

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

**MEDIDAS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PELO
MÉTODO DO ARRASTE**

Autor : Moilton Ribeiro Franco Júnior

Orientador: Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila.

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Março/1998.

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	
V.	Ex.
TOMBO BC	34 222
PROC.	395/98
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	11/06/98
N.º CPD	

CM-00112705-3

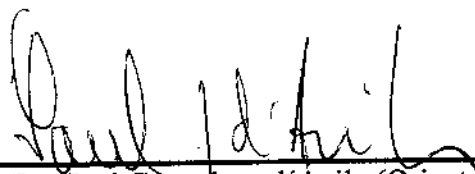
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

F848m Franco Júnior, Moilton Ribeiro
Medidas de equilíbrio líquido-vapor pelo método do
arraste. / Moilton Ribeiro Franco Júnior. —Campinas, SP:
[s.n.], 1998.

Orientador: Saul Gonçalves d'Ávila.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Termodinâmica. 2. Equilíbrio líquido-vapor. 3.
Mistura (Química). 1. d'Ávila, Saul Gonçalves. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

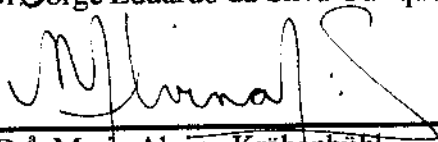
Tese defendida e aprovada, em 12 de março de 1998, pela banca examinadora constituída pelos seguintes professores doutores:



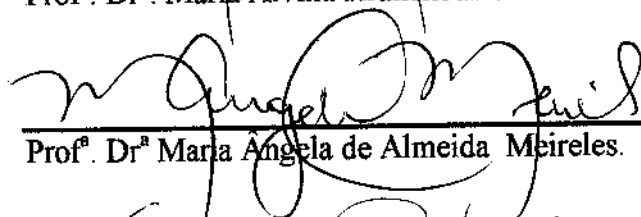
Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila (Orientador)_



Prof. Dr. Jorge Eduardo da Silva Ourique



Prof.^a. Dr.^a. Maria Alvina Krähenbühl.

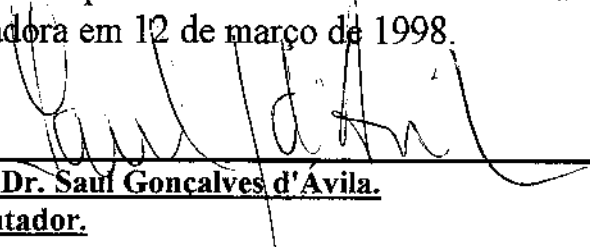


Prof.^a. Dr.^a Maria Ângela de Almeida Meireles.



Prof.^a. Dr.^a. Maria Regina Wolf Maciel.

Esta versão corresponde a redação final da Tese em Engenharia Química defendida pelo M.Sc. Moilton Ribeiro Franco Júnior e aprovada pela Comissão Julgadora em 12 de março de 1998.



Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Avila.
Orientador.

Dedico este trabalho a:

José Abrão Amuy (avô)

Maria Aparecida Gomes Florentino (amiga)

Marlene Alves Abrão (tia)

Teodorica Rinaldi (tia)

perdas irreparáveis nestes últimos cinco anos.

Agradecimentos

Ao Prof. Saul Gonçalves d'Ávila pela orientação, discussões e estímulo durante a realização deste trabalho.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (LPT), especialmente, a Luis Stragevitch pelo grande auxílio que sempre prestou aos colegas em pós-graduação.

À técnica Eliana pelo interesse e colaboração na parte experimental.

Aos grandes amigos que fiz em Campinas, em especial: Maria Luíza (Lú), Maria Ernestina (Tininha), Maria Alvina e Dona Cíbele.

Aos meus familiares pelo incentivo e carinho.

Ao aluno Carmo Munhoz pela confecção de figuras.

Ao técnico João Carlos pela construção da célula de equilíbrio.

A Humberto Belo pelo trabalho de feitura da tampa da célula.

À Universidade Federal de Uberlândia pela minha liberação durante a realização dos créditos e da parte experimental.

Ao programa PICD pela bolsa de estudos concedida.

Aos amigos de Uberlândia, pela compreensão e carinho, em especial, à Marly e ao Roberto.

Índice

Índice de Figuras.....	i
Índice de Tabelas.....	ii
Nomenclatura.....	xii
Resumo.....	xvi
Abstract.....	xvii

Introdução.....	1
------------------------	----------

Capítulo 1 - Determinação de coeficientes de atividade a concentração finita (γ) e a diluição infinita (γ^∞) pelo método do arraste.....	4
1.1. - Termodinâmica do Equilíbrio Líquido-Vapor.....	4
1.2. - Balanço de massa na Célula de Equilíbrio de Fases (CEF).....	6
1.3. - Principais casos explorados para o cálculo de coeficientes de atividade pelo método do arraste.....	11
1.3.1. - Coeficiente de atividade a diluição infinita em misturas binárias - Análise da fase vapor.....	11
1.3.2. - Coeficiente de atividade a diluição infinita em misturas ternárias - Análise da fase vapor.....	17
1.3.3. - Coeficiente de atividade a diluição infinita - Análise da fase líquida.....	19
1.3.4. - Coeficiente de atividade a concentrações finitas - Análise da fase vapor.....	21
1.3.5. - Coeficiente de atividade a concentrações finitas - Análise da fase líquida.....	22
1.4. - Discussões.....	24

Capítulo 2 - Medidas experimentais de coeficientes de atividade utilizando método do arraste	26
2.1. - Introdução.....	26
2.2. - Determinação experimental direta de coeficientes de atividade a diluição infinita.....	26
2.3. - Aspectos gerais da célula de equilíbrio de fases.....	30
2.4. - Instalação experimental utilizada na determinação de coeficientes de atividade.....	33
2.5. - Procedimento experimental para determinação de coeficiente de atividade.....	36
2.5.1. - Experimento a diluição infinita de mistura binária soluto(1)- solvente(2) - análise da fase vapor.....	36
2.5.2. - Experimento a diluição infinita de mistura ternária soluto(1)- solvente(2) - solvente(3) - análise da fase vapor.....	33
2.5.3. - Experimento a concentração finita com misturas binárias	

	(soluto/solvente) - análise das fases líquida e vapor.....	37
2.6.	- Resultados Experimentais.....	38
2.6.1.	- Resultados das medidas de γ^∞ em misturas binárias e ternárias.....	38
2.6.2.	- Resultados dos experimentos a concentração finita - análise das fases vapor e líquida.....	51
2.7.	- Discussões	60
Capítulo 3	- Cálculo e predição de coeficientes de atividade a diluição infinita.....	62
3.1.	- Introdução.....	62
3.2.	- Tratamento de dados de equilíbrio líquido-vapor e equilíbrio líquido- líquido para o cálculo de coeficientes de atividade a diluição infinita.....	63
3.2.1.	- Procedimento de cálculo e avaliação de resultados obtidos utilizando- se as equações 3.2.6 e 3.2.7	65
3.2.2.	- Resultados obtidos para o cálculo de γ^∞ aplicando-se as equações 3.2.6 e 3.2.7 a alguns dados isotérmicos e isobáricos.....	67
3.2.3.	- Modelo de g^E (equação NRTL) para determinação de coeficientes de atividade a diluição infinita de um soluto num solvente puro e numa mistura de solventes.....	69
3.2.4.	- Resultados e discussões.....	70
3.3.	- Os métodos de predição de coeficientes de atividade a diluição infinita: UNIFAC, MOSCED, SPACE e de Prausnitz et al., 1980.....	73
3.3.1.	- O método de predição UNIFAC.....	73
3.3.2.	- O método de predição MOSCED (MODified Separation of Cohesive Energy Density).....	83
3.3.3.	- O método de predição SPACE (Solvatochromic Parameters for Activity Coefficient Estimation).....	86
3.3.4.	- Resultados obtidos para os modelos MOSCED e SPACE.....	89
3.3.5.	- Equação proposta por Prausnitz et al., 1980, para predição de coeficientes de atividade a diluição infinita.....	94
3.4.	- Estimativa de $\gamma_{i,j}^\infty$ conhecendo-se $\gamma_{j,i}^\infty$ utilizando a equação NRTL a um parâmetro.....	98
3.4.1.	- Introdução.....	98
3.4.2.	- A equação NRTL - estimativa de parâmetros do modelo.....	99
3.5.	- Discussões	103
Capítulo 4	- Conclusões e Sugestões.....	106
Referências Bibliográficas		108
Apêndices		121

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Esquema do processo de contato entre as fases líquida e gasosa no interior da célula de equilíbrio.....	7
Figura 2.1 - Esquema da célula de equilíbrio utilizada por Moraes, 1993.....	31
Figura 2.2 - Esquema da célula de equilíbrio de fases (CEF) utilizada para determinação de coeficientes de atividade.....	32
Figura 2.3 - Aparelhagem para determinação experimental de coeficientes de atividade.....	34
Figura 2.4 - Resultados de S_i (área do pico do soluto) versus tempo de experimento, para mistura benzeno - NMP.....	39
Figura 2.5 - $\gamma_{Heptano}^{\infty}$ na mistura NMP/MEG - Efeito da temperatura.....	48
Figura 2.6 - $\gamma_{Heptano}^{\infty}$ na mistura NMP/DEG - Efeito da temperatura.....	48
Figura 2.7 - $\gamma_{Heptano}^{\infty}$ na mistura DMF/MEG - Efeito da temperatura.....	49
Figura 2.8 - $\gamma_{Tolueno}^{\infty}$ na mistura NMP/MEG - Efeito da temperatura.....	49
Figura 2.9 - $\gamma_{Tolueno}^{\infty}$ na mistura NMP/DEG - Efeito da temperatura.....	50
Figura 2.10 - $\gamma_{Tolueno}^{\infty}$ na mistura DMF/MEG - Efeito da temperatura.....	50
Figura 2.11 - γ_1 e γ_2 na mistura em função da composição do componente (1).....	55

Índice de Tabelas

Tabela 2.1. - Faixa de desvios nas variáveis medidas nos experimentos a diluição infinita.....	38
Tabela 2.2. - Especificação das substâncias químicas utilizadas neste trabalho.....	40
Tabela 2.3. - Dados de γ^∞ de alguns sistemas medidos neste trabalho comparados com valores determinados por outros métodos da literatura em condições semelhantes.....	42
Tabela 2.4. - Coeficientes de atividade a diluição infinita para o tolueno numa mistura de NMP/MEG.....	44
Tabela 2.5. - Coeficientes de atividade a diluição infinita para o heptano numa mistura de NMP/MEG.....	45
Tabela 2.6. - Coeficientes de atividade a diluição infinita para o tolueno numa mistura de NMP/DEG.....	45
Tabela 2.7. - Coeficientes de atividade a diluição infinita para o tolueno numa mistura de DMF/MEG.....	46
Tabela 2.8. - Coeficientes de atividade a diluição infinita para o heptano numa mistura de NMP/DEG.....	46
Tabela 2.9. - Coeficientes de atividade a diluição infinita para o heptano numa mistura de DMF/MEG.	47
Tabela 2.10.a - Resultados dos valores de coeficiente de atividade determinados pelo método do arraste (γ_i^*) e aqueles determinados através de dados consistentes da literatura (γ_i^D) com respectivos desvios experimentais (σ_1, σ_2) - Mistura : benzeno - heptano (55°C).....	52
Tabela 2.10.b - Resultados dos valores de coeficiente de atividade determinados pelo método do arraste (γ_i^*) e aqueles determinados através de dados consistentes da literatura (γ_i^D) com respectivos desvios experimentais (σ_1, σ_2) - Mistura : benzeno - heptano (45°C).....	53
Tabela 2.10.c - Resultados dos valores de coeficiente de atividade determinados pelo método do arraste (γ_i^*) e aqueles determinados através de dados consistentes da literatura (γ_i^D) com respectivos desvios experimentais (σ_1, σ_2) - Mistura : etanol - ciclohexano (20°C).....	53
Tabela 2.10.d - Resultados dos valores de coeficiente de atividade determinados pelo método do arraste (γ_i^*) e aqueles determinados através de dados consistentes da literatura (γ_i^D) com respectivos desvios experimentais (σ_1, σ_2) - Mistura : etanol - propanol (60°C).....	53

Tabela 2.10.e - Resultados dos valores de coeficiente de atividade determinados pelo método do arraste (γ_i^*) e aqueles determinados através de dados consistentes da literatura (γ_i^D) com respectivos desvios experimentais (σ_1, σ_2) - Mistura : etanol - heptano (40°C).....	54
Tabela 2.11. - Comparação entre valores da literatura ^(D) com obtidos neste trabalho ^(*) para a mistura benzeno(1)-heptano(2) a 45°C.....	56
Tabela 2.12. - Comparação entre valores da literatura ^(D) com obtidos neste trabalho ^(*) para a mistura benzeno(1)-heptano(2) a 55°C.....	57
Tabela 2.13. - Comparação entre valores da literatura ^(D) com obtidos neste trabalho ^(*) para a mistura etanol(1)-ciclohexano(2) a 20°C.....	57
Tabela 2.14. - Comparação entre valores da literatura ^(D) com obtidos neste trabalho ^(*) para a mistura etanol(1)-heptano(2) a 40°C.....	57
Tabela 2.15. - Comparação entre valores da literatura ^(D) com obtidos neste trabalho ^(*) para a mistura etanol(1)-1-propanol(2) a 60°C.....	58
Tabela 2.16. - Desvios absolutos médios oriundos do cálculo de dados de composição da fase vapor e da pressão de equilíbrio através de dados experimentais ternários provenientes de experimentos com o método do arraste.....	58
Tabela 3.2.1. - Resultados obtidos para o cálculo de coeficientes de atividade a diluição infinita utilizando-se as equações 3.26 e 3.27 a alguns sistemas isotérmicos e isobáricos.....	67
Tabela 3.2.2. - Cálculo de γ^∞ aplicando-se a equação 3.2.7 a alguns sistemas isobáricos.....	68
Tabela 3.2.3. - Resultados do cálculo de coeficiente de atividade a diluição infinita utilizando modelo de g^E a três parâmetros do tipo NRTL, aplicada a dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor.....	71
Tabela 3.2.4. - Resultados do cálculo de coeficiente de atividade a diluição infinita obtidos experimentalmente pelo método do arraste e interpolados para a temperatura de 50°C ($\gamma_{exp}^\infty(50^\circ C)$), comparados com os obtidos para os mesmos sistemas, através de dados de equilíbrio líquido-líquido (γ_{LL}^∞), obtidos por Stragevitch, 1997, ajustados a um modelo NRTL modificado.....	72
Tabela 3.3.1. - Desvios entre o γ_i^∞ experimental e o predito por um método de contribuição de grupos. Valores de desvios com asterisco foram obtidos a partir de 9900 pontos, os demais foram determinados através de cerca de 10000 pontos. Só foram testados sistemas cujo valor de γ_i^∞ fosse menor que 100.....	77

Tabela 3.3.2. - Comparação de dados experimentais de coeficientes de atividade a diluição infinita (γ_i^∞) obtidos neste trabalho de tese, com aqueles preditos pelo método UNIFAC.....	78
Tabela 3.3.3. - Comparação de dados experimentais de coeficientes de atividade a diluição infinita (γ_i^∞) para a mistura heptano NMP MEG, deste trabalho, com o modelo UNIFAC (Fredenslund et al., 1977).....	79
Tabela 3.3.4. - Comparação de dados experimentais de coeficientes de atividade a diluição infinita (γ_i^∞) para a mistura tolueno NMP MEG, deste trabalho, com o modelo UNIFAC (Fredenslund et al., 1977).....	80
Tabela 3.3.5. - Comparação de dados experimentais de coeficientes de atividade a diluição infinita (γ_i^∞) para a mistura tolueno DMF MEG, deste trabalho, com o modelo UNIFAC (Fredenslund et al., 1977).....	81
Tabela 3.3.6. - Comparação de dados experimentais de coeficientes de atividade a diluição infinita (γ_i^∞) para a mistura heptano DMF MEG, deste trabalho, com o modelo UNIFAC (Fredenslund et al., 1977).....	82
Tabela 3.3.7 - Parâmetros do modelo MOSCED determinados neste trabalho utilizando resultados de misturas binárias com tolueno como soluto.....	89
Tabela 3.3.8 - Comparação de dados experimentais de coeficiente de atividade a diluição infinita (γ^∞) obtidos experimentalmente com aqueles preditos pelos métodos SPACE e MOSCED.....	90
Tabela 3.3.9 - Comparação de dados experimentais de coeficiente de atividade a diluição infinita (γ^∞) obtidos neste trabalho de tese com aqueles preditos pelos métodos SPACE e MOSCED.....	93
Tabela 3.3.10. - Resultados obtidos para a estimativa de coeficientes de atividade a diluição infinita de um soluto numa mistura de solventes utilizando a equação de Prausnitz et al., 1980, para predição, e os valores dos coeficientes de atividade de um soluto num único solvente, de dados experimentais da literatura, obtidos por diferentes métodos.....	96
Tabela 3.3.11. - Resultados obtidos para a estimativa de coeficientes de atividade a diluição infinita de um soluto numa mistura de solventes utilizando a equação de Prausnitz et al., 1980, para predição, e os valores dos coeficientes de atividade de um soluto num único solvente, de dados de ELV ajustados a um modelo NRTL.....	97
Tabela 3.4.1 - Resultado do cálculo de coeficientes de atividade a diluição infinita utilizando modelo g^E a um parâmetro do tipo NRTL.....	101

Tabela A.1 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-NMP ($T = 40^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 15,4 \text{ cm}^3/\text{min}$).....	121
Tabela A.2 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-NMP ($T = 40^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 29,8 \text{ cm}^3/\text{min}$).....	121
Tabela A.3 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-NMP ($T = 40^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 52,1 \text{ cm}^3/\text{min}$).....	122
Tabela A.4 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-NMP ($T = 40^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 18,8 \text{ cm}^3/\text{min}$).....	122
Tabela A.5 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura benzeno-NMP ($T = 50^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 66,7 \text{ cm}^3/\text{min}$).....	123
Tabela A.6 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura benzeno-NMP ($T = 50^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 19,04 \text{ cm}^3/\text{min}$).....	123
Tabela A.7 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura etanol-água ($T = 55^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 39,4 \text{ cm}^3/\text{min}$).....	124
Tabela A.8 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura butanol-heptano ($T = 50^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 21,3 \text{ cm}^3/\text{min}$).....	124
Tabela A.9 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-butanol ($T = 50^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 23,5 \text{ cm}^3/\text{min}$).....	125
Tabela A.10 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-acetona ($T = 50^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 10,2 \text{ cm}^3/\text{min}$).....	125
Tabela A.11 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura acetona-heptano ($T = 50^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 9,10 \text{ cm}^3/\text{min}$).....	126
Tabela A.12 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura benzeno-NMP ($T = 45^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 21,8 \text{ cm}^3/\text{min}$).....	126
Tabela A.13 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-NMP ($T = 45^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 17,9 \text{ cm}^3/\text{min}$).....	127
Tabela A.14 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-NMP ($T = 37^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 17,9 \text{ cm}^3/\text{min}$).....	127
Tabela A.15 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-NMP ($T = 55^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 17,9 \text{ cm}^3/\text{min}$).....	128

Tabela A.16 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-MEG ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 18,0 \text{ cm}^3/\text{min}$).	128
Tabela A.17 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-MEG ($T = 40^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 17,6 \text{ cm}^3/\text{min}$).	129
Tabela A.18 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-MEG ($T = 55^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 17,6 \text{ cm}^3/\text{min}$).	129
Tabela A.19 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-DMF ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 18,1 \text{ cm}^3/\text{min}$).	130
Tabela A.20 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-DMF ($T = 40^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 18,1 \text{ cm}^3/\text{min}$).	130
Tabela A.21 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-DMF ($T = 55^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 18,2 \text{ cm}^3/\text{min}$).	131
Tabela A.22 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-DEG ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 18,0 \text{ cm}^3/\text{min}$).	131
Tabela A.23 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-DEG ($T = 40^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 18,0 \text{ cm}^3/\text{min}$).	132
Tabela A.24 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-DEG ($T = 55^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 18,0 \text{ cm}^3/\text{min}$).	132
Tabela A.25 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-NMP ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 47,1 \text{ cm}^3/\text{min}$).	133
Tabela A.26 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-NMP ($T = 40^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 47,1 \text{ cm}^3/\text{min}$).	133
Tabela A.27 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-NMP ($T = 55^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 47,1 \text{ cm}^3/\text{min}$).	134
Tabela A.28 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-MEG ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 29,5 \text{ cm}^3/\text{min}$).	134
Tabela A.29 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-MEG ($T = 40^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 29,4 \text{ cm}^3/\text{min}$).	135
Tabela A.30 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-MEG ($T = 55^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 31,5 \text{ cm}^3/\text{min}$).	135

Tabela A.31 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-DMF ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 48,1 \text{ cm}^3/\text{min}$).	136
Tabela A.32 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-DMF ($T = 40^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 47,1 \text{ cm}^3/\text{min}$).	136
Tabela A.33 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-DMF ($T = 55^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 48,2 \text{ cm}^3/\text{min}$).	137
Tabela A.34 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-DEG ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 27,2 \text{ cm}^3/\text{min}$).	137
Tabela A.35 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-DEG ($T = 40^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 27,2 \text{ cm}^3/\text{min}$).	138
Tabela A.36 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-DEG ($T = 55^{\circ}\text{C}$; $Q_{N_2} = 27,2 \text{ cm}^3/\text{min}$).	138
Tabela B.1 - Medidas experimentais diluição infinita para a mistura heptano-NMP-MEG ($T = 37^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,406$)	139
Tabela B.2 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-NMP-MEG ($T = 45^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,406$)	139
Tabela B.3 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-NMP-MEG ($T = 55^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,406$)	140
Tabela B.4 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-NMP-MEG ($T = 37^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,220$)	140
Tabela B.5 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-NMP-MEG ($T = 45^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,220$).	141
Tabela B.6 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-NMP-MEG ($T = 55^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,220$)	141
Tabela B.7 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-NMP-MEG ($T = 37^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,615$)	142
Tabela B.8 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-NMP-MEG ($T = 45^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,615$)	142
Tabela B.9 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-NMP-MEG ($T = 55^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,615$).	143
Tabela B.10 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-NMP-MEG ($T = 37^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,827$)	143

Tabela B.11 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-NMP-MEG ($T = 45^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,827$).	144
Tabela B.12 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-NMP-MEG ($T = 55^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,827$).	144
Tabela B.13 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-DMF-MEG ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,2500$).	145
Tabela B.14 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-DMF-MEG ($T = 40^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,2500$).	145
Tabela B.15 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-DMF-MEG ($T = 55^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,2500$).	146
Tabela B.16 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-DMF-MEG ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,2500$).	146
Tabela B.17 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-DMF-MEG ($T = 40^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,5000$).	147
Tabela B.18 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-DMF-MEG ($T = 55^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,5000$).	147
Tabela B.19 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-DMF-MEG ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,7504$).	148
Tabela B.20 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-DMF-MEG ($T = 40^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,7504$).	148
Tabela B.21 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-DMF-MEG ($T = 55^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,7504$).	149
Tabela B.22 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-NMP-DEG ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,2400$).	149
Tabela B.23 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-NMP-DEG ($T = 40^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,2402$).	150
Tabela B.24 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-NMP-DEG ($T = 55^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,2400$).	150
Tabela B.25 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-NMP-DEG ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,4999$).	151
Tabela B.26 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-NMP-DEG ($T = 40^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,4999$).	151

Tabela B.27 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-NMP-DEG ($T = 55^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,4999$)	152
Tabela B.28 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-NMP-DEG ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,7499$)	152
Tabela B.29 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-NMP-DEG ($T = 40^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,7499$)	153
Tabela B.30 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura heptano-NMP-DEG ($T = 55^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,7499$)	153
Tabela C.1 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-NMP-MEG ($T = 55^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,2841$)	154
Tabela C.2 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-NMP-MEG ($T = 40^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,2841$)	154
Tabela C.3 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-NMP-MEG ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,2841$)	155
Tabela C.4 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-NMP-MEG ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,4063$)	155
Tabela C.5 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-NMP-MEG ($T = 40^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,4063$)	156
Tabela C.6 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-NMP-MEG ($T = 55^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,4063$)	156
Tabela C.7 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-NMP-MEG ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,4850$)	157
Tabela C.8 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-NMP-MEG ($T = 40^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,4850$)	157
Tabela C.9 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-NMP-MEG ($T = 55^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,4850$)	158
Tabela C.10 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-NMP-MEG ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,8268$)	158
Tabela C.11 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-NMP-MEG ($T = 40^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,8268$)	159
Tabela C.12 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-NMP-MEG ($T = 55^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,8268$)	159

Tabela C.13 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-DMF-MEG ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,2500$)	160
Tabela C.14 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-DMF-MEG ($T = 40^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,2500$)	160
Tabela C.15 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-DMF-MEG ($T = 55^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,2500$)	161
Tabela C.16 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-DMF-MEG ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,5000$)	161
Tabela C.17 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-DMF-MEG ($T = 40^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,5000$)	162
Tabela C.18 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-DMF-MEG ($T = 55^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,5000$)	162
Tabela C.19 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-DMF-MEG ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,7500$)	163
Tabela C.20 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-DMF-MEG ($T = 40^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,7500$)	163
Tabela C.21 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-DMF-MEG ($T = 55^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,7500$)	164
Tabela C.22 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-NMP-DEG ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,2500$)	164
Tabela C.23 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-NMP-DEG ($T = 40^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,2500$)	165
Tabela C.24 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-NMP-DEG ($T = 55^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,2500$)	165
Tabela C.25 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-NMP-DEG ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,5000$)	166
Tabela C.26 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-NMP-DEG ($T = 40^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,5000$)	166
Tabela C.27 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-NMP-DEG ($T = 55^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,5000$)	167
Tabela C.28 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-NMP-DEG ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,7500$)	167

Tabela C.29 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-NMP-DEG ($T = 40^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,7500$)	168
Tabela C.30 - Medidas experimentais a diluição infinita para a mistura tolueno-NMP-DEG ($T = 55^{\circ}\text{C}$; $x_3 = 0,7500$)	168
Tabela D.1. - Resultados experimentais a concentração finita para a mistura benzeno - heptano - N_2 a 45°C e $p = 726 \text{ mmHg}$	169
Tabela D.2. - Resultados experimentais a concentração finita para a mistura benzeno - heptano - N_2 a 55°C e $p = 728 \text{ mmHg}$	169
Tabela D.3. - Resultados experimentais a concentração finita para a mistura etanol - ciclohexano - N_2 a 20°C e $p = 725 \text{ mmHg}$	169
Tabela D.4. - Resultados experimentais a concentração finita para a mistura etanol - heptano - N_2 a 40°C e $p = 726 \text{ mmHg}$	170
Tabela D.5. - Resultados experimentais a concentração finita para a mistura etanol - propanol - N_2 a 60°C e $p = 725 \text{ mmHg}$	170
Tabela E-1 e E-2 - Dados experimentais da curva de calibração do heptano, para obtenção da fração molar na fase gasosa em equilíbrio com a fase líquida, nos experimentos a concentração finita.....	171,172
Tabela E-3 e E-4 - Dados experimentais da curva de calibração do benzeno, para obtenção da fração molar na fase gasosa em equilíbrio com a fase líquida, nos experimentos a concentração finita.....	173,174
Tabela E-5 e E-6 - Dados experimentais da curva de calibração do etanol, para obtenção da fração molar na fase gasosa em equilíbrio com a fase líquida, nos experimentos a concentração finita.....	174,175
Tabela E-7 - Dados experimentais da curva de calibração do 1-propanol, para obtenção da fração molar na fase gasosa em equilíbrio com a fase líquida, nos experimentos a concentração finita.....	176
Tabela E-8 - Dados experimentais da curva de calibração do ciclohexano, para obtenção da fração molar na fase gasosa em equilíbrio com a fase líquida, nos experimentos a concentração finita.....	177
Tabela F-1 - Resultados dos valores de desvio-padrão na variável y_i pra cada composto.....	181

Nomenclatura

Letras Latinas

- A - parâmetro de grupos específicos do modelo SPACE;
- a - coeficiente do polinômio (1.3-103); parâmetro de interação energética da equação UNIFAC;
- aa - expoente do termo de Flory-Huggins;
- B - segundo coeficiente virial; parâmetro de grupos específicos do modelo SPACE;
- b - coeficiente do polinômio da equação 1.3-103; parâmetro de interação energética da equação UNIFAC;
- C - parâmetro de grupos específicos do modelo SPACE;
- CK - termo de simplificação algébrica das equações de equilíbrio;
- c - densidade de energia coesiva;
- D - parâmetro de grupos específicos do modelo SPACE; vazão volumétrica de gás;
- d - densidade;
- d_{12} - termo de Flory-Huggins;
- E - parâmetro de grupos específicos do modelo SPACE;
- F - parâmetro de grupos específicos do modelo SPACE;
- $\hat{f}_i$ - fugacidade do componente i na mistura;
- G - expressão da equação que compõe a equação NRTL;
- g - energia livre de Gibbs;
- i - componente;
- I - expressão geral da correção de Poynting;
- k - constante de proporcionalidade do soluto;
- l - parâmetro da equação UNIFAC;
- M - peso molecular;
- $\dot{N}$ - vazão molar;
- N - número de componentes;
- n - número de moles do componente;
- n_D - índice de refração;
- P - pressão;
- Q - vazão volumétrica de gás; constante de volume de um grupo;
- q - medida da energia dipolo-dipolo induzido;

R - constante dos gases perfeitos; constante de área de um grupo;

r - volume de superfície de van der Waals;

S_i - área do pico do componente i ;

T - temperatura;

t - tempo;

V - volume;

$\underline{V}$ - volume molar;

X - fração de grupo;

x - fração molar no líquido;

y - fração molar no vapor;

z - fator (ou número) de coordenação;

Letras gregas

α - parâmetro de interação da equação NRTL; parâmetro de acidez;

β - coeficiente angular de uma reta; parâmetro de basicidade;

δ - desvio absoluto ou relativo; parâmetro de solubilidade;

Δ - variação da propriedade;

δ_{ij} - parâmetro calculado a partir dos coeficientes viriais;

ϕ - parâmetro da parte combinatorial do modelo UNIFAC; fração molar de volume;
coeficiente de fugacidade do componente puro;

$\hat{\phi}_i$ - coeficiente de fugacidade do componente i na mistura;

γ - coeficiente de atividade;

Γ - coeficiente de atividade residual;

λ - polarizabilidade;

ν - número de grupos;

θ - parâmetro da parte combinatorial da equação UNIFAC;

σ - desvio padrão na variável medida; habilidade da parte apolar em interagir com o dipolo;

τ - constante da equação do cálculo da pressão de Benedict, 1969; parâmetro de interação da equação NRTL; polarizabilidade;

ξ - parâmetro do modelo MOSCED;

ψ - parâmetro do modelo MOSCED;

Superescritos

α, β - fase α , fase β

c - combinatorial

E, ex - excesso ou excedente

G - fase gasosa

∞ - diluição infinita

L ou l - fase líquida

lv - valor da propriedade na mudança de fase líquido-vapor

mn - interação dos grupos m e n

r - residual

sat - valor no estado saturado

T - total

v - fase vapor

vap - vaporização

I, II - fase I, fase II

OL - estado líquido padrão

O - estado padrão

Subscritos

a - ambiente

c - valor da propriedade no ponto crítico

CS₂ - dissulfeto de carbono

2_{eff} - valor efetivo para o componente 2

E - valor na entrada da célula; valor excedente ou de excesso

i - componente

ij - interação entre componentes i e j

m - mistura

r - reduzida

S - valor na saída da célula

1,2 e 3 - componente

1,0 ; 2,0 - valor da propriedade do componente 1 ou 2 no início da eluição

1,M - soluto(1) na mistura de solventes(M)

Abreviaturas e Siglas.

CEF - Célula de Equilíbrio de Fases

DDB - Dortmund Data Bank

DIPPR - Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds

DEG - dietileno glicol

DMF - dimetilformamida

ELV - Equilíbrio Líquido-Vapor

ELL - Equilíbrio Líquido-Líquido

GLC - Cromatografia Gás-Líquido

LPT - Laboratório de Propriedades Termodinâmicas

MEG - monoetileno glicol

MOSCED - Modified Separation of Cohesive Energy Density

NMP - n-metil pirrolidona

NRTL - Non-random two liquids

SPACE - Solvatochromic Parameters for Activity Coefficient Estimation

TSR - Teoria da Solução Regular

UNIFAC - UNIQUAC Functional-group activity coefficients

UNIQUAC - Universal Quasi-Chemical

UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Resumo

Coefficientes de atividade em concentração finita e a diluição infinita são ferramentas importantes em projeto de processos químicos. Uma forma rápida, simples e precisa de obtê-los é usando o método diluidor ou método do arraste.

Um novo projeto de célula de saturação é proposto e testado com a finalidade de melhorar a distribuição do gás na fase líquida, para minimizar a perda de líquido e para refinar a medida de temperatura. O bom desempenho da nova célula é atestado pela reprodução de dados de coeficientes de atividade a diluição infinita encontrados na literatura, que foram determinados por este método, bem como por outros diferentes. O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio, com vazões na faixa de 9,1 a 66,7 ml/min. As análises foram feitas com detetores de ionização de chama.

O método foi também aplicado para a determinação de coeficientes de atividade a diluição infinita de heptano e tolueno em misturas de dois solventes pesados, na faixa de 25 a 55°C. Os pares de solventes considerados foram: NMP/MEG, NMP/DMF e NMP/DEG. Os efeitos da temperatura e da concentração dos solventes no valor de $\gamma_{i,m}^{\infty}$ foram determinados e analisados.

Estudos também foram conduzidos visando prever coeficientes de atividade a diluição infinita para sistemas binários e multicomponentes. Métodos e equações (UNIFAC, MOSCED, SPACE, equação da coexistência, equação de Gautreaux & Coates e a equação proposta em Prausnitz et al., 1980) foram verificados. A equação da coexistência aplicada a uma metodologia específica e a equação de Prausnitz, para misturas ternárias, mostraram ser as mais apropriadas na predição desses coeficientes.

Ainda não existe uma técnica experimental e um método preditivo universal, ou seja, capaz de abranger toda a faixa de compostos e misturas existentes.

Abstract

Activity coefficients at finite concentration and at infinite dilution are important tools in chemical process design. A rapid, simple and accurate way of obtaining them is using the dilutor method or the inert gas stripping method.

A new design of saturation cell is proposed and tested in order to improve the gas distribution in the liquid phase, to minimize the loss of liquid and to refine the temperature measurement. A good performance of the new cell is confirmed by reproduction of infinite dilution activity coefficient data of several binary mixtures found in the literature which were determined by this method as well as by different others. The carrier gas utilized was the nitrogen in the flow range of 9.1-66.7 ml/min. Flame ionization detector was used in the analysis.

The dilutor method was also employed to determine activity coefficients at infinite dilution of heptane and toluene in mixtures of two heavy solvents, in a temperature ranging from 25 to 55°C. The solvent pairs regarded were: NMP/MEG, NMP/DMF and NMP/DEG. The effects of temperature and solvent concentration on the values of $\gamma_{i,m}^{\infty}$ were determined and analysed.

Some studies were also undertaken in order to predict activity coefficients at infinite dilution for binary and multicomponent systems. Methods and equations (UNIFAC, MOSCED, SPACE, coexistence equation, Gautreaux & Coates equation and the equation proposed in Prausnitz et al., 1980) were checked. The coexistence equation employed with an specific methodology and the Prausnitz equation, for ternary mixtures, seemed to be most appropriate way to predict those coefficients.

There is no experimental technique or any universal predictive method yet which would involve all the existent compounds and mixtures.

Introdução.

Os produtos químicos são resultantes de processos químicos e/ou físicos que podem envolver processos de separação, tais como: absorção, destilação e extração, que requerem, para o projeto e operação, o conhecimento preciso das condições de equilíbrio líquido-vapor (ELV) ou líquido-líquido (ELL) de misturas multicomponentes complexas. Frequentemente, nem sempre os dados da mistura de interesse são disponíveis, e às vezes é mesmo impossível obtê-los experimentalmente.

