desligado. O ebulliômetro pode então ser alimentado com outro sistema, após sofrer a limpeza adequada.

6.8 Conclusão

O procedimento experimental foi considerado adequado para ser utilizado neste ebulliômetro. Este se mostrou ser de fácil manuseio, permitindo o estudo termodinâmico de um sistema binário em um tempo razoavelmente curto, por volta de 20 minutos para cada ponto experimental.

7. SISTEMAS SEM SAL

Antes de utilizar o ebuliômetro para o estudo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas salinos, foram realizados alguns testes para verificar o seu comportamento para sistemas mais simples. Como procedimentos de teste foram escolhidos a determinação da pressão de vapor do etanol puro, e a determinação do equilíbrio líquido-vapor do sistema ciclohexano-tolueno, de forma isobárica e isotérmica. Para os três sistemas encontram-se dados experimentais na literatura, possibilitando assim uma comparação dos dados fornecidos por este equipamento com dados de outros autores.

Estes testes serviram tanto para a verificação do funcionamento do ebuliômetro, como também dos sistema de medição de temperatura e pressão.

7.1 Pressão de vapor do etanol

Para este teste, foi utilizado etanol absoluto para análise, da Merck. O seu teor de pureza foi determinado por cromatografia gasosa, fornecendo 99,8% em base molar.

Foram determinados o índice de refração e a densidade, ambas a 20°C, e os valores comparados com os encontrados na literatura (TIMMERMANS, 1965):

	D (20°C)	D (20°C)/g cm ⁻³	T _{eb} (K)
experimental	1,3615	0,7900	351,5
literatura	1,36126	0,7893	351,4

7.1.1 Dados obtidos

Os dados obtidos estão apresentados na tabela C.1 do apêndice C. Os valores da pressão já se apresentam corrigidos conforme procedimento do apêndice B.

A figura 7.1 ilustra o comportamento dos dados experimentais obtidos com o ebuliômetro, comparados aos dados de AMBROSE (1970). Verifica-se que existe uma boa concordância entre os dados.

Os dados experimentais deste trabalho foram ajustados através da equação de Antoine, pelo método dos mínimos quadrados. A equação de Antoine se apresenta na forma:

$$\ln P_{\text{vap}} = A - \frac{B}{C + T} \quad 3.38$$

onde A, B, C são constantes ajustáveis. As unidades de P_{vap} e T são mmHg e K, respectivamente. Para este cálculo foi utilizada a unidade mmHg, no lugar de Bar, visto que esta unidade é a normalmente encontrada na literatura.

O ajuste para a equação acima forneceu os seguintes valores para as constantes.

$$\begin{aligned} A &= 18,186243 \\ B &= 3375,151304 \text{ K} \\ C &= -59,341321 \text{ K} \end{aligned}$$

A figura 7.2 mostra a comparação entre os dados experimentais deste trabalho e os calculados pela equação de Antoine.

$$D = \sum_{i=1}^m \text{Abs} \left(\frac{P_{\text{calculada}} - P_{\text{experimental}}}{P_{\text{experimental}}} \right) 100 / m$$

onde m é o número de pontos experimentais. Para os dados de pressão de vapor medidos neste trabalho:

$$D = 0,042\%$$

com um desvio médio no ajuste de 0,0091 Bar e um desvio máximo de 0,0252 Bar. O desvio absoluto médio entre os valores calculados neste trabalho e os de Ambrose é de 0,002 Bar.

Para a temperatura normal de ebulição do etanol, 351,4 K (REID e colaboradores, 1987), o ajuste forneceu uma pressão de 758,8 Bar. Para a pressão normal de ebulição (760 mm Hg), o ajuste fornece um valor de 351,5 K para a temperatura de ebulição.

7.1.2 Análise das incertezas e propagação de erros

O levantamento da curva de pressão de vapor do etanol pode ser utilizado para o cálculo das incertezas das grandezas envolvidas. Neste cálculo será considerado que as incertezas da leitura da pressão P_1 , da temperatura de equilíbrio T e da temperatura do mercúrio T_m se acumulam na pressão, ou seja:

$$P = P(T, T_m, P_1)$$

Conforme a norma DIN 1319, de 1972, a incerteza máxima no valor de uma grandeza $Y = F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ é dada por:

$$\Delta Y = \sum_{i=1}^n \left(\left| \frac{\partial F}{\partial x_i} \right| \Delta x_i \right) \quad 7.2$$

Assim, para o caso da curva de pressão de vapor:

$$P = \left| \frac{\partial P}{\partial T} \right| \Delta T + \left| \frac{\partial P}{\partial T_m} \right| \Delta T_m + \left| \frac{\partial P}{\partial P_1} \right| \Delta P_1$$

As incertezas das variáveis medidas serão consideradas como sendo metade da menor divisão da escala utilizadas. Assim:

$$\begin{aligned} \Delta T &= \pm 0,05 \text{ } ^\circ\text{C} \\ \Delta T_m &= \pm 0,5 \text{ } ^\circ\text{C} \\ \Delta P_1 &= \pm 0,00007 \text{ Bar } (0,05 \text{ mmHg}) \end{aligned}$$

- a derivada parcial $\partial P / \partial T$ pode ser obtida a partir da diferenciação da equação de Antoine, utilizando os parâmetros ajustados. Visto que esta derivada varia ao longo da curva, foi utilizado um valor médio da derivada calculada em três pontos, utilizando toda a faixa de pressão e temperatura. Assim:

$$\frac{\partial P}{\partial T} = 0,02 \text{ Bar}/^\circ\text{C}$$

- a derivada parcial $\partial P / \partial T_m$ é obtida a partir da derivada da equação B.XX (anexo B), relacionando P com T_m . O valor obtido é:

$$\frac{\partial P}{\partial T_m} = -0,00018 \text{ Bar/}^\circ\text{C}$$

- a derivada parcial $\partial P / \partial P_1$ é obtida a partir da mesma equação B.XX:

$$\frac{\partial P}{\partial P_1} = 0,99526$$

Assim, a incerteza no valor da pressão é :

$$\Delta P = 0,02 \cdot 0,05 + 0,00018 \cdot 0,5 + 0,99526 \cdot 0,00007$$

$$\Delta P = 0,0011 \text{ Bar}$$

e

$$P_{\text{vap}} = (P \pm 0,001) \text{ Bar}$$

Verifica-se que a maior contribuição sobre a incerteza na medida da pressão é dado pela imprecisão da temperatura de equilíbrio. Para diminuir a incerteza na medição da pressão é portanto necessário medir a temperatura correspondente com uma maior precisão.

7.2 Sistema ciclohexano/tolueno

O determinação da curva de pressão de vapor do etanol mostrou o perfeito funcionamento do sistema de medição de pressão e

de temperatura. Entretanto, para verificar o desempenho do ebuliômetro na determinação das composições de equilíbrio, é necessário utilizar um sistema composto por dois componentes. O sistema escolhido para este teste é o ciclohexano/tolueno.

Para verificar a qualidade dos solventes, foram medidos os índices de refração, a densidade e o temperatura normal de ebulição. A tabela com os valores medidos e os encontrados na literatura segue abaixo:

		n_D (20°C)	D (20°C)/g cm ⁻³	Teb (K)
Ciclohexano (MERCK)	exp.	1,4264	0,7787	353,5
	lit.	1,4263	0,7785	353,8
Tolueno (G. Química)	exp.	1,4960	0,8663	383,7
	lit.	1,4962	0,8669	383,8
		(*)	(*)	(**)

(*) TIMMERMANS, 1965

(**) REID e colaboradores, 1987

7.2.1 Método de análise das composições

As composições das fases em equilíbrio foram medidas através de refratometria. Este método se aplica bem ao sistema ciclohexano/tolueno, uma vez que a diferença de índice de refração entre os dois solventes é grande. Para tanto, foi utilizado um refratômetro ATAGO, com uma precisão de $1 \cdot 10^{-4}$, na medida do índice de refração.

Para utilizar a refratometria para a determinação das composições é necessário o levantamento prévio de uma curva de calibração do tipo índice de refração em função da fração molar do componente mais volátil. A curva é obtida a partir de amostras de composição conhecida, preparada através da pesagem de quantidades de solvente em uma balança analítica. Assim, a partir das massas dos solventes (m_1 , m_2) e de suas massas moleculares (M_1 , M_2), é calculada a fração molar:

$$x_1 = \frac{1}{1 + \frac{m_2 M_1}{m_1 M_2}} \quad 7.3$$

Para cada amostra é medido o índice de refração. Este procedimento é repetido para toda a faixa de composição dos solventes. Neste trabalho, os índices de refração foram medidos a 20°C. A tabela com os dados se encontra no apêndice C, tabela C.2.

Os valores das frações molares foram ajustados em relação aos respectivos índices de refração através de uma função polinomial:

$$D = \sum_{i=0}^5 C_i \cdot x_1^i$$

utilizando o método dos mínimos quadrados. Para uma amostra com determinado índice de refração, a composição é determinada através da aplicação do algoritmo de Newton-Raphson à equação acima.

Os coeficientes C_i obtidos são:

$$C_0 = 1,49638$$

$$C_1 = -0,77694$$

$$C_2 = -0,12654$$

$$C_3 = 0,12889$$

$$C_4 = -0,17557$$

$$C_5 = 0,08085$$

A figura 7.3 ilustra a curva do índice de refração em função da fração molar de ciclohexano, comparando os valores experimentais com os calculados pelo polinômio. O desvio máximo encontrado foi de $1,7 \cdot 10^{-4}$ (ind. refração), e o desvio médio de $8 \cdot 10^{-5}$.

7.2.2 Dados isotérmicos a 323,15 K

Os dados isotérmicos foram medidos a 323,15 K (50°C), e são apresentados nas figuras 7.4 e 7.5.

Os dados numéricos são apresentados no anexo C (tabela C.3). Os resultados obtidos foram comparados com os de ZHAROV (19xx) e os de MACIEL (1985). A concordância é boa, especialmente com os dados de Maciel. Uma análise gráfica mostrou um desvio absoluto médio de aproximadamente 0,0075 (fração molar da fase vapor) e 0,003 Bar entre os dados deste trabalho e os de Maciel. Não foi verificado um desvio sistemático dos dados experimentais quando comparados com os de Maciel.

Os dados de Zharow se restringem a seis pontos experimentais, de forma a tornar difícil uma comparação. O que é notado em uma comparação gráfica é o desvio sistemático dos valores da pressão de Zharow com os dados de Maciel e deste trabalho, se localizando 0,006 Bar abaixo, em média. Uma explicação possível para tal acontecimento é o fato de Zharow ter utilizado um ebuliômetro do tipo Othmer.

7.2.3 Dados isobáricos a 1,0133 Bar

Os dados isobáricos foram medidos a 1,0133 Bar (760 mmHg), e são apresentados nas tabela C.4 (anexo C) e nas figuras 7.6 e 7.7. Os resultados foram comparados com os de DELZENNE (1961), RIVENQ (1969), MYERS (1956) e SIEG (1950). Uma análise gráfica mostrou que a melhor concordância dos dados experimentais deste trabalho foi com os dados de Rivenq. Não foi verificado nenhum desvio sistemático em relação a estes dados, e os desvios absolutos médios foram estimados como sendo 0,005 (fração molar da fase vapor) e 0,3 K. A pior concordância foi com os dados de Delzenne que apresentam um desvio sistemático quando comparados com os dados deste trabalho e os de Rivenq. A temperatura medida por Delzenne é em toda a faixa de composição mais alta que a dos outros autores, o mesmo valendo para a composição da fase vapor. Os desvios absolutos médios dos dados de Delzenne para os deste trabalho foram estimados graficamente como sendo 0,02 (fração molar da fase vapor) e 1,0 K.

Os dados de Sieg apresentam alguns pontos dispersos, e apresentam um pequeno desvio sistemático na temperatura, sendo esta inferior à de Rivenq e à medida neste trabalho. Os dados de Myers se comportam de maneira similar aos de Sieg.

7.2.4 Consistência termodinâmica

Os dados experimentais do sistema ciclohexano/tolueno foram testados quanto à sua consistência termodinâmica através do teste da área global. As figuras 7.8 a 7.11 mostram os coeficientes de atividade em função da composições da fase líquida, e a relação das áreas no diagrama $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ em função da composição da fase líquida. Verifica-se um espalhamento dos coeficientes de atividade, provavelmente devido às incertezas na determinação das composições de ambas as fases. Entretanto, uma comparação entre os coeficientes de atividade obtidos neste trabalho e os calculados a partir dos dados dos outros autores mostra que estes últimos também apresentam um espalhamento. A mesma afirmação vale para a curva $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$.

Para o caso isotérmico, o valor de D obtido pela utilização da equação 3.49 e 3.50 foi de:

$$D = 0,0171$$

Este valor está próximo do limite da faixa na qual o sistema é considerado consistente. Aplicando o mesmo critério para os dados de Maciel e Zharow obtém-se:

$$D (\text{Maciel}) = 0,0098$$

$$D (\text{Zharow}) = 0,147$$

onde se verifica nitidamente que os dados de Maciel são consistentes, enquanto que os de Zharow não satisfazem o critério de consistência.

Para o sistema isobárico, foi utilizado o teste da área global, modificado pelo método de Herington. Os valores obtidos foram:

$$D = 21,251 \quad \text{e} \quad J = 12,8$$

Conforme o critério de Herington, estes dados são consistentes, visto que $(D-J) = 8,451 < 10$. O teste foi aplicado aos dados dos outros autores, e foram obtidos os seguintes valores para D-J:

D-J (Rivenq) =	20,09
D-J (Delzenne) =	2,81
D-J (Sieg) =	29,75
D-J (Myers) =	9,23

Os resultados acima mostram que entre os sistemas de outros autores, somente dois deles (Delzenne e Myers) satisfazem o critério de consistência termodinâmica de Herington. Entretanto, conforme foi apresentado anteriormente, os dados de Delzenne apresentam um desvio sistemático na temperatura, em relação aos outros dados. Os dados deste trabalho possuem uma consistência melhor que a dos dados de Rivenq, Sieg e Myers, considerando o critério acima.

7.2.5 Análise das incertezas e propagação de erros

Considerando que as incertezas para os dados de equilíbrio líquido-vapor são acumulados nos valores das composições x_1 e y_1 , estas serão portanto função das incertezas na determinação da pressão, temperatura, massas de solventes utilizados para a elaboração da curva de calibração ($\Delta m_1, \Delta m_2$), e do índice de refração (η_D).

Assim, se

$x_1 = x_1(T, P, m_1, m_2, \eta_D)$, então a incerteza no valor de x_1 é dado por (equação 7.2):

$$\Delta x_1 = \left| \frac{\partial x_1}{\partial T} \right| \Delta T + \left| \frac{\partial x_1}{\partial P} \right| \Delta P + \left| \frac{\partial x_1}{\partial m_1} \right| \Delta m_1 + \left| \frac{\partial x_1}{\partial m_2} \right| \Delta m_2 + \left| \frac{\partial x_1}{\partial \eta} \right| \Delta \eta$$

onde:

$$\begin{aligned} \Delta T &= \pm 0,05 \text{ K} \\ \Delta P &= \pm 0,00007 \text{ Bar} \\ \Delta m_1 &= \pm 0,00005 \text{ g} \\ \Delta m_2 &= \pm 0,00005 \text{ g} \\ \Delta \eta &= \pm 0,0001 \end{aligned}$$

A derivadas parciais foram obtidas de forma numérica, e considerado como valor final a média dos resultados obtidos para diferentes valores ao longo da faixa das variáveis envolvidas.

- a derivada parcial $\partial x_1 / \partial T$ é obtida a partir da curva T- x_1 :

$$-\frac{\partial x_1}{\partial T} = -0,02864 \text{ K}^{-1}$$

- a derivada parcial $\partial x_1 / \partial P$ é obtida a partir da curva P- x_1 :

$$-\frac{\partial x_1}{\partial P} = 4,2713 \text{ Bar}^{-1}$$

- a derivada parcial $\partial x_1 / \partial m_1$ é obtida a partir da equação 7.2, utilizando os respectivos pesos moleculares dos solventes:

$$-\frac{\partial x_1}{\partial m_1} = 0,378826 \text{ g}^{-1}$$

Similarmente:

$$-\frac{\partial x_1}{\partial m_2} = -0,378826 \text{ g}^{-1}$$

- a derivada parcial $\partial x_1 / \partial \eta$ é obtida a partir da curva de calibração do índice de refração em função da composição x_1 :

$$-\frac{\partial x_1}{\partial \eta} = -11,6189$$

A incerteza assim calculada possui o valor de:

$$\Delta x_1 = \pm 0,002942$$

$$x_1 = (x_1 \pm 0,003) \quad \text{e} \quad y_1 = (y_1 \pm 0,003)$$

Uma análise da influência de cada variável sobre a incerteza nas composições leva aos seguintes valores:

variável medida	contribuição na incerteza (%)	
temperatura	48,7	
pressão	10,5	
massas de solvente	1,3	(curva de calibração)
índice de refração	39,5	(det. das composições)

Verifica-se assim que para aumentar a precisão dos resultados experimentais, é necessário melhorar o sistema de medição da temperatura e o método de determinação das composições.

Os coeficientes de atividade são calculados a partir dos dados experimentais T , P , x_1 e y_1 , ou seja:

$$\gamma_1 = \gamma_1(T, P, x_1, y_1)$$

Desta forma, a incerteza no valor dos coeficientes de atividade é dado pela equação 7.2:

$$\Delta \gamma_1 = \left| \frac{\partial \gamma_1}{\partial T} \right| \Delta T + \left| \frac{\partial \gamma_1}{\partial P} \right| \Delta P + \left| \frac{\partial \gamma_1}{\partial x_1} \right| \Delta x_1 + \left| \frac{\partial \gamma_1}{\partial y_1} \right| \Delta y_1$$

Os valores das incertezas das variáveis envolvidas são os calculados anteriormente. Os valores das derivadas parciais foram obtidas a partir de derivação numérica da equação 3.xx, utilizando valores médios para as composições, temperatura e pressão. Os resultados obtidos são:

$$\frac{\partial \gamma_1}{\partial T} = -0,0291 \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{\partial \gamma_1}{\partial P} = 1,0087 \text{ Bar}^{-1}$$

$$\frac{\partial \gamma_1}{\partial x_1} = -2,0234$$

$$\frac{\partial \gamma_1}{\partial y_1} = 1,4814$$

O valor da incerteza no cálculo dos coeficientes de atividade é portanto

$$\Delta \gamma_1 = \Delta \gamma_2 = \pm 0,012$$

ou seja

$$\gamma_1 = (\gamma_1 \pm 0,012) \quad \text{e} \quad \gamma_2 = (\gamma_2 \pm 0,012)$$

O valor da incerteza do termo $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ é de $\pm 0,025$.

7.3 Conclusões

A comparação dos dados obtidos com dados de outros autores foi considerada satisfatória. Verifica-se que os desvios entre os dados experimentais e os dos outros autores se situam dentro da faixa de incerteza dos dados experimentais, e portanto podem ser considerados como confiáveis.

Os resultados dos testes de consistência termodinâmica levam a concluir que os dados obtidos são consistentes, e o fato de os valores do teste se situarem próximos ao limite da consistência pode ser atribuído ao espalhamento dos pontos experimentais, em função do erro inerente (incerteza) do cálculo dos coeficientes de atividade, dadas a imprecisão dos valores das composições.

Nota-se também que as maiores contribuições na incerteza dos valores das composições, e por consequência, dos coeficientes de atividade, são dados pela precisão da medição da temperatura de equilíbrio, e do método de determinação das composições.,

Apesar destes inconvenientes, o ebuliômetro pode ser considerado como funcional, e adequado para o estudo do equilíbrio líquido-vapor de soluções.

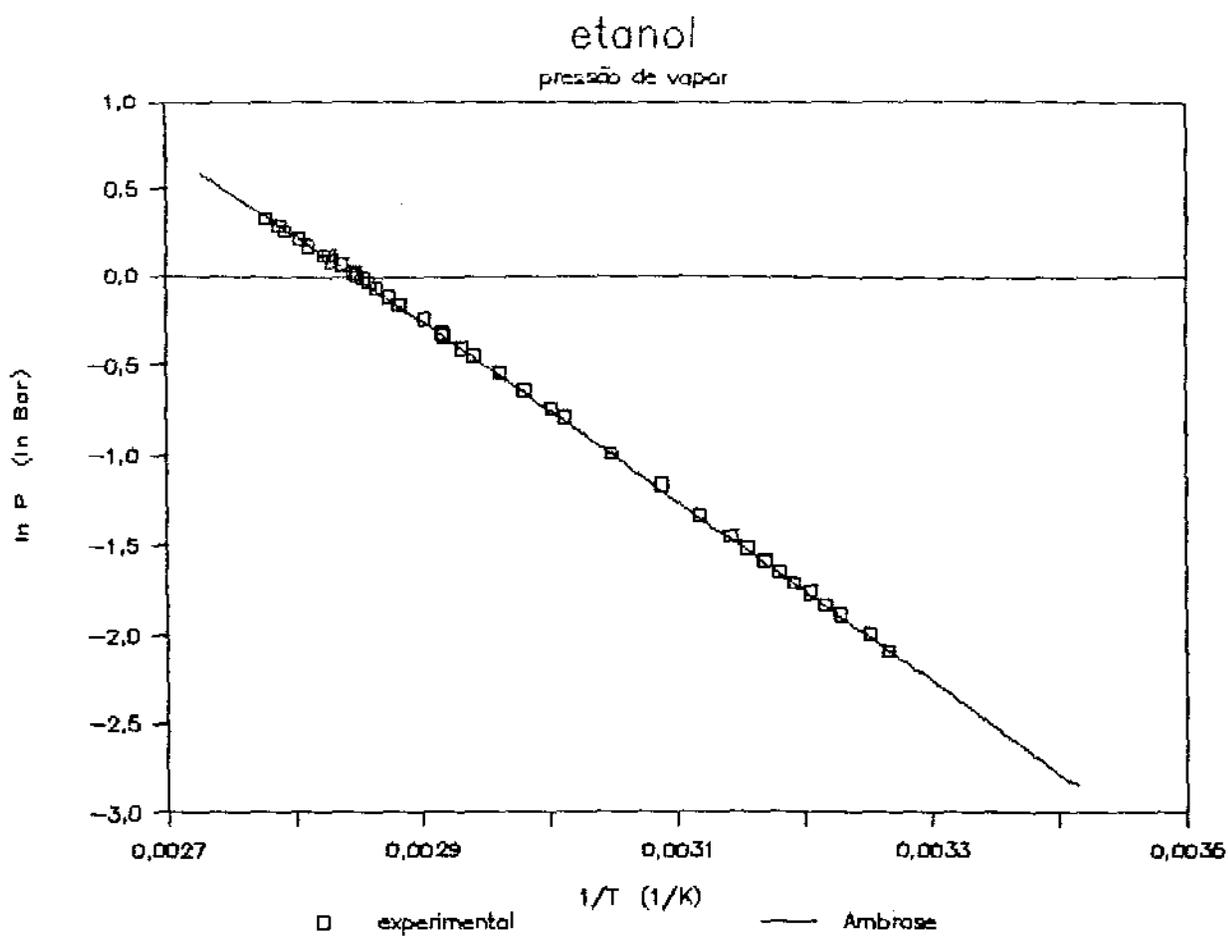


FIGURA 7.1 Pressão de vapor do etanol

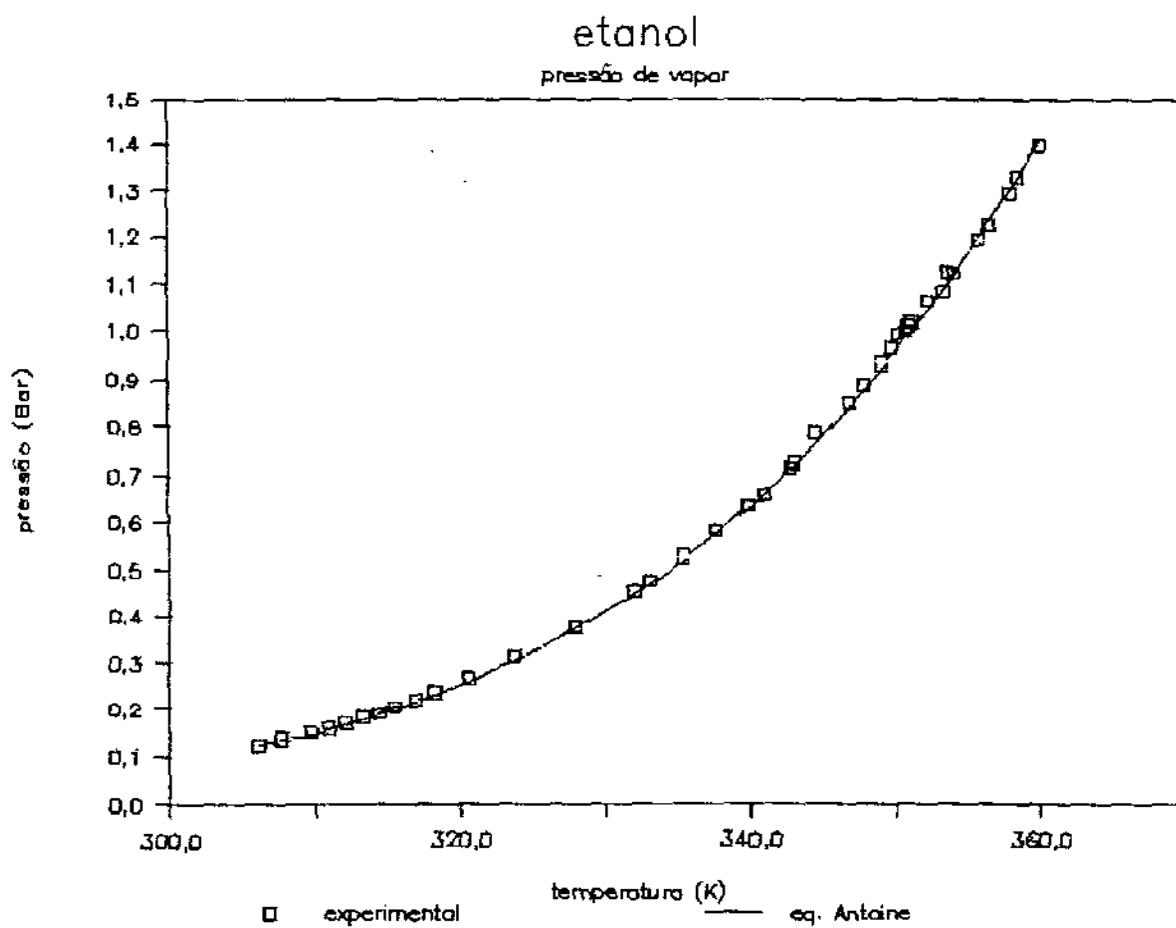


Figura 7.2 Pressão de vapor do etanol

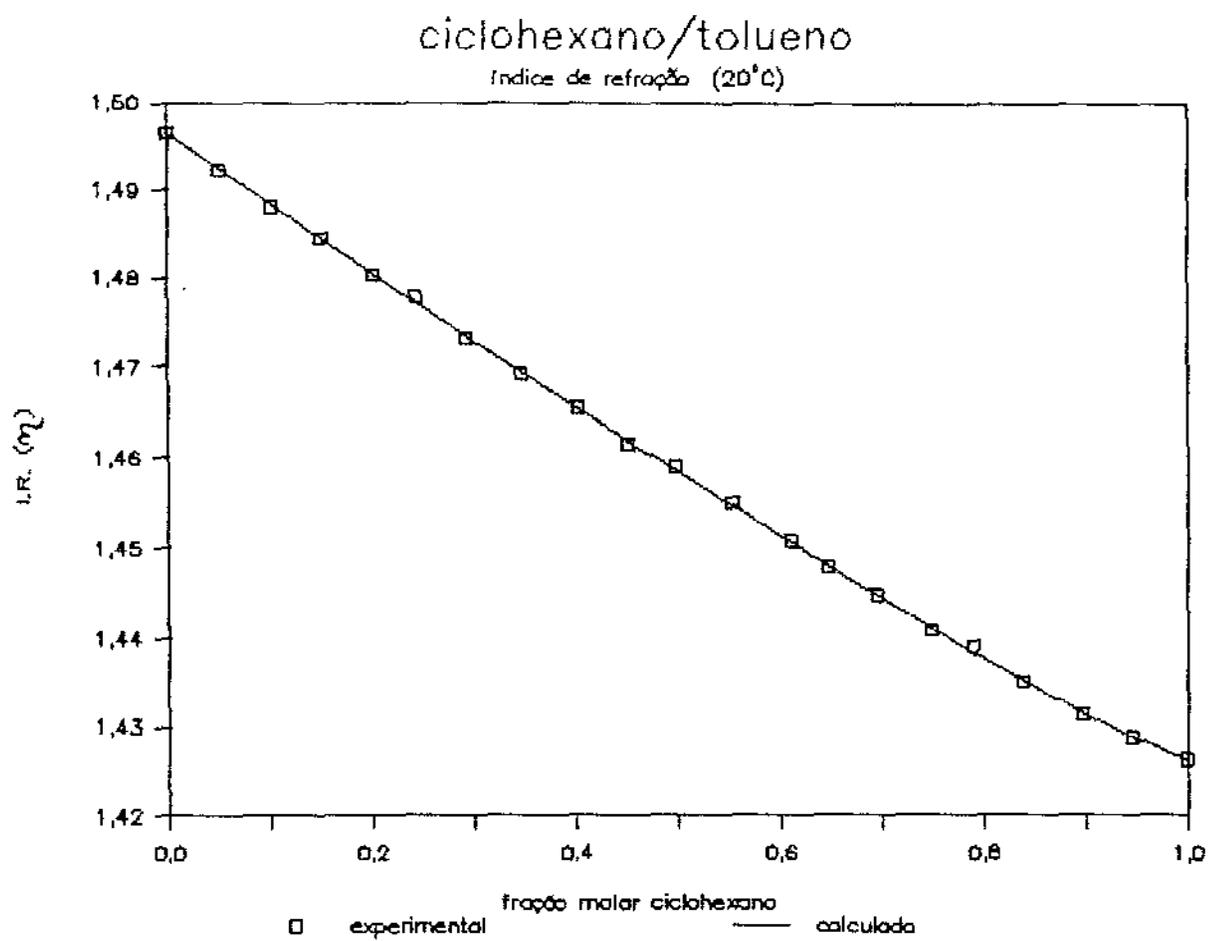


Figura 7.3 Curva de calibração do índice de refração em função da composição molar para o sistema ciclohexano/tolueno

