

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**Determinação Experimental de Dados de
Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas de
Solventes e Pesticidas**

Autor: **Marlus Pinheiro Rolemberg**

Orientadora: **Prof^ª. Dra. Maria Alvina Krähenbühl**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

Determinação Experimental de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas de Solventes e Pesticidas

Autor: **Marlus Pinheiro Rolemberg**
Orientadora: **Prof.^a Dra. Maria Alvina Krähenbühl**

Dissertação de mestrado apresentada à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Março, 1998
S.P. - Brasil



5815992

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	UNICAMP
	R643d
V. L.	
T. N.º BC	34602
PREÇO	395,98
C	<input type="checkbox"/>
	6 <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	01/08/98
N.º CPD	

CM-00114262-1

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

R643d Rolemberg, Marlus Pinheiro
 Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas de solventes e pesticidas. / Marlus Pinheiro Rolemberg. --Campinas, SP: [s.n.], 1998.

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

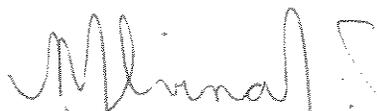
1. Termodinâmica. 2. Equilíbrio líquido-vapor 3. Solventes. 4. Pesticidas. I. Krähenbühl, Maria Alvina. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

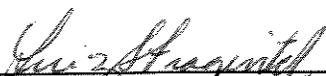
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Determinação Experimental de Dados de
Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas de
Solventes e Pesticidas**

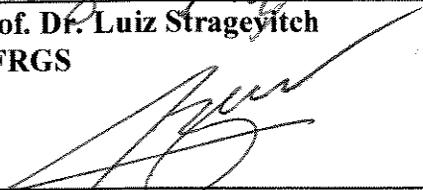
Autor: **Marlus Pinheiro Rolemberg**
Orientadora: **Prof.^a. Dra. Maria Alvina Krähenbühl**



**Prof.^a. Dra. Maria Alvina Krähenbühl, Presidente
UNICAMP**



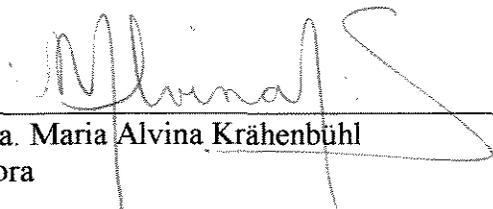
**Prof. Dr. Luiz Strageyitch
UFRGS**



**Prof. Dr. Martín Aznar
UNICAMP**

Campinas, 06 de março de 1998

Esta versão corresponde a redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pelo Eng. Marlus Pinheiro Rolemberg e aprovada pela Comissão Julgadora em 06/03/1998.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Alvina', is written over a horizontal line. The signature is fluid and cursive, with a large, sweeping flourish extending to the right.

Profª. Dra. Maria Alvina Krähenbühl
Orientadora

Dedicatória:

Aos meus pais, Raimundo e Marlene, à minha avó Maria e minha tia Salete e a todos meus irmãos, com muito carinho, pelo apoio e incentivo incondicionais.

À Marilsa, com todo meu amor.

Agradecimentos:

Este trabalho não poderia ser terminado sem a ajuda de inúmeras pessoas e amigos, aos quais aqui, presto a minha agradecida e sincera homenagem:

- à Professora Doutora Maria Alvina Krähenbühl, pela confiança depositada, paciência, orientação e, sobretudo, por compartilhar irrestritamente seus conhecimentos que foram fundamentais na elaboração deste trabalho;
- à técnica Eliana, pela ajuda laboratorial e paciência nos diversos infortúnios ocorridos;
- ao Professor Doutor Luiz Stragevitch, pelos programas computacionais e pelos esclarecimentos fornecidos durante os anos de trabalho;
- ao Professor Doutor Martín Aznar pelo auxílio e opiniões valiosas;
- aos amigos da UNICAMP Everaldo Silvino, Edna Santiago, Jair Maggioni, Renata Torres, Antônio Vilanova, e a turma do DTF "Espeto", Cris, Mara e Danúzia pelas palavras de apoio e agradáveis horas de descontração nos momentos difíceis;
- aos amigos do LPT Themis, Laura pelo companheirismo;
- a todos amigos da FEQ que contribuíram de forma direta ou indireta para conclusão deste trabalho;
- ao CNPq, pelo apoio financeiro à pesquisa.

"E ainda que tivesse o dom da profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda a fé (...), e não tivesse amor, nada seria (...). Porque , em parte conhecemos, e em parte profetizamos, mas o amor nunca falha."

Coríntios, 13

Resumo

ROLEMBERG, Marlus Pinheiro, *Determinação Experimental de Dados de ELV de Misturas de Solventes e Pesticidas*, Campinas, : Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 99 p. Dissertação (Mestrado)

Este trabalho apresenta uma contribuição ao estudo do equilíbrio líquido-vapor de substâncias poluentes, em especial aos solventes e pesticidas. Foi estudado o equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários e ternários em duas faixas de pressão. Os sistemas foram formados por solventes e compostos intermediários na formação de pesticidas, como o DDT (benzeno, ciclohexano e clorobenzeno). Ao todo foram estudados quatro sistemas a pressões de 300 e 760 mmHg, sendo três binários (benzeno-ciclohexano, benzeno-clorobenzeno e ciclohexano-clorobenzeno) e um ternário (benzeno-ciclohexano-clorobenzeno). Os dados foram determinados em ebuliômetro com recirculação das fases líquida e vapor, apropriado para regiões de baixas e médias pressões. A consistência termodinâmica dos dados P-T-x-y foi verificada pela aplicação do teste da área (Redlich-Kister-Herington) e teste de Van Ness-Fredenslund. Parâmetros de interação binária para modelos de coeficientes de atividade da fase líquida, representados pelos modelos de Wilson, NRTL e UNIQUAC, foram ajustados para todos os sistemas nas condições estabelecidas pelo método da máxima verossimilhança.

Abstract

ROLEMBERG, Marlus Pinheiro, *Experimental Determination of VLE Data from Solvents and Pesticides Mixtures*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 99 p. Dissertação (Mestrado)

This work presents a contribution to vapor-liquid equilibrium of pollutant substances, mainly solvents and pesticides. The systems were composed by solvents and intermediary compounds of pesticides formation as DDT (benzene, cyclohexane and chlorobenzene). It was studied four systems at two of pressures 300 and 760 mmHg being three binaries (benzene-cyclohexane, benzene-chlorobenzene and cyclohexane-chlorobenzene) and one ternary (benzene-cyclohexane-chlorobenzene). The data were obtained by ebulliometer with liquid and vapor phase recirculation, that is ideal for regions with low and middle pressures. The of P - T - x - y data was verified by application of thermodynamics consistence tests: area test (Redlich-Kister-Herington) and Van Ness-Fredenslund test. The binary interaction parameters for liquid phase activity coefficients of Wilson, NRTL and UNIQUAC models have been adjusted for all systems by maximum likelihood principle.

Sumário

1. Introdução.....	78
2. Fundamentação teórica.....	78
2.1. Equilíbrio líquido-vapor.....	78
2.2. Cálculo dos coeficientes de fugacidade.....	78
2.3. Cálculo da pressão de saturação.....	78
2.4. Cálculo do coeficiente de atividade.....	78
2.5. Testes de consistência termodinâmica.....	78
3. Experimental.....	78
3.1. Métodos para a determinação experimental de dados de ELV.....	78
3.2. Aparelhagem.....	78
3.3. Técnica experimental.....	78
3.4. Calibração dos instrumentos.....	78
3.5. Teste do equipamento.....	78
4. Resultados e Discussão.....	78
4.1. Sistema benzeno-ciclohexano.....	78
4.2. Sistema ciclohexano-clorobenzeno.....	78
4.3. Sistema benzeno-clorobenzeno.....	78
4.4. Sistema benzeno-ciclohexano-clorobenzeno.....	78
4.5. Correlação dos dados de ELV.....	78
5. Conclusões e sugestões.....	79
Referências Bibliográficas.....	81
Apêndice A. Dados experimentais.....	86
Apêndice B. Curvas de calibração do cromatógrafo.....	91
Apêndice C. Correção da pressão.....	93
Apêndice D. Incertezas experimentais e propagação do erro.....	95
Apêndice E. Especificação dos equipamentos.....	98
Apêndice F. Propriedades dos componentes puros.....	100

Lista de Figuras

Figura 2-1: Representação do gráfico para teste da área.....	78
Figura 3-1: Esquema de funcionamento do método estático: (A) câmara termostatzada; (B) câmara de equilíbrio; (E) agitador; (V1) válvula de amostragem da fase gasosa; (V2) válvula de amostragem da fase líquida; (T) sensor de temperatura; (P) sensor de pressão.	78
Figura 3-2: Curva de equilíbrio líquido-vapor a temperatura constante de um sistema binário para ilustrar o método do ponto de bolha e orvalho.....	78
Figura 3-3: Esquema de funcionamento do método de recirculação mecânica de vapor. (A) câmara de equilíbrio; (P _b) bomba para vapor; (C) câmaras termostatzadas - $T_2 > T_1$; (Sv) corrente de vapor; (T) sensor de temperatura; (P) sensor de pressão; (V1) válvula de amostragem da fase vapor; (V2) válvula de amostragem da fase líquida.....	78
Figura 3-4: Esquema de funcionamento do método de recirculação do vapor condensado: (A) câmara de equilíbrio; (B) condensador da fase vapor; (C) aquecedor; (K) revaporizador para modelos com revaporização do vapor condensado; (V1) válvula de amostragem da fase vapor; (V2) válvula de amostragem da fase líquida; (T) sensor de temperatura; (P) sensor de pressão.....	78
Figura 3-5: Ebuliômetro “NORMAG”.....	78
Figura 3-6: Esquema da aparelhagem.....	78
Figura 3-7: Fluxograma dos procedimentos experimentais adotados.....	78
Figura 3-8: Curva de pressão de vapor do etanol, (O) Este trabalho; (□) Thermodynamics Research Center (1980); (Δ) Ambrose (1970); (+) Smith (1986).....	78
Figura 3-9: Desvio relativo na pressão de vapor do etanol, (O) Este trabalho; (□) Thermodynamics Research Center (1980); (Δ) Ambrose (1970); (+) Smith (1986).....	78
Figura 4-1: Diagrama binário de temperatura vs composição para o sistema benzeno ₍₁₎ -ciclohexano ₍₂₎ a pressão de 300 mmHg. (●) Este trabalho; (◆) Morachevsky (1963).....	78
Figura 4-2: Diagrama binário da composição do vapor vs líquido para o sistema benzeno ₍₁₎ -ciclohexano ₍₂₎ a pressão de 300 mmHg. (●) Este trabalho; (◆) Morachevsky (1963).....	78
Figura 4-3: Diagrama binário de temperatura vs composição para o sistema benzeno ₍₁₎ -ciclohexano ₍₂₎ a pressão de 760 mmHg. (▲) Este trabalho; (◆) Sieg (1950); (■) Chao (1956).....	78
Figura 4-4: Diagrama binário da composição do vapor vs líquido para o sistema benzeno ₍₁₎ -ciclohexano ₍₂₎ a pressão de 760 mmHg. (▲) Este trabalho; (◆) Sieg(1950); (■) Chao(1956).....	78
Figura 4-5: Teste de consistência pelo método de Herington para o sistema benzeno-ciclohexano a 300 mmHg.....	78
Figura 4-6: Teste de consistência pelo método de Herington para o sistema benzeno-ciclohexano a 760 mmHg.....	78
Figura 4-7: Desvios na composição da fase vapor obtidos pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema benzeno-ciclohexano a 300 mmHg.....	78
Figura 4-8: Desvios na composição da fase vapor obtidos pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema benzeno-ciclohexano a 760 mmHg.....	78
Figura 4-9: Diagrama binário da temperatura vs composição para o sistema ciclohexano ₍₁₎ -clorobenzeno ₍₂₎ a pressão de 300 mmHg.....	78

Figura 4-10: Diagrama binário da composição do vapor vs líquido para o sistema ciclohexano ₍₁₎ -clorobenzeno ₍₂₎ a pressão de 300 mmHg	78
Figura 4-11: Diagrama binário da temperatura vs composição para o sistema ciclohexano ₍₁₎ -clorobenzeno ₍₂₎ a pressão de 760 mmHg. (▲) Este trabalho; (◆) Rao (1976).....	78
Figura 4-12: Diagrama binário da composição do vapor vs líquido para o sistema ciclohexano ₍₁₎ -clorobenzeno ₍₂₎ a pressão de 760 mmHg. (▲) Este trabalho; (◆) Rao (1976)	78
Figura 4-13: Teste de consistência pelo método de Herington para o sistema ciclohexano-clorobenzeno a 300 mmHg	78
Figura 4-14: Teste de consistência pelo método de Herington para o sistema ciclohexano-clorobenzeno a 760 mmHg	78
Figura 4-15: Desvios na composição da fase vapor obtidos pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema ciclohexano-clorobenzeno a 300 mmHg	78
Figura 4-16: Desvios na composição da fase vapor obtidos pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema ciclohexano-clorobenzeno a 760 mmHg	78
Figura 4-17: Diagrama binário da temperatura vs composição para o sistema benzeno ₍₁₎ -clorobenzeno ₍₂₎ a pressão de 300 mmHg	78
Figura 4-18: Diagrama binário da composição do vapor vs líquido para o sistema benzeno ₍₁₎ -clorobenzeno ₍₂₎ a pressão de 300 mmHg	78
Figura 4-19: Diagrama binário da temperatura do vapor vs composição para o sistema benzeno ₍₁₎ -clorobenzeno ₍₂₎ a pressão de 760 mmHg. (▲) Este trabalho; (◆) Serwinsky (1965)	78
Figura 4-20: Diagrama binário da composição do vapor vs líquido para o sistema benzeno ₍₁₎ -clorobenzeno ₍₂₎ a pressão de 760 mmHg. (▲) Este trabalho; (◆) Serwinsky (1965).....	78
Figura 4-21: Desvios na composição da fase vapor obtidos pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema benzeno-clorobenzeno a 300 mmHg.....	78
Figura 4-22: Desvios na composição da fase vapor obtidos pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema benzeno-clorobenzeno a 760 mmHg.....	78
Figura 4-23: Diagrama ternário para o sistema benzeno ₍₁₎ -ciclohexano ₍₂₎ -clorobenzeno ₍₃₎ a pressão de 300 mmHg	78
Figura 4-24: Diagrama ternário para o sistema benzeno ₍₁₎ -ciclohexano ₍₂₎ -clorobenzeno ₍₃₎ a pressão de 760 mmHg	78
Figura 4-25: Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema benzeno ₍₁₎ + clorobenzeno ₍₂₎ a 300 e 760 mmHg: (●) Este trabalho a 300 mmHg; (▲) Este trabalho a 760 mmHg; (◆) Pontos descartados.....	78
Figura 4-26: Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema benzeno ₍₁₎ + ciclohexano ₍₂₎ a 300 mmHg: (—)UNIQUAC estimado a pressão do sistema; (---) UNIQUAC global.....	78
Figura 4-27: Diagrama de equilíbrio x-y para o sistema benzeno ₍₁₎ + ciclohexano ₍₂₎ a 300 mmHg: (—) UNIQUAC estimado a pressão do sistema; (---) UNIQUAC global.....	78
Figura 4-28: Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema benzeno ₍₁₎ + ciclohexano ₍₂₎ a 760 mmHg: (—) UNIQUAC estimado a pressão do sistema; (---) UNIQUAC global.....	78
Figura 4-29: Diagrama de equilíbrio x-y para o sistema benzeno ₍₁₎ + ciclohexano ₍₂₎ a 760 mmHg: (—) UNIQUAC estimado a pressão do sistema; (---) UNIQUAC global.....	78
Figura 4-30: Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema ciclohexano ₍₁₎ + clorobenzeno ₍₂₎ a 300 e 760 mmHg: (●) Este trabalho a 300 mmHg; (▲) Este trabalho a 760 mmHg; (—) UNIQUAC estimado a 300 mmHg; (—) UNIQUAC estimado a 760 mmHg; (---) UNIQUAC global.....	78

Figura 4-31: Diagrama de equilíbrio x-y para o sistema ciclohexano ₍₁₎ + clorobenzeno ₍₂₎ a 300 e 760 mmHg: (●) Este trabalho a 300 mmHg; (▲) Este trabalho a 760 mmHg; (—) UNIQUAC estimado a 300 mmHg; (—) UNIQUAC estimado a 760 mmHg; (---) UNIQUAC global.....	78
Figura 4-32: Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema benzeno ₍₁₎ + clorobenzeno ₍₂₎ a 300 e 760 mmHg: (●) Este trabalho a 300 mmHg; (▲) Este trabalho a 760 mmHg; (—) UNIQUAC estimado a 300 mmHg; (—) UNIQUAC estimado a 760 mmHg; (---) UNIQUAC global.....	78
Figura 4-33: Diagrama de equilíbrio x-y para o sistema benzeno ₍₁₎ + clorobenzeno ₍₂₎ a 300 e 760 mmHg: (●) Este trabalho a 300 mmHg; (▲) Este trabalho a 760 mmHg; (—) UNIQUAC estimado a 300 mmHg; (—) UNIQUAC estimado a 760 mmHg; (---) UNIQUAC global.....	78
Figura 4-34: Curvas $\ln P_i^{sat}$ vs composição para o cálculo dos γ^∞ a pressão de 300 mmHg: (a) benzeno; (b) ciclohexano	78
Figura 4-35: Curvas $\ln P_i^{sat}$ vs composição para o cálculo dos γ^∞ a pressão de 760 mmHg: (a) benzeno; (b) ciclohexano	78
Figura 4-36: Curvas $\ln P_i^{sat}$ vs composição para o cálculo dos γ^∞ a pressão de 300 mmHg: (a) ciclohexano; (b) clorobenzeno	78
Figura 4-37: Curvas $\ln P_i^{sat}$ vs composição para o cálculo dos γ^∞ a pressão de 760 mmHg: (a) ciclohexano; (b) clorobenzeno	78
Figura 4-38: Curvas $\ln P_i^{sat}$ vs composição para o cálculo dos γ^∞ a pressão de 300 mmHg: (a) benzeno; (b) clorobenzeno.....	78
Figura 4-39: Curvas $\ln P_i^{sat}$ vs composição para o cálculo dos γ^∞ a pressão de 760 mmHg: (a) benzeno; (b) clorobenzeno.....	78
Figura 4-40: Diagrama representando as superfícies de equilíbrio das fases líquida (—) e vapor (—) para o sistema benzeno ₍₁₎ -ciclohexano ₍₂₎ -clorobenzeno ₍₃₎ a 300 mmHg	78
Figura 4-41: Diagrama representando superfícies da variação do coeficiente de atividade do benzeno ₍₁₎ (—) e ciclohexano ₍₂₎ (—) no sistema benzeno-ciclohexano-clorobenzeno a 300 mmHg	78
Figura 4-42: Diagrama representando superfícies da variação do coeficiente de atividade do ciclohexano ₍₂₎ (—) e clorobenzeno ₍₃₎ (—) no sistema benzeno-ciclohexano-clorobenzeno a 300 mmHg.....	78
Figura 4-43: Diagrama representando superfícies da variação do coeficiente de atividade do benzeno ₍₁₎ (—) e clorobenzeno ₍₃₎ (—) no sistema benzeno-ciclohexano-clorobenzeno a 300 mmHg.....	78
Figura 4-44: Diagrama representando as superfícies de equilíbrio das fases líquida (—) e vapor (—) para o sistema benzeno ₍₁₎ -ciclohexano ₍₂₎ -clorobenzeno ₍₃₎ a 760 mmHg	78
Figura 4-45: Diagrama representando superfícies da variação do coeficiente de atividade do benzeno ₍₁₎ (—) e ciclohexano ₍₂₎ (—) no sistema benzeno-ciclohexano-clorobenzeno a 760 mmHg	78
Figura 4-46: Diagrama representando superfícies da variação do coeficiente de atividade do ciclohexano ₍₂₎ (—) e clorobenzeno ₍₃₎ (—) no sistema benzeno-ciclohexano-clorobenzeno a 760 mmHg.....	78

Figura 4-47: Diagrama representando superficies da variação do coeficiente de atividade do benzeno ₍₁₎ (—) e clorobenzeno ₍₃₎ (—) no sistema benzeno-ciclohexano-clorobenzeno a 760 mmHg.....	78
Figura B-1: Curva do fator relativo de resposta para o ciclohexano.....	89
Figura B-2: Curva do fator relativo de resposta para o clorobenzeno.....	90

Lista de Tabelas

Tabela 2-1: Modelos de coeficientes de atividade da fase líquida.....	78
Tabela 2-2: Equações isobáricas para coeficientes de atividade a diluição infinita.....	78
Tabela 3-1- Comparação entre os métodos de obtenção de dados ELV	78
Tabela 4-1: Análise da consistência termodinâmica do sistema benzeno-ciclohexano para este trabalho ^[1] e Morachevsky (1963) ^[2] , Sieg(1950)[3], Chao(1956)[4].....	78
Tabela 4-2: Análise da consistência termodinâmica do sistema ciclohexano-clorobenzeno	78
Tabela 4-3: Análise da consistência termodinâmica do sistema benzeno-clorobenzeno para este trabalho[1] e Serwinsky (1965)[2]	78
Tabela 4-4: Parâmetros de interação e desvios associados aos modelos a P = 300 mmHg.....	78
Tabela 4-5: Parâmetros de interação e desvios associados aos modelos a P = 760 mmHg.....	78
Tabela 4-6: Parâmetros de interação e desvios associados aos modelos a P = 300 e 760 mmHg.....	78
Tabela 4-7: Coeficientes de atividade a diluição infinita para os diversos componentes.....	78
Tabela 4-8: Parâmetros de interação e desvios associados aos modelos a P = 300 mmHg.....	78
Tabela 4-9: Parâmetros de interação e desvios associados aos modelos a P = 760 mmHg.....	78
Tabela 4-10: Parâmetros de interação e desvios associados aos modelos a P=300 e 760 mmHg.....	78
Tabela A-1: Pressão de vapor do etanol.....	86
Tabela A-2: Sistema benzeno ₍₁₎ -ciclohexano ₍₂₎ a 300 mmHg.....	87
Tabela A-3: Sistema benzeno ₍₁₎ -ciclohexano ₍₂₎ a 760 mmHg.....	87
Tabela A-4: Sistema benzeno ₍₁₎ -clorobenzeno ₍₂₎ a 300 mmHg.....	88
Tabela A-5: Sistema benzeno ₍₁₎ -clorobenzeno ₍₂₎ a 760 mmHg.....	88
Tabela A-6: Sistema ciclohexano ₍₁₎ -clorobenzeno ₍₂₎ a 300 mmHg.....	89
Tabela A-7: Sistema ciclohexano ₍₁₎ -clorobenzeno ₍₂₎ a 760 mmHg.....	89
Tabela A-8: Sistema benzeno ₍₁₎ -ciclohexano ₍₂₎ -clorobenzeno ₍₃₎ a 300 mmHg.....	90
Tabela A-9: Sistema benzeno ₍₁₎ -ciclohexano ₍₂₎ -clorobenzeno ₍₃₎ a 760 mmHg.....	90

Nomenclatura

<i>A</i>	Primeiro parâmetro de Antoine Valor da integral da área de Herington Parâmetros de interação dos coeficientes de atividade calculados
<i>B</i>	Segundo parâmetro de Antoine Segundo coeficiente virial
<i>C</i>	Terceiro parâmetro de Antoine Fator de correção capilar
<i>d</i>	Derivada total Número de conjunto de dados
<i>D</i>	Porcentagem de desvios para o teste de Herington
<i>G</i>	Energia livre de Gibbs
<i>g</i>	Parâmetro de interação UNIQUAC e NRTL Aceleração da gravidade
<i>H</i>	Entalpia
<i>h_E</i>	Altura equivalente do fluido manométrico
<i>J</i>	Variável dependente das temperaturas de ebulição dos componentes puros
<i>m</i>	Número de componentes da mistura
<i>N</i>	Número de componentes da mistura
<i>n</i>	Número de moles Número de componentes da mistura Número de fases em equilíbrio
<i>P</i>	Pressão
<i>q</i>	Parâmetro de área UNIQUAC
<i>R</i>	Constante universal dos gases
<i>r</i>	Parâmetro volumétrico UNIQUAC Raio dos tubos que contém mercúrio
<i>S</i>	Desvio padrão
<i>T</i>	Temperatura
<i>V</i>	Volume
<i>x</i>	Fração molar na fase líquida
<i>y</i>	Fração molar na fase vapor

Z	Fator de compressibilidade
z	Número de coordenação
w_M	Peso específico corrigido do fluido manométrico

Letras gregas

γ	Coefficiente de atividade da fase líquida
ϕ	Coefficiente de fugacidade da fase vapor
∂	Derivada parcial
σ	Desvio padrão
λ	Energia de interação de Wilson
ϑ	Fração de área UNIQUAC
φ	Fração volumétrica UNIQUAC
f	Fugacidade
δ	Incerteza experimental
Λ	Parâmetro ajustável de Wilson
τ	Parâmetro ajustável UNIQUAC e NRTL Coefficiente de tensão superficial do mercúrio
μ	Potencial químico
Δ	Varição
θ	Ângulo de contato entre o mercúrio e o vidro
α	Volatilidade relativa Parâmetro não-aleatório NRTL

Superescritos

∞	Diluição infinita
®	Marca registrada sob patente
—	Propriedade média
°	Propriedade no estado padrão
^	Propriedade de mistura

<i>C</i>	Termo combinatorial
<i>calc</i>	Propriedade calculada
<i>E</i>	Grandeza excedente
<i>exp</i>	Propriedade experimental
<i>L</i>	Fase líquida
<i>R</i>	Termo residual
<i>sat</i>	Propriedade na saturação
<i>V</i>	Fase vapor

Sobrescrito

<i>C</i>	Capilar
eq	Propriedade no equilíbrio
fluido	Propriedade do fluido termostático
<i>i</i>	Componente <i>i</i> na mistura
<i>j</i>	Componente <i>j</i> na mistura
<i>k</i>	Conjunto de dados <i>k</i>
<i>L</i>	Valor lido
<i>local</i>	Grandeza local
<i>m</i>	Valor médio
<i>max</i>	Valor máximo
<i>min</i>	Valor mínimo
<i>padrao</i>	Grandeza padrão
—	Propriedade molar

Siglas

ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
DDT	Diclorodifenil-Tricloroetano
FO	Função Objetivo

LPT	Laboratório de Propriedades Termodinâmicas
FRR	Fator Relativo de Resposta
TEG	Trietilenoglicol

1. Introdução

Dentre todos os processos de separação empregados na indústria química, a destilação é sem dúvida, um dos mais importantes. A separação dos componentes de uma mistura nestes processos requer um íntimo conhecimento do comportamento das fases líquida e vapor em equilíbrio. Devido aos avanços obtidos em técnicas numéricas e no desenvolvimento de computadores cada vez mais poderosos, uma etapa muito empregada nos processos se refere à modelagem e simulação dos mesmos, eliminando operações onerosas no desenvolvimento industrial.

A modelagem e simulação, bem como o projeto de uma planta, requerem grandezas termodinâmicas, como as excedentes, e coeficientes de atividade para representação dos desvios da idealidade, que permitem a descrição termodinâmica do comportamento do sistema. Para que essa etapa ocorra de modo satisfatório é de suma importância que todas as suas análises e decisões se baseiem em dados da maior confiança, entre eles os de equilíbrio líquido-vapor (ELV).

Existem vários bancos de dados, além de publicações específicas, responsáveis pelo fornecimento deste tipo de informação. Contudo, em muitos casos, não se encontram dados referentes a mistura desejada. Por vezes estão fora das faixas de temperatura e pressão de interesse ou ainda os valores obtidos não são de todo confiáveis, pairando dúvidas sobre sua qualidade e consistência termodinâmica.

A obtenção deste tipo de informação é onerosa e custosa em relação ao tempo. Ainda assim, a aquisição de grandezas termodinâmicas de equilíbrio líquido-vapor torna-se um pro-

cesso extremamente necessário e, por mais dados catalogados que se obtenham, nunca será uma tarefa considerada dispensável.

Os equipamentos necessários para a coleta destes dados são denominados ebulliômetros, que podem operar tanto a temperatura como a pressão constantes. As técnicas de ebulliometria datam deste início de século. Vários métodos e equipamentos foram desenvolvidos, cada qual com suas vantagens e desvantagens.

Devido ao grande desenvolvimento industrial e à crescente preocupação ambiental com leis cada vez mais rígidas quanto a processos que degradem a natureza, um conjunto de sistemas considerado de grande importância e alvo de muitos estudos são aqueles formados por substâncias altamente poluentes. Dentre todas as misturas contaminantes, aquelas formadas por solventes e pesticidas possuem um interesse especial dada a sua alta toxicidade, quer seja pelos efluentes resultantes dos processos de fabricação ou pelo seu uso em excesso e contaminação do meio ambiente, ambos necessitando de processos de tratamentos que, não raro, necessitam de propriedades como as já citadas.

Neste trabalho foi estudado o equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários e ternários, a pressão constante, formados por solventes e compostos intermediários na elaboração de pesticidas a saber, benzeno, ciclohexano e clorobenzeno. Essas substâncias são utilizadas como princípio ativo em alguns pesticidas e, no caso do benzeno e do clorobenzeno, ambos formam compostos intermediários na produção do pesticida diclorodifenil-tricloroetano, ou DDT. Ao todo foram estudados quatro sistemas: benzeno-ciclohexano, benzeno-clorobenzeno e ciclohexano-clorobenzeno e o ternário benzeno-ciclohexano-clorobenzeno. Apesar de alguns dos sistemas já possuírem dados na literatura estes, em sua maioria, não são considerados como consistentes pelos testes de consistência tradicionais e, por isso mesmo, foram objeto de medição neste trabalho.