A maneira encontrada para contornar o problema tem sido o emprego de modelos de equilíbrio de fases de misturas multicomponentes nos quais a energia livre de Gibbs é expressa por equações onde aparecem parâmetros binários, que são determinados a partir de um mínimo de informação experimental. Como exemplo, podem-se citar os populares modelos UNIQUAC, NRTL e Wilson, que servem para obter curvas binárias PTxy de ELV ou mesmo, quando apropriado, curvas ternárias de ELL. Os modelos acima citados são genericamente conhecidos como modelos de concentração local, e são, normalmente, empregados na chamada abordagem γ - ϕ do ELV ou γ - γ do ELL.

A determinação dos parâmetros binários deve, naturalmente, preceder o cálculo das curvas de equilíbrio, o que exige quase sempre o recurso ao experimento ou a algum método de predição de energia livre de Gibbs, ou, equivalentemente, de coeficientes de atividade. No primeiro caso, tem-se os métodos experimentais de ebuliometria, pressão total, etc., enquanto que para a predição os procedimentos baseados em contribuição de grupos tem sido os preferidos, como por exemplo, os métodos UNIFAC e ASOG.

Uma maneira rápida e eficiente de se obter parâmetros binários, que é conhecida há bastante tempo pelos engenheiros de processos, é o emprego de dados de coeficientes de atividade a diluição infinita, γ^∞ , determinados experimentalmente ou mesmo calculados por métodos de predição. Os parâmetros de cada par de componentes podem ser calculados diretamente das equações dos modelos de g^E nos limites de concentração, ou seja, em uma mistura binária, quando $x_i \rightarrow 0$, expressões de γ_1^∞ e γ_2^∞ são facilmente obtidas, e os valores dos parâmetros binários são conseguidos, muitas vezes, por simples algebrismo.

Nos últimos trinta anos, foram apresentadas, na literatura (Abbott, 1986; Richon et al., 1980; Leroi et al., 1977) várias técnicas experimentais que permitem a obtenção direta do γ_i^∞ de forma mais fácil e rápida. Bem dizer, nestes métodos, o γ_i^∞ não é avaliado diretamente, mas

calculado de grandezas experimentais, utilizando-se efetivamente a mistura líquida com o componente desejado infinitamente diluído.

A determinação de dados experimentais a diluição infinita é uma tarefa que demanda tempo, recursos financeiros e muita paciência do pesquisador. A literatura tem trazido alguns métodos e equações que permitem predizer o valor do γ_i^∞ em solventes puros e em misturas (Hait et al., 1993; Prausnitz et al., 1980; Tiegs et al., 1986).

Dos métodos experimentais de obtenção direta de γ_i^∞ , o método do arraste é o que apresenta equipamento mais simples e barato e o que possui maior aplicabilidade no que se refere à natureza dos compostos do sistema de interesse. Além disso, presentemente, é o único que também pode ser usado na obtenção de coeficientes de atividade a concentrações finitas (γ_i). O método do arraste quando aplicado, especificamente, na determinação de coeficientes de atividade a diluição infinita é também conhecido como método diluidor.

Atualmente, com a crescente evolução dos computadores, os métodos de predição de dados de equilíbrio de fases se transformaram num instrumento de alta praticidade, que pode fornecer resultados rápidos e confiáveis. Entre os métodos de predição existentes, destacam-se, pela sua praticidade, os métodos UNIFAC, MOSCED, SPACE e Prausnitz et al., 1980. O método de contribuição de grupos UNIFAC (Fredenslund et al., 1975), por exemplo, é largamente usado no projeto e simulação de colunas de destilação com excelentes resultados. Os métodos MOSCED e SPACE (Hait et al., 1993) oriundos da teoria da solução regular tem sido utilizados com bons resultados porém estão limitados a sistemas binários. A obtenção de γ^∞ em sistemas binários pode ser feita de uma forma semi-preditiva, a partir de dados de ELV a concentração finita (Gautreaux & Coates, 1955; van Ness & Abbott, 1982). Ainda a partir de dados de ELV, os valores de γ^∞ podem ser obtidos através de modelos de g^E (ou de γ) sendo que os parâmetros binários são obtidos por ajuste estatístico de dados experimentais a concentração finita. Nas condições limites de concentração ($x_i \rightarrow 0$), obtém-se a expressão de γ^∞ . Todos estes métodos e equações são baseados num mínimo de informações experimentais características de cada um dos métodos e da classe de substâncias. O fato de um método de predição ser de certa forma, dependente de dados experimentais limita sua aplicabilidade, devido à grande variedade de compostos químicos existentes, principalmente quando se trata de compostos novos.

Em última análise, ainda é impossível modelar uma situação nova de uma mistura em ELV sem o recurso de um laboratório bem equipado. Salienta-se que a obtenção desses dados de ELV é demorada e cara mas até então tem sido a única alternativa. Mesmo a equação proposta

em Prausnitz et al., 1980, que calcula coeficientes de atividade a diluição infinita de um soluto numa mistura de solventes, solicita, como informação inicial, os valores de coeficientes de atividade do soluto nos solventes puros que irão compor a mistura, que, com certeza, devem ter sido determinados experimentalmente.

Este trabalho tem como objetivos:

1. Desenvolver uma nova célula de equilíbrio para determinar γ_i^∞ e γ_i , pelo método do arraste, com vantagens operacionais sobre as existentes;
2. Propor uma metodologia experimental para a medida acurada de γ_i^∞ de um soluto, na faixa de temperatura de 25 a 55°C, para misturas binárias e ternárias;
3. Avaliar o uso do método do arraste para coletar dados experimentais de equilíbrio P-T-x-y, em concentrações finitas, para misturas binárias;
4. Avaliar os métodos de cálculo de coeficientes de atividade a diluição infinita, existentes na literatura, para misturas binárias e multicomponentes existentes tais como: UNIFAC, MOSCED, SPACE, a equação do equilíbrio de fases aplicada a dados de ELV e modelos de g^E .

Em seu conjunto, o trabalho pretende dar uma contribuição para o avanço de técnicas experimentais e de predição adequadas ao uso de pesquisadores e engenheiros envolvidos com o desenvolvimento de processos de separação.

O Capítulo 1 trata do desenvolvimento de equações e métodos relacionados à determinação de γ_i pelo método do arraste. O Capítulo 2 descreve a metodologia de trabalho utilizada, além dos dados experimentais medidos ao longo do trabalho. O Capítulo 3 faz uma avaliação de métodos teóricos e experimentais, equações e modelos, para o cálculo e predição de dados de coeficientes de atividade a diluição infinita. As conclusões e sugestões para futuros trabalhos encontram-se no Capítulo 4. Os apêndices trazem deduções de algumas equações para o cálculo dos desvios observados na determinação de γ e de γ_i^∞ , além de tabelas contendo dados experimentais colhidos.

A divulgação preliminar e parcial dos resultados deste trabalho tem sido feita através da apresentação de dois trabalhos (Franco Jr & d'Ávila, 1996a,b) em congresso nacional conforme listado nas referências.

Capítulo 1

Determinação de coeficientes de atividade a concentração finita e a diluição infinita pelo método do arraste

1.1. Termodinâmica do Equilíbrio Líquido-Vapor.

Em um vaso contendo uma mistura com N componentes em equilíbrio líquido-vapor, da Termodinâmica, vem que a temperatura (T), a pressão (P) e a fugacidade em todas as fases devem ser iguais, ou seja:

$$T^v = T^l \quad P^v = P^l \quad \hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad i=1, N \quad (1.1-1)$$

Na expressão de isofugacidade, a fugacidade do componente i nas fases ($\hat{f}_i$) é uma função da temperatura, pressão e fração molar do componente i na fase respectiva. Portanto, o equilíbrio do sistema é caracterizado pelas variáveis temperatura (T), pressão (P) e $N-1$ frações molares na fase líquida, x_i , e $N-1$ frações molares na fase vapor, y_i . Para cada fase, adicionalmente, verifica-se que:

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1 \quad (1.1-2)$$

$$\sum_{i=1}^N y_i = 1 \quad (1.1-3)$$

O problema fundamental do cálculo de equilíbrio de fases é estimar a fugacidade do componente i em cada fase. Para calcular a fugacidade $\hat{f}_i^v$, introduz-se o conceito de coeficiente de fugacidade do componente i na mistura gasosa, $\hat{\phi}_i^v$, definido como:

$$\hat{\phi}_i^v = \frac{\hat{f}_i^v}{y_i P} \quad (1.1-4)$$

O coeficiente de fugacidade se relaciona às variáveis P-V-T pela expressão:

$$\hat{\phi}_i = \exp \left[\frac{1}{RT} \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \right] \quad (1.1-5)$$

onde R é a constante dos gases perfeitos e $\bar{V}_i$ o volume parcial molar do componente i .

No caso da fugacidade do componente i na fase líquida $\hat{f}_i^l$, é conveniente introduzir a definição de coeficiente de atividade de um componente i na fase líquida como sendo:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^l}{x_i f_i^0} \quad (1.1-6)$$

sendo f_i^0 a fugacidade do componente i no estado padrão dada por:

$$f_i^0(T, P, x_i = 1) = P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp \int_{P^{sat}}^P \frac{\underline{V}_i^l}{RT} dP \quad (1.1-7)$$

onde:

P_i^{sat} = pressão de vapor do componente i

ϕ_i^{sat} = coeficiente de fugacidade do componente i na saturação

$\underline{V}_i^l$ = volume molar do componente i líquido puro.

A expressão de ϕ_i^{sat} é:

$$\phi_i^{sat} = \exp \left\{ \frac{1}{RT} \left[\int_0^{P_i^{sat}} \left(\underline{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \right] \right\} \quad (1.1-8)$$

onde $\underline{V}_i$ é o volume molar do componente i na condição de líquido saturado à temperatura T. Tanto ϕ_i^{sat} como $\hat{\phi}_i^v$ podem ser estimados pela equação virial truncada no segundo membro, dada por:

$$\frac{P\underline{V}_i}{RT} = 1 + \frac{B_m P}{RT} \quad (1.1-9)$$

sendo B_m dado por:

$$B_m = \sum_i^N \sum_j^N y_i y_j B_{ij} \quad (1.1-10)$$

B_m e B_{ij} são, respectivamente, o segundo coeficiente virial da mistura gasosa e o segundo coeficiente virial cruzado dos componentes i e j. Substituindo-se as equações (1.1-9) e (1.1-10) nas equações (1.1-5) e (1.1-8) obtém-se:

$$\hat{\phi}_i^v = \exp \left\{ \left(2 \sum_{j=1}^N y_j B_{ij} - B_m \right) \frac{P}{RT} \right\} \quad (1.1-11)$$

$$\phi_i^{sat} = \exp \left\{ \frac{B_{ii} P_i^{sat}}{RT} \right\} \quad (1.1-12)$$

sendo B_{ii} o segundo coeficiente virial do componente i.

Substituindo as expressões para $\hat{\phi}_i^v$ e ϕ_i^{sat} em (1.1-4) e (1.1-6), e de acordo com (1.1-1), chega-se à expressão geral do equilíbrio líquido-vapor:

$$y_i P \exp \left\{ \left[2 \sum_{j=1}^N y_j B_{ij} - B_m \right] \frac{P}{RT} \right\} = x_i \gamma_i P_i^{sat} \left[\exp \frac{B_{ii} P_i^{sat}}{RT} \right] I_i \quad i = 1, N \quad (1.1-13)$$

onde I_i é denominada correção de Poynting expressa por:

$$I_i = \exp \left[\frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad i = 1, N \quad (1.1-14)$$

Para resolver o sistema de equações (1.1-13) percebe-se que é preciso estimativas para: os segundos coeficientes viriais puros e cruzados, o coeficiente de atividade, a pressão de saturação do componente puro e o volume molar do componente i puro.

Os segundos coeficientes viriais podem ser obtidos pela correlação de Tsonopoulos, 1974. Para sistemas com componentes que sofrem forte associação, como por exemplo, os ácidos carboxílicos, a Teoria Química de Hayden & O'Connell, 1975, é a mais adequada para calcular os segundos coeficientes viriais. O volume molar de líquido puro por sua vez, pode ser estimado por correlações empíricas, como por exemplo a Equação de Rackett modificada (Reid et al., 1987). Dados de pressão de saturação, normalmente, são apresentados na forma de uma equação como função da temperatura, como por exemplo a equação de Antoine (Reid et al., 1987). Constantes da equação de Antoine são encontradas com facilidade para faixas de temperaturas definidas ou obtidas diretamente por ajuste de dados experimentais

Usualmente, representa-se o coeficiente de atividade por meio de equações originadas de modelos de concentração local (Prausnitz et al., 1986; Walas, 1985) tais como, as equações de Wilson, NRTL, UNIQUAC.

1.2. - Balanço de massa na célula de equilíbrio de fases (CEF)

O método do arraste é uma técnica baseada no arraste de um ou mais componentes de uma mistura líquida por um fluxo constante de gás inerte o qual é analisado por cromatografia gás-líquido (GLC). A técnica foi previamente usada para calibrar detectores de cromatografia, checar suas linearidades numa faixa de concentração e analisar traços de componentes numa mistura líquida (Fowles & Scott, 1963). Outros pesquisadores (Pollack & Cave, 1967; Wichterle & Boubliková, 1969; Arnikar et al., 1970) utilizaram a técnica para medidas de equilíbrio líquido-vapor através de toda faixa de concentração. Algumas modificações foram feitas como, por exemplo, a pré-saturação do gás de arraste com o componente mais volátil (Anand et al., 1975).

Em 1977, Leroi e colaboradores, aplicaram o método do arraste, em uma versão que denominaram de método diluidor, para determinar coeficientes de atividade a diluição infinita e à concentração finita. A técnica foi amplamente explorada por outros pesquisadores (Dolezal et al.,

1981; Duhem & Vidal, 1978) que no decorrer dos anos foram propondo modificações principalmente na célula de equilíbrio de fases (CEF).

A célula de equilíbrio de fases pode ser apresentada segundo o esquema da Figura 1:

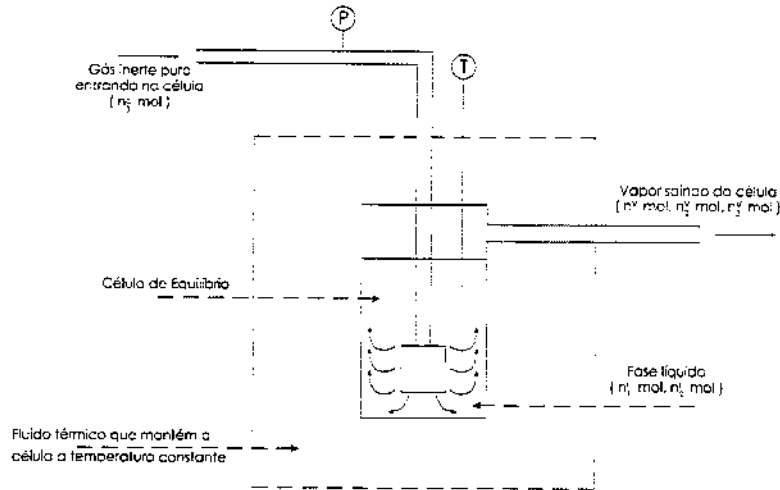


Figura 1.1. Esquema do processo de contato entre as fases líquida e gasosa no interior da célula de equilíbrio.

O desenvolvimento que segue refere-se ao caso de um soluto (componente 1) dissolvido em um solvente (componente 2). Uma mistura líquida formada por $n_{1,0}^T$ mol de soluto (1) e $n_{2,0}^T$ mol de solvente (2) é colocada numa célula mantida a temperatura constante. O componente mais volátil é chamado de soluto. Na fase líquida inicia-se o borbulhamento de um fluxo constante de gás inerte (3) que transporta os componentes voláteis para a fase vapor. O gás de arraste deve ser puro e sua solubilidade na fase líquida desprezível. As concentrações dos componentes da fase líquida e vapor variam continuamente e quando soluto e solvente são voláteis num instante t qualquer, a fase vapor é constituída por n_1^v mol de soluto, n_2^v mol de solvente e n_3^v mol de gás inerte. A fase líquida contém n_1^l mol de soluto e n_2^l mol de solvente. A pressão e a temperatura no interior da célula são P e T , respectivamente, e a vazão volumétrica de inerte à entrada da célula é D_E . A vazão volumétrica de gás de saída da célula é D_S . As composições das fases líquida e vapor são simbolizadas por, respectivamente, x_i e y_i , num tempo t qualquer.

O balanço diferencial de massa para cada componente i e o balanço global na célula pode ser escrito:

$$\frac{dn_i^T}{dt} = -n_i^v \frac{D_S}{V_S^v} \quad (1.2-1)$$

$$\frac{dn_2^T}{dt} = -n_2^v \frac{D_S}{V_S^v} \quad (1.2-2)$$

$$\frac{dn_1^T}{dt} + \frac{dn_2^T}{dt} + \frac{dn_3^T}{dt} = n_3^G \frac{D_E}{V_E^V} - (n_1^V + n_2^V + n_3^V) \frac{D_S}{V_S^V} \quad (1.2-3)$$

onde

V_S^V = Volume total de vapor;

n_3^G = Número de moles totais de gás inerte que entra na célula;

V_E^V = Volume total de gás associado a D_E .

O balanço molar para cada componente fica:

$$n_1^T = n_1^L + n_1^V \quad (1.2-4)$$

$$n_2^T = n_2^L + n_2^V \quad (1.2-5)$$

O volume total de vapor está associado a seu volume molar por:

$$V_S^V = (n_1^V + n_2^V + n_3^V) \underline{V}_S^V \quad (1.2-6)$$

Representando V_S^V pela equação virial obtém-se:

$$V_S^V = (n_1^V + n_2^V + n_3^V) \frac{RT}{P} \left[1 + \frac{B_S P}{RT} \right] \quad (1.2-7)$$

onde B_S é o segundo coeficiente virial da mistura gasosa que sai da célula de equilíbrio.

As frações molares na fase líquida são:

$$x_1 = \frac{n_1^L}{n_1^L + n_2^L} \quad (1.2-8)$$

$$x_2 = \frac{n_2^L}{n_1^L + n_2^L} \quad (1.2-9)$$

$$x_3 = 0 \quad (1.2-10)$$

e na fase vapor:

$$y_1 = \frac{n_1^V}{n_1^V + n_2^V + n_3^V} \quad (1.2-11)$$

$$y_2 = \frac{n_2^V}{n_1^V + n_2^V + n_3^V} \quad (1.2-12)$$

$$y_3 = 1 - y_1 - y_2 \quad (1.2-13)$$

Substituindo-se as equações (1.2-11), (1.2-12) e (1.2-7) em (1.2-1) e (1.2-2) resulta:

$$\frac{dn_1^T}{dt} = -y_1 P \frac{D_S}{RT \left[1 + \frac{B_S P}{RT} \right]} \quad (1.2-14)$$

$$\frac{dn_2^T}{dt} = -y_2 P \frac{D_s}{RT \left[1 + \frac{B_s P}{RT} \right]} \quad (1.2-15)$$

Se a variação da quantidade de inerte no interior da célula ao longo do tempo é desprezível, a equação (1.2-3) torna-se:

$$\frac{dn_1^T}{dt} + \frac{dn_2^T}{dt} = n_3^G \frac{D_E}{V_E^V} - (n_1^v + n_2^v + n_3^v) \frac{D_s}{V_s^V} \quad (1.2-16)$$

onde V_E^V está associado ao seu volume molar por:

$$V_E^V = n_3^G \underline{V}_E^V \quad (1.2-17)$$

Representando-se o gás inerte que entra na célula também pela equação virial, a equação (1.2-17) fica:

$$V_E^V = n_3^G \frac{RT}{P} \left[1 + \frac{B_E P}{RT} \right] \quad (1.2-18)$$

Substituindo-se as equações (1.2-7) e (1.2-18) em (1.2-16) e rearranjando-se os termos obtém-se:

$$D_s = \left[1 + \frac{B_s P}{RT} \right] \left[\frac{D_E}{1 + \frac{B_E P}{RT}} - \frac{RT}{P} \left[\frac{dn_1^T}{dt} + \frac{dn_2^T}{dt} \right] \right] \quad (1.2-19)$$

Combinando-se (1.2-19) com (1.2-14) e (1.2-15) resulta:

$$D_s = \frac{\left[1 + \frac{B_s P}{RT} \right] D_E}{(1 - y_1 - y_2) \left[1 + \frac{B_E P}{RT} \right]} \quad (1.2-20)$$

A equação (1.2-20) relaciona a vazão volumétrica de inerte que entra na célula, D_E , à vazão volumétrica de inerte total de vapor que deixa a célula, D_s .

Introduzindo-se a equação (1.2-20) nos balanços de massa representados por (1.2-14) e (1.2-15), tem-se:

$$\frac{dn_1^T}{dt} = -y_1 P \frac{1}{(1 - y_1 - y_2) \left[1 + \frac{B_E P}{RT} \right]} \frac{D_E}{RT} \quad (1.2-21)$$

$$\frac{dn_2^T}{dt} = -y_2 P \frac{1}{(1 - y_1 - y_2) \left[1 + \frac{B_E P}{RT} \right]} \frac{D_E}{RT} \quad (1.2-22)$$

As equações (1.2-21) e (1.2-22) quando aplicadas ao caso do sistema soluto/solvente, constituem a base do método do arraste. Dependendo do tipo de informação experimental obtida na célula de equilíbrio, casos particulares das equações 1.2-21 e 1.2-22 são empregados para calcular os coeficientes de atividade. Dentro da faixa de temperatura de trabalho utilizada, classifica-se, neste trabalho, como volátil, o composto com P^{sat} maior que 300 mmHg e que, com certeza, será detectado na análise cromatográfica, os demais serão considerados não voláteis. Os compostos não voláteis utilizados foram: NMP, DMF, DEG e MEG. Os seguintes casos de análise de composição das fases serão considerados:

1. Coeficiente de atividade a concentração finita - análise da fase vapor.
 - soluto e solvente voláteis;
 - soluto e solvente não voláteis;
 - soluto volátil e solvente não volátil.
2. Coeficiente de atividade a diluição infinita - análise da fase vapor.
 - soluto e solvente voláteis;
 - soluto volátil e solvente não volátil.
3. Coeficiente de atividade a concentração finita - análise da fase líquida.
4. Coeficiente de atividade a diluição infinita - análise da fase líquida.

1.3. - Principais casos explorados para o cálculo de coeficiente de atividade pelo método do arraste.

1.3.1 Coeficiente de atividade a diluição infinita em misturas binárias - Análise da fase vapor.

Quando o soluto está altamente diluído no solvente seu coeficiente de atividade pode ser aproximado pelo coeficiente de atividade a diluição infinita, γ_1^∞ . Esta aproximação, normalmente é válida, se a fração molar do soluto na mistura líquida, x_1 , é menor que 10^{-3} , conforme Alessi et al., 1991. A fração molar do solvente na fase líquida, x_2 , e seu coeficiente de atividade, γ_2 , podem ser aproximados como sendo iguais a 1.

Escrevendo-se a equação do equilíbrio, para ambos os componentes 1 e 2, vem:

$$y_1 \hat{\phi}_1^V P = x_1 \gamma_1^\infty P_1^{sat} \phi_1^{sat} I_1 \quad (1.3-1)$$

$$y_2 \hat{\phi}_2^V P = x_2 \gamma_2 P_2^{sat} \phi_2^{sat} I_2 \quad (1.3-2)$$

onde as expressões I_1 e I_2 são as expressões exponenciais da equação (1.1-14). Considerando que :

$$C_1 = \frac{\phi_1^{sat} I_1}{\hat{\phi}_1^V} \quad \text{e} \quad C_2 = \frac{\phi_2^{sat} I_2}{\hat{\phi}_2^V} \quad (1.3-3)$$

as equações do equilíbrio podem ser simplificadas a:

$$y_1 P = x_1 \gamma_1^\infty P_1^{sat} C_1 \quad (1.3-4)$$

$$y_2 P = P_2^{sat} C_2 \quad (1.3-5)$$

e as equações do balanço de massa para os componentes continuam representadas por (1.2-21) e (1.2-22).

A quantidade de soluto na fase líquida é muito pequena, consequentemente sua quantidade no vapor também é pequena, o suficiente para que se considere a fração molar do soluto no vapor desprezível, logo (1.2-21) e (1.2-22) ficam:

$$\frac{dn_1^T}{dt} = -y_1 P \frac{I}{(1-y_2) \left[I + \frac{B_E P}{RT} \right]} \frac{D_E}{RT} \quad (1.3-6)$$

$$\frac{dn_2^T}{dt} = -y_2 P \frac{I}{(1-y_2) \left[I + \frac{B_E P}{RT} \right]} \frac{D_E}{RT} \quad (1.3-7)$$

Das equações (1.3-4), (1.3-5), (1.3-6) e (1.3-7) obtém-se:

$$\frac{dn_1^T}{dt} = -x_1 \gamma_1^\infty P_1^{sat} C_1 \frac{I}{\left(1 - \frac{C_2 P_2^{sat}}{P}\right) \left[1 + \frac{B_E P}{RT}\right]} \frac{D_E}{RT} \quad (1.3-8)$$

$$\frac{dn_2^T}{dt} = -P_2^{sat} C_2 \frac{I}{\left(1 - \frac{C_2 P_2^{sat}}{P}\right) \left[1 + \frac{B_E P}{RT}\right]} \frac{D_E}{RT} \quad (1.3-9)$$

Como a diluição infinita $n_2^T \gg n_1^T$ então o valor de x_1 pode ser aproximado por:

$$x_1 = \frac{n_1^T}{n_1^T + n_2^T} \approx \frac{n_1^T}{n_2^T} \quad (1.3-10)$$

Portanto, de (1.3-8) resulta:

$$\frac{dn_1^T}{dt} = -\frac{n_1^T}{n_2^T} \gamma_1^\infty P_1^{sat} C_1 \frac{I}{\left(1 - \frac{C_2 P_2^{sat}}{P}\right) \left[1 + \frac{B_E P}{RT}\right]} \frac{D_E}{RT} \quad (1.3-11)$$

Considerando-se a fase gasosa um gás ideal e desprezando-se a correção de Poynting, vem que as equações (1.3-9) e (1.3-11) reduzem-se a:

$$\frac{dn_2^T}{dt} = -P_2^{sat} \frac{I}{\left(1 - \frac{P_2^{sat}}{P}\right)} \frac{D_E}{RT} \quad (1.3-12)$$

$$\frac{dn_1^T}{dt} = -\frac{n_1^T}{n_2^T} \gamma_1^\infty P_1^{sat} \frac{I}{\left(1 - \frac{P_2^{sat}}{P}\right)} \frac{D_E}{RT} \quad (1.3-13)$$

As equações do equilíbrio ficam:

$$y_1 P = x_1 \gamma_1^\infty P_1^{sat} \quad (1.3-14)$$

$$y_2 P = P_2^{sat} \quad (1.3-15)$$

Se a fase vapor que é amostrada, pode-se demonstrar que, para fase vapor ideal, dentro da faixa de linearidade do detetor, tem-se (Morais, 1993):

$$S_1 = k_1 y_1 P \quad (1.3-16)$$

sendo S_1 , a área do pico do soluto e k_1 uma constante de proporcionalidade do soluto. Da equação do equilíbrio (1.3-14) vem:

$$S_1 = k_1 \gamma_1^\infty P_1^{sat} x_1 \quad (1.3-17)$$

A equação (1.3-17) informa que decorrido um tempo t de eluição, quando a fração molar de soluto na fase líquida é x_1 , a amostra do vapor injetada no cromatógrafo produz um pico relativo ao soluto cuja área é S_1 .

No instante em que se inicia a eluição tem-se:

$$S_{1,0} = k_1 \gamma_1^\infty P_1^{sat} x_{1,0} \quad (1.3-18)$$

Dividindo-se (1.3-17) por (1.3-18) resulta:

$$\frac{S_1}{S_{1,0}} = \frac{x_1}{x_{1,0}} \quad (1.3-19)$$

Expressando-se x_1 e $x_{1,0}$ pela equação (1.3-10), a equação (1.3-19) torna-se:

$$\frac{S_1}{S_{1,0}} = \frac{n_1^T}{n_{1,0}^T} \frac{n_{2,0}^T}{n_2^T} \quad (1.3-20)$$

Rearranjando-se e aplicando-se o logaritmo neperiano nos dois membros da equação, vem:

$$\ln \frac{n_1^T}{n_{1,0}^T} = \ln \frac{S_1}{S_{1,0}} + \ln \frac{n_2^T}{n_{2,0}^T} \quad (1.3-21)$$

A equação (1.3-21) relaciona as quantidades de soluto e de solvente na célula com a área do pico do soluto resultante da análise da fase vapor. Como o soluto está muito diluído, a sua concentração no vapor também será reduzida, a sua determinação só pode ser feita, com segurança, através do uso de detetores de ionização de chama. Obviamente, no método do arraste o soluto tem que ser volátil. A equação (1.3-21) não contém restrições quanto à volatilidade dos componentes, ou seja, tanto o solvente com o soluto podem ser voláteis.

Dois casos podem se apresentar:

1.) Solute e solventes voláteis.

Neste caso, as quantidades de soluto e solvente na célula variam com o tempo. Dividindo-se a equação (1.3-13) por (1.3-12) resulta:

$$\frac{dn_1^T}{dn_2^T} = \frac{n_1^T}{n_2^T} \frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \quad (1.3-22)$$

Integrando-se:

$$\int_{n_{1,0}^T}^{n_1^T} \frac{1}{n_1^T} dn_1^T = \frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \int_{n_{2,0}^T}^{n_2^T} \frac{1}{n_2^T} dn_2^T \quad (1.3-23)$$

$$\ln \frac{n_1^T}{n_{1,0}^T} = \frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \ln \frac{n_2^T}{n_{2,0}^T} \quad (1.3-24)$$

Relacionando-se as equações (1.3-21) e (1.3-24) tem-se:

$$\ln \frac{n_2^T}{n_{2,0}^T} + \ln \frac{S_1}{S_{1,0}} = \frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \ln \frac{n_2^T}{n_{2,0}^T} \quad (1.3-25)$$

Rearranjando-se os termos:

$$\ln \frac{n_2^T}{n_{2,0}^T} = \ln \frac{S_1}{S_{1,0}} \frac{1}{\left[\frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P_2^{sat}} - 1 \right]} \quad (1.3-26)$$

Integrando-se a equação (1.3-12) tem-se:

$$n_2^T - n_{2,0}^T = - \frac{P_2^{sat}}{(P - P_2^{sat})} \frac{PD_E}{RT} t \quad (1.3-27)$$

Rearranjando-se os termos e aplicando-se o logaritmo neperiano, resulta:

$$\ln \frac{n_2^T}{n_{2,0}^T} = \ln \left[1 - \frac{P_2^{sat}}{(P - P_2^{sat})} \frac{PD_E}{RTn_{2,0}^T} t \right] \quad (1.3-28)$$

Das equações (1.3-26) a (1.3-28), obtém-se:

$$\ln \frac{S_1}{S_{1,0}} = \left[\frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P_2^{sat}} - 1 \right] \ln \left[1 - \frac{P_2^{sat}}{(P - P_2^{sat})} \frac{PD_E}{RTn_{2,0}^T} t \right] \quad (1.3-29)$$

A equação (1.3-29) relaciona a variação da área do pico do soluto com o tempo quando o soluto está infinitamente diluído num solvente volátil. O coeficiente de atividade a diluição infinita é obtido ajustando-se uma reta com as seguintes coordenadas:

Abscissa:

$$\ln \left[1 - \frac{P_2^{sat}}{(P - P_2^{sat})} \frac{PD_E}{RTn_{2,0}^T} t \right] \quad (1.3-30)$$

Ordenada:

$$\ln S_1 \quad (1.3-31)$$

onde as variáveis obtidas experimentalmente são: $n_{2,0}^T$, P , T , D_E e S_1 como função do tempo. O coeficiente angular da reta é dado por :

$$\beta = \frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P_2^{sat}} - 1 \quad (1.3-32)$$

e o coeficiente de atividade a diluição infinita é obtido por:

$$\gamma_1^\infty = \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}} (\beta + 1) \quad (1.3-33)$$

2.) Soluto volátil e solvente não volátil

Duhem e Vidal, 1978 e Li et al., 1993 utilizaram o método do arraste para sistemas com solventes não voláteis. Eles observaram que quando o coeficiente de atividade a diluição infinita do soluto é muito alto, da ordem de 2000, a quantidade de soluto no vapor não pode ser desprezada. Neste caso, partindo-se da expressão de fração molar no líquido (1.2-8), e considerando-se que quando o soluto está infinitamente diluído, $n_2^L \gg n_1^L$, obtém-se:

$$x_1 = \frac{n_1^L}{n_2^L} \quad (1.3-34)$$

Substituindo-se n_1^L dado pela equação (1.2-4), tem-se:

$$x_1 = \frac{n_1^T - n_1^V}{n_2^L} \quad (1.3-35)$$

Para o caso do solvente não volátil, $n_2^L = n_{2,0}^T$, obtendo-se:

$$x_1 = \frac{n_1^T - n_1^V}{n_{2,0}^T} \quad (1.3-36)$$

Considerando-se a fase vapor ideal e fator de correção de Poynting desprezível, a equação do equilíbrio explícita na fração molar do soluto na fase gasosa fica:

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P} \quad (1.3-37)$$

que pode ser reescrita como:

$$\frac{n_1^V}{n_1^V + n_2^V + n_3^V} = \frac{x_1 \gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P} \quad (1.3-38)$$

Para fase vapor ideal tem-se:

$$n_1^V = \frac{V_s^V x_1 \gamma_1^\infty P_1^{sat}}{RT} \quad (1.3-39)$$

sendo V_s^V o volume da fase vapor. Representando-se n_1^V de (1.3-36) na equação (1.3-39) e rearranjando-se os termos, resulta:

$$x_1 = \frac{n_1^T}{n_{2,0}^T + \frac{V_s^V \gamma_1^\infty P_1^{sat}}{RT}} \quad (1.3-40)$$

Utilizando-se y_1 dado pela equação (1.3-37) e x_1 dado por (1.3-40) e considerando-se que, para solventes não voláteis, $P_2^{sat} \ll P$, a equação (1.2-22), torna-se:

$$\frac{dn_1^T}{dt} = - \frac{n_1^T \gamma_1^\infty P_1^{sat}}{n_{2,0}^T + \frac{V_s^\nu \gamma_1^\infty P_1^{sat}}{RT}} \frac{D_E}{RT} \quad (1.3-41)$$

Integrando-se a equação anterior, obtém-se:

$$\ln \frac{n_1^T}{n_{1,0}^T} = - \frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{n_{2,0}^T + \frac{V_s^\nu \gamma_1^\infty P_1^{sat}}{RT}} \frac{D_E}{RT} t \quad (1.3-42)$$

Relacionando-se a quantidade de soluto na célula à área do pico do soluto dada pela equação (1.3-20), resulta:

$$\ln \frac{S_1^T}{S_{1,0}^T} = - \frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{n_{2,0}^T + \frac{V_s^\nu \gamma_1^\infty P_1^{sat}}{RT}} \frac{D_E}{RT} t \quad (1.3-43)$$

Também, neste caso, observa-se uma variação exponencial de S_1 com o tempo. O coeficiente de atividade a diluição infinita do soluto é obtido do coeficiente angular de uma reta, ajustada com as seguintes coordenadas:

Abscissa: t

Ordenada: $\ln S_1^T$

E o coeficiente angular, β , é dado por:

$$\beta = - \frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{n_{2,0}^T + \frac{V_s^\nu \gamma_1^\infty P_1^{sat}}{RT}} \frac{D_E}{RT} \quad (1.3-44)$$

As grandezas medidas experimentalmente são: $n_{2,0}^T$, P , T , D_E , S_1 como função do tempo e V_s^ν .

Finalmente, o coeficiente de atividade a diluição infinita é obtido da seguinte expressão:

$$\gamma_1^\infty = \frac{\beta n_{2,0}^T RT}{P_1^{sat} (D_E + \beta V_s^\nu)} \quad (1.3-45)$$

A equação (1.3-43) reduz-se à equação:

$$\ln \frac{S_1^T}{S_{1,0}^T} = - \frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{n_{2,0}^T} \frac{D_E}{RT} t \quad (1.3-46)$$

quando $\beta V_s^\nu \ll D_E$. Portanto, para solutos muito voláteis o valor de β é alto e a influência do termo βV_s^ν no cálculo do coeficiente de atividade a diluição infinita deve ser considerada.