ciclohexano(1)/tolueno

323,15 K

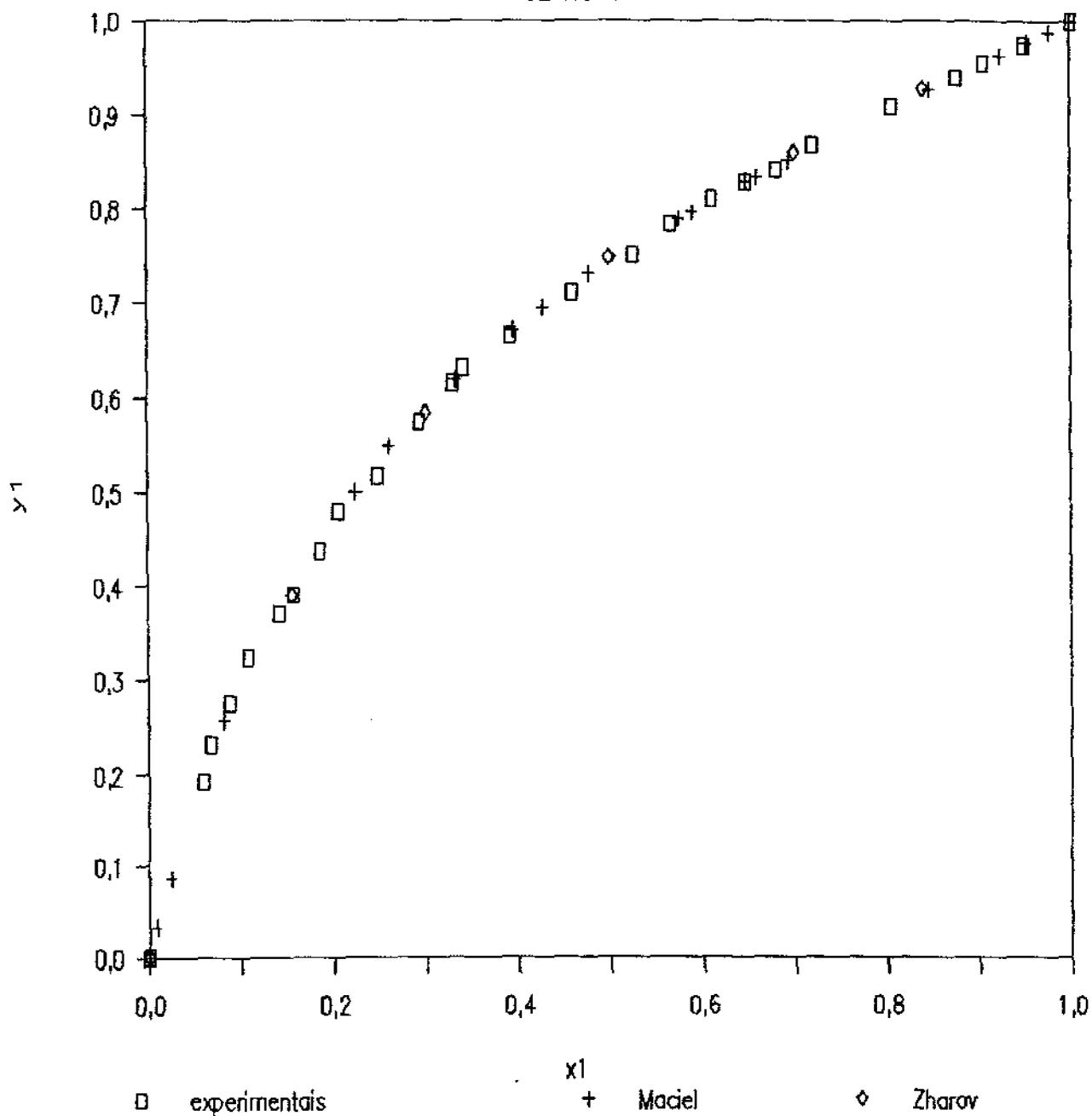


Figura 7.4 Diagrama de equilíbrio de fases (x_1 x y_1)
para o sistema ciclohexano/tolueno a
323,15 K

ciclohexano(1)/tolueno

323,15 K

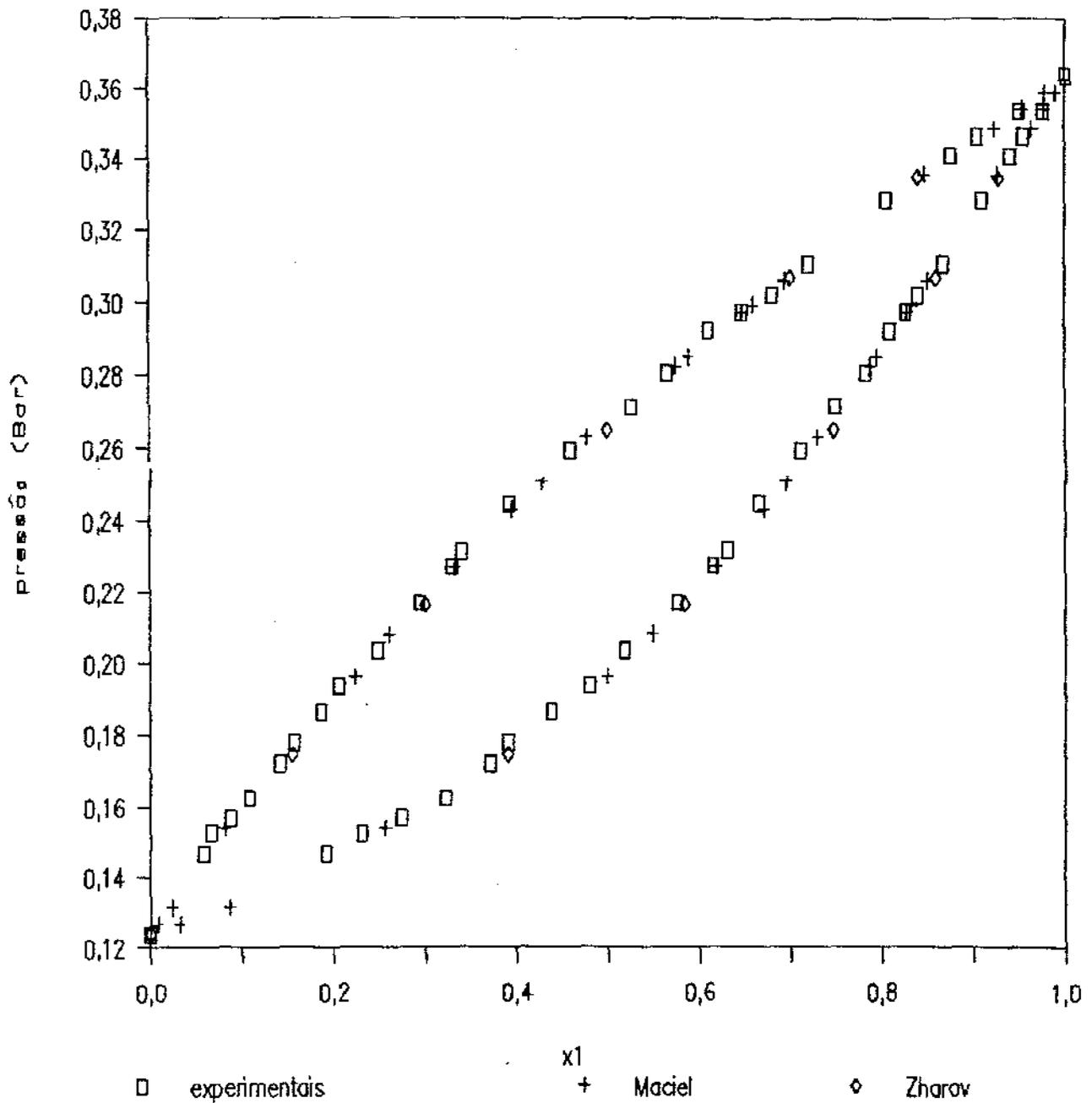


Figura 7.5 Diagrama de equilíbrio de fases (x_1 , y_1 , P) para o sistema ciclohexano(1)/tolueno a 323,15 K

ciclohexano(1)/tolueno

1,0133 Bar

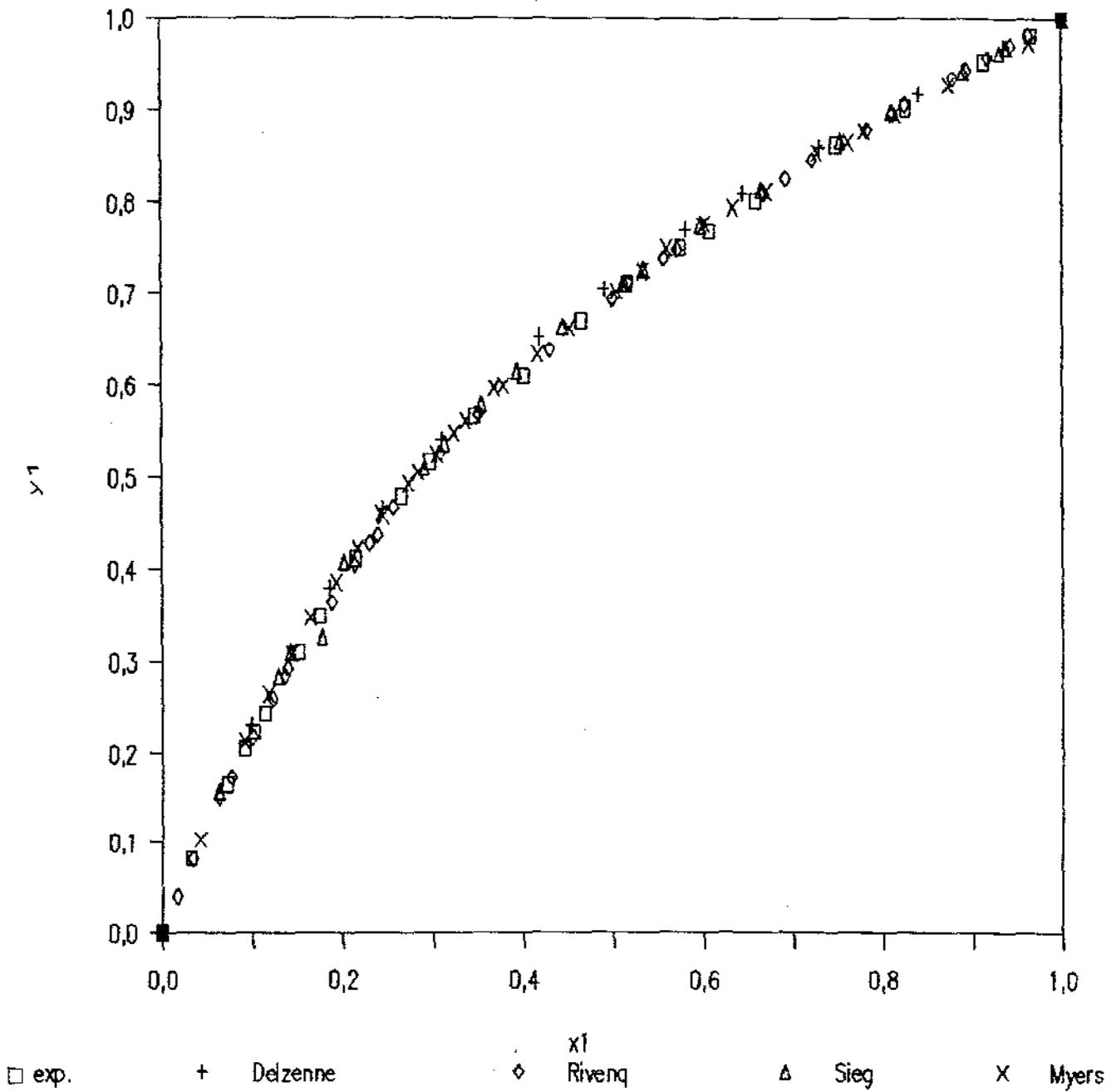


Figura 7.6 Diagrama de equilibrio de fases (x_1, y_1) para o sistema ciclohexano(1)/tolueno a 1,0133 Bar

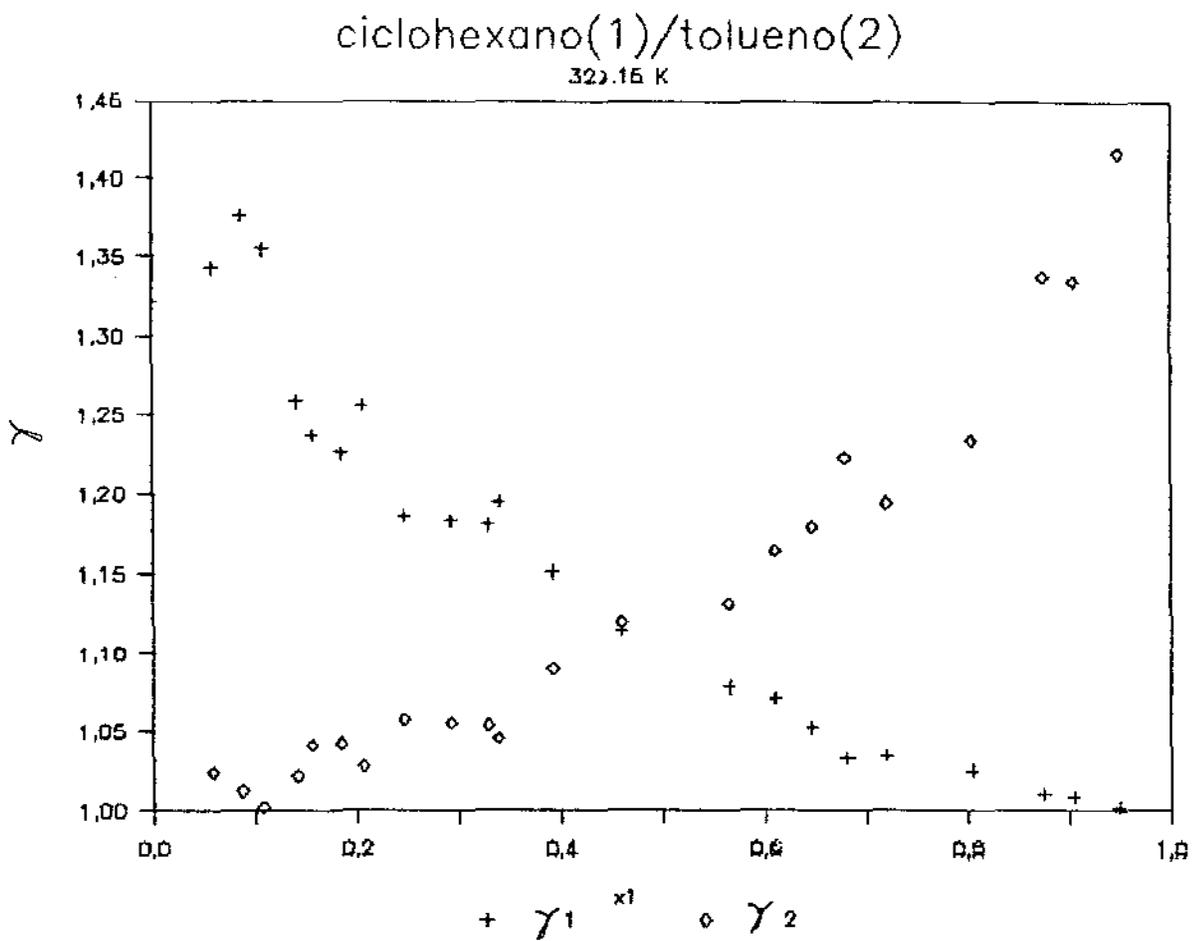


Figura 7.8 Coeficientes de atividade em função da composição molar

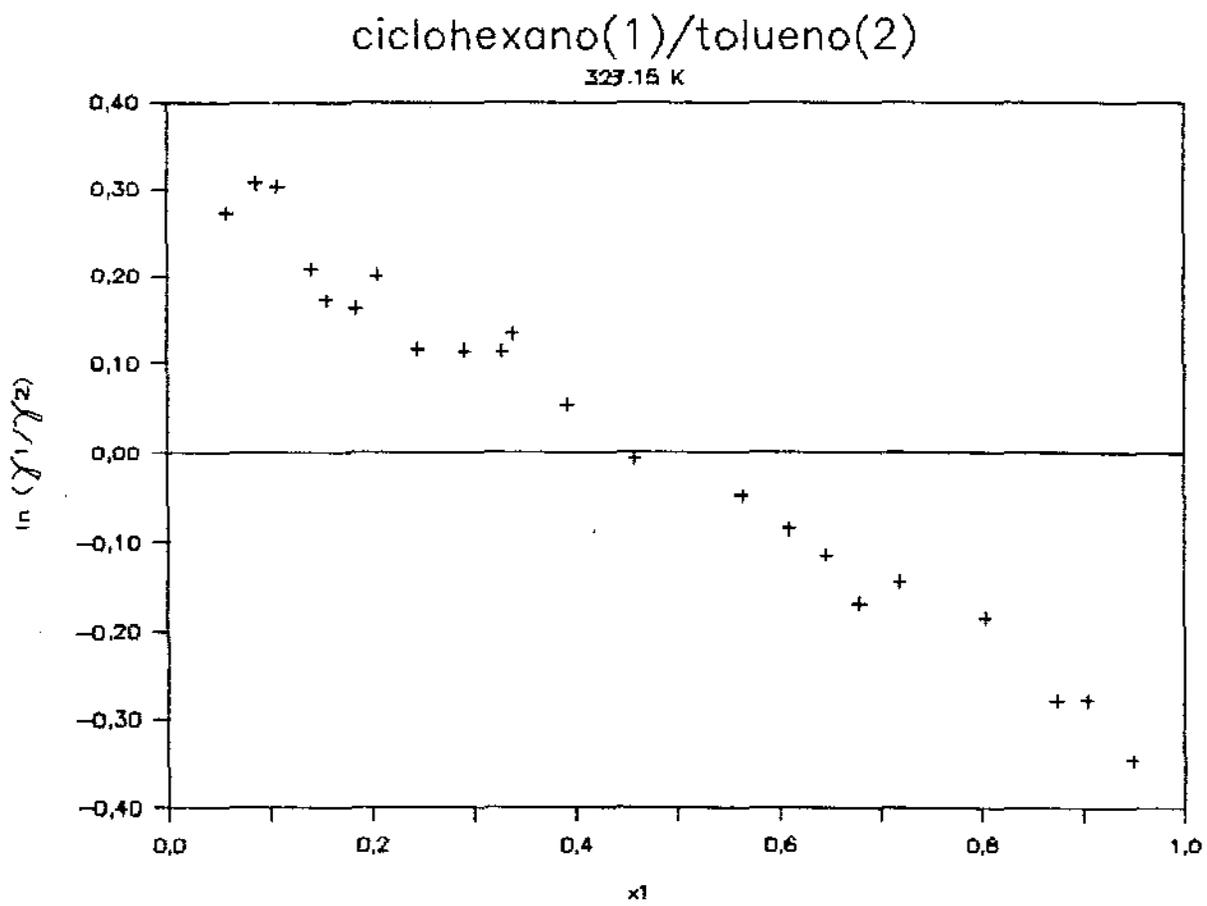


Figura 7.9 $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ em função da composição molar

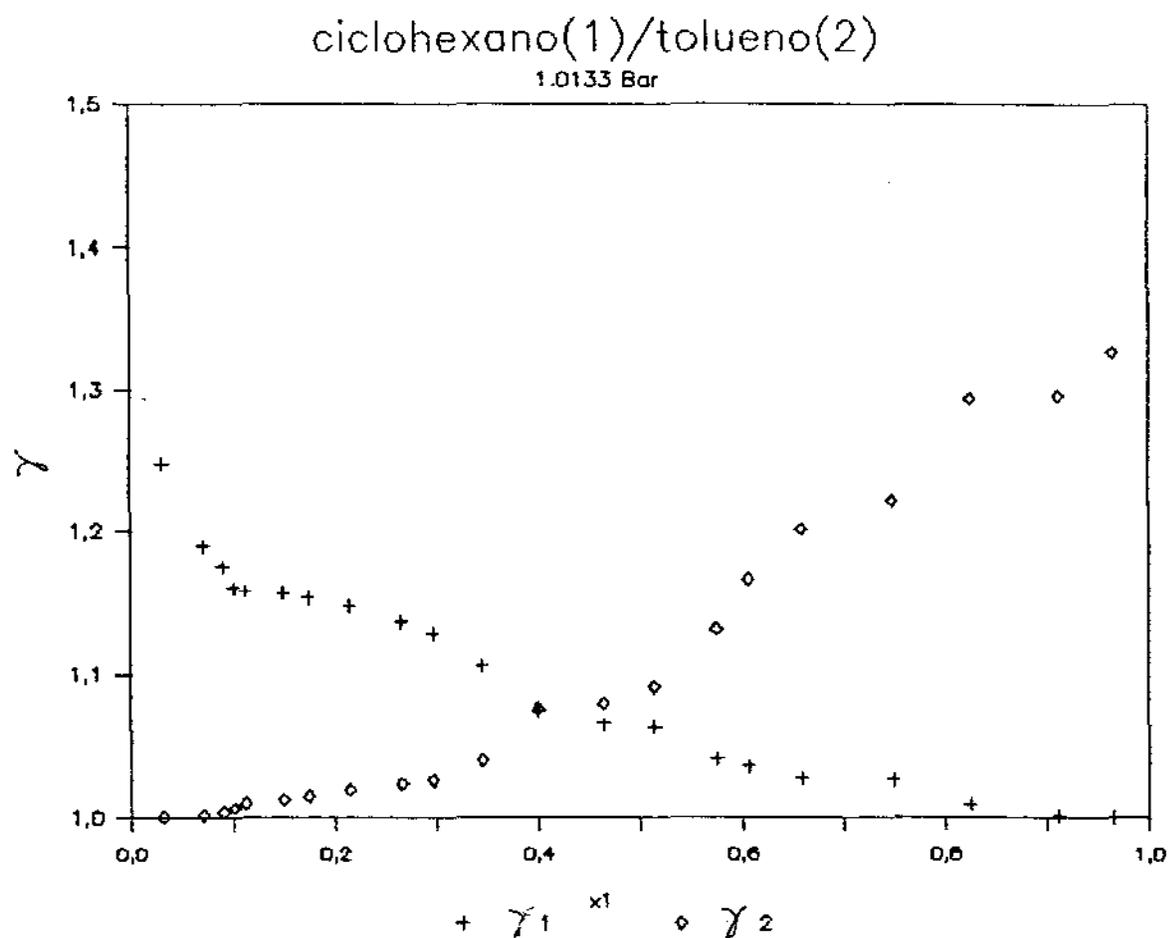


Figura 7.10 Coeficientes de atividade em função da composição molar

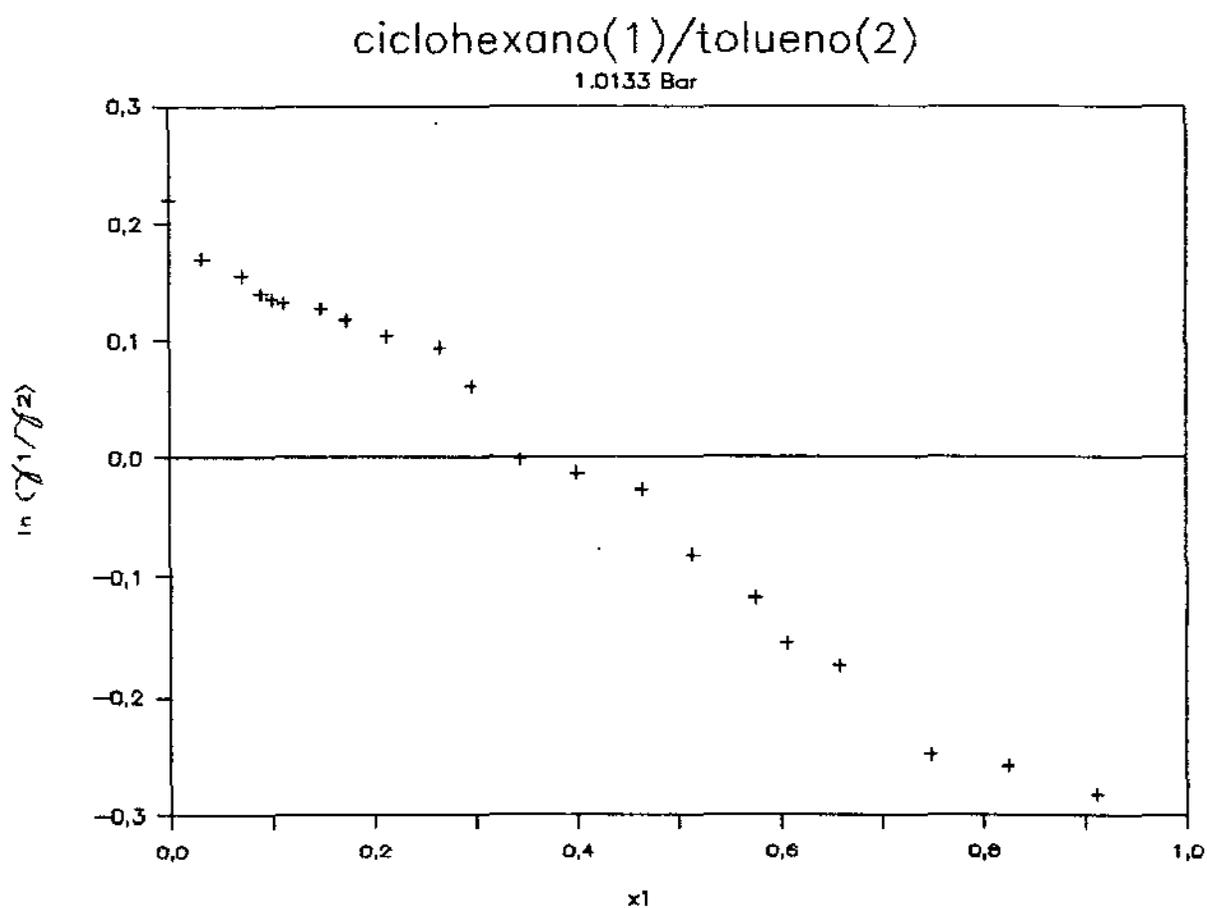


Figura 7.11 $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ em função da composição molar

8. SISTEMAS SALINOS

8.1 Escolha do sistema

Entre os sistemas estudados com relação ao efeito salino o sistema etanol/água se caracteriza como sendo o que recebeu mais atenção por parte dos pesquisadores. A maioria dos dados entretanto se limitam à sistemas saturados com sal, e poucos sais foram submetidos a um estudo mais detalhado no que se refere ao efeito salino com baixas concentrações de sal.

Para o sistema etanol/água, alguns sais orgânicos, notadamente o acetato de sódio e de potássio, alteram substancialmente a concentração da fase vapor do equilíbrio, além de possuírem a capacidade de eliminar o azeótropo, mesmo a baixas concentrações. Os mesmos foram utilizados em processos industriais de desidratação de etanol. Verifica-se que a quantidade de dados de equilíbrio do sistema etanol/água/acetato de potássio é razoavelmente grande quando comparada à dados de outros sistemas, especialmente para regiões de concentração não saturada.

Este fato, aliado ao baixo custo, torna o acetato de potássio indicado para o teste do ebuliômetro proposto neste trabalho.

O sistema etanol/água/acetato de potássio foi estudado por COSTA NOVELLA e TARRASÓ (1952), utilizando um equipamento de equilíbrio por eles desenvolvidos, descrito no capítulo II deste trabalho. O estudo se limitou ao sistema saturado com sal, a 760 mmHg. Foi verificado a eliminação do ponto de azeotropia, e a elevação da temperatura de ebulição devido à presença do sal.

Posteriormente, KLAR e SLIWKA (1958) estudaram o mesmo sistemas, porém limitando-se coletar dados de equilíbrio na região rica em etanol (acima de 90% em peso). O aparelho de equilíbrio utilizado foi um do tipo Othmer. O estudo abrange dados de equilíbrio a diferentes concentrações de sal, mas os autores não reportaram as temperaturas de equilíbrio medidas.