Os dados foram determinados através da ebulliometria, empregando o método dinâmico de recirculação das fases líquida e vapor, ideal para regiões de baixas e médias pressões. Os sistemas foram estudados a pressões de 300 mmHg e 760 mmHg, procurando sempre cobrir toda a faixa de composição, incluindo os compostos puros. Também procurou-se testar a con-

sistência termodinâmica dos dados, aplicando os testes de Herington (1951) e Fredenslund et al (1977).

Uma outra contribuição consistiu na obtenção dos parâmetros de interação binária dos coeficientes de atividade da fase líquida, adotando-se os modelos de Wilson, UNIQUAC e NRTL, procurando observar a variação dos mesmos quando estimados a partir de sistemas binários e ternários. Foram também estimados os coeficientes de atividade a diluição infinita a partir dos dados binários.

2. Fundamentação teórica

2.1. Equilíbrio líquido-vapor

Existem vários conceitos termodinâmicos empregados na definição de equilíbrio em um sistema. Um deles afirma que um sistema só pode ser considerado como estando em equilíbrio quando todas as variáveis térmicas, mecânicas e químicas que caracterizam o sistema estejam em igualdade em todas as fases. Matematicamente, essa definição pode ser expressa como,

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

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

$$\hat{f}_i^{(1)} = \hat{f}_i^{(2)} = \dots = \hat{f}_i^{(n)} \quad (2-3)$$

sendo P a pressão, T a temperatura e \hat{f}_i a fugacidade do componente i na mistura. Os sobrescritos indicam o número de fases e os subscritos os componentes da mistura.

O ponto inicial para todos os cálculos do equilíbrio líquido-vapor parte do critério de equilíbrio mostrado na Equação (2-3) da igualdade de fugacidade. Em verdade, o critério estabelece a igualdade de potencial químico, μ_i , entre as fases. Mas, a partir da definição de potencial, como indicada em Prausnitz et al (1986), chega-se facilmente à igualdade de fugacidades de mistura.

Para o caso específico de um sistema em equilíbrio líquido-vapor seguindo a abordagem γ - ϕ , de acordo com Prausnitz et al (1980), chega-se a:

$$\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V y_i P \quad (2-4)$$

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i^\circ \quad (2-5)$$

sendo que,

$\hat{\phi}_i^V$ \equiv coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor

y_i \equiv fração molar do componente i na fase vapor

P \equiv pressão total do sistema

x_i \equiv fração molar do componente i na fase líquida

γ_i \equiv coeficiente de atividade do componente i na fase líquida

f_i° \equiv fugacidade do componente i no estado padrão, geralmente igual à fugacidade do componente i a pressão e temperatura do sistema

Neste caso, o cálculo da fugacidade de um líquido puro a um dado P e T , necessita de duas propriedades termodinâmicas primárias: a pressão de saturação (vapor) que depende apenas da temperatura, a densidade do líquido, a qual depende principalmente da temperatura e, em menor grau, da pressão. Seguindo ainda os procedimentos de Prausnitz et al (1980), partindo da expressão utilizada para calcular tanto a fugacidade da fase vapor como a de um líquido puro, chega-se a:

$$f_i^\circ = P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp \left[\frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (2-6)$$

sendo,

P_i^{sat} \equiv pressão de saturação do componente i

ϕ_i^{sat} \equiv coeficiente de fugacidade do componente i na P_i^{sat}

V_i^L \equiv volume molar do componente i

R \equiv constante universal dos gases

T \equiv temperatura

Substituindo as Equações (2-4), (2-5) e (2-6) na igualdade de (2-3), chega-se à equação do ELV:

$$y_i \hat{\phi}_i^V P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp \left[\frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (2-7)$$

O termo exponencial, conhecido como correção de Poynting, leva em conta a compressão do líquido a uma pressão P maior do que P_i^{sat} . O volume molar líquido de um componente V_i^L pode ser obtido a partir da equação de Rackett (Reid et al., 1987). Em geral, para sistemas estudados a baixas e médias pressões, essa correção é desprezível.

O termo ϕ_i^{sat} leva em conta os desvios do vapor saturado em relação ao comportamento de gás ideal. No caso de dados de ELV, supondo que ambas as fases são saturadas e submetidas à mesma pressão, as fugacidades do vapor i puro e do líquido i puro são iguais, e consequentemente, também o são seus coeficientes de fugacidade. Assim, o termo ϕ_i^{sat} pode ser estimado a partir de uma equação para a fase vapor nas condições de saturação.

Entretanto, em condições de baixas e médias pressões, todas estas correções são quase sempre negligenciáveis. Se a temperatura é tal que a pressão de saturação P_i^{sat} é baixa, então ϕ_i^{sat} é muito próximo da unidade. Exceções são observadas em substâncias que têm uma forte tendência a associar-se.

2.2. Cálculo dos coeficientes de fugacidade

Para se calcular o coeficiente de fugacidade da fase vapor, pode-se utilizar os seguintes procedimentos:

- relação PVT
- princípios dos estados correspondentes
- regra de Lewis-Randall
- modelo de mistura de gás ideal

Dentre todas as propostas, a que geralmente fornece uma maior exatidão é a das relações PVT. A equação virial truncada no segundo termo, representa bem a não idealidade da fase vapor a baixas e médias pressões. Partindo das definições de acordo com Prausnitz et al (1986):

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P \left(\left[\frac{\partial (nZ)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} - 1 \right) \frac{dP}{P} \quad (2-8)$$

sendo,

$Z \equiv$ fator de compressibilidade

$n \equiv$ número total de moles na solução

$n_i \equiv$ número de moles do componente i na solução

A equação virial truncada no segundo termo toma a forma:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (2-9)$$

sendo B o segundo coeficiente virial função da temperatura, que está relacionado com a composição da solução através da relação:

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (2-10)$$

sendo B_{ij} o segundo coeficiente virial cruzado, característico de interações moleculares.

Substituindo a Equação (2-9) na equação (2-10) e em (2-8), chega-se a:

$$\ln \hat{\phi}_i^V = \frac{P}{RT} \left(2 \sum_j^n y_j B_{ij} - B \right) \quad (2-11)$$

Os coeficientes viriais podem ser calculados através da relação de Pitzer-Curl, modificada por Tsonopoulos (1974):

$$\frac{BP_C}{RT_C} = f^{(0)} + \omega f^{(1)} \quad (2-12)$$

sendo,

$P_C \equiv$ Pressão crítica

$T_C \equiv$ Temperatura crítica

$\omega \equiv$ Fator acêntrico

e,

$$f^{(0)} = 0.1445 - \frac{0.330}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^8} \quad (2-13)$$

$$f^{(1)} = 0.0637 + \frac{0.331}{T_r^2} - \frac{0.423}{T_r^3} - \frac{0.008}{T_r^8} \quad (2-14)$$

Para substâncias que associam-se muito fortemente, como os ácidos carboxílicos e aldeídos, a teoria química, com os coeficientes correlacionados segundo proposto por Hayden & O'Connell (1975), é mais adequada.

2.3. Cálculo da pressão de saturação

Existem na literatura vários tipos de correlação para cálculo de pressão de saturação em função da temperatura, como pode ser visto em Reid et al (1987). Algumas correlações são a DIPPR, Antoine e Antoine estendido. A equação de Antoine foi a expressão utilizada nos cálculos deste trabalho pois é uma das expressões que mais possui parâmetros estimados, fornecidos por Gmehling (1977) e por ser o tipo mais comum na utilização em subrotinas de programas para cálculo de ELV. Embora não seja tão precisa como as outras, fornece valores dentro da precisão desejada nas faixas de operação trabalhada. Ela possui a forma:

$$\log P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (2-15)$$

sendo A_i , B_i e C_i as constantes ajustadas a dados experimentais de pressão de vapor.

2.4. Cálculo do coeficiente de atividade

Os coeficientes de atividade da fase líquida podem ser expressos a partir dos dados experimentais, segundo procedimento adotado por Prausnitz et al (1986), isolando o termo γ_i na Equação (2-7), obtendo dessa forma um coeficiente “experimental”. Esses valores de coeficiente de atividade são utilizados para auxiliar na estimativa de parâmetros de modelos que os descrevem. Uma análise mais profunda sobre a estimativa de parâmetros será abordada na seção 4.5.

A prática usualmente empregada para o cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida, faz uso de modelos derivados de expressões dadas para a energia livre de Gibbs excedente, que relacionam-se com a composição e temperatura através da expressão:

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2-16)$$

Modelos para a energia livre de Gibbs excedente podem ser encontrados na literatura (Reid et al., 1987). Muitos deles são empíricos, alguns possuidores de um certo embasamento teórico. A uma dada temperatura, a energia livre de Gibbs excedente de uma mistura depende da composição e, em menor grau, da pressão do sistema. A baixas e médias pressões é aceitável desprezar a dependência da energia de Gibbs em relação a pressão, já que o efeito é suficientemente pequeno. Dessa forma, os modelos adotados para a representação do coeficiente de atividade da fase líquida, também ficam como função da temperatura e composição. Estes modelos levam em consideração a energia de interação entre as moléculas, expressa na forma de parâmetros de interação binários. No presente trabalho, adotaram-se três modelos para a representação dos coeficientes de atividade da fase líquida nos cálculos do equilíbrio líquido-vapor: os modelos de Wilson, UNIQUAC e NRTL. Suas expressões foram retiradas de Gmehling (1977) e são mostradas na Tabela 2-1.

Tabela 2-1: Modelos de coeficientes de atividade da fase líquida

Modelo	Parâmetros	$\ln \gamma_i =$
Wilson	$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp\left[-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ji}}{RT}\right]$ $\Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = 1$	$1) \quad -\ln\left(\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij}\right) + 1 - \sum_{k=1}^m \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{kj}}$
NRTL	$\tau_{ji} = \frac{(g_{ji} - g_{ii})}{RT}$ $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$ $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$ $G_{ii} = G_{jj} = 1$	$2) \quad \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{G_{ij} x_j} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{n=1}^m x_n \tau_{nj} G_{nj}}{\sum_{l=1}^m G_{jl} x_l} \right)$
UNIQUAC	$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT}\right)$ $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1$	$3) \quad \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$ $\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\varphi_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j$ $\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^m \vartheta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^m \frac{\vartheta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \vartheta_k \tau_{kj}} \right]$ $l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad z = 10$

sendo,

1) $V_i^L \equiv$ volume molar do componente i líquido

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

2) $g_{ij} \equiv$ parâmetro de interação entre os componentes i e j ; $g_{ij} = g_{ji}$

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

3) $q_i \equiv$ parâmetro de área do componente i

$r_i \equiv$ parâmetro volumétrico do componente i

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

$z \equiv$ número de coordenação

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

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

Os valores provenientes destes modelos não fornecem dados adequados em regiões próximas à diluição infinita. Este tipo de dado possui um interesse prático e teórico, como em destilação extrativa e azeotrópica, onde componentes frequentemente aparecem em baixas concentrações na fase líquida. Nos últimos anos foram desenvolvidas técnicas para a obtenção de dados de coeficiente de atividade a diluição infinita. Contudo, este tipo de propriedade pode ser obtido a partir de dados a concentração finita por extrapolação, embora nem sempre de modo tão preciso. Gautreaux et al (1955) sugerem um método para a obtenção dos coeficientes de atividade a diluição infinita a partir da derivação de algumas relações termodinâmicas. Os autores propõem métodos de cálculo baseados em diagramas isobáricos em função da composição da fase líquida ou vapor e isotérmicos em função também da composição da fase líquida ou vapor. Para o presente trabalho as relações de interesse são as obtidas a pressão constante, como as mostradas na Tabela 2-2.

Tabela 2-2: Equações isobáricas para coeficientes de atividade a diluição infinita

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

sendo,

$\gamma_i^\infty \equiv$ coeficiente de atividade a diluição infinita do componente i

Os autores avaliam que, para sistemas em que o termo derivativo $\frac{\partial P_j^{sat}}{\partial y_i}$ seja positivo, o uso da relação para a fase vapor torna-se mais adequado, caso contrário emprega-se a relação para composição na fase líquida. Todas as relações foram desenvolvidas para os pontos $x_i = 0$. Os termos derivativos podem ser obtidos através do ajuste da curva $\ln P_j^{sat}$ vs a composição da fase líquida ou vapor. O método spline modificado, desenvolvido por Nunhez (1990), é uma boa ferramenta para obter este dado. Além do ajuste dos dados o método fornece os valores das derivadas em cada ponto. Entretanto, outros métodos, inclusive gráficos, podem ser aplicados, devendo-se ressaltar sempre a importância da precisão obtida nas derivadas nos pontos x_i ou y_i iguais a zero.

2.5. Testes de consistência termodinâmica

As medidas experimentais de equilíbrio líquido-vapor, por mais precisas que sejam, sempre estarão sujeitas a desvios, isto é, erros inerentes ao equipamento, a precisão dos instrumentos, a técnicas de medidas, entre outros. Felizmente a termodinâmica oferece relações exatas que podem ser empregadas em testes para se verificar a consistência dos dados. Basi-

camente todos os testes originaram-se da equação de Gibbs-Duhem e suas mais diversas formas derivadas.

Para um estudo mais profundo sobre testes de consistência termodinâmica, os trabalhos de Giordano (1985) e Krähenbühl (1987) fornecem uma boa coletânea a respeito do assunto na literatura. Neste tópico serão discutidos apenas os testes mais empregados.

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

$$\sum_{j=1}^m x_j \left(\frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial x_i} \right) \Bigg|_{T,P,x_{j \neq i}} = 0 \quad (2-17)$$

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

$$x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \Bigg|_{T,P} = -x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} \Bigg|_{T,P} \quad (2-18)$$

Seguindo a definição de energia livre de Gibbs relacionada com o coeficiente de atividade, como mostrado na Equação (2-16), pode-se manipular matematicamente a Equação (2-18) até se chegar a:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0 \quad (2-19)$$

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

$$\left[\ln \alpha_{12} - \ln \left(\frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \right) \right] \equiv \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) \quad (2-20)$$

Dessa forma a Equação (2-19) pode ser expressa pela forma:

$$\int_0^1 \left[\ln \alpha_{12} - \ln \left(\frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \right) \right] dx_1 = 0 \quad (2-21)$$

sendo,

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

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

De maneira análoga, Redlich et all (1948), sugeriram a integração da equação (2-19) para a representação dos coeficientes de atividade. Os autores desenvolveram modelos baseados em série de potências, cujos parâmetros podem ser estimados a partir de regressão dos coeficientes de atividade "experimentais", como os calculados pela Equação (2-7). O valor do módulo da integral é dado pela área sob a curva $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ contra x , como visto na Figura 2-1 que pode ser obtido por métodos de integração como por exemplo, quadratura gaussiana ou Simpson.

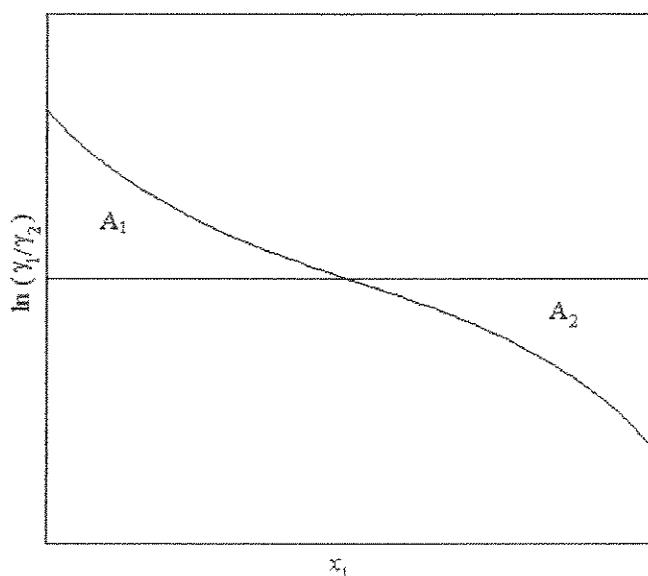


Figura 2-1: Representação do gráfico para teste da área

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

$$D = \left| \frac{A_1 - A_2}{A_1 + A_2} \right| \cdot 100 < 2\% \quad (2-22)$$

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

$$J = 150 \frac{\Delta T_{max}}{T_{min}} \quad (2-23)$$

sendo,

ΔT_{max} \equiv diferença entre a maior e a menor temperatura de ebulição observada no sistema, em K, a pressão de operação

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

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

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

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

Entretanto Wisniak (1994), reavaliando o método de Herington (1951), para uma gama maior de sistemas binários, encontrou desvios além dos anunciados como esperados no desenvolvimento da técnica. O autor argumentou, como ponto mais relevante dentre outros, que nos sistemas estudados o valor da constante empírica 150, pode sofrer grandes distorções. Como solução a este problema são abordadas duas propostas: caso não se obtenha os valores de entalpia de mistura, emprega-se a correlação de Herington (1951) com os parâmetros empíricos corrigidos por Wisniak (1994), o que acarretará numa alteração do valor da constante, originalmente definida como sendo 150 para o valor de 96, dependendo do sistema em análise. Também pode-se utilizar um modelo de coeficiente de atividade, como Wilson (1964), através da relação termodinâmica entre energia de Gibbs excedente e entalpia de mistura, o que resulta na Equação 2-24:

$$\Delta H = x_1 x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}(\lambda_{12} - \lambda_{11})}{x_1 + x_2 \lambda_{12}} + \frac{\Lambda_{21}(\lambda_{12} - \lambda_{22})}{x_2 + x_1 \lambda_{21}} \right] \quad (2-24)$$

Emprega-se a Equação 2-21 diretamente na relação obtida por Herington (1951), representada pela Inequação 2-25, dispensando-se o uso da constante empírica:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 < \frac{\Delta H_m | T_1^\circ - T_2^\circ |}{RT_{min}^2} \quad (2-25)$$

sendo,

T_1° \equiv temperatura de ebulição do componente 1 a pressão do sistema

T_2° \equiv temperatura de ebulição do componente 2 a pressão do sistema

ΔH_m \equiv entalpia de mistura

Caso os resultados encontrados obedeçam a Inequação (2-25) os dados podem ser considerados consistentes

Testes como os mostrados, são conhecidos como “globais” por analisarem toda uma faixa de composição, de $x = 0$ até $x = 1$. Bourne (1964), analisando este tipo de teste, verificou

que nessa integração pode haver compensação de erros ao longo de todo o caminho, o que poderia fornecer resultados falsos.

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

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

Procurando fazer uso de todas as variáveis medidas, P - T - x - y , e baseando-se no fato de que a termodinâmica fornece relações exatas entre essas variáveis, Van Ness et all (1973) propõem seis maneiras diferentes de se testar a consistência termodinâmica de dados isotérmicos utilizando resultados P - x_i , P - y_i e x_i - y_i . Valores de y_i , x_i ou P são calculados, plotados graficamente contra x_i e o espalhamento dos resultados em torno do zero é utilizado como parâmetro para avaliação da consistência. Dados espalhados aleatoriamente podem ser consistentes, enquanto que observada uma tendência há a indicação de inconsistência. Devido a maior incerteza experimental da variável y_i , é recomendado que o teste se baseie na análise desta variável. Um dos procedimentos proposto pelos autores e bastante utilizado em trabalhos publicados, consiste na integração da equação de Gibbs-Duhem, considerando a fase vapor ideal, na forma:

$$P = x_1 P_1^{sat} \exp\left(g + x_2 \frac{dg}{dx_1}\right) + x_2 P_2^{sat} \exp\left(g - x_1 \frac{dg}{dx_1}\right) \quad (2-26)$$

sendo $g \equiv \frac{G^E}{RT}$. A relação entre g e x_i é estabelecida numericamente pelo procedimento proposto por Mixon (1965). Os y 's estimados são calculados pelas relações de equilíbrio, tomando a pressão total, P , calculada pela Equação (2-26).

Fredenslund et all (1975), estenderam o método de Van Ness et all (1973) a sistemas isobáricos, considerando a fase vapor não ideal. A equação desenvolvida é praticamente a mesma que a Equação (2-26). O termo g foi representado por polinômios de Legendre de até 6ª ordem, cujos coeficientes são calculados por regressão de mínimos quadrados, onde a soma das diferenças ao quadrado das pressões experimentais e calculadas é minimizada, o que equivale ao método de Barker (1953). Os autores adotam como critério de consistência, o valor médio das diferenças entre os y experimentais e os y calculados sob a seguinte forma:

$$\left| y_{i(calc)} - y_{i(exp)} \right| \leq \delta x_i + \delta y_i \quad (2-27)$$

sendo δx_i e δy_i as incertezas experimentais nas frações molares do líquido e vapor. Fredenslund et all (1975), estabelecem 0.01 como valor médio aceitável para $\delta x_i + \delta y_i$, não sendo o mesmo utilizado como forma absoluta, podendo variar dependendo do sistema. Os resultados que obedecem a Inequação (2-27) podem ser considerados consistentes. Caso contrário duas observações podem ser feitas: os dados são inconsistentes ou os métodos para o cálculo das fugacidades, entalpias ou volumes molares são inadequados.

Wilsak et all (1995), avaliaram 4 tipos de testes de consistência para sistemas isotérmicos, entre eles o da área segundo Herington (1951) e o de Van Ness et all (1973) e chegaram a conclusões semelhantes às apresentadas. Basicamente, os autores avaliam as aproximações e simplificações nas relações termodinâmicas que os diversos métodos aplicam para os cálculos dos coeficientes de atividade “experimentais”, como as relações PVT para o cálculo dos coeficientes de fugacidade da fase vapor e os desvios inerentes dos termos volumétricos.

Wilsak et all (1995), ilustraram suas análises comparando a eficiência da aplicação de modelos de coeficientes fugacidade da fase vapor e de atividade da fase líquida adequados e

não adequados a determinados sistemas, além da influência do emprego de dados obtidos em regiões próximas à de diluição infinita. Os autores revelam que :

- O uso de pontos próximos à região diluída influencia de modo apreciável, e nem sempre favorável, os testes de consistência.
- Deve-se levar em consideração a não-idealidade das fases, evitando simplificações e adotando sempre modelos apropriados aos sistemas em estudo.
- O teste da área, por si só, não garante a consistência dos dados, sendo uma condição necessária mas não suficiente.
- O teste de Van Ness deve ser interpretado não apenas isoladamente, mas de preferência com outros testes de consistência. Deve-se procurar extrair o máximo de informações deste teste, não empregando apenas uma análise estatística quantitativa, mas também, e principalmente, a análise qualitativa, fazendo uma interpretação dos gráficos P - x , P residual e y residual versus a composição x , que podem indicar maus modelos empregados (P - x e P residual) ou tendências nos resultados (y residual).

Neste trabalho dois testes serão aplicados. O teste da área segundo Herington (1951) e o de Van Ness modificado por Fredenslund et al (1977), procurando seguir a análise proposta por Wilsak et al (1995).

3. Experimental

Para que sejam confiáveis e representativos no estudo dos processos de separação, principalmente a destilação, a obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor de boa qualidade torna-se uma tarefa de suma importância. No caso dos sistemas estudados, formados pelos compostos benzeno, ciclohexano e clorobenzeno, apenas uns poucos resultados encontrados na literatura podem ser considerados consistentes. Dentre as possíveis combinações entre os componentes para formação de sistemas binários, encontrou-se como consistentes os dados obtidos por Sieg (1950) e Chao (1956), para o sistema benzeno-ciclohexano a pressão de 760 mmHg e os de Serwinsky (1965), para o benzeno-clorobenzeno também a 760 mmHg. O sistema ciclohexano-clorobenzeno não possui nenhum estudo do equilíbrio com resultados confiáveis nas faixas de pressões aqui analisadas. Nenhum dado sobre o sistema ternário benzeno-ciclohexano-clorobenzeno foi encontrado na literatura.

Assim, para que se pudesse dispor de valores mais confiáveis, foram obtidos novos dados isobáricos binários para o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas benzeno-ciclohexano, benzeno-clorobenzeno, ciclohexano-clorobenzeno e para o ternário benzeno-ciclohexano-clorobenzeno. Todos os sistemas foram estudados a pressão de 300 e 760 mmHg. O valor de pressão de 760 mmHg foi escolhido devido a grande parte dos processos industriais ocorrerem próximos a pressão atmosférica. Para que se obtivesse parâmetros de interação dos coeficientes de atividade da fase líquida em uma faixa maior de operação, foi necessário obter dados a uma pressão diferente. Por motivos de limitações operacionais, não se pôde trabalhar também a pressões acima da atmosférica, restando apenas o estudo a pressões abaixo de 760 mmHg. Como a literatura possui alguns dados dos sistemas estudados a pressão de 300 mmHg, optou-se por trabalhar neste patamar para que se pudesse comparar os resultados encontrados.

Neste capítulo serão mostradas algumas técnicas experimentais adotadas para a obtenção de dados de ELV, além da descrição de toda a aparelhagem, testes de equipamento e procedimento experimental empregado neste trabalho.

3.1. *Métodos para a determinação experimental de dados de ELV*

A determinação experimental dos dados de equilíbrio líquido-vapor pode ser feita tanto de forma isobárica como isotérmica. No caso específico dos processos de destilação, dados isobáricos são especialmente importantes e sua determinação é mais simples, sob o ponto de vista técnico, no ebuliômetro de recirculação disponível no Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (LPT). Existem vários métodos para obtenção de dados de ELV que constam na literatura da área e diversos artigos sobre eles têm sido publicados. Hála (1967) fez um estudo bastante profundo a respeito das técnicas utilizadas e suas características. Abbott (1986) e Marsh (1989) complementaram o trabalho de Hála (1967) a respeito de novos métodos de medida de ELV surgidos na literatura. Entretanto, nos últimos anos praticamente não houve inovações significativas nos processos de obtenção de dados de ELV, que trouxessem grande mudança nos princípios e equipamentos utilizados até então.

Basicamente, os métodos de obtenção dos dados de ELV se dividem em duas classes distintas, segundo Abbott (1986): os métodos estáticos, onde o líquido e o vapor são mantidos dentro de um recipiente evacuado, a temperatura constante, até que a pressão no sistema permaneça inalterada; os métodos dinâmicos, onde ocorre a circulação da fase líquida e/ou vapor.

Um outro tipo de distinção entre os métodos diz respeito às variáveis mensuráveis P , T , x e y . Quando apenas parte delas é medida, geralmente P - T - x , diz-se que se utiliza um método *parcial*. Caso todas as variáveis sejam observadas, tem-se o método *total*.

Para Hála (1967), os métodos são divididos de acordo com suas técnicas experimentais em cinco grupos principais:

- a) método da destilação
- b) método estático
- c) método do ponto de bolha e orvalho

- d) método da recirculação
- e) método do fluxo

Método da destilação

É o método mais antigo existente e, praticamente não é mais utilizado. Destila-se uma pequena quantidade de líquido do frasco de destilação que contém uma grande quantidade de carga. O sistema é mantido a pressão constante e mede-se a temperatura na qual ocorre a destilação. Supõe-se que a composição da fase líquida deva permanecer constante e analisa-se a amostra condensada da fase vapor. Grandes erros podem ser causados por condensação do vapor nas paredes frias do frasco no começo do experimento.

Método estático

O procedimento experimental neste método consiste em colocar uma solução em um cilindro evacuado, mantido a temperatura constante e promover a agitação até que as fases entrem em equilíbrio, retirando em seguida amostras de ambas as fases. A dificuldade desta técnica consiste em se obter amostras, principalmente a baixas pressões, sem que cause perturbações no equilíbrio, já que a quantidade de vapor requerida para a análise é da mesma ordem de grandeza do vapor em equilíbrio no interior da célula. Mais recentemente, foram elaboradas técnicas semi-micro que se baseiam na análise cromatográfica de pequenos volumes da fase vapor e, por estas razões, são mais adequadas a trabalhos a pequenas e médias pressões. Um esquema do método é apresentado na Figura 3-1.

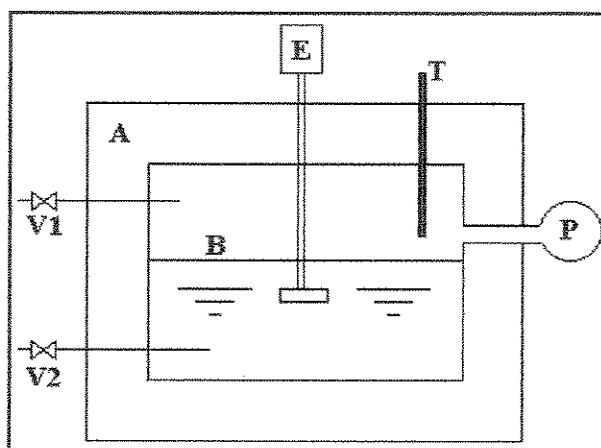


Figura 3-1: Esquema de funcionamento do método estático: (A) câmara termostatzada; (B) câmara de equilíbrio; (E) agitador; (V1) válvula de amostragem da fase gasosa; (V2) válvula de amostragem da fase líquida; (T) sensor de temperatura; (P) sensor de pressão.

Método do ponto de bolha e orvalho

Baseia-se no princípio de construção das curvas de equilíbrio P-x-y como a mostrada na Figura 3-2. Estas curvas podem ser obtidas através da medida das composições das duas fases em equilíbrio em uma determinada temperatura. O método consiste em retirar esses dados a uma temperatura constante, a partir da redução da pressão do sistema. Uma amostra com uma composição x_1 é submetida a uma pressão P_i superior a pressão de vapor da mistura. A pressão total no sistema é reduzida gradualmente até que se atinja um valor, P_1 , em que se formará uma quantidade mínima de vapor. Nesse ponto (M), considera-se que o vapor formado está em equilíbrio termodinâmico com o líquido atingindo, assim, o chamado “ponto de bolha”. Continuando a diminuir a pressão, chega-se a um outro valor de pressão, P_2 , em que praticamente, todo o líquido é vaporizado e uma quantidade infinitesimal de líquido está em equilíbrio com o vapor. Este, por sua vez, possui a mesma composição que o líquido original. Neste ponto é atingido o chamado “ponto de orvalho” (N). O equipamento consiste basicamente de um banho termostatizado, onde são anotadas as pressões dos pontos de bolha e orvalho junto com as composições idênticas das fases.