1.3.2 - Coeficiente de atividade a diluição infinita em misturas ternárias - Análise da fase vapor

No caso particular de um soluto (1) infinitamente diluído em uma mistura de dois solventes (2,3) não-voláteis (ou pesados), combina-se a equação do equilíbrio de igualdade das fugacidades de cada componente em cada fase e as equações do balanço de massa para cada componente na célula. A equação do balanço de massa para os solventes fica:

$$\frac{dn_2^T}{dt} = 0 \quad (1.3-47)$$

$$\frac{dn_3^T}{dt} = 0 \quad (1.3-48)$$

ou seja:

$$n_2^T = n_{2,0}^T = n_{2,0}^L \quad (1.3-49)$$

$$n_3^T = n_{3,0}^T = n_{3,0}^L \quad (1.3-50)$$

para todo intervalo de tempo.

Além disso se P_3^{sat} e $P_2^{sat} \ll P$, logo:

$$1 - \frac{x_2 P_2^{sat} \gamma_2}{P} - \frac{x_3 P_3^{sat} \gamma_3}{P} \cong 1 \quad (1.3-51)$$

Assim a equação (1.2 -21), para o balanço de massa do componente 1, torna-se:

$$\frac{dn_1^T}{dt} = - \frac{n_1^T}{n_{2,0}^T + n_{3,0}^T} \gamma_1^\infty P_1^{sat} \frac{D_E}{RT} \quad (1.3-52)$$

Integrando-se esta equação tem-se:

$$\ln \frac{n_1^T}{n_{1,0}^T} = - \frac{\gamma_{1,M}^\infty P_1^{sat}}{n_{2,0}^T + n_{3,0}^T} \frac{D_E}{RT} t \quad (1.3-53)$$

Relacionando a variação da quantidade de soluto na célula à área do pico do soluto que no caso do solvente não volátil é simplificada, resultando:

$$\ln \frac{S_1}{S_{1,0}} = \ln \frac{n_1^T}{n_{1,0}^T} \quad (1.3-54)$$

Relacionando-se (1.3-54) e (1.3-53) obtém-se:

$$\ln \frac{S_1^T}{S_{1,0}^T} = - \frac{\gamma_{1,M}^\infty P_1^{sat}}{n_{2,0}^T + n_{3,0}^T} \frac{D_E}{RT} t \quad (1.3-55)$$

que relaciona S_t com o tempo de forma exponencial para um soluto num solvente não volátil. O coeficiente de atividade a diluição infinita do soluto é obtido de uma reta ajustada. A equação (1.3-55) pode ser estendida para uma mistura de solventes resultando:

$$\ln \frac{S_t}{S_{t,0}} = - \frac{\gamma_{1,M}^{\infty} P_1^{sat}}{\sum_{j=1}^n n_{j,0}} \frac{D_E}{RT} t \quad (1.3-56)$$

onde S_t é a área do pico do soluto (1) num dado tempo t , $S_{t,0}$ é a área do pico do soluto no início do experimento, D_E é a vazão de gás de arraste, $\gamma_{1,M}^{\infty}$ é o coeficiente de atividade do soluto na mistura a diluição infinita, R é a constante dos gases perfeitos, T a temperatura absoluta da mistura, $\sum n_{j,0}$ é o número de moles dos solventes alimentados, inicialmente, na célula de equilíbrio e P_1^{sat} é a pressão de vapor do soluto na temperatura da mistura.

Pode-se notar que a expressão (1.3-56) é a equação de uma reta que envolve as variáveis $\ln (S_t/S_{t,0})$ e t , determinadas experimentalmente, com um coeficiente angular que inclui $\gamma_{1,M}^{\infty}$. Assim, tendo-se dados experimentais isotérmicos de área em função do tempo, é possível se construir um gráfico linear a partir do qual se extrai o valor do coeficiente de atividade a diluição infinita do soluto na mistura de dois, ou mais, solventes. O valor da pressão de vapor, P_1^{sat} , é calculado pela equação de Antoine com constantes da literatura. A vazão do gás de arraste medida na saída e ajustada para as condições de entrada, D_E , e a pressão da célula, P , são anotadas ao longo do experimento. O número de moles inicial da mistura de solventes é considerado inalterado.

1.3.3 Coeficiente de atividade a diluição infinita - Análise da fase líquida

O desenvolvimento que se segue foi feito pela primeira vez por Wobst et al., 1992, considerando fase vapor ideal.

Quando o soluto⁽¹⁾ está infinitamente diluído no solvente⁽²⁾ o valor de γ_1 é aproximado como sendo γ_1^∞ , coeficiente de atividade a diluição infinita. Neste caso a fração molar do solvente, x_2 , é praticamente igual a um e o coeficiente de atividade do solvente, γ_2 , é unitário, portanto, a equação do equilíbrio fica, para cada componente:

$$x_1 \gamma_1^\infty P_1^{sat} \phi_1^{sat} I_1 = y_1 \hat{\phi}_1^v P \quad (1.3-57)$$

$$P_2^{sat} \phi_2^{sat} I_2 = y_2 \hat{\phi}_2^v P \quad (1.3-58)$$

onde:

$$I_1 = \exp \left[\frac{V_1^L (P - P_1^{sat})}{RT} \right] \quad (1.3-59)$$

$$I_2 = \exp \left[\frac{V_2^L (P - P_2^{sat})}{RT} \right] \quad (1.3-60)$$

Substituindo-se (1.3-57) e (1.3-58) nas equações (1.2-21) e (1.2-22) tem-se:

$$\frac{dn_1^T}{dt} = - \frac{x_1 \gamma_1^\infty P_1^{sat} I_1 \phi_1^{sat}}{\hat{\phi}_1^v \left[1 + \frac{B_E P}{RT} \right]} \frac{D_E}{RT} \left[\frac{P}{P - \frac{x_1 \gamma_1^\infty P_1^{sat} I_1 \phi_1^{sat}}{\hat{\phi}_1^v} - \frac{P_2^{sat} I_2 \phi_2^{sat}}{\hat{\phi}_2^v}} \right] \quad (1.3-61)$$

$$\frac{dn_2^T}{dt} = - \frac{P_2^{sat} I_2 \phi_2^{sat}}{\hat{\phi}_2^v \left[1 + \frac{B_E P}{RT} \right]} \frac{D_E}{RT} \left[\frac{P}{P - \frac{x_1 \gamma_1^\infty P_1^{sat} I_1 \phi_1^{sat}}{\hat{\phi}_1^v} - \frac{P_2^{sat} I_2 \phi_2^{sat}}{\hat{\phi}_2^v}} \right] \quad (1.3-62)$$

Usando a notação:

$$CK_1 = \frac{P_1^{sat} \phi_1^{sat} I_1}{\hat{\phi}_1^v} \quad (1.3-63)$$

$$CK_2 = \frac{P_2^{sat} \phi_2^{sat} I_2}{\hat{\phi}_2^v} \quad (1.3-64)$$

$$CK_3 = \frac{\frac{D_E}{RT}}{1 + \frac{B_E P}{RT}} \quad (1.3-65)$$

e assumindo que:

$$x_1 \cong \frac{n_1^T}{n_2^T} \quad (1.3-66)$$

$$n_1^T = n_2^T x_1 \quad (1.3-67)$$

diferenciando (1.3-67) com relação a variável tempo, vem:

$$\frac{dn_1^T}{dt} = n_2^T \frac{dx_1}{dt} + x_1 \frac{dn_2^T}{dt} \quad (1.3-68)$$

Substituindo as equações (1.3-61) e (1.3-62) em (1.3-68) e rearranjando-se os termos, obtém-se:

$$\gamma_1^\infty = -\frac{n_2^T}{CK_1 CK_3} \frac{d(\ln x_1)}{dt} \left[\frac{P - x_1 \gamma_1^\infty CK_1 - CK_2}{P} \right] + \frac{CK_2}{CK_1} \quad (1.3-69)$$

A quantidade de solvente em função do tempo pode ser expressa pela seguinte expressão:

$$n_2^T = n_{2,0}^T - \int_{t_0}^t CK_1 CK_3 \left[\frac{P}{P - x_1 \gamma_1^\infty CK_1 - CK_2} \right] dt \quad (1.3-70)$$

As equações (1.3-69) e (1.3-70) envolvem, implicitamente, o coeficiente de atividade a diluição infinita, elas devem ser resolvidas por interação usando como estimativa inicial um valor de γ_1^∞ calculado da relação simplificada assumindo que:

$$P \cong P - \bar{x} \gamma_1^\infty CK_1 - CK_2 \quad (1.3-71)$$

$$\gamma_1^\infty = -\frac{n_2^T}{CK_1 CK_3} \frac{d(\ln x_1)}{dt} + \frac{CK_2}{CK_1} \quad (1.3-72)$$

$$\bar{x} = \frac{(x_0 + x)}{2} \quad (1.3-73)$$

Surový et al., 1990, recomenda usar como estimativa inicial para γ_1^∞ a seguinte equação:

$$\gamma_1^\infty = -\frac{n_{2,0}^T}{CK_1 CK_3} \frac{d(\ln x_1)}{dt} \quad (1.3-74)$$

Medidas experimentais da variação da concentração do soluto na fase líquida com o tempo permitem o cálculo da derivada contida na equação (1.3-72). A equação (1.3-69) se aplica tanto a mistura com solvente volátil como não volátil.

1.3.4. Coeficiente de atividade a concentração finita - Análise da fase vapor

Tratando-se de experimentos em que ambos, soluto e solvente, encontram-se em concentração finita ($x_i > 10^{-3}$) no interior da C.E.F., acompanha-se a variação da concentração de cada componente, na fase vapor, que é amostrada, em intervalos de tempo determinados. O número total de moles iniciais de cada componente, $n_{1,0}^T$ e $n_{2,0}^T$, é conhecido.

De posse de informações experimentais de pressão (P), temperatura (T), composição da fase vapor ao longo do tempo ($y_i(t)$), é possível se integrar as equações (1.2-21) e (1.2-22) com as condições de contorno $n_{1,0}^T$ e $n_{2,0}^T$ para $t = 0$. Desta maneira são determinadas a cada instante, os valores de n_1^T e n_2^T .

Uma forma de determinar o valor aproximado de x_i é considerar que se o volume da fase vapor for suficientemente pequeno de tal forma que as quantidades de soluto e solvente no vapor são desprezíveis, isto é, $n_1^L \gg n_1^V$ e $n_2^L \gg n_2^V$, obtém-se das equações (1.2-4) e (1.2-5), que:

$$n_1^T \cong n_1^L \quad (1.3-75)$$

$$n_2^T \cong n_2^L \quad (1.3-76)$$

e as frações molares na fase líquida, já definidas, ficam:

$$x_1 = \frac{n_1^T}{n_1^T + n_2^T} \quad (1.3-77)$$

$$x_2 = \frac{n_2^T}{n_1^T + n_2^T} \quad (1.3-78)$$

$$x_3 = 0 \quad (1.3-79)$$

Para garantir a condição acima é necessário que o espaço do vapor na célula seja reduzido ao mínimo possível. Portanto, com valores de y_i em função do tempo obtém-se n_1^T e n_2^T , e daí levando-se em (1.3-77) e (1.3-78), obtém-se os valores de x_1 e x_2 . Finalmente, os valores de γ_1 e γ_2 podem ser determinados pela equação (1.1-13).

Para que os valores dos coeficientes de atividade calculados, na fase líquida, se aproximem dos valores em equilíbrio, é necessário que o arraste de líquido seja o menor possível, isto retringiria a aplicabilidade da técnica a dois casos particulares:

- a.) Soluto e solvente não voláteis
- b.) Soluto volátil e solvente não volátil.

1.3.4.1 Soluto e solvente não voláteis.

Caso o soluto e o solvente sejam componentes pesados, de maneira que a concentração na fase gasosa seja muito pequena pode-se concluir que as equações (1.2-21) e (1.2-22) são simplificadas a:

$$\frac{dn_1^T}{dt} = 0 \quad (1.3-80)$$

$$\frac{dn_2^T}{dt} = 0 \quad (1.3-81)$$

e as frações molares de soluto e solvente na fase líquida em qualquer instante podem ser aproximadas pelas frações molares iniciais, que resultam:

$$x_1 \cong x_{1,0} = \frac{n_{1,0}^T}{n_{1,0}^T + n_{2,0}^T} \quad (1.3-82)$$

$$x_2 \cong x_{2,0} = 1 - x_{1,0} \quad (1.3-83)$$

$$x_3 = 0 \quad (1.3-84)$$

Desse modo, o coeficiente de atividade do soluto e do solvente podem ser determinados na região de concentração finita medindo-se experimentalmente: $n_{1,0}^T$, $n_{2,0}^T$, y_1 , y_2 , P e T .

1.3.4.2 - Soluto volátil e Solvente não volátil

Quando o solvente não é volátil ($y_2 = 0$) só é possível calcular o coeficiente de atividade do soluto, pela equação (1.1-13).

1.3.5. Coeficiente de atividade a concentrações finitas - Análise da fase líquida.

A pesquisa bibliográfica revelou que apenas os pesquisadores J. Ovecková, J. Surový e E. Graczová, 1991, trabalharam com determinação de coeficientes de atividade a concentração finita utilizando análise da fase líquida.

Considerando que a célula de equilíbrio contém componentes (1) e (2) a concentração finita, e que o equilíbrio termodinâmico entre as fases vapor e líquida está estabelecido, pode-se escrever a equação (1.1-13) para os dois componentes:

$$x_1 \gamma_1 P_1^{sat} \phi_1^{sat} I_1 = y_1 \hat{\phi}_1^v P \quad (1.3-85)$$

$$x_2 \gamma_2 P_2^{sat} \phi_2^{sat} I_2 = y_2 \hat{\phi}_2^v P \quad (1.3-86)$$

O balanço de massa na célula, para a fase gasosa, observando-se a Figura 1.1., resulta:

$$\frac{dn_3^G}{dt} = \dot{n}_3^G = \dot{n}_1^v + \dot{n}_2^v + \dot{n}_3^v \quad (1.3-87)$$

$$I = \frac{\dot{n}_3^v}{\dot{n}_3^G} + y_2 + y_1 \quad (1.3-88)$$

$$\frac{\dot{n}_3^v}{\dot{n}_3^G} = I - y_2 - y_1 \quad (1.3-89)$$

$$\dot{n}_3^G = \frac{\dot{n}_3^v}{I - y_2 - y_1} \quad (1.3-90)$$

$$P = P_1 + P_2 + P_3 \quad (1.3-91)$$

Das equações (1.3-85), (1.3-86) e (1.3-90) pode-se deduzir que:

$$\dot{n}_3^G = \dot{n}_3^v \left[\frac{P}{P - \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat} I_1 \phi_1^{sat}}{\hat{\phi}_1^v} - \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat} I_2 \phi_2^{sat}}{\hat{\phi}_2^v}} \right] \quad (1.3-92)$$

O balanço do componente (1) produz:

$$dn_1 = y_1 dn_3^G \quad (1.3-93)$$

A quantidade de substância (1) removida da solução líquida ($-dn_1$), pelo gás de arraste é:

$$-dn_1 = d(x_1 n_L) = x_1 dn_L + n_L dx_1 \quad (1.3-94)$$

onde:

$$dn_L = -(dn_3^G - dn_3^v) \quad (1.3-95)$$

Dividindo a equação (1.3-94) por dt , vem:

$$-\frac{dn_1}{dt} = x_1 \frac{dn_L}{dt} + n_L \frac{dx_1}{dt} \quad (1.3-96)$$

Combinando-se as equações (1.3-85), (1.3-92), (1.3-95) e (1.3-96) tem-se:

$$n_3^G = \frac{P \hat{\phi}_1^v}{P \hat{\phi}_1^v - P_1^{sat} \gamma_1 \phi_1^{sat} I_1} \left[n_3^v + \frac{n_L}{x_1} \frac{dx_1}{dt} \right] \quad (1.3-97)$$

Cada uma das medidas deve satisfazer ambas condições dadas pelas equações (1.3-92) e (1.3-97), resultando na equação (1.3-98) que se segue:

$$f = \frac{P \hat{\phi}_1^v}{P \hat{\phi}_1^v - P_1^{sat} \gamma_1 \phi_1^{sat} I_1} \left[n_3^v + \frac{n_L}{x_1} \frac{dx_1}{dt} \right] - n_3^v \left[\frac{\hat{\phi}_1^v \hat{\phi}_2^v}{P \hat{\phi}_1^v \hat{\phi}_2^v - x_1 \gamma_1 P_1^{sat} I_1 \phi_1^{sat} \hat{\phi}_2^v - x_2 \gamma_2 P_2^{sat} I_2 \phi_2^{sat} \hat{\phi}_1^v} \right] = 0 \quad (1.3-98)$$

Da equação (1.3-98) é possível compor a função objetivo de minimização que proporciona o vetor C dos coeficientes da equação de g^E (energia livre de Gibbs excedente). A função objetivo pode ser:

$$F(C) = \sum_{j=1}^N f_j \quad (1.3-99)$$

Uma forma equivalente, e mais apropriada, da equação (1.3-98) é:

$$\left[\frac{\frac{1}{n_3^v} \frac{n_L}{x_1} \frac{dx_1}{dt}}{\left(1 - \frac{K_1 \hat{\phi}_2}{K_2}\right)} \right] + I = 0 \quad (1.3-100)$$

onde:

$$K_2 = P \hat{\phi}_1^v \hat{\phi}_2^v - x_1 \gamma_1 P_1^{sat} I_1 \phi_1^{sat} \hat{\phi}_2^v - x_2 \gamma_2 P_2^{sat} I_2 \phi_2^{sat} \hat{\phi}_1^v \quad (1.3-101)$$

$$K_1 = P \hat{\phi}_1^v - P_1^{sat} \gamma_1 \phi_1^{sat} I_1 \quad (1.3-102)$$

É apropriado usar minimamente 12 pontos tais que estejam distribuídos por toda a faixa de concentração. A função que ajusta os pontos (x_1, t) pode ser dada por:

$$x_1 = x_0 + at + bt^2 \quad (1.3-103)$$

$a = \{dx_1/dt\}_{t=0}$ é o valor inicial da derivada.

Ambos $x_{1,0}$ e "a" foram estimados de uma medida cromatográfica relacionando concentração-tempo. Os parâmetros da equação (1.3-103) serão estimados pelo Método dos Mínimos Quadrados e para sua estimativa utiliza-se de sete a dez pontos (x_1, t) . O cálculo de n_L pode ser feito pela equação (1.3-104):

$$n_L(t) = n_L(t=0) - (n_3^v(t) - n_3^G(t)) \quad (1.3-104)$$

As variáveis medidas experimentalmente são: n_3^G ; as composições da fase líquida a cada tempo (x_1, t) ; pressão (P) e temperatura (T) da mistura na célula. As composições da fase gasosa são calculadas pelas equações de equilíbrio supondo fase gasosa ideal. Os parâmetros da função g^E serão determinados por métodos numéricos apropriados.

1.4. Discussões.

A abordagem, usualmente, utilizada para tratar dados de equilíbrio líquido-vapor, é a $\gamma - \phi$, ou seja, a fase líquida é referenciada com correção do afastamento da idealidade através dos coeficientes de atividade, por outro lado, o afastamento da idealidade da fase gasosa é previsto

calculando-se a fugacidade através da equação virial, que é muito aplicada a sistemas não ideais gasosos a baixas pressões.

O sistema adotado para o método do arraste, que pode ser definido de maneira resumida como o borbulhamento de um gás inerte numa mistura multicomponente, na realidade, só se encontra em real equilíbrio no momento da medida experimental. O fato de se desprezar a equação de equilíbrio do gás inerte, baseia-se na hipótese de que sua solubilidade na mistura é muito pequena, o que pode até ser verificado através de cálculos de equilíbrio (Sandler, 1989) ou tabelas da literatura (Hildebrand et al., 1970).

A determinação de coeficientes de atividade a concentração finita com análise da fase vapor, limita-se muito a misturas com solvente não-volátil, além de que, as técnicas propostas na literatura apresentam simplificações que podem ser evitadas; a necessidade de uma função g^E (energia livre de Gibbs excedente) para a determinação final dos valores de coeficientes de atividade, é também uma limitação a ser transposta.

Coeficientes de atividade a diluição infinita determinados através do método do arraste, ainda são, mais precisamente determinados, com amostragem da fase gasosa, uma vez que não é necessário curva de calibração e as amostragens são feitas na própria linha de gás, na saída da célula. Cuidados devem ser tomados com a possível condensação da amostra. A utilização da amostragem da fase líquida é uma técnica interessante, contudo está sempre condicionada a aproximações e estimativas iniciais para o conhecimento final do valor do coeficiente de atividade a diluição infinita.

Capítulo 2

Medidas experimentais de coeficientes de atividade utilizando o método do arraste.

2.1. Introdução.

Neste Capítulo são apresentadas as metodologias experimentais utilizadas neste trabalho para medida de coeficientes de atividade a diluição infinita e a concentração finita. Especificamente, é descrita, em detalhe, uma nova célula de equilíbrio do método do arraste que apresentou um bom desempenho em medidas diretas de coeficientes de atividade. Uma descrição da instalação experimental é também analisada.

Para melhor situar a contribuição experimental deste trabalho, inicialmente é dada uma visão sucinta das técnicas experimentais disponíveis para determinação direta de coeficientes de atividade a diluição infinita. Julgou-se desnecessário comentar sobre os métodos de determinação direta de ELV a baixa pressão já que são por demais conhecidos e de uso rotineiro. Uma boa visão das técnicas de medida de ELV pode ser obtida na obra clássica de Halá et al. 1967.

2.2. Determinação experimental direta de coeficientes de atividade a diluição infinita.

Uma variedade de métodos experimentais estão disponíveis, na literatura, para medir diretamente, γ_i^∞ , coeficientes de atividade a diluição infinita. Os métodos são, frequentemente, complementares, ou seja, cobrem diferentes faixas de volatilidade relativa entre os componentes da mistura. Normalmente um dado método é aplicável a um sistema binário mas não é para outro. Às vezes para um dado sistema, mais que um tipo de método pode ser utilizado, como se verifica no banco de dados DDB (Dortmund Data Bank).

Segundo Sandler, 1996 e Eckert & Sherman, 1996, os métodos mais usuais são: Cromatografia dinâmica, Ebulliometria diferencial, Método do ponto de orvalho, Headspace, técnica da pressão diferencial, método diluidor ou do arraste e solubilidade inversa. Um comentário breve será feito a respeito de cada método. Nenhum comentário mais completo constará neste trabalho, por estar fora dos objetivos propostos.

1. Cromatografia dinâmica (GLC).

(Pecsar & Martin, 1966; Barker & Hilmi, 1967; Parcher et al., 1975; Laub et al., 1978; Thomas et al., 1982a, b)

Talvez o mais antigo método para medida direta de γ_i^∞ é o método da cromatografia dinâmica (James & Martin, 1952). Nesta técnica, o solvente é colocado dentro de uma coluna cromatográfica e uma pequena quantidade de soluto é injetada. O tempo de residência dá a medida do coeficiente de partição gás-líquido. Normalmente a fase gasosa é ideal ou próxima do ideal. A equação aplicada ao caso de experimentos realizados em pressões baixas pode ser encontrada em Sandler, 1996, e é escrita:

$$\ln \gamma_i^\infty(T) = \ln \left[\frac{n_1^c P_1^{vap}}{RT} \right] + \frac{V_1^{vap} P_1^{vap}}{RT} - \frac{\bar{V}_1 P}{RT} \quad (2.2-1)$$

onde n_1^c é o número de moles de soluto na coluna, V_N é o volume total de retenção do soluto colocado na coluna, V_1^{vap} é o volume molar do soluto líquido na sua pressão de vapor P_1^{vap} e $\bar{V}_1$ é o seu volume parcial molar a infinita diluição na pressão P da coluna.

As principais dificuldades com este método está na determinação do número de moles do solvente na coluna em qualquer tempo e no volume total de retenção, que é o volume de gás passando através da coluna entre a injeção e a eluição do soluto. As medidas são rápidas e facilmente executadas. A pureza dos componentes não é fator crucial nas medidas. Uma limitação é que o soluto deve ser mais volátil que o solvente. O método dá melhores resultados se o soluto for extremamente mais volátil que o solvente. Frequentemente, problemas de adsorção nas superfícies e interfaces tem desaconselhado o método principalmente para compostos polares e próticos.

2. Método estático (ou técnica da pressão diferencial) e método ebulliométrico.

(Pividal et al., 1992; Thomas et al, 1982 a, b; Scott, 1986; Trampe & Eckert, 1990)

O uso de uma célula estática e a ebulliometria diferencial são dois métodos diretos de medida de coeficientes de atividade a diluição infinita. No primeiro é feita a medida da pressão de equilíbrio devido a adição de uma pequena quantidade de um componente (soluto) num solvente puro numa temperatura constante. Os resultados dessas medidas permitem o cálculo de γ_i^∞ pela equação:

$$\gamma_i^\infty = \frac{P_j^{vap} + \left(\frac{\partial P}{\partial x_i} \right)_{T, x_i \rightarrow 0}}{P_i^{vap}} \quad (2.2-2)$$

em que i é o soluto, j o solvente, x é a fração molar, P é a pressão e T a temperatura.

Os principais problemas com este método são: (1) o soluto deve ser totalmente desgaseificado, (2) a pressão de vapor do soluto deve ser suficientemente alta para fazer uma contribuição mensurável para a pressão total da mistura e (3) vaporização parcial do soluto dentro do espaço morto da célula deve ser evitada, principalmente para solutos altamente voláteis.

Alternativamente, pode-se usar ebuliometria diferencial, com dois ebuliômetros iguais conectados na mesma pressão e medir a variação da temperatura de ebulição com pequenas variações na composição. Dados isobáricos de temperatura-fração molar de i na fase líquida são coletados para o cálculo da derivada de T em relação à composição na seguinte expressão:

$$\gamma_i^\infty = \frac{P_j^{\text{vap}} - \left(\frac{dP_j^{\text{vap}}}{dT} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial x_i} \right)_{P, x_i \rightarrow 0}}{P_i^{\text{vap}}} \quad (2.2-3)$$

O maior problema deste método ocorre quando se quer trabalhar com uma mistura solvente-soluto com grande diferença de volatilidade. Normalmente, a composição da mistura preparada não é a mesma que se está processando dentro do ebuliômetro devido a condensação do vapor. Para misturas soluto-solvente com pequena diferença de volatilidade o método conduz a resultados bastante precisos.

3. Método do ponto de orvalho.

(Trampe & Eckert, 1993; Suleiman & Eckert, 1994)

Neste método, um solvente, ou solução de composição conhecida é vaporizada e termostatzada, então permitindo um efeito de sinal sobre o sensor óptico. O equipamento emprega um resfriador para termoelétrico para resfriar um pequeno espelho de metal até que um fino filme de condensação sobre o espelho é detectado por raio laser. Este experimento é excelente para sistemas com baixa volatilidade relativa, que são matematicamente difíceis para a técnica ebuliométrica e não mensuráveis por cromatografia. Os dados deste método têm sido aplicados somente a sistemas aquosos na faixa de temperatura de 10 - 75°C.

4. Headspace.

(Husam & Carr, 1985; Li, 1992.)

É um método poderoso e versátil para determinação de γ_i^∞ para uma ampla faixa de sistemas. Neste método uma quantidade conhecida de soluto é dissolvida em um solvente termostatizado e uma amostra do vapor em equilíbrio é coletada, e analisada por cromatografia. O espaço do vapor é mantido pequeno e a composição do líquido é corrigida para quantidade de material no vapor. Grande cuidado deve ser tomado para evitar adsorção sobre superfícies. Calibração apropriada é necessária. É aplicável a uma ampla faixa de volatilidades relativas. É um método razoavelmente difícil de executar, requer facilidades em modificar colunas cromatográficas e detetores para várias combinações soluto/solvente. O sistema, para coleta de dados experimentais, é altamente automatizado.

Uma variação deste método que minimiza as dificuldades de calibração é o headspace indireto (Li, 1992). Neste método o espaço líquido consiste de dois solventes imiscíveis, hexadecano e água. Quantidades pequenas de soluto são primeiro adicionadas a um dos solventes, e então, incrementos do segundo solvente são adicionados, com contínuas amostragens da fase vapor. As mudanças na concentração do soluto no vapor está relacionada com o coeficiente de partição do hexadecano/água, que por sua vez está relacionado com o γ_i^∞ . Este método é aplicável aos sistemas com alta volatilidade relativa.

5. Método Diluidor

(Leroi et al., 1977; Hradetsky et al., 1990; Carr et al., 1993)

O método do arraste ou diluidor é um excelente método para medir γ_i^∞ em valores muito altos de volatilidade relativa. Neste método, uma solução diluída é preparada e um gás inerte (geralmente hélio) é borbulhado através da mistura, arrastando o soluto diluído que é, então, analisado por cromatografia. Cuidados devem ser tomados para alcançar boa transferência de massa tão bem quanto alcançar linearidade do detetor sobre uma faixa dinâmica bem ampla. As vantagens deste método são: (1) É facilmente executado, (2) serve para medidas diretas de valores altos de γ_i^∞ e (3) não é necessária curva de calibração, já que a meia-vida da curva e decaimento da área de soluto já permite o cálculo direto de γ_i^∞ .

6. Dados de solubilidade líquido-líquido

(Eckert & Sherman, 1996)

Dados de solubilidade líquido-líquido podem ser usados para encontrar γ_i^∞ quando a solubilidade não é tão grande. Uma vez que duas fases estão em equilíbrio, pode-se escrever, para o componente 2, utilizando a abordagem γ para ambas, que:

$$x_2^I \gamma_2^I = x_2^{II} \gamma_2^{II} \quad (2.2-4)$$

onde I e II são as fases, e 2 é o componente infinitamente diluído. Assim, uma boa aproximação é: $x_2^{II} = 1$ e $\gamma_2^{II} = 1$ e γ_2^∞ é o inverso da solubilidade na fase rica I, dado pela equação:

$$\gamma_2^\infty = 1/x_2^I \quad (2.2-5)$$

Se existe uma boa solubilidade mútua entre os dois componentes, o método gera bons resultados. Geralmente para o método ser aplicável, a solubilidade deveria ser pequena, talvez menor que 1%, então os valores resultantes de γ_i^∞ são sempre altos, maiores que 100.

2.3. Aspectos gerais da célula de equilíbrio de fases (CEF).

A célula de equilíbrio de fases é um dos principais acessórios na determinação experimental de coeficientes de atividade pelo método do arraste. Dentre as células de equilíbrio encontradas na literatura pode-se citar aquelas utilizadas por: Leroi et al., 1977, Fabries et al., 1977, Richon et al., 1980, Dolezal et al., 1981, Richon et al., 1985, Cori & Delogu, 1986b, Surovy et al., 1990, Hradetzky et al., 1990, Ovecková et al., 1991, Dohnal & Horaková, 1991, Wobst et al., 1992, e Moraes, 1993. Todas as células foram construídas em vidro pyrex.. Cabe ressaltar que o precursor do método do arraste foi Leroi et al., 1977, e que a partir dele, os demais autores, imprimiram esforços no sentido de melhorar os aspectos de medidas experimentais e eficiência da célula.

O primeiro trabalho desenvolvido no LPT (Laboratório de Propriedades Termodinâmicas / UNICAMP) utilizando o método do arraste para determinação de coeficientes de atividade foi o de Moraes, 1993. Esta pesquisa utilizou uma célula de equilíbrio simples, muito parecida com a de Leroi et al., 1977. O esquema da célula encontra-se na Figura 2.1.

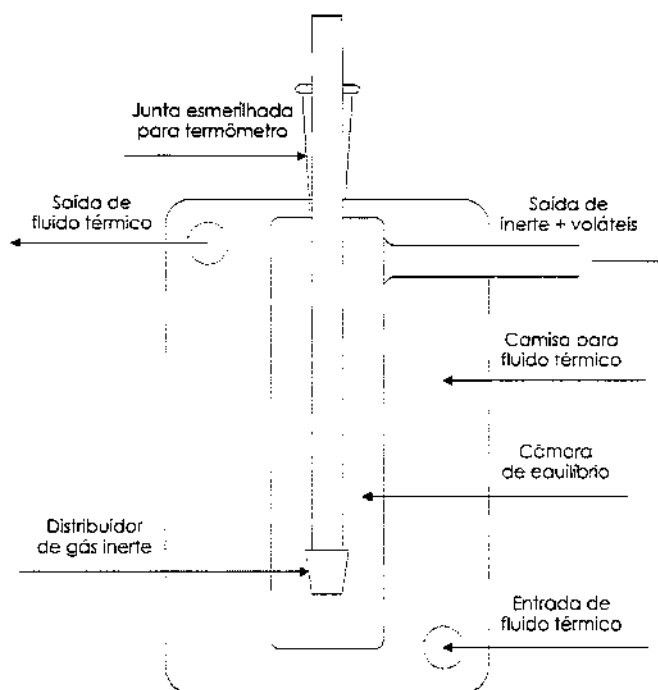


Figura 2.1 - Esquema da célula de equilíbrio utilizada por Moraes, 1993.

No esquema da célula observa-se a câmara de equilíbrio que acomoda a mistura líquida de trabalho, o tubo de alimentação do gás de arraste está mergulhado no seio da mistura e a distribuição do gás é feita através de placa de vidro sinterizado, a medida da temperatura da mistura é feita por termômetro de vidro calibrado (precisão = $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$) e a adição e retirada da mistura de trabalho é feita pelo orifício que acomoda o termômetro.

As limitações das células encontradas na literatura motivaram a busca e a criação de uma nova célula que permitisse trabalhar, eficientemente, no sentido de determinar coeficientes de atividade a concentrações finitas e a diluição infinita. Essas limitações estavam ligadas à má distribuição do gás pela célula, considerável afastamento do equilíbrio no primeiro contato gás-líquido devido ao não aquecimento do gás na entrada da célula e medida de temperatura feita por equipamento pouco preciso. A Figura 2.2. representa um esquema da nova célula construída e que foi utilizada na coleta de dados experimentais nesse trabalho. As medidas cotadas na Figura 2.2. estão em milímetros.

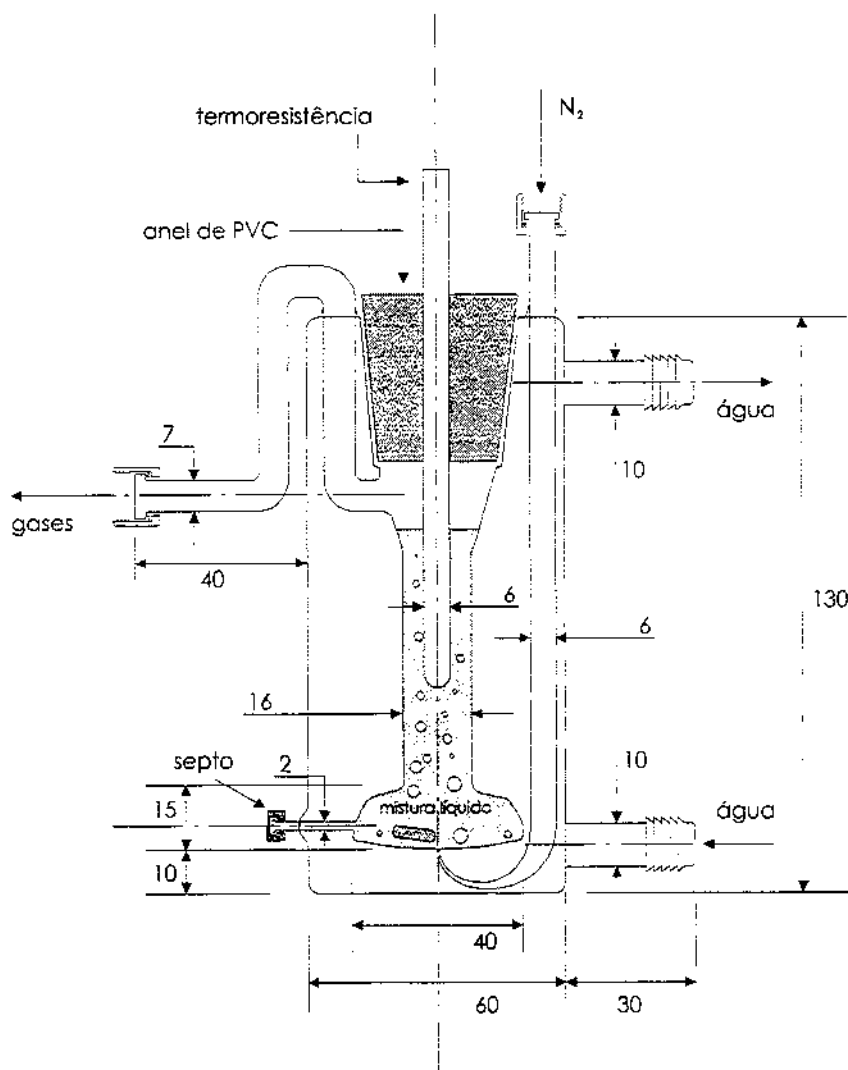


Figura 2.2. Esquema da célula de equilíbrio de fases (CEF) utilizada para determinação de coeficientes de atividade.