MERANDA e FURTER (1966) pesquisaram o sistema acima a 755 mmHg, sob condições de saturação, utilizando o ebulliômetro de Furter, descrito no capítulo II. Os dados foram reportados graficamente, incluindo os valores de temperatura de equilíbrio. Os mesmos autores (MERANDA e FURTER, 1972) estudaram o sistema etanol/água/acetato de potássio em condições de concentração de sal abaixo do ponto de saturação. Os dados foram apresentados sob a forma gráfica, porém somente os diagramas de composições.

O estudo mais intensivo deste sistema foi realizado por SCHMITT (1979), que, utilizando um ebulliômetro do tipo Othmer modificado por Furter, levantou os dados de equilíbrio para diferentes concentrações constantes de sal, inclusive para a condição de saturação com acetato de potássio. As figura 8.1 e 8.2 mostram uma comparação dos dados de equilíbrio de Costa-Novella, Schmitt e Furter, para condições de saturação. Os dados de Furter foram lidos a partir de gráficos, estando portanto sujeitos a um pequeno erro. Nota-se claramente uma discrepância entre os dados dos diferentes autores, tanto no diagrama de composições como no de temperaturas de ebulição. Os dados de Costa-Novella se afastam nitidamente do comportamento dos dados dos outros autores.

A figura 8.3 apresenta uma comparação dos dados de Schmitt com os de Furter, para concentrações de sal abaixo do ponto de saturação. Os dados de Furter foram novamente lidas a partir de

um gráfico, e um pequeno erro deverá ser levado em conta durante a comparação. Verifica-se que as composições da fase vapor dos dados de Furter possuem valores inferiores aos de Schmitt, em toda a faixa de composição. Única exceção são os dados para o sistema saturado com sal, onde os dados de Furter para concentrações acima de 0,2 (fração molar de etanol em base livre de sal) apresentam composições de vapor superiores aos de Schmitt.

A discrepância encontrada entre os dados de equilíbrio do sistema etanol/água/acetato de potássio de diferentes autores, utilizando diferentes equipamentos ebulliométricos, justifica claramente a proposição de um novo equipamento, com o objetivo de possibilitar a determinação mais precisa de dados de equilíbrio líquido-vapor de soluções salinas.

8.2 Método de determinação das composições

Comparado com o sistema binário estudado no capítulo 7, o estudo de um sistema ternário apresenta uma dificuldade maior no que se refere à determinação das composições em equilíbrio. Enquanto que para um sistema binário a composição pode ser determinada diretamente através da medida do índice de refração, tal método não é aplicável a sistemas ternários, uma vez que diferentes valores de composição possuem o mesmo índice de refração.

A utilização de outros métodos de análise, como cromatografia gasosa, possibilita somente a determinação da composição dos solventes, visto que o sal não é volatilizado no interior da coluna de arraste. Desta forma, a quantidade de sal deverá ser obtida por outro método.

Vários autores se utilizaram de métodos titulométricos para a determinação das composições em equilíbrio do sistema etanol/água/acetato de potássio (MERANDA e FURTER (1966), KLAR e SLIWKA (1958)). SCHMITT (1979) utilizou um sistema de cromatografia gasosa para tal determinação, e o cromatógrafo foi modificado de forma a evitar a possibilidade de arraste de sal para a coluna. A determinação da quantidade de sal foi efetuada gravimetricamente, evaporando os solventes.

O método a ser utilizado neste trabalho consiste de duas partes distintas. A primeira, utilizando o método gravimétrico, determina a fração mássica de sal na amostra. A outra parte, a partir do índice de refração da amostra e da fração mássica de sal previamente determinada, fornece as frações mássicas dos solventes, e portanto a composição molar das fases em equilíbrio.

8.2.1 Determinação da quantidade de sal na amostra

Conforme SCHMITT (1979), um método adequado para a determinação da quantidade de sal em uma solução é a evaporação cuidadosa dos solventes, e a pesagem da amostra antes e depois da evaporação.

Neste trabalho, este método foi utilizado com resultados satisfatórios. Uma quantidade de amostra previamente pesada era acondicionada no interior de um béquer, de 25 ml de volume, também pesado, e colocado em estufa termostaticada à aproximadamente 70°C. Após 24 horas, a solução foi evaporada, restando no frasco somente o sal. Uma vez resfriado em dessecador, o frasco é pesado

e determinada a quantidade de sal por diferença de massas. A divisão da massa do sal pela massa inicial de amostra fornece o valor da fração mássica.

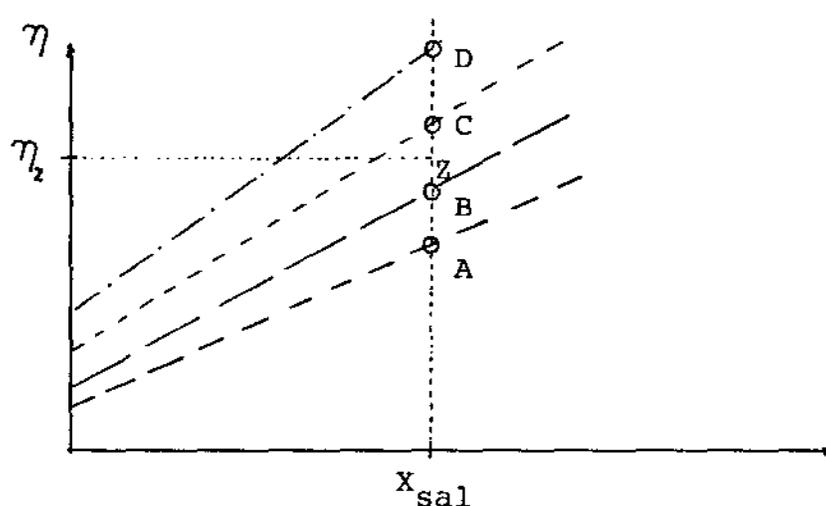
Devido ao fato de o acetato de potássio ser levemente higroscópico, é necessário levar em conta a presença de uma pequena quantidade de água no sal, após a evaporação. Schmitt eliminou esta água através da fusão do sal em cadinho de porcelana. Um estudo efetuado com a utilização de diferentes amostras e quantidades de sal mostrou que a massa de água retida nos cristais se situa por volta de 0,6% da massa de sal. Este fator foi determinado eliminando-se a água dos cristais de sal através da fusão do sal, e posterior pesagem. A utilização deste fator nos cálculos das composições elimina a necessidade de liquefazer as amostras de sal, sem entretanto incorrer em um erro considerável.

8.2.2 Determinação da composição de solventes na amostra

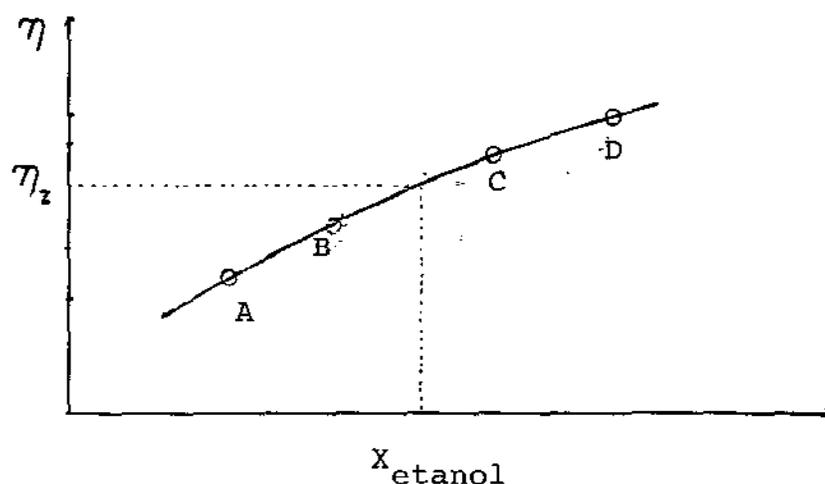
Verificou-se que a adição de acetato de potássio a uma solução de água e etanol aumenta o valor do índice de refração. Este aumento ocorre de uma forma linear, isto é, para concentrações de sal não muito elevadas (menores que 0,4 fração mássica de sal), o índice de refração é uma função linear da fração mássica de sal na solução. O mesmo fenômeno se repete para toda a faixa de concentração de solventes.

Desta forma, a medição do índice de refração da solução, e o conhecimento da fração mássica de sal podem levar à determinação da quantidade de solventes na amostra.

O diagrama abaixo ilustra o método adotado:



Conhecido o valor da fração mássica de sal (X_{sal}), os índices de refração dos pontos A, B, C e D são calculados. Uma vez que o índice de refração da amostra corresponde ao ponto Z, que se localiza entre duas linhas de composição de solventes constante (isopletas), uma interpolação adequada fornece o valor da composição da isopleta que passa por Z, determinando assim a composição de solventes, conforme mostra a figura abaixo:



A combinação deste valor com a fração mássica de sal leva à determinação da composição da amostra em frações molares.

Para a determinação das curvas de calibração, foram preparadas amostras de água e etanol, com composições variando de 0,00 até 0,63 (fração mássica de etanol em água). Para cada composição foi levantada a curva de índice de refração em função da quantidade de acetato de potássio adicionado. Os resultados estão apresentados nas figuras 8.4 e 8.5. A figura 8.6 mostra o comportamento do índice de refração para o sistema etanol e água, sem a presença de sal. As tabelas estão apresentadas no apêndice C.

As curvas foram ajustadas para uma função linear pelo método dos mínimos quadrados, e os ajustes obtidos são apresentados abaixo:

X_{etanol}	A	B
0,0000	0,11875	1,3330
0,0423	0,12000	1,3354
0,0946	0,11675	1,3388
0,1509	0,11075	1,3428
0,2161	0,08625	1,3474
0,3232	0,09000	1,3538
0,4940	0,07675	1,3603
0,6025	0,07400	1,3635

onde: X_{etanol} = fração mássica de etanol em água

X_{sal} = fração mássica de sal na solução

$$\eta = A X_{\text{sal}} + B \quad (\text{a } X_{\text{etanol}})$$

O coeficiente de correlação para todos os casos foi maior que 0,99.

Para verificar a precisão do método de análise, foram preparadas amostras com composição conhecida, e então submetidas ao método de análise proposto, comparando-se os resultados. Os ensaios mostraram que o método proposto apresenta boa precisão, fornecendo um desvio médio de aproximadamente 0,002 (fração molar).

A curva de índice de refração em função da composição massica de etanol em água foi ajustada pelo método dos mínimos quadrados, sob a forma de um polinômio:

$$\eta_D = \sum_{i=0}^6 x_{\text{etanol}} A_i^i \quad 8.1$$

onde os coeficientes são:

$A_0 = 1,33303$	$A_1 = 0,051201$
$A_2 = 0,116355$	$A_3 = -0,0193678$
$A_4 = -1,45067$	$A_5 = 3,01091$
$A_6 = -1,80371$	

O ajuste acima fornece um erro médio de $1 \cdot 10^{-4}$ (índice de refração) e um desvio máximo de $2 \cdot 10^{-4}$. Para a resolução da equação acima é utilizado o método de Newton-Raphson.

O índice de refração do sistema etanol/água apresenta um ponto de máximo, próximo à fração mássica de 0,7 de etanol. Para valores acima de 0,7 a curva apresenta uma pequena variação de índice de refração com a composição. Esta região é portanto inadequada para ser utilizada na determinação da composição, e torna-se necessário utilizar a técnica de diluição da amostra com água para que esta se situe em uma região propícia para a medida do índice de refração. A quantidade de água adicionada deverá ser

levada em conta nos cálculos.

8.2.3 Equações para o cálculo das composições

Uma vez que a fase vapor não apresenta o sal na sua composição, os métodos e as equações utilizadas para o cálculo das composições de cada fase são diferentes.

8.2.3.1 Fase vapor

A fase vapor possui a característica de não apresentar o sal na sua composição. Desta forma, a determinação da composição envolve somente a medida do índice de refração, tomado o cuidado de diluir a amostra com água quando necessário. A fração massica do etanol é então dada por:

$$X_{et} = \frac{(m_{amostra} + m_{água}) X_{med}}{m_{amostra}} \quad 8.2$$

onde X_{med} = Composição calculada a partir do índice de refração da amostra

$m_{água}$ = massa de água adicionada

$m_{amostra}$ = massa da amostra

8.2.3.2 Fase líquida

A fração mássica de sal em uma amostra é dada por

$$X_{\text{sal}} = \frac{m_{\text{sal}} \cdot 0,994}{m_{\text{amostra}}} \quad 8.3$$

onde m_{sal} é a massa de sal na amostra utilizada para a sua determinação e o fator 0,994 corrige a umidade ainda presente no sal após a sua secagem em estufa. Para o cálculo da composição da fase líquida em relação aos solventes, a amostra é diluída com água, é medido o índice de refração.

$$m_{\text{sal}} = X_{\text{sal}} \cdot m_{\text{amostra}} \quad 8.4$$

$$X_{\text{sal dil.}} = \frac{m_{\text{sal}}}{m_{\text{amostra}} + m_{\text{água}}} \quad 8.5$$

A grandeza $X_{\text{sal dil.}}$ corresponde á variável independente das curvas de calibração. Utilizando a fração mássica de sal e as curvas de calibração previamente determinadas, é calculada a fração mássica aparente de etanol ($X_{\text{et.ap}}$) da amostra. O termo "aparente" é utilizado uma vez que é necessário corrigir a composição em função da água adicionada.

A composição de etanol na amostra com relação aos solventes é então dada por:

$$m_{\text{et}} = X_{\text{et.ap}} (m_{\text{amostra}} + m_{\text{água}} - m_{\text{sal}}) \quad 8.6$$

$$X_{\text{et}} = \frac{m_{\text{et}}}{m_{\text{amostra}} - m_{\text{sal}}} \quad 8.7$$

onde X_{sal} = fração mássica de sal na amostra
 $X_{\text{sal dil.}}$ = fração mássica de sal na amostra após diluição
 X_{et} = fração mássica de etanol na amostra
 $X_{\text{et.ap}}$ = fração mássica aparente de etanol na amostra
 m_{sal} = massa de sal na amostra utilizada para determinação
 da composição de solventes
 $m_{\text{água}}$ = massa de água utilizada na diluição
 m_{amostra} = massa de amostra

Finalmente, a composição molar da amostra é calculada a partir da composição mássica:

$$x_i = \frac{X_i / M_i}{\sum_{j=1}^3 x_j / M_j} \quad 8.8$$

B.3 Reagentes utilizados

O etanol utilizado para os ensaios é o mesmo utilizado para a determinação da curva de pressão de vapor, cujas características já foram apresentadas no capítulo 7. A água utilizada é água destilada. Para comparação, foi determinado o seu ponto de ebulição normal, obtendo-se 373,15 K, para a pressão de 1,0133 Bar.

O acetato de potássio é da REAGEN e da ECIBRA, para análise. O acetato da ECIBRA teve que ser purificado, uma vez que apresentava resíduos insolúveis. Tal purificação consiste em dissolver o sal em água destilada, filtrar e recristalizar em estufa. Este procedimento não foi necessário para o acetato da REAGEN, uma vez que este se apresenta sob a forma de cristais, sem contaminação.

B.4 Sistema água/etanol/acetato de potássio

Os dados de equilíbrio para o sistema ternário etanol/água/acetato de potássio foram determinados à 1,0133 Bar, à diferentes concentrações de sal. Para tanto foram preparadas soluções salinas com etanol e com água, ambas possuindo a mesma fração molar de acetato. Uma verificação do balanço de massa mostrou que qualquer solução formada por estas duas soluções possui a mesma concentração molar de sal. Este cuidado permite com que os dados sejam obtidos mantendo a concentração de sal constante, uma vez que a solução estudada no interior do ebuliômetro é composta pela mistura da solução salina de etanol e solução salina de água.

Utilizando o procedimento experimental descrito no capítulo 6, a solução de etanol e sal é alimentada no interior do frasco de ebulição. Uma vez atingido o regime de ebulição, são retiradas as amostras das fases e lida a temperatura correspondente de equilíbrio. Para alterar a composição da solução, parte da solução é retirada e substituída por uma quantidade igual de solução aquosa de acetato de potássio, procedendo-se ao estabelecimento de um novo estado de equilíbrio. Desta forma é possível estudar o sistema varrendo toda a faixa de composições de solventes, mantendo a composição molar de sal na solução constante.

Os dados de equilíbrio foram obtidos para as concentrações de 0,025, 0,050, 0,066, 0,085 e 0,150 (fração molar de acetato). Para efeito de comparação, os dados de equilíbrio para o sistema etanol/água sem sal também foram levantados.

8.6.1 Análise dos resultados - sistema etanol/água

Os resultados obtidos para o sistema binário etanol/água são apresentados no apêndice C.

As figuras 8.7 e 8.8 representam os dados de equilíbrio do sistema etanol/água, a 1,0133 Bar. No mesmo gráfico, são apresentados os dados de KRAEHENBUEHL (1987), para efeito de comparação. Verifica-se uma boa concordância dos dados experimentais, tanto para as composições como para a temperatura de equilíbrio.

O ponto de azeotropia foi determinado graficamente como sendo localizado na fração molar de etanol de 0,897, a uma temperatura de 351,25 K, enquanto que os encontrados por KRAEHENBUEHL (1987) foram de 0,915 e 351,15, respectivamente.

As figuras 8.9 e 8.10 apresentam os gráficos dos coeficientes de atividade e $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ para o sistema acima, em função da composição da fase líquida.

Para testar a consistência destes dados optou-se pela utilização da equação 3.47, termodinamicamente correta, uma vez que se encontram na literatura dados de entalpia de excesso para este sistema (LARKIN, 1975), sob a forma de uma série de potência em função da concentração x_1 e da temperatura. O termo do lado esquerdo da equação 3.47 apresenta o seguinte valor:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0,00183 \quad (a)$$

A integração do lado direito da equação 3.47 é dificultado pelo fato de a entalpia de excesso ser função da temperatura e da composição da fase líquida. Entretanto, a temperatura da solução é função da composição, conforme o diagrama de equilíbrio, e portanto é possível expressar a entalpia de excesso em função de uma única variável, a temperatura. A integração numérica forneceu o valor de:

$$\int_{T_{x_1=0}}^{T_{x_1=1}} \frac{\Delta H^{Ex}}{R T^2} dT = 0,000130 \quad (b)$$

Este valor é aparentemente pequeno se for levada em consideração a não idealidade do sistema etanol/água. Entretanto, a análise do comportamento da entalpia de excesso em função da composição (LARKIN, 19750), mostra uma região com ΔH^{Ex} negativa, e uma região com ΔH^{Ex} positiva, de forma que na integração ocorre uma compensação da área, e portanto, um valor pequeno da integral

(figura 8.10).

Termodinamicamente, o valor (a) e o valor (b) deviam ser iguais. RAAL e colab. (1972) utilizaram o método acima para a verificação da consistência de dados para os sistemas etanol/n-heptano e metanol/n-hexano, obtendo discrepâncias maiores que neste trabalho, e mesmo assim considerando os sistemas como sendo consistentes.

A aplicação do critério de Herington leva um valor de D-J de 6,738, e portanto os dados são considerados consistentes.

8.6.2 Análise dos resultados - sistemas salinos

Os dados de equilíbrio para os sistema salino etanol/água/acetato de potássio são apresentados no apêndice C, tabelas C.7 a C.11. As figuras 8.12 a 8.19 mostram o comportamento do sistema, comparado com dados de SCHMITT (1979). Uma comparação é possível para as concentrações de sal de 0,025, 0,050 e 0,085, pois estes valores estão muito próximos das concentrações salinas utilizadas por Schmitt (0,027, 0,053 e 0,085).

Verifica-se que para os dados de equilíbrio em geral, as composições da fase vapor dos dados de Schmitt apresentam um valor superior aos dados obtidos neste trabalho. O mesmo fenômeno ocorre relacionado com a temperatura de equilíbrio.

Para o sistema com fração molar de sal de 0,025 (figuras 8.12 e 8.13), é verificado uma boa concordância entre os valores da composição de ambas as fases, apesar de a concentração salina de Schmitt ser 0,002 acima da deste trabalho. Para o acaso da temperatura de equilíbrio, os valores de Schmitt se situam em mé-

dia 1 a 3 K acima que os obtidos experimentalmente.

Para a concentração salina de 0,050 em fração molar (figuras 8.14 e 8.15), as composições da fase vapor de Schmitt possuem um valor mais elevado que os deste trabalho. Este desvio existe em toda a faixa de composição dos solventes e corresponde a aproximadamente 0,02 (fração molar). Um desvio sistemático análogo pode ser identificado para a temperatura de equilíbrio, que se situa de 2 a 4 K acima da medida experimentalmente. As figuras 8.16 e 8.17 ainda apresentam os dados experimentais para a concentração salina de 0,066 (fração molar), comparados com os dados de Schmitt para concentração salina de 0,050.

As figuras 8.18 e 8.19 mostram os dados do sistema com 0,085 fração molar de acetato de potássio. De acordo com o observado para os sistemas com concentrações molares menores que 0,085, para esta concentração os valores de Schmitt para composição da fase vapor também apresentam um valor superior aos encontrados neste trabalho. Para o caso da temperatura de equilíbrio, esta apresenta um desvio em toda a faixa, alcançando um valor máximo de aproximadamente 6 K.

Os resultados para o sistema com uma fração molar de 0,150 são apresentados nas figuras 8.20 e 8.21. Uma vez que Schmitt não estudou o sistema com esta concentração salina, é feita uma comparação dos resultados experimentais a 0,150 com os dados de Schmitt para 0,102 fração molar. Nota-se que para ambos os resultados as curvas de composição estão bem próximas, o que, considerando que a composição salina apresenta uma diferença de 50%, leva a concluir que os dados de Schmitt apresentam uma composição na fase vapor superior que os deste trabalho. O mesmo raciocínio pode ser aplicado para o diagrama da temperatura de equilíbrio.

Neste caso, apesar da concentração salina de Schmitt ser menor que a deste trabalho, as temperaturas medidas por Schmitt são na sua quase totalidade maiores que as deste trabalho. Devido a problemas de saturação, os dados para este sistema abrangem a faixa de 0,00 a 0,85, fração molar de etanol em base livre de sal.

É interessante notar que em todos os sistemas, a diferença de temperatura entre a medida por Schmitt e a deste trabalho, é maior para a região rica em água, e menor para a região rica em etanol. De forma generalizada, a temperatura de equilíbrio obtida por Schmitt se localiza acima da temperatura medida neste trabalho. A explicação provável para tal fenômeno é o fato de SCHMITT (1979) ter utilizado um ebuliômetro de Othmer, que conforme foi visto em capítulos anteriores, apresenta a desvantagem de promover o superaquecimento da fase vapor, levando a leituras incorretas da temperatura de equilíbrio.

Os coeficientes de atividade para os solventes foram calculados para os dados experimentais, e são apresentados nas tabelas C.12 a C.16 do apêndice C. Como ilustração, são apresentados graficamente os coeficientes de atividade calculados, para o sistema com concentração salina de 0,66 fração molar, nas figuras 8.22 e 8.23. Os coeficientes de atividade foram calculados de duas formas distintas. A primeira forma utiliza a equação 3.40, considerando a fração molar do solvente como sendo em base livre de sal, isto é, a composição de sal não é considerada. Este método foi empregado por COSTA NOVELLA (1952), e SCHMITT (1979). A outra forma considera a presença do sal, e ainda leva em conta a dissociação deste em íons, conforme comentado no capítulo 3. Este método foi utilizado por BARBA e colaboradores (1985) e SANDERS e

colaboradores (1986).

Na figura 8.22, os coeficientes foram calculados sem considerar o sal, enquanto que na figura 8.23 o sal, como também a sua dissociação, foram considerados. Em ambos os casos verifica-se uma diminuição dos coeficientes de atividade dos solventes, quando estes estão em concentrações elevadas (próximos ao extremo da curva), quando comparados aos coeficientes de atividade obtidos para a solução sem sal. Para a região rica em etanol, ambos os coeficientes de atividade diminuem com o aumento da concentração de sal. Ambas as observações estão em concordância com os resultados obtidos por COSTA NOVELLA (1952), quanto ao comportamento dos coeficientes de atividade. Entretanto, para a região rica em água, Costa Novella verifica uma diminuição dos coeficientes de atividade para ambos os solventes, fenômeno que não foi totalmente verificado para o etanol neste trabalho.

O decréscimo do coeficiente de atividade da água é em toda a faixa maior que o da etanol, o que explica o aumento da fração molar de etanol na fase vapor.

Os coeficientes de atividade calculados baseados na presença do sal apresentam valores mais baixos, uma vez que a composição dos solventes é menor que no outro caso.

Para verificar a influência da adição de um sal sobre o equilíbrio líquido-vapor, foi calculada a volatilidade relativa do etanol em relação à água para a solução contendo o sal, pela equação 3.43, utilizando as frações molares dos solventes em base livre de sal. Para tanto, os dados do sistema etanol/água foram ajustados ao modelo semi-empírico de Wilson (PRAUSNITZ, 1986), e calculados os valores necessários da composição da fase vapor para a correspondente composição da fase líquida. O aumento da vo-

latilidade relativa devido à presença do sal pode ser mostrado através da relação vol. rel. da solução salina / vol. rel. da solução sem sal, K (equação 3.44). Os resultados estão apresentados no apêndice C, tabelas C.17 a C.21. As figuras 8.24 e 8.25 apresentam os diagramas típicos obtidos. O comportamento da volatilidade relativa do etanol em relação à água é similar ao apresentado por Costa Novella. Entretanto, para o aumento da volatilidade relativa, a curva apresentada por FURTER e MERANDA (1966) não apresenta o mesmo comportamento que a obtida neste trabalho, possuindo um ponto de máximo por volta de 0,5 (fração molar de etanol), enquanto que neste trabalho o comportamento se mostrou ser de forma inversa. Uma vez que Furter e Meranda não apresentam os pontos experimentais, mas somente a curva, torna-se difícil concluir a respeito desta diferença. Os valores elevados obtidos na região rica em água são decorrentes da imprecisão dos dados de equilíbrio líquido-vapor, aliada ao erro inerente do ajuste efetuado, um vez que o diagrama de equilíbrio apresenta uma inclinação muito grande nesta faixa, permitindo que um pequeno erro na composição leve a um erro muito grande no cálculo da volatilidade relativa. A comparação do fator K obtido para as diferentes concentrações de sal mostra um aumento da volatilidade relativa do sistema salino com o aumento da concentração salina.

8.5 Comportamento do ebulliômetro

Durante os experimentos com soluções salinas, o ebulliômetro mostrou um bom desempenho, sendo a sua operação similar a de sistemas não salinos. Este fato era esperado, uma vez que as concentrações de sal utilizadas eram baixas, provocando poucas alterações na solução.

Verificou-se a necessidade de um cuidado maior na agitação da solução dentro do frasco de ebulição, com o intuito de impedir uma eventual falta de homogeneidade. Devido à presença de sal na solução, o aquecimento necessário para provocar uma ebulição contínua é maior, e portanto necessita de um controle mais cuidadoso. Não foi verificada a deposição de sal dentro do ebulliômetro, nem no sistema de alimentação ou sistema de retirada de solução.

8.6 Análise das incertezas e progressão dos erros

A análise das incertezas e propagação de erros para os sistemas salinos é realizada da mesma forma que apresentada no capítulo VII, levando em consideração as peculiaridades destes sistemas. A diferença reside na determinação da composição da fase líquida, pois neste caso esta apresenta na sua composição um sal, e portanto os erros associados à determinação da quantidade deste devem ser considerados.

8.6.1 Incertezas na determinação da quantidade de solventes no sistema sem sal

O procedimento para a determinação destas incertezas é o mesmo adotado no capítulo 7 para o sistema ciclohexano/tolueno, com a ressalva de que, uma vez que o sistema etanol/água apresenta um ponto de máximo no seu diagrama de índice de refração em função da composição, é necessário considerar o processo de diluição. Assim:

$$\Delta x_1 = \Delta x_1 (T, P, m_1, m_2, m_s, m_a, \eta)$$

onde m_1, m_2 = massas de solventes utilizados para determinação das curvas de calibração

m_s = massa da amostra

m_a = massa de água adicionada para diluir a amostra

Os termos da equação 7.2 para este caso foram calculados de forma numérica, obtendo-se:

$$\frac{\partial x_1}{\partial T} = -0,0286 \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{\partial x_1}{\partial P} = 4,2713 \text{ Bar}^{-1}$$

$$\frac{\partial x_1}{\partial m_1} = 0,6344 \text{ g}^{-1}$$

$$\frac{\partial x_1}{\partial m_2} = -0,6344 \text{ g}^{-1}$$

$$\frac{\partial x_1}{\partial m_s} = -0,4132 \text{ g}^{-1}$$

$$\frac{\partial x_1}{\partial m_a} = -0,3263 \text{ g}^{-1}$$

$$\frac{\partial x_1}{\partial \eta} = 20,711$$

Considerando para as incertezas os valores utilizados no capítulo VII, e ainda considerando que

$$\Delta m_s = \pm 0,00005 \text{ g}$$

$$\Delta m_a = \pm 0,00005 \text{ g}$$

obtem-se como valor da incerteza para a determinação da composição da solução sem sal:

$$\Delta x_1 = \pm 0,003572$$

é necessário considerar o erro devido à interpolação da curva de calibração do índice de refração, que foi estimado como sendo:

$$\Delta x_1 \text{ (I.R.)} = \pm 0,001$$

O valor final para a incerteza na determinação da fração molar de etanol em uma amostra do sistema sem sal é então:

$$\Delta x_1 = \pm 0,004572 \quad \text{ou}$$

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

8.6.2 Incertezas na determinação da quantidade de acetato de potássio na solução

Uma vez que a quantidade de sal na amostra é determinada a partir de pesagens, tem-se que:

$$\Delta X_{\text{sal}} = \Delta X_{\text{sal}} (m_s, m_a, m_f)$$

onde m_s = massa do resíduo final mais massa do frasco

m_a = massa da amostra mais massa do frasco

m_f = massa do frasco utilizado nas pesagens

Assim,

$$\Delta X_{\text{sal}} = \left| \frac{\partial X_{\text{sal}}}{\partial m_s} \right| \Delta m_s + \left| \frac{\partial X_{\text{sal}}}{\partial m_a} \right| \Delta m_a + \left| \frac{\partial X_{\text{sal}}}{\partial m_f} \right| \Delta m_f$$

onde : $\Delta m_s = \pm 0,00005 \text{ g}$

$\Delta m_a = \pm 0,00005 \text{ g}$

$\Delta m_f = \pm 0,00005 \text{ g}$

As diferenciais foram calculadas de forma numérica, obtendo-se:

$$\frac{\partial X_{\text{sal}}}{\partial m_s} = 50,5 \text{ g}^{-1}$$

$$\frac{\partial X_{\text{sal}}}{\partial m_a} = 49,75 \text{ g}^{-1}$$

$$\frac{\partial X_{\text{sal}}}{\partial m_f} = 49,75 \text{ g}^{-1}$$

Desta forma, a incerteza na determinação da composição da sal na amostra é (equação 7.2), em fração mássica:

$$\Delta X_{\text{sal}} = 0,00075 \quad \text{ou}$$

$$X_{\text{sal}} = (X_{\text{sal}} \pm 0,0008)$$

A incerteza para esta grandeza, quando expressa em fração molar, se torna inferior a 0,0002.