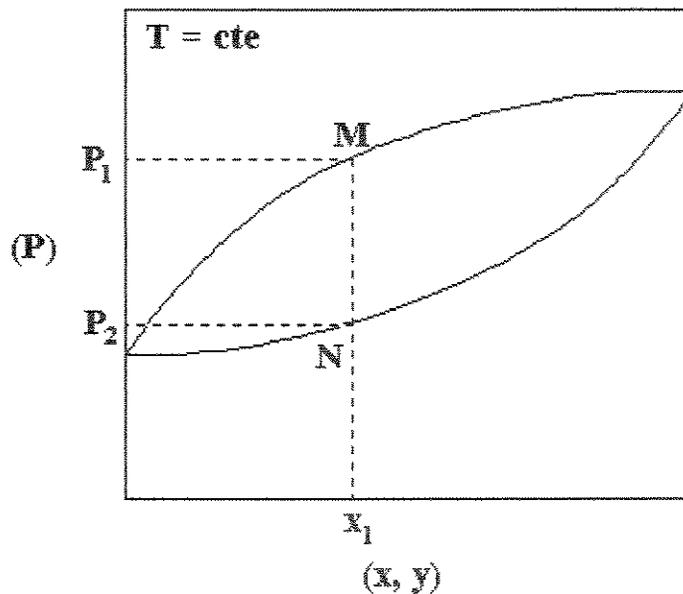


Figura 3-2: Curva de equilíbrio líquido-vapor a temperatura constante de um sistema binário para ilustrar o método do ponto de bolha e orvalho.

Método da recirculação

É um método bastante usado nas regiões de baixa e média pressão. Podem ser classificados em: com recirculação da fase vapor e com recirculação das fases líquida e vapor. Nos métodos que se baseiam na recirculação da fase vapor, como o próprio nome já indica, a fase vapor é recirculada no sistema através de um líquido, até que se atinja o regime permanente. No caso de se empregar a fase vapor sem condensação, o método necessita do bombeamento desta fase. Este processo, apesar de sua simplicidade, fornece alguns inconvenientes devido a necessidade de bombeamento do vapor. As flutuações na pressão sofridas pelo bombeamento dificulta a manutenção da temperatura e pressão constantes, descaracterizando o regime permanente. Um esquema do processo é mostrado na Figura 3-3.

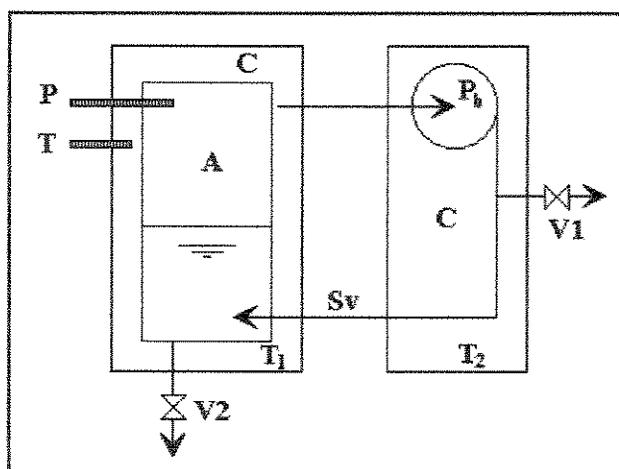


Figura 3-3: Esquema de funcionamento do método de recirculação mecânica de vapor. (A) câmara de equilíbrio; (P_b) bomba para vapor; (C) câmaras termostatizadas - $T_2 > T_1$; (Sv) corrente de vapor; (T) sensor de temperatura; (P) sensor de pressão; (V1) válvula de amostragem da fase vapor; (V2) válvula de amostragem da fase líquida.

No método de recirculação da fase vapor condensada, o diferencial de pressão necessário à recirculação do vapor é obtido pela condensação do mesmo na parte superior do equipamento, o que retira a inconveniência do uso de uma bomba. O retorno da fase vapor à câmara de equilíbrio pode se dar na fase condensada ou a mesma pode ser revaporizada antes. No segundo caso obtiveram-se resultados com boa exatidão, o que acarretou numa grande quanti-

dade de trabalhos por este método. Como inconveniências à técnica pode-se citar a condensação parcial do vapor após atingido o equilíbrio e a não determinação de forma precisa da temperatura de equilíbrio. A Figura 3-4 mostra um esquema do princípio da recirculação da fase vapor condensada.

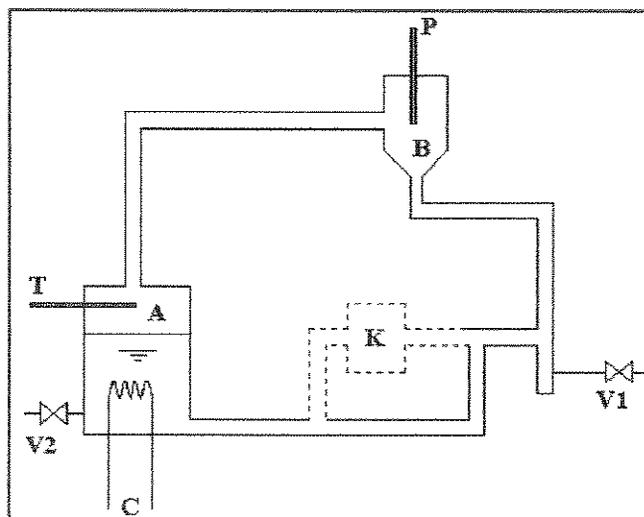


Figura 3-4: Esquema de funcionamento do método de recirculação do vapor condensado: (A) câmara de equilíbrio; (B) condensador da fase vapor; (C) aquecedor; (K) revaporizador para modelos com revaporização do vapor condensado; (V1) válvula de amostragem da fase vapor; (V2) válvula de amostragem da fase líquida; (T) sensor de temperatura; (P) sensor de pressão

Nos aparelhos com circulação em ambas as fases, a mistura é aquecida em um recipiente fechado e entra em ebulição. O vapor aquecido circula pelo equipamento e, após condensado, retorna à câmara de aquecimento. O líquido, que sai junto com o vapor, é coletado em um recipiente especial e depois retorna também à câmara. O emprego de uma bomba de expansão térmica, desenvolvida anteriormente por Cottrell, empregada para conduzir uma corrente de líquido em ebulição à câmara que se faz a leitura da temperatura, foi de enorme contribuição para o estabelecimento do estado de equilíbrio entre ambas as fases. A esta bomba se dá o nome de bomba ou tubo Cottrell. Ela proporciona o contato e a área disponível para a troca de calor e massa entre as fases, necessária para se atingir o estado de equilíbrio. Este tipo de método tornou-se ainda mais eficiente, depois que foram introduzidas as modificações por Gilles-

pie que permitiram a separação das correntes de líquido e vapor. Dessa forma, a técnica mostrou-se bastante superior às de recirculação apenas da fase vapor. O esquema é apresentado na Figura 3-5 que representa o próprio equipamento utilizado neste trabalho.

Método do fluxo

Este é o método utilizado, principalmente, para a obtenção de dados em sistemas de miscibilidade limitada e sistemas reativos, problemas que geram inconveniências ao método da recirculação. O princípio é o mesmo que o da recirculação. A diferença está na câmara de separação, que é alimentada por um fluxo de composição constante. Alimenta-se o compartimento onde se estabelecerá o equilíbrio com uma corrente de composição constante que pode ser a fase líquida ou vapor ou a combinação de ambas. A solução sai do balão de aquecimento, passa pela câmara de separação, onde acontece o equilíbrio e segue diretamente para a seção de amostragem, sem recirculação.

A Tabela 3-1 mostra as características e faixas de aplicabilidade dos diversos métodos para obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor.

Tabela 3-1- Comparação entre os métodos de obtenção de dados ELV

Método	Faixa de Pressão	Faixa de temp.	Vantagens	Desvantagens
Destilação	Pequena	Baixas temperaturas	Simplicidade de construção	Baixa exatidão
Estático	Ampla	Ampla	Grande exatidão	Dificuldade na retirada de amostras e medida da pressão total
Ponto de bolha e orvalho	Ampla	Baixas temperaturas	Pequena quantidade de amostra; não requer análise química das fases	Construção e alimentação difíceis
Fluxo	Ampla	Baixas temperaturas	Tempo reduzido para estabelecimento do equilíbrio	exige grande controle do processo
Recirculação	Pequena (baixas e médias)		Adequado a baixas temperaturas	Uso de soluções homogêneas e não reativas

A técnica utilizada nos experimentos deste trabalho se baseia no método da recirculação, utilizando o equipamento e procedimentos adotados por Krähenbühl (1987), não apresentando nenhuma modificação adicional relevante.

3.2. *Aparelhagem*

A aparelhagem pode ser dividida em duas seções: uma principal, constituída pelo ebulliômetro em si, e uma outra, considerada como sendo de apoio, constituída pelos equipamentos de controle da pressão, temperatura e análise da composição das fases do sistema.

O equipamento-chave empregado na determinação dos dados de ELV é o ebulliômetro "NORMAG", que é uma versão comercial do ebulliômetro de Röck e Siege, conforme descrito por Hála (1967).

O ebulliômetro "NORMAG", totalmente construído em vidro Pirex[®], constitui-se de quatro câmaras principais: um frasco em que é depositada a solução que é aquecida e constantemente agitada; uma câmara de equilíbrio entre as fases líquida e vapor; dois pontos de coleta para cada fase em separado. O aparelho suporta pressões de operação que variam de 100 mmHg até 1000 mmHg. Devido a limitações no sistema de controle de pressão, a aparelhagem teve sua faixa de operação reduzida a até 800 mmHg.

O ebulliômetro possui ainda dois pontos de medidas de temperatura, ambos utilizando termômetros de mercúrio da marca "NORMAG", fornecidos junto com o equipamento. Em um dos pontos, emprega-se um termômetro com precisão de 0.5 graus, que indica a temperatura do fluido termostático utilizado para isolar a câmara de equilíbrio do meio. O segundo ponto de tomada de temperatura é no interior da câmara de equilíbrio. Ali foram utilizados termômetros com uma precisão de 0.05 na escala. Um esquema com as vistas do ebulliômetro "NORMAG" é mostrado na Figura 3-5.

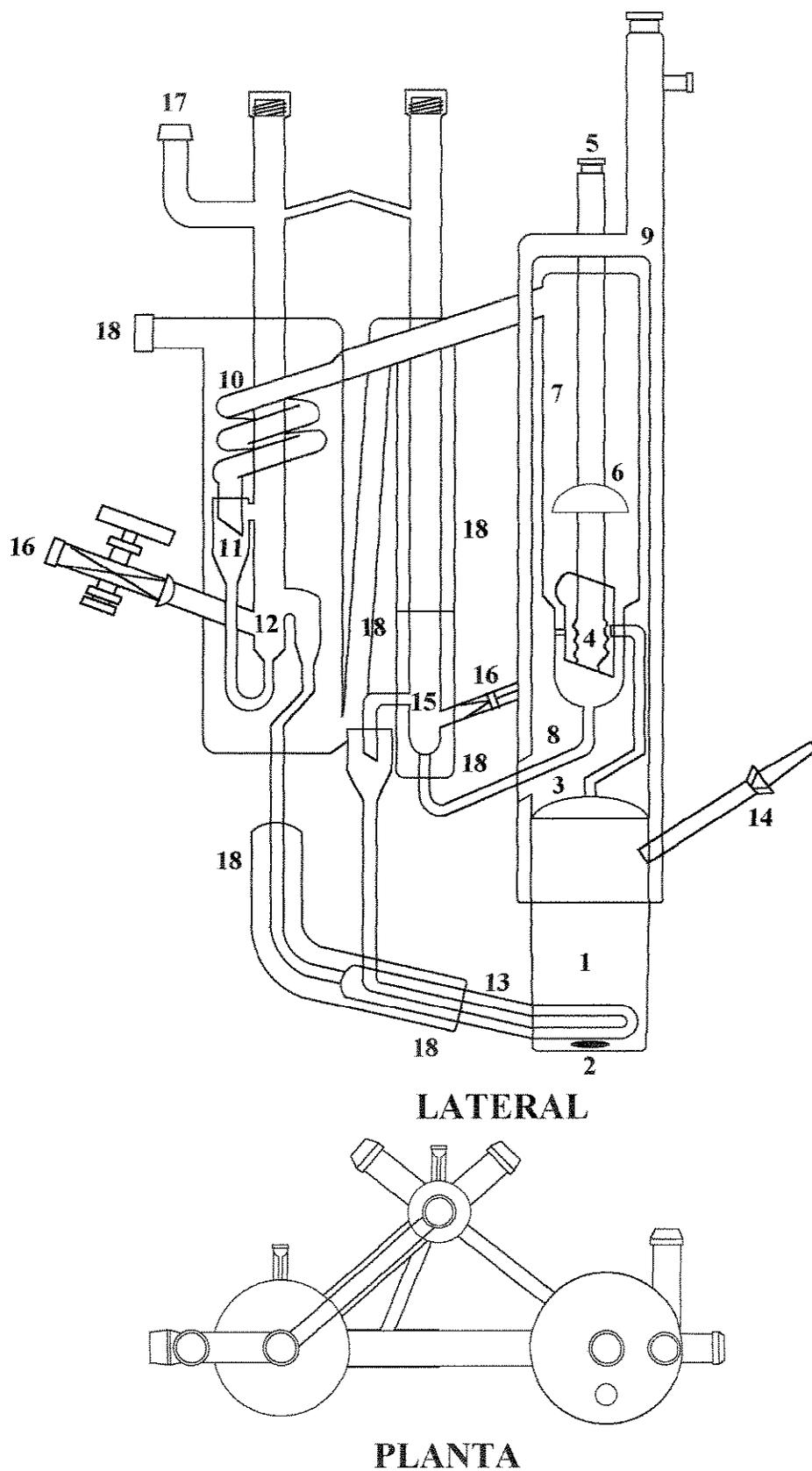


Figura 3-5: Ebuliômetro "NORMAG"

Legenda da Figura 3-5:

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

O ebuliômetro está conectado ao sistema de controle de pressão através da conexão 17. A partir deste ponto a linha passa por um vaso estabilizador de pressão, que nada mais é do que um kitassato de 2 litros utilizado para evitar oscilações abruptas na pressão do sistema quando ligados o compressor e/ou a bomba de vácuo. O frasco contém sílica-gel, para desumidificar o ar e evitar contaminações no sistema.

Logo após, a linha se divide indo uma parte para o manômetro de mercúrio e outra para o manostato do tipo cartesiano. O manostato é o equipamento regulador da pressão, controlando a passagem do ar no sistema. O manômetro de mercúrio empregado para medir a pressão no equipamento é composto de um tubo de vidro em "U", contendo mercúrio limpo e

isento de ar, com 125 cm de altura e 0.8 cm de diâmetro interno. Uma das extremidades é fechada e evacuada, enquanto a outra é conectada ao sistema. A pressão é lida em escala milimetrada com precisão de 0.5 mmHg. Junto ao manômetro encontra-se um termômetro com precisão de 0.5 °C, utilizado para a tomada da temperatura ambiente necessária à correção da pressão.

A linha da pressão conecta-se, finalmente com a bomba de vácuo, utilizada quando se deseja trabalhar a pressões abaixo da atmosférica, e com o compressor de ar, que fornece pressurização para se operar a pressões acima da ambiente.

Outros equipamentos auxiliares são o agitador magnético, necessário para promover o agito contínuo da solução, garantindo uma mistura perfeita e evitando um superaquecimento da solução, e a manta de aquecimento, que é uma resistência coberta de amianto que recobre o frasco de ebulição.

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

As amostras retiradas são analisadas num cromatógrafo a gás, utilizando um detector de condutividade térmica. O cromatógrafo, por sua vez, está acoplado a um integrador eletrônico.

Um esquema de toda a aparelhagem auxiliar é mostrado na Figura 3-6

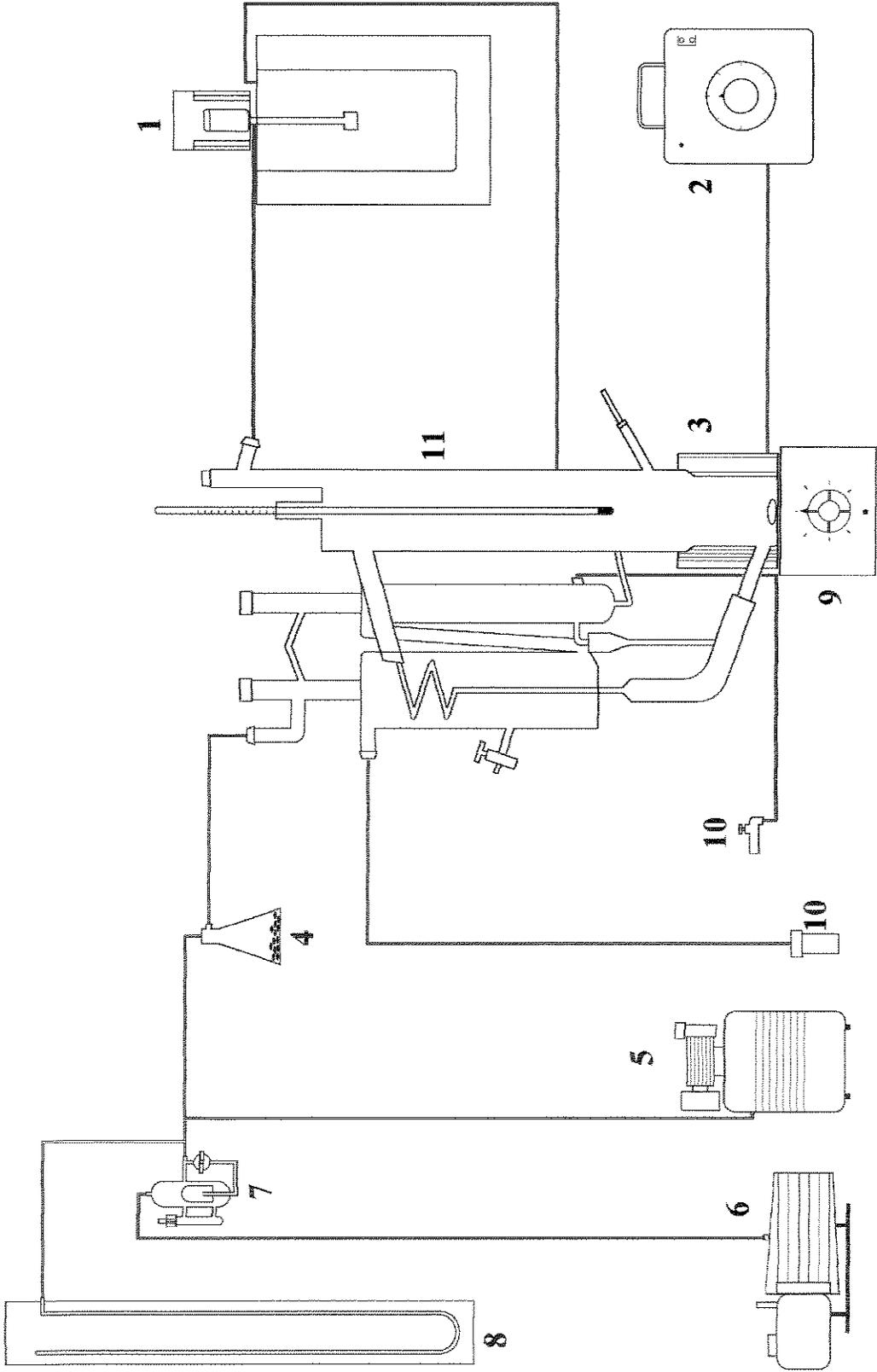


Figura 3-6: Esquema da aparelhagem

Legenda da Figura 3-6:

- 1- banho termostático para a jaqueta da câmara de equilíbrio
- 2- potenciômetro para controle do aquecimento
- 3- manta de aquecimento
- 4- vaso estabilizador de pressão
- 5- compressor de ar tipo odontológico
- 6- bomba de vácuo
- 7- manostato de mercúrio
- 8- manômetro de mercúrio
- 9- agitador magnético
- 10-água de refrigeração para o condensador
- 11-Ebuliômetro "NORMAG".

3.3. *Técnica experimental*

A técnica empregada para a obtenção dos dados de equilíbrio foi a mesma, desenvolvida por Krähenbühl (1987). As únicas diferenças foram o tempo necessário para se atingir o equilíbrio e a vazão ideal do condensado e do líquido que retornam ao frasco de ebulição. Uma outra alteração feita foi no método da preparação inicial da amostra que seria colocada no frasco de ebulição para o sistema ternário. O procedimento experimental se deu conforme descrito.

Introduz-se inicialmente a amostra no frasco de aquecimento do ebuliômetro, aproximadamente 240 ml, e regula-se a pressão do sistema através de vácuo ou ar comprimido para o valor desejado. Inicia-se um aquecimento gradual através de uma manta que envolve o frasco até que a mistura inicie a ebulição. Deve-se procurar ajustar a temperatura do fluido termostático, TEG, que envolve a câmara em torno da temperatura de equilíbrio do sistema. Geralmente inicia-se com o componente puro, o que produz como estimativa inicial a temperatura de ebulição do próprio componente. Emprega-se água a temperatura ambiente para a condensação do vapor que sai da câmara de equilíbrio. Não há necessidade de um controle na temperatura desse fluido nos sistemas já que as temperaturas de equilíbrio são bastante superiores às de condensação.

Iniciado o processo de ebulição, é verificado se a taxa de recirculação, principalmente da fase líquida, está compatível. Isso pode ser feito através da regulagem na taxa de aquecimento da manta que envolve o frasco. Esse é um dos principais problemas observados nos sistemas analisados. Apesar de Krähenbühl (1987) adotar a vazão do condensado como referência para a taxa de aquecimento, nos sistemas aqui estudados verificou-se que para a obtenção de dados com qualidade satisfatória, a vazão de recirculação da fase líquida, devido ao seu valor reduzido, é que deve ser levada em consideração. Testes efetuados no equipamento sugerem uma taxa média de 9 gotas/min na fase líquida para os sistemas estudados. Deve-se tomar o cuidado para não fornecer demasiado aquecimento ao sistema para não correr o risco de obter um “refluxo” na circulação das fases ou um superaquecimento da solução. Acertada a taxa de recirculação espera-se atingir o equilíbrio e então regula-se novamente a temperatura do fluido termostático (TEG), onde é admitido, no máximo, uma diferença de 1°C.

Atingida a temperatura, o sistema deveria ficar recirculando neste estado por aproximadamente 20 minutos para que se pudesse garantir o regime permanente, isto é, o equilíbrio do sistema. Entretanto, devido à baixa taxa de recirculação da fase líquida, aconselha-se a espera de 1 a 2 horas para que todo o líquido contido no frasco de amostragem da fase líquida tenha seu valor inalterado com o tempo, representando verdadeiramente a composição da fase líquida em equilíbrio.

Após esse prazo são retiradas amostras da fase líquida e vapor com uma seringa (em torno de 1 ml) e, posteriormente, analisadas no cromatógrafo a gás.

Uma nova condição de equilíbrio é determinada, ou seja, retira-se uma porção da mistura do frasco e adiciona-se o componente puro desejado ao aumento da composição e o processo é novamente iniciado. No caso de sistemas ternários esse procedimento torna-se bastante trabalhoso pela dificuldade no cálculo da quantidade de solução que deve ser retirada e quanto de cada componente deve ser adicionado para que se cubra toda a faixa do diagrama ternário. Assim sendo, optou-se por preparar anteriormente as soluções com a composição próxima à esperada para a fase líquida em cada ponto de análise. Apesar de mais dispendioso e oneroso, este procedimento mostrou-se também mais prático e preciso na obtenção dos resultados almejados.

Um agitador magnético ajuda a manter uma ebulição mais uniforme dentro da câmara de aquecimento. Após entrar em ebulição, o vapor da mistura sobe pelo equipamento, carregando também gotículas da fase líquida. Passam então pelo tubo de COTTREL, localizado no interior da jaqueta termostática em que flui o TEG. Finalmente o vapor, junto com o líquido, atingem a câmara de equilíbrio onde está o ponto em que o termômetro faz a medida da temperatura (um poço contendo glicerina que facilita a troca térmica). O vapor então se separa do líquido através de um anteparo e é condensado e depositado no ponto de amostragem, retornando, posteriormente, ao frasco de ebulição. A fase líquida retorna a um ponto de coleta específico e depois é enviada novamente à câmara de ebulição.

A Figura 3-7 mostra um diagrama esquemático de todo o procedimento experimental.

3.4. *Calibração dos instrumentos*

Para que se tenha medidas confiáveis deve-se estimar a precisão e as correções necessárias aos equipamentos de medida das variáveis. De nada adiantará toda uma metodologia para coleta dos dados se os valores fornecidos estiverem distorcidos. Os procedimentos empregados na calibração dos instrumentos nas variáveis P - T - x - y são mostrados a seguir:

- a) *Temperatura*: Os termômetros empregados na determinação das temperaturas de equilíbrio, cuja precisão é de $0.05\text{ }^{\circ}\text{C}$, foram calibrados com termômetros de mercúrio fornecidos pela Ever Ready Thermometer Co., Inc., com precisão de mesma ordem de grandeza. Todos os termômetros de calibração eram de imersão total. Construiu-se uma curva de calibração para os termômetros do ebulliômetro a partir da comparação entre as leituras do mesmo e do termômetro de calibração. Um problema encontrado foi o fato de os termômetros de calibração não possuírem precisão de mesma ordem de grandeza dos termômetros do ebulliômetro, na faixa superior a 100°C . Nesta faixa os termômetros de calibração possuem precisão de 0.1°C , enquanto os termômetros “NORMAG” mantinham a precisão de 0.05°C . Como os ensaios mostraram que as medidas do termômetros “NORMAG” estavam situadas dentro da precisão dos termômetros de calibração, adotou-se o critério de que os termô-

metros do ebuliômetro estavam calibrados corretamente, sem necessidade de ajuste, sendo que sua precisão, comparada aos termômetros de calibração, passou a ser de $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

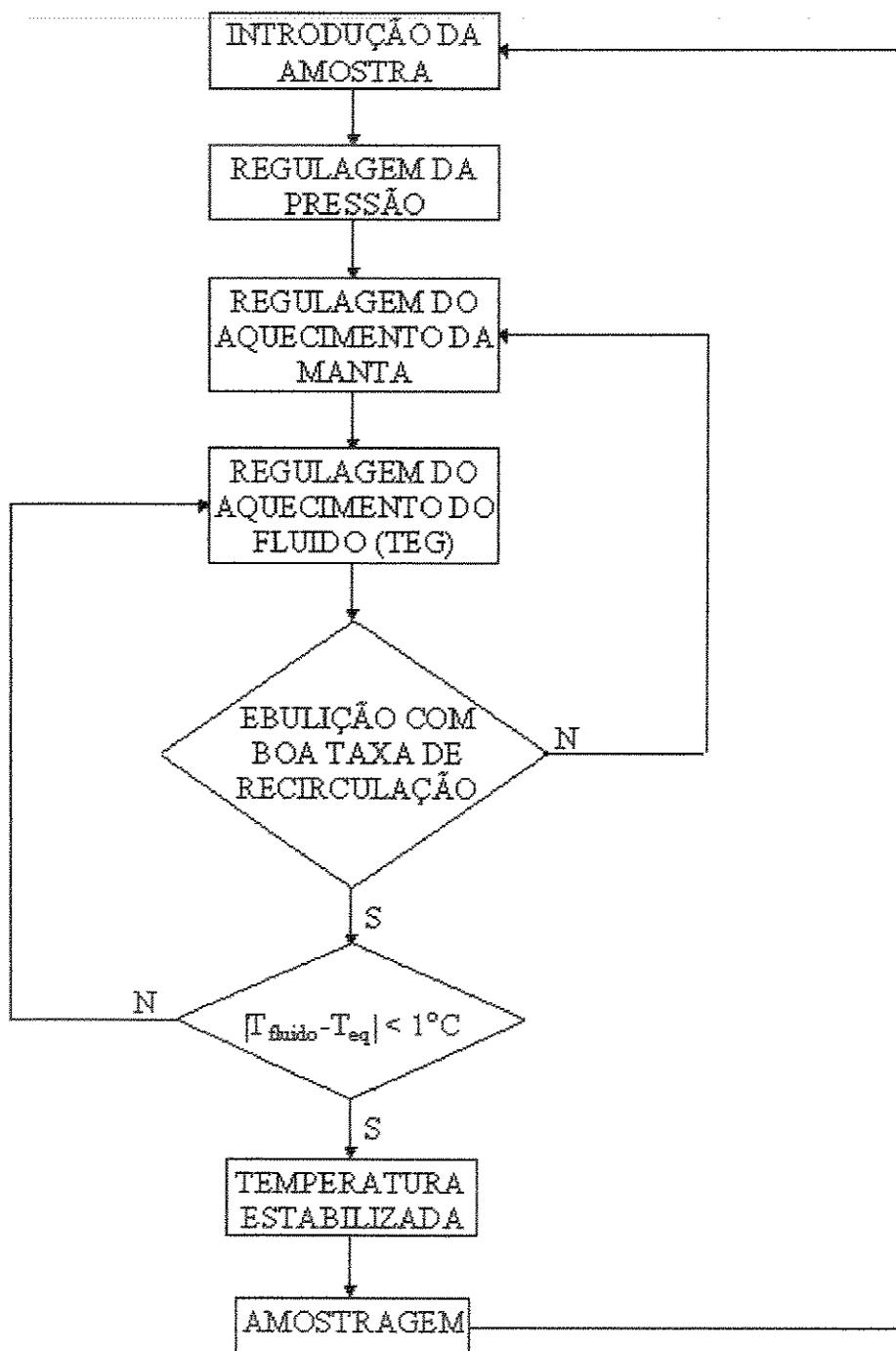


Figura 3-7: Fluxograma dos procedimentos experimentais adotados

- b) *Pressão*: O equipamento empregado na medida da pressão foi um manômetro em “U”, contendo mercúrio limpo e isento de ar, com 125 cm de altura e 0.8 cm de diâmetro interno

e leitura em escala feita em papel milimetrado com precisão de 0.5 mmHg. Uma de suas extremidades é fechada e evacuada e a outra é conectada ao ebuliômetro. De acordo com Benedict (1984), a pressão lida neste tipo de manômetro deve ser corrigida levando-se em conta o efeito capilar do fluido, a dependência do seu peso específico com a temperatura e gravidade, através da relação:

$$P_L = \frac{P(1 + 1.818 \times 10^{-4} T_m)}{0.9997821} - 0.0241499 (1 + 1.818 \times 10^{-4} T_m) \quad (3-1)$$

sendo,

P_L \equiv pressão lida, mmHg

P \equiv pressão desejada, mmHg

T_m \equiv temperatura ambiente, °C

A dedução da Equação 3-1 pode ser vista no Apêndice C.

c) *composição*: A análise das composições das fases líquidas e vapor foi feita num cromatógrafo a gás, com sistema de detecção do tipo condutividade térmica, acoplado a um integrador eletrônico. A precisão dos resultados obtidos é da ordem de 10^{-3} . Geralmente, neste tipo de equipamento, a resposta fornecida (área dos picos) varia conforme a composição e com o tipo de substância analisada. Assim, segundo Ciola (1973), o valor real da composição de cada componente é dada como valor corrigido através de uma média ponderada dos valores obtidos pelo cromatógrafo, onde os pesos (chamados de *fatores relativos de resposta*) são determinados através da construção de uma curva de calibração feita com misturas de composições previamente conhecidas. O benzeno é colocado como substância de referência e o valor de seu fator de resposta é considerado unitário.