A célula foi confeccionada em vidro pyrex, acomodando cerca de 25 ml de mistura que pode ser homogeneizada por agitação magnética. As características da nova célula que lhe conferem vantagens em relação a outras descritas na literatura são comentadas a seguir:

- * A alimentação do gás de arraste se dá por um tubo de vidro que passa pela jaqueta termostática de modo a homogeneizar as temperaturas do gás de arraste e da mistura líquida na célula;
- * Um único micro-orifício localizado na base da célula permite introduzir o gás, logo abaixo da barra magnética em movimento, de modo a quebrar a bolha e promover uma rápida transferência de massa;
- * O tubo de saída do gás tem forma de “U” invertido de modo a impedir o arraste de líquido da célula;

* A tampa de teflon que fixa a termoresistência dá perfeita vedação e é removível, facilitando a limpeza ao final do experimento;

* Um septo colocado lateralmente junto à base da célula permite tanto a admissão do soluto por micro-seringa, como a amostragem da fase líquida, o que, é útil quando se trabalha com misturas de solventes;

* A temperatura (T) é medida por termoresistência calibrada (precisão: $\pm 0,005^{\circ}\text{C}$), facilitando a leitura e dando maior precisão à medida em relação a células congêneres que utilizam termômetro de vidro.

* A medida da pressão (P) de equilíbrio na célula (precisão : $\pm 0,5$ mmHg) era feita na linha de gás alguns centímetros antes de sua entrada na célula.

2.4. Instalação experimental utilizada na determinação de dados de coeficientes de atividade.

A aparelhagem completa para determinação de coeficientes de atividade a concentrações finita e a diluição infinita, encontra-se esquematizada na Figura 2.3.. Alguns pesquisadores como Leroi et al. (1977), Richon et al. (1980), Dolezal et al. (1981), Richon et al. (1985), Cori e Delogu (1986a,b), Surovy et al. (1990), Hradetzky et al. (1990), Ovecková et al. (1991), Wobst et al. (1992- parte II), Dohnal et al. (1991) e Morais, (1993), propuseram esquemas para a aparelhagem experimental, ressaltando, em alguns casos, o design detalhado da célula de equilíbrio utilizada.

A Figura 2.3. permite uma visão global do equipamento. Os vasos 1, 2 e 3 contém, respectivamente: ar sintético, hidrogênio e nitrogênio. As linhas de ar sintético e hidrogênio são necessárias para o processo de análise da fase gasosa por detetor de ionização de chama. A linha de nitrogênio divide-se em duas: uma alimenta a coluna cromatográfica, arrastando a amostra gasosa que está contida no loop da válvula de amostragem (17), a outra é a responsável pela eluição da mistura líquida que está contida na célula de equilíbrio.

As linhas que transportam gás puro são, geralmente, confeccionadas de tubo de cobre de 1/8 in de diâmetro.

O gás de arraste que é alimentado na célula de equilíbrio de fases (CEF) ao sair do tubo pressurizado passa pela válvula controladora de pressão (6) e pela válvula agulha controladora de vazão (7), essas válvulas asseguram a manutenção da pressão constante na linha e a invariabilidade da vazão total de gás pela célula. Saindo da válvula (7) o gás passa através de uma válvula de três vias (5); esse acessório permite que o escoamento mude de direção e a vazão ajustada na válvula agulha (7) seja medida no fluxímetro de filme (4). Caso a vazão esteja de acordo com o desejado,

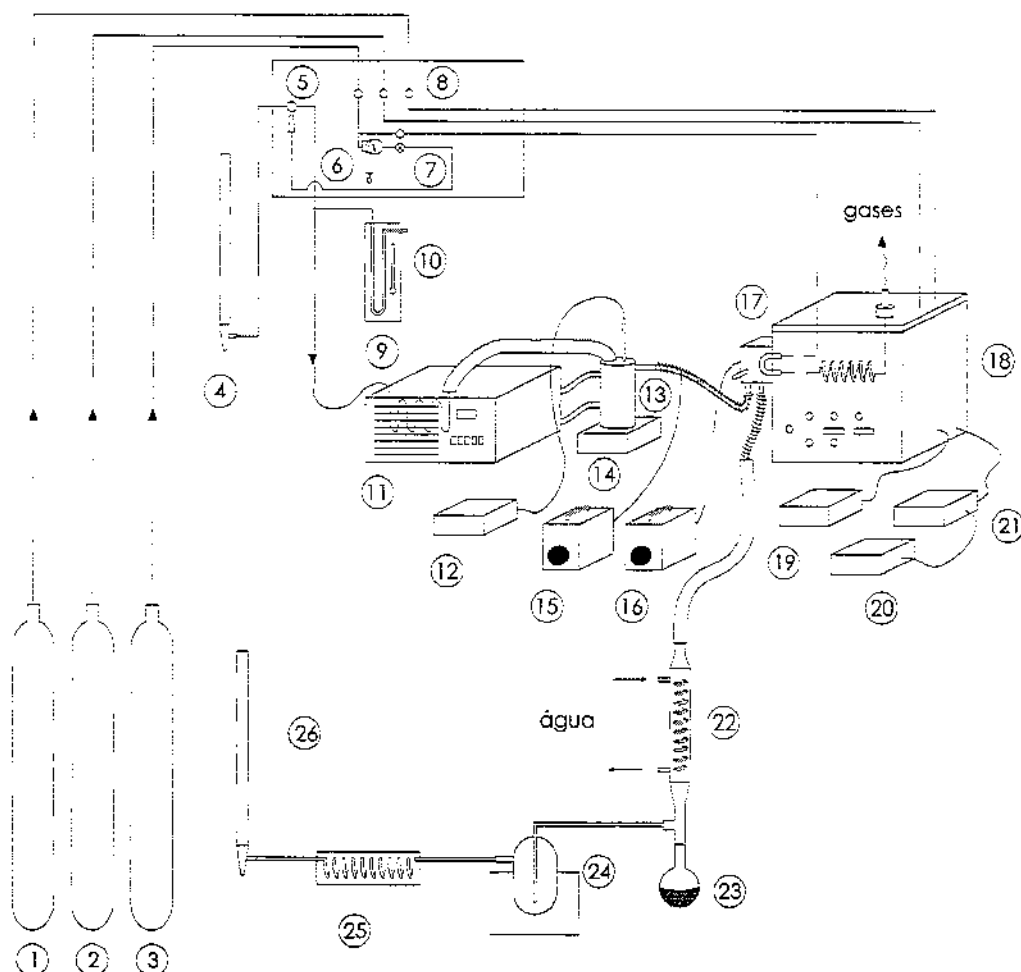


Figura 2.3. Aparelhagem para determinação experimental de coeficientes de atividade.

gira-se a posição da chave de controle da válvula de três vias em direção ao escoamento que irá alimentar a CEF (13). Detalhes da CEF foram discutidos anteriormente. Medida de pressão na célula é feita na linha, e é tomada através de um manômetro de mercúrio (9), acoplado a um termômetro de onde se obtém o valor da temperatura ambiente (10). O gás de arraste desloca-se para uma serpentina mergulhada num banho termostático (11). O banho possui duas finalidades: termostatar a mistura líquida através de uma camisa que envolve a célula e ajustar a temperatura do gás de arraste o mais próximo possível da temperatura da mistura líquida, aproximando melhor, ambas as fases, do equilíbrio térmico. O gás é alimentado à célula de equilíbrio (13), que se encontra acoplada ao equipamento, através de um micro-orifício. A mistura é agitada por meio de um agitador magnético (14) que confere homogeneidade além de quebrar a bolha o que é importante para promover a transferência de calor e massa entre as fases líquida e gasosa. O gás sai da célula

arrastando um ou mais componentes, entrando na válvula de amostragem (17) que possui, internamente, um loop onde a amostra é coletada e enviada, através do gás de arraste do cromatógrafo (Modelo CG 35) (18), para o sistema de ionização de chama. O eletrômetro (19), integrador (Modelo CDS 111) (21) e registrador (Modelo SRG -GC) (20) são periféricos que auxiliam na determinação numérica da área dos picos (S_i) proveniente dos componentes arrastados da célula. A válvula de amostragem e a tubulação que a circunda são aquecidas no sentido de evitar a condensação dos componentes contidos na amostra que é enviada ao cromatógrafo, portanto, fitas de aquecimento, controladas por variac (15,16), envolvem todo o corpo da válvula e tubulações adjacentes. O gás não amostrado passa por um sistema de condensação de voláteis que é composto por: condensador (22,23), trap (vaso de vidro mergulhado em gelo) (24), banho (25). O gás de saída (livre de orgânicos) passa, finalmente por um fluxímetro de filme onde sua vazão (D_s) é medida, à temperatura e pressão ambientes.

As linhas de escoamento de gases puros foram construídas de cobre e aquelas que transportam gás de arraste misturado com orgânicos são de aço inox.

A válvula de amostragem permanece aquecida a 145°C e a tubulação de saída da célula e entrada da válvula em torno de 80°C .

A concentração dos componentes presentes na fase gasosa oriunda da célula é determinada através da análise de amostra por detetor de ionização de chama. A vazão de gases utilizada nas análises está na faixa de 23-30 / 24-31 / 170-294 (cm^3/min) para $\text{H}_2/\text{N}_2/\text{Ar}$, respectivamente. Quando se trabalha com misturas soluto/solvente ambos em concentrações finita, curvas de calibração de área do pico em função da fração na fase gasosa são necessárias, o mesmo não se verifica no caso de determinação de coeficientes de atividade a diluição infinita. Por outro lado, o valor da vazão de gás de arraste de saída da célula (D_s) é um dado importante somente nos experimentos a diluição infinita.

2.5 - Procedimento experimental para determinação de coeficientes de atividade.

2.5.1. Experimento a diluição infinita de mistura binária (soluto(1) - solvente(2)) - análise da fase vapor

Utilizando-se uma célula limpa e seca, mede-se o volume de solvente com pipeta calibrada que é, em seguida, transferido à célula. Ao se estabilizar o banho termostático e a linha base do cromatógrafo, acopla-se a célula ao sistema, alimenta-se o soluto com

microseringa pelo septo na lateral da célula, liga-se a agitação e inicia-se o borbulhamento de gás de arraste. O volume de soluto alimentado aos experimentos varia de 4 a 12 μl , o que, na maioria dos casos, gera uma concentração inicial de soluto em torno de 10^{-4} molar, estando de acordo com a definição de região diluída segundo os estudos de Alessi et al., 1991.

Os dados de concentração do soluto na fase gasosa são determinados periodicamente, em intervalos de 15 a 60 minutos, dependendo da volatilidade deste. O intervalo de tempo de duração total do experimento foi escolhido de modo que a área do pico do soluto seja aproximadamente, no mínimo, igual a metade da área determinada no início do experimento. A duração total do experimento é função da volatilidade do soluto. Com solutos muito voláteis consegue-se pontos suficientes para caracterizar a reta em cerca de duas horas. Por outro lado, pode-se necessitar de cerca de 14 horas para se obter dados confiáveis de γ^{∞} de solutos pouco voláteis.

2.5.2 - Experimento a diluição infinita de mistura ternária (soluto(1)-solvente(2)-solvente(3)) - análise da fase vapor.

À célula de equilíbrio limpa e seca são alimentadas massas medidas dos dois solventes que perfazem uma concentração desejada, através da abertura superior onde se aloja a termoresistência de medida da temperatura. Em seguida, fecha-se a célula com a tampa de teflon e aguarda-se a estabilização do sistema de termostatização e da linha base do cromatógrafo. Estando o equipamento nas condições desejadas, conecta-se a célula ao equipamento, alimenta-se o soluto com microseringa pelo septo na lateral da célula, liga-se a agitação e inicia-se o borbulhamento de gás de arraste, que no caso é o nitrogênio.

Os dados de concentração do soluto são determinados periodicamente, sendo também anotadas a vazão do gás de arraste, a temperatura e a pressão na célula. O intervalo de tempo é escolhido aleatoriamente e varia de 15 a 60 min de acordo com a mistura. O experimento pode finalizar quando a área do pico do soluto seja aproximadamente igual à metade da área determinada inicialmente.

Como, na maioria dos casos, não se observaram picos dos solventes nos cromatogramas, considerou-se que não houve perdas e as concentrações dos solventes da célula permaneceram inalteradas. Caso fossem observados picos de solventes, as concentrações poderiam ser determinadas periodicamente amostrando-se a fase líquida pelo septo lateral e analisando-se a mistura no cromatógrafo.

2.5.3 - Experimento a concentração finita com misturas binárias (soluto/solvente) - análise das fases líquida e vapor.

Utilizando-se uma célula limpa e seca, mede-se, com pipeta calibrada, o volume de solvente e de soluto que são, em seguida, transferidos à célula. Ao se estabilizar o banho termostático e a linha base do cromatógrafo, acopla-se a célula ao sistema e inicia-se o borbulhamento de nitrogênio. A coleta simultânea de amostras das fases (gasosa e líquida) inicia-se e é feita em intervalos de 15 minutos por cerca de uma hora. A injeção de amostra, da fase gasosa, no cromatógrafo, é feita concomitantemente, com a amostragem da fase líquida através de microseringa pelo septo da célula. A amostra de líquido em equilíbrio com a amostra de vapor injetada é reservada em recipientes, fechados com septos apropriados, contendo solvente (Acetona ou Dioxano) e analisada posteriormente quando da saída dos picos provenientes da fase gasosa. Os valores de concentração dos componentes na fase gasosa (y) são obtidos através de curva de calibração (Apêndice E) para o componente específico. Por outro lado, para a concentração do componente na fase líquida (x), são determinados os fatores para cada componente de acordo com a quantidade e tipo de solvente (Acetona ou Dioxano) utilizado na diluição da amostra. Um aspecto importante da célula de equilíbrio que demonstra um avanço relativo a outras, é que, após o término de um experimento, não é necessário desacoplar a célula do equipamento para modificar a concentração da mistura, isto pode ser feito retirando um volume de mistura e acrescentando o mesmo volume de um dos componentes puros, diluindo, o segundo componente e concentrando o primeiro. Dessa maneira, é possível, determinar de oito a dez pontos experimentais, em apenas um dia de trabalho. Obviamente, que o estudo completo para uma dada mistura binária, requer, outros pré-requisitos que torna o trabalho experimental mais demorado, quais sejam:

1. Escolha do solvente para diluição da amostra;
2. Determinação das condições cromatográficas para análise da fase gasosa e da fase líquida;
3. Escolha do tipo de coluna para separação completa dos componentes;
4. Determinação dos fatores para cada componente;
5. Levantamento da curva de calibração para o componente de acordo com as condições experimentais específicas que irão ocorrer os experimentos;

Estima-se que uma curva completa (aproximadamente dez pontos) possa ser obtida em uma semana.

2.6. Resultados experimentais

2.6.1. Resultados das medidas de γ_i^∞ em misturas binárias e ternárias.

Nos experimentos a diluição infinita foram coletados, a cada intervalo de tempo, dados de: tempo (t), S_i (área do pico do soluto), temperatura da célula (T), vazão de gás de arraste (D_E). A pressão na célula de equilíbrio (P) manteve-se constante em todos os experimentos e foi anotada apenas no início e final do experimento. Os desvios em cada variável eram calculados para cada ponto experimental de modo a se obter o erro cometido no cálculo do coeficiente de atividade a diluição infinita. As equações para cálculo dos desvios (erros) em cada variável encontram-se no Apêndice F. A faixa de desvios calculada para cada variável pode ser encontrada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Faixa de desvios nas variáveis medidas nos experimentos a diluição infinita.

Variável	Erro Experimental (σ)
Tempo	$\sigma_{t(min)} = 0,5 \text{ min}$
Temperatura	$\sigma_T(^{\circ}C) = 0,03 - 0,06$
Concentração	$\sigma_{x_i} = 0,0001 - 0,0003$
Área do pico	$\sigma_{S_i} = 0,04 \text{ a } 3\% \text{ de } S_i$
Vazão de gás	$\sigma_{D_E} = 0,1 \text{ cm}^3/\text{min}$
Coeficiente de atividade a diluição infinita	$\sigma_{\gamma_i^\infty} = 0,02 - 15,6$

Os primeiros testes com o equipamento foram conduzidos de maneira a verificar a confiabilidade para determinação de dados experimentais de coeficientes de atividade a diluição infinita. Corridas experimentais iniciais foram realizadas em um tempo de eluição (arraste de soluto) bastante extenso até que a área do pico do soluto fosse reduzida de aproximadamente dez vezes. A partir dos dados coletados construiu-se gráficos do logaritmo da área do pico em função do tempo de experimento, como o da Figura 2.4. para a mistura benzeno-NMP. Aplicando-se as equações (1.3-29) ou (1.3-43), do Capítulo 1, calculou-se o valor do coeficiente de atividade utilizando os pontos experimentais em qualquer fase do experimento (ou conjunto de pontos). Percebeu-se que, ao se calcular o valor de γ_i^∞ para o soluto utilizando os cinco pontos iniciais, bem como os cinco pontos ao final do experimento, o valor do coeficiente não apresentava variação na primeira casa decimal, o mesmo acontecia tomando todos os pontos experimentais para realizar o cálculo. Procedeu-se portanto, em

grande parte dos experimentos, na determinação do γ_i^∞ fazendo-se a coleta de dados (S_i, t) até que a área do pico do soluto tornava-se, no mínimo, a metade do valor de área no início do experimento.

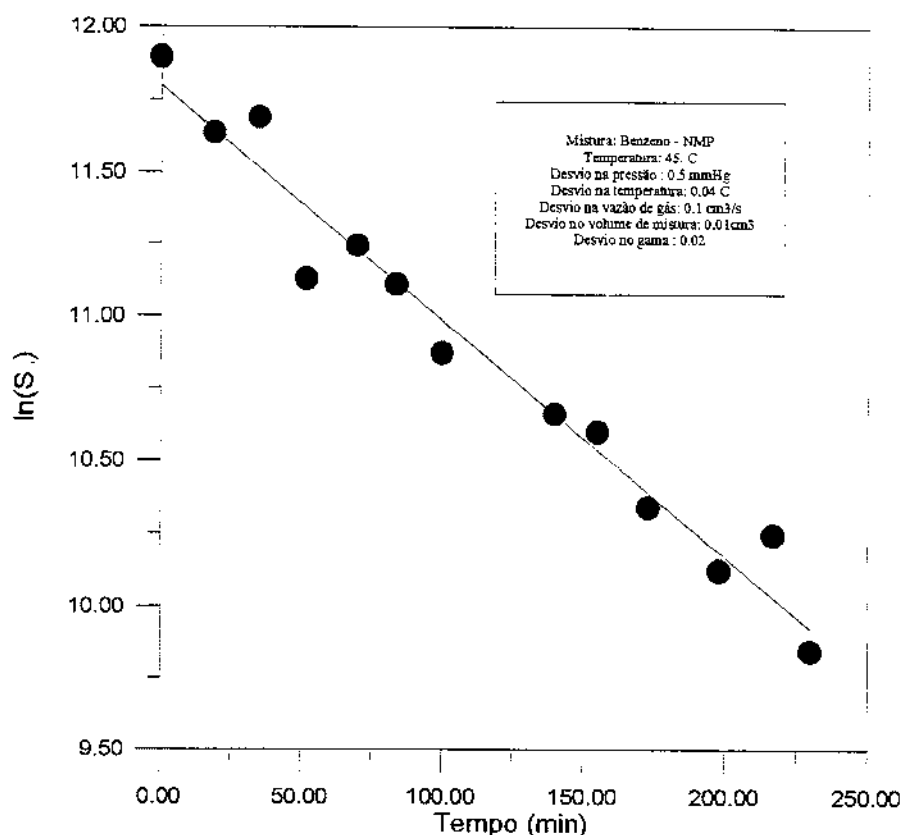


Figura 2.4 - Resultados de S_i (Área do pico do soluto) versus tempo de experimento, para mistura Benzeno- NMP ($\gamma_i^\infty = 1.05$, $\sigma_{\gamma_i^\infty} = 0.02$)

Os resultados dos experimentos estão registrados nos Apêndices (A, B e C) no final deste trabalho. As tabelas, nesses Apêndices, contêm além das variáveis experimentais a cada tempo, as condições experimentais na célula de equilíbrio e as condições cromatográficas em que foi realizado o experimento. Nas Tabelas A(1-36), B(1-30) e C(1-30) encontram-se, respectivamente, os dados para: A. sistemas binários (soluto/solvente), B. sistemas ternários (soluto: heptano, solvente 1, solvente 2) e C. sistemas ternários (soluto: tolueno, solvente 1, solvente 2). A origem dos solventes e solutos utilizados no trabalho experimental bem como as purezas fornecidas pelo fabricante estão listadas na Tabela 2.2 a seguir:

Tabela 2.2. Especificação das substâncias químicas utilizadas neste trabalho.

Substância	Fabricante	Pureza
n-heptano	Merck S.A.	> 99,0%
ciclohexano	Merck S.A.	99,5%
tolueno	Merck S.A.	99,5%
n-benzeno	Merck S.A.	99,5%
etanol	Merck S.A.	99,5%
acetona	Merck S.A.	99,5%
butanol	Merck S.A.	99,5%
1-propanol	Merck S.A.	99,5%
água	Laboratório de Processos Bioquímicos - UNICAMP	100%
1,4-dioxano	Merck S.A.	99,7%
n- metil pirrolidona (NMP)	Merck S.A.	> 99,0%
n- dimetil formamida (DMF)	Merck S.A.	99,5%
monoetileno glicol (MEG)	Merck S.A.	99,5%
dietileno glicol (DEG)	Merck S.A.	99,5%

Merck S.A. - Ind. Química - Estrada dos Bandeirantes, 1099 - Rio de Janeiro - RJ.

Todas as propriedades físico-químicas e constantes de equações para estimativa das mesmas, para esses materiais, foram extraídas de Daubert & Danner (DIPPR) e de Reid et al., 1987.

Os experimentos a diluição infinita foram realizados nos seguintes intervalos:

1. Temperatura da mistura : 25 a 55^oC.
2. Vazão de gás de arraste: 9,0 a 66,7 cm³/min
3. Pressão na célula de equilíbrio: 723 a 742 mmHg.
4. Temperatura ambiente : 21 a 31^oC.

As Tabelas A(1-36) mostram os experimentos a diluição infinita com misturas binárias. Aplicando-se convenientemente, as equações 1.3-29 e 1.3-43, do Capítulo 1, aos dados experimentais, encontra-se os valores de coeficientes de atividade a diluição infinita e compara-se com valores experimentais da literatura obtidos pelo método do arraste e por outros métodos, além de se poder predizê-los por métodos teóricos como é o caso da equação exata de Gautreaux & Coates, 1955, e através da compilação de dados de equilíbrio (Gmehling et al., 1983; Gmehling & Onken, 1977) por ajuste de dados de ELV à equação UNIQUAC, por exemplo.

A Tabela 2.3 ilustra os resultados obtidos no cálculo experimental de coeficientes de atividade a diluição infinita para sistemas binários, os desvios encontrados nesses valores relacionados com a acuidade experimental do equipamento e dados coletados da literatura (ou

calculados por algum método já citado) para comparação. As equações para o cálculo desses desvios encontram-se no Apêndice F. Vale ressaltar que, segundo Tiegs et al., 1986, a faixa de desvios encontrados no $\ln \gamma_i^\infty$ para o método do arraste (ou diluidor) baseado nas incertezas experimentais é de $0,02 \leq \sigma_{\ln \gamma_i} \leq 0,05$.

Tabela 2.3 - Dados de γ^∞ de sistemas medidos neste trabalho ($\gamma^{\infty*}$) comparados com valores determinados por outros métodos da literatura (γ^∞) em condições semelhantes

	Soluto-Solvente T(°C)/Vazão(ml/min)	$\gamma^{\infty*}_{\text{Soluto}} \pm \sigma$	$\gamma^{\infty*}$	Método	Referência
1.	heptano-NMP 40°C/15,4	17,1±0,55	17,2	Cromatografia	Fabries et al, 1977
2.	heptano-NMP 40°C/18,8	16,8±0,60	17,2	Cromatografia	Fabries et al, 1977
3.	heptano-NMP 40°C/29,8	17,0±0,56	17,2	Cromatografia	Fabries et al, 1977
4.	heptano-NMP 40°C/52,1	17,2±0,48	17,2	Cromatografia	Fabries et al, 1977
5.	benzeno-NMP 50°C/19,04	1,04 ± 0,02	1,00	Cromatografia	Pospecu et al, 1967
6.	benzeno-NMP 50°C/66,7	1,11 ± 0,02	1,00	Cromatografia	Tiegs et al, 1986
7.	etanol-água 55°C/39,4	5,4 ± 0,1	5,32	Arraste	Muller et al, 1976
8.	butanol-heptano 50°C/21,3	10,41±0,39	10,97	DECHEMA	Gmehling & Onken, 1977
9.	heptano-butanol 50°C/23,5	5,25 ± 0,1	5,14	Cromatografia	Saposnikov et al, 1970
10.	heptano-acetona 50°C/10,2	5,6 ± 0,1	5,1 6,6	Cromatografia Gautreaux	Smiley, H.M., 1970 Gautreaux & Coates, 1955
11.	acetona-heptano 50°C/9,1	4,04 ± 0,14	6,13 4,05	Ebuliometria Gautreaux	Smiley, H.M., 1970 Gautreaux & Coates, 1955
12.	benzeno-NMP 45°C/21,8	1,05±0,02	1,20	Cromatografia	Ferreira et al, Private Communication
13.	heptano-NMP 45°C/17,9	16,3 ± 0,58	16,8	Cromatografia	Ferreira et al, 1987
14.	heptano-NMP 37°C/17,9	17,2 ± 0,64	17,6	Cromatografia	Ferreira et al, 1987
15.	heptano-NMP 55°C/17,9	14,5 ± 0,55	13,1	Cromatografia	Ferreira et al, 1987
16.	heptano-MEG 25°C/18,0	964,0±15,6	750,1	Cromatografia	Wardencki et al, 1981
17.	heptano-MEG 40°C/17,6	652,1±12,4	570,0	Cromatografia	Sarius et al, 1983
18.	heptano-MEG 55°C/17,6	348,0±4,78	322,3	Cromatografia	Fereira et al, 1987
19.	heptano-DMF 25°C/18,1	25,8 ±2,86	22,7	Arraste	Elsner et al, 1986
20.	heptano-DMF 40°C/18,1	18,1 ±0,96	18,9	Arraste	Elsner et al, 1986
21.	heptano-DMF 55°C/18,2	13,9 ±1,14	16,0	Arraste	Elsner et al, 1986
22.	heptano-DEG 25°C/18,0	177,6±3,86	164,5	Arraste	Endler et al, 1984
23.	heptano-DEG 40°C/18,0	133,3±3,32	142,5	Arraste	Endler et al, 1984
24.	heptano-DEG 55°C/18,0	105,0±2,50	124,2	Arraste	Endler et al, 1984
25.	tolueno-NMP 25°C/47,1	2,15±0,10	2,17	Cromatografia	Wardencki & Tameesh, 1981
26.	tolueno-NMP 40°C/47,1	2,20±0,11	2,32	Cromatografia	Wardencki & Tameesh, 1981
27.	tolueno-NMP 55°C/47,1	2,49±0,08	2,46	Cromatografia	Wardencki & Tameesh, 1981
28.	tolueno-MEG 25°C/29,5	65,17±0,96	61,35	Cromatografia	Wardencki & Tameesh, 1981
29.	tolueno-MEG 40°C/29,4	59,28±0,81	56,68	Cromatografia	Wardencki & Tameesh, 1981
30.	tolueno-MEG 55°C/31,5	47,08±0,64	52,81	Cromatografia	Wardencki & Tameesh, 1981
31.	tolueno-DMF 25°C/48,1	2,15±0,11	2,00	Arraste	Elsner et al, 1986
32.	tolueno-DMF 40°C/47,1	1,90±0,09	1,80	Arraste	Elsner et al, 1986
33.	tolueno-DMF 55°C/48,2	1,50±0,11	1,60	Arraste	Elsner et al, 1986
34.	tolueno-DEG 25°C/27,2	12,70±0,45	13,33	Cromatografia	Alessi et al, 1971
35.	tolueno-DEG 40°C/27,2	11,97±0,41	10,10	Arraste	Endler et al, 1984
36.	tolueno-DEG 55°C/27,2	11,63±0,30	11,50	Cromatografia	Alessi et al, 1971

Até o presente, esta técnica havia sido utilizada apenas para misturas binárias, ou seja, um soluto e um solvente. A sua utilização para sistemas ternários, ou mesmo para sistemas multicomponentes, pode ser feita com facilidade e segurança, como se demonstrará para o caso de hidrocarbonetos aromáticos e não aromáticos em misturas de dois solventes pesados.

As misturas utilizadas para os experimentos a diluição infinita são n-heptano e tolueno, como solutos, em misturas de NMP (N-metilpirrolidona) / MEG (monoetilenoglicol), MEG / DMF (dimetilformamida), e NMP / DEG (dietileno glicol). Todos os solventes apresentam volatilidades muito baixas, sendo classificados na categoria de pesados. A faixa de temperatura explorada é de 25 a 55°C. Para verificar o efeito da concentração da mistura solvente nos valores de $\gamma_{1,M}^{\infty}$, foram coletados dados em cinco ou mais concentrações, incluindo aí os dados com solvente puro.

Com exceção do NMP, todos os reagentes empregados são de grau P.A. (min 99,5%) e foram adquiridos da empresa MERCK, não passando por nenhum processo de purificação posterior. Experimentos realizados com NMP P.A. fornecido pela MERCK (pureza > 99%) e com NMP de pureza industrial (98%, por análise cromatográfica) apresentaram o mesmo resultado. Como o gás de arraste passa durante longo tempo através da mistura antes da admissão do soluto, é provável que nas duas misturas com as NMP diferentes tenha acontecido a purga das impurezas do solvente.

Em um dado experimento, dados de pressão na célula (P), temperatura da mistura (T), vazão de gás de arraste (D_E) e área do pico do soluto (S_I) são coletados periodicamente. Um experimento completo leva de 2 a 14 horas conforme a volatilidade do soluto e as condições de temperatura.

As Tabelas 2.4.a 2.9. resumem os resultados das medidas envolvendo misturas dos solutos heptano e tolueno, em três misturas de solventes, NMP/MEG, NMP/DEG e DMF/MEG. Os valores de $\gamma_{1,M}^{\infty}$ foram obtidos em três temperaturas, entre 25 e 55°C, e na faixa de concentração de solvente de 0% até 100%. Das Figuras 2.5 a 2.10, observa-se em todos os casos uma boa linearidade entre os valores de logaritmo de $\gamma_{1,M}^{\infty}$ com o inverso da temperatura; de acordo com a literatura (Sandler, 1989), para faixas pequenas de temperatura, este fato deve ser verificado.

Com a finalidade de validar o método, para misturas ternárias, os resultados do sistema tolueno/ NMP/MEG são comparados aos dados de Wardencki & Tameesh, 1981, na Tabela 2.4., e os resultados para o sistema heptano(1)/NMP(2)/MEG(3) são comparados na Tabela 2.5. com aqueles obtidos por Ferreira et al., 1987. Ambos autores citados empregaram o método cromatográfico. Observa-se excelente concordância entre os resultados nas concentrações mais baixas de MEG, mas em alguns pontos de concentração mais elevada as discrepâncias são apreciáveis, o que pode ser esperado tendo em vista a baixa solubilidade do heptano, que é apolar, na mistura de dois solventes fortemente polares. O mesmo

comportamento observa-se quando o soluto é tolueno, ao se comparar os valores deste trabalho com os dados de γ_i^∞ das misturas binárias tolueno/ NMP e tolueno/MEG, obtidos por Wardencki & Tameesh, 1981, a 25 °C usando o método cromatográfico. Quando o solvente é NMP, no qual o aromático é muito solúvel, o desvio observado é menor do que 1%, mas quando se considera apenas o MEG, onde o tolueno pouco se dissolve, a discrepância observada é de quase 6%.