B.6.3 Incerteza na determinação da composição molar dos solventes na solução salina

Para esta caso, deve ser considerada a incerteza da determinação da fração mássica do acetato de potássio, X_{sal} , que foi calculado (item 8.8.2) como sendo igual a 0,0008.

A derivada da fração molar de etanol em função da fração mássica de sal é dada por:

$$\frac{\partial x_1}{\partial X_{\text{sal}}} = -1,922$$

Somando este termo ao calculado no item 8.8.1, o valor da incerteza se torna:

$$\Delta x_1 = \pm 0,006092, \quad \text{ou}$$

$$x_1 = (x_1 \pm 0,006)$$

O valor acima inclui a incerteza estimada para a interpolação das curvas de calibração.

Este valor para a incerteza é comparável ao obtido por SCHMITT (1979), que foi de 0,003 para ambas as fases, uma vez que este utilizou técnicas cromatográficas para a determinação das composições.

É entretanto necessário ressaltar que os valores calculados para as incertezas das composições de ambas as fases foram calculadas utilizando um ponto experimental arbitrário, e desta forma não há garantias de que este valor de incerteza seja constante ao longo de toda a faixa de composições e igual para todos os pontos experimentais.

Este fato explica os elevados valores de K (α_{sal}/α_{12}) obtidos na região rica em água.

B.7 Conclusões

Os resultados experimentais mostram claramente uma diferença entre os dados de equilíbrio obtidos com o ebulliômetro proposto, quando comparados com os dados de outros autores. Entretanto, a repetida referência encontrada na literatura de que o ebulliômetro de Othmer possui inconvenientes quanto à determinação correta das condições de equilíbrio, permite concluir que o equipamento proposto possui as qualidades para ser utilizado no estudo do efeito salino.

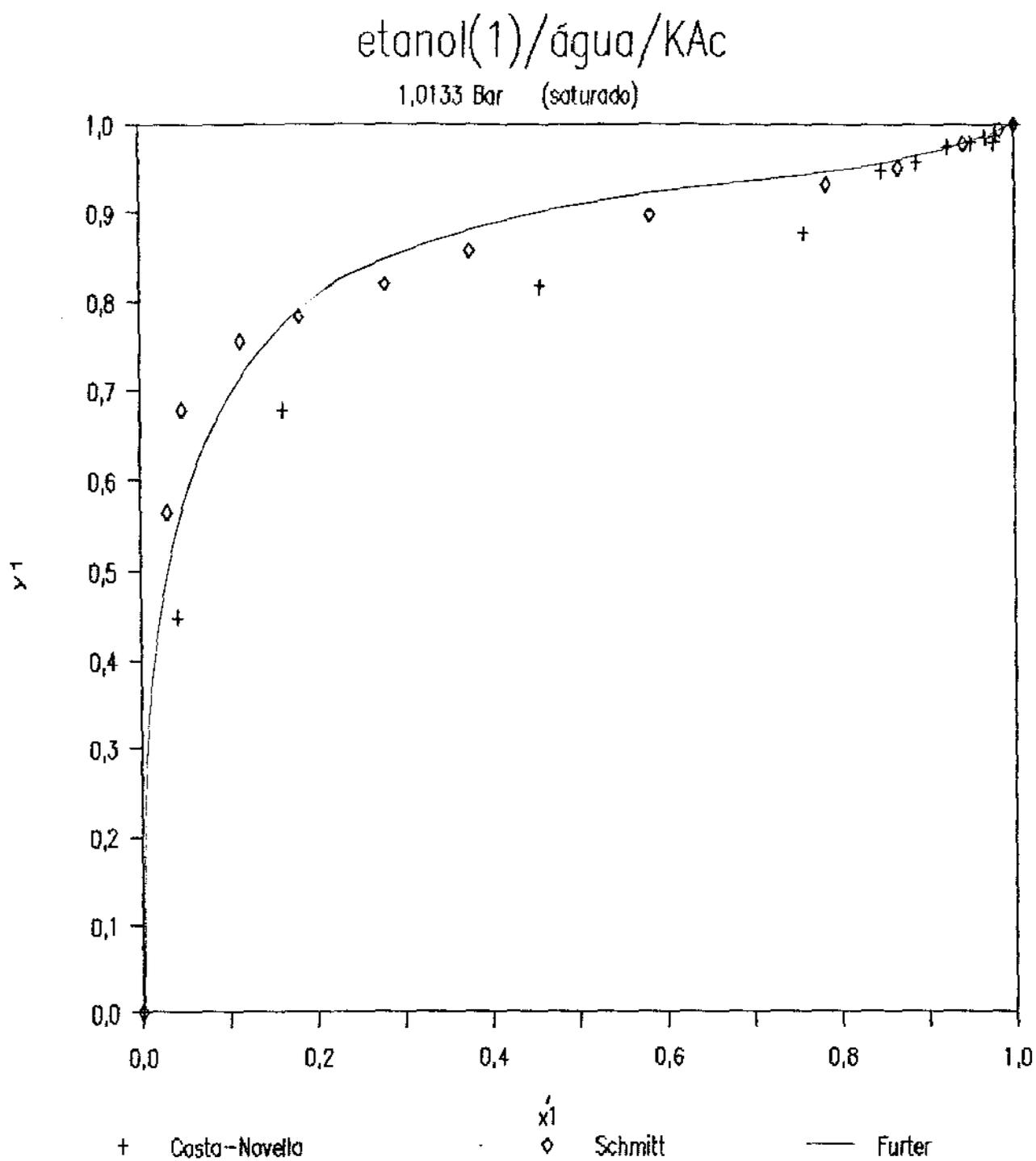


Figura 8.1 - Comparação dos dados de equilíbrio de outros autores

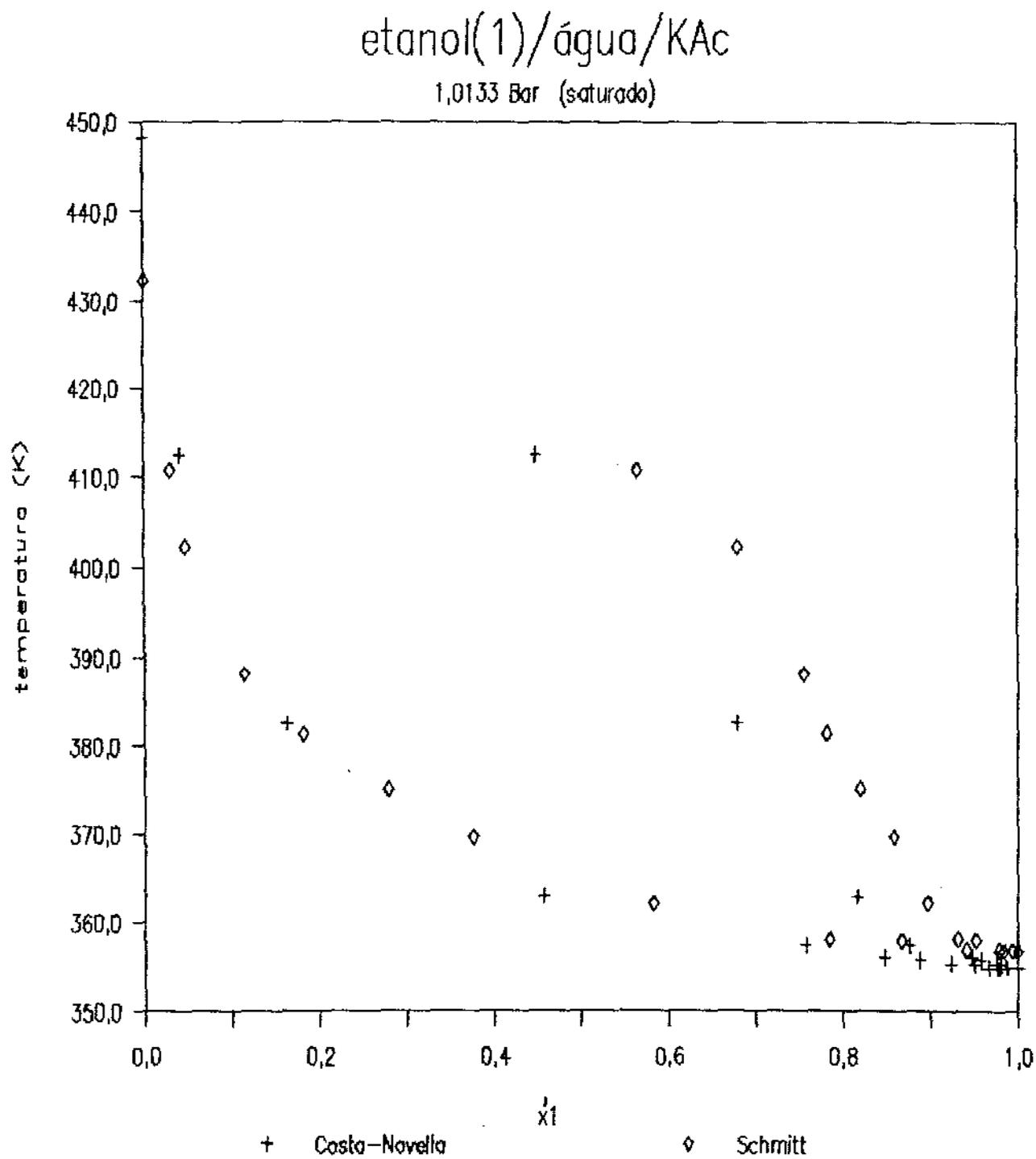


Figura 8.2. - Comparação dos dados de equilíbrio de outros autores

etanol(1)/água/KAc

Schmitt 1,0133 Bar

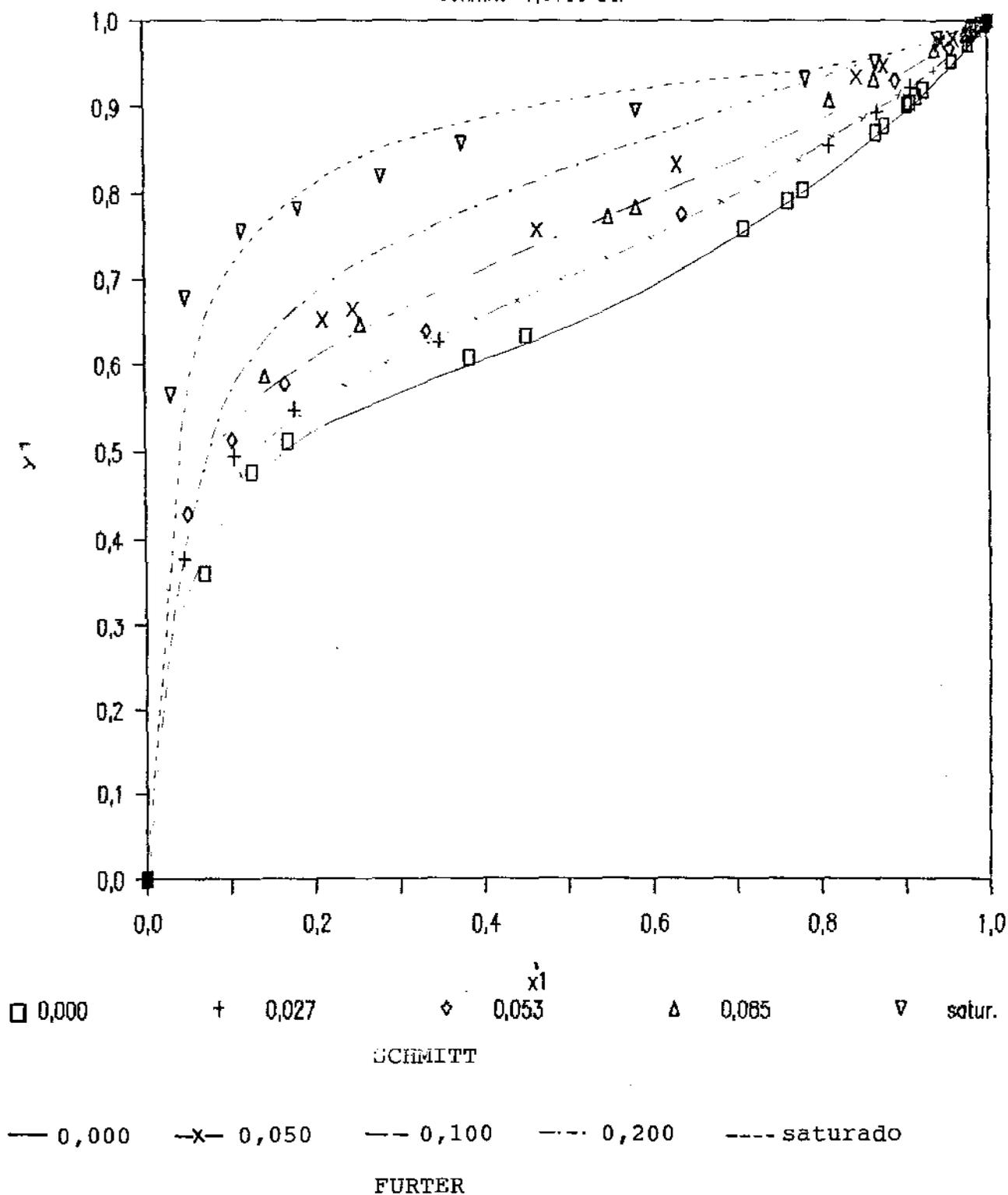


Figura 8.3 - Comparação de dados de equilíbrio para condições não saturadas

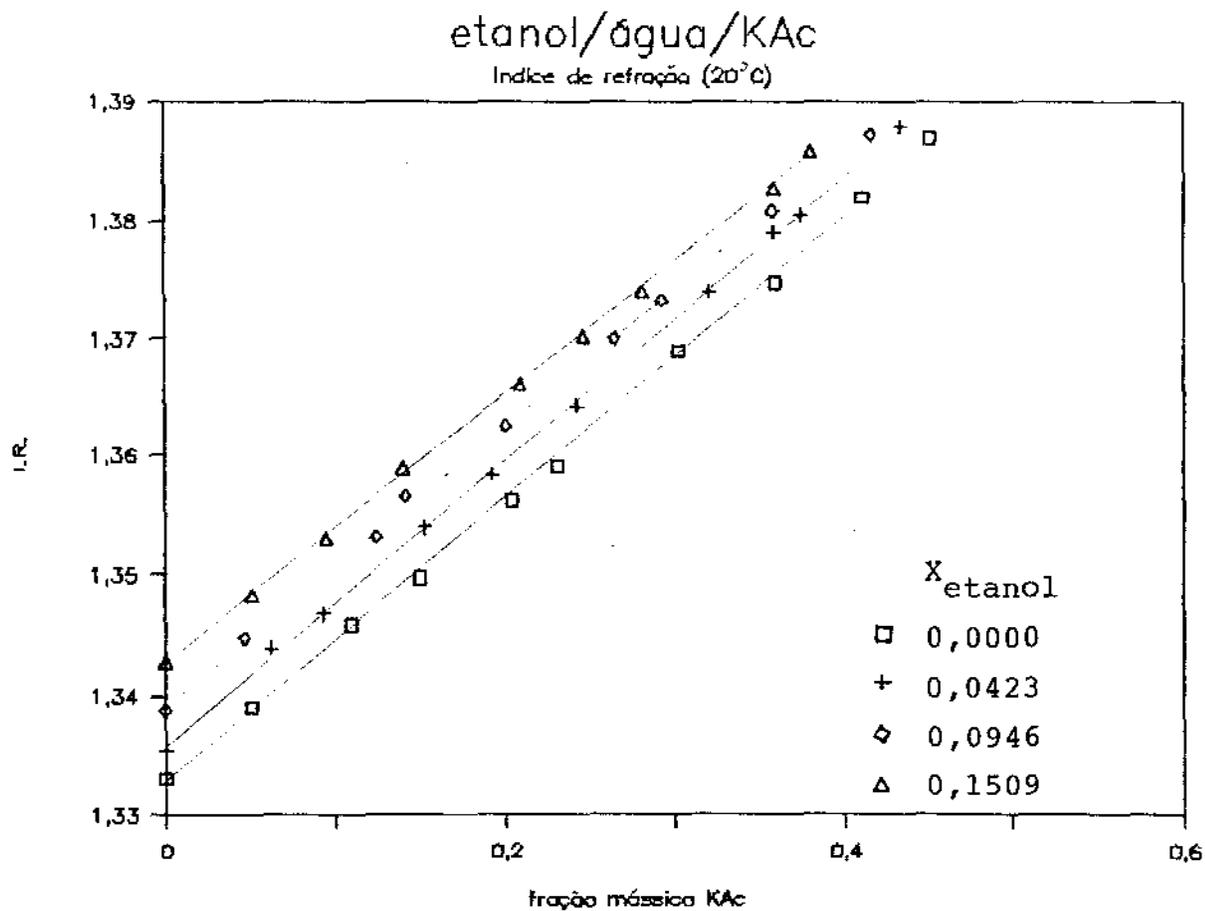


Figura 8.4 - Índice de refração da solução salina

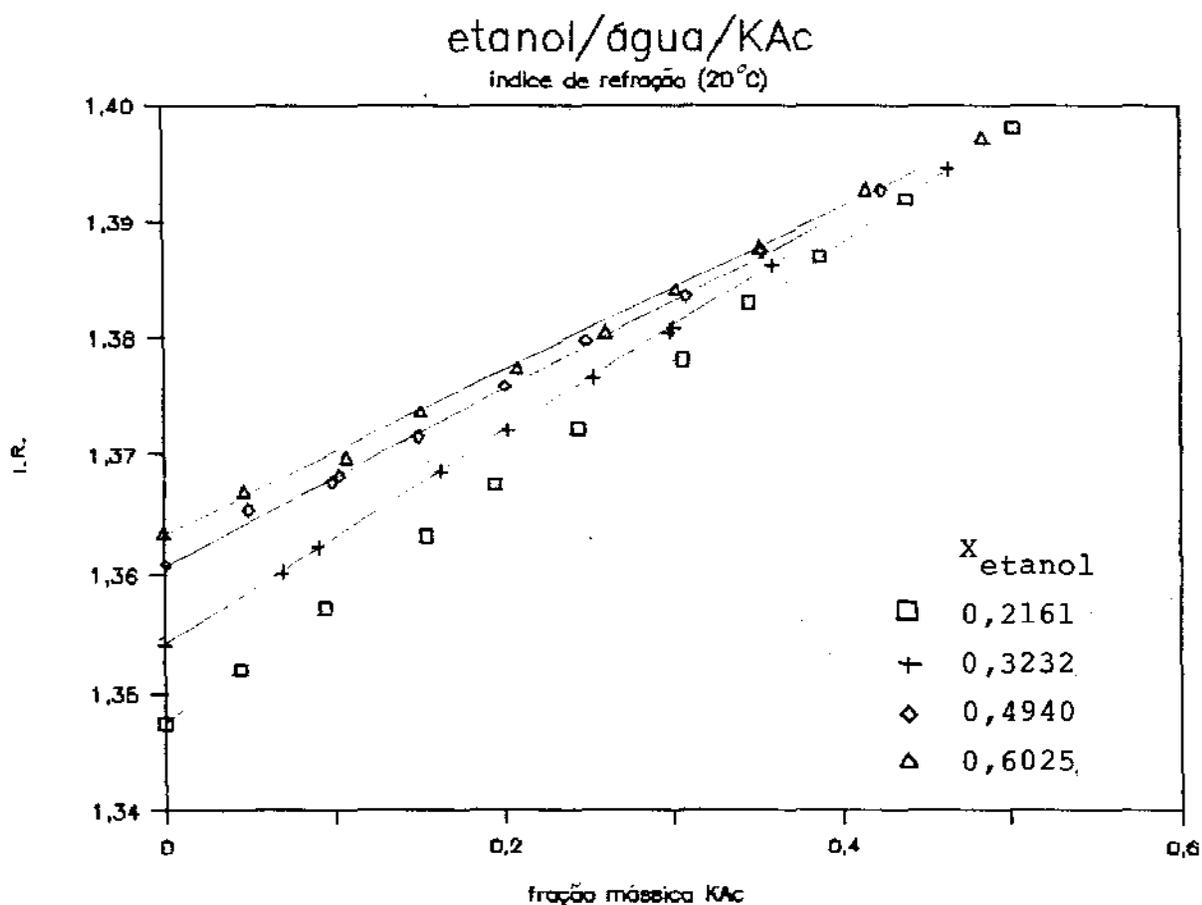


Figura 8.5 - Índice de refração da solução salina

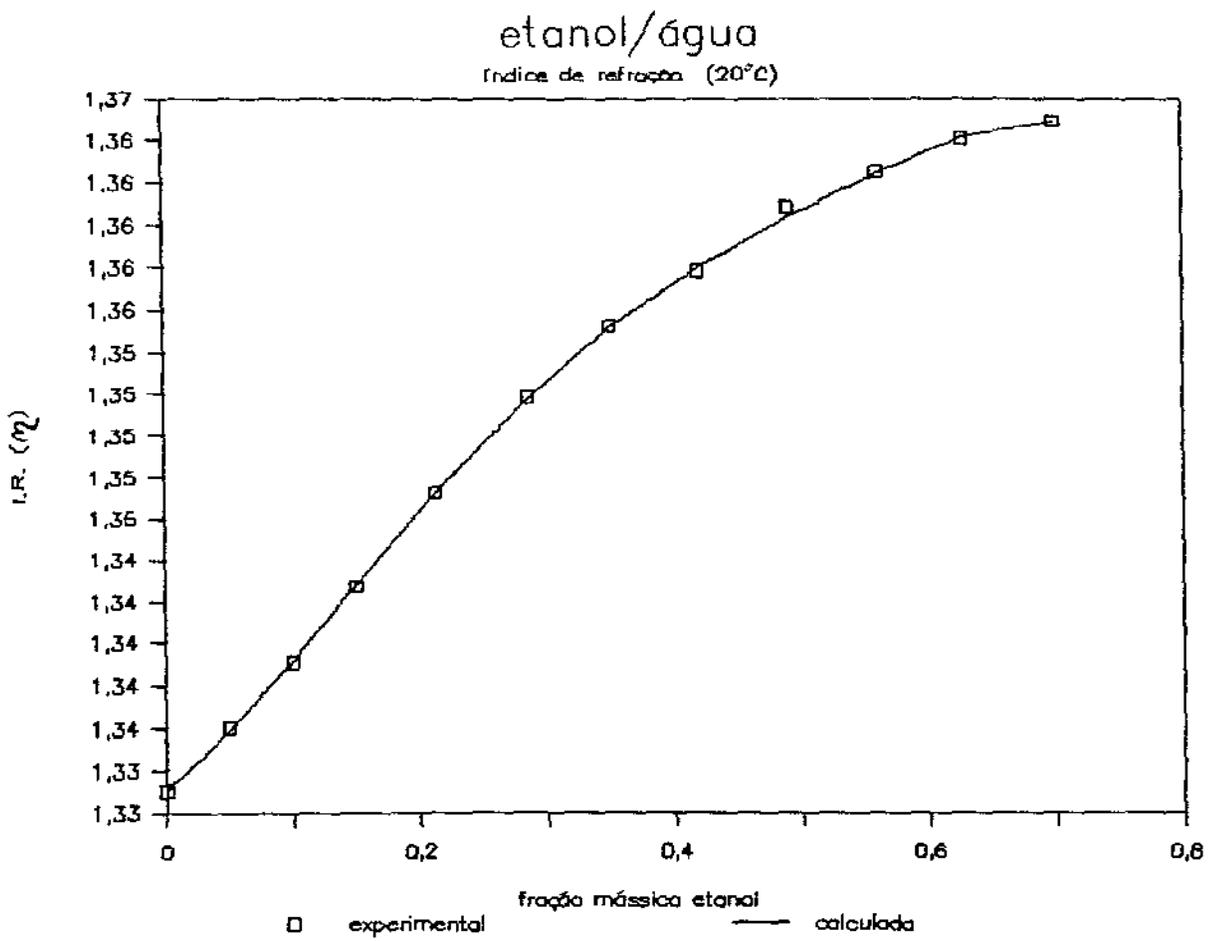


Figura 8.6 Curva de calibração do índice de refração em função da fração mássica do etanol