3.5. *Teste do equipamento*

Com o intuito de se testar a qualidade dos dados coletados no equipamento, foram obtidas curvas de pressão de vapor do etanol, sendo seus resultados comparados com dados dis-

poníveis na literatura. Devido às limitações operacionais, a curva foi obtida entre as pressões de 150 e 800 mmHg. Os resultados encontrados indicaram uma boa concordância com os da literatura, como pode ser visto na Figura 3-8 e Figura 3-9. Os desvios foram calculados a partir da diferença entre os valores experimentais e os fornecidos pela equação de Antoine, cujos parâmetros foram estimados a partir dos dados encontrados na literatura e neste trabalho.

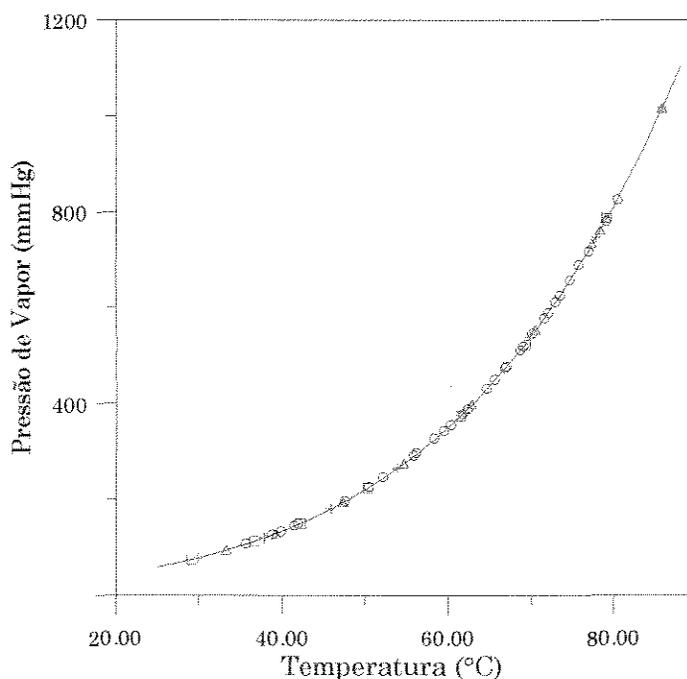


Figura 3-8: Curva de pressão de vapor do etanol, (O) Este trabalho; (□) Thermodynamics Research Center (1980); (Δ) Ambrose (1970); (+) Smith (1986)

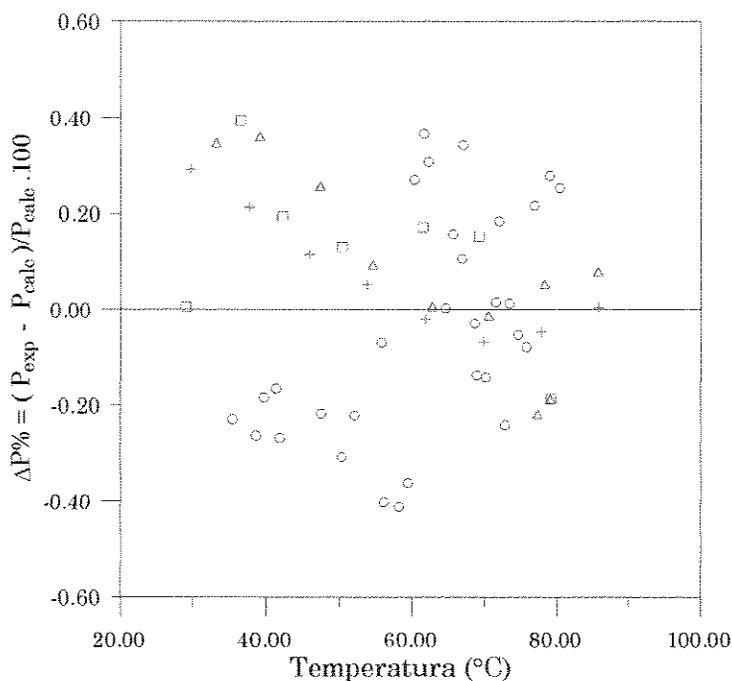


Figura 3-9: Desvio relativo na pressão de vapor do etanol, (O) Este trabalho; (□) Thermodynamics Research Center (1980); (Δ) Ambrose (1970); (+) Smith (1986)

Além dos dados de pressão de vapor, foi também escolhido um sistema binário para testes. Optou-se pelo sistema benzeno-ciclohexano a pressão de 760 mmHg, já bastante discutido na literatura e também objeto de estudo neste trabalho. Os dados encontrados na literatura apresentavam-se consistentes. O sistema também possui ponto de azeotropia, o que o torna bastante adequado para testes de aparelhagem devido a dificuldade de se extrair pontos confiáveis na região do azeótropo. A boa concordância dos resultados, inclusive no ponto azeotrópico, confirmaram a qualidade dos dados obtidos através do ebuliômetro. Os valores podem ser observados no próximo capítulo, onde serão discutidos todos os dados de ELV obtidos.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os dados de equilíbrio líquido-vapor do ternário e de todos os binários obtidos a partir dos componentes benzeno, ciclohexano e clorobenzeno, nas pressões de 300 e 760 mmHg. Os resultados encontrados foram analisados quanto a sua consistência termodinâmica através do método de Herington (1951) com os critérios propostos por Wisniak (1994), empregando a Equação 2-20 com o valor da constante empírica igual a 96. Outro teste aplicado foi o de Van Ness modificado por Fredenslund (1975). Na seção 4.5, os dados de ELV serão correlacionados com o intuito de se obter os parâmetros de interação para os modelos de coeficiente de atividade da fase líquida, conforme mostrado na Tabela 2-1, através do princípio da máxima verossimilhança, segundo procedimento proposto por Stragevitch (1997).

Todas as substâncias foram fornecidas pelo fabricante *Merck*. Eram designadas como do tipo para análise (p.a.) e foram utilizadas sem nenhum tratamento de purificação adicional. Os teores mínimos de pureza adotados são os fornecidos pelo fabricante e encontram-se indicados no Apêndice F. Uma análise feita em laboratório com todas as substâncias, através de cromatografia gasosa e empregando condutividade térmica como sistema de detecção, não demonstrou nenhum pico extra nos cromatogramas indicando, a priori, que os componentes estavam com uma concentração de impurezas abaixo da reconhecível pelo sistema de detecção. As constantes de Antoine empregadas para o cálculo da pressão de vapor, segundo a Equação 2-12, foram obtidas de Gmehling (1977) para o benzeno e ciclohexano, e por Reid et al (1987) para o clorobenzeno.

4.1. Sistema benzeno-ciclohexano

Como citado anteriormente, a análise do sistema de solventes benzeno-ciclohexano, além de fazer parte do estudo deste trabalho quanto a mistura de solventes, também foi utilizada para verificar o desempenho do equipamento na obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor isobáricos, de acordo com o enunciado no tópico 3.5. Foram escolhidos sistemas considerados termodinamicamente consistentes, segundo análise de Gmehling (1977) para os testes de Herington (1951) e Fredenslund (1975), nas regiões de pressão estudadas. Morachevsky (1963), foi o único autor encontrado na literatura que trabalhou na faixa de pressão de 300 mmHg. Infelizmente seus resultados não foram considerados consistentes, mas a título de comparação seus pontos são representados em conjunto com os valores obtidos neste trabalho, conforme visto na Figura 4-1. Os dados obtidos por Sieg (1950) e Chao (1956) na região de pressão de 760 mmHg foram considerados consistentes, tornando possível uma comparação mais realista com os resultados obtidos neste trabalho, e são representados pela Figura 4-3. Para uma melhor compreensão visual, todos os pontos referentes a composição da fase vapor são "vazados", enquanto os da fase líquida são os totalmente preenchidos.

Para o teste de consistência de Herington (1951) os pontos extremos dos resultados experimentais, $x_1 = 0$, $x_1 = 1$, foram retirados devido a grande imprecisão do cálculo dos γ 's nestes locais. As curvas foram obtidas através de uma aproximação por um polinômio, cujo grau pode variar de acordo com a distribuição dos pontos experimentais. As curvas obtidas são mostradas na Figura 4-5 para 300 mmHg e na Figura 4-6 para 760 mmHg.

No teste ponto-a-ponto de Van Ness et al (1973) e Fredenslund (1975), foi observado o valor dos desvio médio na composição da fase vapor e a sua distribuição em função da composição da fase líquida. Os gráficos desta distribuição são ilustrados na Figura 4-7 para a pressão de 300 mmHg e na Figura 4-8 para a pressão de 760 mmHg. Os valores médios dos desvios, além do valor da diferença entre as áreas do teste de Herington (1951) são mostrados na Tabela 4-1.

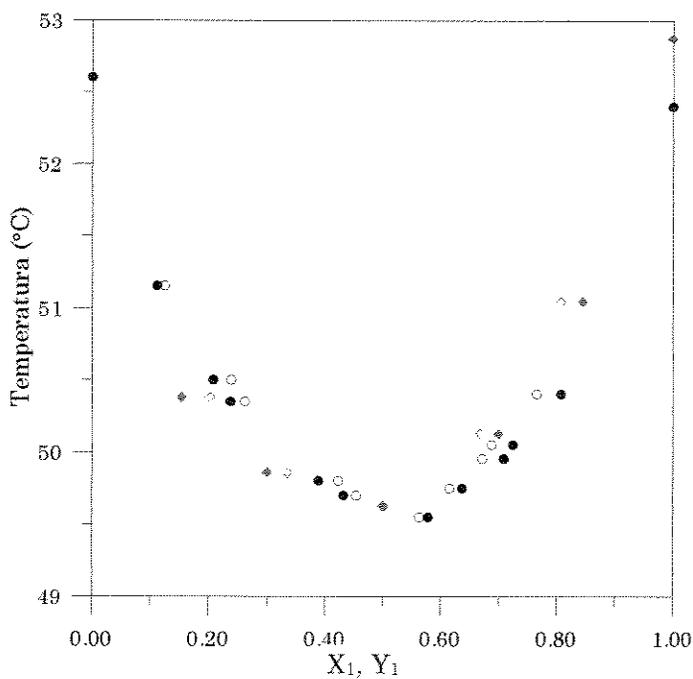


Figura 4-1: Diagrama binário de temperatura vs composição para o sistema benzeno₍₁₎-ciclohexano₍₂₎ a pressão de 300 mmHg. (●) Este trabalho; (◆)Morachevsky (1963)

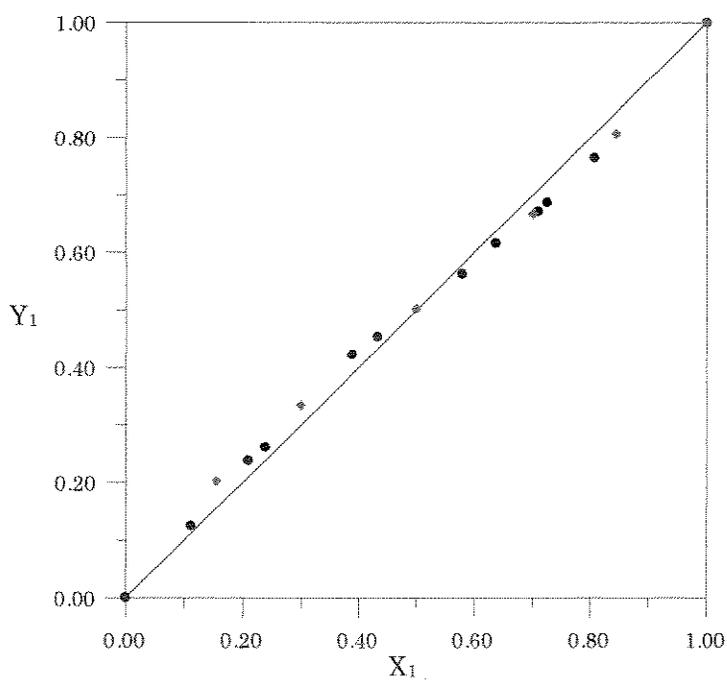


Figura 4-2: Diagrama binário da composição do vapor vs líquido para o sistema benzeno₍₁₎-ciclohexano₍₂₎ a pressão de 300 mmHg. (●) Este trabalho; (◆)Morachevsky (1963)

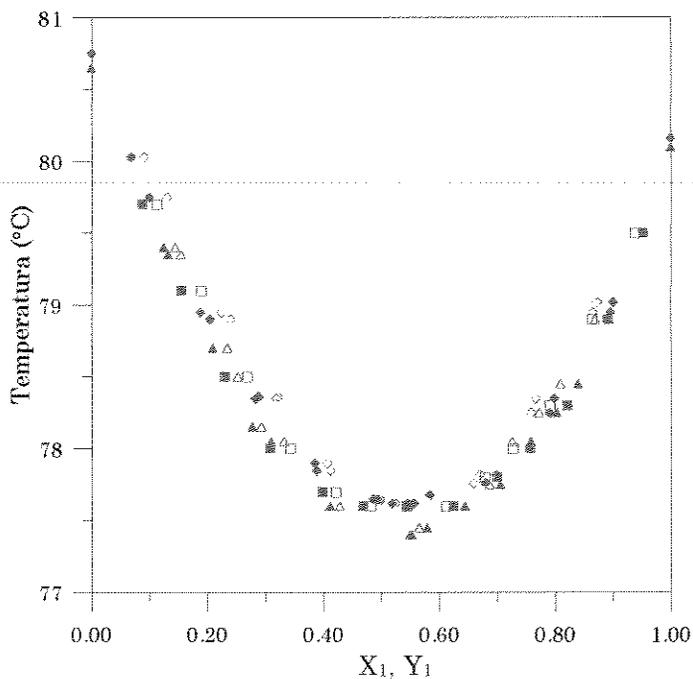


Figura 4-3: Diagrama binário de temperatura vs composição para o sistema benzeno₍₁₎-ciclohexano₍₂₎ a pressão de 760 mmHg. (▲) Este trabalho; (◆) Sieg (1950); (■) Chao (1956)

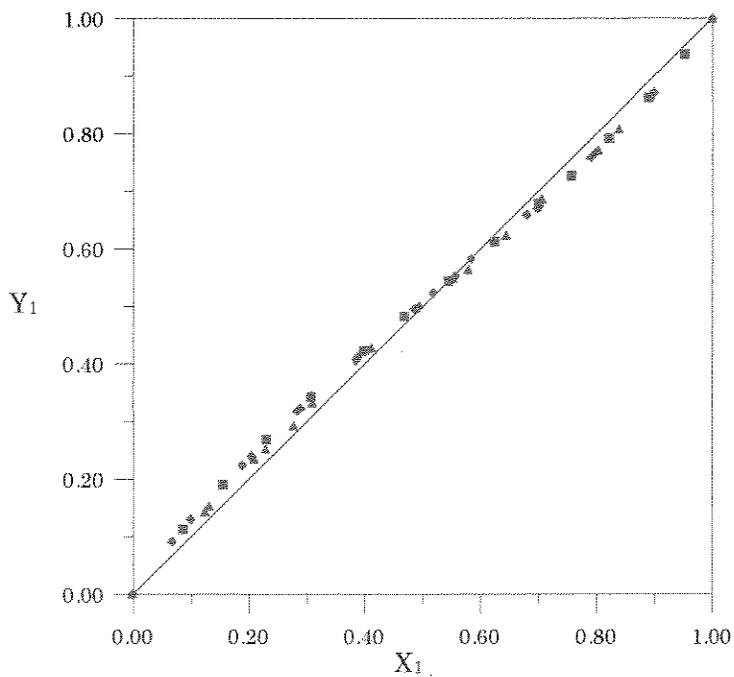


Figura 4-4: Diagrama binário da composição do vapor vs líquido para o sistema benzeno₍₁₎-ciclohexano₍₂₎ a pressão de 760 mmHg. (▲) Este trabalho; (◆) Sieg(1950); (■) Chao(1956)

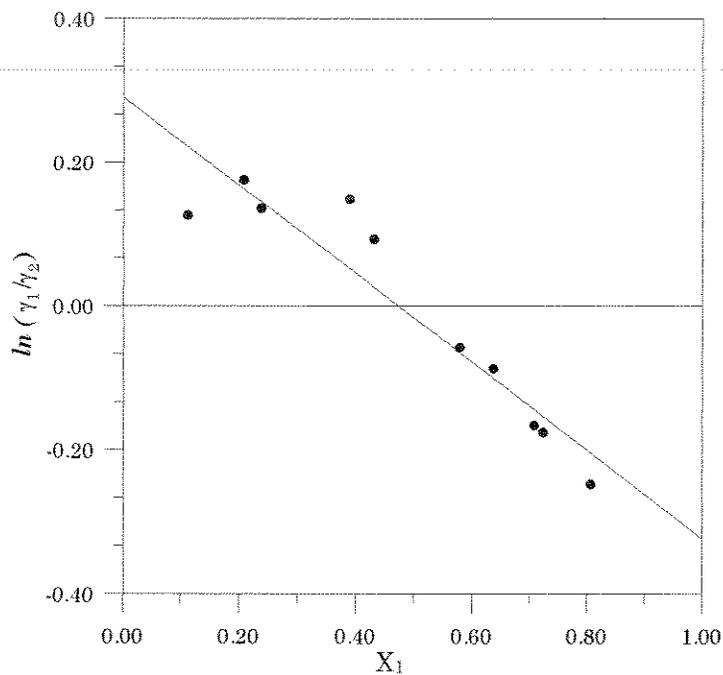


Figura 4-5: Teste de consistência pelo método de Herington para o sistema benzeno-ciclohexano a 300 mmHg

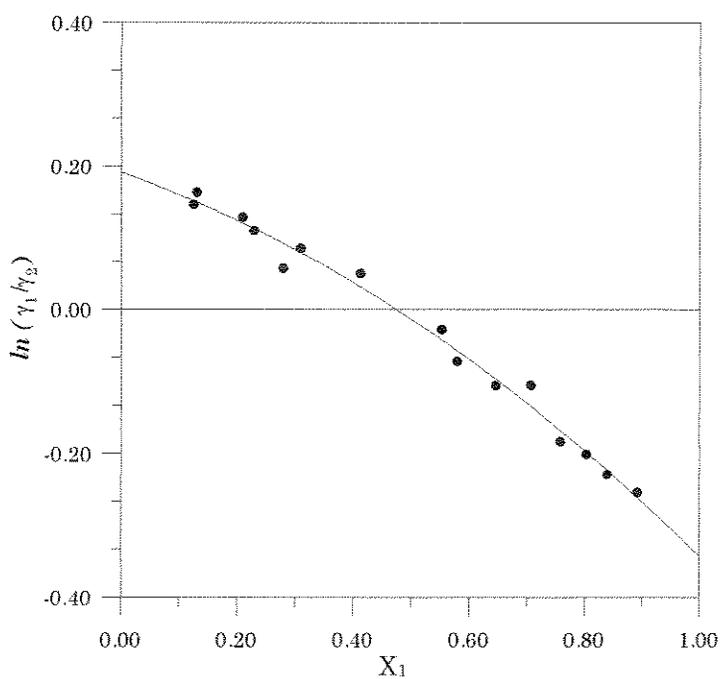


Figura 4-6: Teste de consistência pelo método de Herington para o sistema benzeno-ciclohexano a 760 mmHg.

Tabela 4-1: Análise da consistência termodinâmica do sistema benzeno-ciclohexano para este trabalho^[1] e Morachevsky (1963)^[2], Sieg(1950)^[3], Chao(1956)^[4]

Pressão (mmHg)	(D - J)	$ \overline{\Delta y} ^{[1]}$	$ \overline{\Delta y} ^{[2]}$	$ \overline{\Delta y} ^{[3]}$	$ \overline{\Delta y} ^{[4]}$
300.0	9.97	0.005	0.020	—	—
760.0	24.86	0.009	—	.003	0.002

Como se pode observar na Figura 4-1 e Figura 4-3, os valores obtidos neste trabalho diferem dos encontrados na literatura. No caso dos dados obtidos a pressão de 300 mmHg, os valores eram esperados, já que procurava-se resultados diferentes dos dados de Morachevsky (1963), considerados inconsistentes. Os resultados dos testes de consistência indicam que os pontos obtidos podem ser considerados mais confiáveis do que os valores encontrados na literatura.

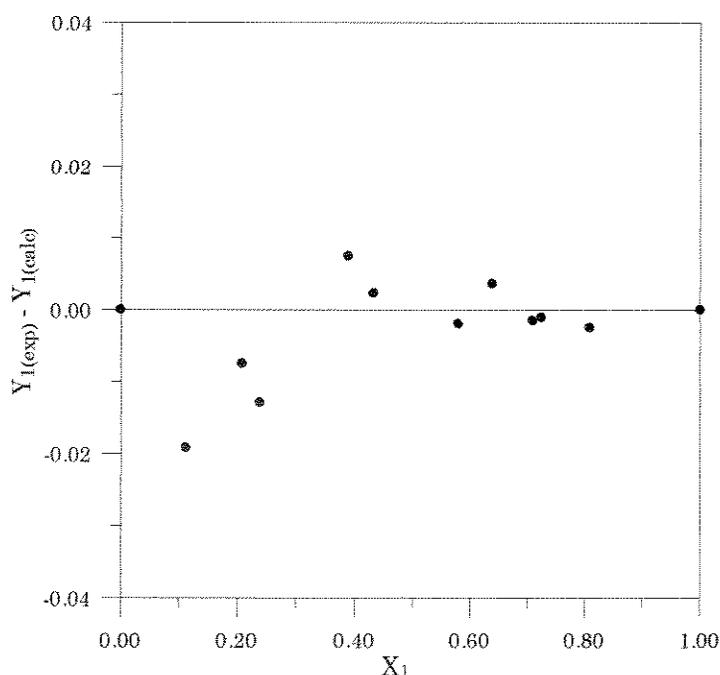


Figura 4-7: Desvios na composição da fase vapor obtidos pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema benzeno-ciclohexano a 300 mmHg

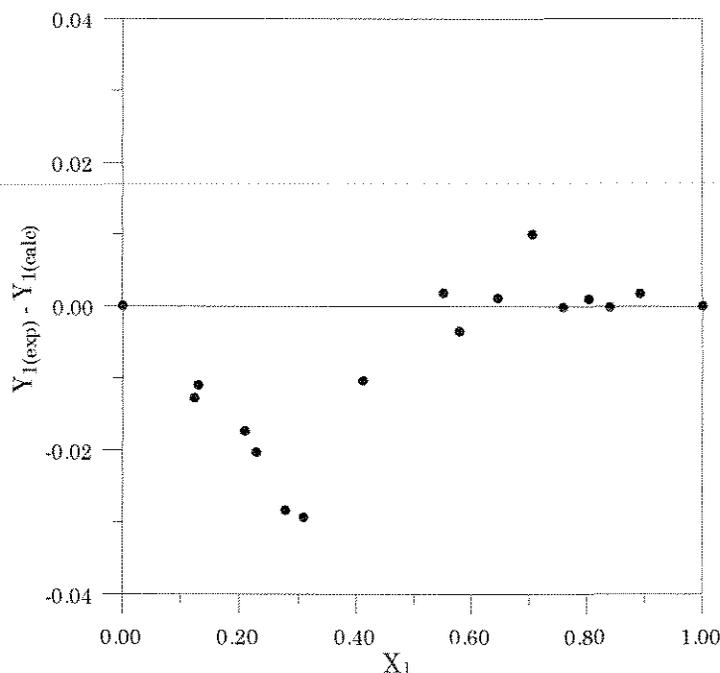


Figura 4-8: Desvios na composição da fase vapor obtidos pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema benzeno-ciclohexano a 760 mmHg

Os dados obtidos a 760 mmHg merecem uma análise mais detalhada, já que são comparados com valores *comprovadamente* consistentes. Um fato que deve ser levado em consideração diz respeito ao equipamento empregado na obtenção dos dados. A literatura consultada não indica que tipo de aparelho, tampouco o método de coleta dos dados apresentados. Aparelhos com diferentes princípios de funcionamento podem fornecer dados com diferentes tipos de precisão. Mesmo assim, os resultados apresentam uma boa concordância com os obtidos por Chao (1956) e são considerados consistentes pelo teste de Van Ness-Fredenslund. O valor elevado do resultado encontrado no teste de Herington (1951) pode ser explicado por um mau ajuste dos dados experimentais. Um ajuste baseado em um modelo de coeficiente de atividade da fase líquida ao invés de um polinômio poderia representar melhor os dados e diminuir o valor entre as diferenças nas áreas, como sugerido por Wilsak et al (1995). Contudo o melhoramento no teste implica num procedimento mais complexo e trabalhoso, cujo resultado pode não ser compensador, tendo em vista a vulnerabilidade do teste à tendência de compensação nos erros.

Em ambos os casos, o ponto de ebulição mínimo, característico da região azeotrópica do sistema, foi bem representado. Apesar de não terem sido obtidos valores na região exata do azeótropo, dados em sua proximidade indicam de maneira razoavelmente precisa o valor correto, podendo ser obtido por interpolação dos pontos.

4.2. Sistema ciclohexano-clorobenzeno

Uma única referência foi encontrada na literatura para este sistema a pressão de 760 mmHg: os resultados obtidos por Rao (1976) cujos dados foram considerados inconsistentes. Os valores experimentais estão plotados na Figura 4-9 e 4-12 para as regiões de 300 e 760 mmHg. Seguindo o procedimento adotado no tópico anterior foram feitos os testes de consistência da área e de Van Ness-Fredenslund, cujos resultados finais encontram-se na Tabela 4-2. Os gráficos para a pressão de 300 mmHg são mostrados nas Figuras 4-13 e 4-15, enquanto que a pressão de 760 mmHg estão nas Figuras 4-14 e 4-16.