Tabela 2.4. Coeficientes de Atividade a diluição infinita para o tolueno numa mistura de NMP e MEG. (*) Este trabalho () Wardencki & Tameesh, 1981 δ^* desvio absoluto dos valores deste trabalho em relação aos dados de literatura.**

x_{MEG}	T (°C)	$\gamma^\infty(*) \pm \sigma$	$\gamma^\infty(**)$	δ^*	$\sigma_{\ln \gamma_i^\infty}$
0,000	25	$2,12 \pm 0,21$	2,17	0,05	0,10
	40	$2,18 \pm 0,22$	2,32	0,14	0,10
	55	$2,49 \pm 0,15$	2,46	0,03	0,06
0,2841	25	$3,14 \pm 0,79$	3,16	0,02	0,25
	40	$3,56 \pm 0,68$	3,52	0,04	0,19
	55	$3,67 \pm 0,44$	3,88	0,21	0,12
0,4063	25	$4,37 \pm 0,44$	3,98	0,39	0,10
	40	$4,09 \pm 0,41$	4,21	0,12	0,10
	55	$3,69 \pm 0,59$	4,41	0,72	0,16
0,4948	25	$8,17 \pm 0,75$	4,92	3,25	0,09
	40	$8,11 \pm 0,65$	5,03	3,08	0,08
	55	$8,29 \pm 0,49$	5,10	3,19	0,06
0,8270	25	$24,43 \pm 3,95$	18,04	6,39	0,16
	40	$22,79 \pm 2,10$	17,97	4,82	0,09
	55	$21,03 \pm 0,95$	17,90	3,13	0,05
1,000	25	$65,17 \pm 1,93$	61,35	3,82	0,03
	40	$59,28 \pm 1,61$	56,68	2,6	0,03
	55	$47,08 \pm 1,29$	52,81	5,73	0,03
Desvio médio	→			2,10	0,10

Tabela 2.5. Coeficientes de atividade a diluição infinita de heptano numa mistura de NMP e MEG. (*)Este trabalho () Dados de Ferreira et al., 1987. δ^* desvio relativo dos valores deste trabalho em relação aos dados de literatura.**

x_{MEG}	T (°C)	$\gamma^\infty(*) \pm \sigma$	$\gamma^\infty(**)$	δ^*	$\sigma_{\ln \gamma^\infty}$
0,000	37	17,6 ± 0,64	17,6	0,0	0,04
	45	16,3 ± 0,58	16,8	3,0	0,04
	55	14,5 ± 0,55	13,1	9,6	0,04
0,220	37	30,5 ± 1,81	27,9	8,6	0,06
	45	29,1 ± 0,79	28,0	3,4	0,03
	55	28,4 ± 0,52	28,4	0,04	0,02
0,406	37	51,4 ± 1,67	51,1	0,58	0,03
	45	47,1 ± 1,00	47,1	0,00	0,02
	55	44,7 ± 1,48	43,2	3,36	0,03
0,615	37	109,6 ± 2,65	107,0	2,38	0,03
	45	88,7 ± 5,94	88,9	0,23	0,06
	55	71,8 ± 2,91	71,6	0,28	0,04
0,827	37	213,2 ± 6,06	191,0	10,4	0,03
	45	154,3 ± 6,79	160,0	3,7	0,04
	55	134,3 ± 2,16	131,0	2,46	0,02
1,000	25	964,0 ± 15,6	750,10	22,2	0,02
	40	652,1 ± 12,4	481,79	26,1	0,02
	55	348,0 ± 4,78	322,25	7,4	0,02
Desvio médio	→			5,76	0,03

Tabela 2.6. Coeficientes de atividade a diluição infinita de tolueno numa mistura de NMP e DEG. (*) Este trabalho

x_{DEG}	T (°C)	$\gamma^\infty(*) \pm \sigma$	$\sigma_{\ln \gamma^\infty}$
0,0000	25	2,15± 0,35	0,16
	40	2,20±0,32	0,15
	55	2,49±0,16	0,06
0,2499	25	3,74±0,70	0,19
	40	3,85±0,62	0,16
	55	3,96±0,53	0,14
0,5012	25	4,59±0,80	0,17
	40	4,48±0,75	0,17
	55	4,37±0,40	0,09
0,7513	25	7,63±0,71	0,09
	40	7,44±0,69	0,09
	55	7,25±0,61	0,08
1,0000	25	12,7±0,90	0,07
	40	11,97±0,83	0,07
	55	11,63±0,60	0,05
D. M.	→		0,11

Tabela 2.7. Coeficientes de atividade a diluição infinita de tolueno numa mistura de DMF e MEG.

x_{MEG}	T (°C)	$\gamma^\infty(*)$	$\sigma_{\ln \gamma_i^\infty}$
0,0000	25	2,15±0,22	0,10
	40	1,90±0,19	0,10
	55	1,50±0,28	0,19
0,2498	25	6,25±0,95	0,15
	40	4,90±0,49	0,10
	55	3,93±0,39	0,10
0,4993	25	8,15±0,49	0,06
	40	6,86±0,41	0,06
	55	5,87±0,37	0,06
0,7505	25	20,4±1,95	0,10
	40	16,2±1,85	0,11
	55	15,2±1,07	0,07
1,0000	25	65,2±1,93	0,03
	40	59,3±1,61	0,03
	55	47,1±1,29	0,03
D. M.	→		0,08

Tabela 2.8. Coeficientes de atividade a diluição infinita de heptano numa mistura de NMP e DEG.

x_{DEG}	T (°C)	$\gamma^\infty(*)$	$\sigma_{\ln \gamma_i^\infty}$
0,0000	25	17,6 ± 0,64	0,04
	40	16,3 ± 0,58	0,04
	55	14,5 ± 0,55	0,04
0,2402	25	38,6 ± 1,83	0,05
	40	34,2 ± 1,33	0,04
	55	30,7 ± 0,90	0,03
0,4999	25	65,5 ± 2,31	0,04
	40	57,8 ± 1,78	0,03
	55	51,4 ± 1,24	0,03
0,7499	25	98,7 ± 2,39	0,03
	40	84,5 ± 2,11	0,03
	55	69,9 ± 1,82	0,03
1,0000	25	177,6 ± 3,86	0,02
	40	133,3 ± 3,32	0,02
	55	105,0 ± 2,50	0,02
D. M.	→		0,03

Tabela 2.9. Coeficientes de atividade a diluição infinita de heptano numa mistura de DMF e MEG.

x_{MEG}	T(°C)	$\gamma^\infty(*)$	$\sigma_{\ln \gamma_i^\infty}$
0,0000	25	$25,8 \pm 2,86$	0,11
	40	$18,1 \pm 0,96$	0,05
	55	$13,9 \pm 1,14$	0,08
0,2499	25	$50,7 \pm 3,34$	0,07
	40	$35,3 \pm 1,14$	0,08
	55	$26,1 \pm 0,82$	0,03
0,5012	25	$126,0 \pm 3,38$	0,03
	40	$92,7 \pm 2,77$	0,03
	55	$72,9 \pm 1,69$	0,04
0,7513	25	$329,9 \pm 12,73$	0,03
	40	$227,2 \pm 6,21$	0,03
	55	$152,4 \pm 4,78$	0,02
1,0000	25	$964,0 \pm 15,60$	0,02
	40	$656,2 \pm 12,41$	0,02
	55	$348,0 \pm 4,78$	0,02
D. M.	→		0,04

Das Tabelas 2.5 a 2.9, percebe-se que para a maioria das misturas com tolueno, o valor de $\sigma_{\ln \gamma_i^\infty}$ está acima do máximo proposto em Tiegs et al., 1986 (entre 0,02 e 0,05). Pode-se afirmar que, para valores de γ^∞ menores que 15 - 20, o método do arraste não produz resultados tão confiáveis. Isto também é comentado no trabalho de Hradetszky et al., 1990 e Carr et al., 1993.

Os gráficos de $\ln \gamma_i^\infty$ versus $1/T$ encontram-se nas Figuras (2.5 a 2.10), na sequência deste capítulo. Eles são importantes para visualização dos desvios cometidos nas medidas e do ajuste da reta nos três pontos distintos de temperatura para cada concentração da mistura, esta última afirmação visa verificar a linearidade de $\ln \gamma_i^\infty$ com $1/T$ em pequenas faixas de temperatura (Walas, 1985).

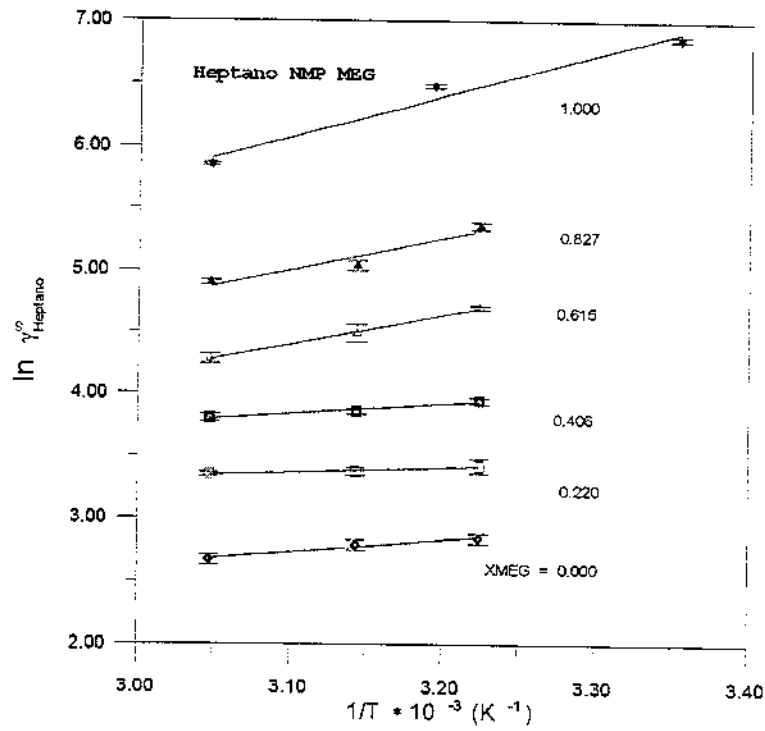


Figura 2.5. - $\gamma_{\text{Heptano}}^{\infty}$ na mistura NMP/MEG - Efeito da temperatura.

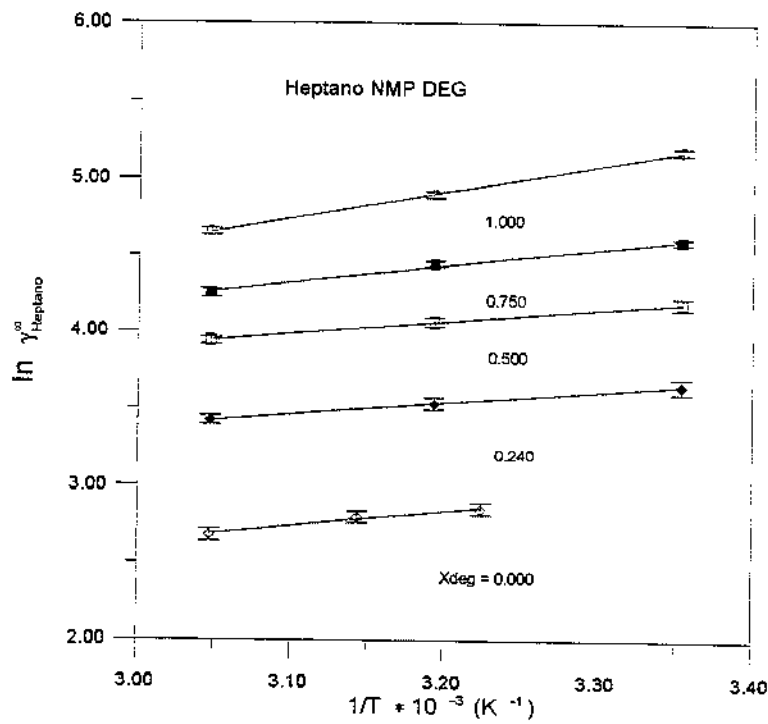


Figura 2.6. - $\gamma_{\text{Heptano}}^{\infty}$ na mistura NMP/DEG - Efeito da temperatura.

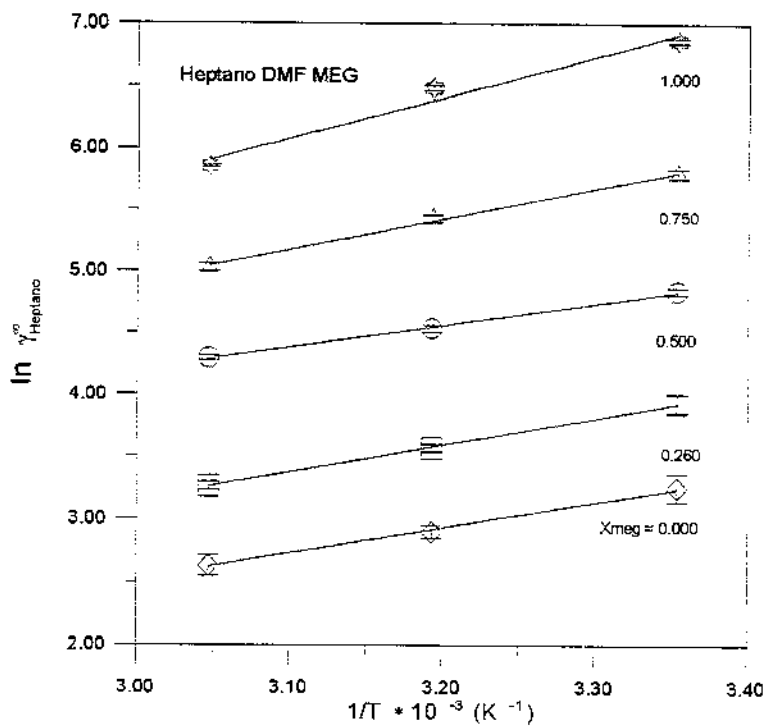


Figura 2.7. - $\gamma_{\text{Heptano}}^{\infty}$ na mistura DMF/MEG - Efeito da temperatura.

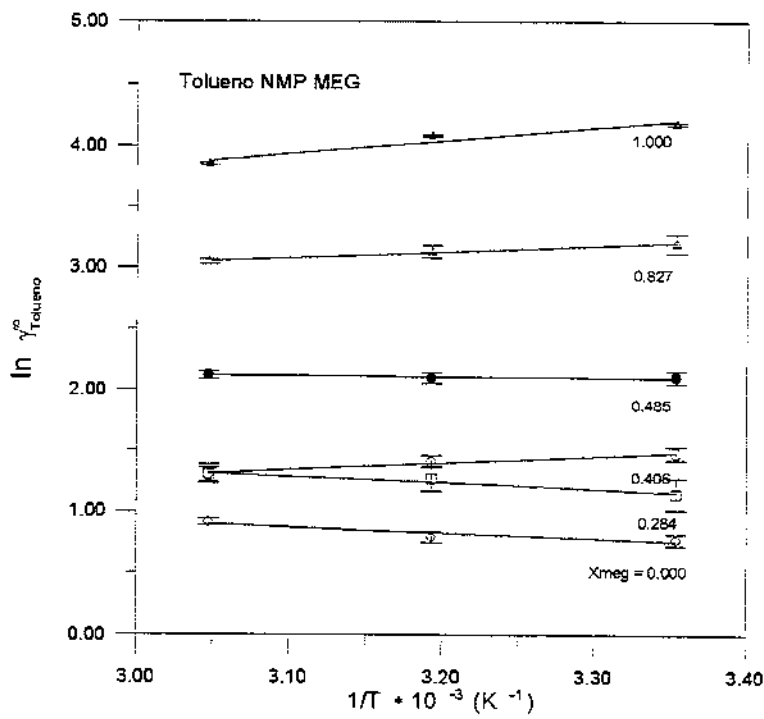


Figura 2.8. - $\gamma_{\text{tolueno}}^{\infty}$ na mistura NMP/MEG - Efeito da temperatura.

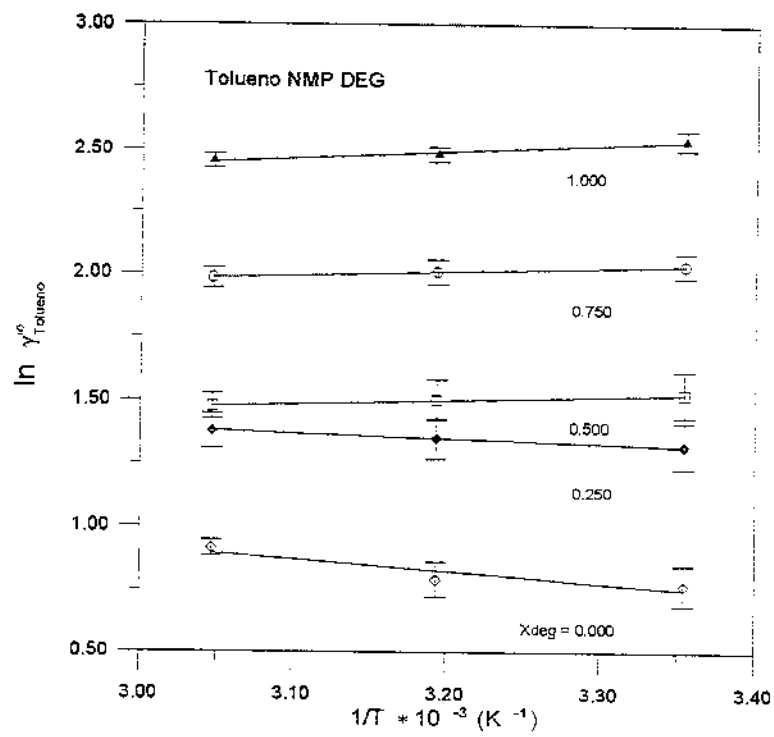


Figura 2.9. - $\gamma_{\text{tolueno}}^{\infty}$ na mistura NMP/DEG - Efeito da temperatura

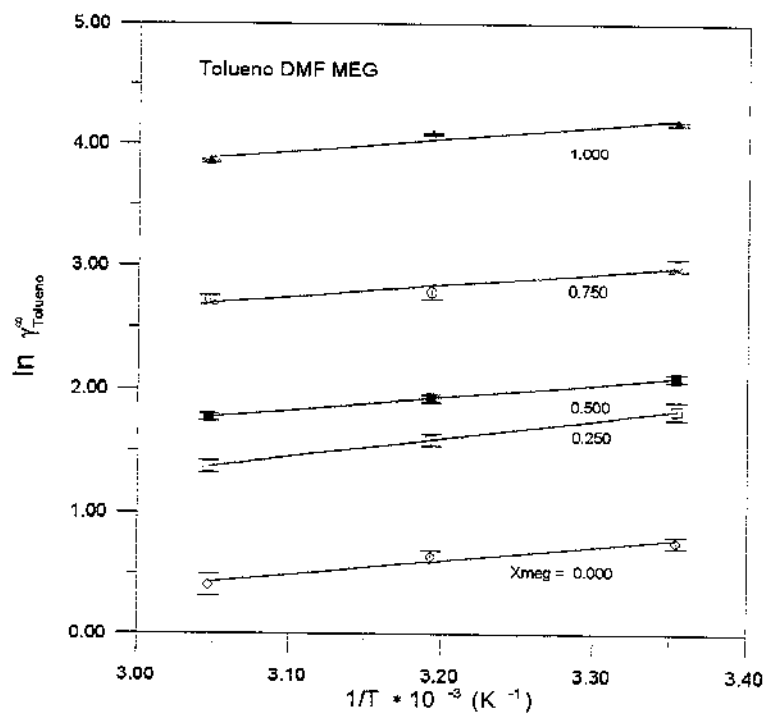


Figura 2.10 - $\gamma_{\text{tolueno}}^{\infty}$ na mistura DMF/MEG - Efeito da temperatura.

2.6.2. Resultados dos experimentos a concentração finita - análise das fases vapor e líquida.

Uma característica interessante do método do arraste é a possibilidade de se trabalhar com misturas em que todos os componentes se encontram numa concentração molar maior que 10^{-3} , caracterizando, concentração finita.

Nesta linha, o estudo buscou explorar misturas com diferentes graus de polaridade entre os constituintes, e também, com desvios apreciáveis do comportamento ideal. O ponto de partida foram misturas com igual polaridade e com a fase líquida próxima da ideal. Subsequentemente, outras misturas mais complicadas foram estudadas. Os dados experimentais P-T-x-y, das misturas selecionadas, foram testados e verificou-se serem consistentes com o método de Van Ness et al., 1973 e Fredenslund et al., 1977.

As misturas estudadas foram as seguintes:

Mistura	Δy	ΔP (mmHg)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Referência de dados consistentes
benzeno - heptano	0,0032	1,09	45,0	Palmer & Smith, 1972
benzeno - heptano	0,0058	2,71	55,0	Kudryavtseva et al., 1971
etanol - ciclohexano	0,0011	0,45	20,0	Scatchard & Satkiewicz, 1964
etanol - heptano	0,0071	1,28	40,0	Pena & Cheda, 1970
etanol - propanol	0,0059	5,16	60,0	Udovenko & Frid, 1948b

Os dados experimentais de pressão de equilíbrio na célula (P), temperatura na célula (T) e área do pico de cada componente na fase gasosa (S_i^v) e na fase líquida (S_i^l), em que foram realizados os experimentos, estão contidos nas Tabelas D1 a D5, do Apêndice D. Os dados para obtenção das curvas de calibração, encontram-se no Apêndice E. Alguns compostos possuem mais de uma curva de calibração uma vez que para se obter uma boa separação dos picos, as condições cromatográficas mudam de acordo com os constituintes da mistura. A composição da fase líquida é obtida diretamente do integrador. No caso da fase vapor, a equação (1.3-16) era utilizada, sendo que o valor de k (constante da equação), depende das condições de análise cromatográfica. O Apêndice E (Tabelas E-1 a E-8) traz estes valores. É importante esclarecer que os dados das Tabelas D1 a D5, são os valores experimentais primitivos, ou seja, aqueles obtidos do equilíbrio líquido-vapor entre a mistura líquida binária e a mistura gasosa ternária constituída pelos dois componentes da mistura líquida arrastados pelo gás de arraste (N_2) que seria o terceiro componente.

Tabela 2.10.e - Resultados dos valores de coeficiente de atividade determinados pelo método do arraste (γ_i^*) e aqueles determinados através de dados consistentes da literatura (γ_i^D) com respectivos erros experimentais (σ_1 , σ_2). (δ_i = erro relativo)

Mistura : etanol - heptano (40,0 °C)

X_1	γ_1^*	σ_1^*	γ_2^*	σ_2^*	γ_1^D	σ_1^D	γ_2^D	σ_2^D	δ_1	δ_2	
0,9104	1,40	0,03	7,30	0,340	1,00	0,002	7,78	0,100	28,6	6,6	
0,8497	1,40	0,032	5,40	0,180	1,07	0,002	5,30	0,060	23,6	1,9	
0,7850	1,10	0,035	4,76	0,117	1,67	0,003	3,60	0,040	51,8	24,4	
0,5145	2,60	0,055	2,05	0,045	1,55	0,003	1,96	0,004	40,4	4,4	
0,2497	4,43	0,121	1,32	0,028	4,44	0,03	1,26	0,002	0,23	4,6	
0,0873	12,09	0,518	1,17	0,023	12,20	0,400	0,99	0,002	0,91	15,4	
0,0430	20,40	1,527	1,10	0,022	15,67	2,500	1,00	0,002	23,2	9,1	
									Média	24,1%	9,46%

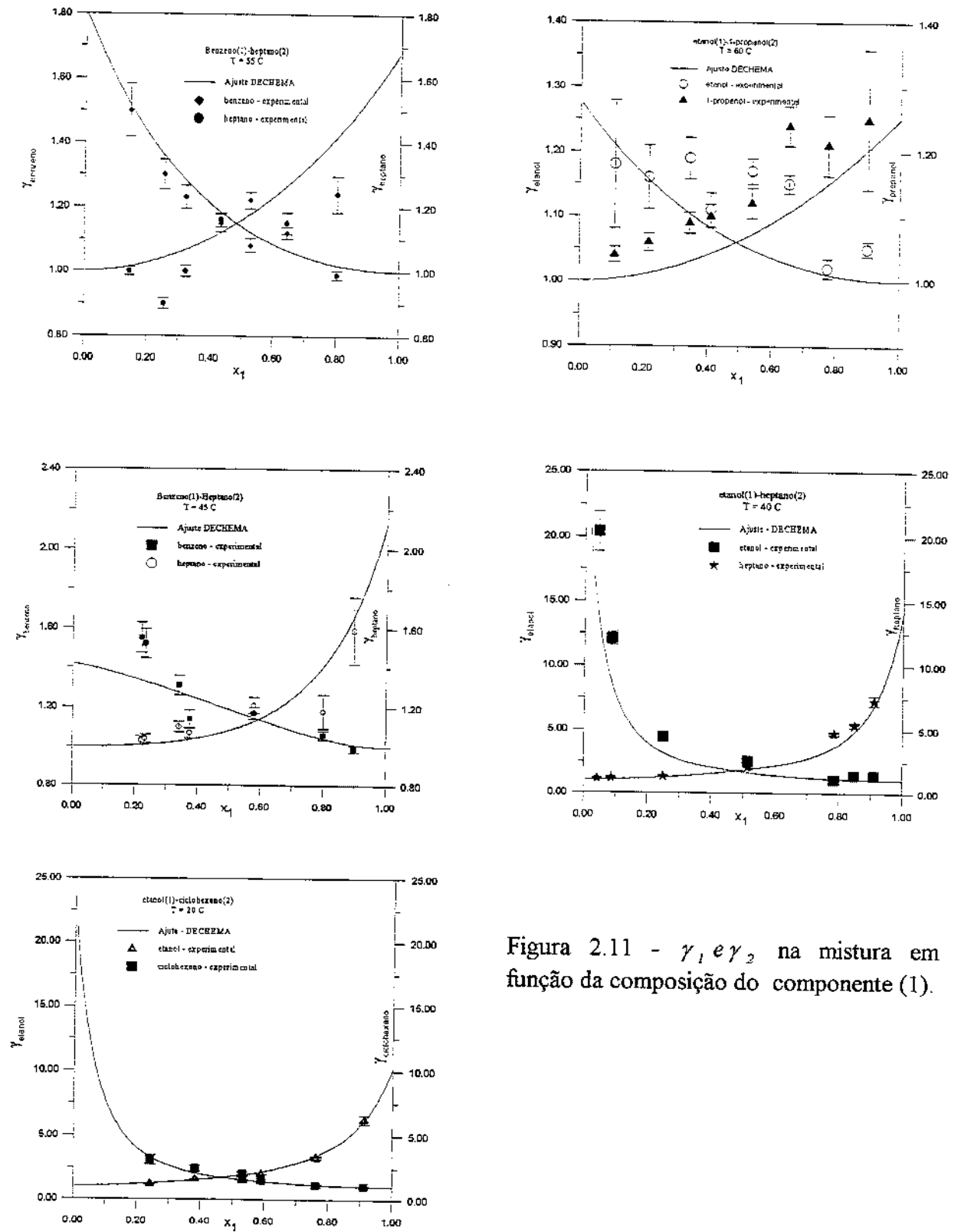


Figura 2.11 - γ_1 e γ_2 na mistura em função da composição do componente (1).

Visando verificar a aplicação do método na obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor binários, procedeu-se da seguinte maneira:

1. Os valores de γ_i experimentais são conhecidos para os dois componentes numa dada temperatura e composição da fase líquida.
2. É possível portanto, conhecer através de um cálculo de ponto de bolha P , os valores da composição da fase gasosa e a pressão de equilíbrio do sistema.
3. Esses valores calculados podem ser comparados com os dados experimentais consistentes publicados na literatura (y_i^D, P_i^D (mmHg)) para cada mistura explorada.

Utilizando-se valores interpolados conseguidos através do ajuste de uma curva aos dados experimentais P (mmHg)- y_i deste trabalho, calculou-se os valores P^*-y^* para os mesmos pontos de composição da fase líquida T - x_i , da literatura, para comparação. As Tabelas 2.11 a 2.15 mostram os resultados obtidos.

Tabela 2.11. Comparação entre valores da literatura^(D) com obtidos nesse trabalho^(*) para a mistura benzeno(1)-heptano(2) a 45,0°C

P^D	x_i^D	y_i^D	$P^{calc.}$	$y_i^{calc.}$	σ_P	σ_y
158,1	0,237	0,439	171,6	0,464	13,57	0,024
165,8	0,284	0,490	175,1	0,502	9,32	0,011
170,3	0,310	0,523	177,2	0,522	6,97	0,001
179,2	0,377	0,578	183,9	0,572	4,78	0,006
183,2	0,419	0,615	189,1	0,603	5,99	0,012
192,1	0,479	0,667	197,3	0,650	5,26	0,016
201,0	0,585	0,728	211,6	0,734	10,62	0,005
206,2	0,641	0,763	217,3	0,776	11,10	0,011
209,9	0,691	0,789	220,5	0,809	10,66	0,020
216,8	0,773	0,841	221,6	0,856	4,82	0,014

Tabela 2.12. Comparação entre valores da literatura^(D) com obtidos nesse trabalho^(*) para a mistura benzeno(1)-heptano(2) a 55,0°C

P^D	x_i^D	y_i^D	$P^{calc.}$	$y_i^{calc.}$	σ_P	σ_y
225,0	0,159	0,339	219,3	0,3550	5,65	0,015
236,5	0,210	0,401	221,4	0,4390	15,09	0,038
246,5	0,257	0,453	229,1	0,4830	17,32	0,030
261,7	0,336	0,530	249,0	0,5270	12,64	0,003
272,2	0,400	0,582	266,7	0,5600	5,47	0,022
283,5	0,473	0,638	284,2	0,6100	0,77	0,028
293,5	0,540	0,687	295,6	0,6670	2,13	0,020
301,4	0,600	0,727	301,3	0,7210	0,09	0,005
308,6	0,660	0,766	303,3	0,7730	5,29	0,006
315,3	0,720	0,804	303,1	0,8150	12,12	0,011
320,6	0,777	0,838	303,4	0,8470	17,18	0,008

Tabela 2.13. Comparação entre valores da literatura^(D) a concentração finita com obtidos nesse trabalho^(*) para a mistura etanol-ciclohexano a 20,0°C

P^D	x_i^D	y_i^D	$P^{calc.}$	$y_i^{calc.}$	σ_P	σ_y
109,1	0,247	0,318	116,2	0,338	7,06	0,020
109,9	0,386	0,325	118,8	0,305	8,92	0,020
108,8	0,492	0,331	115,9	0,310	7,14	0,021
107,8	0,608	0,342	114,4	0,325	6,59	0,016
103,2	0,755	0,371	110,9	0,352	7,64	0,019
83,54	0,909	0,485	94,40	0,473	10,86	0,012

Tabela 2.14. Comparação entre valores da literatura^(D) a concentração finita com obtidos nesse trabalho^(*) para a mistura etanol-heptano a 40,0°C

P^D	x_i^D	y_i^D	$P^{calc.}$	$y_i^{calc.}$	σ_P	σ_y
196,4	0,290	0,531	257,6	0,622	61,19	0,091
196,1	0,380	0,541	245,1	0,567	49,00	0,026
197,3	0,505	0,560	244,9	0,600	47,56	0,039
198,2	0,556	0,574	249,7	0,633	51,21	0,058
198,0	0,641	0,596	258,0	0,675	60,02	0,078
197,7	0,705	0,605	259,7	0,680	62,00	0,074
195,3	0,794	0,629	247,7	0,650	52,43	0,020
192,8	0,835	0,642	235,0	0,637	42,25	0,005
199,7	0,880	0,661	216,1	0,646	16,43	0,015

Tabela 2.15. Comparação entre valores da literatura^(D) a concentração finita com obtidos, por interpolação dos pontos deste trabalho^(*) para a mistura etanol-propanol a 60,0^oC

P^D	x_i^D	y_i^D	$P^{calc.}$	$y_i^{calc.}$	σ_p	σ_y
202,9	0,2000	0,398	192,4	0,436	10,43	0,038
226,5	0,3000	0,524	213,5	0,562	12,97	0,038
269,1	0,4000	0,624	242,5	0,660	26,53	0,036
269,1	0,5000	0,706	277,6	0,739	8,56	0,033
287,5	0,6000	0,777	305,2	0,802	17,77	0,025
304,8	0,7000	0,840	315,3	0,852	10,53	0,011
321,4	0,8000	0,897	315,7	0,895	5,69	0,001
338,2	0,9000	0,949	347,1	0,948	8,97	0,001

Os desvios médios obtidos no cálculo da composição da fase vapor e da pressão do sistema foram calculados, e encontram-se tabelados na Tabela 2.16.

Tabela 2.16 - Desvios absolutos médios oriundos do cálculo de dados de composição da fase vapor e da pressão de equilíbrio através de dados experimentais ternários provenientes de experimentos com o método do arraste.

Legenda: $\Delta \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^{nc} |y_i^D - y_i^*|}{NP}$, $\Delta \bar{P} = \frac{\sum_{i=1}^{nc} |P_i^D - P_i^*|}{NP}$ (mmHg)

Mistura	$T(^oC)$	$\Delta \bar{y}$	$\Delta \bar{P}$
benzeno - heptano	45,0	0,013	8,31
benzeno - heptano	55,0	0,017	8,52
etanol - ciclohexano	20,0	0,020	8,04
etanol - heptano	40,0	0,045	49,12
etanol - propanol	60,0	0,023	12,68

Os altos desvios no cálculo da composição da fase vapor e da pressão de equilíbrio motivaram um estudo no sentido de se averiguar a influência dos desvios experimentais intrínsecos às variáveis medidas, com o uso do equipamento e método, no resultado final. Desta forma será possível inferir de alguma maneira, melhorias nas técnicas de medida de variáveis. Uma vez que o cálculo do ponto de bolha depende, intimamente, dos valores dos

coeficientes de atividade determinados pelo método do arraste, buscou-se determinar a influência dos erros cometidos nas medidas experimentais de pressão na célula de equilíbrio, temperatura de equilíbrio da mistura, composição da fase vapor e da fase líquida, sobre esse valor. Simulou-se uma variação na pressão da célula de $\pm 0,5$ mmHg e na temperatura de equilíbrio de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Verificou-se que o valor do coeficiente de atividade de cada componente não se alterava na segunda casa decimal, mesmo para as misturas com comportamento próximo do ideal. Por outro lado, tomando os desvios nas variáveis x e y (concentração das fases líquida e vapor), notou-se uma oscilação no valor de γ_i de até 20%, resultando numa variação da pressão calculada numa faixa de 5,0 - 25,0 mmHg e na composição da fase vapor calculada de 0,006 - 0,0250, principalmente nas regiões em que um dos componentes está mais diluído no outro, ou seja, quando x_1 ou x_2 é menor que 0,3. A técnica para determinação de γ_i , por amostragem simultânea das composições das fases líquida e gasosa, pelo método do arraste, deve ser aperfeiçoada. Outras misturas devem ser estudadas abrangendo mais amplamente a exploração do método.

2.7. Discussões.

A nova célula de equilíbrio (Figura 2.2.) foi projetada, construída e testada visando a determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor que aplicados às equações de balanço de massa e do equilíbrio, do Capítulo 1, permitem o cálculo de coeficientes de atividade em concentrações finita e a diluição infinita.

Os primeiros testes realizados com a célula tinham o objetivo de garantir, de forma efetiva, as reais condições de transferência de calor e massa no interior da célula, e posteriormente, a reprodução de alguns dados binários publicados na literatura, determinados, tanto pelo método do arraste quanto por outros métodos experimentais ou teóricos. A Tabela 2.3, mostra os resultados obtidos abrangendo sistemas binários com componentes voláteis e não-voláteis. A verificação que assegura o fato das medidas estarem em equilíbrio, ou seja, com completa transferência de calor e massa entre as fases, pode ser percebida nos sistemas com heptano-NMP e benzeno-NMP onde a variação da vazão de gás de arraste, de até cinco vezes, não causa nenhuma modificação, mais relevante, no coeficiente de atividade, além deste estudo permitir que se trabalhe até com vazões menores, economizando gás de arraste,

A possibilidade de se trabalhar com misturas multicomponentes de um soluto volátil em solventes polares não-voláteis levou à determinação de dados experimentais de coeficientes de atividade a diluição infinita que até então só foram determinados pelo método da cromatografia (Ferreira et al., 1987; Wardencki & Tameesh, 1981). As Tabelas 2.4 e 2.5 mostram os resultados deste trabalho comparados com os da literatura. Os desvios entre os dados deste trabalho com os dados determinados por Ferreira et al., 1987, mostraram-se baixos, o mesmo não ocorreu relativamente aos dados de Wardencki & Tameesh, 1981. Outros sistemas envolvendo um soluto volátil numa mistura de solventes pesados foram explorados (Tabelas 2.6 a 2.9). Os desvios, $\sigma_{\ln \gamma_i^\infty}$, foram calculados para todos os experimentos e comparados com a faixa prevista em Tiegs et al., 1986. Percebe-se que os sistemas em que o soluto é o tolueno, grande parte dos experimentos produziram desvios fora da faixa encontrada em Tiegs et al., 1986. Experimentos, cujo soluto é o tolueno, são extremamente mais demorados (até mais de quatorze horas) sendo que, em alguns casos, não se conseguiu o decaimento de área de soluto necessário para uma determinação segura.

As Figuras 2.5 a 2.10 mostram, e verificam, a afirmação teórica de que, em faixas pequenas de temperatura, existe uma linearidade entre o logaritmo do coeficiente de atividade a diluição infinita e o inverso da temperatura absoluta da mistura (Walas, 1985; Sandler, 1989). As retas ajustadas pelos três pontos nas figuras confirmam esta afirmação.

Em relação à determinação de dados de coeficientes de atividade a concentração finita, foi adotada uma nova técnica experimental, aproveitando as versatilidades da célula. As fases, líquida e gasosa, eram amostradas ao mesmo tempo, portanto os dados necessários para os cálculos dos coeficientes de atividade eram coletados diretamente. Sua qualidade era posteriormente testada quando se transformava estes dados ternários (Apêndice D) em dados binários e comparava-se com os valores consistentes publicados na literatura. Algumas misturas binárias com componentes voláteis, e com dados experimentais PTxy consistentes, foram estudadas. As Tabelas 2.11 até 2.15 mostram os resultados. A princípio, nota-se que, para misturas com comportamento próximo da mistura ideal, como é o caso do benzeno-heptano e o etanol-propanol, a técnica se mostra promissora. Os gráficos mostrados na Figura 2.11 permite visualizar o comportamento coerente dos dados de coeficientes de atividade determinados com o método do arraste, neste trabalho, e aqueles calculados com dados consistentes da literatura aplicando-se a equação do equilíbrio de fases. Utilizando estes dados

e comparando-se, devidamente, com os valores consistentes da literatura, observou-se que os desvios médios (Tabela 2.16) no cálculo da pressão e da composição da fase gasosa são altos, indicando que a qualidade dos dados ainda não é satisfatória. Um estudo do efeito das variáveis medidas (T , P , x e y) no cálculo dos coeficientes de atividade mostrou que a determinação experimental da composição das fases é um fator fundamental na acuidade dos resultados.

Capítulo 3

Cálculo e predição de coeficientes de atividade a diluição infinita

3.1. Introdução

Coeficientes de atividade a diluição infinita possuem uma grande importância no desenvolvimento e no projeto de novos processos e equipamentos em Engenharia Química.

A literatura tem revelado várias técnicas experimentais para obtenção desses dados. Dos métodos experimentais mais conhecidos e que se prestam à determinação de coeficientes de atividade a diluição infinita (γ_i^∞) podem ser citados o método diluidor (Leroi et al., 1977; Hradetszky et al., 1990; Carr et al., 1993;) e o método da Cromatografia (Pecsar & Martin, 1966; Barker & Hilmi, 1967; Parcher et al., 1975; Laub et al., 1978; Thomas et al., 1982a,b) e o método ebuliométrico (Pividal et al., 1992; Thomas et al., 1982a,b; Scott, 1986; Trampe & Eckert, 1990). Métodos experimentais demandam tempo de execução e recursos financeiros; e nem sempre se dispõe de um laboratório adequado para determinação rápida e precisa destes valores. Logo, o recurso do Engenheiro de Processos é tentar prever estes valores através de uma técnica ou método adequado.