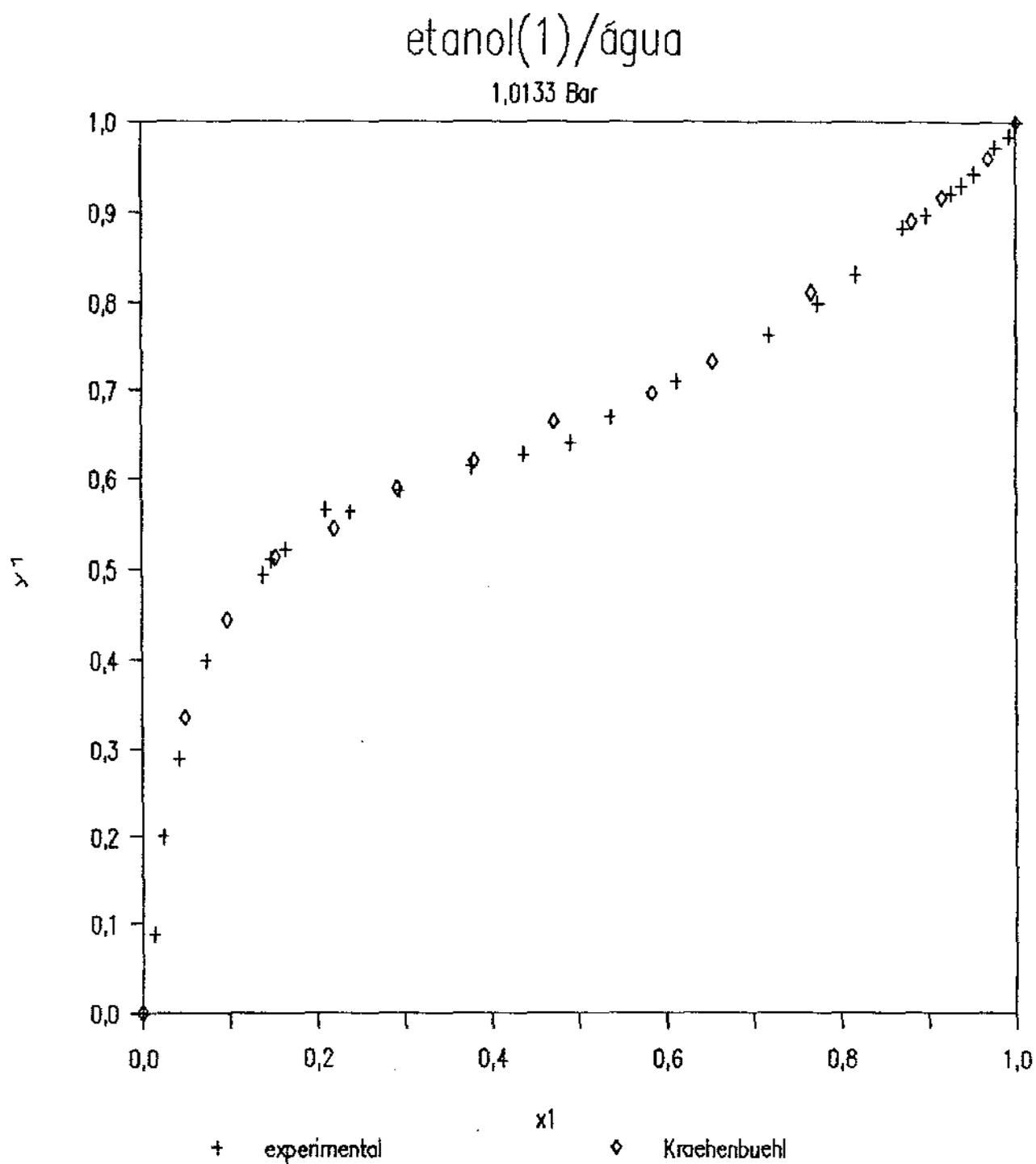
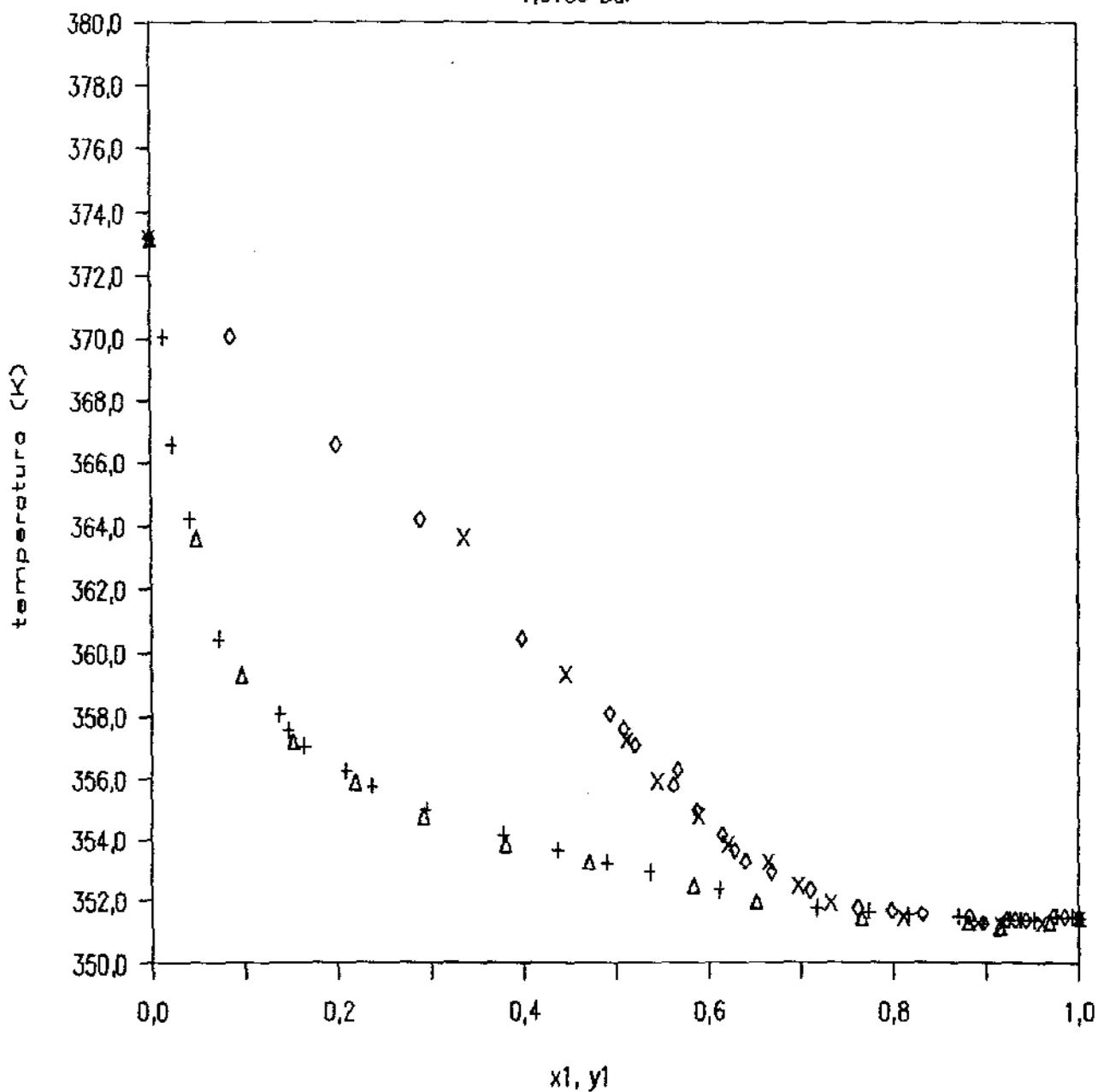


Figura 8.7 - Diagrama de equilíbrio de fases para o sistema etanol/água (x_1, y_1) a 1,0133 Bar

etanol(1)/água

1,0133 Bar



+◇ este trabalho △× KRAEHENBUEHL

Figura 8.8 - Diagrama de equilíbrio de fases (x_1, y_1, T) para o sistema etanol/água a 1,0133 Bar

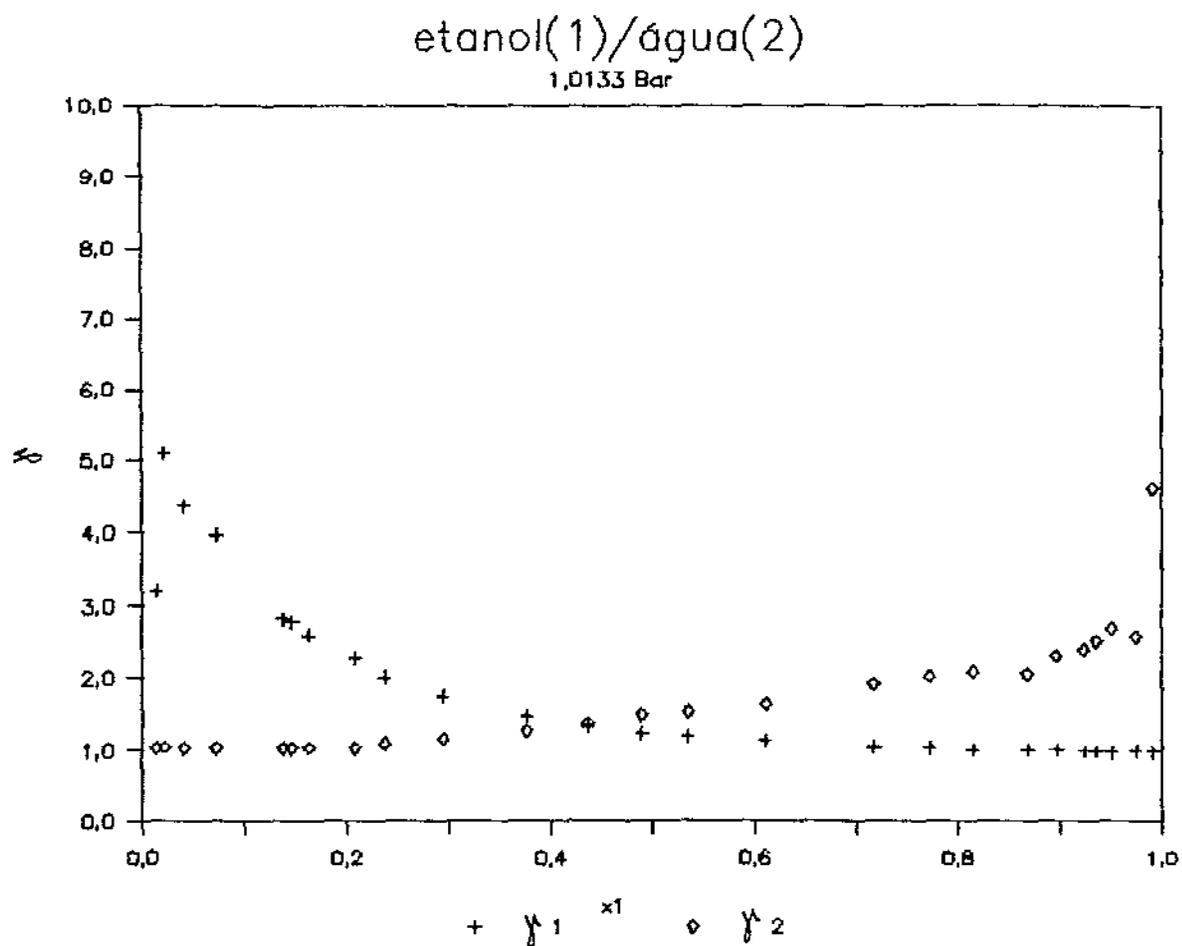


Figura 8.9 - Coeficientes de atividade em função da composição molar etanol(1)/água(2)

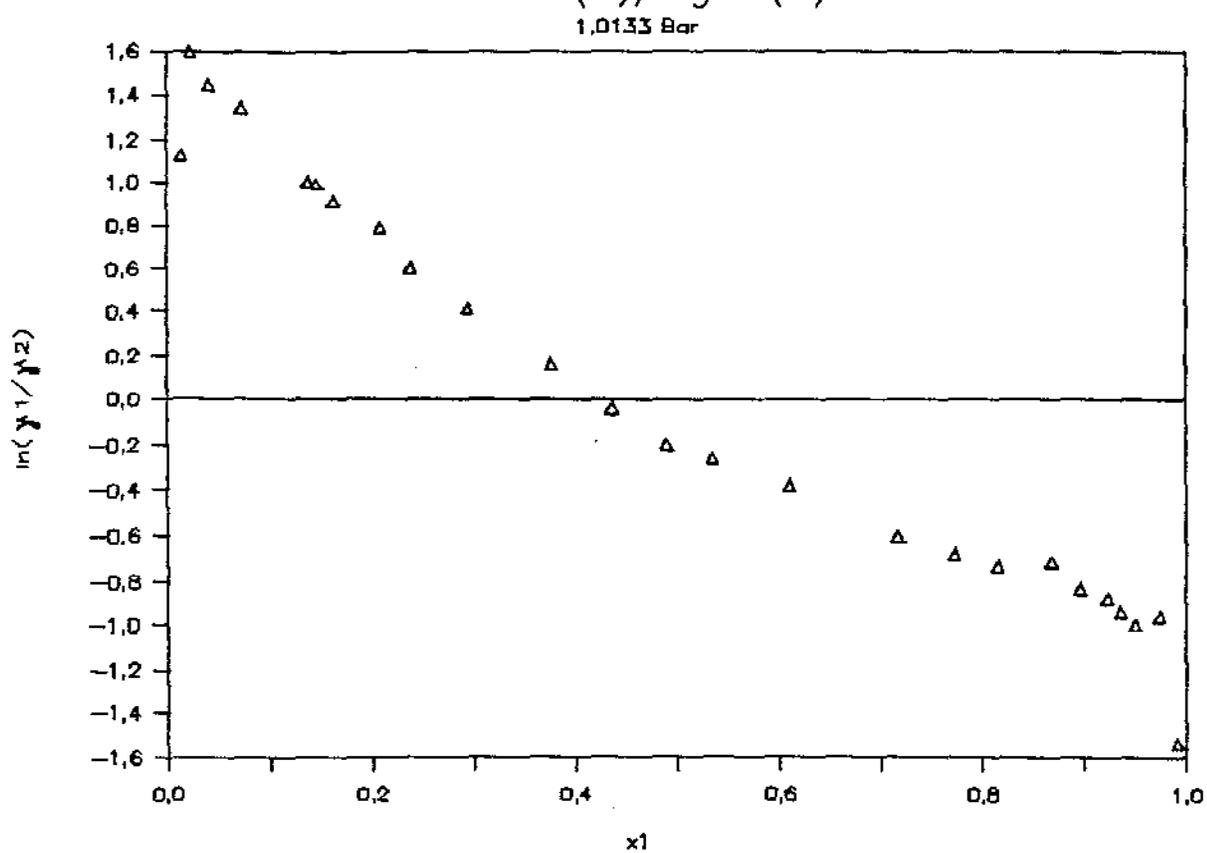
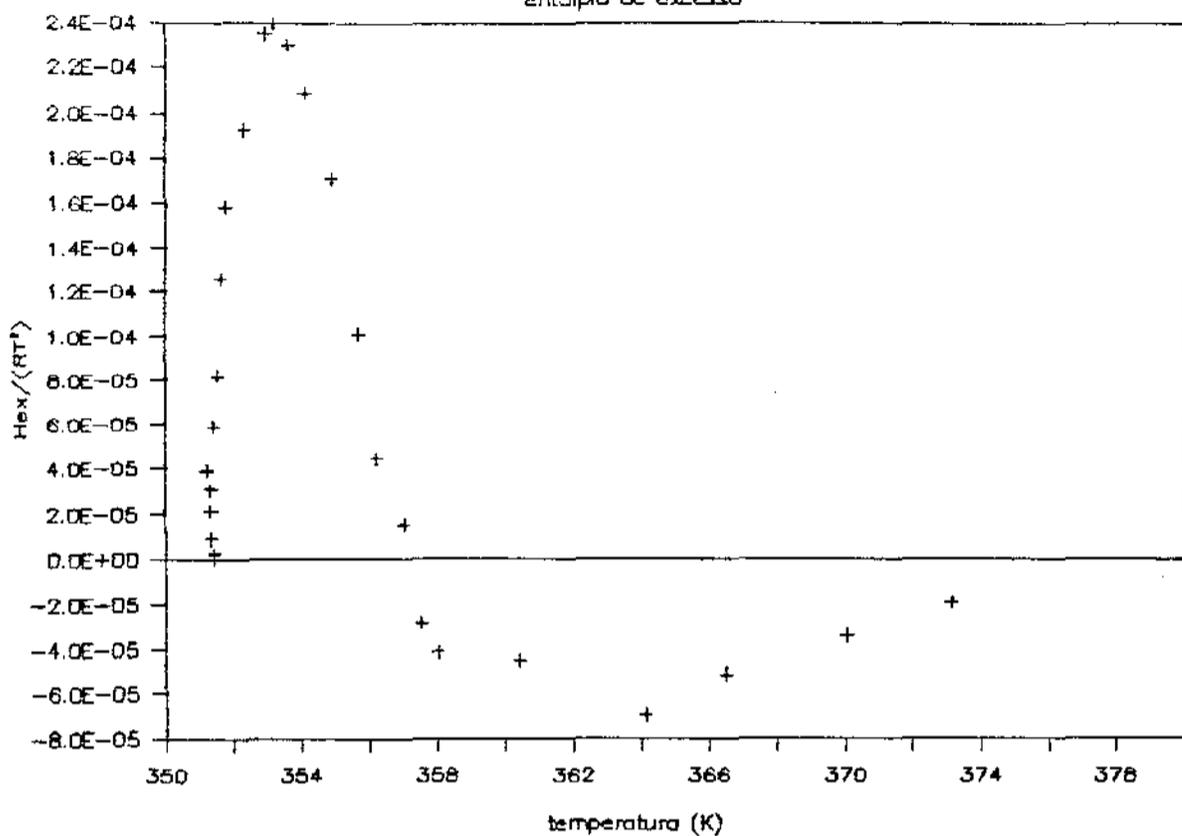


Figura 8.10 - $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ em função da composição molar

etanol(1)/água

entalpia de excesso



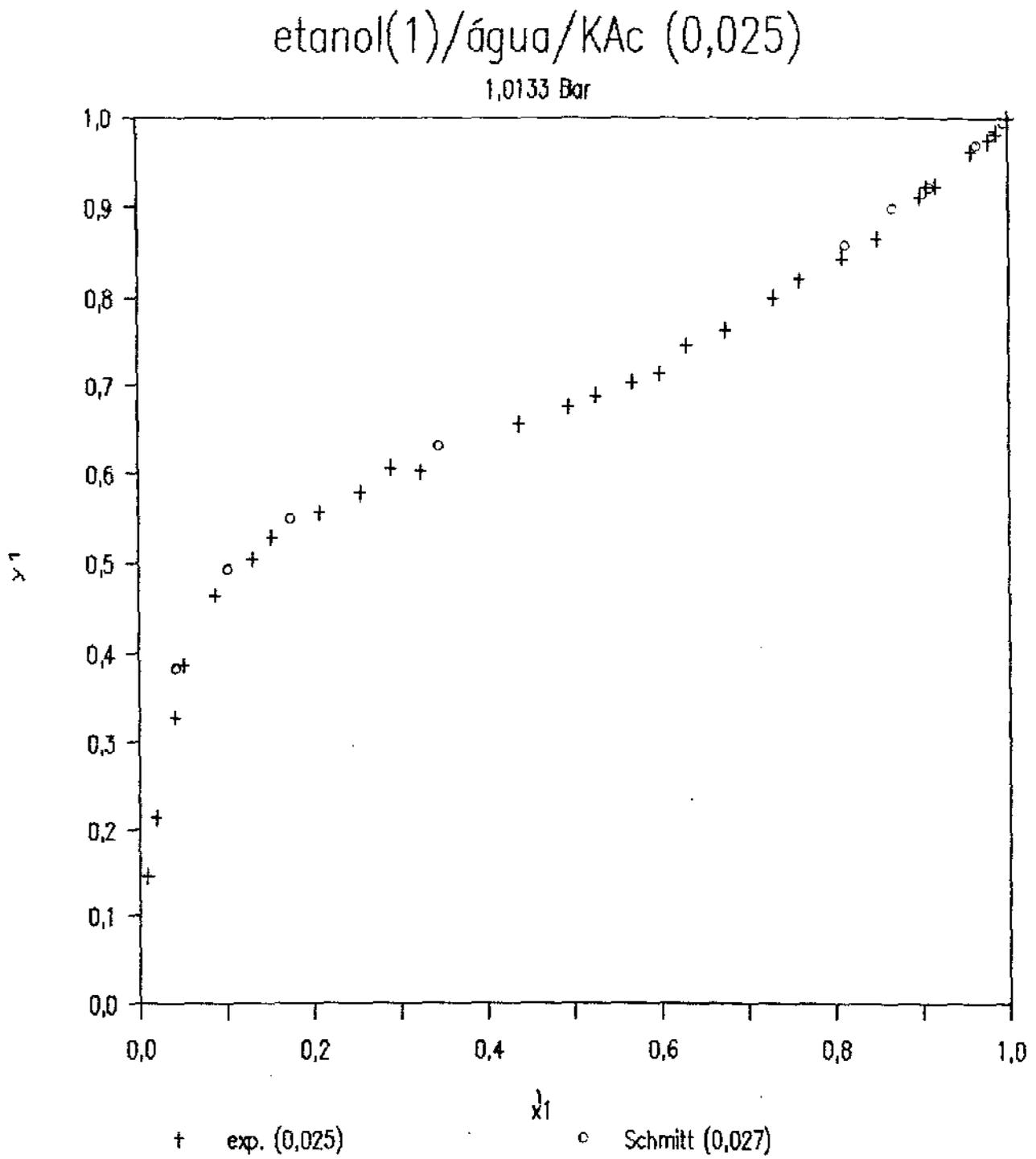


Figura 8.12 - Diagrama de equilíbrio de fases (x_1, y_1) para o sistema etanol/água/acetato de potássio ($x_{KAc} = 0,025$)

etanol(1)/água/KAc (0,025)

1,0133 Bar

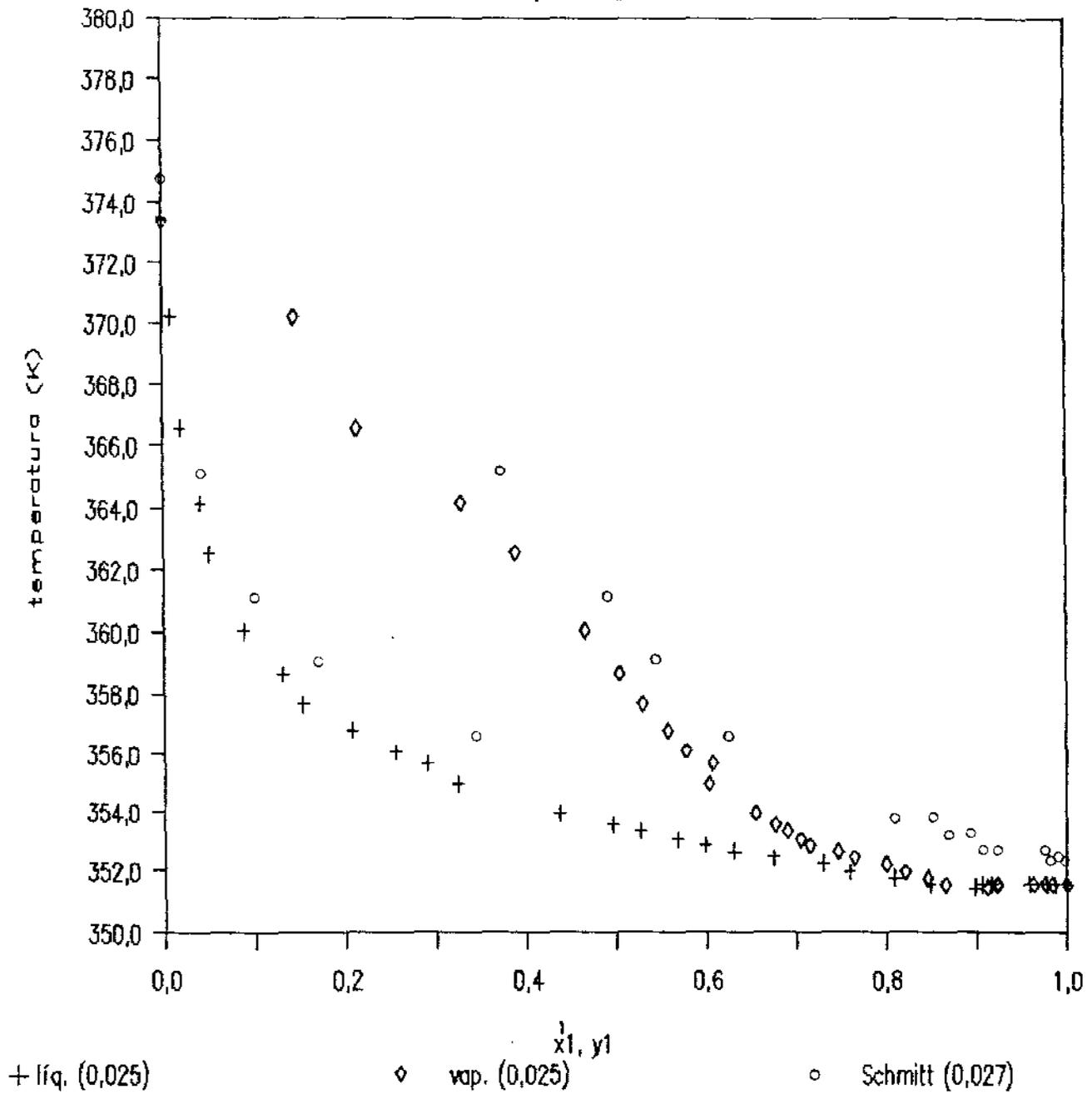


Figura 8.13 - Diagrama de equilíbrio de fases (x_1, y_1, T) para o sistema etanol/água/acetato de potássio ($x_{KAc} = 0,025$)

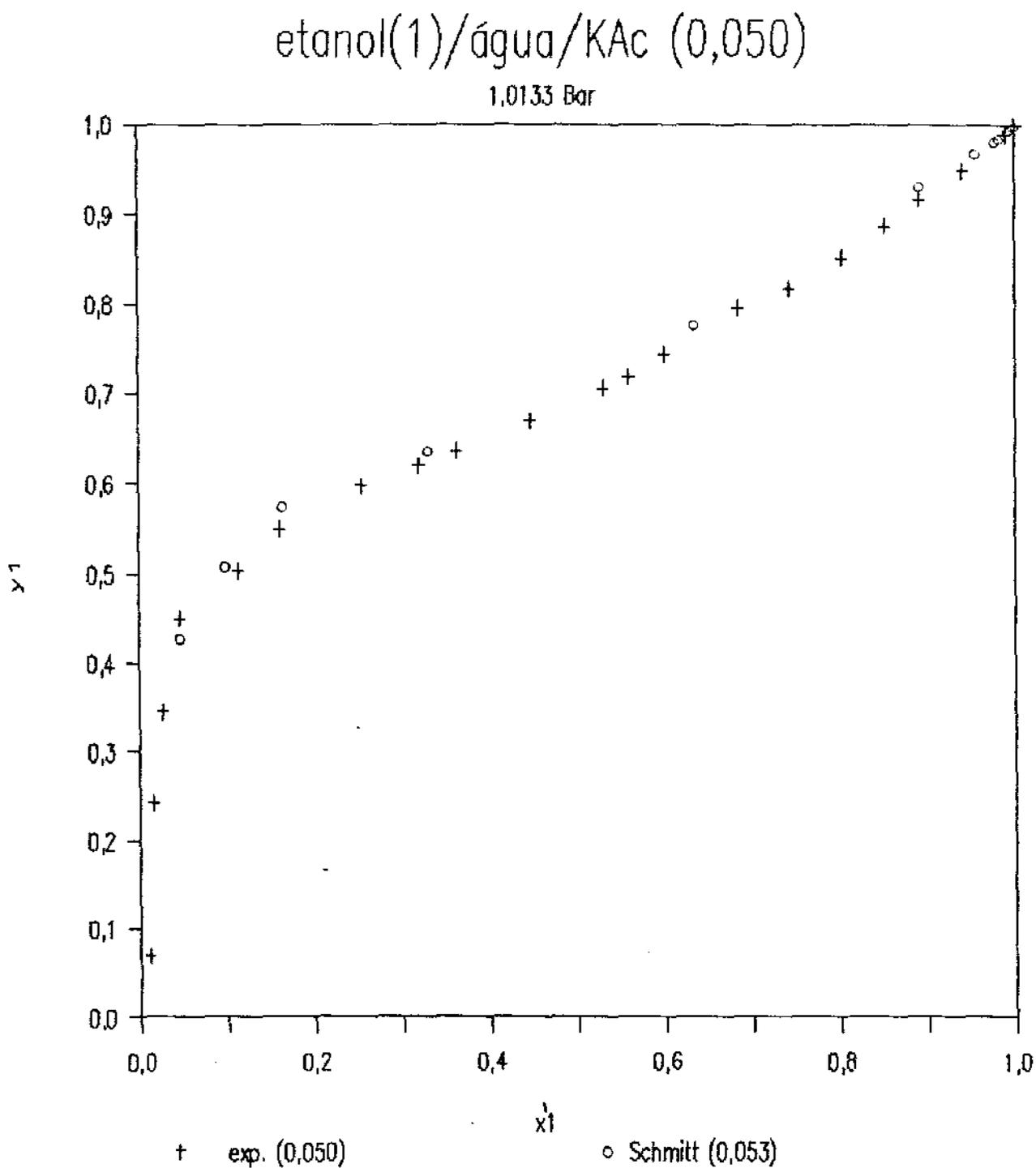


Figura 8.14 - Diagrama de equilíbrio de fases (x_1, y_1) para o sistema etanol/água/acetato de potássio ($x_{KAc} = 0,050$)

etanol(1)/água/KAc (0.050)

1,0133 Bar

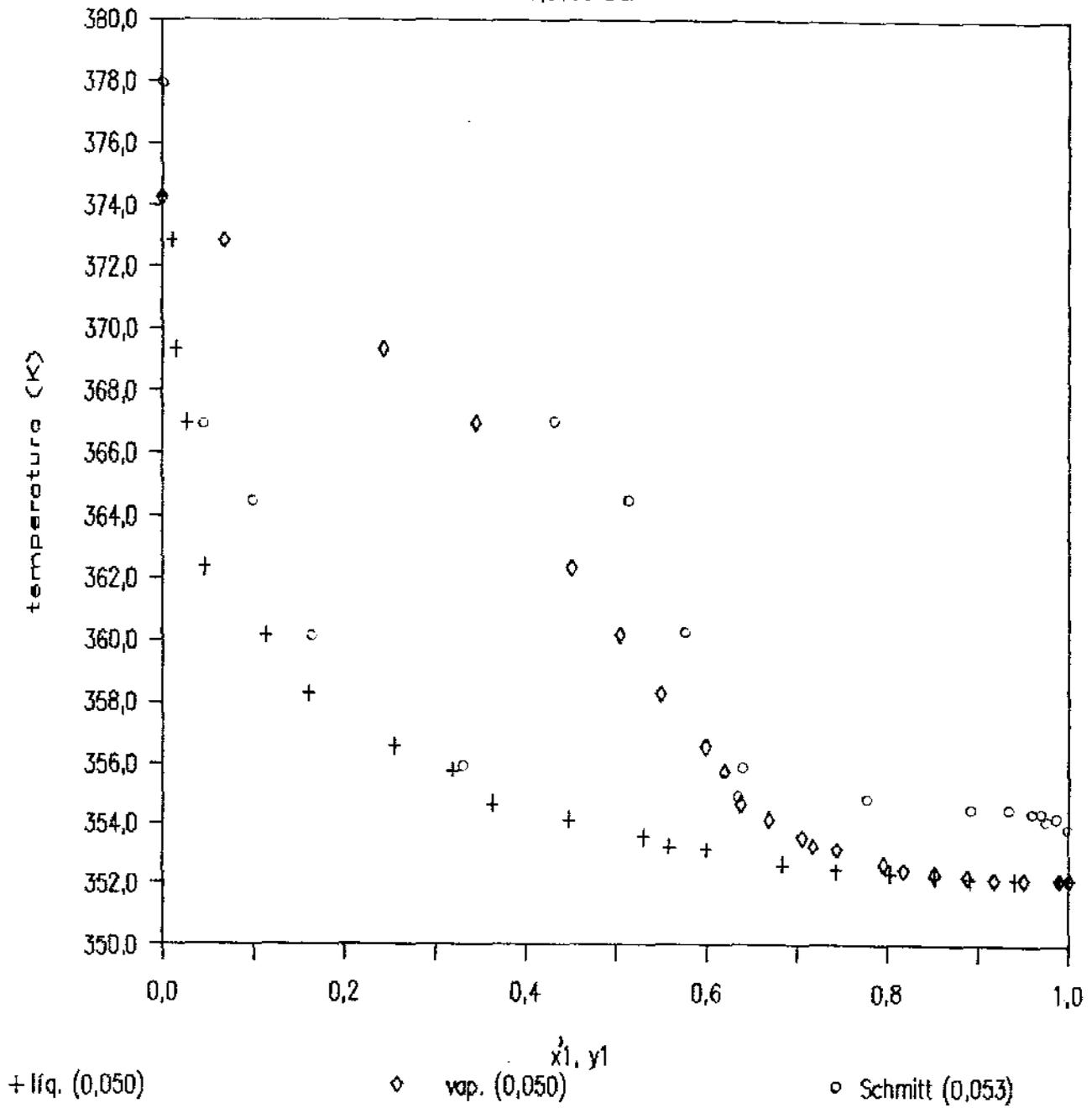


Figura 8.15 - Diagrama de equilíbrio de fases (x_1, y_1, T) para o sistema etanol/água/acetato de potássio ($x_{KAc} = 0,050$)