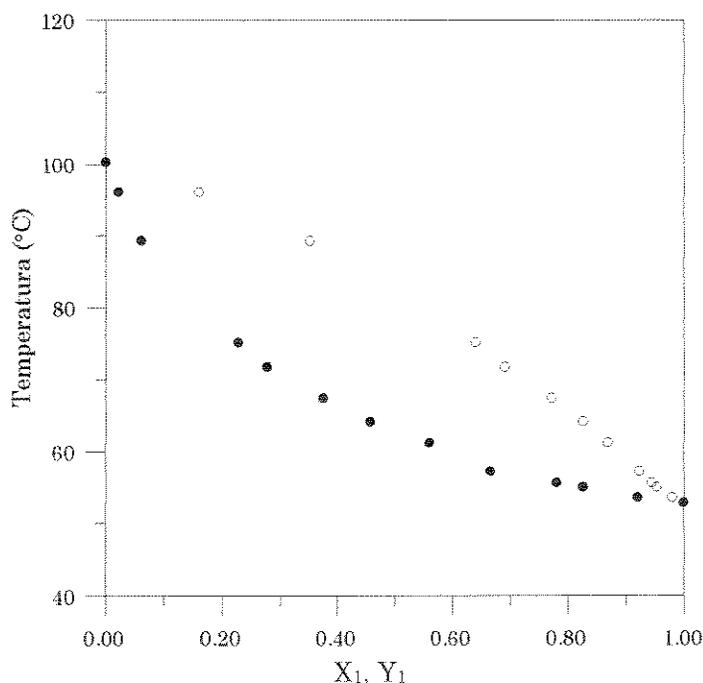


Figura 4-9: Diagrama binário da temperatura vs composição para o sistema ciclohexano₍₁₎-clorobenzeno₍₂₎ a pressão de 300 mmHg

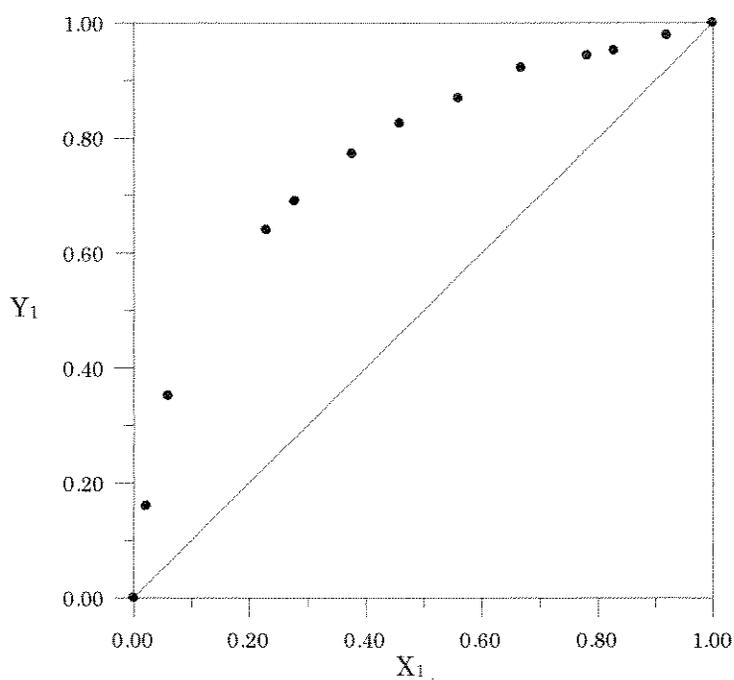


Figura 4-10: Diagrama binário da composição do vapor vs líquido para o sistema ciclohexano₍₁₎-clorobenzeno₍₂₎ a pressão de 300 mmHg

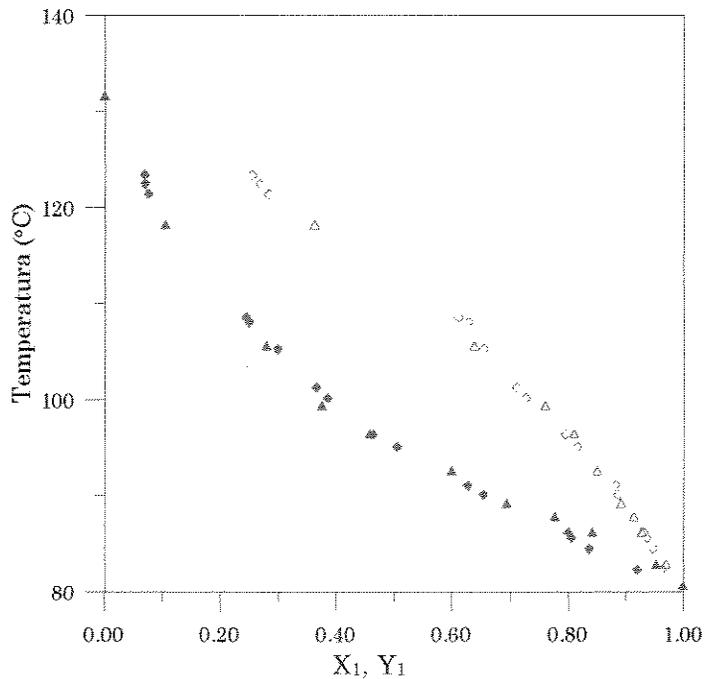


Figura 4-11: Diagrama binário da temperatura vs composição para o sistema ciclohexano₍₁₎-clorobenzeno₍₂₎ a pressão de 760 mmHg. (▲) Este trabalho; (◆) Rao (1976)

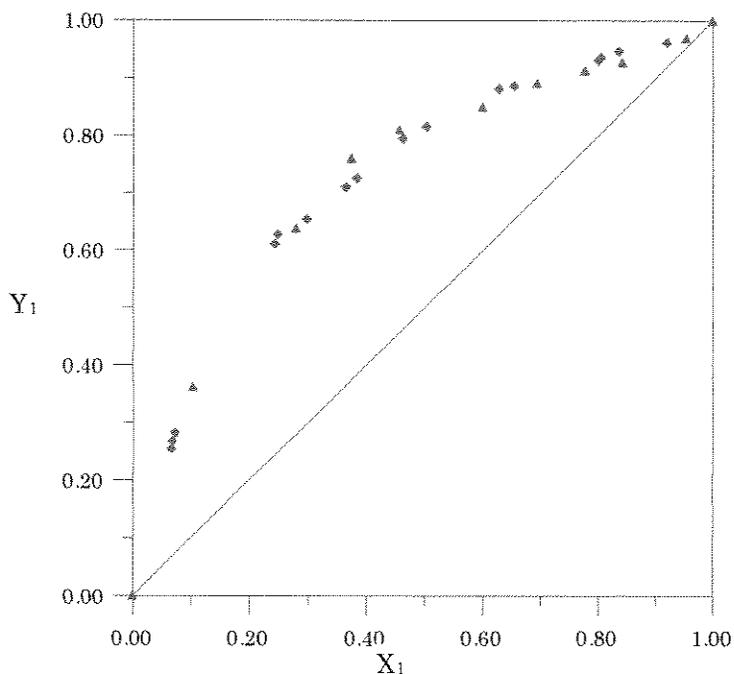


Figura 4-12: Diagrama binário da composição do vapor vs líquido para o sistema ciclohexano₍₁₎-clorobenzeno₍₂₎ a pressão de 760 mmHg. (▲) Este trabalho; (◆) Rao (1976)

Como observado nas Figuras 4-9 a 4-12 os sistemas estudados não apresentam ponto de azeotropia, sendo caracterizados por um desvio positivo em relação a idealidade. Em regiões próximas às altas concentrações de clorobenzeno, a volatilidade relativa diminui consideravelmente, embora não caracterize o surgimento de um ponto azeotrópico.

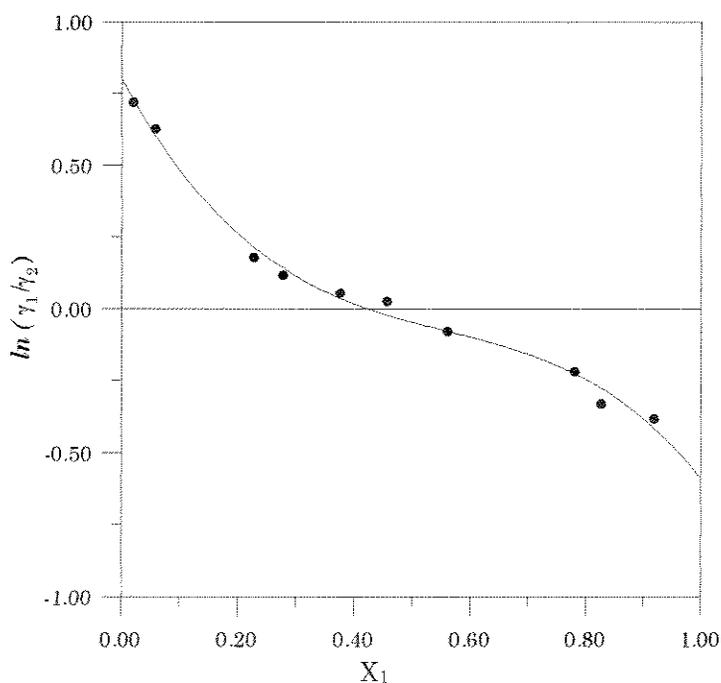


Figura 4-13: Teste de consistência pelo método de Herington para o sistema ciclohexano-clorobenzeno a 300 mmHg

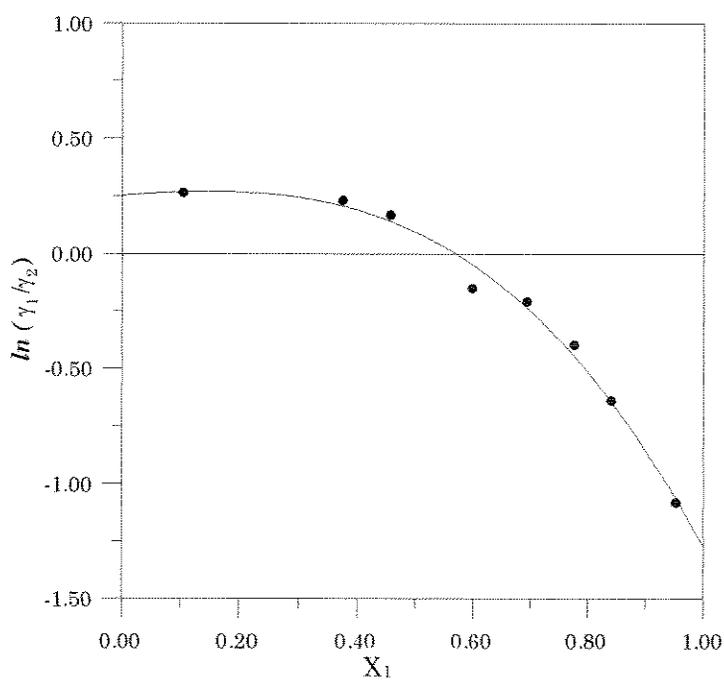


Figura 4-14: Teste de consistência pelo método de Herington para o sistema ciclohexano-clorobenzeno a 760 mmHg

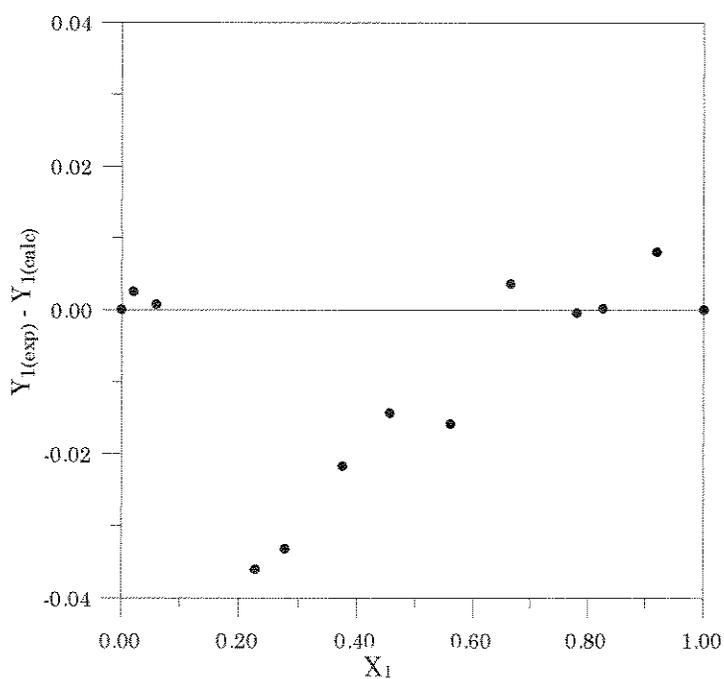


Figura 4-15: Desvios na composição da fase vapor obtidos pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema ciclohexano-clorobenzeno a 300 mmHg

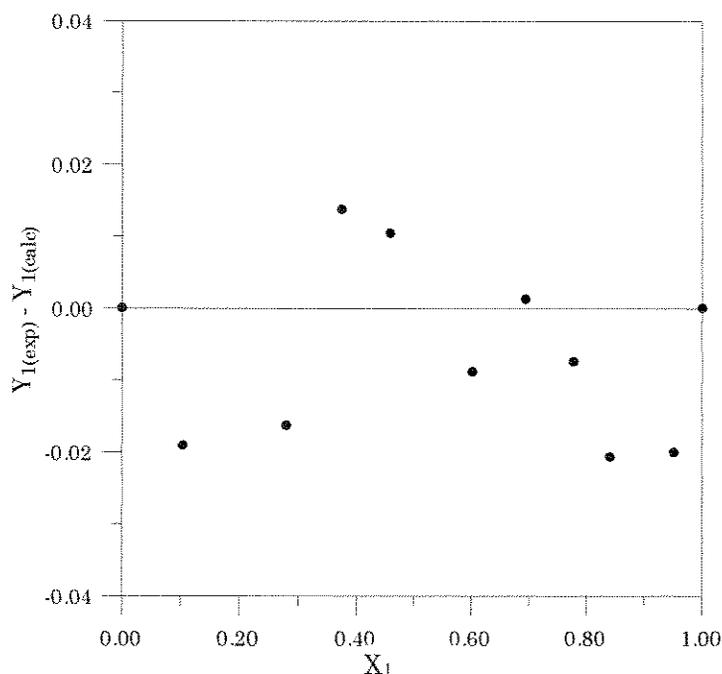


Figura 4-16: Desvios na composição da fase vapor obtidos pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema ciclohexano-clorobenzeno a 760 mmHg

Os resultados dos testes de consistência mostram uma boa confiabilidade nos dados obtidos. Os valores das diferenças entre áreas se encontram na Tabela 4-2 juntamente com os desvios médios globais, que também demonstram a boa aleatoriedade das diferenças entre a composição da fase vapor calculada e experimental.

Tabela 4-2: Análise da consistência termodinâmica do sistema ciclohexano-clorobenzeno

Pressão (mmHg)	(D - J)	$ \overline{\Delta y} $
300	10.41	0.011
760	17.44	0.011

4.3. Sistema benzeno-clorobenzeno

Para este sistema os resultados encontrados por Serwinsky (1965) a 760 mmHg são a única referência, em uma das faixas de operação, que podem ser considerados termodinamicamente consistentes. Apesar do momento dipolar relativamente elevado do clorobenzeno e da alta diferença entre os pontos de ebulição entre os componentes, o sistema apresentou um

comportamento bastante similar a um sistema ideal, como pode ser observado nas Figuras 4-17 a 4-20.

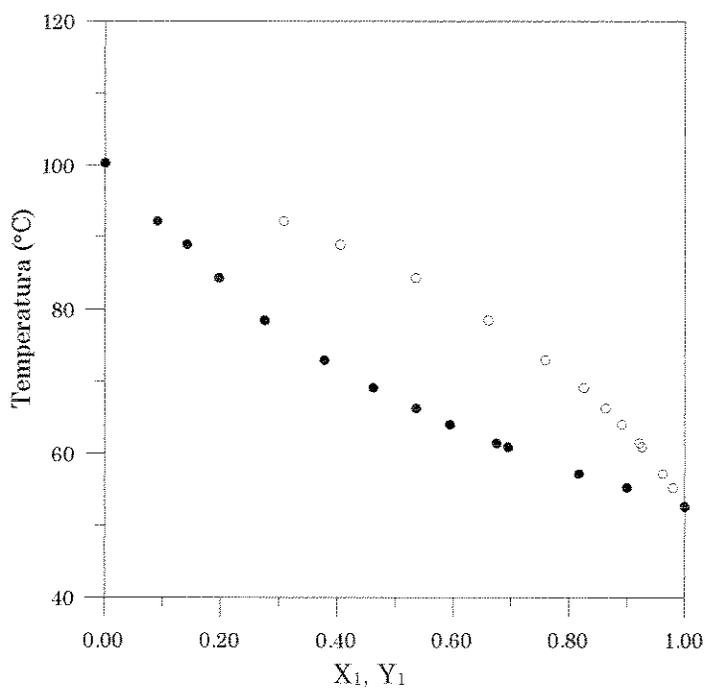


Figura 4-17: Diagrama binário da temperatura vs composição para o sistema benzeno₍₁₎-clorobenzeno₍₂₎ a pressão de 300 mmHg

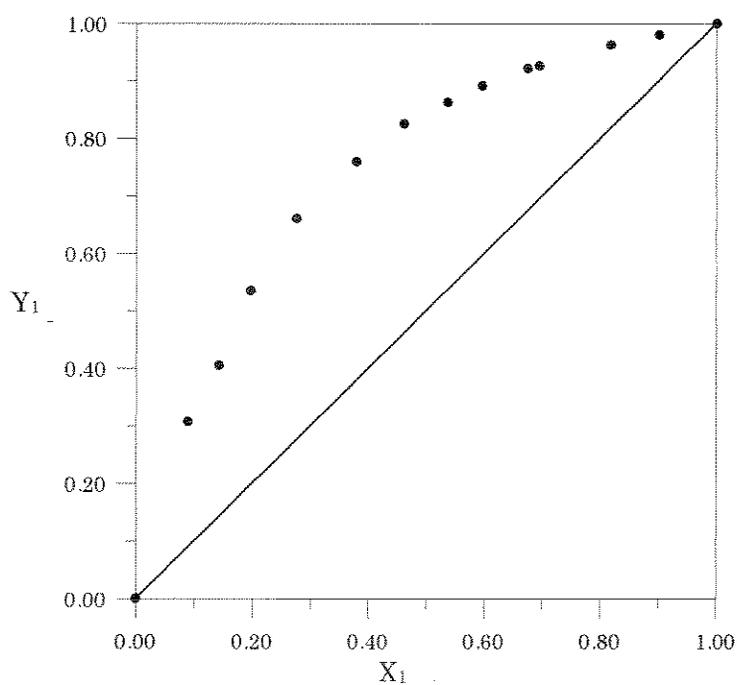


Figura 4-18: Diagrama binário da composição do vapor vs líquido para o sistema benzeno₍₁₎-clorobenzeno₍₂₎ a pressão de 300 mmHg

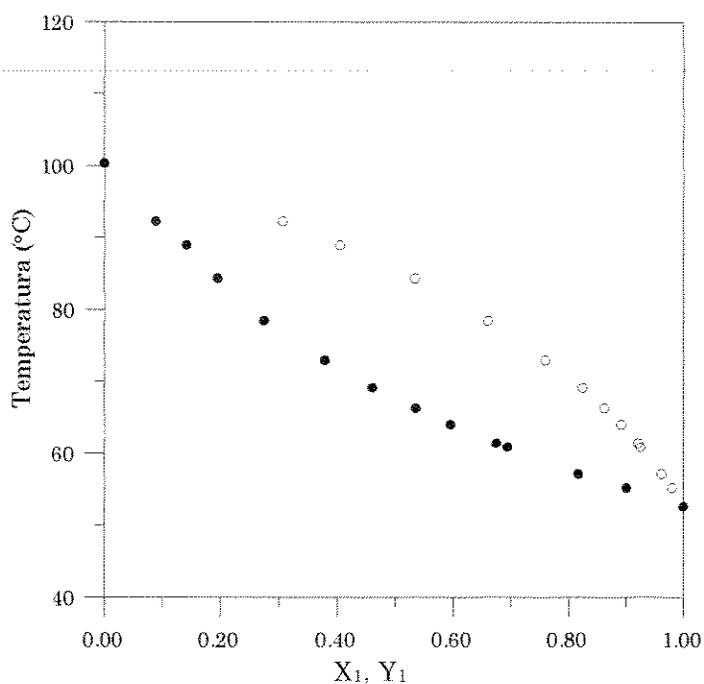


Figura 4-19: Diagrama binário da temperatura do vapor vs composição para o sistema benzeno₍₁₎-clorobenzeno₍₂₎ a pressão de 760 mmHg. (▲) Este trabalho; (◆) Serwinsky (1965)

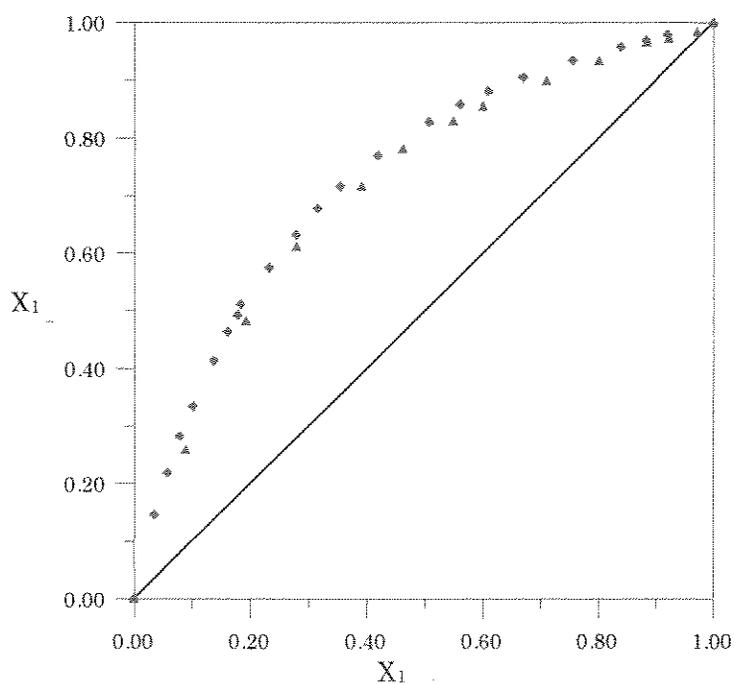


Figura 4-20: Diagrama binário da composição do vapor vs líquido para o sistema benzene₍₁₎-clorobenzeno₍₂₎ a pressão de 760 mmHg. (▲) Este trabalho; (◆) Serwinsky (1965)

Devido a proximidade em relação a um sistema ideal, os valores dos coeficientes de atividade da fase líquida experimentais oscilaram muito próximos a unidade e suas diferenças foram muito próximas em toda a faixa de composição. Dessa forma, tornou-se inviável o emprego do teste de Herington, já que os valores de $\ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)$ não forneciam uma tendência de curva esperada, oscilando em torno de um valor, geralmente positivo e próximo a 1. Assim sendo, apenas o teste de Van Ness-Fredenslund foi efetuado e seus resultados mostrados na Tabela 4-3. A aleatoriedade pode ser visualizada pelas Figuras 4-21 e 4-22.

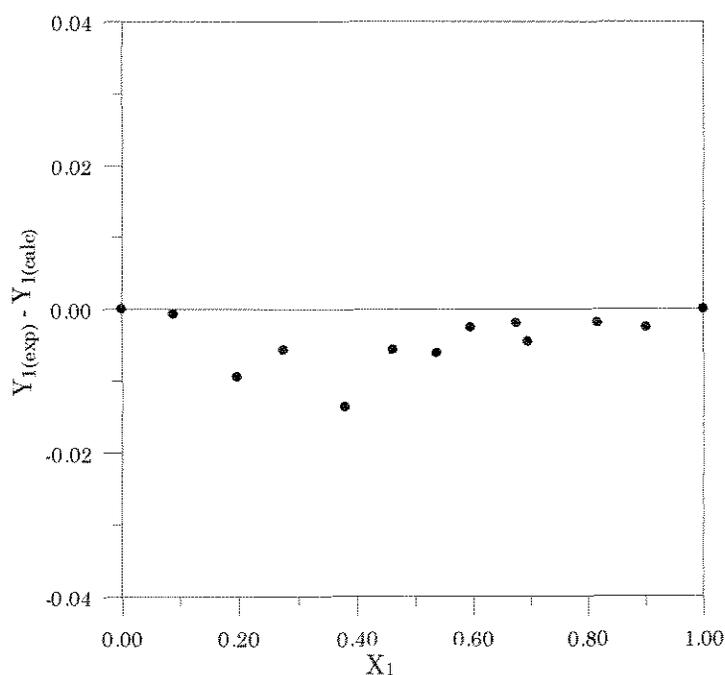


Figura 4-21: Desvios na composição da fase vapor obtidos pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema benzeno-clorobenzeno a 300 mmHg

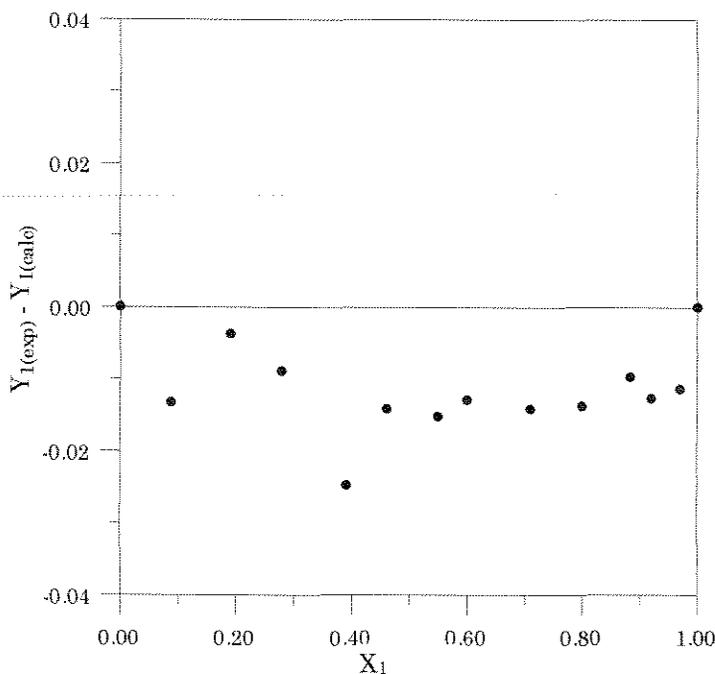


Figura 4-22: Desvios na composição da fase vapor obtidos pelo método de Van Ness-Fredenslund para o sistema benzeno-clorobenzeno a 760 mmHg

Nota-se que os resultados mostram um desvio aparentemente sistemático e negativo. Contudo, como os valores apresentam-se dentro do limite quantitativo estipulado ($|\overline{\Delta y}| \leq 0.01$) e parecem concordar com os encontrados na literatura, é razoável propor que os dados obtidos neste trabalho possam ser considerados consistentes. Desvios da ordem de 10^{-2} são aceitáveis em dados obtidos pela técnica de recirculação, embora um erro sistemático seja aparente.

Tabela 4-3: Análise da consistência termodinâmica do sistema benzeno-clorobenzeno para este trabalho[1] e Serwinsky (1965)[2]

Pressão (mmHg)	$ \overline{\Delta y} ^{[1]}$	$ \overline{\Delta y} ^{[2]}$
300	0.001	—
760	0.011	0.029

4.4. Sistema benzeno-ciclohexano-clorobenzeno

O sistema ternário estudado, contendo a mistura de solventes e princípios ativos de pesticidas, não possuía nenhum dado experimental constante na literatura. Foram determinados os dados de equilíbrio líquido-vapor também nas duas faixas de operação de 300 e 760 mmHg. As amostras foram *preparadas* para cobrir todas as regiões do diagrama, já que uma prévia análise do sistema não indicava nenhuma região com separação de fases. A análise conjunta com os resultados fornecidos pelos diagramas binários sugerem que o sistema não apresente este tipo de comportamento. Um outro aspecto mostrado nos gráficos é a não observação de pontos azeotrópicos nos valores obtidos, o que indica que apenas na região binária do benzeno-ciclohexano esse fenômeno ocorre.

Apesar de o teste da área de Herington (1951) poder ser estendido a sistemas multicomponentes, em especial a ternários, como demonstrado por McDermott & Ellis (1965), optou-se pela não utilização do mesmo pelo fato da contribuição do erro, neste tipo de teste, ser diretamente proporcional à distância entre as frações molares líquidas dos pontos averiguados. Foram retirados poucos pontos e, para que toda a região do gráfico fosse analisada, os pontos tornaram-se esparsos, impróprios para a avaliação da consistência pelo método de McDermott & Ellis (1965).

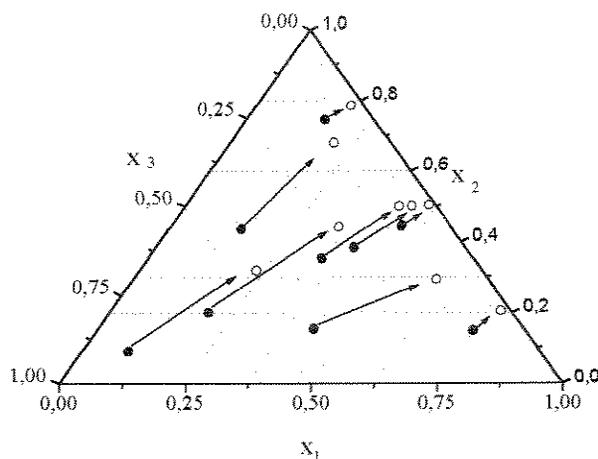


Figura 4-23: Diagrama ternário para o sistema benzeno₍₁₎-ciclohexano₍₂₎-clorobenzeno₍₃₎ a pressão de 300 mmHg

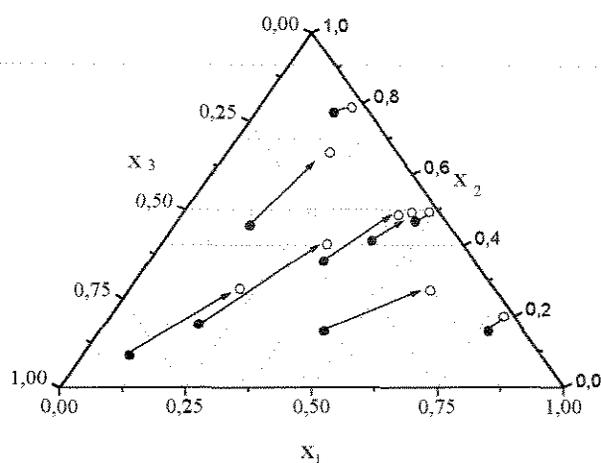


Figura 4-24: Diagrama ternário para o sistema benzeno₍₁₎-ciclohexano₍₂₎-clorobenzeno₍₃₎ a pressão de 760 mmHg

A adição do clorobenzeno aos componentes benzeno e/ou ciclohexano, tanto nos sistemas binários como nos ternários, provocou algumas mudanças nas características da solução. A mistura contendo clorobenzeno, em quaisquer de suas faixas de composição, apresentou um aspecto emulsificante durante a fase de ebulição no frasco. O aumento na viscosidade da mistura também foi observada, muito embora não tivessem sido feitas análises quantitativas dessa grandeza.

Todos esses fatores contribuíram para uma deficiência na recirculação da fase líquida pelo equipamento e, conseqüentemente, um decréscimo na qualidade dos dados. Os sistemas contendo clorobenzeno mostraram-se impróprios, de certa forma, para o estudo no equipamento disponível. A grande dificuldade na recirculação da fase líquida tornava a obtenção dos dados bastante custosa em relação ao tempo já que, por vezes, eram necessárias algumas horas para a retirada de um único ponto. Essa demora para a coleta dos pontos, necessária para que houvesse uma total recirculação da amostra da fase líquida no recipiente de coleta, muitas vezes alterava as condições de equilíbrio, principalmente pela variação na pressão do sistema, nem sempre passível de um controle totalmente satisfatório durante um período tão grande de tempo. O incremento na taxa de aquecimento para que se obtivesse uma recirculação maior foi

também um fator preponderante. Apesar de todo o cuidado para se evitar um superaquecimento da solução, em alguns casos nem sempre era possível já que se trabalhava próximo ao limite aceitável. Devido a essas considerações muitos dos dados obtidos (cerca de 50%) foram descartados devido a “maus” pontos da fase líquida. A Figura 4-25 ilustra o que foi debatido usando como exemplo o sistema benzeno-clorobenzeno. Os pontos em azul foram alguns dos descartados na obtenção final da curva.