Propõe-se, neste trabalho, avaliar métodos e equações que possibilitem a determinação de γ_i^∞ em misturas envolvendo compostos polares sem a necessidade de medidas experimentais diretas. A discussão dos resultados é baseada na comparação dos valores de γ_i^∞ preditos com os correspondentes dados experimentais da literatura. A abrangência da avaliação é limitada pela restrição da análise à misturas com compostos polares e pela existência de dados experimentais para comparação, o que é imposto pela contribuição que se pretende do trabalho, ou seja de propiciar uma orientação na escolha do melhor método de predição.

Neste Capítulo serão listados os métodos de obtenção de dados de coeficientes de atividade a diluição infinita de um soluto i tanto em um solvente j (γ_{ij}^∞), como em misturas de mais de um solvente, (γ_{iM}^∞). Excetuando-se o uso de dados de azeotropia, procedimento que não foi incluído no estudo, os métodos estudados são as possibilidades atualmente disponíveis ao Engenheiro de Processos na busca de dados de coeficientes de atividade a diluição infinita.

3.2. Tratamento de dados de equilíbrio líquido-vapor e equilíbrio líquido-líquido para o cálculo de coeficientes de atividade a diluição infinita.

Considerando que para um sistema binário com componentes i e j, o coeficiente de atividade de espécies i é dado por:

$$\gamma_i = \frac{y_i P \hat{\phi}_i}{x_i P_i^{sat}} \quad (3.2-1)$$

No limite com $x_i \rightarrow 0$, $y_i \rightarrow 0$, $P \rightarrow P_j^{sat}$, e a equação anterior torna-se:

$$\gamma_i^\infty = \hat{\phi}_i^\infty \frac{P_j^{sat}}{P_i^{sat}} \lim_{x_i, y_i \rightarrow 0} \left(\frac{y_i}{x_i} \right) \quad (3.2-2)$$

Aplicando a regra de L'Hospital, obtém-se:

$$\gamma_i^\infty = \hat{\phi}_i^\infty \frac{P_j^{sat}}{P_i^{sat}} \left(\frac{dy_i}{dx_i} \right)^\infty \quad (3.2-3)$$

A avaliação da derivada da equação anterior será feita aplicando-se a equação da coexistência a dados isotérmicos e isobáricos. van Ness & Abbott, 1982, trazem estas duas formas como se segue, respectivamente:

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial P} \right)_T = \frac{y_i(1-y_i) \left[Z^v - Z^l + (x_i - y_i) \left(\frac{\partial Z^v}{\partial y_i} \right)_{T,P} \right]}{(y_i - x_i)P \left[1 + y_i \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_i^v}{\partial y_i} \right)_{T,P} \right]} \quad (3.2-4)$$

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial T} \right)_P = \frac{y_i(1-y_i) \left[x_i \bar{H}_1^v + (1-x_i) \bar{H}_2^v - H^l \right]}{RT^2(y_i - x_i) \left[1 + y_i \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_i^v}{\partial y_i} \right)_{T,P} \right]} \quad (3.2-5)$$

onde Z é o fator de compressibilidade, $\bar{H}$ é a entalpia parcial molar e $\hat{\phi}_i^v$ é o coeficiente de fugacidade do componente na mistura vapor.

Finalmente ajustando-se as equações 3.2-4 e 3.2-5 e substituindo em 3.2-3, demonstra-se as formas isotérmica e isobárica para o cálculo de γ_i^∞ , assim:

$$\gamma_i^\infty = \hat{\phi}_i^\infty \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}} \left[1 + \frac{\Delta Z_2^{lv}}{P_2^{sat}} \left(\frac{dP}{dx_1} \right)_T^\infty \right] \quad (3.2-6)$$

$$\gamma_i^\infty = \hat{\phi}_i^\infty \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}} \left[1 - \frac{\Delta V_2^{lv}}{RT} \left(\frac{dP_2^{sat}}{dT} \right) \left(\frac{dT}{dx_1} \right)_P^\infty \right] \quad (3.2-7)$$

No caso em que se queira calcular o coeficiente de atividade a diluição infinita do outro componente que compõe o binário, basta trocar os índices (1) por (2) e vice-versa. Os valores de ΔZ_2^{lv} e ΔV_2^{lv} , na mudança de fase (lv), relacionam-se pela equação:

$$\frac{\Delta Z_2^{lv}}{P_2^{sat}} = \frac{\Delta V_2^{lv}}{RT} = \frac{V_2^v - V_2^l}{RT} \quad (3.2-8)$$

onde os volumes molares, V_2^v e V_2^l , podem ser calculados, respectivamente, pela equação virial truncada no segundo membro e pela equação de Rackett (Walas, 1985).

A estimativa de $\hat{\phi}_i^\infty$ para pressões baixas e moderadas é feita através da expressão:

$$\hat{\phi}_i^\infty = \frac{\hat{\phi}_i}{\hat{\phi}_i^{sat}} \exp \left[- \frac{V_i (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (3.2-9)$$

onde $\hat{\phi}_i$ e $\hat{\phi}_i^{sat}$ são calculados utilizando a relação PVT dada pela equação virial:

$$\hat{\phi}_i = \exp \frac{P \bar{B}_i}{RT} \quad (3.2-10)$$

$$\hat{\phi}_i^{sat} = \exp \frac{P_i^{sat} B_{ii}}{RT} \quad (3.2-11)$$

sendo que B conhecido como segundo coeficiente virial, é uma função da temperatura e pode ser calculado pela relação de Tsonopoulos, 1976, como mencionado no Capítulo 1, O valor de B médio ($\bar{B}$) é dado por:

$$\bar{B}_i = B_{ii} + \frac{1}{2} \sum_k \sum_l y_k y_l (2\delta_{ki} - \delta_{kl}) \quad (3.2-12)$$

onde os δ_{ij} são calculados por:

$$\delta_{ij} = 2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj} \quad (3.2-13)$$

os coeficientes B_{ii} e B_{jj} são os segundos coeficientes viriais para i e j puros e os B_{ij} são os coeficientes cruzados para a interação i - j .

Combinando as equações para ϕ_i , $\hat{\phi}_i$ e ϕ_i^{sat} , vem:

$$\phi_i = \exp \left[\frac{P\bar{B} - P_i^{sat} B_{ii} - V_i (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (3.2-14)$$

Para um binário i - j , vem:

$$\hat{\phi}_i = \exp \left[\frac{(B_{ii} - V_i)(P - P_i^{sat}) + P y_j^2 \delta_{ij}}{RT} \right] \quad (3.2-15)$$

Aplicando a equação anterior para o caso em que o componente i está infinitamente diluído no componente j , tem-se:

$$\hat{\phi}_i^\infty = \exp \left[\frac{(B_{ii} - V_i)(P_j^{sat} - P_i^{sat}) + P_j^{sat} \delta_{ij}}{RT} \right] \quad (3.2-16)$$

Para o caso de dados de equilíbrio coletados em baixas pressões é comum desprezar-se o efeito de $\hat{\phi}_i^\infty$. As equações simplificadas de Gautreaux & Coates, 1955, adotam esta hipótese.

3.2.1. Procedimento de cálculo e avaliação de resultados obtidos utilizando-se as equações 3.2-6 e 3.2-7.

Estudos exploratórios a respeito destas equações foram encontrados apenas no trabalho de Giordano e d'Ávila, 1984 e d'Ávila & Carioca, 1979. Gautreaux & Coates, 1955, fez uma avaliação desta equação, na sua forma mais simplificada mas não testou nenhum ponto experimental para comparação. Buscou-se, portanto, uma metodologia para se trabalhar com estas equações visando especificar uma forma segura e mais acurada para obter coeficientes de atividade a diluição infinita.

As formas isotérmica e isobárica foram testadas comparando-as com dados experimentais. Os resultados obtidos utilizando-se estas equações completas encontram-se nas Tabelas 3.2.1 e 3.2.2. Neste trabalho, o cálculo das derivadas da pressão ou da temperatura com relação à composição são obtidos utilizando o método SPLINE (Nelder & Mead, 1965) aplicado a, no mínimo, 4 ou 5 pontos experimentais em concentrações molares do componente 1 menores que 0,20. Os desvios padrões nas variáveis T, P e concentração molar utilizados no cálculo são: $\sigma_T = 0,01^{\circ}\text{C}$, $\sigma_P = 0,1 \text{ mmHg}$ e $\sigma_y = 0,001$. Buscou-se verificar esta metodologia abrangendo desde exemplos em que o sistema possui desvios negativos relativo da idealidade, misturas próximas da mistura ideal até casos de misturas fortemente não ideais.

3.2.2. Resultados obtidos para o cálculo de γ^∞ aplicando-se equações 3.2-6 e 3.2-7 a alguns sistemas isotérmicos e isobáricos.

Tabela 3.2.1. - Cálculo de γ^∞ aplicando-se a equação 3.2-6 a alguns sistemas isotérmicos.

Legenda:

$\gamma_{(1)}^{\infty(exp)}, \gamma_{(2)}^{\infty(exp)}$ = Extraído da literatura (DDB/LPT/UNICAMP) (componente 1 / componente 2)

$\gamma_{(1)}^{\infty(calc)}, \gamma_{(2)}^{\infty(calc)}$ = Calculado utilizando a equação 3.2-6.

δ - desvio absoluto entre o valor calculado e o experimental interpolado.

Mistura ^(Referência)	T (°C)	$\gamma_{(1)}^{\infty(exp)}$ experimental	$\gamma_{(2)}^{\infty(exp)}$ experimental	Equação 3.2-6	Equação 3.2-6	δ
Etanol - Água ^(f)	40,0	5,02 ^(1,2)	-	5,09	-	0,07
Água - Fenol ^(gX**)	44,4	-	222,6 ⁽³⁾	-	140,36	82,24
Acetona - Clorofórmio ⁽ⁿ⁾	25,0	0,40 ^(6,7)	-	0,38	-	0,02
Acetona - Clorofórmio ^(o)	40,4	0,42 ^(6,7)	-	0,42	-	0,00
Acetona - Clorofórmio ^(o)	55,1	0,49 ^(6,7)	-	0,52	-	0,03
2-Butanona - Tolueno ⁽ⁿ⁾	50,0	1,38 ⁽¹⁰⁾	-	1,33	-	0,05
Acetona - Benzeno ^(w)	45,0	-	1,56 ^(7,10)	-	1,55	0,01
Benzeno - Octano ^(pp)	75,0	1,30 ⁽¹⁶⁾	-	1,28	-	0,02
Heptano - Octano ^(s)	55,0	1,06 ⁽¹⁷⁾	-	1,06	-	0,00
Clorofórmio - Heptano ^(cc)	25,0	1,53 ^(9,10)	-	1,49	-	0,04
Heptano - Tolueno ^(qq)	25,0	-	1,51 ⁽¹⁸⁾	-	1,63	0,12
Metil ciclohexano - Tolueno ^(rr)	90,0	1,34 ⁽¹⁹⁾	-	1,19	-	0,15
Tetraclorometano - Ciclohexano ^(im)	40,0	-	1,10 ^(7,10)	-	1,03	0,07
Benzeno - Ciclohexano ^(vv)	40,0	1,43 ^(7,10)	1,60 ^(7,10)	1,48	1,56	0,05/0,04
Benzeno - Ciclohexano ^(xx)	20,0	1,69 ^(7,10)	1,74 ^(7,10)	1,67	1,81	0,07/0,04
Acetona - Tetraclorometano ^(w)	45,0	-	2,07 ⁽⁷⁾	-	2,04	0,03
1,2 Dicloro Etano - Heptano ^(ee)	30,0	2,80 ⁽¹⁰⁾	-	2,75	-	0,05
Isopreno - DMF ^(ll)	50,0	2,80 ⁽¹⁴⁾	-	2,84	-	0,04
Acetaldeído - Água ^(m)	15,0	3,44 ^(4,5)	-	3,49	-	0,05
1,2 Dicloro Etano - Heptano ^(ee)	70,0	-	3,50 ⁽⁷⁾	-	3,45	0,05
Acetaldeído - Água ^(m)	25,0	4,27 ^(4,5)	-	4,27	-	0,00
Dissulfito de Carbono - Acetona ^(z)	35,17	4,01 ⁽¹²⁾	7,50 ⁽¹²⁾	3,43	8,01	0,58/0,51
2 metil 2 Buteno - DMF ^(ll)	50,0	5,60 ⁽¹⁴⁾	-	5,66	-	0,06
Acetona - Hexano ^(y)	55,0	-	5,35 ⁽¹¹⁾	-	5,31	0,04
Heptano-DMF ^(xx)	65,0	11,81 ⁽²⁰⁾	-	12,12	-	0,31
2 metil butano - DMF ^(ll)	50,0	11,57 ⁽¹⁴⁾	-	11,21	-	0,36
Hexano - DMF ^(ddX**)	70,0	19,3 ⁽¹³⁾	-	13,97	-	5,33
Etanol - Heptano ^(hh)	40,0	19,27 ⁽¹⁵⁾	13,90 ⁽¹⁵⁾	17,65	13,80	1,62/0,09
Desvio Médio						0,16

(*) - Dados experimentais PTxy consistentes obtidos de: (f) Merti, 1972, (g) Weller et al., 1963, (m) d'Ávila & Carioca, 1970, (n) Litvinov, 1952a, (o) Beckmann & Faust, 1914, (s) Kudryavtseva et al., 1971, (x) Quitzsche et al., 1969, (y) Kudryavtseva et al., 1963b, (w) Brown & Smith, 1957, (z) Zawidzki, 1930, (cc) Bissel & Williamson, 1975, (dd) Geier et al., 1979, (ee) Gutche & Knapp, 1982, (ff) Saraev et al., 1973, (hh) Pena et al., 1970, 1978, (ll) Brown et al., 1969, (pp) Elshayal & Lu, 1968, (qq) Surovy & Heinrich, 1966, (rr) Schneider, 1961, (uu) Scatchard et al., 1939, (vv) Kimura & Takagi, 1978, (xx) Aim, 1978,

(**) Dados experimentais interpolados de coeficiente de atividade a diluição infinita de: (I) Pividal et al., 1992, (2) Schimidt, 1980, (3) Janini & Qadorra, 1986, (4) Mash & Pemberton, 1980, (5) Pecsar & Martin,

1966, (6) He et al., 1991, (7) Thomas et al., 1982a, (8) Resesnikova & Vjachirev, 1966, (9) Shen et al., 1988, (10) Thomas et al., 1982b, (11) Magiera & Brostow, 1971, (12) Trampe & Eckert, 1990, (13) Santacesaria et al., 1979, (14) Smiley, 1970, (15) Tochigi & Kojima, 1976, (16) Arnold et al., 1982, (17) Arnold, 1980, (18) Park et al., 1987, (19) Lafyatis et al., 1989, (20) Este trabalho. (**) - não fazem parte do cálculo do desvio médio.

Tabela 3.2.2 - Cálculo de γ^∞ aplicando-se a equação 3.2-7 a alguns sistemas isobáricos.

P(mmHg) - pressão constante na qual os dados T-x-y foram obtidos experimentalmente.

T^{sat} - Temperatura em que foi determinado o valor do coeficiente de atividade a diluição infinita.

$\gamma_1^{\infty c}$ - valor calculado pela equação da 3.2-7 aplicada aos dados de equilíbrio.

$\gamma_1^{\infty e}$ - valor calculado através da interpolação de dados experimentais da literatura

Sistema ^(referência)	P(mmHg)	T_2^{sat}	$\gamma_1^{\infty c}$	$\gamma_1^{\infty e}$	δ
Tetraclorometano - benzeno ⁽¹⁾	760,0	76,9	1,07	1,05 ^(a,b)	0,02
Benzeno - acetona ⁽²⁾	760,0	56,11	1,55	1,54 ^(c)	0,01
Ciclohexano - 2-butanona ⁽³⁾	760,0	80,72	3,82	3,64 ^(c,d)	0,18
Tetraclorometano - acetona ⁽⁴⁾	300,0	31,25	2,38	2,16 ^(e)	0,22
Benzeno - 1,2-dicloroetano ⁽⁵⁾	760,0	83,82	1,00	1,04 ^(e)	0,04
Tolueno - 1,2-dicloroetano ⁽⁶⁾	760,0	83,82	1,09	1,05 ^(b)	0,04
Benzeno - etanol ⁽⁷⁾	400,0	62,90	4,77	4,67 ^(e)	0,10
Etanol - benzeno ⁽⁷⁾	400,0	60,61	6,61	6,87 ^(e,e)	0,26
Etanol - água ⁽⁸⁾	760,0	100,0	5,90	6,01 ^(f,g)	0,11
Hexano- octano ⁽⁹⁾	355,10	100,3	0,88	1,03 ^(h)	0,15
Heptano - tetraclorometano ⁽¹⁰⁾	760,0	78,88	1,19	1,15 ^(c)	0,04
Ciclohexano - heptano ⁽¹¹⁾	760,0	98,43	1,20	1,48 ^(a,i)	0,28
Tetraclorometano - heptano ⁽¹⁰⁾	760,0	125,6	0,98	1,03 ^(a,i)	0,05
Heptano - acetonitrila ⁽¹²⁾	502,0	70,0	8,63	4,65- 22,51 ^(j,k,l,m,n,o)	**
Metanol - água ⁽¹³⁾	760,0	100,0	1,59	1,56 ^(p)	0,03
Água - metanol ⁽¹³⁾	760,0	64,60	1,45	1,61 ^(q,r)	0,16
Acetona - água ⁽¹⁴⁾	760,0	100,0	19,40	20,86 ^(r,s)	1,46
Água - acetona ⁽¹⁴⁾	760,0	56,10	5,41	5,35 ^(p)	0,06
Etanol - água ⁽¹⁵⁾	100,0	51,62	4,17	5,01 ^(f,g)	0,84
Etanol - água ⁽¹⁶⁾	760,0	100,0	5,59	6,01 ^(f,g)	0,42
Clorofórmio - hexano ⁽¹⁷⁾	692,5	65,81	1,53	1,46 ^(e,t)	0,07
Clorofórmio - hexano ⁽¹⁷⁾	564,0	59,54	1,59	1,48 ^(e,t)	0,11
Hexano - clorofórmio ⁽¹⁷⁾	692,5	58,38	2,11	1,66 ^(e,u)	0,45
Hexano - clorofórmio ⁽¹⁷⁾	564,0	52,35	1,95	1,73 ^(e,u)	0,22
Tetraclorometano - hexano ⁽¹⁸⁾	760,0	69,93	1,65	1,15 ^(e)	0,50
1,2-dicloroetano - ciclohexano ⁽¹⁹⁾	760,0	80,71	1,87	2,26 ^(o)	0,39
Acetona - metanol ⁽²⁰⁾	760,0	64,55	1,67	1,72 ^(v,x)	0,05
Acetona - metanol ⁽²⁰⁾	758,0	67,70	1,80	1,88 ^(v,x)	0,08
Metanol - acetona ⁽²¹⁾	760,0	56,10	1,74	1,71 ^(w,y)	0,03
Metanol - acetona ⁽²¹⁾	758,0	56,50	1,76	1,78 ^(w,y)	0,02
Metanol - DMF ⁽²²⁾	400,0	130,35	0,71	0,59 ^(z,aa)	0,12
Metanol - DMF ⁽²³⁾	760,0	153,34	0,83	0,57 ^(z,aa)	0,26
2-propanol - metanol ⁽²⁴⁾	760,0	64,55	0,54	0,73 ^(bb,m)	0,19
Metanol - etanol ⁽²⁵⁾	760,0	78,30	1,06	1,00 ^(bb)	0,06
Etanol - metanol ⁽²⁵⁾	760,0	64,55	0,92	1,00 ^(m,t)	0,08
Desvio médio					0,21

Referências de dados de ELV: 1. Tasic, et al., 1971, 2. Mueller & Stage, 1946, 3. Kurmanadharao & Rao, 1957, 4. Bachman & Simons, 1952, 5. Canjar et al., 1956, 6. Rollet et al., 1956, 7. Nielsen & Weber, 1959, 8. Paul, 1976, 9. Leslie & Carr, 1925, 10. Rodger et al., 1969, 11. Myers, 1957, 12. Tripathi & Asselineau, 1975, 13. Green & Venner, 1955, 14. Othmer et al., 1952, 15. Kirschbaum & Gerstner, 1939, 16. Bloom et al., 1961, 17. Brzostowski & Verhoeye, 1968, 19. Fordyce & Simonsen, 1949, 20. Verhoeye & Shepper, 1973, 21. Dernini et al., 1976, 22. Bittrichi & Fleischer, 1963, 23. Delzenne, 1953, 24. Ballard & van Winkle, 1952, 25. Delzenne, A., 1958,

Referência para dados de γ_i^∞ interpolados de : a. Thomas et al, 1982b, b. Barker & Hilmi, 1967, c. Thomas et al., 1982a, d. Park et al., 1987, e. Cori & Delogu, 1986b, f. Mertl, 1972, g. Pemberton & Mash, 1978, h. Arnold et al., 1982, i. Shen et al., 1988, j. Afrashtehfar & Cave, 1968, k. Belfer & Locke, 1984, l. Alessi & Kikic, 1974, m. Vega & Coca, 1990, n. Locke, 1968, o. Yang et al., 1988, p. Bergmann & Eckert, 1990, q. Lebert & Richon, 1984, r. Richon et al., 1985, s. Lee, 1983, t. Trampe & Eckert, 1990, u. He et al., 1991, v. Landau et al., 1991, x. Dallinga et al., 1993, w. Ochi & Lu, 1978, y. Cai et al., 1986, z. Sitnyakovskii et al., 1989, aa. Warsaw, 1987, bb. Grafahrend, 1988,

** - grande oscilação dos valores de coeficientes de atividade para cada fonte consultada.

3,2,3 - Modelo de g^E (equação NRTL) para determinação de coeficientes de atividade a diluição infinita de um soluto num solvente puro e numa mistura de solventes.

A equação NRTL (Renon & Prausnitz, 1968; Chien & Null, 1972), pode ser representada como:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^N x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k^N x_k G_{ki}} + \sum_j^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^N x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k^N x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k^N x_k G_{kj}} \right) \quad (3.2-17)$$

onde:

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (3.2-18)$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(\frac{-A_{ij}}{RT}\right) \quad (3.2-19)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (3.2-20)$$

onde os parâmetros de interação binários são: A_{ij} , A_{ji} e $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$. A equação (3.2-17), quando aplicada a sistemas binários, solicita a determinação de parâmetros τ_{12} , τ_{21} e α . No caso em que um dos componentes encontra-se a diluição infinita, ou seja, $x_i \rightarrow 0$, chegaremos nas expressões:

$$\ln \gamma_1^\infty = \tau_{21} + \tau_{12} \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad (3.2-21)$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \tau_{12} + \tau_{21} \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}) \quad (3.2-22)$$

em que γ_i^∞ são os coeficientes de atividade a diluição infinita dos componentes 1 e 2 na mistura binária. Dados de equilíbrio líquido-vapor ou líquido-líquido, permitem a obtenção dos parâmetros binários da equação NRTL o que resulta na possibilidade do cálculo dos coeficientes de atividade a diluição infinita.

3.2.4 Resultados e Discussões

Alguns sistemas, binários e ternários, foram testados para verificação da equação 3.2-17. A comparação com dados experimentais de γ^∞ é feita quando este se encontra disponível na literatura.

No caso de dados de equilíbrio líquido-vapor foram escolhidos alguns sistemas, mostrados na tabela 3.2.3 de maneira a abranger os mais distintos casos de misturas encontrados na literatura. Foram explorados sistemas cujo γ_i^∞ era conhecido para pelo menos um dos componentes. O ajuste dos parâmetros foi feito pelo método de Nelder & Mead, 1965, com função objetivo sugerida em Walas, 1985.

Visando verificar a possibilidade de determinar-se coeficientes de atividade a diluição infinita em misturas de solventes a partir de dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL), buscou-se, na tese de Stragevitch, 1997, sistemas para os quais eram conhecidos, pelo método do arraste, os valores experimentais de $\gamma_{i,m}^\infty$. Dados experimentais de ELL foram ajustados por Stragevitch, 1997, a um modelo NRTL modificado, na temperatura de 50°C. Aproveitou-se os parâmetros ajustados para determinar o valor do coeficiente de atividade a diluição infinita nas concentrações das misturas de solventes em que eram conhecidos dados experimentais determinados neste trabalho pelo método do arraste. Os valores experimentais foram interpolados entre duas temperaturas (40 e 55°C). Os resultados encontram-se na Tabela 3.2.4.

Tabela 3.2.3 - Resultados do cálculo de coeficientes de atividade a diluição infinita utilizando modelo de g^E a três parâmetros do tipo NRTL, aplicada a dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor.

$\gamma_{(1)}^{\infty} / \gamma_{(2)}^{\infty}$ - valor experimental do coeficiente de atividade a diluição infinita do componente (1) e/ou (2).

$\gamma_{(1)}^{\infty} / \gamma_{(2)}^{\infty}$ - valor do coeficiente de atividade a diluição infinita do componente (1 ou 2), calculado através da equação NRTL com parâmetros ajustados de dados isotérmicos.

δ - desvio absoluto entre teórico e experimental.

Mistura ^(referência)	T(°C)	$\gamma_{(1)}^{\infty}$	$\gamma_{(2)}^{\infty}$	$\gamma_{(1)}^{\infty}$	$\gamma_{(2)}^{\infty}$	δ
Acetona - clorofórmio ⁽¹⁾	25,0	0,40 ^(31,32)	-	0,547	0,47	0,14
Acetona - clorofórmio ⁽²⁾	40,4	0,42 ^(31,32)	-	0,46	0,43	0,04
Acetona - clorofórmio ⁽²⁾	55,1	0,49 ^(31,32)	-	0,49	0,56	0,00
Etanol / 1-propanol ⁽³⁾	60,0	-	0,97 ⁽³³⁾	1,28	1,25	0,28
Ciclohexano - heptano ⁽⁶⁾	25,0	1,02 ⁽³⁴⁾	-	1,05	1,14	0,03
Etanol - Isobutanol ⁽²⁾	60,0	-	1,18 ⁽³³⁾	1,27	1,26	0,08
Heptano - octano ⁽⁵⁾	55,0	1,06 ⁽³⁵⁾	-	1,05	1,21	0,01
Ciclohexano - heptano ⁽⁴⁾	60,0	1,10 ⁽³⁴⁾	-	0,98	0,98	0,12
Tetraclorometano - ciclohexano ⁽⁷⁾	40,0	-	1,10 ^(32,34)	1,11	1,15	0,05
Benzeno - octano ⁽⁸⁾	75,0	1,30 ⁽³⁶⁾	-	1,42	1,52	0,12
Metil ciclohexano - tolueno ⁽⁹⁾	90,0	1,34 ⁽³⁷⁾	1,28 ⁽³⁷⁾	1,29	1,29	0,05/0,01
2-Butanona - tolueno ⁽¹⁾	50,0	1,38 ⁽³⁴⁾	-	1,45	1,29	0,07
Heptano - tolueno ⁽¹⁰⁾	25,0	-	1,51 ⁽³⁸⁾	1,71	1,48	0,03
Clorofórmio - heptano ⁽¹¹⁾	25,0	1,53 ^(34,39)	-	1,53	1,84	0,01
Acetona - Benzeno ⁽¹²⁾	45,0	-	1,56 ^(32,34)	1,59	1,46	0,01
Benzeno - ciclohexano ⁽¹³⁾	40,0	1,43 ^(32,34)	1,60 ^(32,34)	1,53	1,63	0,10/0,03
Benzeno - ciclohexano ⁽¹⁴⁾	20,0	1,69 ^(32,34)	1,74 ^(32,34)	1,66	1,80	0,03/0,06
Benzeno - heptano ⁽¹⁵⁾	55,0	1,44 ^(32,40)	1,92 ^(32,40)	1,81	1,68	0,37/0,24
Ciclohexano - tolueno ⁽⁶⁾	25,0	-	1,57 ⁽³⁸⁾	1,57	1,65	0,08
Acetona - metanol ⁽¹⁶⁾	55,0	1,90 ⁽⁴¹⁾	1,70 ^(41,42)	1,85	1,82	0,05/0,12
Acetona - tetraclorometano ⁽¹²⁾	45,0	-	2,07 ⁽³²⁾	2,78	2,03	0,04
1,2-dicloroetano - heptano ⁽¹⁷⁾	30,0	2,80 ⁽³⁴⁾	-	3,07	5,25	0,27
Isopreno - DMF ⁽¹⁸⁾	50,0	2,80 ⁽⁴³⁾	-	2,85	4,30	0,05
Benzeno - nitrometano ⁽¹⁹⁾	45,0	3,46 ^(32,34)	-	3,45	3,41	0,01
1,2-dicloroetano - heptano ⁽¹⁷⁾	70,0	-	3,50 ⁽³²⁾	2,32	3,42	0,08
Pentano - 1-butanol ⁽²⁰⁾	30,0	3,80 ^(34,44)	-	4,31	10,77	0,51
Acetaldeído - água ⁽²¹⁾	25,0	4,27 ^(45,46)	-	4,77	7,57	0,50
Acetaldeído - água ⁽²¹⁾	15,0	3,44 ^(45,46)	-	3,94	7,83	0,50
Etanol - água ⁽²²⁾	40,0	5,02 ^(47,48)	-	4,91	2,27	0,11
Acetona - Hexano ⁽²³⁾	55,0	-	5,35 ⁽⁴⁹⁾	4,35	5,38	0,03
Dissulfeto de carbono - acetona ⁽²⁴⁾	35,17	4,01 ⁽⁵⁰⁾	7,50 ⁽⁵⁰⁾	3,78	6,70	0,23/0,80
Ciclohexano - etanol ⁽²⁵⁾	35,0	9,90 ^(51,52)	-	9,46	21,01	0,50
Ciclohexano - anilina ⁽²⁶⁾	40,0	9,56 ^(39,53)	-	4,96	15,06	4,6
2-metil 2-butenos - DMF ⁽¹⁸⁾	50,0	11,57 ⁽⁴³⁾	-	10,20	17,25	1,37
Hexano - DMF ⁽²⁷⁾	70,0	19,30 ⁽⁵⁴⁾	-	17,21	16,20	2,09
Acetonitrila - heptano ⁽²⁸⁾	45,0	-	31,5 ^(52,55)	25,37	31,49	0,0
Etanol - heptano ⁽²⁹⁾	40,0	19,27 ^(34,56)	13,90 ⁽⁴¹⁾	26,85	14,20	7,58/0,3
Água - Fenol ⁽³⁰⁾	44,4	-	222,6 ⁽⁵⁷⁾	2,43	55,4	167,2

(*) - Referências - (1) Litvinov, N.D., 1952b, (2) Beckmann et al., 1914, (3) Udovenko et al., 1948b, (4) Cruetzen et al., 1950, (5) Kudryavtseva et al., 1971, (6) Katayama et al., 1965, (7) Scatchard et al., 1939, (8) Elshayal et al., 1968, (9) Schneider, 1961, (10) Surovy et al., 1966, (11) Bissel et al., 1975, (12) Brown & Smith, 1957, (13) Kimura & Takagi, 1978, (14) Aim, 1978, (15) Kudryavtseva et al., 1971, (16) Marinichev

& Susarev, 1965b, (17) Gutche & Knapp, 1982, (18) Saraev et al., 1973, (19) Edwards, J.B., 1962, (20) Ronck & Ratcliff, 1976, (21) d'Ávila et al., 1970, (22) Merlt, 1972, (23) Kudryavtseva & Susarev, 1963a, (24) Zawidzki, 1930, (25) Scatchard & Satkiewicz, 1964, (26) Roeck & Sieg, 1955, (27) Geier & Bittrich, 1979, (28) Palmer et al., 1972, (29) Pena et al., 1970, (30) Weller et al., 1963, (31) He et al., 1991, (32) Thomas et al., 1982a, (33) Grafahrend, 1988, (34) Thomas et al., 1982b, (35) Arnold, D.W., 1980, (36) Arnold et al., 1982, (37) Lafyatis et al., 1989, (38) Park et al., 1987, (39) Shen et al., 1988, (40) Hofstee et al., 1960, (41) Tochigi & Kojima, 1976, (42) Ochi & Lu, 1978, (43) Smiley, 1970, (44) Vernier et al., 1969, (45) Mash & Pemberton, 1980, (46) Pecsar et al., 1966, (47) Pividal et al., 1992, (48) Schmidt, T.W., 1980, (49) Magiera & Brostow, 1971, (50) Trampe & Eckert, 1990, (51) Yang et al., 1983, (52) Yang et al., 1988, (53) Resesnikova & Vjachirev, 1966, (54) Santacesaria et al., 1979, (55) Alessi & Kikic, 1974, (56) Cori & Delogu, 1986a, (57) Janini & Qadorra, 1986,

Tabela 3.2.4. - Resultados do cálculo de coeficientes de atividade a diluição infinita obtidos experimentalmente pelo método do arraste e interpolados para a temperatura de 50°C ($\gamma_{\text{exp}}^{\infty}(50^{\circ}\text{C})$), comparados com os obtidos para os mesmos sistemas, através de dados de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL), ($\gamma_{\text{ELL}}^{\infty}$), obtidos por Stragevitch, 1997, ajustados a um modelo NRTL modificado.

Heptano NMP MEG			
X_{MEG}	$\gamma_{\text{exp}}^{\infty}(50^{\circ}\text{C})$	$\gamma_{\text{ELL}}^{\infty}$	$\delta(\%)$
0,000	15,36	17,05	11,0
0,220	28,74	28,02	2,5
0,406	45,87	44,14	3,8
0,615	79,67	89,03	11,8
0,827	143,80	263,61	83,3
1,000	426,26	1027,48	141,0

Tolueno NMP MEG			
X_{MEG}	$\gamma_{\text{exp}}^{\infty}(50^{\circ}\text{C})$	$\gamma_{\text{ELL}}^{\infty}$	$\delta(\%)$
0,000	2,39	1,60	33,0
0,220	3,63	1,87	48,5
0,406	3,88	2,68	30,9
0,499	8,20	3,66	55,4
0,827	21,88	16,10	26,4
1,000	50,72	56,96	12,2

Tolueno DMF MEG			
X_{MEG}	$\gamma_{\text{exp}}^{\infty}(50^{\circ}\text{C})$	$\gamma_{\text{ELL}}^{\infty}$	$\delta(\%)$
0,000	1,62	2,04	25,9
0,250	4,22	3,31	21,6
0,500	6,17	6,98	13,1
0,750	15,52	17,42	12,2
1,000	50,72	56,96	12,2

Heptano DMF MEG			
X_{MEG}	$\gamma_{\text{exp}}^{\infty}(50^{\circ}\text{C})$	$\gamma_{\text{ELL}}^{\infty}$	$\delta(\%)$
0,000	15,14	16,66	10,0
0,250	28,78	38,41	33,4
0,500	78,78	89,21	13,2
0,750	173,38	266,11	52,0
1,000	426,26	1027,49	141,0

3.3 - Os métodos de predição de coeficientes de atividade a diluição infinita: UNIFAC, MOSCED, SPACE e Prausnitz et al..

3.3.1. O Método UNIFAC.

A estimativa de propriedades termodinâmicas de misturas líquidas através de contribuição de grupos foi sugerida pela primeira vez por Langmuir, 1925. Esta sugestão, entretanto, recebeu pouca atenção até que Derr e colaboradores, 1959 usaram contribuição de grupos para correlacionar calores de mistura, seguido por Wilson & Deal, 1962, que desenvolveram o método de solução de grupos para coeficientes de atividade. O método UNIFAC (Fredenslund et al., 1977) está baseado nestas idéias.

O princípio básico do método de solução de grupos é utilizar dados de equilíbrio de fases existentes para prever equilíbrio de fases de sistemas para os quais nenhum dado está disponível. Resumidamente, o método consiste em: redução apropriada de dados de coeficientes de atividade obtidos experimentalmente para obter parâmetros que caracterizam interações entre os pares de grupos estruturais em sistemas não-eletrolíticos, e o uso destes parâmetros para prever coeficientes de atividade para outros sistemas que não tem sido estudados experimentalmente mas que contém os mesmos grupos funcionais. Um "grupo" é qualquer unidade estrutural conveniente tal como $-CH_3$, $-HC=O$, $-OH$, $-ClO$ etc.. As hipóteses fundamentais para o método de solução de grupos são:

1. O logaritmo do coeficiente de atividade é assumido ser a soma de duas contribuições: uma parte combinatorial, essencialmente devido as diferenças de tamanho e forma das moléculas na mistura, e a parte residual, essencialmente devida às interações de energia.