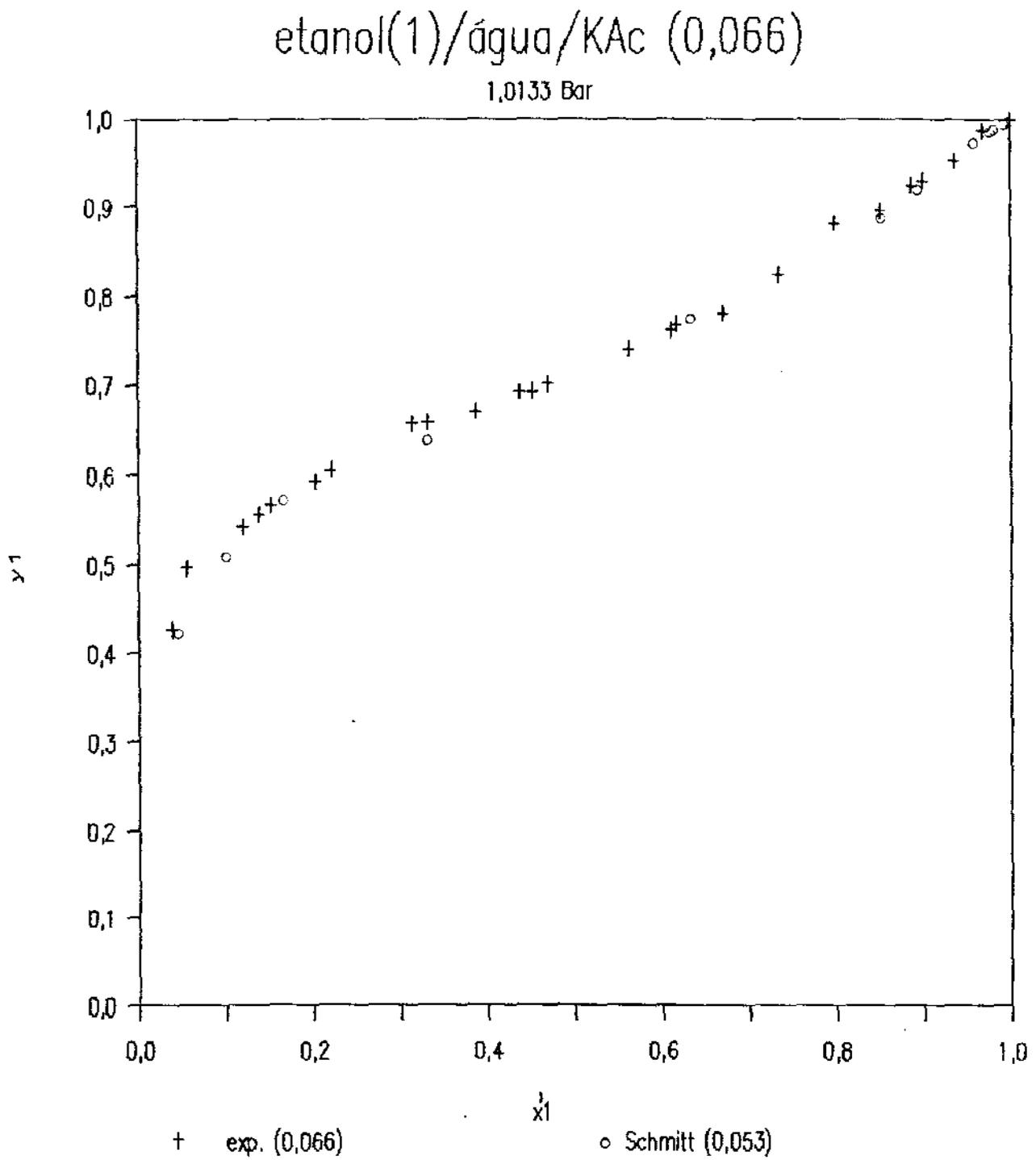


Figura 8.16 - Diagrama de equilíbrio de fases (x_1, y_1) para o sistema etanol/água/acetato de potássio ($x_{KAc} = 0,066$)

etanol(1)/água/KAc (0.066)

1,0133 Bar

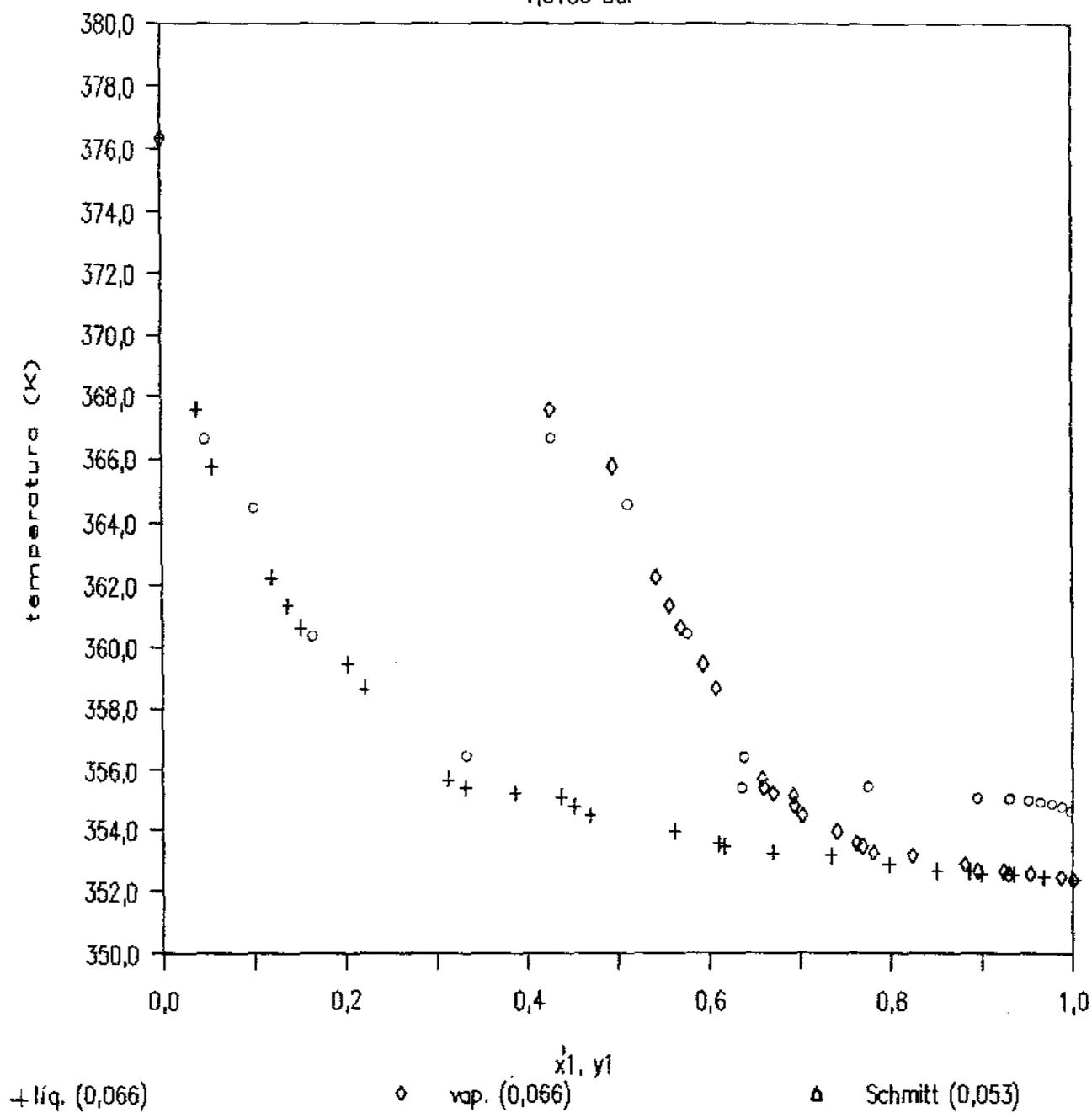


Figura 8.17 - Diagrama de equilíbrio de fases (x_1, y_1, T) para o sistema etanol/água/acetato de potássio ($x_{KAC} = 0,066$)

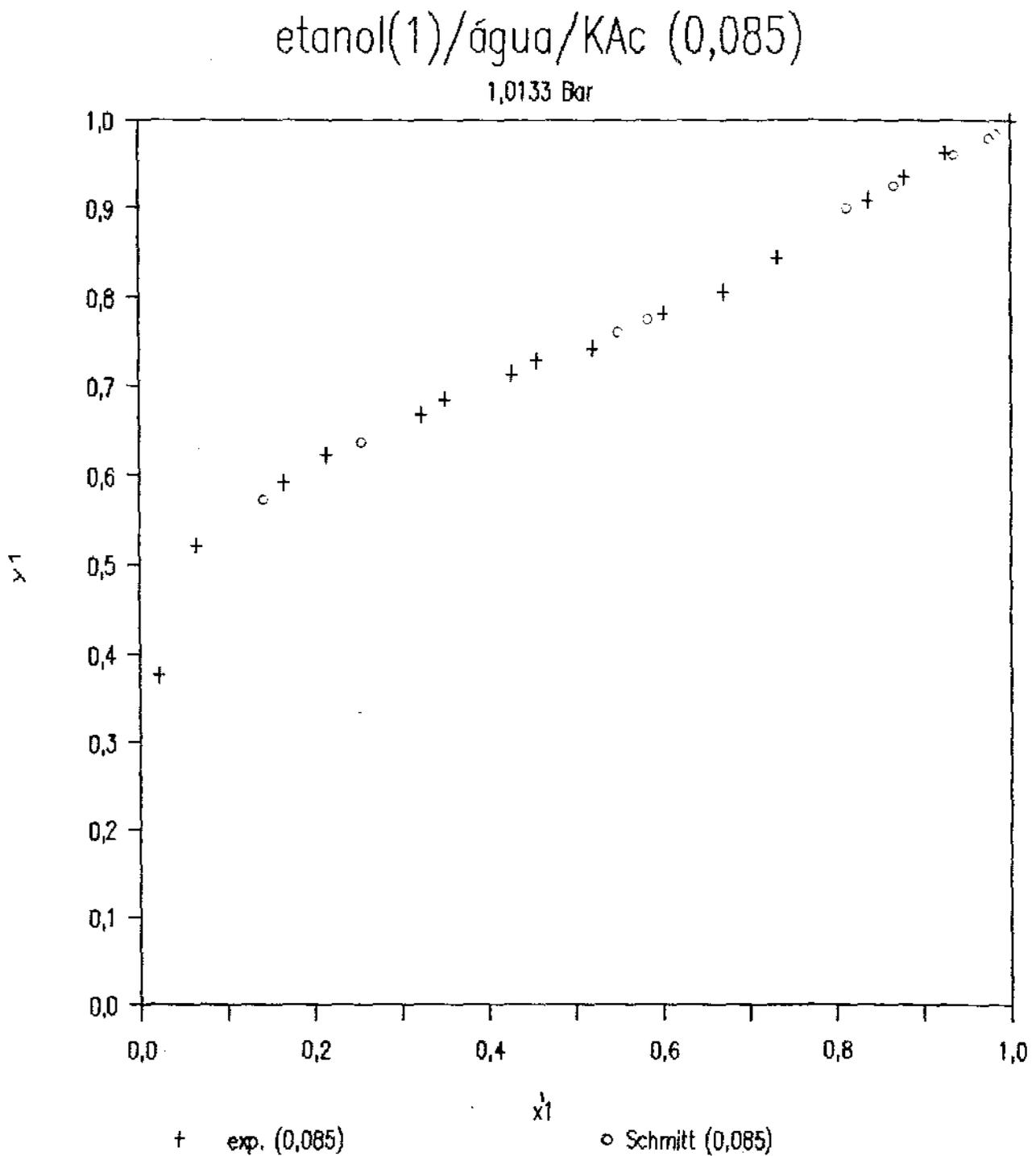


Figura 8.18 - Diagrama de equilíbrio de fases (x_1, y_1) para o sistema etanol/água/acetato de potássio ($x_{KAC} = 0,085$)

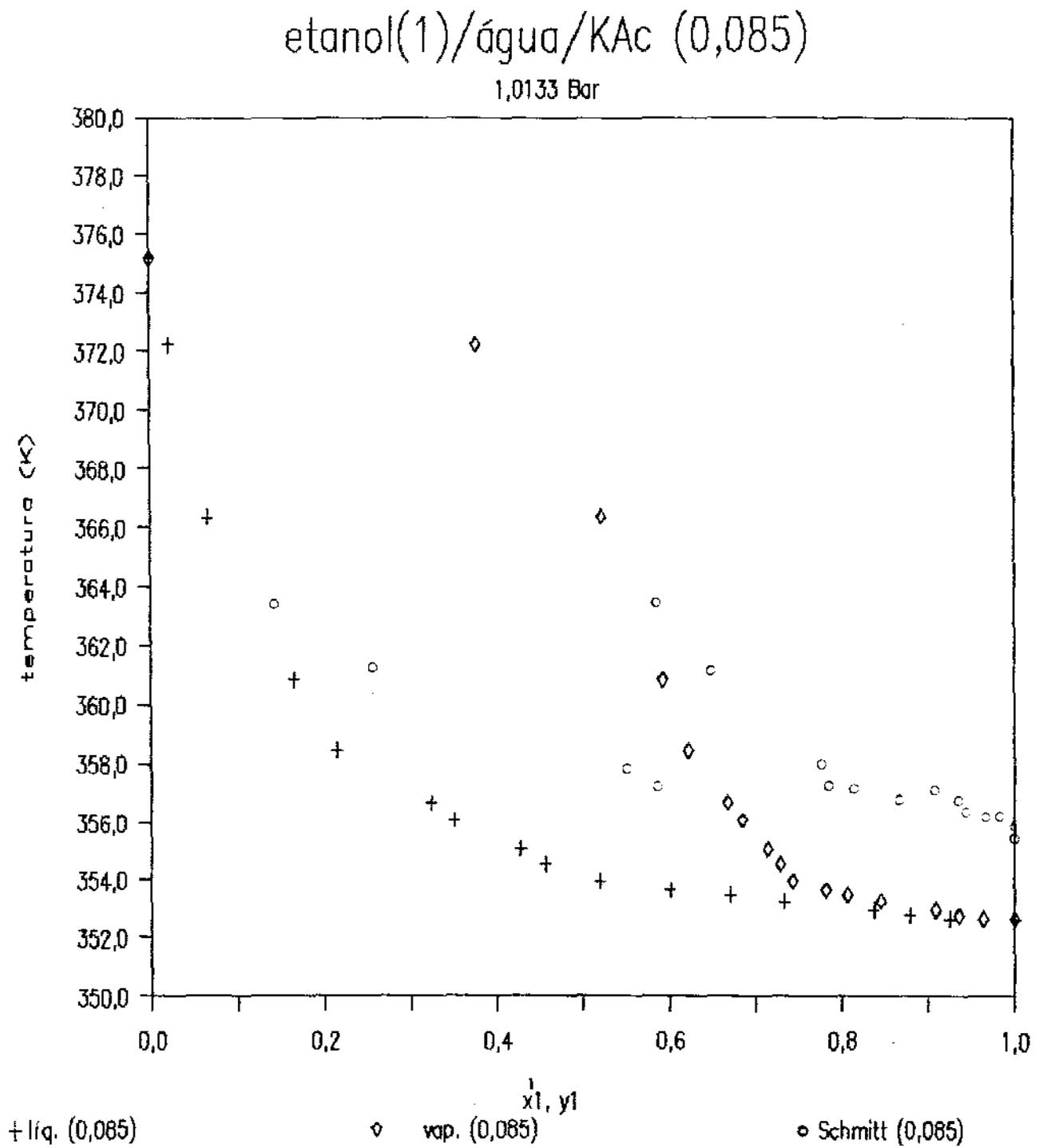


Figura 8.19 - Diagrama de equilíbrio de fases (x_1, y_1, T) para o sistema etanol/água/acetato de potássio ($x_{KAc} = 0,085$)

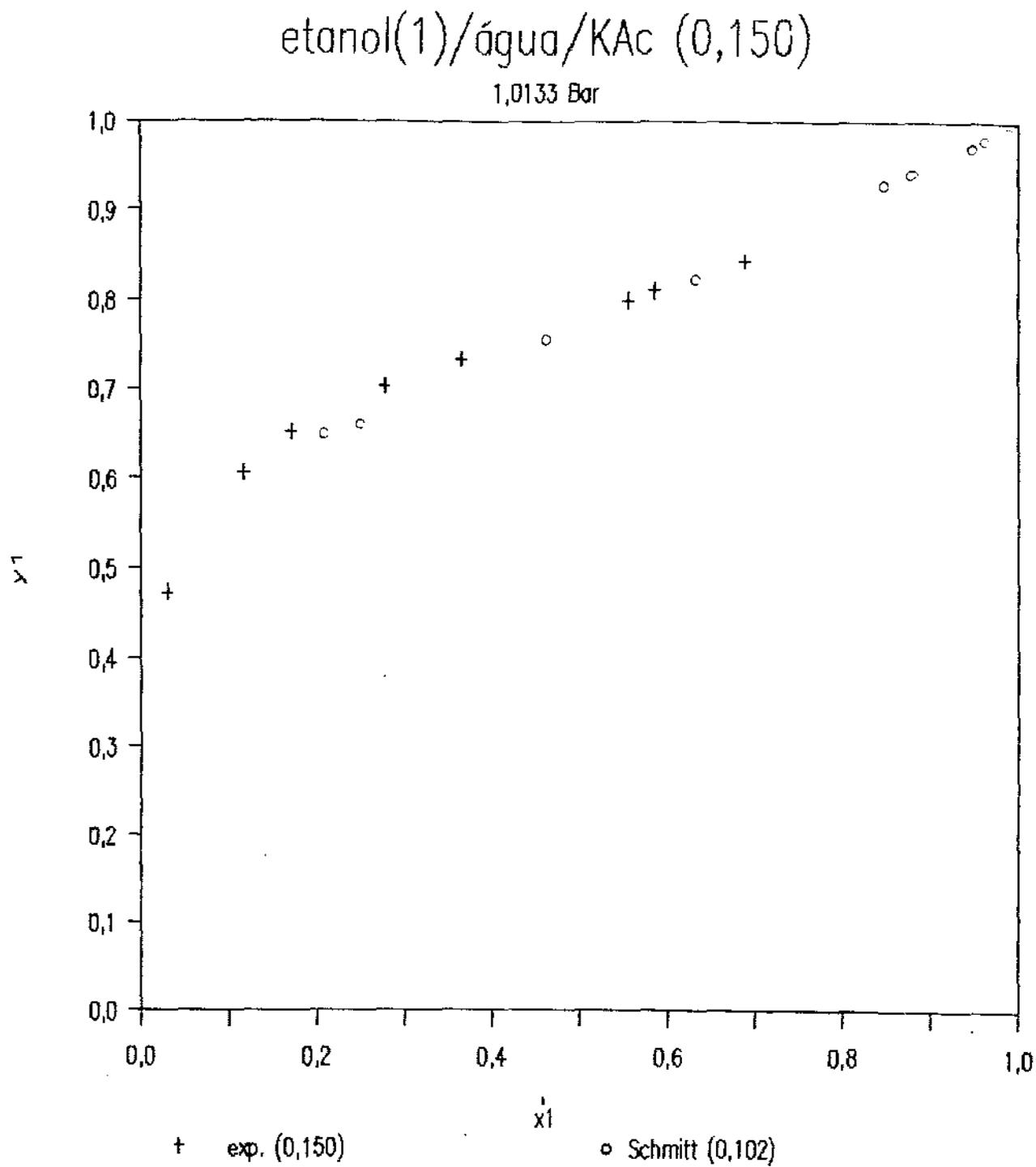


Figura 8.20 - Diagrama de equilíbrio de fases (x_1, y_1) para o sistema etanol/água/acetato de potássio ($x_{KAc} = 0,150$)

etanol(1)/água/KAc (0,150)

1,0133 Bar

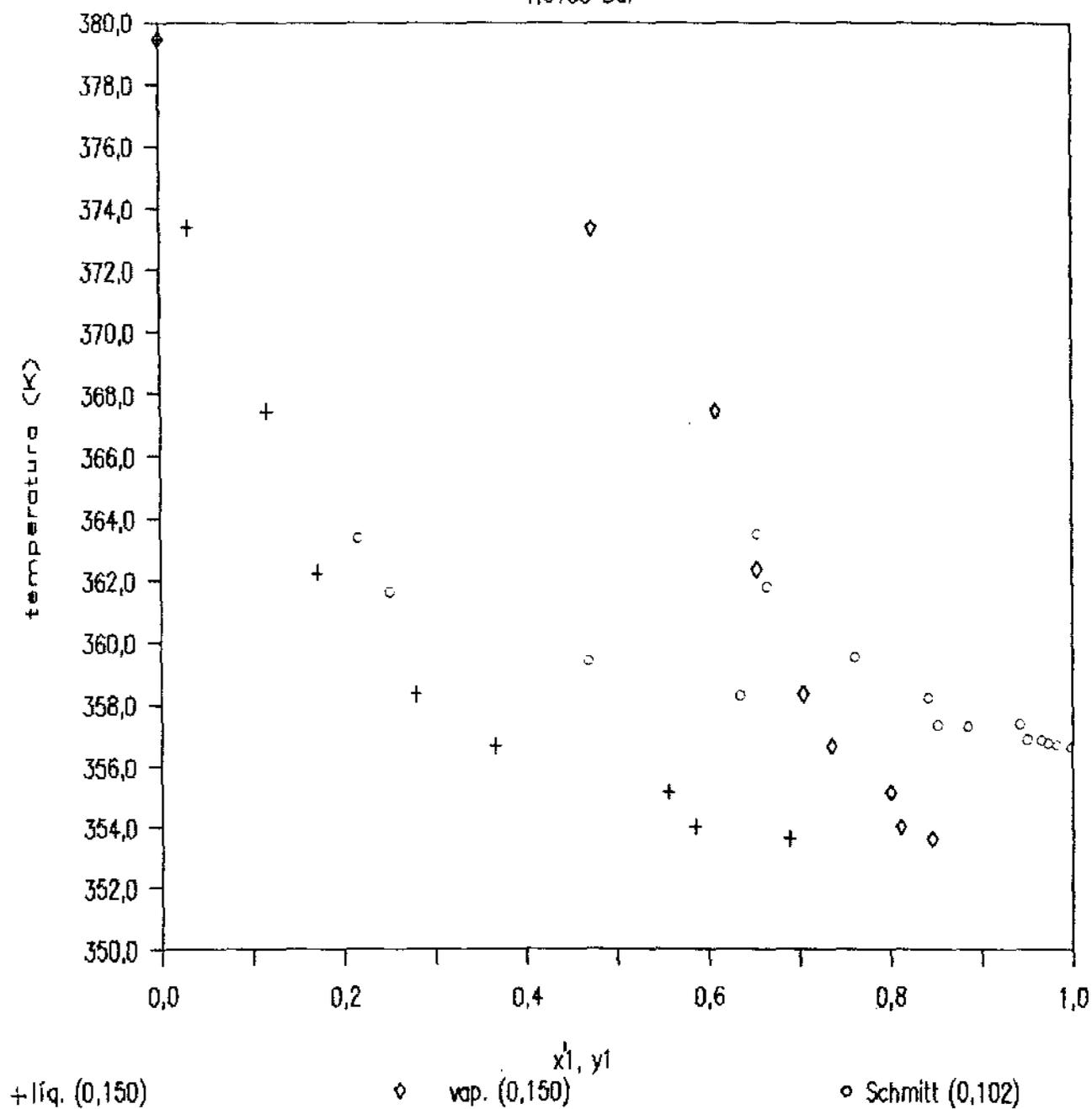


Figura 8.21 - Diagrama de equilíbrio de fases (x_1, y_1, T) para o sistema etanol/água/acetato de potássio ($x_{KAc} = 0,150$)

etanol(1)/água/KAc (0,066)

1,0133 Bar

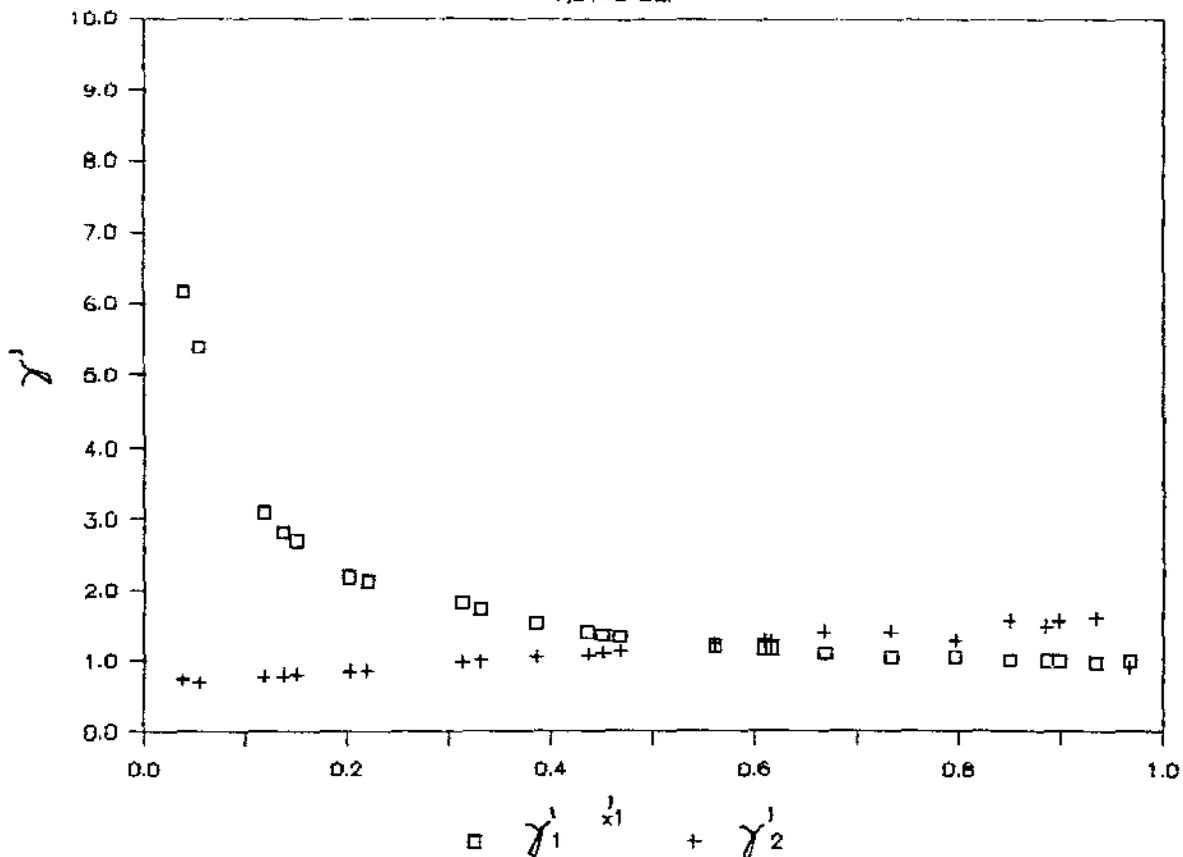


Figura 8.22 - Coeficientes de atividade para o sistema salino (composições em base livre de sal)

etanol(1)/água/KAc (0,066)