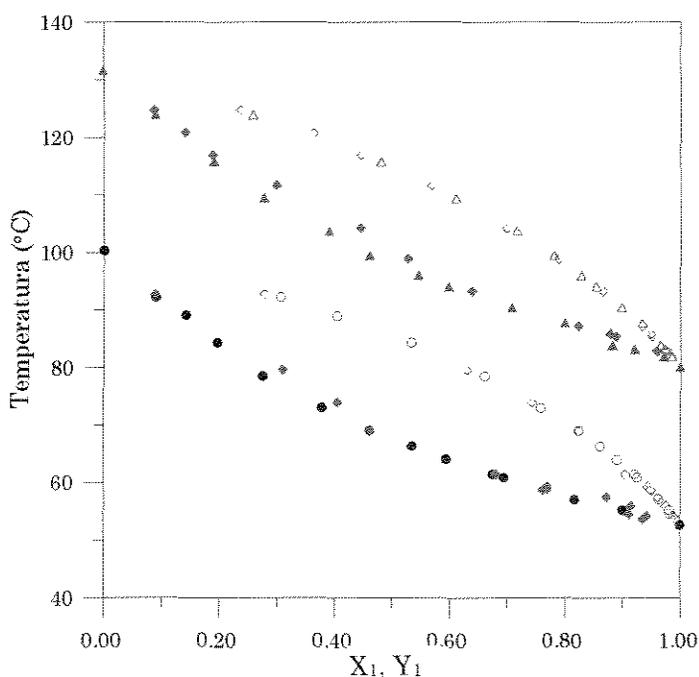


Figura 4-25: Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema benzeno₍₁₎ + clorobenzeno₍₂₎ a 300 e 760 mmHg: (●) Este trabalho a 300 mmHg; (▲) Este trabalho a 760 mmHg; (○) Pontos descartados.

Como se pode observar, a curva da composição da fase vapor praticamente não se altera, seguindo a tendência natural de todos os pontos. O mesmo não ocorre com a representação da fase líquida, o que sugere a validação do que foi exposto até o momento.

A pureza do clorobenzeno empregado também pode ter influenciado sob algum aspecto os dados do equilíbrio. Apesar da indicação de pureza acima de 99% pelo laboratório de fabricação e da verificação da mesma por cromatografia em laboratório, observou-se o surgimento de uma outra substância nos picos do cromatograma da fase vapor. Isto sugere que alguma impureza no clorobenzeno pudesse estar sendo destilada e ser evidenciada pela fração mais

volátil do sistema, no caso a fase vapor. Apesar da quantidade observada estar nos limites dos desvios padrões e praticamente não influenciando na composição final da fase vapor, sua presença pode alterar o estado de equilíbrio e fornecer pseudo-valores de temperaturas.

Um dos grandes problemas enfrentados na verificação da consistência termodinâmica e correlação dos dados, é a obtenção de parâmetros corretos para o cálculo da pressão de vapor dos componentes puros, como já avaliado por Van Ness (1973). Para o benzeno e ciclohexano, substâncias mais comuns, os valores encontrados para as constantes de Antoine representaram muito bem a pressão em toda a faixa de temperatura estudada. Entretanto, o clorobenzeno não possui dados tão confiáveis. Os valores fornecidos por Gmehling (1977) apresentaram variações consideráveis em relação aos dados obtidos em laboratório. Optou-se pelas constantes fornecidas por Reid et al (1987) que, apesar de melhor representarem o comportamento nas faixas de temperaturas empregadas, também mostraram algum desvio. Tudo isso sugere que uma melhor obtenção de valores para as constantes de Antoine do clorobenzeno é desejável, tornando interessante uma nova reavaliação dos dados a partir destes novos valores.

Apesar do momento dipolar do clorobenzeno, a avaliação dos parâmetros não logrou nenhuma diferença significativa com respeito às expressões de coeficiente de fugacidade da fase vapor. A equação virial com coeficientes calculados por Tsonopoulos (1974) ou pela teoria química segundo o método de Hayden-O'Connell (1975) forneceu resultados semelhantes em ambos os casos.

4.5. Correlação dos dados de ELV

A obtenção de parâmetros de interação para coeficientes de atividade da fase líquida é um dos principais objetivos nos experimentos de ELV justamente por poder ser utilizado como ferramenta na descrição da não-idealidade da fase líquida. No presente trabalho, os modelos empregados no cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida foram os de Wilson, o UNIQUAC e o NRTL. A descrição dos modelos foi apresentada na seção 2.4, Tabela 2-1. Os parâmetros de interação binária de todos os modelos foram ajustados segundo o procedimento proposto por Stragevitch (1997), cuja metodologia será tratada mais adiante.

Existem na literatura vários métodos para se determinar os parâmetros de interação dos modelos de coeficiente de atividade. Quando se obtém dados de ELV por métodos totais, isto é, medem-se todas as variáveis P - T - x - y , torna-se possível calcular os coeficientes de atividades “experimentais” através da equação de equilíbrio (2-7), que, rearranjada, torna-se:

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} \cdot \frac{\hat{\phi}_i^V}{\phi_i^{sat}} \cdot \exp\left[-\frac{V_i^L(P - P_i^{sat})}{RT}\right] \quad (4-1)$$

Uma das maneiras mais simples de se estimar o parâmetro de interação, consiste na minimização da diferença entre os coeficientes de atividade “experimentais” e os calculados, efetuada pelo método dos mínimos quadrados ou, como indicado por Gmehling (1977), pelo método simplex. Neste caso a função objetivo a ser minimizada ficaria na forma:

$$FO = \sum_i^N \sum_j^{NP} \left(\frac{\gamma_i^{calc} - \gamma_i^{exp}}{\gamma_i^{exp}} \right)^2 \quad (4-2)$$

sendo,

N ≡ número de componentes do sistema

NP ≡ número de pontos experimentais

γ_i^{calc} ≡ coeficiente de atividade do componente i calculado por algum modelo

γ_i^{exp} ≡ coeficiente de atividade do componente i experimental

A maior desvantagem apresentada por este método é o fato de o γ experimental não ser uma variável diretamente mensurável, sendo calculado a partir dos dados de equilíbrio. Nos sistemas estudados a baixas e médias pressões, os termos do coeficiente de fugacidade da fase vapor e a correção volumétrica não influenciam de maneira apreciável os coeficientes de atividade *experimentais*, mas o mesmo não ocorre com a pressão de saturação dos compostos puros, podendo acarretar em desvios significativos do γ^{exp} .

No caso de se dispor dos dados obtidos por métodos parciais, P - T - x , uma outra forma de se obter os parâmetros é feita através da minimização por mínimos quadrados das pressões experimentais e as calculadas, o que equivale ao método de Barker (1953). A função objetivo empregada é:

$$FO = \sum_j^{NP} (P^{calc} - P^{exp})^2 \quad (4-3)$$

Sendo,

P^{cal} \equiv pressão calculada

P^{exp} \equiv pressão experimental

Uma inconveniência em ambos os métodos, reside em não se levar em consideração os desvios experimentais nas variáveis medidas, os quais podem influenciar nos parâmetros ajustados. Um técnica alternativa foi desenvolvida por Anderson et all (1978) e também discutido por Prausnitz et all (1980), baseada no método da máxima verossimilhança. Este método pode ser considerado como superior em relação aos anteriores, justamente por levar em consideração as incertezas experimentais das variáveis.

Neste procedimento deve-se supor que todas as variáveis medidas estão sujeitas a erros aleatórios, com uma distribuição aproximada a uma curva normal. Isso é um fato importante, devendo-se procurar obter os dados de maneira não tendenciosa para que os desvios sejam aleatórios e a hipótese citada seja válida. A função de verossimilhança é definida como o conjunto de probabilidades dos valores observados das variáveis para qualquer série de valores reais, parâmetros de um modelo e variância dos erros, onde a melhor estimativa dos parâmetros e valores reais é aquela que maximiza essa função de verossimilhança assumindo uma distribuição normal para os erros experimentais. Maiores detalhes sobre o método podem ser encontrados em Anderson et all (1978).

Na verdade o que o método da máxima verossimilhança busca é a otimização de parâmetros através da minimização de uma função objetivo que leva em consideração todas as variáveis experimentais medidas e seus respectivos desvios.

Stragevitch (1997) ao fazer sua análise do método observou que, em sua grande maioria, os algoritmos consideram apenas duas restrições, ou seja, são aplicáveis apenas a misturas binárias¹. Em seu trabalho, o autor estendeu o método considerando não apenas duas, mas sim um número genérico de restrições implícitas, o que possibilita o tratamento de dados "envolvendo simultaneamente diferentes números de restrições como, por exemplo, na correlação de vários conjuntos de dados com números de componentes distintos". Basicamente o que se desenvolveu foi uma adaptação das equações baseadas no princípio da máxima verossimilhança, que conceitualmente já eram completamente estabelecidas para o caso de múltiplas restrições, no sentido de facilitar a implementação computacional do algoritmo. O trabalho foi elaborado com o intuito principal de se correlacionar os parâmetros de equilíbrio líquido-líquido, porém o autor estendeu sua análise para os sistemas de equilíbrio líquido-vapor.

No caso de se dispor de dados P - T - x - y , característicos de métodos totais, a função objetivo a ser minimizada é dada como função de todas as variáveis medidas e seus desvios, ficando na forma:

$$FO = \sum_{k=1}^d \sum_{j=1}^{N_k} \left\{ \left(\frac{P_{jk} - P_{jk}^{\text{exp}}}{\sigma_{P_{jk}}} \right)^2 + \left(\frac{T_{jk} - T_{jk}^{\text{exp}}}{\sigma_{T_{jk}}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{C_k-1} \left[\left(\frac{x_{ijk} - x_{ijk}^{\text{exp}}}{\sigma_{x_{ijk}}} \right)^2 + \left(\frac{y_{ijk} - y_{ijk}^{\text{exp}}}{\sigma_{y_{ijk}}} \right)^2 \right] \right\} \quad (4-4)$$

sendo,

d ≡ número de conjuntos de dados

N_k ≡ número de dados experimentais de cada conjunto k

C_k ≡ número de componentes de cada conjunto k

σ ≡ desvio padrão observado nas variáveis medidas.

O método pode ser aplicado em casos onde apenas se obtêm dados do tipo P - T - x . Desse modo, as restrições serão acopladas em uma só, como a vista na Equação (4-5) e o termo em y não irá contribuir para a função objetivo da Equação (4-4).

$$P = \sum_{i=1}^C \frac{x_i \gamma_i f_i^\circ}{\hat{\phi}_i^v} \quad (4-5)$$

Os valores obtidos experimentalmente permitiram a regressão dos parâmetros pelo método da máxima verossimilhança nas pressões de operação de cada sistema, além da análise conjunta dos dados nas duas faixas de pressão para os sistemas binários. Os resultados, no caso dos sistemas binários, podem observados através das Figuras 4-25 a 4-32. Todos os modelos empregados para a representação da não-idealidade da fase líquida praticamente se equivaleram, apresentando desvios de mesma ordem de grandeza, com uma margem um pouco menor para o modelo UNIQUAC. Dessa forma, o ajuste pelo modelo UNIQUAC foi plotado graficamente para fins ilustrativos. As curvas contínuas dizem respeito aos diagramas calculados com a regressão dos dados a pressão do sistema apresentado. As curvas tracejadas refletem a regressão global, feita com os dados conjuntos de ambas as pressões.

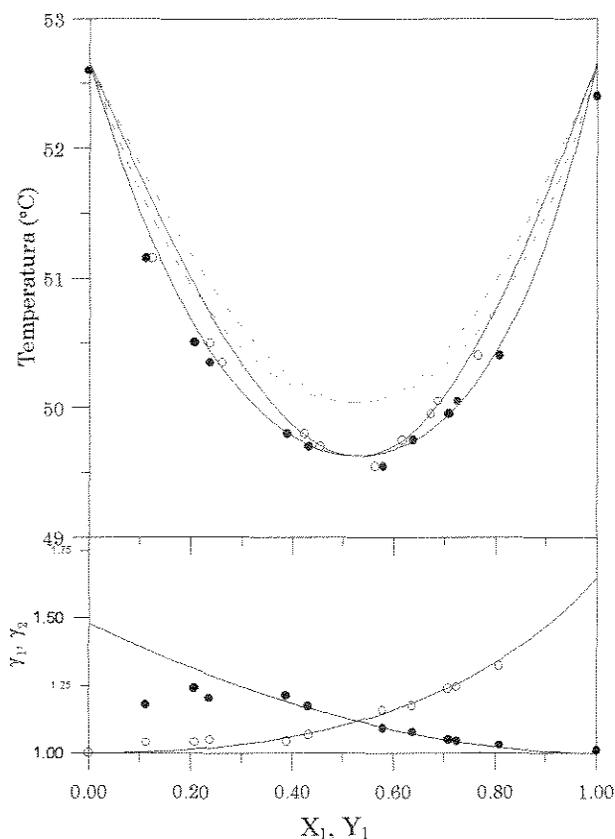


Figura 4-26: Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema benzeno₍₁₎ + ciclohexano₍₂₎ a 300 mmHg: (—)UNIQUAC estimado a pressão do sistema; (---) UNIQUAC global

¹ Para sistemas ELV, as restrições impostas ao método são fornecidas pela equação de equilíbrio (2-7).

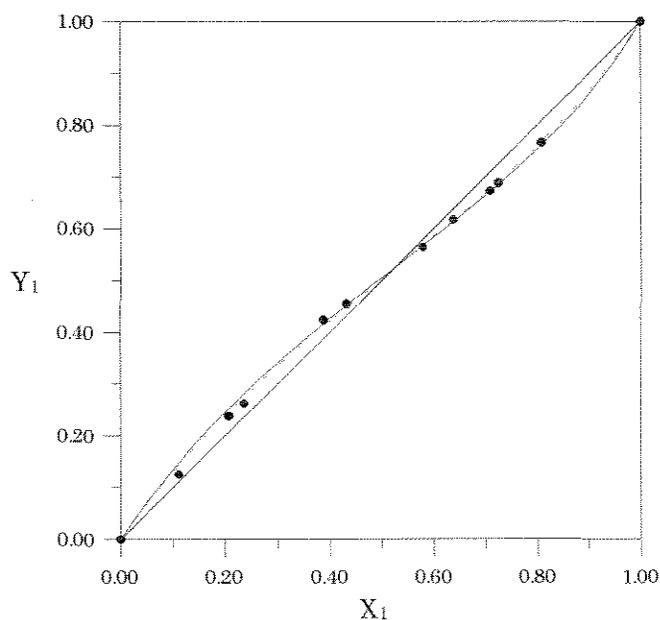


Figura 4-27: Diagrama de equilíbrio x-y para o sistema benzeno₍₁₎ + ciclohexano₍₂₎ a 300 mmHg: (—) UNIQUAC estimado a pressão do sistema; (---) UNIQUAC global

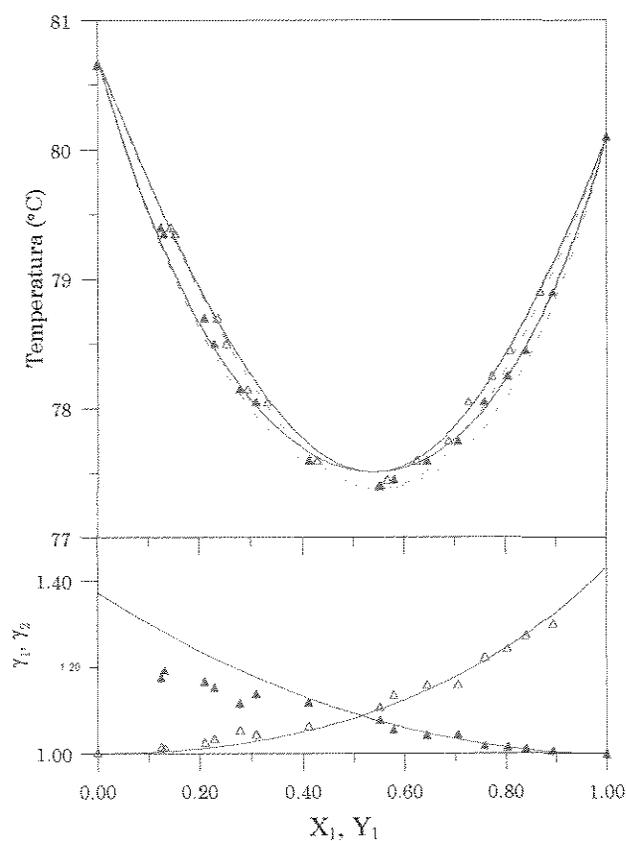


Figura 4-28: Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema benzeno₍₁₎ + ciclohexano₍₂₎ a 760 mmHg: (—) UNIQUAC estimado a pressão do sistema; (---) UNIQUAC global

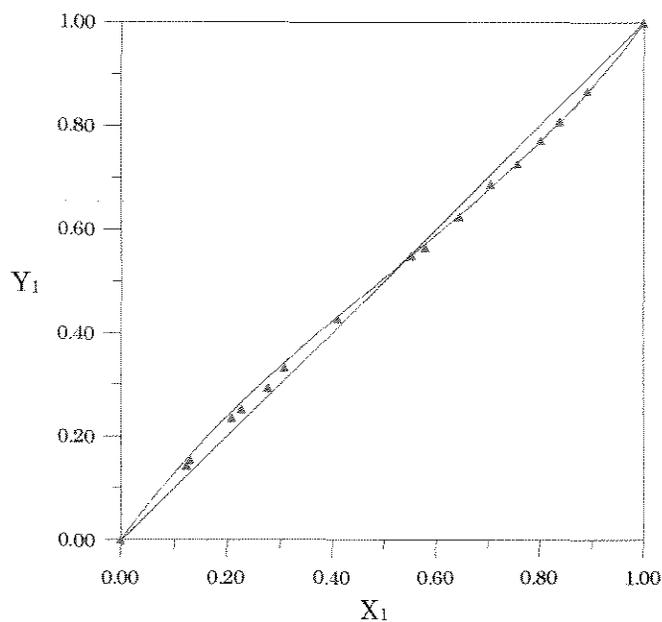


Figura 4-29: Diagrama de equilíbrio x-y para o sistema benzeno₍₁₎ + ciclohexano₍₂₎ a 760 mmHg; (—) UNIQUAC estimado a pressão do sistema; (---) UNIQUAC global

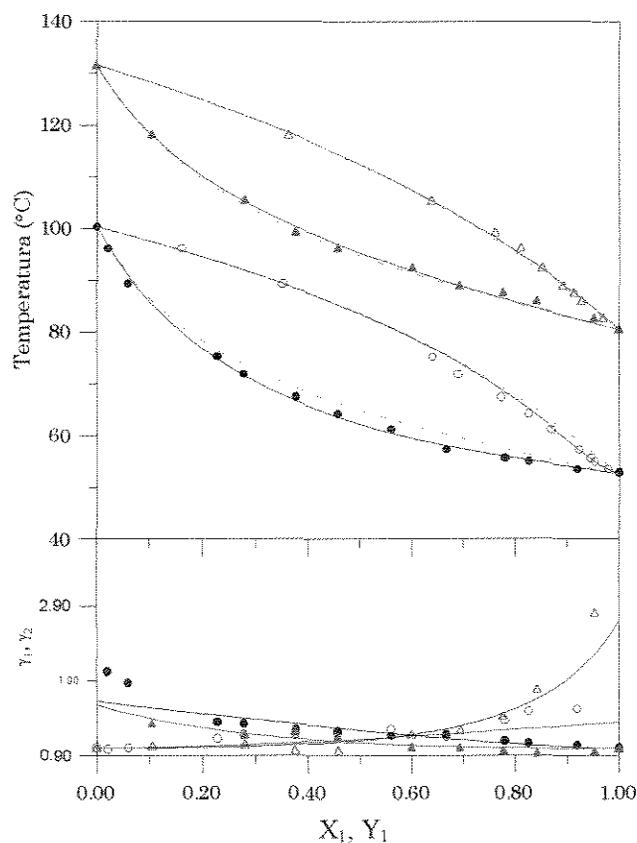


Figura 4-30: Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema ciclohexano₍₁₎ + cloro-benzeno₍₂₎ a 300 e 760 mmHg; (●) Este trabalho a 300 mmHg; (▲) Este trabalho a 760 mmHg; (—) UNIQUAC estimado a 300 mmHg; (—) UNIQUAC estimado a 760 mmHg; (---) UNIQUAC global

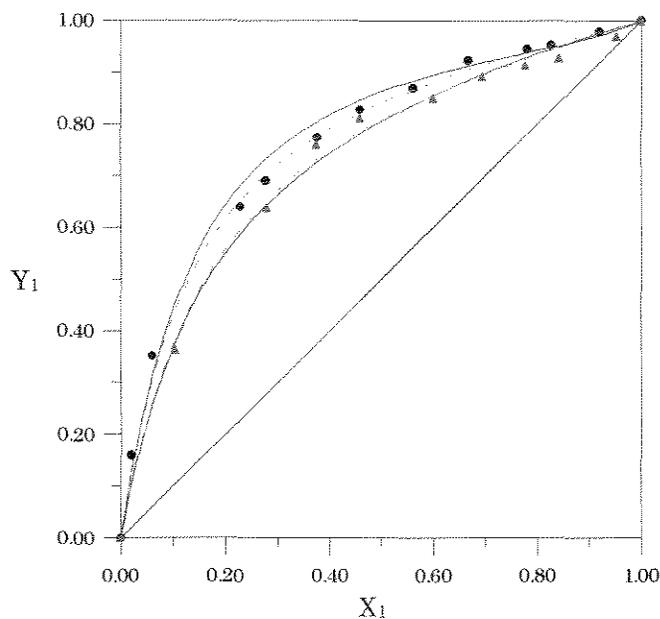


Figura 4-31: Diagrama de equilíbrio x-y para o sistema ciclohexano₍₁₎ + clorobenzeno₍₂₎ a 300 e 760 mmHg: (●) Este trabalho a 300 mmHg; (▲) Este trabalho a 760 mmHg; (—) UNIQUAC estimado a 300 mmHg; (—) UNIQUAC estimado a 760 mmHg; (---) UNIQUAC global

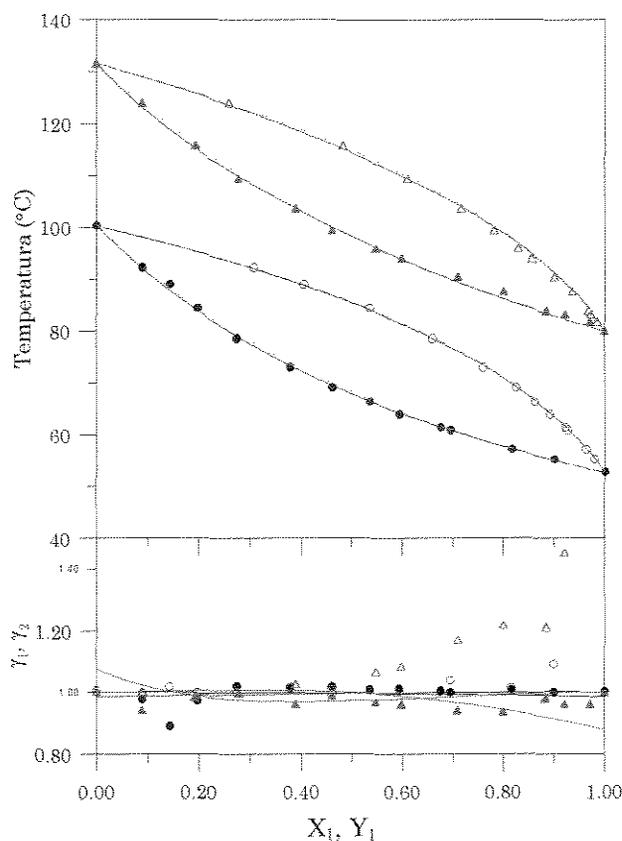


Figura 4-32: Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema benzeno₍₁₎ + clorobenzeno₍₂₎ a 300 e 760 mmHg: (●) Este trabalho a 300 mmHg; (▲) Este trabalho a 760 mmHg; (—) UNIQUAC estimado a 300 mmHg; (—) UNIQUAC estimado a 760 mmHg; (---) UNIQUAC global

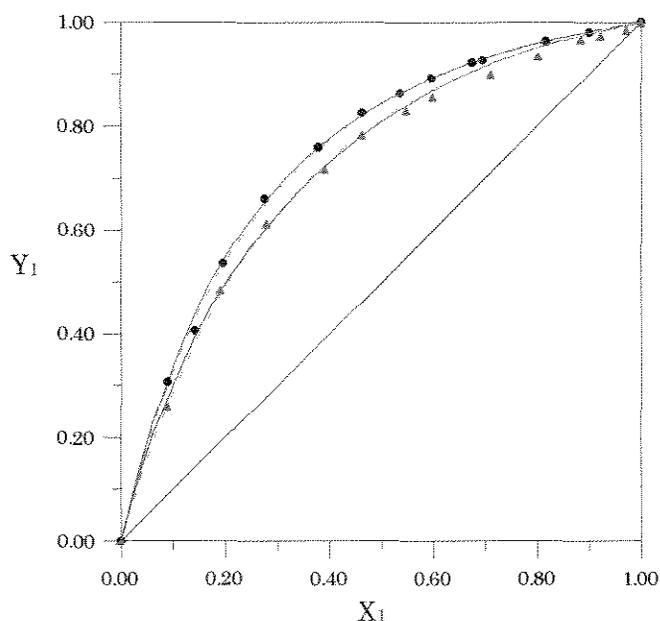


Figura 4-33: Diagrama de equilíbrio x-y para o sistema benzeno₍₁₎ + clorobenzeno₍₂₎ a 300 e 760 mmHg: (●) Este trabalho a 300 mmHg; (▲) Este trabalho a 760 mmHg; (—) UNIQUAC estimado a 300 mmHg; (—) UNIQUAC estimado a 760 mmHg; (---) UNIQUAC global

As Tabelas 4-4 a 4-6 apresentam os valores dos parâmetros obtidos em todos os sistemas estudados e para cada faixa de pressão individual, além do valor global, obtido pela regressão simultânea dos dados nas duas pressões de operação. Os desvios médios globais entre os valores experimentais e calculados da temperatura ($|\overline{\Delta T}|$) e composição da fase vapor ($|\overline{\Delta y}|$) também são indicados. Os parâmetros A_{12} e A_{21} das tabelas representam, de acordo com Reid et al (1987), os termos $\lambda_{12}-\lambda_{11}$ e $\lambda_{21}-\lambda_{22}$, respectivamente, para o modelo de Wilson, $u_{12}-u_{22}$ para o UNIQUAC, e $g_{12}-g_{22}$ e $g_{21}-g_{11}$, para o NRTL, conforme ilustrado na Tabela 2-1. No caso do modelo NRTL, o parâmetro α_{ij} foi considerado constante. O ajuste deste termo não influenciou de maneira significativa os resultados encontrados e o valor de 0.3 foi adotado por ser empregado com maior frequência.

Tabela 4-4: Parâmetros de interação e desvios associados aos modelos a P = 300 mmHg

Modelo	Sistema	Parâmetros (Kelvin)			
		A ₁₂	A ₂₁	$ \overline{\Delta y} $	$ \overline{\Delta T} $
Wilson	benzeno+ciclohexano	63.242	100.25	0.007	0.09
	benzeno+clorobenzeno	-212.78	372.07	0.004	0.26
	ciclohexano+clorobenzeno	-100.25	469.54	0.019	0.51
UNIQUAC	benzeno+ciclohexano	5.3542	48.345	0.007	0.09
	benzeno+clorobenzeno	0.4804	-0.4725	0.004	0.31
	ciclohexano+clorobenzeno	321.99	-163.53	0.019	0.53
NRTL	benzeno+ciclohexano	205.55	-42.103	0.007	0.09
	benzeno+clorobenzeno	-60.687	53.624	0.004	0.33
	ciclohexano+clorobenzeno	480.95	-150.66	0.019	0.59

Tabela 4-5: Parâmetros de interação e desvios associados aos modelos a P = 760 mmHg

Modelo	Sistema	Parâmetros (Kelvin)			
		A ₁₂	A ₂₁	$ \overline{\Delta y} $	$ \overline{\Delta T} $
Wilson	benzeno+ciclohexano	87.351	40.292	0.006	0.05
	benzeno+clorobenzeno	-102.47	110.36	0.009	0.52
	ciclohexano+clorobenzeno	245.36	-60.114	0.014	0.61
UNIQUAC	benzeno+ciclohexano	-39.085	87.376	0.006	0.05
	benzeno+clorobenzeno	-216.57	301.34	0.009	0.55
	ciclohexano+clorobenzeno	-93.585	157.85	0.014	0.61
NRTL	benzeno+ciclohexano	134.95	-81.406	0.006	0.05
	benzeno+clorobenzeno	166.37	-167.67	0.009	0.52
	ciclohexano+clorobenzeno	169.91	377.96	0.014	0.61

Tabela 4-6: Parâmetros de interação e desvios associados aos modelos a P = 300 e 760 mmHg

Modelo	Sistema	Parâmetros (Kelvin)			
		A ₁₂	A ₂₁	$ \overline{\Delta y} $	$ \overline{\Delta T} $
Wilson	benzeno+ciclohexano	79.069	56.028	0.006	0.24
	benzeno+clorobenzeno	-20.439	-0.9730	0.007	0.52
	ciclohexano+clorobenzeno	192.69	-3.6237	0.012	1.13
UNIQUAC	benzeno+ciclohexano	-13.682	61.392	0.007	0.24
	benzeno+clorobenzeno	3.3577	-10.842	0.007	0.51
	ciclohexano+clorobenzeno	-25.369	77.422	0.012	1.13
NRTL	benzeno+ciclohexano	134.24	-2.2859	0.007	0.24
	benzeno+clorobenzeno	44.302	-64.884	0.007	0.50
	ciclohexano+clorobenzeno	-74.767	262.31	0.012	1.13

Com exceção do sistema benzeno-ciclohexano, todos os outros mostraram desvios relativamente altos, acima dos desvios padrões estimados nas variáveis, embora permaneçam na mesma ordem de grandeza. A qualidade dos dados obtidos, apesar de ser considerada consistente, apresenta alguns desvios, notados principalmente na composição da fase líquida. Essa é uma das consequências dos da dificuldade de recirculação da fase líquida, discutida na seção 4.4.