Para uma molécula i em qualquer solução:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^r \quad (3.3.1-1)$$

A distinção entre dois tipos de contribuições para $\ln \gamma_i$ é necessária, devido ao afastamento da idealidade da fase líquida, causado por efeitos de tamanho e forma, não poder ser associado com o grupo de interações energéticas.

2. A contribuição de interações de grupo, denominada parte residual, é assumida como sendo a soma da contribuição individual de cada grupo do soluto na solução menos a soma das contribuições individuais no ambiente do componente puro. Nós escrevemos:

$$\ln \gamma_i^r = \sum_{k=1}^N v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (3.3.1-2)$$

onde N é o número de diferentes grupos da mistura.

Γ_k é o coeficiente de atividade residual do grupo k numa solução; $\Gamma_k^{(i)}$ é o coeficiente de atividade residual do grupo k na solução de referência contendo somente moléculas do tipo i; e $v_k^{(i)}$ é o número de grupos de espécie k na molécula i. Na equação (2) o termo $\ln \Gamma_k^{(i)}$ é necessário para obter a normalização que torna o coeficiente de atividade unitário quando x_i tende a um. O estado padrão para o grupo residual do coeficiente de atividade não precisa ser definido devido os termos se cancelarem.

3. As contribuições individuais dos grupos em qualquer ambiente contendo grupos de espécies 1,2,...,N são assumidas ser somente uma função da concentração do grupo e da temperatura:

$$\left. \begin{matrix} \Gamma_k \\ \Gamma_k^{(i)} \end{matrix} \right\} = F(X_1, X_2, \dots, X_N; T) \quad (3.3.1-3)$$

A mesma função é usada para representar Γ_k e $\Gamma_k^{(i)}$. A fração de grupo X é definida por:

$$X_k = \frac{\sum_{i=1}^M v_k^{(i)} x_i}{\sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N v_j^{(i)} x_i} \quad (3.3.1-4)$$

onde M é o número de componentes.

Para formular um método específico para predição de coeficientes de atividade, é preciso especificar:

- (1) a equação usada para calcular $\ln \gamma_i^e$
- (2) a equação usada para calcular Γ_k e.
- (3) a definição de grupos funcionais usada para construir as moléculas.

Alguns autores (Ronc & Ratcliff, 1971, 1975; Derr & Deal, 1969,1973; Wilson & Deal, 1962) propuseram equações para o cálculo das contribuições gerando algumas expressões para o cálculo de coeficientes de atividade. A combinação do modelo UNIQUAC (Fredenslund et al., 1977) com o método de solução de grupos leva ao método UNIFAC (Fredenslund et al., 1975). Neste método:

- (1) A parte combinatorial do coeficiente de atividade é calculada, exatamente, como no método UNIQUAC. As diferenças de forma e tamanho de um grupo bem definido são obtidas através das constantes de área e volume R_k e Q_k .
- (2) A parte residual é representada pela parte residual da equação UNIQUAC, onde a variável concentração independente é a fração de grupo, X_k .

(3) As constantes representando a forma e tamanho dos grupos são obtidas de dados de estrutura atômica e molecular, volumes e áreas de superfícies de grupos de van der Waals V_k e A_k :

$$R_k = V_k / 15,17 \quad (3.3.1-5)$$

$$Q_k = A_k / (2,5 \cdot 10^9) \quad (3.3.1-6)$$

Os fatores de normalização 15,17 e $2,5 \cdot 10^9$ são aqueles derivados de Abrams & Prausnitz, 1975. O método UNIFAC é expresso pelas equações (3.3.1-1), (3.3.1-2) e:

Coefficiente de atividade combinatorial para o componente i:

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^M x_j l_j \quad (3.3.1-7)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (3.3.1-8)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^M q_j x_j} \quad (3.3.1-9)$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^M r_j x_j} \quad (3.3.1-10)$$

O volume e área de superfície de van der Waals são dados por:

$$r_i = \sum_{k=1}^N v_k^{(i)} R_k \quad (3.3.1-11)$$

$$q_i = \sum_{k=1}^N v_k^{(i)} Q_k \quad (3.3.1-12)$$

Perceba que a parte combinatorial independe da temperatura. Ela possui valor relevante, principalmente quando as moléculas, em solução, possuem tamanho e forma muito diferentes, por exemplo, misturas fenol-água, benzeno-água, etc.

Coefficiente de atividade residual para o grupo k:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{m=1}^N \theta_m \psi_{mk} \right) - \frac{\sum_{m=1}^N \theta_m \psi_{km}}{\sum_{n=1}^N \theta_n \psi_{nm}} \right] \quad (3.3.1-13)$$

A mesma expressão da equação (3.3.1-13) é utilizada para calcular. O valor de θ_m é obtido de:

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{n=1}^N Q_n X_n} \quad (3.3.1-14)$$

e

$$X_m = \frac{\sum_{j=1}^M v_m^{(j)} x_j}{\sum_{j=1}^M \sum_{n=1}^N v_n^{(j)} x_j} \quad (3.3.1-15)$$

Na equação (3.3.1-13) o parâmetro ψ_{nm} é dado por:

$$\psi_{nm} = \exp \left(-\frac{a_{nm}}{T} \right) \quad (3.3.1-16)$$

A equação 3.3.1-16 contém o parâmetro de interação de grupo, a_{nm} . Ele é a medida da diferença na energia de interação entre o grupo n e um grupo m e entre dois grupos m. Note que $a_{nm} \neq a_{mn}$ e que os parâmetros de interação de grupo são assumidos serem independentes da temperatura. Existem assim dois parâmetros de interação de grupo para cada par de grupos; nenhum parâmetro ternário é preciso. Os parâmetros devem ser avaliados de dados de equilíbrio de fases.

Parâmetros de interação de grupos e as constantes R_k e Q_k são obtidos em várias fontes desde 1975, quando o método UNIFAC foi elaborado (Fredenslund et al., 1975). Neste primeiro trabalho, é publicada uma tabela modesta de parâmetros de interação binários e alguns exemplos de sistemas em que se calcula o valor do coeficiente de atividade a diluição infinita. A comparação dos valores calculados com os experimentais já demonstra a fraca aplicação do método para sistemas que se afastam da idealidade. A partir deste trabalho e com o surgimento de mais dados experimentais na literatura, revisões e extensões da tabela de parâmetros, são propostas e publicadas (Fredenslund et al., 1977; Gmehling et al., 1982). A publicação mais completa da tabela de parâmetros do método UNIFAC encontra-se no trabalho de Hansen et al., 1993. O conceito de "grupo" do método UNIFAC já encontra-se

bastante modificado haja vista que até uma molécula inteira pode ser considerada como um grupo.

No decorrer dos anos até nos dias atuais, várias modificações do método foram propostas, principalmente para o cálculo do parâmetro de energia, visando melhorar a capacidade preditiva do método (Antunes & Tassios, 1983; Larsen et al., 1987; Weidlich & Gmehling, 1987). O modelo UNIFAC modificado de Gmehling & Schiller, 1993, segue a mesma estrutura do UNIFAC original dada pela equação (3.3.1-1). Os parâmetros R e Q para o cálculo do termo combinatorial são obtidos de áreas e volumes superficiais de van der Waals e a introdução do expoente empírico, 3/4, comentada por Thomas & Eckert, 1984, para calcular o valor de ϕ_i também é utilizada, gerando uma nova expressão:

$$\phi_i = \frac{x_i r_i^{3/4}}{\sum_{j=1}^M x_j r_j^{3/4}} \quad (3.3.1-18)$$

Introduz-se uma dependência do parâmetro de energia com a temperatura, que passa a ser calculado por:

$$\psi_{nm} = \exp\left(-\left(a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2\right) / T\right) \quad (3.3.1-19)$$

a matriz dos parâmetros a_{nm} , b_{nm} e c_{nm} encontra-se no trabalho de Gmehling & Schiller, 1993. A grande escassez desses parâmetros impede que o método seja amplamente útil na predição de coeficientes de atividade a diluição infinita. Uma grande versatilidade do UNIFAC é sua capacidade de predição de γ_i^∞ para sistemas multicomponentes.

A tabela VIII do trabalho de Gmehling et al., 1993, é aqui reproduzida, como Tabela 3.3.1., com o objetivo de mostrar a evolução do método UNIFAC, inclusive face a outros métodos, para a predição de coeficientes de atividade a diluição infinita.

Tabela 3.3.1 - Desvios entre o γ_i^∞ experimental e o predito por um método de contribuição de grupos. Valores de desvios com asterístico foram obtidos a partir de 9900 pontos, os demais foram determinados através de cerca de 10000 pontos. Só foram testados sistemas cujo valor de γ_i^∞ fosse menor que 100. (reproduzida de Gmehling et al., 1993)

Método de Contribuição de grupo	$\Delta\gamma^\infty$	$\Delta\gamma^\infty$ (%)	$\Delta\gamma^{\infty*}$	$\Delta\gamma^{\infty*}$ (%)
ASOG	1,30	26,69	1,56	26,69
UNIFAC	1,42	26,03	1,85	25,82
UNIFAC com 14000 pontos	2,09	28,15	-	-
UNIFAC modificado (Dortmund)	0,82	13,92	0,99	13,35
UNIFAC modificado com 13600 pontos	1,06	15,56	-	-
UNIFAC modificado (Lyngby)	1,53	21,72	1,68	21,15

Tabela 3.3.3. - Comparação de dados experimentais de coeficientes de atividade a diluição infinita para a mistura tolueno-NMP-MEG, deste trabalho de tese, com o modelo UNIFAC (Fredenslund et al, 1977)

* Este trabalho ** UNIFAC - parâmetros binários de Hansen et al., 1993 D.M. = desvio médio

X_{MEG}	T (°C)	$\gamma^{\infty (*)} \pm \sigma$	$\gamma^{\infty (**)}$	$\Delta(\%)$	δ
0,0000	25,0	$2,15 \pm 0,21$	1,31	39,6	0,84
	40,0	$2,20 \pm 0,22$	1,29	41,4	0,91
	55,0	$2,49 \pm 0,15$	1,27	49,0	1,22
0,2841	25,0	$3,14 \pm 0,79$	3,69	17,5	0,55
	40,0	$3,56 \pm 0,68$	3,50	1,7	0,06
	55,0	$3,67 \pm 0,44$	3,34	9,0	0,33
0,4063	25,0	$4,37 \pm 0,44$	5,63	28,8	1,26
	40,0	$4,09 \pm 0,41$	5,30	29,6	1,21
	55,0	$3,69 \pm 0,59$	5,01	35,8	1,32
0,4948	25,0	$8,17 \pm 0,75$	7,68	6,0	0,49
	40,0	$8,11 \pm 0,65$	7,17	11,6	0,94
	55,0	$8,29 \pm 0,49$	6,73	18,8	1,53
0,8270	25,0	$24,43 \pm 3,95$	28,00	14,6	3,57
	40,0	$22,79 \pm 2,10$	25,31	11,1	2,52
	55,0	$21,03 \pm 0,95$	23,06	9,7	2,03
1,000	25,0	$65,17 \pm 1,93$	67,52	3,6	2,35
	40,0	$59,28 \pm 1,61$	58,99	0,49	0,29
	55,0	$47,08 \pm 1,29$	52,14	10,8	5,06
D.M.	→			19,1	1,5

Tabela 3.3.4 - Comparação de dados experimentais de coeficientes de atividade a diluição infinita para a mistura heptano-NMP-MEG, deste trabalho de tese, com o modelo UNIFAC (Fredenslund et al, 1977)

* Este trabalho ** UNIFAC - parâmetros binários de Hansen et al., 1993

X_{MEG}	T (°C)	$\gamma^{\infty*} \pm \sigma$	$\gamma^{\infty(**)}$	δ	$\Delta(\%)$
0,000	37	$17,2 \pm 0,64$	11,34	5,86	34,1
	45	$16,3 \pm 0,58$	10,85	5,45	33,4
	55	$14,5 \pm 0,55$	10,29	4,21	29,0
0,220	37	$30,5 \pm 1,81$	27,24	3,26	10,7
	45	$29,1 \pm 0,79$	25,99	3,11	10,7
	55	$28,4 \pm 0,52$	24,56	3,84	13,5
0,406	37	$51,4 \pm 1,67$	52,80	1,40	2,7
	45	$47,1 \pm 1,00$	50,42	3,32	7,1
	55	$44,7 \pm 1,48$	47,70	3,00	6,7
0,615	37	$109,6 \pm 2,65$	107,44	2,16	2,0
	45	$88,7 \pm 5,94$	102,77	14,07	15,9
	55	$71,8 \pm 2,91$	97,42	25,62	35,7
0,827	37	$213,2 \pm 6,06$	225,83	12,63	5,9
	45	$154,3 \pm 6,79$	215,83	61,53	39,9
	55	$134,3 \pm 2,16$	204,47	70,17	52,3
1,000	25	$964,0 \pm 15,6$	480,62	483,38	50,2
	40	$652,1 \pm 12,4$	435,35	216,75	33,2
	55	$348,0 \pm 4,78$	397,91	49,91	14,4
D.M.	→			53,87	22,1

Tabela 3.3.5. - Comparação de dados experimentais de coeficientes de atividade a diluição infinita para a mistura tolueno-DMF-MEG, deste trabalho de tese, com o modelo UNIFAC (Fredenslund et al., 1977)

* Este trabalho ** UNIFAC - parâmetros binários de Hansen et al., 1993

X_{MEG}	$T(^{\circ}\text{C})$	$\gamma^{\infty (*)} \pm \sigma$	$\gamma^{\infty (**)}$	δ	$\Delta(\%)$
0,0000	25	$2,15 \pm 0,22$	1,87	0,28	13,0
	40	$1,90 \pm 0,19$	1,97	0,07	2,1
	55	$1,50 \pm 0,28$	2,01	0,51	34,0
0,2498	25	$6,25 \pm 0,95$	2,95	3,30	52,8
	40	$4,90 \pm 0,49$	3,02	1,88	38,4
	55	$3,93 \pm 0,39$	3,09	0,84	21,4
0,4993	25	$8,15 \pm 0,49$	5,43	2,72	33,4
	40	$6,86 \pm 0,41$	5,45	1,41	20,6
	55	$5,87 \pm 0,37$	5,45	0,42	7,2
0,7505	25	$20,4 \pm 1,95$	13,37	7,03	34,5
	40	$16,2 \pm 1,85$	12,91	3,29	20,3
	55	$15,2 \pm 1,07$	12,47	2,73	18,0
1,0000	25	$65,2 \pm 1,93$	67,52	2,32	3,6
	40	$59,3 \pm 1,61$	58,99	0,31	0,52
	55	$47,1 \pm 1,29$	52,14	5,04	10,7
D.M.	→			2,14	20,7

Tabela 3.3.6 - Comparação de dados experimentais de coeficientes de atividade a diluição infinita para a mistura heptano-DMF-MEG, deste trabalho de tese, com o modelo UNIFAC (Fredenslund et al., 1977)

* Este trabalho ** UNIFAC - parâmetros binários de Hansen et al., 1993

X_{MEG}	$T(^{\circ}\text{C})$	$\gamma^{\infty(*)} \pm \sigma$	$\gamma^{\infty(**)}$	δ	$\Delta(\%)$
0,0000	25	$25,8 \pm 2,86$	18,58	7,22	28,0
	40	$18,1 \pm 0,96$	17,44	0,66	3,6
	55	$13,9 \pm 1,14$	16,89	2,99	21,5
0,2499	25	$50,7 \pm 3,34$	30,14	20,56	40,6
	40	$35,3 \pm 1,14$	28,06	7,24	20,5
	55	$26,1 \pm 0,82$	27,09	0,99	3,8
0,5012	25	$126,0 \pm 3,38$	56,01	69,99	55,6
	40	$92,7 \pm 2,77$	51,60	41,10	44,3
	55	$72,9 \pm 1,69$	49,61	23,29	31,9
0,7513	25	$329,9 \pm 12,73$	130,41	199,49	60,5
	40	$227,2 \pm 6,21$	118,29	108,91	47,9
	55	$152,4 \pm 4,78$	113,03	139,37	25,8
1,0000	25	$964,0 \pm 15,60$	480,62	483,38	50,2
	40	$656,2 \pm 12,41$	422,11	234,09	35,7
	55	$348,0 \pm 4,78$	397,91	49,91	14,3
D.M.	→			85,96	32,28

3.3.2. O método de predição MOSCED (MODified Separation of Cohesive Energy Density)

A Teoria da Solução Regular (TSR) relaciona a energia configuracional às forças coesivas intermoleculares aproximadas pela energia de vaporização; ela despreza a entropia e volume de excesso e assume uma regra de mistura média geométrica para a densidade de energia coesiva. Estas hipóteses abrangem uma boa parte de sistemas orgânicos, mas parece ser limitada para sistemas que apresentam ligações de hidrogênio ou que possuem componentes altamente polares na mistura (Hait et al., 1993).

Muitos autores tem proposto variações na Teoria da Solução Regular (TSR) para estendê-la a sistemas polares e com ligações de hidrogênio. (Arkel & Vles, 1936; Arkel, 1946; Weimer & Prausnitz, 1965; Null & Palmer, 1969; Null, 1970; Karger et al., 1978). O modelo MOSCED é uma extensão da TSR (Scatchard, 1931; Hildebrand & Wood, 1933) para sistemas polares e associados. A TSR prediz que quando a entropia e volume de excesso de mistura são desprezíveis, a energia livre de Gibbs de excesso (ou excedente) de uma solução é proporcional à diferença entre a densidade de energia coesiva, c , da mistura e de seus componentes puros:

$$g^E = (c_{11} + c_{22} - 2c_{12})\phi_1\phi_2(x_1v_1 + x_2v_2) \quad (3.3.2-1)$$

Nesta expressão, ϕ é a fração de volume do componente, x é a fração molar e v é o volume molar. A densidade de energia configuracional é razoavelmente aproximada por:

$$c = \frac{\Delta H^{vap} - RT}{v} \quad (3.3.2-2)$$

onde ΔH^{vap} é a energia molar de vaporização. A teoria assume que para misturas não-polares as forças primárias são forças de dispersão e portanto, seguem a formulação de London, c_{12} deve ser obtido como uma média geométrica de c_{11} e c_{22} . A energia livre de Gibbs de excesso fica:

$$g^E = (c_{11} + c_{22} - 2(c_{11}c_{22})^{1/2})\phi_1\phi_2(x_1v_1 + x_2v_2) \quad (3.3.2-3)$$

que resulta em uma equação para o coeficiente de atividade a diluição infinita para o componente 2 na mistura binária igual a:

$$\gamma_2^\infty = \exp\left(\frac{v_2}{RT}(c_{11} + c_{22} - 2[c_{11}c_{22}]^{1/2})\right) \quad (3.3.2-4)$$

Finalmente, o parâmetro de solubilidade, δ é definido como a raiz quadrada da densidade de energia coesiva o que resulta em:

$$\gamma_2^\infty = \exp\left(\frac{v_2}{RT}[\delta_1 - \delta_2]^2\right) \quad (3.3.2-5)$$

Barton, 1983 e Hildebrand et al., 1970, trazem extensas tabelas e correlações para estimar parâmetros de solubilidade.

Enquanto a Teoria da Solução Regular representa bem as soluções não polares e moderadamente polares, a TSR não é aplicável a mistura contendo componentes altamente polares ou próticos. Para estender a utilização desta expressão, muitos pesquisadores (Arkel & Vlex, 1936; Arkel, 1946; Blanks & Prausnitz, 1964; Weimer & Prausnitz, 1965; Gordon, 1966; Hansen, 1967; Helpinstill & van Winkle, 1968; Nelson et al, 1970; Keller et al., 1971; Hsieh, 1973; Barton, 1975; Koenhen & Smolders, 1975; Karger et al., 1976; Tijssen et al., 1976; Karger et al., 1978) tem imprimido esforços no sentido de assumir que as forças de contribuição para a energia coesiva agem independentemente e são aditivas. A maioria das extensões produzem formas para a densidade de energia coesiva semelhante a:

$$c_{11} = \lambda_1^2 + \tau_1^2 + \sigma_1\tau_1 + \alpha_1\beta_1 \quad (3.3.2-6)$$

$$c_{22} = \lambda_2^2 + \tau_2^2 + \sigma_2\tau_2 + \alpha_2\beta_2 \quad (3.3.2-7)$$

$$c_{12} = \lambda_1\lambda_2 + \tau_1\tau_2 + \frac{1}{2}(\sigma_1\tau_2 + \alpha_1\beta_2 + \sigma_2\tau_1 + \alpha_2\beta_1) \quad (3.3.2-8)$$

onde $\lambda_i\lambda_j$, $\tau_i\tau_j$, $\sigma_i\tau_j$ e $\alpha_i\beta_j$ são termos que representam dispersão, orientação, indução e forças de ligação de hidrogênio, respectivamente. λ é a medida da polarizabilidade molecular, τ representa sua polaridade, σ reflete a habilidade da parte apolar de uma molécula interagir com um dipolo e α e β são os parâmetros de acidez e basicidade, respectivamente. Usando a expressão acima para a densidade de energia coesiva, o coeficiente de atividade do componente 2 no solvente 1 torna-se:

$$\ln \gamma_2^\infty = \frac{v_2}{RT} \left\{ (\lambda_1 - \lambda_2)^2 + (\tau_1 - \tau_2)^2 + (\sigma_1 - \sigma_2)(\tau_1 - \tau_2) + (\alpha_1 - \alpha_2)(\beta_1 - \beta_2) \right\} \quad (3.3.2-9)$$

Para corrigir as diferenças de tamanho de molécula, um termo d_{12} , de Flory-Huggins (Flory, 1941; Huggins, 1941) foi adicionado (Thomas & Eckert, 1984) onde:

$$d_{12} = \ln \frac{v_2}{v_1} + 1 - \frac{v_2}{v_1} \quad (3.3.2-10)$$

A expressão final fica:

$$\ln \gamma_2^\infty = \frac{v_2}{RT} \left\{ \{(\lambda_1 - \lambda_2)^2 + (\tau_1 - \tau_2)^2 + (\sigma_1 - \sigma_2)(\tau_1 - \tau_2) + (\alpha_1 - \alpha_2)(\beta_1 - \beta_2)\} \right\} + \ln \frac{v_2}{v_1} + 1 - \frac{v_2}{v_1} \quad (3.3.2-11)$$

O artigo de Thomas & Eckert, 1984, traz uma tabela com algumas equações propostas, para o cálculo do coeficiente de atividade a diluição infinita, por pesquisadores, desde 1968 e que, em suma, baseiam-se na equação (3.3.2-11). Os parâmetros da equação (3.3.2-11) podem ser obtidos de uma extensa tabela de Thomas & Eckert, 1984, na temperatura de 20°C (por exemplo, $\alpha_{20^\circ C}$ e $\beta_{20^\circ C}$) e também por correlações apresentadas nesse mesmo trabalho, inclusive para correção do valor do parâmetro para outras temperaturas (por exemplo, α_T e β_T) em que se deseja o cálculo do valor do coeficiente de atividade a diluição infinita.

Para simplificar a equação (3,3,2-11), ela é reescrita na forma análoga à equação de Weimer & Prausnitz (1965):

$$\ln \gamma_2^\infty = \frac{v_2}{RT} \left\{ \{(\lambda_1 - \lambda_2)^2 + q_1^2 q_2^2 (\tau_1 - \tau_2)^2 + (\alpha_1 - \alpha_2)(\beta_1 - \beta_2)\} \right\} + \ln \frac{v_2}{v_1} + 1 - \frac{v_2}{v_1} \quad (3.3.2-12)$$

Weimer assume que "q" é uma função somente da classe de componente do soluto, isto é, parafinas, olefinas ou aromáticos, em que "q" é uma medida da energia dipolo-dipolo induzido. Thomas & Eckert, 1984, estudando misturas tais como etanol-ciclohexano, cujos componentes possuem alta diferença de polaridade, bem como, diferenças em simetria molecular, observou que esse último fator, por não ser levado em consideração deixava a equação (3.3.2-12) a desejar, para esses casos. Por esta razão a equação (3.3.2-12) é modificada e irá incluir um termo ψ e um termo ξ para levar em conta os efeitos desta assimetria. A nova equação torna-se

$$\ln \gamma_2^\infty = \frac{v_2}{RT} \left\{ \{(\lambda_1 - \lambda_2)^2 + \frac{q_1^2 q_2^2 (\tau_1 - \tau_2)^2}{\psi_1} + \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)(\beta_1 - \beta_2)}{\xi_1}\} \right\} + d_{12} \quad (3.3.2-13)$$

Os parâmetros de assimetria para o solvente aumentam em valor, com o aumento da polaridade e grau de associação. Estes parâmetros não ajustáveis são funções de outros parâmetros. As vantagens destes parâmetros e como são calculados encontra-se no trabalho de Thomas & Eckert, 1984, Os parâmetros ψ e ξ são funções de τ, q e de α e β do solvente. Eles são calculados como se segue:

$$\psi = POL + 0,011\alpha_T\beta_T \quad (3.3.2-14)$$

$$POL = q^4 (1,15 - 1,15 \exp(-0,020 \tau_T^3)) + 1 \quad (3.3.2-15)$$

$$\alpha_T = \alpha_{20^\circ C} (293 / T)^{0,8} \quad (3.3.2-16)$$

$$\beta_T = \beta_{20^\circ C} (293 / T)^{0,8} \quad (3.3.2-17)$$

$$\tau_T = \tau_{293} (293 / T)^{0,4} \quad (3.3.2-18)$$

$$\xi = 0,68(POL - 1) + \left[3,4 - 2,4 \exp\left(\left(\alpha_{20^\circ C} \beta_{20^\circ C}\right)^{1,5} (-0,023)\right) \right]^{(293/T)^2} \quad (3.3.2-19)$$

Hildebrand, 1947 e Donohue & Prausnitz, 1975, observaram que o termo combinatorial introduzido por Flory-Huggins (Flory, 1941; Huggins, 1941) quando aplicado às soluções com alta associação dos componentes ou com tendência a formar complexos, deveria ser modificado, já que os valores de coeficientes de atividade preditos, normalmente estavam acima do valor experimental. Um expoente denominado aa, foi introduzido no termo v_2/v_1 . O termo aa pode ser calculado assim

$$aa = 0,953 - 0,009689(\tau_2^2 + \alpha_2 \beta_2) \quad (3.3.2-20)$$

e a equação para o termo d_{12} torna-se:

$$d_{12} = \ln \left[\frac{v_2}{v_1} \right]^{aa} + 1 - \left[\frac{v_2}{v_1} \right]^{aa} \quad (3.3.2-21)$$

3.3.3. O método de predição SPACE (Solvatochromic Parameters for Activity Coefficient Estimation)

A equação SPACE também assume aditividade e independência das várias contribuições para a densidade de energia coesiva: (1) dispersão, (2) interações dipolares, (3) interações por ligação de hidrogênio e (4) diferenças de tamanho. A equação, segundo Hait et al., 1993, pode ser escrita:

$$\ln \gamma_2^\infty = \frac{v_2}{RT} \left\{ (\lambda_1 - \lambda_2)^2 + (\tau_1 - \tau_2)^2 + (\alpha_1 - \alpha_{2eff})(\beta_1 - \beta_{2eff}) \right\} + d_{12} \quad (3.3.3-1)$$

O modelo SPACE usa valores efetivos para parâmetros do soluto (τ_{2eff} , α_{2eff} , β_{2eff}), valores que estão escalonados entre os valores do solvente e do soluto baseado nas interações na solução. Por exemplo, o propanol como um solvente é altamente auto-associado formando oligômeros e irá comportar-se diferentemente na presença de ciclohexano ou de etanol. O

modelo SPACE leva em conta a influência do solvente sobre as propriedades do soluto, como será discutido.

Reformulação do método SPACE:

1, Termo de dispersão. O termo de dispersão leva em conta as forças de London e é determinado do índice de refração (n_D) pela análise da regressão não-linear dos mínimos quadrados para os coeficientes,

$$f(n_D) = \left[\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right] \quad (3.3.3-2)$$

$$\lambda_{\text{alifático}} = 22,30 f(n_D) \quad (3.3.3-3)$$

$$\lambda_{\text{aromático}} = 19,81 f(n_D) \quad (3.3.3-4)$$

$$\lambda_{\text{halogenado}} = 20,61 f(n_D) \quad (3.3.3-5)$$

$$\lambda_{\text{CS}_2} = 21,85 f(n_D) \quad (3.3.3-6)$$

Diferentes relações para este termo estão relacionadas devido aos sistemas da literatura apresentarem grandes diferenças na polarizabilidade.

2, Dipolaridade/Polarizabilidade, Acidez e Basicidade.

Como discutido no trabalho de Hait et al., 1993, duas escalas padrão são escolhidas para determinação dos parâmetros τ , α e β : para os solventes é escolhida a escala de parâmetro solvatocrômica de Kamlet-Taft (KT) e para os solutos a escala cromatográfica de Carr-Li (c). As unidades apropriadas são $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$.

Ambas as escalas KT e c são escalas relativas e adimensionais. As escalas KT e $c\pi^*$ são ambas normalizadas tal que $\pi^* = 0$ para o ciclohexano e $\pi^* = 1$ para o sulfóxido de dimetila. A escala α_{KT} é normalizada de modo que $\alpha_{KT} = 1$ para o metanol, e $\alpha_{KT} = 0$ para alcanos. A escala α_2^c é normalizada de modo que $\alpha_2^c = 0,77$ para o trifluoretanol e nula para alcanos. A escala β_{KT} é normalizada de modo que $\beta_{KT} = 1$ para hexametilfosforamida e $\beta_{KT} = 0$ para alcanos. O β_c é definido como $\beta_c = 0$ para alcanos e não é especificamente normalizado.

A dipolaridade do solvente τ_1 , e dipolaridade do soluto τ_2 , são relacionadas com as escalas do parâmetro solvatocrômico π_{KT}^* e π_2^{*c} :

$$\tau_1 = \left| \frac{A_1 \pi_{KT}^* + B}{\nu^{1/2}} \right| \quad (3.3.3-7)$$

$$\tau_2 = \left| \frac{A_2 \pi_2^{*c} + B}{v^{1/2}} \right| \quad (3.3.3-8)$$

onde A e B são parâmetros de grupos específicos que são obtidos por regressão de dados experimentais a diluição infinita, e v é o volume molar do composto. O trabalho de Hait et al., 1993, traz uma tabela para algumas famílias tais como: alcanos, alcenos, éteres, cetonas, álcoois etc.

Para as escalas de acidez e basicidade, vem:

$$\alpha_1 = \left| \frac{C_1 \alpha_{KT} + D_1}{v^{1/2}} \right| \quad (3.3.3-9)$$

$$\alpha_2 = \left| \frac{C_2 \alpha_2^c + D_2}{v^{1/2}} \right| \quad (3.4.3-10)$$

$$\beta_1 = \left| \frac{E_1 \beta_{KT} + F_1}{v^{1/2}} \right| \quad (3.3.3-11)$$

$$\beta_2 = \left| \frac{E_2 \beta_2^c + F_2}{v^{1/2}} \right| \quad (3.3.3-12)$$

Os valores específicos para para estes parâmetros reduzidos (C, D, E e F) estão contidos na Tabela II do trabalho de Hait et al., 1993.

Parâmetros efetivos.

Os valores dos parâmetros efetivos do soluto são calculados por interpolação linear dos parâmetros SPACE para o solvente(1) e soluto(2), assim:

$$\alpha_{2eff} = \alpha_1 + (\alpha_2 - \alpha_1) \alpha_{scalefactor} \quad (3.3.3-13)$$

$$\beta_{2eff} = \beta_1 + (\beta_2 - \beta_1) \beta_{scalefactor} \quad (3.3.3-14)$$

$$\tau_{2eff} = \tau_1 + (\tau_2 - \tau_1) \tau_{scalefactor} \quad (3.3.3-15)$$

O fator de escala (scale factor) é determinado através da diferença existente entre as moléculas no que se refere ao grupo que se encontra inserido, por exemplo, para uma mistura propanol-etanol esse valor é próximo de zero já que são moléculas semelhantes. O valor tende a um a medida que as moléculas presentes na mistura vão se tornando cada vez mais distintas no que se refere a acidez, basicidade e polaridade. O cálculo dos valores de $\tau_{scalefactor}$, $\alpha_{scalefactor}$ e $\beta_{scalefactor}$ é feito com as seguintes expressões:

$$\alpha_{scalefactor} = \left| \frac{\alpha_{KT}(\text{solvente}) - \alpha_{KT}(\text{soluto})}{1,20} \right| \quad (3.3.3-16)$$

$$\beta_{scalefactor} = \left| \frac{\beta_{KT}(\text{solvente}) - \beta_{KT}(\text{soluto})}{0,95} \right| \quad (3.3.3-17)$$

$$\tau_{scalefactor} = \left| \frac{\tau_{KT}(\text{solvente}) - \tau_{KT}(\text{soluto})}{1,33} \right| \quad (3.3.3-18)$$

O termo de diferença de tamanho é o mesmo para o Modelo MOSCED com o valor de α de 0,936 obtido da regressão de dados para alcanos e alcenos.

3.3.4. Resultados obtidos para os modelos MOSCED e SPACE.

As Tabelas 3.3.8 e 3.3.9 trazem alguns resultados obtidos para os modelos MOSCED e SPACE. Estes valores foram comparados com dados experimentais da literatura assim como, com dados obtidos neste trabalho, utilizando o método do arraste. A inexistência de parâmetros MOSCED (λ, α e β) para alguns solventes utilizados neste trabalho, qual sejam, NMP, MEG e DEG, motivou a determinação dos mesmos utilizando dados experimentais das misturas destes solventes com o tolueno (soluto) através do Método Simplex (Nelder & Mead, 1965). Estes parâmetros estão mostrados na Tabela 3.3.7 e foram utilizados na predição dos valores de $\gamma_{\text{Heptano}}^{\infty}$ nas misturas com os mesmos solventes (NMP, MEG e DEG). Os resultados estão na Tabela 3.3.9.

Não foi possível utilizar os modelos MOSCED e SPACE para sistemas ternários já que estes só predizem valores de γ_i^{∞} para sistema binários.

Tabela 3.3.7 - Parâmetros do Modelo MOSCED determinados neste trabalho utilizando resultados de misturas binárias com o tolueno como soluto.

Solvente	$\lambda \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$	$\alpha \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$	$\beta \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$
NMP	8,673	1,221	16,842
MEG	8,211	2,425	13,206
DEG	8,433	5,939	6,887

Tabela 3.3.8- Comparação de dados experimentais de coeficientes de atividade a diluição infinita (γ^∞) obtidos experimentalmente com aqueles preditos pelos métodos SPACE e MOSCED.

δ = desvio absoluto entre o γ^∞ experimental e o γ^∞ predito pelo modelo.