1,0133 Bar

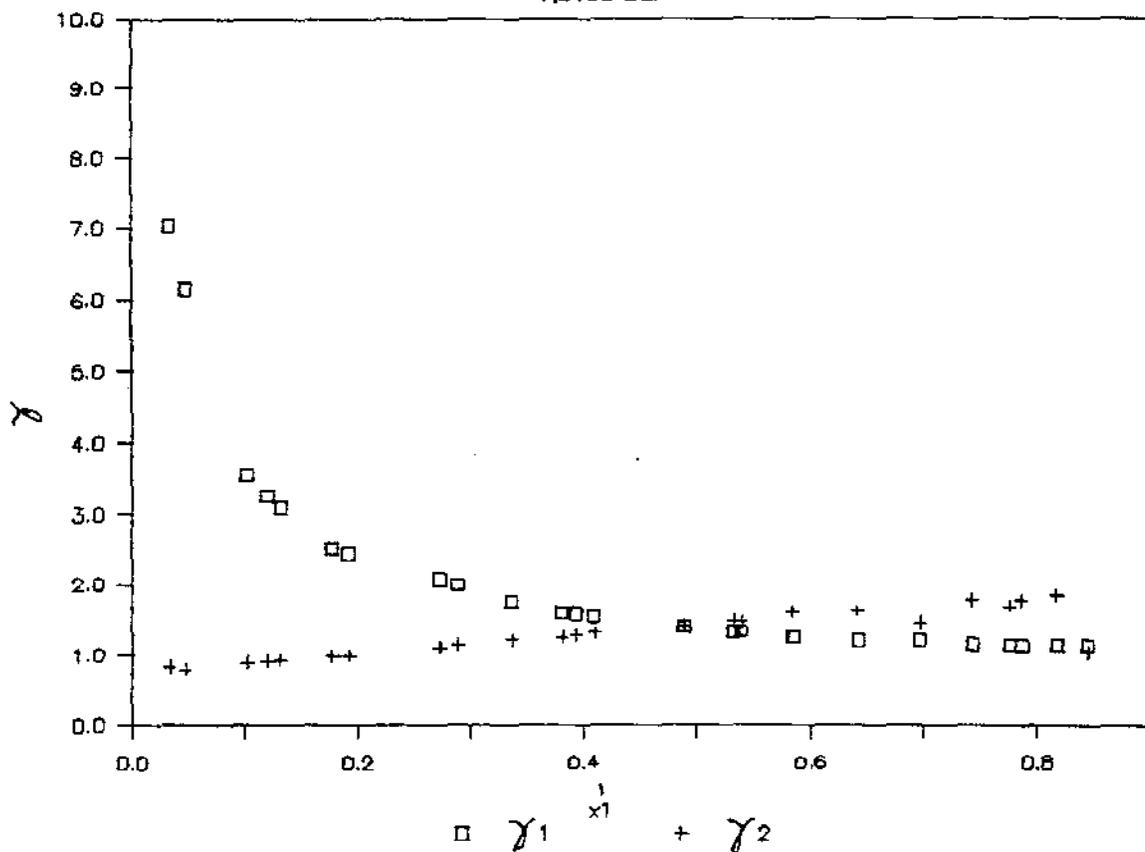


Figura 8.23 - Coeficientes de atividade para o sistema salino (composições reais)

etanol(1)/água/KAc (0,066)

1,0133 Bar

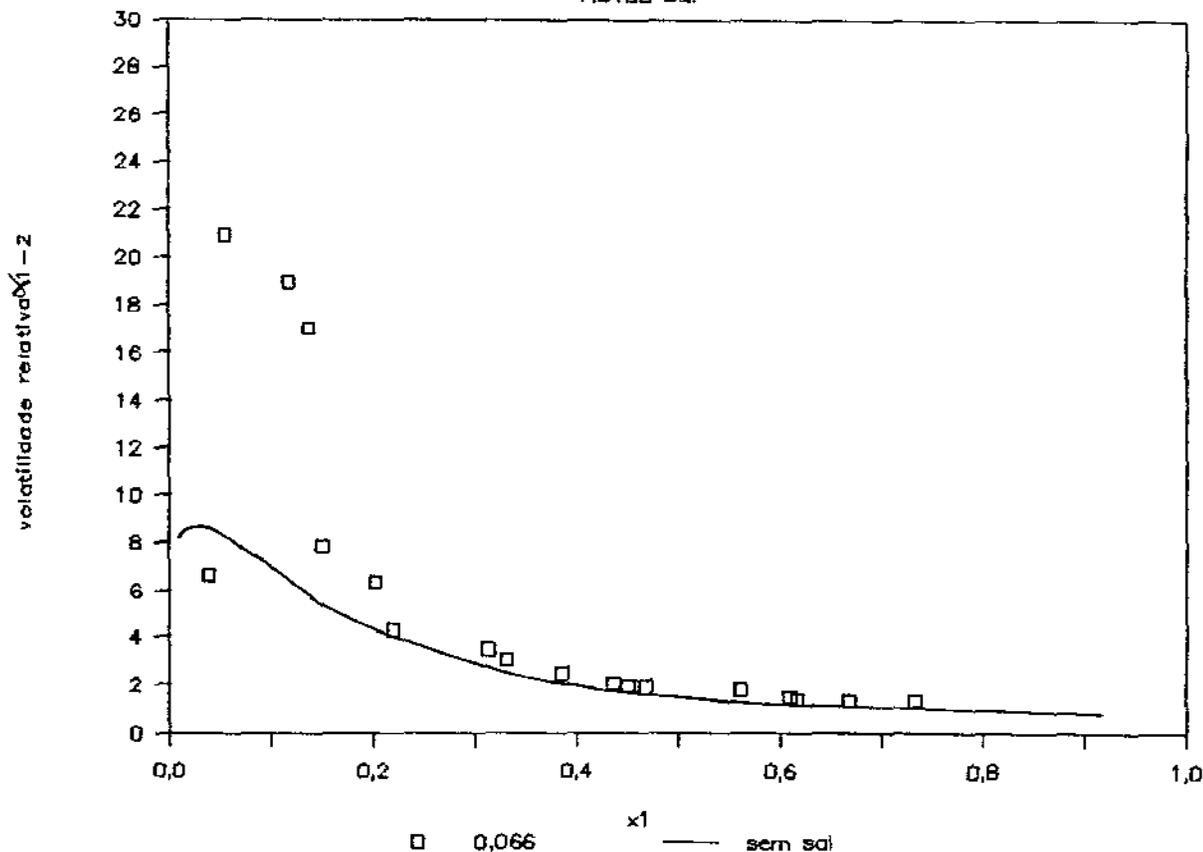


Figura 8.24 - Volatilidade relativa do sistema salino

etanol(1)/água/KAc (0,066)

1,0133 Bar

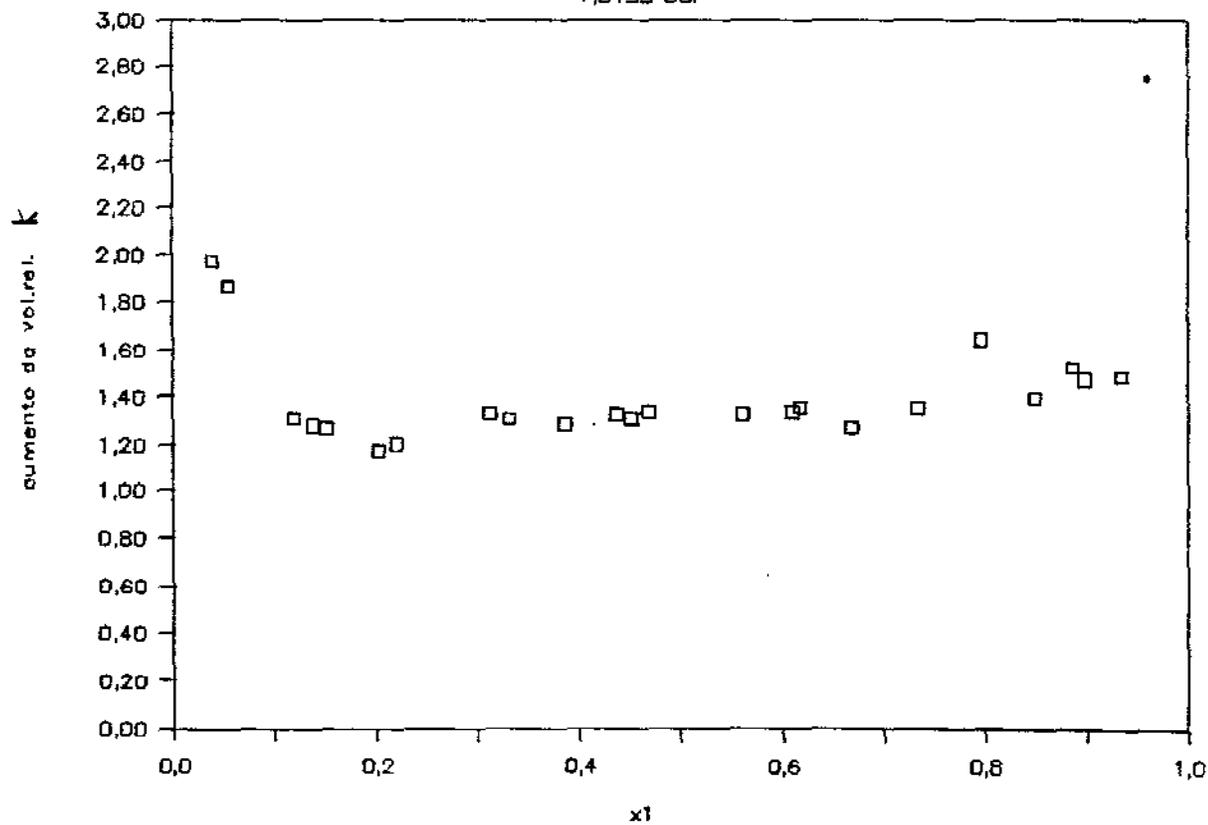


Figura 8.25 - Efeito salino K para o sistema estudado

9. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

No capítulo 2 foram apresentados os diferentes equipamentos para determinação do equilíbrio líquido-vapor de sistemas salino normalmente utilizados. A discussão apresentada mostrou que da maioria destes equipamentos são inadequados para a determinação correta das condições de equilíbrio de sistemas salinos, notadamente a temperatura de equilíbrio, justificando portanto o desenvolvimento de um novo ebuliômetro.

O equipamento proposto tem como característica possibilitar a medição exata das grandezas envolvidas no equilíbrio de fases. A inovação mais marcante é a presença de uma bomba Cottrell, dispositivo normalmente não encontrado em ebuliômetros utilizados para sistemas salinos. Tal dispositivo permite a recirculação de ambas as fases, e portanto uma determinação exata de todas as grandezas termodinâmicas envolvidas (temperatura, pressão e composições). Desta forma espera-se a obtenção de dados termodinamicamente mais corretos. A bomba Cottrell apresentou um funcionamento de acordo com o previsto, podendo as suas dimensões serem consideradas adequadas.

Dados de equilíbrio líquido-vapor

Os testes efetuados com o ebuliômetro proposto, utilizando o sistema ciclohexano/tolueno, mostraram a funcionabilidade deste equipamento. A dispersão dos pontos experimentais, especialmente dos coeficientes de atividade, é principalmente devido à falta de precisão maior nos instrumentos de medição e análise, notadamente

o termômetro e o método de determinação das composições.

Para sistemas salinos, o ebuliômetro também apresentou um desempenho satisfatório, levadas em consideração as dificuldades de análise das composições da fase líquida. Sob o ponto de vista de operacionabilidade do ebuliômetro, as soluções salinas se comportam como se fossem uma solução sem sal, ocorrendo entretanto um aumento da viscosidade e da temperatura de ebulição, necessitando de maior atenção do operador durante os ensaios.

A comparação dos dados de equilíbrio de soluções salinas entre diferentes autores, conforme feito no capítulo 8, mostra claramente as discrepâncias existentes. O mesmo ocorre para os dados obtidos neste trabalho, o que entretanto é justificado pela utilização de um equipamento de recirculação de ambas as fases, característica não encontrada em outros ebuliômetros utilizados para estudos de sistemas salinos.

Para o sistema estudado, etanol/água/acetato de potássio, nota-se o aumento da composição do solvente mais volátil (etanol) na fase vapor, com conseqüente eliminação do ponto de azeotropia a partir de determinada concentração de acetato de potássio (0,066 em fração molar). Também foi verificado o aumento da temperatura de ebulição da solução salina, porém não de forma tão intensa como medida por outros autores.

Modificações no equipamento

Verifica-se a possibilidade de promover modificações no ebuliômetro proposto, com o intuito de tornar o equipamento mais adequado para o estudo de comportamento de equilíbrio de fases. O

frasco de ebulição se mostrou como possuindo um volume de solução muito grande, o que porém não afetou o funcionamento do ebulliômetro, mas leva a um consumo considerável de solventes. Um sistema de aquecimento mais potente e a utilização de agitação mais intensa também seriam desejáveis, possibilitando desta forma o estudo de sistemas com concentrações de sal mais elevadas e viscosidades maiores. Ao contrário do ebulliômetro de Furter, o equipamento proposto não possibilita a saturação da solução em ebulição no interior do frasco de ebulição, através da adição de sal, pois o mesmo não apresenta uma abertura para tal. Desta forma, o equipamento não pode ser utilizado para o estudo de soluções saturadas.

A possibilidade de estudar o equilíbrio líquido-vapor de sistemas salinos não saturados em ebulliômetros de recirculação de ambas as fases é um passo na direção de uma maior utilização do efeito salino em processos de separação, uma vez que isto somente é possível com a existência de dados experimentais de qualidade.

Entretanto, para comprovar melhor o desempenho do equipamento proposto, torna-se necessário estudar outros sistemas salinos, e realizar as respectivas comparações com dados da literatura. A utilização de equipamentos mais precisos para a medição da temperatura (termômetros com precisão de $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$, por exemplo), e métodos mais adequados para a determinação das composições das fases em equilíbrio tornariam estes resultados mais confiáveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVAREZ GONZALES, J.R. , GALAN SERRANO, M.A. e MATILLA VICENTE, M.C., Efecto salino en el equilibrio liquido vapor: sistema etanol-cloruro cobaltoso, Anales de Quimica, 75 : 82-84, 1979a (Espanha)

AVAREZ GONZALES, J.R. , GALAN SERRANO, M.A. e MATILLA VICENTE, M.C., Efecto salino en los diagramas de equilibrio liquido vapor: sistema n-propanol-agua saturado com cloruros de niquel, estroncio y nitratos de estroncio e bario, Anales de Quimica, 75 : 670-673, 1979b (Espanha)

AMBROSE, D., SPRAKE, C.H.S, Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XXV. Vapour pressures and normal boiling temperatures of aliphatic alcohols, Journal of Chemical Thermodynamics, 2 : 631-635, 1970

BARBA D., BRANDANI, V., DI GIACOMO, G., Salting-out effect in the separation of water-alcohol systems: a new thermodynamic approach based on differential solvation, La Chimica e l'Industria, 66 (5) : 319-327, 1984 (Italia)

BARBA, D., BRANDANI, V., DI GIACOMO, G., Hyperazeotropic ethanol salted-out by extractive distillation. Theoretical evaluation and experimental check, Chemical Engineering Science, 40 (12) : 2287-2292, 1985

BLACK, C., Distillation modeling of ethanol recovery and dehydration processes for ethanol and gasohol, Chemical Engineering Progress, setembro : 78-85, 1980

BOGART, M.J.P., BRUNJES, A.S., Distillation of phenolic brines, Chemical Engineering Progress, fevereiro : 95-104, 1948

CANO, V.J., Desenvolvimento de um ebuliômetro com recirculação das fases líquida e vapor, Tese de Mestrado, UMICAMP, 1985

COSTA NOVELLA, E., MORAGUES TARRASO, J., Destilación modificada de mezclas líquidas binarias. I. Técnica experimental para a determinación del equilibrio vapor-líquido, Anales de Física e Química, 5B : 397-408, 1952a (Espanha)

COSTA NOVELLA, E., MORAGUES TARRASO, J., Destilación modificada de mezclas líquidas binarias. II. Efecto salino en el equilibrio vapor-líquido del sistema etanol-agua saturado con acetato potásico e cloruro cúprico, Anales de Física e Química, 6B : 441-448, 1952b (Espanha)

DALLOS, A., Comunicação pessoal, 1987

DALLOS, A., ORSZAG, I., RATKOVICS, F., Liquid-liquid and vapor-liquid equilibrium data and calculations for the system aniline+water in the presence of NaCl, NaI, NH₄Cl and NH₄I, Fluid Phase Equilibria, 11 : 91-102, 1983

DELZENNE, A., Équilibre liquide-vapeur du système cyclohexane-toluène sous pression atmosphérique, Bull. Soc. Chimique, 5 : 295-298, 1961

DEUTSCHE NORMEN, Grundbegriffe der Messtechnik - Begriffe fuer die Fehler beim Messen, DIN 1319, Blatt 3 : 1-11, 1972

FURTER, W.F., COOK, R.A., Salt effect in distillation: a literature review, International Journal of Heat and Mass Transfer, 10 : 23-36, 1967

FURTER, W.F., Extractive distillation by salt effect, Adv. Chem. series, 115 : 35-45, 1972

FURTER, W.F., Salt effect in distillation: a literature review II, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 55, junho : 229-239, 1977

GALAN, M.A., LABRADOR, M.D., ALVAREZ, J.R., Salt effect in liquid-vapor equilibrium: ethanol-water system saturated with strontium bromide, barium nitrate, and strontium nitrate, Journal of Chemical Engineering Data, 25, 1 : 7-9, 1980

HALA, E., PICK, J., FRIEND, V., VILIM, O., Vapor-liquid equilibrium, Pergamon Oxford, 1967

JAKUES, D., FURTER, W.F., Salt effect in vapor-liquid equilibrium: testing the thermodynamic consistency of ethanol-water saturated with inorganic salts, AIChE Journal, 18 (2) : 343-346, 1972

JAKUES, D., FURTER, W.F., Effect of salt on vapor-liquid equilibrium with composition held constant, Industrial and Engineering Chemistry, Fundamentals, 13 (3) : 238-241, 1974

JAKUES, D., Testing the thermodynamic consistency of methanol-, 1-propanol-, and 2-propanol-water systems saturated with salts, AIChE Journal, 20 (1) : 189-190, 1974

JAKUES, D., Evaluation of isobaric liquid-vapor equilibrium data for alcohol-water systems saturated with salt, Industrial and Engineering Chemistry, Process Des. Dev., 16 (1) : 129-132, 1977

JOHNSON, A.I., FURTER, W.F., Salt effect in vapor-liquid equilibrium. Part I, Canadian Journal of Technology, 34 : 413-424, 1957

JOHNSON, A.I., FURTER, W.F., Vapor-liquid equilibrium in systems containing dissolved salts, The Canadian Journal of Chemical Engineering, dezembro : 356-357, 1965

KLAR, R., SLIWKA, A., Zur Gleichgewichtsmessung von Aethanol-Wasser-Gemischen bei Zusatz von Kaliumazetat im Bereich hoher Alkoholkonzentrationen, Zeitschrift fuer Physikalische Chemie, Neue Folge, 15 : 207-211, 1958

KRAEHNBUHL, M.A., Tratamento termodinâmico de dados de equilíbrio líquido vapor, Tese de Mestrado, UNICAMP, 1987

LARKIN, J.A., Thermodynamic properties of aqueous non-electrolyte mixtures: I. Excess enthalpy for water + ethanol at 298.15 to 383.15 K, Journal of Chemical Thermodynamics, 7 : 137-148, 1975

MACIEL, M.R.W., Determinação do excesso de energia livre de Gibbs de sistemas do tipo n-hexano/álcool alifático na faixa de 323,15 a 348,15 K e de 30 a 130 kPa, Tese de Mestrado, UNICAMP, 1985

MALANOWSKI, S., Experimental methods for vapor-liquid equilibria. Part I. Circulation methods, Fluid Phase Equilibria, 8 : 197-219, 1982

MERANDA, D., FURTER, W.F., Vapor-liquid equilibrium data for system: ethanol-water saturated with potassium acetate, The Canadian Journal of Chemical Engineering, outubro : 298-300, 1966

MERANDA, D., FURTER, W.F., Vapor-liquid equilibrium in alcohol-water systems containing dissolved salts, AIChE Journal, 17 (1) : 38-42, 1971a

MERANDA, D., FURTER, W.F., Vapor-liquid equilibrium in alcohol-water systems containing dissolved halide salts and salt mixtures, AIChE Journal, 18 (1) : 111-116, 1971b

MERANDA, D., FURTER, W.F., Salt effect on vapor-liquid equilibrium: some anomalies, AIChE Journal, 20 (1) : 103-108, 1974

MORSCHBACKER, A.L.R.C, ULLER, A.M.C, Utilização de uréia na desidratação de etanol por destilação extrativa, VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Campinas, 1984

MYERS, H.S., Binary mixtures of Naphtalenes and Aromatics, Industrial and Engineering Chemistry, 48 (6) : 1104-1108, 1956

NAUMANN, D., SCHEUNEMANN, U., WAGNER, H.G., Eine Umlaufapparatur zur schnellen Messung von Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichten, Zeitschrift fuer Physikalische Chemie, Neue Folge, 127 : 129-137, 1981

PRAUSNITZ, J.M., Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, Prentice Hall, Inc., 1969

PRAUSNITZ, J.M., LICHTENTHALER, R.N., AZEVEDO, E.G., Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, 2ª edição, Prentice Hall, Inc., 1986

PRAUSNITZ, J.M., ANDERSON, T.F., GRENS, E.E., ECKERT, C.A., HSIEH, R.E., OCONNEL, J.P., Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria, Prentice Hall, 1980

PRAUSNITZ, J.M., TARBOVNIK, J.H., Salt effect in aqueous vapor-liquid equilibria, Industrial and Engineering Chemistry, 3 (2) : 234-239, 1958

ONKEN, U., GMEHLING, J., Vapor-liquid equilibrium collection - Chemistry Data Series, vol 1, DECHEMA, 1977 (Editores: BEHRENS, D. e ECKERMANN, R.)

RAAL, J.D., CODE, R.K., BEST, D.A., Examination of ethanol-n-heptane, methanol-n-hexane systems using new vapor-liquid equilibrium still, Journal of Chemical and Engineering Data, 17 (2) : 211-216, 1972

RAMALHO, R.S., JAMES, W., CARNAHAM, J.F., Effect of alkaline-earth chlorides on vapor-liquid equilibrium of acetic acid-water system, Journal of Chemical and Engineering Data, 9 (2) : 215-217, 1964

REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M., POLING, B.E., The Properties of Gases and Liquids, McGRAW Hill, 1987, 4ª edição

RIUS MIRO, A., DE LA GANDARA, J.L.O., ALVAREZ GONZALES, J.R., Efecto salino en el diagrama de equilibrio líquido-vapor del sistema etanol-agua: I. Sales solubles solamente en el agua, Anales de Fisica e Quimica, 53B : 171-184, 1957a (Espanha)

RIUS MIRO, A., DE LA GANDARA, J.L.O., ALVAREZ GONZALES, J.R., Efecto salino en el diagrama de equilibrio líquido-vapor del sistema etanol-agua: I. Sales solubles en el etanol y en el agua, Anales de Fisica e Quimica, 53B : 185-194, 1957b (Espanha)

RIUS MIRO, A., ALVAREZ GONZALES, J.R., Efecto salino en el diagrama de equilibrio líquido-vapor: III. sistemas n-propanol-agua e isopropanol-agua con nitrato calcico, Anales de Fisica e Quimica, 56B : 797-802, 1958 (Espanha)

RIUS MIRO, A., ALVAREZ GONZALES, J.R., URIARTE HUEDA, A., Efecto salino en el diagrama de equilibrio líquido-vapor del sistema etanol-agua: IV. Sales: cloruro barico e nitrato calcico, Anales de Fisica e Quimica, 56B : 629-636, 1960 (Espanha)

RIUS MIRO, A., J.L.O., ALVAREZ GONZALES, J.R., ARTACHO, E., Efecto salino en el diagrama de equilibrio líquido-vapor: V. Sistemas n-propanol-agua e isopropanol-agua, Anales de Fisica e Quimica, 57B : 219-228, 1961 (Espanha)

RIUS MIRO, A., DE LA GANDARA, J.L.O., ALVAREZ GONZALES, J.R., URIARTE HUEDA, A., Efecto salino en el diagrama de equilibrio líquido-vapor del sistema etanol-agua: VI. Sal: nitrato calcico, Anales de Fisica e Quimica, 58B : 797-802, 1962 (Espanha)

RIVENQ, F., ébulliométrie des mélanges cyclohexane-toluène, Bull. Soc. Chimique, 9 : 3034-3035, 1969

SADA, E., MORISUE, T., Thermodynamics of salt effect on vapor-liquid equilibria, Journal of Chemical Engineering of Japan, 6 (5) : 385-388, 1973

SANDER, B., FREDENSLUND, A., RASMUSSEN, P., Calculation of vapour-liquid equilibria in mixed solvent/salt using an extended UNIQUAC equation, Chemical Engineering Science, 41 (5) : 1171-1183, 1987

SCHMITT, D., Der Einfluss von Salzen auf das Dampf-Fluessigkeitsgleichgewicht binaerer Stoffgemische und die Rektifikation azeotroper Gemische bei Zugabe von Salzen, Dissertação de Doutorado, Universidade de Karlsruhe, RFA, 1979

SCHUBERTH, H., Eine neue Apparatur zur Bestimmung von Dampf-Fluessigkeits-Phasengleichgewichten, Zeitschrift fuer Chemie, 10 : 312-314, 1961

SCHUBERTH, H., Die Beeinflussbarkeit des isothermen Dampf-Fluessigkeitsverhaltens Methanol\Wasser durch einfache Salze, Zeitschrift fuer Physikalische Chemie (Leipzig), 255 : 165-179, 1974

SCHUBERTH, H., Zum isothermen Phasengleichgewichtverhalten der Systeme n-Alkohol/Wasser/Harnstoff bei 60°C, Zeitschrift fuer Physikalische Chemie (Leipzig), 261 (4), 777-782, 1980

SIEG, L., Fluessigkeit-Dampf-Gleichgewicht in binaeren Systemen von Kohlenwasserstoffen verschiedenen Typs, Chemie-Ingenieur-Technik, 15 : 322-324, 1950

SMITH, T.E., BONNER, R.F., Vapor-liquid equilibrium still for partially miscible liquids, Industrial and Engineering Chemistry, 41 (12) : 2867-2871, 1949

SMITH, J.M., VAN NESS, H.C., Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, Guanabara Dois, 1980

TIMMERMANS, J., Physico-Chemical constants of pure organic compounds, vol. II, 1965

TSONDOPOULOS, C., An empirical correlation of second virial coefficients, AICHE Journal, 20 (2) : 263-267, 1974

TURSI, R.R., THOMPSON, A.R., Salt effect in vapor-liquid equilibria: ethanol-water saturated with inorganic salts, Chemical Engineering Progress, 47 (6) : 304-308, 1951

VERCHER, E., PRIETO, J., MUNOZ, R., MARTINEZ ANDREU, A., Separation of ethanol-water mixtures by salt effect - extractive distillation, IV Congresso Mediterrâneo de Engenharia Química, Barcelona, 1987 (Espanha)

VDHLAND, P., Eine neue dynamische Gleichgewichtsapparatur (Typ G18) zur Ermittlung von VL-Daten vorzugsweise salzhaltiger Loesungen, Wissenschaftliche Zeitschrift Universitaet Halle, 5 : 37-41, 1976

WALAS, S.M., Phase Equilibria in Chemical Engineering, Butterworth Publishers, 1ª edição, 1985

WEDLER, G., Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 2ª edição, Verlag Chemie, 1985

APÊNDICE A

Propriedades termodinâmicas dos solventes puros (*)

	etanol	água	ciclohexano	tolueno
T _c (K)	516,2	647,3	557,4	591,7
P _c (Atm)	63,0	221,2	40,2	40,6
Z _c	0,248	0,229	0,273	0,264
w	0,635	0,344	0,218	0,257
M (g)	46,07	18,02	84,16	92,14
Z _{Rackett} (**)	0,2520	0,2380	0,2729	0,2646
Eq. de Tsonopoulos (***)				
A	0,0878	0,0279	0,0	0,0
B	0,0560	0,0229	0,0	0,0
Pressão de vapor (****)				
A	18,9119	18,3036	15,7527	16,0137
B (K)	3803,98	3816,44	2766,63	3096,52
C (K)	-41,68	-46,13	-50,50	-53,67

$$P_{\text{vap}} (\text{mmHg}) = \exp \left(\text{ANTA} - \frac{\text{ANTB}}{T (\text{K}) + \text{ANTC}} \right)$$

Fontes: (*) REID e colab., 1987
 (**) PRAUSNITZ e colab., 1980
 (***) PRAUSNITZ e colab., 1986
 (****) ONKEN e GMEHLING, 1977

APÊNDICE BCorreção da pressão em função da temperatura

A pressão indicada em um manômetro em "U" deve ser corrigida em função de densidade do mercúrio, aceleração local da gravidade e efeito de capilaridade nos tubos. A densidade é função da temperatura, e portanto esta deve ser conhecida.

A equação que relaciona estas correções é dada por (MACIEL, 1985).

$$P = \frac{1}{1 + \beta T_m} \frac{g_{\text{local}}}{g_{\text{padrão}}} (P_1 + C_c) \quad \text{B.1}$$

onde g_{local} = aceleração da gravidade local, cm/s^2

$g_{\text{padrão}}$ = aceleração da gravidade local, cm/s^2

P_1 = pressão lida, mmHg

C_c = fator de correção do efeito capilar, mmHg

T_m = Temperatura do fluido manométrico, $^{\circ}\text{C}$

β = coeficiente de expansão volumétrico do mercúrio, $^{\circ}\text{C}^{-1}$

- Correção da altura em função da densidade

O coeficiente de expansão volumétrico do mercúrio é:

$$\beta = 1,818 \cdot 10^{-4} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$$

- Correção da aceleração da gravidade

O valor da aceleração da gravidade local g_{local} é função da latitude do local, como também da altitude:

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

B.2

onde φ = latitude do local

H = altitude do local

Para a cidade de Campinas, φ e H possuem os valores de $52^{\circ} 53' 20''$ e 693m, respectivamente. Para a determinação da aceleração da gravidade padrão, utiliza-se a equação 5.2, considerando a altitude nula.