Dados de coeficiente de atividade a diluição infinita também foram obtidos segundo procedimento proposto por Gautreaux et al (1955), discutidos na seção 2.2. Os gráficos obtidos pelo ajuste do spline modificado utilizados na obtenção das derivadas estão mostrados nas Figuras 4-34 a 4-39 e os valores finais são fornecidos na Tabela 4-7.

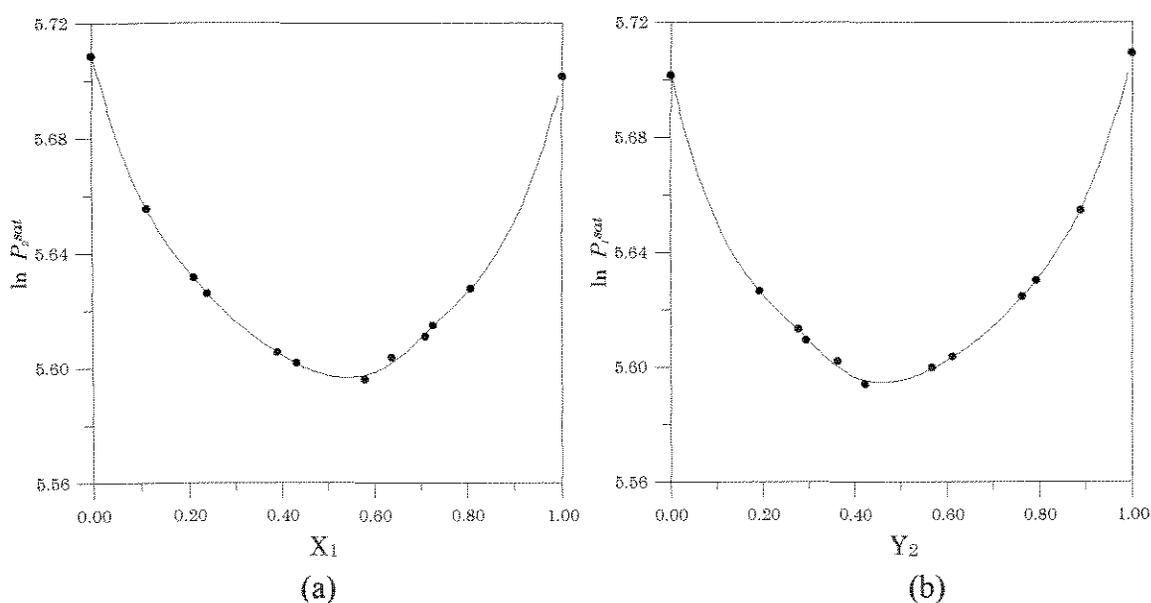


Figura 4-34: Curvas $\ln P_i^{sat}$ vs composição para o cálculo dos γ^∞ a pressão de 300 mmHg: (a) benzeno; (b) ciclohexano

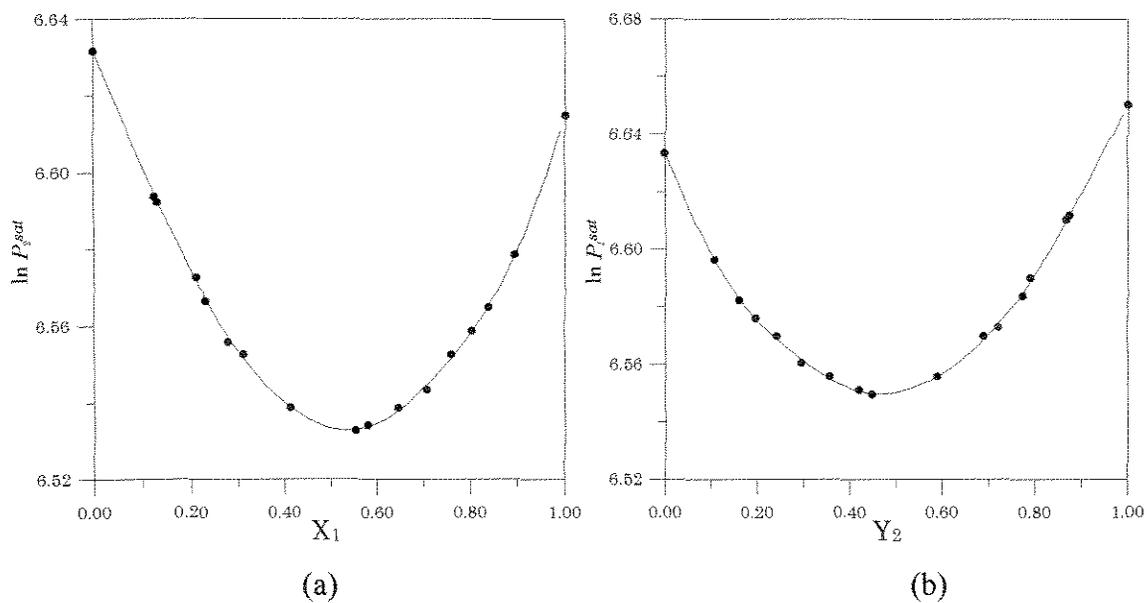


Figura 4-35: Curvas $\ln P_i^{sat}$ vs composição para o cálculo dos γ^∞ a pressão de 760 mmHg: (a) benzeno; (b) ciclohexano

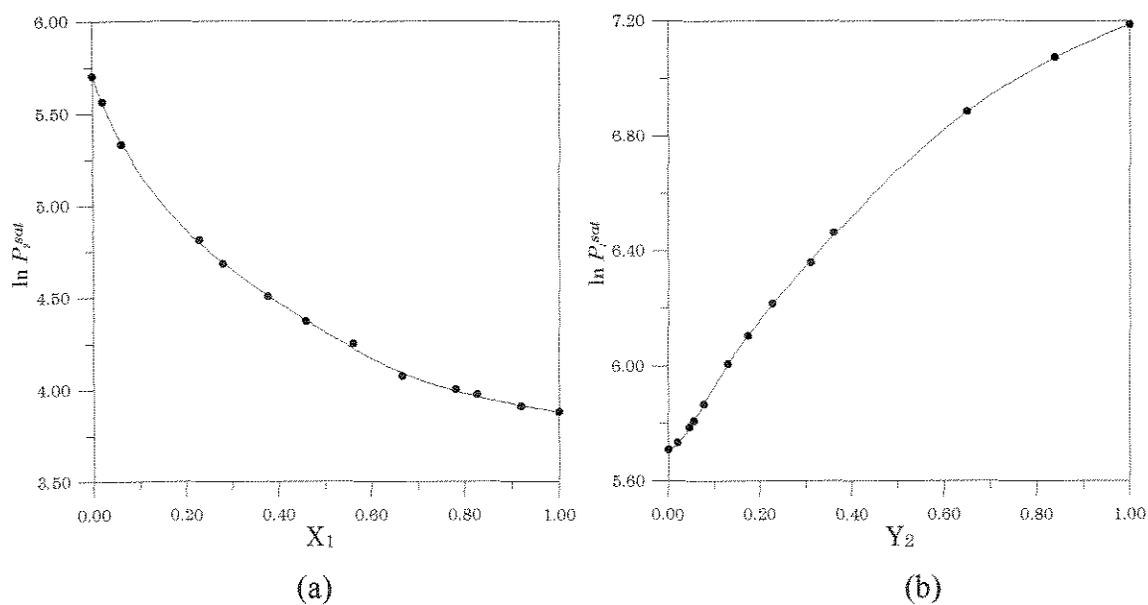


Figura 4-36: Curvas $\ln P_i^{sat}$ vs composição para o cálculo dos γ^∞ a pressão de 300 mmHg: (a) ciclohexano; (b) clorobenzeno

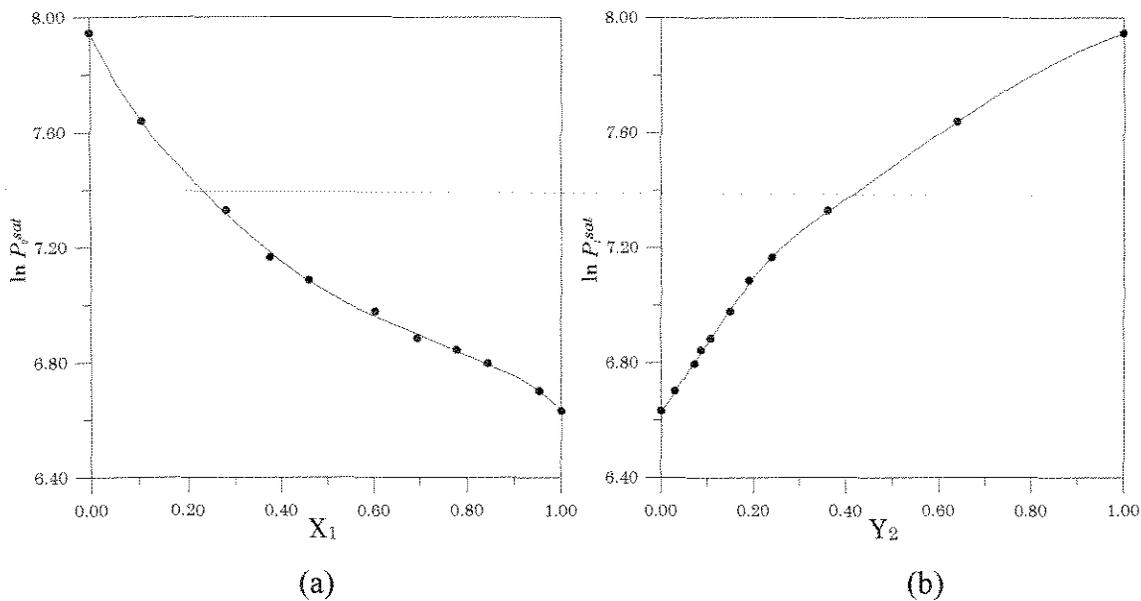


Figura 4-37: Curvas $\ln P_i^{sat}$ vs composição para o cálculo dos γ^∞ a pressão de 760 mmHg: (a) ciclohexano; (b) clorobenzeno

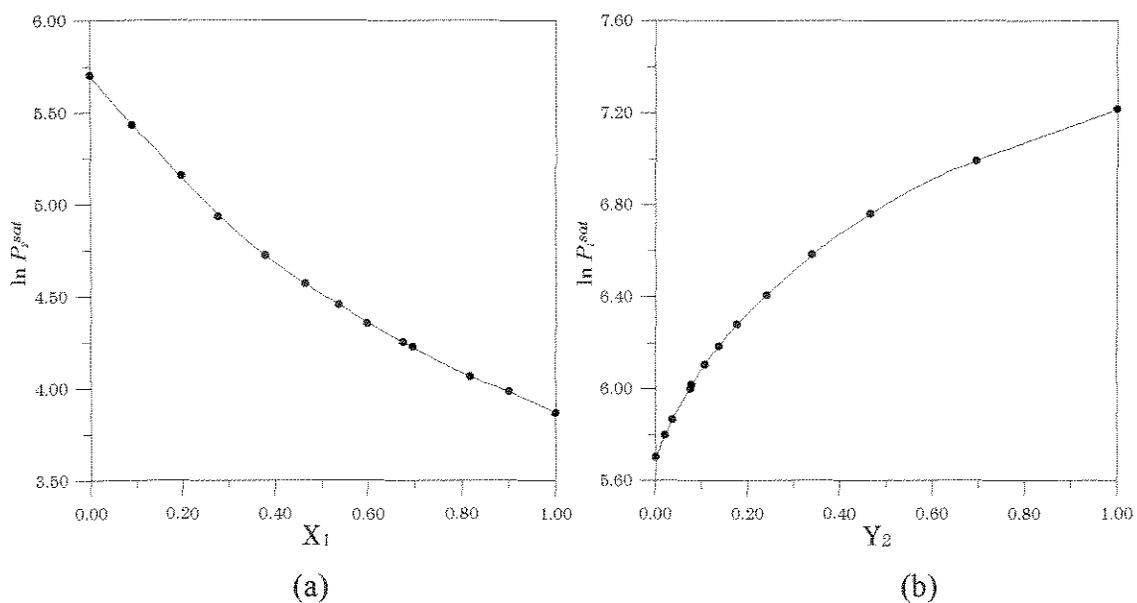


Figura 4-38: Curvas $\ln P_i^{sat}$ vs composição para o cálculo dos γ^∞ a pressão de 300 mmHg: (a) benzeno; (b) clorobenzeno

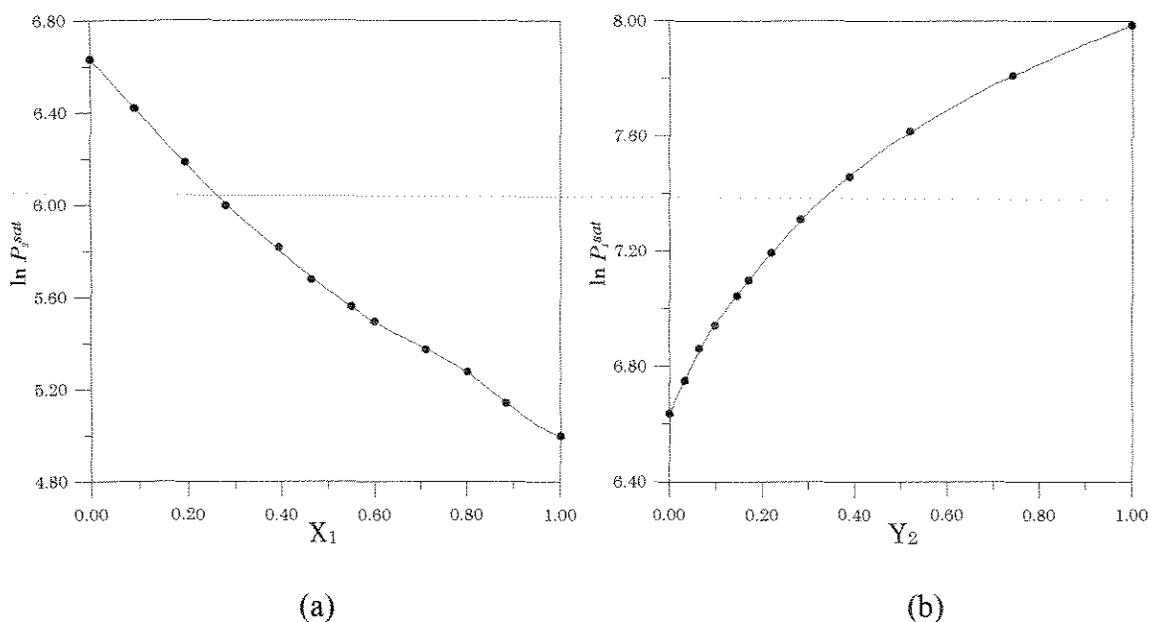


Figura 4-39: Curvas $\ln P_i^{sat}$ vs composição para o cálculo dos γ_i^∞ a pressão de 760 mmHg: (a) benzeno; (b) clorobenzeno

Tabela 4-7: Coeficientes de atividade a diluição infinita para os diversos componentes

Componente	γ_i^∞ [1] + [2]		γ_i^∞ [1] + [3]	
	T = 52.60°C	T = 80.65°C	T = 100.30°C	T = 131.60 °C
Benzeno [1]	1.640 ± 0.001	1.270 ± 0.001	0.910 ± 0.005	0.820 ± 0.001
Ciclohexano [2]	γ_i^∞ [1] + [2]		γ_i^∞ [2] + [3]	
	T = 52.40°C	T = 80.10°C	T = 100.30°C	T = 131.60°C
	1.690 ± 0.006	1.430 ± 0.002	2.110 ± 0.002	1.200 ± 0.001
Clorobenzeno [3]	γ_i^∞ [1] + [3]		γ_i^∞ [2] + [3]	
	T = 52.60°C	T = 80.10 °C	T = 52.80°C	T = 80.65°C
	1.020 ± 0.001	1.060 ± 0.005	3.800 ± 0.001	3.320 ± 0.001

A correlação para os sistemas ternários foi elaborada para cada pressão individualmente. Os parâmetros obtidos pela correlação dos dois conjuntos a pressões diferentes foram descartados por apresentarem grandes desvios nas variáveis calculadas. As Figuras 4-40 e 4-44 mostram as superfícies de equilíbrio encontradas através dos parâmetros estimados, gerando os pontos do diagrama mediante um algoritmo de ponto de bolha. Nas Figuras 4-41, 4-42, 4-43, 4-45, 4-46 e 4-47 é mostrado o comportamento dos coeficientes de atividade da fase líquida em função da composição nas pressões de 300 e 760 mmHg, respectivamente.

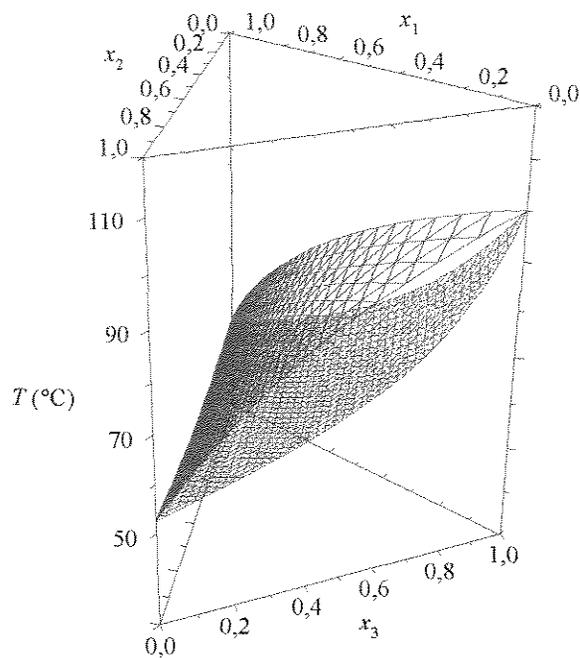


Figura 4-40: Diagrama representando as superfícies de equilíbrio das fases líquida (—) e vapor (---) para o sistema benzeno₍₁₎-ciclohexano₍₂₎-clorobenzeno₍₃₎ a 300 mmHg

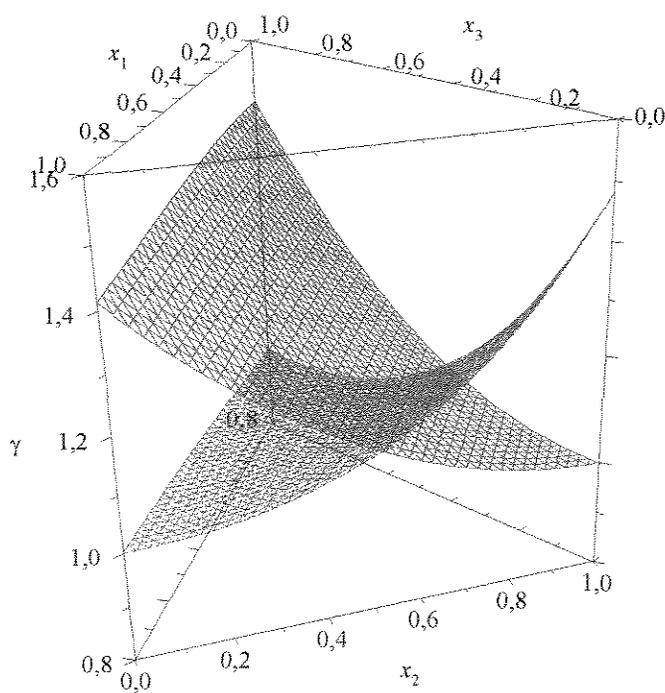


Figura 4-41: Diagrama representando superfícies da variação do coeficiente de atividade do benzeno₍₁₎ (—) e ciclohexano₍₂₎ (---) no sistema benzeno-ciclohexano-clorobenzeno a 300 mmHg

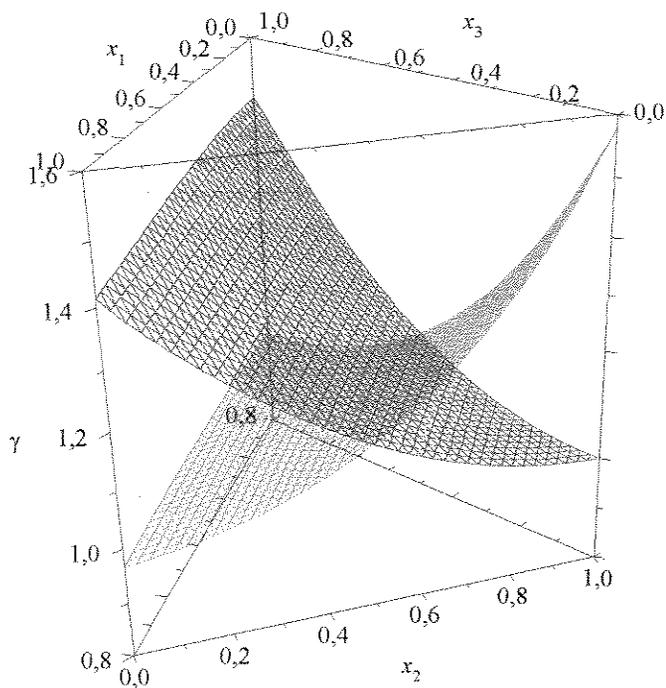


Figura 4-42: Diagrama representando superficies da variação do coeficiente de atividade do ciclohexano₍₂₎ (—) e clorobenzeno₍₃₎ (---) no sistema benzeno-ciclohexano-clorobenzeno a 300 mmHg

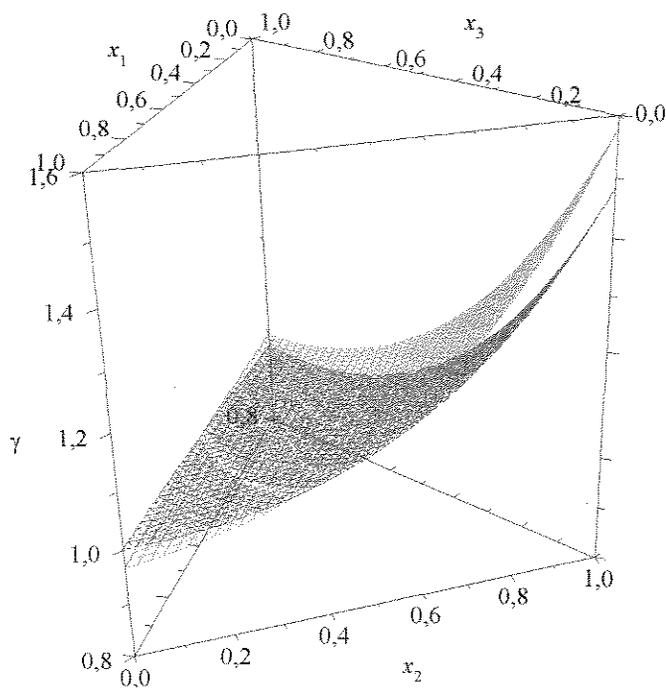


Figura 4-43: Diagrama representando superficies da variação do coeficiente de atividade do benzeno₍₁₎ (—) e clorobenzeno₍₃₎ (---) no sistema benzeno-ciclohexano-clorobenzeno a 300 mmHg

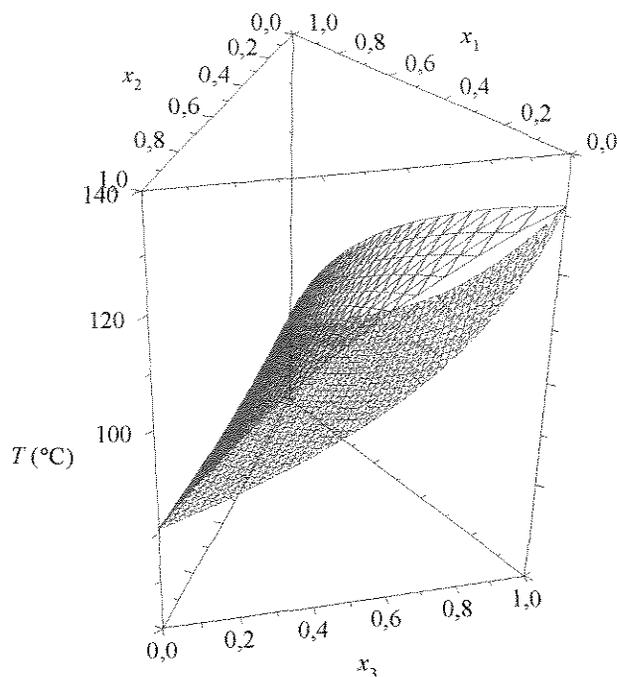


Figura 4-44: Diagrama representando as superfícies de equilíbrio das fases líquida (—) e vapor (—) para o sistema benzeno₍₁₎-ciclohexano₍₂₎-clorobenzeno₍₃₎ a 760 mmHg

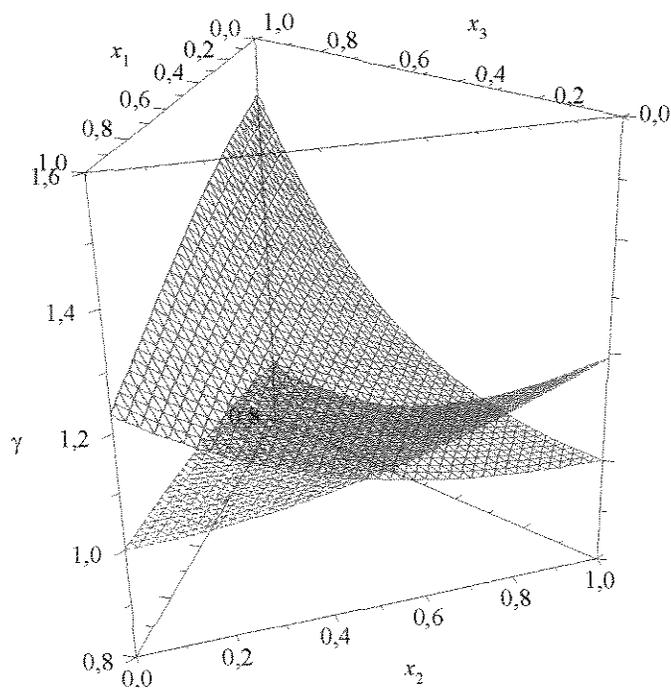


Figura 4-45: Diagrama representando superfícies da variação do coeficiente de atividade do benzeno₍₁₎ (—) e ciclohexano₍₂₎ (—) no sistema benzeno-ciclohexano-clorobenzeno a 760 mmHg

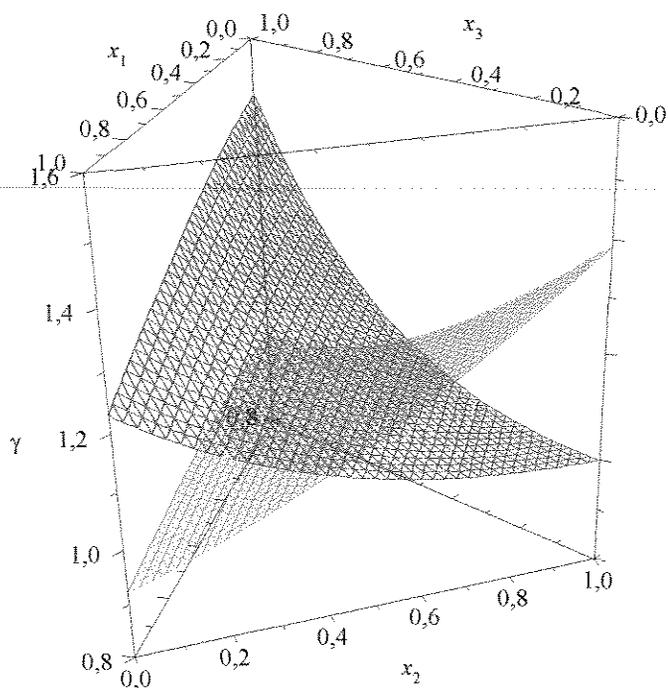


Figura 4-46: Diagrama representando superficies da variação do coeficiente de atividade do ciclohexano₍₂₎ (—) e clorobenzeno₍₃₎ (---) no sistema benzeno-ciclohexano-clorobenzeno a 760 mmHg

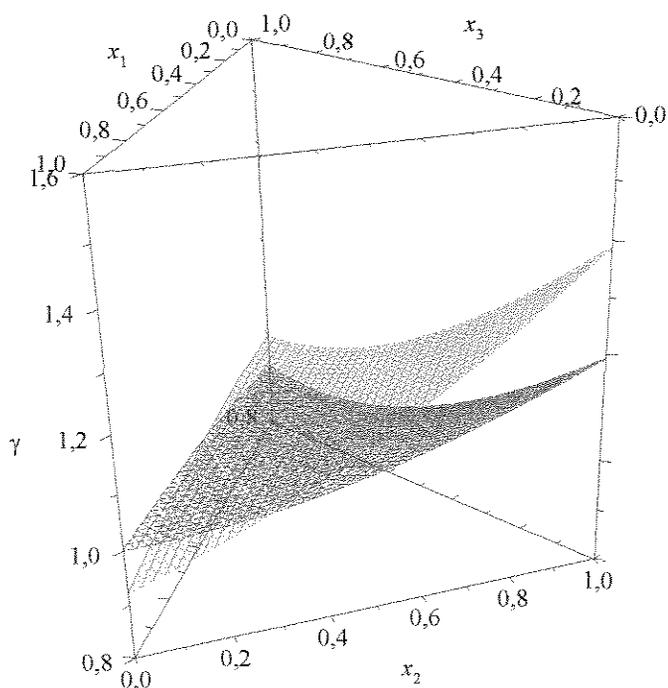


Figura 4-47: Diagrama representando superficies da variação do coeficiente de atividade do benzeno₍₁₎ (—) e clorobenzeno₍₃₎ (---) no sistema benzeno-ciclohexano-clorobenzeno a 760 mmHg

As Tabelas 4-8 a 4-10 mostram os valores dos parâmetros de interação para os sistemas ternários estimados às pressões de 300 e 760 mmHg individualmente e em conjunto. As mesmas observações feitas para a definição dos parâmetros de interação para os binários também se aplicam neste caso, isto é, os parâmetros A_{ij} e A_{ji} das tabelas representam, de acordo com Reid et al (1987), os termos $\lambda_{ij}-\lambda_{ii}$ e $\lambda_{ji}-\lambda_{jj}$, respectivamente, para o modelo de Wilson, $u_{ij}-u_{ji}$ para o UNIQUAC, e $g_{ij}-g_{jj}$ e $g_{ji}-g_{ii}$, para o NRTL, conforme ilustrado na Tabela 2-1. No caso do modelo NRTL, o parâmetro α_{ij} também foi considerado constante e com valor igual a 0.3.

Tabela 4-8: Parâmetros de interação e desvios associados aos modelos a P = 300 mmHg

Modelo	Parâmetros (Kelvin)						$ \overline{\Delta y} $	$ \overline{\Delta T} $
	A_{12}	A_{21}	A_{13}	A_{31}	A_{23}	A_{32}		
Wilson	174.24	-44.532	-1.1821	-7.5481	50.108	107.05	0.004	0.23
UNIQUAC	-91.641	160.15	-3.3976	0.96346	72.927	-24.025	0.004	0.23
NRTL	-8.4545	137.39	43.005	-51.829	84.186	69.441	0.004	0.23

Tabela 4-9: Parâmetros de interação e desvios associados aos modelos a P = 760 mmHg

Modelo	Parâmetros (Kelvin)						$ \overline{\Delta y} $	$ \overline{\Delta T} $
	A_{12}	A_{21}	A_{13}	A_{31}	A_{23}	A_{32}		
Wilson	47.234	27.541	10.034	-37.672	174.46	-10.067	0.008	0.31
UNIQUAC	-123.77	182.11	-198.95	263.45	-63.379	112.56	0.006	0.32
NRTL	132.4	-55.942	-14.516	-14.301	-93.854	262.9	0.008	0.31

Tabela 4-10: Parâmetros de interação e desvios associados aos modelos a P=300 e 760 mmHg

Modelo	Parâmetros (Kelvin)						$ \overline{\Delta y} $	$ \overline{\Delta T} $
	A_{12}	A_{21}	A_{13}	A_{31}	A_{23}	A_{32}		
Wilson	86.321	8.1274	-6.2904	-14.664	97.445	54.736	0.005	0.48
UNIQUAC	-22.88	58	-17.778	9.5564	28.388	14.617	0.005	0.49
NRTL	44.828	47.281	-21.87	0.05214	9.7038	139.76	0.005	0.48

Observa-se nos diagramas de equilíbrio, em ambas as faixas de pressão, duas superfícies sem pontos azeotrópicos com exceção do extremo benzeno-ciclohexano. Esse resultado já era esperado tendo em vista as análises dos sistemas binários. As superfícies de equilíbrio mostram um relevo suave, indicando um comportamento semelhante a um sistema ideal em quase toda sua totalidade, revelando uma distribuição em toda a superfície que segue a tendência já mos-

trada nos sistemas binários individuais. Esse fato deixa de ser observado nas regiões próximas as baixas concentrações de clorobenzeno, ou seja, nas imediações do binário puro benzeno-ciclohexano. Devido às grandes diferenças de temperatura observadas entre os pontos de equilíbrio do benzeno e ciclohexano em relação ao clorobenzeno, a visualização do ponto azeotrópico na região do binário benzeno-ciclohexano ficou prejudicada, visto que a maior diferença de temperatura nesta região do diagrama não supera 4°C , enquanto que no diagrama como um todo, as diferenças de temperatura são de uma ordem dez vezes maior.

A representação dos coeficientes de atividade revela um comportamento muito semelhante entre os coeficientes do benzeno e do clorobenzeno, principalmente no gráfico a pressão de 300 mmHg. Os valores do coeficiente de atividade da fase líquida do clorobenzeno superam em valores próximos os do benzeno. A exceção ocorre na região próxima ao valor nulo da composição de ciclohexano. Nas proximidades do binário benzeno-clorobenzeno, os valores estão situados perto da unidade, confirmando a hipótese que implicou na não adequação do emprego do teste de Herington (1951) para este sistema, conforme discutido na seção 4.4. Os outros gráficos indicam um comportamento clássico das curvas de coeficiente de atividades de misturas.

5. Conclusões e sugestões

A análise da consistência termodinâmica obtida pelos testes da área (Herington, 1951) e de Van Ness-Fredenslund dos sistemas formados pelos compostos benzeno, ciclohexano e clorobenzeno demonstra que os dados medidos são confiáveis. Os resultados obtidos para os sistemas benzeno-ciclohexano e ciclohexano-clorobenzeno, mostraram-se consistentes nas duas faixas de pressões estudadas, fornecendo valores confiáveis que completam dados da literatura. Para o sistema benzeno-clorobenzeno a adoção do teste da área tornou-se inviável, devido a proximidade do mesmo em relação a um sistema ideal, o que acarretou em oscilações dos valores do coeficiente de atividade muito próximos a unidade, impossibilitando a aplicação do teste. Entretanto, o teste de Van Ness-Fredenslund indicou a consistência dos dados obtidos. Não foi possível a verificação da consistência dos dados do sistema ternário, devido a distribuição dos pontos experimentais não serem condizentes para a aplicação do teste de McDermott & Ellis (1965).

Propõe-se para uma melhor verificação da consistência dos resultados, principalmente do sistema benzeno-clorobenzeno, que em trabalhos posteriores se aplique outros testes de consistência baseados na integração da coexistência, como o sugerido por Krähenbühl (1987). A obtenção de constantes de pressão de vapor confiáveis para o clorobenzeno, de preferência a partir de dados extraídos no próprio equipamento, é um ponto importante e que também deve ser levado em consideração em trabalhos futuros para que não se obtenha resultados distorcidos nos testes que fazem uso destes dados.

Os parâmetros de interação obtidos para os modelos de coeficiente de atividade, apesar dos desvios um tanto elevados, apresentaram uma boa concordância com os valores experimentais nas faixas de pressões analisadas, sendo preferível a utilização dos valores obtidos para cada faixa de pressão individual em relação aos obtidos para o conjunto de sistemas. Pode-se

observar uma grande diferença entre os desvios obtidos a partir dos dados binários e ternários, indicando que o emprego de valores estimados pelos binários não são adequados à predição de dados de ELV de misturas ternárias entre as substâncias estudadas usando os modelos citados neste trabalho.

Com respeito ao equipamento pode-se dizer que o mesmo não seja o mais adequado aos sistemas estudados e, possivelmente, também não o é para sistemas onde a viscosidade da solução seja um tanto elevada, o que acarreta em uma diminuição na taxa de recirculação da fase líquida. Para que este fato seja minimizado, sugere-se uma pequena modificação no equipamento, aumentando-se o diâmetro dos tubos responsáveis pela recirculação da fase líquida no equipamento. Um outro melhoramento a ser feito, diz respeito a melhoria nos instrumentos de medidas e controle da temperatura e pressão. O emprego de controladores automáticos de pressão poderia tornar o grande intervalo de tempo na amostragem menos influente para o equilíbrio no sistema e fornecendo medidas mais precisas da pressão. O uso de termoresistores também forneceria medidas mais precisas na temperatura, o que acarretaria em dados mais confiáveis e parâmetros de interação mais exatos.

Sugere-se ainda, para trabalhos futuros, o estudo de outros sistemas poluentes, principalmente os formados por pesticidas e/ou solventes em água, muito interessante devido a contaminação dos mananciais nos dias atuais.

Referências Bibliográficas

- Abbott, M. M. low-pressure phase equilibria: measurement of VLE. *Fluid Phase Equilibria*, n.29, p.193-207, 1986.
- Ambrose, D.; Sprake, C. H. S. Vapor pressure of alcohols. *J. Chem. Thermo.*, v.2, p.631, 1970.
- Anderson, T. F.; Abrams, D. S.; Grens II, E. A. Evaluation of parameters for non linear thermodynamic models, *A.I.Che. Journal*, v.24, n.1, p.20-29, 1978.
- Barker, J.A. determination of activity coefficients from total pressure measurements. *Austr. J. Chem.*, n.6, p.207-210, 1953.
- Benedict, R. P. *Fundamentals of temperature, pressure and flow measurements*. New York: Wiley, 1969.
- Bourne, J. R. Possible Errors in the application of the area test to vapour-liquid equilibria. *Chem. Eng. Sci.*, v.19, p.508-509, 1964.
- Cano, V. J. *Desenvolvimento de um ebulliômetro com recirculação das fases líquida e vapor condensada*. Campinas: Faculdade de Engenharia química, Universidade Estadual de Campinas, 1985. 40p. Tese (mestrado).
- Ciola, R., *Introdução à cromatografia em fase gasosa*. São Paulo: Editora Edgard Blücker Ltda., 1973.

Fredenslund, A.; Christiansen, L. J. Thermodynamic consistency using orthogonal collocation or computation of equilibrium vapor compositions at high pressures. *A.I.Chem. Journal*, v.21, n.1, p.49-57, 1975.

Fredenslund, A.; Gmehling, J.; Rasmussen, P. *Vapour-liquid equilibria using UNIFAC - A group contribution method*. New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1977, 380p.

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

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

Gmehling, J.; Onken, U. *Vapour-liquid equilibrium data collection - Chemistry data series*. Frankfurt: Dechema, v.1-7, 1977.

Hála, E.; Pick, J.; Friend, V.; Vilim, O. *Vapor-liquid equilibrium*. 2ed., Oxford: Pergamon, 1967, 599p.

Hayden, J. G.; O'Connell, J. P. A generalized method for predicting second virial coefficients. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* V.3, n. 14, p.209-216, 1975.

Herington, E. F. G. A thermodynamic test for the internal consistency of experimental data on volatility ratios. *Nature*, v.160, n.4070, p.610-611, 1947.

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

- Krähenbühl, M. A. *Tratamento termodinâmico de dados de equilíbrio líquido-vapor*. Campinas: Faculdade de Engenharia química, Universidade Estadual de Campinas, 1987. 211p. Tese (mestrado).
- Maciel, M. R. W. *Determinação experimental do excesso da energia livre de Gibbs de sistemas do tipo n-hexano/álcool alifático na faixa de 323.15 a 348.15 K e de 30 a 130 kPa*. Campinas: Faculdade de Engenharia química, Universidade Estadual de Campinas, 1985. 223p. Tese (mestrado).
- Marsh, K. N. New methods for vapour-liquid equilibria measurements. *Fluid Phase Equilibria*, n.52, p.169-184, 1989.
- McDermott, C.; Ellis, S. R. M. A multicomponent consistency test. *Chem. Eng. Sci.*, n.20, p.293-296, 1965.
- Mixon, F. O.; Gumowski, B.; Carpenter, B. H. Computation of vapour-liquid equilibrium data from solution vapour-pressure measurements. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, v.4, n.4, p.455-459, 1965.
- Nunhez, J. R. *Método Spline modificado: Acoplamento do método Máxima Verossimilhança ao método Spline*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1990. 117p. Tese (mestrado).
- Prausnitz, J. M.; Anderson, T. F. et al. *Computer calculation for multicomponent vapour-liquid and liquid-liquid equilibria*. New jersey: Prentice Hall, 1980, 353p.
- Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. M.; Azevedo, E. G. *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*. 2.ed. New Jersey: Prentice hall, 1986.
- Redlich, O.; Kister, A. T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Ind. Eng. Chem.*, v.40, n.2, p.345-348, 1948.

- Reid, H.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. *The properties of gases and liquids*. 4.ed. New York: McGraw-Hill, 1987, 741p.
- Smith, D.; Srivastava, R. *Data for pure compounds. Part B: Halogenated hydrocarbons and alcohols*. Amsterdam: Elsevier, 1986.
- Stragevitch, L. *Equilíbrio líquido-líquido de misturas de não eletrólitos*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade estadual de Campinas, 1997. 360p. Tese (doutorado).
- Thermodynamics Research Center. *Selected values of properties of chemical compounds*. Texas: College Station, Texas A&M University, 1980.
- Tsonopoulos, C. An empirical correlation of second virial coefficients. *AIChE J.*, n.20, p.253, 1974.
- Van Ness, H. C. Exact forms of the unrestricted Gibbs-Duhem Equation. *Chem. Eng. Sci.*, v.10, p.225-228, 1959.
- Van Ness, H. C. On integration of the coexistence equation for binary vapour-liquid equilibrium. *A.I.Ch.E. Journal*, v.16, n.1, p.18-22, 1970.
- Van Ness, H.C.; Byer, S. M.; Gibbs, R. E. Vapour-liquid equilibrium: Part I. Na appraisal of data reduction methods. *A.I.Ch.E. Journal*, v.19, n.2, p.238-244, 1973.
- Wilson, , G. M. Vapou-liquid equilibrium. XI: A new expression for the excess free energy of mixing. *J. Am. Chem. Soc.*, v.86, p. 127-130, 1964.
- Wilsak, R. A.; Philip, L. J. Thermodynamic consistency tests based on the Gibbs-Duhem equation applied to isothermal, binary vapor-liquid equilibrium data: data evaluation and model testing. *Fluid Phase equilibria*, n.103, p.155-197, 1995.
- Wisniak, J. The Herington test for thermodynamic consistency. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.33, n.1, p.177-180, 1994.

Referências Bibliográficas contidas em Gmehling et all (1977):

Chao, K. C. *Thesis wisconsin*, 1956.

Morachevsky, A.G.; Zharov, V.T. *Zh. Prikl. Khim.* 36, p.2771, 1963.

Rao, M.N.; Rao, B.V.S. *Indian J. Technol.* 14, p.159, 1976.

Serwinskyi, M.; Michalowski, S. *Zesz. Nauk. Politech. Lodz., Chem.* 16, p.45, 1965.

Sieg, L. *Chem. Ing. Tech.* 22, p.322, 1950.

Apêndice A. Dados experimentais

Tabela A-1: Pressão de vapor do etanol

<u>T (°C)</u>	<u>P^{vap} (mmHg)</u>
35.60	107.05
38.75	126.47
39.80	133.46
41.40	144.89
41.85	148.41
47.50	196.69
50.40	226.53
52.15	245.99
55.80	291.24
56.10	296.27
58.30	327.58
59.40	344.07
60.30	355.96
61.70	378.43
62.30	388.81
65.60	449.55
66.85	474.52
67.00	476.43
68.60	511.77
68.90	518.84
70.10	545.62
71.55	578.58
72.00	588.43
72.85	611.94
73.40	624.28
74.65	657.25
75.80	688.62
76.90	717.50
79.00	779.24
80.45	824.97

Tabela A-2: Sistema benzeno₍₁₎-ciclohexano₍₂₎ a 300 mmHg

$T(^{\circ}\text{C})$	x_1	y_1
52.60	0.000	0.000
51.15	0.112	0.125
50.50	0.208	0.238
50.35	0.237	0.262
49.80	0.388	0.423
49.70	0.432	0.454
49.55	0.578	0.563
49.75	0.637	0.616
49.95	0.708	0.672
50.05	0.724	0.687
50.40	0.807	0.765
52.40	1.000	1.000

Tabela A-3: Sistema benzeno₍₁₎-ciclohexano₍₂₎ a 760 mmHg

$T(^{\circ}\text{C})$	x_1	y_1
80.65	0.000	0.000
79.40	0.125	0.144
79.35	0.132	0.154
78.70	0.210	0.235
78.50	0.229	0.252
78.15	0.278	0.293
78.05	0.310	0.332
77.60	0.412	0.428
77.40	0.552	0.549
77.45	0.579	0.565
77.60	0.645	0.624
77.75	0.706	0.687
78.05	0.758	0.726
78.25	0.803	0.772
78.45	0.839	0.808
78.90	0.893	0.868
80.10	1.000	1.000

Tabela A-6: Sistema ciclohexano₍₁₎-clorobenzeno₍₂₎ a 300 mmHg

T (°C)	x₁	y₁
100.30	0.000	0.000
96.10	0.021	0.160
89.30	0.060	0.351
75.10	0.228	0.640
71.80	0.277	0.690
67.40	0.376	0.773
64.10	0.457	0.826
61.20	0.560	0.869
57.20	0.666	0.923
55.55	0.780	0.944
54.95	0.826	0.953
53.50	0.919	0.979
52.80	1.000	1.000

Tabela A-7: Sistema ciclohexano₍₁₎-clorobenzeno₍₂₎ a 760 mmHg

T (°C)	x₁	y₁
131.60	0.000	0.000
118.20	0.105	0.362
105.60	0.280	0.638
99.40	0.375	0.760
96.45	0.458	0.810
92.60	0.600	0.850
89.20	0.694	0.892
87.80	0.777	0.914
86.20	0.842	0.928
82.90	0.953	0.970
80.65	1.000	1.000

Tabela A-8: Sistema benzeno₍₁₎-ciclohexano₍₂₎-clorobenzeno₍₃₎ a 300 mmHg

T (°C)	x ₁	x ₂	y ₁	y ₂
53.55	0.748	0.149	0.777	0.204
52.40	0.459	0.445	0.483	0.504
53.50	0.157	0.746	0.190	0.785
62.10	0.429	0.155	0.603	0.294
61.60	0.146	0.436	0.207	0.680
82.20	0.094	0.090	0.233	0.319
69.90	0.198	0.200	0.336	0.442
55.65	0.395	0.384	0.451	0.501
58.10	0.346	0.353	0.426	0.500

Tabela A-9: Sistema benzeno₍₁₎-ciclohexano₍₂₎-clorobenzeno₍₃₎ a 760 mmHg

T (°C)	x ₁	x ₂	y ₁	y ₂
81.60	0.772	0.156	0.782	0.196
80.50	0.473	0.467	0.488	0.493
81.40	0.157	0.772	0.187	0.786
91.95	0.446	0.157	0.599	0.272
91.45	0.150	0.456	0.206	0.660
114.20	0.093	0.089	0.219	0.277
101.60	0.186	0.179	0.329	0.402
84.35	0.412	0.414	0.454	0.492
87.40	0.347	0.354	0.431	0.485

Apêndice B. Curvas de calibração do cromatógrafo

O sistema de detecção do cromatógrafo empregado se baseia no fato de um corpo quente perder calor a uma velocidade que depende da composição dos gases que o rodeiam. Dessa forma, a perda de calor pode ser usada como uma medida da composição do gás. No detector de condutividade térmica, o corpo é um filamento de metal e a perda de calor é determinada pela variação na temperatura do mesmo. Essa variação é determinada pelo equilíbrio entre a potência imposta ao filamento e a potência térmica perdida por condutividade ao gás envolvente.

Dependendo da natureza da substância que passa pelo filamento, o mesmo fornece diferentes picos de respostas para valores de composição iguais. Dessa forma, torna-se necessário acrescentar um fator corretivo na resposta do detector, conhecido como fator relativo de resposta (*FRR*), para que a composição verdadeira da substância seja fornecida.

Os fatores de resposta são obtidos a partir de curvas de calibração, onde se analisa as respostas do detector a uma mistura de composição conhecida (Ciola, 1973). Escolhe-se uma das substâncias como padrão, geralmente com *FRR* igual a unidade, e estima-se os outros fatores em relação ao padrão de acordo com a equação:

$$FRR_i = \frac{M_i}{R_i} \cdot \frac{M_p}{R_p} \quad (\text{B-1})$$

sendo,

FRR_i \equiv fator relativo de resposta do componente i

M_i \equiv quantidade do componente i

R_i \equiv resposta do detector ao componente i

M_P \equiv quantidade do componente padrão

R_P \equiv resposta do detector ao componente padrão

Nos sistemas estudados neste trabalho, adotou-se o benzeno como sendo o componente padrão e os fatores de resposta do ciclohexano e clorobenzeno foram obtidos a partir de uma curva de calibração criada por meio de análises com misturas de composição conhecida.

A composição real dos pontos de equilíbrio foi obtida através de um processo iterativo pela interpolação dos fatores na curva de calibração até que não houvesse variação significativa na estimativa final da composição. A figuras B-1 mostra as curvas dos fatores relativos de resposta obtidos:

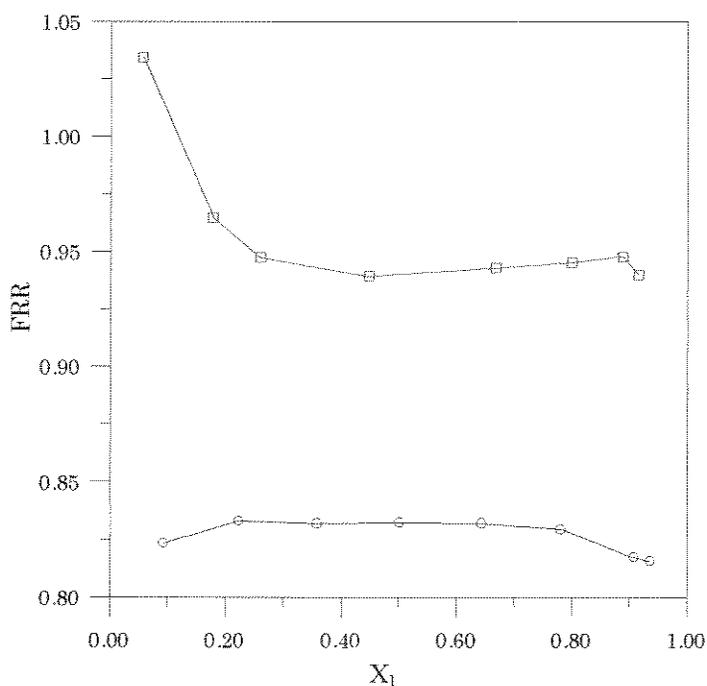


Figura B-1: Curva do fator relativo de resposta para o ciclohexano (□) e clorobenzeno(○)

Apêndice C. Correção da pressão

Segundo Benedict (1984), a pressão lida no manômetro deve ser corrigida de um fator, levando em consideração a dependência do peso específico do mercúrio, a aceleração da gravidade local e a dependência equivalente do fluido manométrico com o efeito capilar. Sob forma equacionária:

$$P = w_M \Delta h_E \quad (\text{C-1})$$

sendo,

P - pressão desejada, mmHg

w_M - peso específico corrigido do fluido manométrico (função da temperatura e aceleração da gravidade local)

Δh_E - altura equivalente do fluido manométrico (função da altura do fluido envolvido e do efeito capilar)

Seguindo o desenvolvimento adotado por Krähenbühl (1987), baseado em Benedict (1984), a dependência do peso específico e altura equivalente do mercúrio, levam a Equação C-2:

$$P = \frac{1}{(1 + 1.818 \times 10^{-4} T_m)} \cdot \frac{g_{local}}{g_{padrao}} (P_L \pm C_C) \quad (\text{C-2})$$

sendo,

g_{local} - aceleração da gravidade local, cm/s

g_{padrao} - aceleração da gravidade padrão, cm/s

P_L - pressão lida

- T_m - temperatura ambiente, °C
 C_C - fator de correção capilar

O valor da gravidade local para a cidade de Campinas é, $g_{local} = 981.1116016 \text{ cm/s}^2$, enquanto que a gravidade padrão é, $g_{padrao} = 981.3254614 \text{ cm/s}^2$.

No caso de manômetros com mercúrio puro, construídos de vidro e cujos ramos contém vácuo e nitrogênio gasoso, a correlação capilar é dada por:

$$C_C = \frac{2 \cos \theta_M}{w_M} \left(\frac{\tau_{A-M}}{r_A} - \frac{\tau_{B-M}}{r_B} \right) \quad (\text{C-3})$$

sendo,

θ_M \equiv ângulo de contato entre o mercúrio e o vidro = 140°

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

r_A , r_B \equiv raios dos tubos que contém A e B = $0.1969''$

Dessa forma, chega-se a forma final:

$$P_L = \frac{P(1 + 1.818 \times 10^{-4} T_m)}{0.9997821} - 0.0241499 (1 + 1.818 \times 10^{-4} T_m) \quad (\text{C-4})$$

Apêndice D. Incertezas experimentais e propagação do erro

Segundo Benedict (1967), os erros inerentes a medidas experimentais podem ser classificados como erros *sistemáticos* e erros *indeterminados* ou *randômicos*. Os erros sistemáticos são erros que podem ser detectados e minimizados. Ocorre geralmente devido a um procedimento experimental mal executado, fornecendo sempre valores acima ou abaixo do resultado desejado. Podem ser minimizados com a adoção de procedimentos experimentais corretos e com uma calibração do equipamento e instrumentos de medida. Os erros randômicos são erros que não podem ser detectados e ocorre geralmente pela repetição de medidas. É originado pelas características das medidas no sistema ou na quantidade medida. O termo precisão é utilizado para caracterizar este tipo de erro. As incertezas e propagação originadas pelo erro randômico podem ser estimadas.

Pela estatística, as incertezas nos valores experimentais medidos de uma gama de variáveis que se relacionam, pode ser acumulado em uma ou mais variáveis do sistema através da equação:

$$S_q = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial q}{\partial x}\right)^2 S_x^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial y}\right)^2 S_y^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial z}\right)^2 S_z^2 + \dots} \quad (\text{D-1})$$

sendo que

$$q \equiv f(x, y, z, \dots)$$

$$S_x, S_y, S_z, \equiv \text{desvios associados a } x, y \text{ e } z, \text{ respectivamente}$$

Dessa forma, a propagação dos erros, para as curvas de equilíbrio, podem ser acumulados na análise da composição das fases líquida, x , e gasosa, y . Este procedimento é análogo ao

adotado por Cano (1985), Maciel (1985) e Krähenbühl (1987). Assim sendo, a Equação (D-1) para as incertezas nas variáveis x ou y , considerando que elas são dependentes de T , P e X_c fica:

$$S_x = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)^2 S_T^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial P}\right)^2 S_P^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial X_c}\right)^2 S_{X_c}^2} \quad (\text{D-2})$$

sendo que X_c diz respeito as incertezas oriundas da análise no cromatógrafo.

Como os dados são obtidos isobaricamente, o termo da pressão torna-se nulo. A derivada $\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)$ é obtida a partir das curvas de equilíbrio T - x para o sistema benzeno-ciclohexano, tomando-se um valor médio. O valor do desvio padrão na leitura do termômetro é $S_T = 0.05^\circ\text{C}$. Assim:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right) = -0.0472$$

A derivada $\left(\frac{\partial x}{\partial X_c}\right)$ não pode ser obtida por não se possuir um maneira de se relacionar a composição x com as incertezas oriundas do cromatógrafo. Dessa forma, optou-se por admitir a não dependência de x com X_c , isto é:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial X_c}\right) = 1$$

Substituindo em D-2, temos

$$S_x = S_y = \pm \sqrt{(-0.0472)^2 \cdot 0.05^2 + 1^2 \cdot 0.0005^2} = \pm 0.002$$

Assim, adotando o procedimento análogo para a composição da fase vapor, chegamos a:

$$x_1 = x_1 \pm 0.002$$

$$y_1 = y_1 \pm 0.002$$

Apêndice E. Especificação dos equipamentos

1. AGITADOR:

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

2. BOMBA DE VÁCUO:

Fabricante: EDWARDS
Modelo: C560488 (220 V)
Potência: 1/2 cv
Vel. de Rotação: 1720 rpm

3. COMPRESSOR DE AR:

Fabricante: SCHULZ
Modelo: Dentalcompressor
Potência: 1/2 cv (110V)
Vel. de Rotação: 1730 rmp
Deslocamento: 84.5 l/min

4. BANHO TERMOESTÁTICO:

Fabricante: PENEM
Faixa: 0 - 200°C

5. POTENCIÔMETRO:

Fabricante: SOCIEDADE TÉCNICA PAULISTA S.A.
Faixa: 0 - 240 V

6. MANTA DE AQUECIMENTO:

Fabricante: PILZ (w. Germany)
Potência: 300 W (220 V)
Tipo: Resistência elétrica

5. CROMATÓGRAFO:

Fabricante: INSTRUMENTOS CIENTÍFICOS CG LTDA.
Modelo: CG 35
Tipo: A gás, detector de condutividade térmica

6. INTEGRADOR:

Fabricante: VARIAN
Modelo: CDS 111

Apêndice F. Propriedades dos componentes puros fornecidos pelo fabricante (*Merck*) e por Reid et al(1987)

Propriedade	Benzeno ₍₁₎	Ciclohexano ₍₂₎	Clorobenzeno ₍₃₎
Fabricante	Merck	Merck	Merck
Pureza (% em massa)	99.7	99.5	>99
MW (kg/mol)	78.11	84.16	112.56
T _c (K)	562.2	553.5	632.4
P _c (bar)	48.9	40.7	45.2
V _c (m ³ /kmol)	0.259	0.308	0.308
T _b (K)	353.2	353.8	404.9
ω	0.212	0.212	0.249
r (UNIQUAC)	3.1878	4.0464	3.8127
q (UNIQUAC)	2.400	3.240	2.844
q' (UNIQUAC)	2.400	3.240	2.844
\bar{V} (ml/mol)	89.42	108.75	102.24
A (Antoine)	6.87987	6.85146	6.96191
B (Antoine)	1196.76	1206.47	1419.920
C (Antoine)	219.161	223.136	216.225