Desta forma se obtém:

$$g_{\text{local}} = 981,1116 \text{ cm/s}^2$$

$$g_{\text{padrão}} = 981,3254 \text{ cm/s}^2$$

- Correção do efeito de capilaridade nos tubos

O efeito da capilaridade pode ser corrigido pela seguinte equação:

$$C_c = 2 \cdot \frac{\cos \varphi_M}{W_M} \left(\frac{\tau_{A-M}}{r_A} - \frac{\tau_{B-M}}{r_B} \right) \quad \text{B.3}$$

onde θ_M = ângulo de contato entre o mercúrio e o vidro
(140°)

τ_{A-M} , τ_{B-M} = coeficiente de tensão superficial do mercúrio em relação ao vácuo (A), e nitrogênio gasoso (B). Os valores são 470 e 480 dyna/cm, respectivamente

r_A , r_B = raio dos tubos do manômetro (0,5 cm)

A substituição da equação e valores acima na equação B.1 fornece a expressão da correção da pressão lida no manômetro em função da temperatura da coluna, considerando ainda o efeito capilar:

$$P = \frac{0,99978}{1 + 1,818 \cdot 10^{-4} T_m} P_1 + \frac{1 + 1,818 \cdot 10^{-4} T_m}{41,4170}$$

onde as pressões P , e P_1 são dadas em mmHg.

APÊNDICE C**Resultados experimentais e calculados**

Tabela C.1

Dados de pressão de vapor do etanol

P (Bar)	T (K)
0,1240	306,15
0,1368	307,65
0,1518	309,75
0,1603	310,95
0,1722	312,15
0,1818	313,35
0,1928	314,45
0,2048	315,55
0,2201	316,95
0,2354	318,25
0,2652	320,65
0,3134	323,75
0,3717	327,95
0,4514	332,05
0,4768	333,15
0,5259	335,45
0,5810	337,75
0,6389	339,95
0,6628	341,05
0,7160	342,75
0,7246	342,95
0,7848	344,45
0,8532	346,85
0,8901	347,85
0,9344	349,05
0,9619	349,75
0,9900	350,25
0,9983	350,75
1,0089	350,95
1,0182	351,15
1,0673	352,35
1,0872	353,35
1,1250	354,05
1,1260	353,65
1,1921	355,75
1,2290	356,55
1,2960	357,95
1,3301	358,55
1,3952	359,95

Tabela C.2

Dados de índice de refração em função fração molar de ciclohexano(x_1) para o sistema ciclohexano/tolueno a 20°C

x_1	I.R.
0,0000	1,4965
0,0513	1,4922
0,1028	1,4880
0,1510	1,4846
0,2022	1,4802
0,2444	1,4778
0,2935	1,4732
0,3472	1,4692
0,4031	1,4655
0,4519	1,4615
0,4984	1,4590
0,5535	1,4551
0,6107	1,4509
0,6469	1,4480
0,6965	1,4448
0,7494	1,4409
0,7899	1,4392
0,8401	1,4351
0,8966	1,4315
0,9458	1,4288
1,0000	1,4264

Tabela C 3

Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema
ciclohexano(1) / tolueno(2) a 323,15 K (50,0 °C)

x_1	y_1	P (Bar)	γ_1	γ_2	$\ln \gamma_1/\gamma_2$
0,000	0,000	0,1235	-	-	-
0,058	0,191	0,1467	1,3433	1,0242	0,2712
0,066	0,230	0,1526	1,4843	1,0220	0,3732
0,087	0,274	0,1568	1,3765	1,0127	0,3069
0,108	0,322	0,1624	1,3556	1,0020	0,3022
0,141	0,370	0,1718	1,2587	1,0223	0,2080
0,157	0,391	0,1777	1,2374	1,0416	0,1723
0,185	0,437	0,1861	1,2260	1,0426	0,1621
0,206	0,479	0,1935	1,2564	1,0283	0,2004
0,246	0,516	0,2033	1,1867	1,0576	0,1152
0,293	0,574	0,2166	1,1837	1,0554	0,1147
0,329	0,615	0,2269	1,1810	1,0539	0,1138
0,339	0,631	0,2312	1,1954	1,0458	0,1337
0,392	0,665	0,2444	1,1517	1,0906	0,0546
0,459	0,711	0,2591	1,1139	1,1200	-0,0055
0,525	0,749	0,2713	1,0740	1,1591	-0,0762
0,564	0,783	0,2807	1,0791	1,1317	-0,0476
0,610	0,808	0,2921	1,0707	1,1648	-0,0842
0,647	0,827	0,2973	1,0520	1,1794	-0,1143
0,679	0,839	0,3020	1,0328	1,2227	-0,1688
0,720	0,867	0,3106	1,0345	1,1944	-0,1437
0,805	0,909	0,3284	1,0254	1,2337	-0,1849
0,875	0,939	0,3408	1,0104	1,3367	-0,2799
0,904	0,954	0,3464	1,0092	1,3339	-0,2790
0,949	0,975	0,3536	1,0020	1,4167	-0,3464
1,000	1,000	0,3638	-	-	-

Tabela C.4

Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema
ciclohexano(1) / tolueno(2) a 1,0133 Bar

x_1	y_1	T (K)	γ_1	γ_2	$\ln \gamma_1/\gamma_2$
0,000	0,000	383,65	-	-	-
0,031	0,081	381,85	1,2468	1,0005	0,2201
0,071	0,165	379,85	1,1888	1,0017	0,1713
0,090	0,203	378,85	1,1744	1,0041	0,1567
0,101	0,222	378,35	1,1589	1,0068	0,1407
0,112	0,242	377,75	1,1568	1,0100	0,1357
0,149	0,309	375,95	1,1559	1,0126	0,1324
0,174	0,349	374,85	1,1523	1,0145	0,1274
0,215	0,410	373,05	1,1464	1,0197	0,1172
0,265	0,478	371,05	1,1360	1,0240	0,1038
0,296	0,515	369,95	1,1279	1,0267	0,0940
0,345	0,564	368,35	1,1056	1,0402	0,0610
0,400	0,609	366,65	1,0740	1,0751	-0,0010
0,465	0,669	364,85	1,0650	1,0790	-0,0131
0,515	0,711	363,35	1,0625	1,0911	-0,0266
0,574	0,749	361,95	1,0414	1,1307	-0,0823
0,606	0,767	361,05	1,0363	1,1651	-0,1172
0,658	0,800	359,85	1,0279	1,2006	-0,1554
0,749	0,860	357,85	1,0266	1,2207	-0,1732
0,825	0,901	356,65	1,0092	1,2936	-0,2483
0,912	0,952	355,35	1,0011	1,2959	-0,2581
0,965	0,981	354,45	1,0001	1,3265	-0,2824
1,000	1,000	353,45	-	-	-

Tabela C.5

Dados de índice de refração (I.R.) para o sistema etanol/água/acetato de potássio (KAc) e para o sistema etanol/água

X_{KAc}	I.R.	X_{KAc}	I.R.	X_{KAc}	I.R.
Xetanol = 0,0000		Xetanol = 0,0423		Xetanol = 0,0946	
0,0000	1,3330	0,0000	1,3354	0,0000	1,3388
0,0512	1,3391	0,0624	1,3440	0,0465	1,3448
0,1093	1,3458	0,0934	1,3468	0,1245	1,3531
0,1502	1,3498	0,1527	1,3539	0,1419	1,3565
0,2047	1,3562	0,1930	1,3584	0,2005	1,3625
0,2310	1,3591	0,2424	1,3642	0,2647	1,3700
0,3025	1,3690	0,3205	1,3741	0,2926	1,3733
0,3596	1,3748	0,3585	1,3791	0,3575	1,3809
0,4107	1,3821	0,3745	1,3806	0,4163	1,3872
0,4512	1,3869	0,4338	1,3878		
Xetanol = 0,1509		Xetanol = 0,2161		Xetanol = 0,3232	
0,0000	1,3428	0,0000	1,3474	0,0000	1,3538
0,0515	1,3483	0,0457	1,3520	0,0692	1,3602
0,0946	1,3518	0,0951	1,3572	0,0912	1,3623
0,1403	1,3569	0,1546	1,3632	0,1634	1,3686
0,2094	1,3676	0,1949	1,3675	0,2035	1,3721
0,2462	1,3702	0,2451	1,3722	0,2539	1,3765
0,2813	1,3741	0,3066	1,3782	0,2989	1,3804
0,3585	1,3828	0,3457	1,3830	0,3015	1,3807
0,3808	1,3859	0,3874	1,3870	0,3593	1,3862
		0,4393	1,3920	0,4638	1,3890
		0,5024	1,3981		

Tabela C.5 (continuação)

X_{KAc}	I.R.	X_{KAc}	I.R.	$X_{KAc} = 0,000$	
Xetanol = 0,4940		Xetanol = 0,6025		Xetanol	I.R.
0,0000	1,3603	0,0000	1,3635	0,0000	1,3330
0,0501	1,3645	0,0471	1,3670	0,0502	1,3360
0,0987	1,3677	0,1072	1,3698	0,1000	1,3391
0,1032	1,3682	0,1518	1,3736	0,1501	1,3427
0,1503	1,3715	0,2087	1,3773	0,2125	1,3472
0,2013	1,3758	0,2612	1,3805	0,2855	1,3518
0,2498	1,3797	0,3028	1,3842	0,3500	1,3552
0,3088	1,3837	0,3518	1,3868	0,4202	1,3578
0,3533	1,3875	0,4153	1,3929	0,4899	1,3607
0,4245	1,3928	0,4836	1,3635	0,5602	1,3624
		0,4842	1,3972	0,6284	1,3640
				0,7003	1,3648

Tabela C.6

Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema
etanol(1) / água(2) a 1,0133 Bar

x_1	y_1	T (K)	γ_1	γ_2	$\ln \gamma_1/\gamma_2$
0,000	0,000	373,15	-	-	-
0,014	0,086	370,05	3.2015	1,0341	1,1301
0,023	0,200	366,55	5.0941	1,0365	1,5921
0,042	0,289	364,15	4.3733	1,0267	1,4491
0,073	0,399	360,45	3.9527	1,0315	1,3433
0,138	0,493	358,05	2.8127	1,0274	1,0070
0,147	0,509	357,55	2.7757	1,0255	0,9957
0,164	0,521	357,05	2.5932	1,0410	0,9127
0,209	0,566	356,25	2.2748	1,0295	0,7928
0,238	0,562	355,75	2.0208	1,0996	0,6085
0,295	0,587	354,95	1,7535	1,1572	0,4156
0,377	0,614	354,15	1,4781	1,2641	0,1564
0,437	0,627	353,65	1,3266	1,3793	-0,0389
0,490	0,640	353,25	1,2257	1,4937	-0,1977
0,536	0,669	352,95	1,1840	1,5292	-0,2558
0,611	0,710	352,35	1,1269	1,6393	-0,3747
0,718	0,761	351,75	1,0508	1,9129	-0,5990
0,773	0,798	351,65	1,0270	2.0198	-0,6763
0,816	0,831	351,55	1,0166	2.0962	-0,7236
0,869	0,882	351,45	1,0167	2.0691	-0,7105
0,897	0,897	351,25	1,0093	2.3174	-0,8311
0,924	0,921	351,35	1,0020	2.4020	-0,8742
0,936	0,930	351,35	0,9988	2.5286	-0,9288
0,951	0,943	351,35	0,9968	2.6911	-0,9931
0,975	0,972	351,45	0,9982	2.5845	-0,9512
0,992	0,984	351,45	0,9932	4.6182	-1,5367
1,000	1,000	351,45	-	-	-

Tabela C.7

Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol(1) /
 água(2) / acetato de potássio(3) a 1,0133 Bar ($x_3 = 0,025$)

x_1	y_1	z_3	T(K)
0,000	0,000	0,025	373,35
0,009	0,145	0,026	370,25
0,019	0,213	0,025	366,55
0,041	0,328	0,024	364,15
0,051	0,388	0,024	362,55
0,088	0,465	0,025	360,05
0,131	0,504	0,024	358,65
0,153	0,528	0,025	357,65
0,208	0,556	0,024	356,75
0,255	0,578	0,024	356,05
0,289	0,606	0,025	355,65
0,324	0,602	0,024	354,95
0,437	0,655	0,025	353,95
0,495	0,676	0,025	353,55
0,525	0,689	0,024	353,35
0,566	0,704	0,024	353,05
0,599	0,715	0,023	352,85
0,630	0,746	0,023	352,65
0,675	0,764	0,023	352,45
0,730	0,799	0,023	352,25
0,759	0,820	0,023	351,95
0,809	0,845	0,024	351,75
0,848	0,865	0,024	351,55
0,898	0,912	0,023	351,45
0,905	0,923	0,024	351,55
0,916	0,924	0,024	351,55
0,958	0,962	0,024	351,55
0,977	0,975	0,024	351,55
0,986	0,983	0,024	351,55
1,000	1,000	0,025	351,55

Tabela C.8

Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol(1) /
 água(2) / acetato de potássio(3) a 1,0133 Bar ($x_3 = 0,050$)

x_1	y_1	x_3	T(K)
0,000	0,000	0,050	374,25
0,011	0,069	0,050	372,85
0,015	0,242	0,050	369,35
0,027	0,345	0,051	366,95
0,046	0,451	0,052	362,35
0,114	0,503	0,051	360,15
0,161	0,549	0,051	358,25
0,255	0,598	0,052	356,55
0,319	0,620	0,052	355,75
0,362	0,637	0,052	354,65
0,447	0,669	0,051	354,15
0,529	0,705	0,051	353,55
0,558	0,718	0,050	353,25
0,599	0,744	0,051	353,15
0,683	0,795	0,050	352,65
0,743	0,817	0,050	352,45
0,803	0,852	0,049	352,35
0,852	0,887	0,050	352,25
0,891	0,917	0,052	352,15
0,941	0,950	0,049	352,15
0,989	0,990	0,050	352,15

Tabela C.9

Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol(1) /
 água(2) / acetato de potássio(3) a 1,0133 Bar ($x_3 = 0,066$)

x_1	y_1	x_3	T(K)
0,000	0,000	0,067	376,35
0,039	0,427	0,066	363,55
0,055	0,495	0,066	361,75
0,119	0,541	0,070	358,25
0,138	0,557	0,070	356,35
0,151	0,568	0,068	355,65
0,203	0,593	0,067	354,65
0,220	0,607	0,066	353,85
0,313	0,658	0,069	353,65
0,331	0,659	0,068	353,35
0,386	0,671	0,068	353,15
0,437	0,693	0,068	352,95
0,451	0,694	0,068	352,45
0,469	0,702	0,067	352,55
0,561	0,740	0,069	352,35
0,610	0,762	0,067	352,35
0,617	0,768	0,067	352,35
0,669	0,781	0,067	352,25
0,734	0,824	0,067	352,35
0,797	0,881	0,067	352,35
0,851	0,895	0,067	352,35
0,887	0,924	0,066	352,35
0,899	0,929	0,066	352,35
0,935	0,953	0,067	352,35
0,968	0,987	0,067	352,35
1,000	1,000	0,067	352,35

Tabela C.10

Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol(1) /
 água(2) / acetato de potássio(3) a 1,0133 Bar ($x_3 = 0,085$)

x_1	y_1	x_3	T(K)
0,000	0,000	0,085	375,15
0,023	0,377	0,085	372,25
0,065	0,521	0,085	366,35
0,166	0,592	0,086	360,85
0,215	0,622	0,084	358,45
0,323	0,668	0,085	356,65
0,351	0,685	0,085	356,05
0,427	0,714	0,085	355,05
0,457	0,728	0,086	354,55
0,518	0,743	0,086	353,95
0,600	0,782	0,085	353,65
0,670	0,806	0,085	353,45
0,732	0,844	0,085	353,25
0,836	0,909	0,085	352,95
0,878	0,935	0,085	352,75
0,925	0,963	0,085	352,65
1,000	1,000	0,085	352,65

Tabela C.11

Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol(1) /
 água(2) / acetato de potássio(3) a 1,0133 Bar ($x_3 = 0,150$)

x_1^l	y_1	x_3	T(K)
0,000	0,000	0,151	379,45
0,032	0,473	0,150	373,35
0,116	0,608	0,151	367,45
0,171	0,653	0,151	362,25
0,278	0,704	0,149	358,35
0,366	0,735	0,149	356,65
0,554	0,799	0,148	355,15
0,584	0,811	0,148	354,05
0,688	0,844	0,148	353,65

Tabela C.12

Coeficientes de atividade para o sistema etanol(1) / água(2) / acetato de potássio(3) a 1,0133 Bar ($x_3 = 0,025$)

x'_1	x_3	γ'_1	γ'_2	x_1	γ_1	γ_2
0,009	0,026	8,324	0,956	0,009	8,769	1,007
0,019	0,025	6,565	1,016	0,018	6,902	1,068
0,041	0,024	5,079	0,970	0,039	5,329	1,018
0,051	0,024	5,104	0,948	0,049	5,355	0,995
0,088	0,025	3,871	0,949	0,084	4,069	0,998
0,131	0,024	2,963	0,975	0,125	3,108	1,023
0,153	0,025	2,755	0,989	0,146	2,896	1,040
0,208	0,024	2,205	1,031	0,198	2,313	1,082
0,255	0,024	1,918	1,072	0,243	2,012	1,124
0,289	0,025	1,800	1,066	0,275	1,892	1,120
0,324	0,024	1,637	1,164	0,309	1,717	1,221
0,437	0,025	1,370	1,262	0,416	1,440	1,327
0,495	0,025	1,266	1,343	0,471	1,331	1,412
0,525	0,024	1,226	1,382	0,500	1,286	1,450
0,566	0,024	1,175	1,458	0,539	1,233	1,530
0,599	0,023	1,136	1,532	0,572	1,189	1,604
0,630	0,023	1,135	1,494	0,602	1,188	1,564
0,675	0,023	1,093	1,594	0,645	1,144	1,669
0,730	0,023	1,064	1,650	0,697	1,114	1,727
0,759	0,023	1,062	1,677	0,725	1,112	1,756
0,809	0,024	1,035	1,839	0,771	1,086	1,929
0,848	0,024	1,018	2,030	0,808	1,068	2,130
0,898	0,023	1,017	1,985	0,858	1,065	2,078
0,905	0,024	1,018	1,858	0,863	1,068	1,950
0,916	0,024	1,006	2,074	0,873	1,056	2,176
0,958	0,024	1,002	2,078	0,913	1,051	2,181
0,977	0,024	0,996	2,499	0,931	1,045	2,621
0,986	0,024	0,995	2,792	0,940	1,043	2,930

Tabela C.13

Coeficientes de atividade para o sistema etanol(1) / água(2) / acetato de potássio(3) a 1,0133 Bar ($x_3 = 0,050$)

x_1^1	x_3	γ_1^1	γ_2^1	x_1	γ_1	γ_2
0,011	0,050	2,976	0,951	0,010	3,289	1,052
0,015	0,050	8,571	0,881	0,014	9,473	0,974
0,027	0,051	7,352	0,841	0,024	8,143	0,932
0,046	0,052	6,614	0,853	0,041	7,340	0,947
0,114	0,051	3,218	0,905	0,103	3,563	1,002
0,161	0,051	2,662	0,933	0,145	2,948	1,033
0,255	0,052	1,947	1,002	0,230	2,160	1,112
0,319	0,052	1,661	1,069	0,287	1,844	1,187
0,362	0,052	1,567	1,139	0,326	1,739	1,264
0,447	0,051	1,357	1,223	0,404	1,503	1,355
0,529	0,051	1,235	1,313	0,478	1,368	1,454
0,558	0,050	1,206	1,354	0,505	1,333	1,496
0,599	0,051	1,168	1,362	0,541	1,294	1,508
0,683	0,050	1,115	1,410	0,618	1,232	1,558
0,743	0,050	1,061	1,566	0,672	1,173	1,731
0,803	0,049	1,027	1,662	0,728	1,133	1,833
0,852	0,050	1,012	1,699	0,771	1,118	1,877
0,891	0,052	1,004	1,703	0,803	1,114	1,890
0,941	0,049	0,984	1,899	0,853	1,086	2,095
0,989	0,050	0,976	2,041	0,895	1,079	2,256
0,989	0,050	0,976	2,041	0,895	1,079	2,256

Tabela C.14

Coeficientes de atividade para o sistema etanol(1) / água(2) / acetato de potássio(3) a 1,0133 Bar ($x_3 = 0,066$)

x_1	x_3	γ_1'	γ_2'	x_1	γ_1	γ_2
0,039	0,066	6,159	0,730	0,034	7,029	0,833
0,055	0,066	5,381	0,699	0,048	6,141	0,798
0,119	0,070	3,072	0,777	0,103	3,534	0,894
0,138	0,070	2,816	0,793	0,120	3,240	0,912
0,151	0,068	2,690	0,806	0,132	3,083	0,924
0,203	0,067	2,181	0,848	0,178	2,494	0,969
0,220	0,066	2,120	0,863	0,193	2,420	0,985
0,313	0,069	1,803	0,959	0,273	2,070	1,101
0,331	0,068	1,726	0,994	0,289	1,978	1,138
0,386	0,068	1,518	1,053	0,337	1,740	1,207
0,437	0,068	1,390	1,077	0,381	1,592	1,234
0,451	0,068	1,364	1,114	0,394	1,563	1,276
0,469	0,067	1,341	1,135	0,410	1,534	1,298
0,561	0,069	1,204	1,223	0,489	1,382	1,405
0,610	0,067	1,157	1,282	0,533	1,323	1,466
0,617	0,067	1,157	1,278	0,540	1,323	1,461
0,669	0,067	1,089	1,402	0,585	1,246	1,603
0,734	0,067	1,051	1,410	0,642	1,202	1,613
0,797	0,067	1,046	1,268	0,697	1,196	1,450
0,851	0,067	1,003	1,537	0,744	1,147	1,758
0,887	0,066	0,993	1,469	0,777	1,133	1,677
0,899	0,066	0,989	1,542	0,788	1,129	1,760
0,935	0,067	0,979	1,595	0,818	1,120	1,824
0,968	0,067	0,983	0,901	0,846	1,124	1,031

Tabela C.15

Coeficientes de atividade para o sistema etanol(1) / água(2) / acetato de potássio(3) a 1,0133 Bar ($x_3 = 0,085$)

x_1	x_3	γ_1'	γ_2'	x_1	γ_1	γ_2
0,023	0,085	7,869	0,660	0,019	9,332	0,782
0,065	0,085	4,691	0,656	0,055	5,562	0,778
0,166	0,086	2,531	0,770	0,140	3,008	0,915
0,215	0,084	2,239	0,831	0,182	2,649	0,984
0,323	0,085	1,708	0,909	0,272	2,026	1,078
0,351	0,085	1,648	0,921	0,296	1,954	1,092
0,427	0,085	1,465	0,986	0,360	1,737	1,169
0,457	0,086	1,422	1,010	0,385	1,689	1,200
0,518	0,086	1,309	1,102	0,436	1,555	1,309
0,600	0,085	1,202	1,141	0,506	1,426	1,353
0,670	0,085	1,118	1,242	0,565	1,325	1,473
0,732	0,085	1,079	1,242	0,617	1,280	1,472
0,836	0,085	1,029	1,202	0,705	1,220	1,425
0,878	0,085	1,015	1,164	0,740	1,204	1,381
0,925	0,085	0,996	1,084	0,780	1,181	1,286

Tabela C.16

Coefficientes de atividade para o sistema etanol(1) / água(2) / acetato de potássio(3) a 1,0133 Bar ($x_3 = 0,150$)

x_1	x_3	γ_1	γ_2	x_1	γ_1	γ_2
0,032	0,150	6,829	0,543	0,024	9,239	0,734
0,116	0,151	2,949	0,547	0,086	3,998	0,741
0,171	0,151	2,575	0,626	0,126	3,492	0,849
0,278	0,149	1,964	0,712	0,206	2,652	0,962
0,366	0,149	1,657	0,776	0,271	2,238	1,048
0,554	0,148	1,257	0,890	0,411	1,694	1,199
0,584	0,148	1,261	0,937	0,433	1,700	1,263
0,688	0,148	1,131	1,050	0,511	1,524	1,414

Tabela C.17

Volatilidade relativa (α_{sal}) e efeito salino K para o sistema etanol(1) / água(2) / acetato de potássio (3) a 1,0133 Bar ($x_3 = 0,025$)

x_1	y_1	y_1^*	α_{sal}	α_{12}	K
0,009	0,145	0,073	18,674	8,707	2,145
0,019	0,213	0,152	13,974	9,235	1,513
0,041	0,328	0,284	11,417	9,286	1,229
0,051	0,388	0,329	11,797	9,113	1,295
0,088	0,465	0,431	9,008	7,865	1,145
0,131	0,504	0,487	6,741	6,300	1,070
0,153	0,528	0,511	6,193	5,779	1,072
0,208	0,556	0,557	4,768	4,785	0,996
0,255	0,578	0,576	4,002	3,971	1,008
0,289	0,606	0,586	3,784	3,477	1,088
0,324	0,602	0,595	3,156	3,062	1,031
0,437	0,655	0,630	2,446	2,195	1,114
0,495	0,676	0,653	2,129	1,922	1,108
0,525	0,689	0,666	2,004	1,803	1,111
0,566	0,704	0,684	1,824	1,662	1,097
0,599	0,715	0,700	1,679	1,562	1,075
0,630	0,746	0,716	1,725	1,478	1,167
0,675	0,764	0,740	1,559	1,370	1,137
0,730	0,799	0,773	1,470	1,258	1,169
0,759	0,820	0,792	1,446	1,206	1,200
0,809	0,845	0,827	1,287	1,125	1,144
0,848	0,865	0,856	1,148	1,068	1,075
0,898	0,912	0,898	1,177	0,999	1,178
0,905	0,923	0,904	1,258	0,989	1,272
0,916	0,924	0,914	1,115	0,973	1,146
0,958	0,962	0,953	1,110	0,897	1,237
0,977	0,975	0,972	0,918	0,827	1,100

Tabela C.18

Volatilidade relativa (α_{sal}) e efeito salino K para o sistema
 etanol(1) / água(2) / acetato de potássio (3) a 1,0133 Bar
 ($x_3 = 0,050$)

x_1	y_1	y_1^*	α_{sal}	α_{12}	K
0,011	0,069	0,090	6,664	8,889	0,750
0,015	0,242	0,122	20,965	9,110	2,301
0,027	0,345	0,206	18,981	9,343	2,032
0,046	0,451	0,308	17,037	9,212	1,850
0,114	0,503	0,468	7,866	6,836	1,151
0,161	0,549	0,520	6,344	5,642	1,124
0,255	0,598	0,576	4,346	3,971	1,094
0,319	0,620	0,593	3,483	3,116	1,118
0,362	0,637	0,606	3,093	2,710	1,141
0,447	0,669	0,633	2,500	2,132	1,173
0,529	0,705	0,668	2,128	1,789	1,190
0,558	0,718	0,681	2,017	1,688	1,195
0,599	0,744	0,700	1,946	1,562	1,246
0,683	0,795	0,745	1,800	1,353	1,330
0,743	0,817	0,781	1,544	1,234	1,251
0,803	0,852	0,822	1,412	1,134	1,245
0,852	0,887	0,859	1,364	1,062	1,283
0,891	0,917	0,892	1,352	1,009	1,340

Tabela C.19

Volatilidade relativa (α_{sal}) e efeito salino K para o sistema etanol(1) / água(2) / acetato de potássio (3) a 1,0133 Bar ($x_3 = 0,066$)

x_1	y_1	y_1^*	α_{sal}	α_{12}	K
0,039	0,427	0,274	18,363	9,309	1,973
0,055	0,495	0,344	16,842	9,018	1,867
0,119	0,541	0,474	8,726	6,661	1,310
0,138	0,557	0,495	7,854	6,134	1,280
0,151	0,568	0,508	7,393	5,812	1,272
0,203	0,593	0,554	5,720	4,877	1,173
0,220	0,607	0,563	5,476	4,567	1,199
0,313	0,658	0,592	4,223	3,182	1,327
0,331	0,659	0,597	3,906	2,990	1,306
0,386	0,671	0,614	3,244	2,527	1,284
0,437	0,693	0,630	2,908	2,195	1,325
0,451	0,694	0,634	2,761	2,107	1,310
0,469	0,702	0,637	2,667	1,990	1,340
0,561	0,740	0,682	2,227	1,678	1,327
0,610	0,762	0,705	2,047	1,531	1,337
0,617	0,768	0,709	2,055	1,512	1,359
0,669	0,781	0,737	1,764	1,384	1,275
0,734	0,824	0,775	1,697	1,251	1,357
0,797	0,881	0,818	1,886	1,143	1,649
0,851	0,895	0,859	1,492	1,064	1,403
0,887	0,924	0,888	1,549	1,014	1,527
0,899	0,929	0,899	1,470	0,998	1,474
0,935	0,953	0,931	1,410	0,943	1,494

Tabela C.21

Volatilidade relativa (α_{sal}) e efeito salino K para o sistema etanol(1) / água(2) / acetato de potássio (3) a 1,0133 Bar ($x_3 = 0,150$)

x_1	y_1	y_1^*	α_{sal}	α_{12}	K
0,032	0,473	0,236	27,150	9,352	2,903
0,116	0,608	0,470	11,820	6,765	1,747
0,171	0,653	0,530	9,123	5,466	1,669
0,278	0,704	0,583	6,177	3,627	1,703
0,366	0,735	0,607	4,805	2,677	1,795
0,554	0,799	0,679	3,200	1,701	1,881