Soluto/Solvente (1/2)	T(°C)	γ_1^∞ (Experim.)	Referência	$\gamma_{1(Space)}^\infty$	$\gamma_{1(Mosced)}^\infty$	δ_{Space}	δ_{Mosced}
Acetona - Clorofórmio	31,8	0,39	a	0,54	0,49	0,15	0,10
	49,8	0,48	a	0,55	0,54	0,07	0,06
	61,1	0,516	b	0,56	0,57	0,04	0,05
Clorofórmio-Acetona	33,95	0,503	c	0,67	0,57	0,17	0,07
	40,75	0,510	c	0,67	0,59	0,16	0,08
	46,75	0,509	c	0,67	0,61	0,16	0,10
	51,15	0,524	c	0,67	0,62	0,15	0,10
	55,35	0,530	c	0,68	0,63	0,15	0,10
	56,19	0,626	b	0,68	0,63	0,05	0,00
Ciclohexano - Heptano	20,0	0,99	d	1,00	0,99	0,01	0,00
	30,8	1,06	e	1,00	0,99	0,06	0,07
Ciclohexano- hexano	27,8	1,09	a	1,06	1,04	0,03	0,05
	42,1	1,09	a	1,06	1,04	0,03	0,05
	58,8	1,07	a	1,06	1,04	0,01	0,03
	67,1	1,06	a	1,05	1,03	0,01	0,03
	67,85	1,054	c	1,05	1,03	0,00	0,02
Benzeno - Hexano	30,	1,603	f	1,40	1,55	0,20	0,05
	68,8	1,412	b	1,20	1,42	0,21	0,01
Benzeno-Heptano	25,0	1,55	g	1,66	1,47	0,11	0,08
	30,9	1,58	e	1,64	1,45	0,06	0,13
	40,0	1,42	h	1,62	1,40	0,20	0,02
	58,0	1,37	a	1,54	1,37	0,17	0,00
	60,0	1,40	g	1,54	1,36	0,14	0,04
	77,4	1,33	a	1,52	1,34	0,19	0,01
Heptano-Benzeno	40,0	1,81	h	1,80	1,71	0,01	0,10
	40,0	1,90	h	1,80	1,71	0,10	0,21
Tetraclorometano - Acetona	27,75	2,09	c	1,82	2,04	0,27	0,05
	33,75	2,09	c	1,78	2,01	0,31	0,08
	40,65	2,07	c	1,76	1,97	0,31	0,10
	46,35	2,07	c	1,75	1,95	0,32	0,12
	55,25	2,04	c	1,71	1,91	0,33	0,13
Benzeno -Acetonitrila	20,0	3,19	d	2,84	2,60	0,35	0,59
	25,0	2,66/2,70	i/g	2,79	2,53	0,13/0,09	0,24/0,17
	25,0	2,77/2,90	j/k	2,79	2,53	0,02/0,11	0,24/0,37
	25,0	3,08	l	2,79	2,53	0,29	0,55
	45,0	2,95	a	2,60	2,28	0,35	0,67

Continuação da tabela 3.3.8

Soluto/Solvente (1/2)	T(°C)	γ_1^∞ (Exp.)	Referência	$\gamma_{1(Space)}^\infty$	$\gamma_{1(Mosced)}^\infty$	δ_{Space}	δ_{Mosced}
Tolueno - Anilina	25,0	2,84	m	2,98	2,46	0,14	0,38
	30,0	2,66	n	2,92	2,41	0,26	0,25
	50,2	3,06	e	2,71	2,23	0,35	0,83
	51,0	3,44	o	2,71	2,23	0,73	1,21
	63,0	2,98	o	2,60	2,14	0,38	0,84
	70,3	2,47	e	2,54	2,09	0,07	0,38
Benzeno - 1-Propanol	25,0	3,30	p	3,20	3,17	0,10	0,13
	40,0	3,68	q	3,10	3,04	0,58	0,64
Acetona- Heptano	50,0	4,40	r	4,80	4,30	0,40	0,50
	70,0	3,58	r	3,42	3,69	0,16	0,11
	80,0	3,72	r	3,30	3,87	0,42	0,15
2-Butanona - Hexano	24,8	4,38	a	4,41	3,73	0,03	0,65
	25,0	4,53	m	4,40	3,73	0,13	0,20
	30,24	4,31	s	4,30	3,58	0,01	0,73
	40,0	3,98	s	4,15	3,35	0,17	0,63
	40,12	3,92	s	4,15	3,36	0,23	0,56
	42,10	3,97	a	4,05	3,30	0,08	0,67
Dissulfito de carbono - Acetona	27,75	4,22	c	4,27	3,77	0,05	0,45
	55,55	3,55	c	3,41	3,32	0,14	0,23
Hexano - 2-Butanona	25,0	4,0/4,3	g/d	2,48	3,42	1,52/ 1,82	0,58/ 0,88
	30,0	4,27	s	2,44	3,33	1,83	0,94
	39,93	3,98	s	2,37	3,14	1,61	0,84
	40,0	4,12	s	2,37	3,14	1,75	0,98
	50,0	3,82	s	2,30	2,98	1,52	0,84
	60,0	3,15/3,65	g/s	2,24	2,84	0,91/1, 41	0,31/ 0,81
	100,0	2,60	g	2,03	2,40	0,57	0,20
Etanol - Cloroformio	25,0	5,24	m	5,35	4,24	0,11	1,00
	42,8	4,49	a	4,86	3,55	0,37	0,94
Benzeno - Metanol	25,0	6,47/6,79	q/i	5,83	7,02	0,64/0, 96	0,55/ 0,23
	25,0	6,82/7,00	t/k	5,83	7,02	0,99/1, 17	0,20/ 0,02
	25,0	7,17	u	5,83	7,02	1,34	0,15
	25,0	7,50	g	5,83	7,02	1,67	0,48
	30,0	7,17	v	5,64	6,84	1,53	0,33
	60,0	5,80	g	4,73	5,78	1,07	0,02
	100,0	4,70	g	3,90	4,54	0,80	0,16

Continuação da Tabela 3.3.8 -

Soluto/Solvente (1/2)	T(°C)	γ_1^∞ (Exp.)	Referência	$\gamma_{1(Space)}^\infty$	$\gamma_{1(Mosced)}^\infty$	δ_{Space}	δ_{Mosced}
Metanol - Clorofórmio	25,0	9,55	u	10,43	5,35	0,88	4,20
	42,8	6,38	a	9,12	4,31	2,74	2,07
	55,2	6,93	a	8,38	3,79	1,45	3,14
Etanol - Ciclohexano	24,3	10,4	x	12,42	7,98	2,02	2,42
	24,3	11,3	x	12,42	7,98	1,12	3,32
	25,0	10,2	w	12,34	7,96	2,14	2,24
	45,5	9,10	x	10,41	7,14	1,31	1,96
	50,0	8,12	y	10,05	6,96	1,93	1,16
	63,2	8,20	x	9,13	6,45	0,93	1,75
Butano - Acetonitrila	25,0	14,8	l	13,35	17,64	1,45	2,84
Hexano - Acetonitrila	25,0	30,7	l	26,89	18,44	3,81	12,30
	25,0	25,53	j	26,89	18,44	1,36	7,10
1-Propanol - Heptano	25,0	40,3	z	33,74	16,84	6,56	23,46
	36,0	27,9	e	29,68	13,21	1,78	14,69
	60,0	15,96	aa	23,11	8,49	7,15	7,47
	80,0	8,95	aa	19,25	6,31	10,3	2,64
Metanol - Ciclohexano	0,0	240	bb	205,42	54,32	34,58	185,68
	10,0	118,8	cc	169,88	39,14	51,08	79,66
	20,0	77,8	cc	142,32	29,2	65,52	48,66
	20,0	157,0	dd	142,32	29,2	14,68	127,8
	20,0	163,5	dd	142,32	29,2	21,18	134,3
	20,0	170,0	bb	142,32	29,2	27,68	140,8
	40,0	63,7	cc	103,33	17,7	39,63	46,0
	40,0	83,0	bb	103,33	17,7	20,33	65,3
Desvios médios						0,87*	1,28*

Referências contidas na Tabela 3.3.8.: a. Thomas et al., 1982a, b. He et al., 1991, c. Trampe & Eckert, 1990, d. Thomas et al., 1982b, e. Shen et al., 1988, f. Li et al., 1972., g. Deal & Derr, 1964, h. Hofstee et al., 1960, i. Vega & Coca, 1990, j. Alessi & Kikic, 1974, k. Cheong & Carr, 1990a, l. Locke, 1968, m. Park et al., 1987, n. Sarius et al., 1978, o. Leitman & Gaile, 1971, p. Barker & Hilmi, 1967, q. Endler & Hradetzky, 1985, r. Tochigi & Kojima, 1976, s. Dallinga et al., 1993, t. Cheong & Carr, 1990b, u. Landau et al., 1991, v. Hussam & Carr, 1985, x. Cori & Delogu, 1986a, w. Yang et al., 1988, y. Yang et al., 1983, z. Rytting et al., 1978, aa. Pividal & Sandler, 1990, bb. Warsaw, K., 1987, cc. Pividal et al., 1992, dd. Wobst et al., 1992,

* - desvios calculados desprezando o sistema metanol-ciclohexano.

Tabela 3.3.9 - Comparação de dados experimentais de coeficientes de atividade a diluição infinita obtidos neste trabalho de tese ($\gamma_i^{\infty*}$), com modelos propostos (SPACE e MOSCED) pela literatura

Soluto/Solvente (1/2)	T(°C)	$\gamma_i^{\infty*}$	$\gamma_i^{\infty}(\text{Space})$	$\gamma_i^{\infty}(\text{Mosced})$	δ_{Space}	δ_{Mosced}
Heptano/Benzeno	45,0	$2,15 \pm 0,22$	1,74	1,84	0,41	0,31
Benzeno/Heptano	55,0	$2,01 \pm 0,21$	1,31	1,45	0,76	0,56
Benzeno/Heptano	45,0	$1,92 \pm 0,20$	1,32	1,49	0,60	0,43
Acetona/Heptano	50,0	$4,40 \pm 0,14$	4,16	5,41	0,24	1,01
Heptano/Acetona	50,0	$5,60 \pm 0,10$	5,42	5,58	0,18	0,02
Butanol/Heptano	50,0	$10,41 \pm 0,39$	11,24	14,61	0,83	4,20
Heptano/Butanol	50,0	$5,25 \pm 0,13$	4,50	5,35	0,75	0,10
Heptano /DMF	25,0	$25,8 \pm 2,86$	19,90	20,42	4,9	5,38
	40,0	$18,10 \pm 0,96$	16,01	16,03	2,09	2,07
	55,0	$13,90 \pm 1,14$	14,94	12,94	1,04	0,96
Tolueno /DMF	25,0	$2,15 \pm 0,70$	1,84	2,61	0,31	0,46
	40,0	$1,90 \pm 0,63$	1,76	2,42	0,14	0,52
	55,0	$1,50 \pm 0,28$	1,73	2,26	0,23	0,76
Heptano / NMP	37,0	$17,2 \pm 0,64$	*	17,07 ^(**)	-	0,13
	45,0	$16,3 \pm 0,58$	*	16,06 ^(**)	-	0,24
	55,0	$14,5 \pm 0,55$	*	14,37 ^(**)	-	0,13
Heptano/ DEG	25,0	$177,6 \pm 3,8$	*	177,03 ^(**)	-	0,57
	40,0	$133,3 \pm 3,3$	*	135,04 ^(**)	-	1,74
	55,0	$105,0 \pm 2,5$	*	103,69 ^(**)	-	1,96
Heptano / MEG	25,0	$964,0 \pm 15,6$	*	973,9 ^(**)	-	9,90
	40,0	$646,0 \pm 12,4$	*	608,15 ^(**)	-	37,85
	55,0	$358,0 \pm 4,8$	*	392,66 ^(**)	-	34,66
Tolueno /NMP	25,0	$2,15 \pm 0,21$	*	2,31 ^(**)	-	0,16
	40,0	$2,20 \pm 0,22$	*	2,27 ^(**)	-	0,07
	55,0	$2,49 \pm 0,15$	*	2,23 ^(**)	-	0,26
Tolueno/MEG	25,0	$65,2 \pm 1,93$	*	66,05 ^(**)	-	0,85
	40,0	$59,3 \pm 1,61$	*	57,16 ^(**)	-	2,14
	55,0	$47,1 \pm 1,29$	*	48,49 ^(**)	-	1,39
Tolueno/DEG	25,0	$12,7 \pm 0,90$	*	12,72 ^(**)	-	0,02
	40,0	$11,97 \pm 0,83$	*	12,17 ^(**)	-	0,20
	55,0	$11,63 \pm 0,60$	*	11,40 ^(**)	-	0,23
Desvios médios					1,04 [#]	1,29 [#]

* - Não há parâmetros disponíveis na literatura

(**) - Os parâmetros do modelo, para o solvente, foram determinados com dados experimentais deste trabalho, utilizando os resultados para as misturas com tolueno, aplicados ao método simplex de Nelder & Mead, 1965.

- desvios calculados para o conjunto de sistemas em que é possível o cálculo de γ_i^{∞} para os dois modelos, ou seja, para os treze primeiros pontos da tabela.

3.3.5. Equação proposta por Prausnitz et al., 1980, para predição de coeficientes de atividade a diluição infinita.

Utilizando a abordagem γ (gama) para representar a fugacidade de um componente na fase líquida ($\hat{f}_i^l$), a expressão da fugacidade fica:

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i^{ol} \exp \int_{P_i}^P \frac{V_i^l}{RT} dP \quad (3.5-1)$$

em baixas pressões e a diluição infinita pode-se escrever:

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i^\infty f_i^{ol} \quad (3.5-2)$$

Sabendo que a constante de Henry (H) é definida, segundo Prausnitz et al., 1980, como:

$$H_i = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i^l}{x_i} \quad (3.5-3)$$

substituindo a equação da fugacidade, vem que :

$$H_i = \gamma_i^\infty f_i^{ol} \quad (3.5-4)$$

Prausnitz et al., 1980, propõe que a constante de Henry de um componente i numa mistura com N componentes, $H_{i,m}$, possa ser aproximada por :

$$\ln H_{i,m} = \sum_{j=1}^N \theta_j \ln H_{i,j} \quad (3.5-5)$$

onde θ_j é a fração de superfície do componente j dada por :

$$\theta_j = \frac{x_j q_j}{\sum_{k=1}^N x_k q_k} \quad (3.5-6)$$

sendo x_j a fração molar do componente na mistura e q_j uma constante para o componente puro relacionada com a estrutura molecular de cada composto; pode ser obtida por contribuição de grupos (Fredenslund et al., 1977,).

Substituindo a equação de definição da constante de Henry, obtém-se:

$$\ln \gamma_{i,m}^\infty = \sum_{j=1}^N \theta_j \ln \gamma_{i,j}^\infty \quad (3.5-7)$$

onde $\gamma_{i,m}^\infty$ é o coeficiente de atividade a diluição infinita do componente i na mistura de N solventes, e $\gamma_{i,j}^\infty$ é o coeficiente de atividade a diluição infinita do componente i no solvente puro j.

É também meta deste trabalho, verificar a capacidade de predição do modelo proposto por Prausnitz et al., 1980, realizando a predição de coeficientes de atividade a diluição infinita de um soluto numa mistura de solventes, $\gamma_{i,m}^{\infty}$, utilizando somente os dados binários de coeficientes de atividade a diluição infinita de soluto-solvente puro e comparar esta predição com dados experimentais deste trabalho e outros da literatura.

3.3.5.1 - Técnica empregada para verificação do modelo proposto.

Uma avaliação do modelo só pode ser feita, para uma mistura multicomponente qualquer, se, de alguma maneira, tivermos condição de obter os coeficientes de atividade do soluto em cada um dos solventes puros ($\gamma_{i,j}^{\infty}$) na mesma temperatura da mistura multicomponente.

Nas Tabelas 3.3.10 e 3.3.11, encontram-se os resultados obtidos para comparação do modelo (ou equação proposta) e o valor experimental. Uma vez que na literatura, existe uma escassez de dados de coeficientes de atividade a diluição infinita de um soluto numa mistura de solventes, buscou-se várias formas de se obter esses valores indiretamente, ou seja, a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas ternários. As estimativas 1 e 2 destas Tabelas visam mostrar o melhor desempenho desta equação face ao UNIFAC todas as vezes que o valor estimado for menor que 10%. A seguir, descreveremos o procedimento de cálculo empregado em cada tabela.

a. Tabela 3.3.10. - Esta tabela contém todos os sistemas encontrados, em que era conhecido o valor do coeficiente de atividade a diluição infinita do soluto em cada solvente puro ($\gamma_{i,j}^{\infty}$), bem como, o valor de $\gamma_{i,m}^{\infty}$ (coeficiente de atividade a diluição infinita do soluto na mistura de solventes). Os valores experimentais de $\gamma_{i,j}^{\infty}$ foram úteis para o cálculo de $\gamma_{i,m}^{\infty}$ pela equação de Prausnitz et al., 1980.

b. Tabela 3.3.11. - Neste caso, buscou-se, na literatura (referências no final da Tabela 3.3.10), sistemas ternários que era possível encontrar o valor experimental de $\gamma_{i,j}^{\infty}$. A equação proposta foi verificada utilizando estes valores experimentais, geralmente obtidos do banco de dados DDB/LPT/UNICAMP. Os valores experimentais para comparação eram obtidos a partir de um modelo (NRTL) cujo parâmetros foram ajustados de dados de equilíbrio líquido-vapor.

Tabela 3.3.10. - Resultados obtidos para a estimativa de coeficientes de atividade a diluição infinita de um soluto numa mistura utilizando a equação de Prausnitz et al., 1980 para predição e os valores dos coeficientes de atividade de um soluto num único solvente de dados experimentais da literatura, obtidos por diferentes métodos.

Legenda:

Estimativa 1 - 20 % ou menos do valor de γ^∞ experimental.

Estimativa 2 - 10% ou menos do valor de γ^∞ experimental.

- - desvios relativos maiores que 20% do valor experimental.

$\gamma_{i,j}^\infty$ = Coeficiente de atividade a diluição infinita do soluto i no solvente j. (valor experimental)^(*)

δ = Desvio absoluto médio entre o estimado e o experimental

Sistema	Polaridade	T(°C)	$\gamma_{1,2}^\infty / \gamma_{1,3}^\infty$	Estimativa 1	Estimativa 2	δ
Heptano NMP MEG	AP-FP-FP	37	17,6/524,4 ^(a)	-	$x_3 < 0,615$	8,12
		45	16,8/419,7 ^(a)			6,60
		55	13,1/322,3 ^(a)			5,86
Tolueno NMP MEG	AP-FP-FP	37	1,63/57,6 ^(a)	-	$x_3 < 0,220$	3,21
		45	1,49/55,2 ^(a)			2,95
		55	1,40/52,5 ^(a)			2,77
Hexano NMP MEG	AP-FP-FP	37	14,3/558,9 ^(a)	-	$x_3 < 0,220$	22,71
		45	13,9/427,2 ^(a)			17,15
		55	11,0/413,3 ^(a)			16,67
Benzeno NMP MEG	AP-FP-FP	37	1,22/34,3 ^(a)	-	$x_3 < 0,220$	2,08
		45	1,20/31,9 ^(a)			1,94
		55	1,10/28,8 ^(a)			1,60
Tolueno NMP MEG	AP-FP-FP	20	1,99/64,08 ^(b)	-	-	4,65
		25	2,17/61,35 ^(b)			4,56
		30	2,16/61,05 ^(b)			4,50
		35	2,27/58,19 ^(b)			4,46
Benzeno NMP MEG	AP-FP-FP	20	1,49/33,4 ^(b)	$x_3 < 0,1507$	-	2,66
		25	1,60/32,33 ^(b)			2,56
		30	1,61/32,33 ^(b)			2,45
		35	1,70/30,88 ^(b)			2,41
Heptano NMP MEG	AP-FP-FP	37	17,2/623,3 ^(c)	-	$x_3 < 0,615$	11,86
		45	16,3/478,4 ^(c)			12,80
		55	14,5/348,0 ^(c)			7,93
Tolueno NMP MEG	AP-FP-FP	25	2,15/65,2 ^(c)	$x_3 > 0,828$	-	1,51
		40	2,20/59,3 ^(c)			1,39
		55	2,49/47,08 ^(c)			1,17
Heptano DMF MEG	AP-FP-FP	25	25,8/964,0 ^(c)	-	$x_3 > 0,500$	4,52
		40	18,1/656,2 ^(c)			2,41
		55	13,9/348,0 ^(c)			6,20
Tolueno DMF MEG	AP-FP-FP	25	2,15/65,2 ^(c)	toda faixa	-	1,52
		40	1,90/59,3 ^(c)			1,76
		55	1,50/47,1 ^(c)			0,85
Heptano NMP DEG	AP-FP-FP	25	17,2/177,6 ^(c)	toda faixa	-	3,74
		40	16,3/133,3 ^(c)			3,36
		55	14,5/105,0 ^(c)			4,00
Tolueno NMP DEG	AP-FP-FP	25	2,15/12,7 ^(c)	-	$x_3 < 0,25$ $x_3 > 0,75$	0,39
		40	2,20/11,97 ^(c)			0,39
		55	2,49/11,63 ^(c)			0,47
Desvio médio						4,90

Tabela 3.3.11- Resultados obtidos para a estimativa de coeficientes de atividade a diluição infinita de um soluto numa mistura utilizando a equação de Prausnitz et al., 1980 para predição e os valores dos coeficientes de um soluto num único solvente de dados de ELV ajustados a um modelo NRTL.

Sistema	Polaridade	T	$\gamma_{1,2}^{\infty} / \gamma_{1,3}^{\infty}$	Estimativa 1	Estimativa 2	δ
Hexano Clorofórmio Etanol ⁽¹⁾	AP-FP-FP	35	1,95 ^(d) /10,87 ^(e)	0,4 < x ₃ < 0,7	x ₃ > 0,7	1,43
		45	1,81 ^(d) /10,24 ^(e)	-	-	1,24
		55	1,70 ^(d) /9,67 ^(e)	x ₃ < 0,2	-	0,95
Acetona Clorofórmio Metanol ^(2,3)	WP-FP-FP	25	0,36 ^(d) /2,16 ^(d)	-	x ₃ < 0,80	0,24
		50	0,48 ^(d) /1,91 ^(d)	-	toda faixa	0,16
Ciclohexano Metanol Acetona ⁽⁴⁾	AP-FP-WP	35	18,9 ^(f) /5,8 ^(f)	-	-	1,95
		45	17,4 ^(f) /5,6 ^(f)	-	-	1,10
		55	17,0 ^(f) /5,4 ^(f)	-	-	1,00
Hexano Etanol Acetona ⁽⁵⁾	AP-FP-WP	55	9,67 ^(e) /5,41 ^(g)	-	x ₃ > 0,75	1,37
Benzeno Etanol Tetraclorometano ⁽⁶⁾	AP-FP-AP	50	4,98 ^(h) /1,1 ^(d)	x ₃ > 0,75	-	0,46
Benzeno Ciclohexano Etanol ⁽⁷⁾	AP-AP-FP	50	1,44 ^(d) /4,98 ^(h)	-	-	0,54
Ciclohexano Benzeno Anilina ⁽⁸⁾	AP-AP-FP	70	1,48 ^(d) /8,45 ⁽ⁱ⁾	x ₃ < 0,25	x ₃ < 0,1	1,16
Metilciclohexano Tolueno Anilina ⁽⁹⁾	AP-AP-FP	80	1,36 ⁽ⁱ⁾ /7,75 ⁽ⁱ⁾	-	0,85 < x ₃ < 0,20	0,72
		90	1,34 ⁽ⁱ⁾ /6,16 ⁽ⁱ⁾		toda faixa	0,54
		100,2	1,32 ⁽ⁱ⁾ /4,94 ⁽ⁱ⁾		x ₃ < 0,90	0,54
Heptano Benzeno Acetonitrila ⁽¹⁰⁾	AP-AP-FP	45	1,92 ^(d) /15,7 ^(k)	-	x ₃ > 0,90	2,94
Benzeno Tetraclorometano Metanol ⁽¹¹⁾	AP-AP-FP	34,68	1,1 ^(d) /7,34 ^(l,m)	-	x ₃ > 0,1	0,53
		55	1,1 ^(d) /6,06 ^(l,m)		x ₃ > 0,1	0,16
Benzeno Ciclohexano Metanol ⁽¹²⁾	AP-AP-FP	38,5	1,48 ^(d) /6,72 ^(l,m)	-	toda faixa	0,14
		55	1,43 ^(d) /5,99 ^(l,m)		toda faixa	0,14
Benzeno Heptano 1-Propanol ⁽¹³⁾	AP-AP-FP	75	1,34 ^(d) /4,58 ^(n,o)	-	x ₃ < 0,45	0,61
Benzeno Tiofeno Heptano ⁽¹⁴⁾	AP-WP-AP	55	1,12 ^(d) /1,68 ^(d)	-	x ₃ > 0,85	0,26
Etanol Ciclohexano Tolueno ⁽¹⁵⁾	FP-AP-AP	50	35,5 ^(h) /10,74 ^(h)	-	-	11,3
Etanol Dicloroetano Benzeno ⁽¹⁶⁾	FP-AP-AP	60	7,65 ^(d) /8,90 ^(h)	-	x ₃ < 0,3	0,44
		50	8,96 ^(d) /9,89 ^(h)		toda faixa	0,40
Benzeno Hexano Ciclohexano ⁽¹⁷⁾	AP-AP-AP	70	1,16 ^(p,q) /1,32 ^(d)	-	toda faixa	0,07
D. M.						1,20

(*) - Dados das Tabelas 3.3.10 e 3.3.11. coletados de : (a) Ferreira et al., 1987, (b) Wardencki & Tameesh, 1981, (c) Este trabalho, (d) Thomas et al., 1982(a), (e) Thomas et al., 1982(b), (f) Lobien et al., 1982, (g) Magiera et al., 1971, (h) Cori & Delogu, 1986a, (i) Leitman et al., 1971, (j) Lafyatis et al., 1989, (k) Alessi et al., 1974, (l) Hussam, A., 1984, (m) Deal & Derr, 1964, (n) Barker & Hilmi, 1967, (o) Endler & Hradetzky, 1985, (p) He et al., 1991, (q) Li et al., 1972.

(1) Kudryavtseva et al., 1963a,b (2) Tamir et al., 1981 (3) Abbott et al., 1975 (4) Marinichev & Susarev, 1965a,b,c (5) Vinichenko et al., 1966 (6) Litvinov, 1952b (7) Morachevsky & Zharov, 1963 (8) Podder, 1963 (9) Schneider, 1961 (10) Palmer et al., 1972 (11) Scatchard et al., 1952 (12) Morachevsky et al., 1957 (13) Fu et al., 1968 (14) Kudryavtseva et al., 1972 (15) Zharov et al., 1968 (16) Udovenko & Fatkulina, 1952 (17) Li et al., 1974.

3.4 - Estimativa de $\gamma_{i,j}^\infty$ conhecendo-se $\gamma_{j,i}^\infty$ utilizando a equação NRTL a um parâmetro.

3.4.1. Introdução

No projeto de equipamentos em Engenharia Química e correlatas, frequentemente é necessário estimar propriedades termodinâmicas de uma mistura líquida de dados experimentais limitados. Devido a complexidade das misturas líquidas e dificuldade em obter dados experimentais de equilíbrio confiáveis, modelos tem sido propostos para representar a fase líquida em equilíbrio. Estes modelos, permitem tanto a redução eficiente dos dados de equilíbrio quanto a estimação de outras propriedades de mistura, principalmente no equilíbrio líquido-vapor multicomponente a partir de dados de equilíbrio binários.

Todos os modelos de misturas líquidas - Van Laar, Scatchard-Hildebrand, NRTL, UNIQUAC - consistem em expressar a dependência da energia livre de Gibbs molar excedente em função da temperatura e composição (Prausnitz, 1969). A diferenciação de g^E com relação à composição resulta no coeficiente de atividade. Em todas as teorias de modelos acima citados, parâmetros devem ser introduzidos devido dois motivos principais (Bruin & Prausnitz, 1971): Primeiro, por não se dispor de uma descrição mecânica estatística exata da mistura líquida e segundo devido a flexibilidade intrínseca que o modelo pode alcançar seguindo tal procedimento. Para ambos pontos de vista, prático e teórico, deseja-se que o número de parâmetros do modelo seja minimizado. Ao mesmo tempo, sabe-se que a grande complexidade das misturas líquidas impedem uma representação precisa de muitas propriedades de mistura com uma fórmula matemática contendo um pequeno número de parâmetros.

Os modelos de coeficiente de atividade de Wilson e NRTL tem sido indicados por Walas, 1985 e Bruin & Prausnitz, 1971, como sendo os mais elaborados e usuais para sistemas fortemente não-ideais. Segundo Bruin, 1970; Renon, 1966; e Renon e Prausnitz, 1968, 1969(a,b), a equação NRTL é especialmente flexível.

Tassios, 1971, propôs uma modificação da equação de Wilson a um parâmetro e mostrou que o valor experimental a diluição infinita empregado para o cálculo do parâmetro único possui influência marcante e decisiva no cálculo da composição da fase vapor. O trabalho de Tassios é muito limitado para afirmar a aplicabilidade da equação a um parâmetro já que ele testou poucas misturas e não verificou o cálculo da pressão de equilíbrio.

Outros trabalhos foram desenvolvidos nessa linha como o de Schreiber & Eckert, 1971, onde os autores comparam o desempenho de algumas equações propostas na literatura, com o desempenho da equação de Wilson a um e a dois parâmetros. O banco de dados com que

Schreiber & Eckert trabalhou é mais abrangente e numeroso. Ambos verificaram que a equação de Wilson a um parâmetro aplica-se sempre que a mistura não se afasta muito da mistura ideal. Para sistemas não-ideais estudados onde um dos γ_i^∞ é da ordem de 10 ou maior, a equação a um parâmetro não é satisfatória. Este trabalho também é limitado por não se verificar o desempenho das equações no cálculo da pressão.

Utilizando a equação NRTL a três parâmetros, pretende-se por um lado, estimar dois deles com equações propostas da literatura (Reid et al., 1987) gerando então uma equação com apenas um parâmetro ajustável que será calculado, no caso binário, por um dos coeficientes de atividade a diluição infinita de um componente no outro, através de valores experimentais (DDB) ou através de estimativa teórica vinda da equação exata de Gautreaux & Coates, 1955. Aplicando a equação virial para a fase vapor é possível predizer dados de equilíbrio isotérmicos binários, através de um programa de ponto de Bolha P, testar sua consistência termodinâmica, e finalmente, compará-los com dados consistentes da literatura.

3.4.2. A Equação NRTL - estimativa de parâmetros do modelo.

O modelo da equação NRTL (Walas, 1985) a três parâmetros independentes: α_{12} , τ_{12} e τ_{21} , já comentado neste capítulo, apresenta as seguintes equações, para um sistema binário, a diluição infinita:

$$\tau_{21} = \ln \gamma_1^\infty - \tau_{12} \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad (3.4.1)$$

$$\tau_{12} = \ln \gamma_2^\infty - \tau_{21} \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}) \quad (3.4.2)$$

onde os parâmetros τ_{12} e τ_{21} são calculados como se segue:

$$\tau_{12} = (g_{21} - g_{22}) / RT \quad (3.4.3)$$

$$\tau_{21} = (g_{12} - g_{11}) / RT \quad (3.4.4)$$

As equações anteriores (com τ_{12} ou τ_{21} , explicitados) possuem quatro parâmetros a serem determinados: g_{12} , g_{21} , g_{11} , g_{22} e α_{12} . Algumas propostas encontradas na literatura serão úteis para reduzir estas equações a quatro parâmetros em equações a um parâmetro (g_{12}), e o conhecimento do coeficiente de atividade a diluição infinita em qualquer um dos casos ($\gamma_{1,2}^\infty$ ou $\gamma_{2,1}^\infty$) possibilitará a resolução da equação a um parâmetro. Portanto determinado o valor de g_{12} é possível através da equação 3.4-1 ou 3.4-2 conhecer o coeficiente de atividade a

diluição infinita do segundo componente que compõe o binário. Este valor estimado é comparado com o experimental.

O parâmetro g_{ii} é calculado pela equação proposta em Reid et al., 1987:

$$g_{ii} = -(z/2)(\Delta H_i^{vap} - RT) \quad (3.4.5)$$

onde

z = Número de coordenação ($z = 10$, normalmente)

ΔH_i^{vap} = Entalpia de vaporização de i na temperatura desejada

R = Constante dos gases perfeitos

T = Temperatura absoluta.

A literatura (Walas, 1985) propõe que o número de coordenação seja calculado em função da temperatura pela seguinte expressão:

$$z = 35,2 - 0,1272T + 0,00014T^2 \quad (3.4.6)$$

A entalpia de vaporização pode ser calculada utilizando a equação de DIPPR (Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds- Daubert & Danner).

O parâmetro α_{12} foi vagamente relatado por Renon & Prausnitz, 1968, mostrando ser um fator estritamente empírico que não está relacionado claramente com qualquer mecanismo inter-molecular que se baseia a equação NRTL. Os autores sugerem uma faixa de 0.2 a 0.47 e DECHEMA VLE Collection, 1977, através da correlação de dados experimentais, obtém uma ampla faixa para esse valor (0,1 a 100). Walas, 1985, propõe uma faixa específica para cada conjunto de substâncias que pode compor um binário de interesse.

A tabela 3.4-1 mostra um conjunto de sistemas para os quais calculou-se o valor do γ_i^∞ para o segundo componente, conhecido o valor experimental para o primeiro. Somente sistemas em que se conhece, numa dada temperatura, o valor experimental de γ_i^∞ para os dois componentes, foram utilizados. O valor de α_{12} foi fixado em 0,3 para todos os casos.

Tabela 3.4.1 - Resultados do cálculo de coeficientes de atividade a diluição infinita utilizando modelo de g^E a um parâmetro do tipo NRTL.

$\gamma_{(1)}^{\infty} / \gamma_{(2)}^{\infty}$ - valor experimental do coeficiente de atividade a diluição infinita do componente 1 e 2.

$\gamma_{(2)}^{\infty c}$ - valor do coeficiente de atividade a diluição infinita do componente 2 do binário, calculado através da equação NRTL.

δ - desvio entre teórico e experimental.

Mistura	T(°C)	$\gamma_{(1)}^{\infty} / \gamma_{(2)}^{\infty}$	$\gamma_{(2)}^{\infty c}$	δ
acetona - clorofórmio	33,95	0,40 ^{(1,2) / 0,50⁽³⁾}	0,40	0,10
	40,75	0,43 ^{(1,2) / 0,51⁽³⁾}	0,43	0,08
	46,35	0,46 ^{(1,2) / 0,51⁽³⁾}	0,47	0,04
	51,15	0,49 ^{(1,2) / 0,53⁽³⁾}	0,50	0,03
	55,35	0,50 ^{(1,2) / 0,53⁽³⁾}	0,51	0,02
etanol - metanol	63,85	1,02 ^{(3) / 1,00⁽⁴⁾}	1,02	0,02
tetraclorometano - heptano	55,1	1,27 ^{(1) / 1,09⁽⁵⁾}	1,10	0,01
	75,9	1,15 ^{(1) / 1,03⁽⁶⁾}	1,02	0,01
benzeno - tetraclorometano	20,0	1,10 ^{(5) / 1,13⁽⁵⁾}	1,10	0,03
tetraclorometano - hexano	20,0	1,33 ^{(5) / 1,20⁽¹⁾}	1,20	0,00
clorofórmio - hexano	44,45	1,54 ^{(1,3) / 1,82^(1,2)}	1,55	0,27
	58,6	1,48 ^{(1,3) / 1,66^(1,2)}	1,47	0,19
	61,55	1,46 ^{(1,3) / 1,53^(1,2)}	1,47	0,06
benzeno - ciclohexano	37,7	1,48 ^{(1) / 1,63^(1,5)}	1,47	0,16
	59,8	1,41 ^{(1) / 1,53^(1,5)}	1,40	0,13
	79,1	1,35 ^{(1) / 1,46^(1,5)}	1,34	0,12
benzeno - octano	55,0	1,29 ^{(7) / 2,04⁽⁸⁾}	1,49	0,55
	75,0	1,30 ^{(7) / 1,97⁽⁹⁾}	1,37	0,60
metilciclohexano - tolueno	70,0	1,38 ^{(10) / 1,33⁽¹⁰⁾}	1,41	0,08
	80,0	1,36 ^{(10) / 1,30⁽¹⁰⁾}	1,39	0,09
metanol - água	20,0	1,68 ^{(11) / 2,11^(13,14)}	1,82	0,29
	25,0	1,65 ^{(12) / 2,04^(13,14)}	1,78	0,26
	30,0	1,77 ^{(11) / 1,97^(13,14)}	1,93	0,04
	40,0	1,92 ^{(11) / 1,85^(13,14)}	2,11	0,26
acetona - benzeno	20,0	1,71 ^{(5,15) / 1,81^(1,16)}	1,77	0,04
benzeno - hexano	30,0	1,60 ^{(17) / 2,01⁽¹⁷⁾}	1,57	0,44
	40,0	1,54 ^{(17) / 1,94⁽¹⁷⁾}	1,51	0,43
	50,0	1,50 ^{(17) / 1,84⁽¹⁷⁾}	1,47	0,37
	60,0	1,48 ^{(17) / 1,73⁽¹⁷⁾}	1,45	0,28
benzeno - heptano	25,0	1,55 ^{(16,9) / 1,89^(1,9)}	1,60	0,29
	40,0	1,42 ^{(16,9) / 1,81^(1,9)}	1,45	0,26
	60,0	1,40 ^{(16,9) / 1,70^(1,9)}	1,43	0,27
desvio médio				0,17

Mistura	T(°C)	$\gamma_{(1)}^{\infty} / \gamma_{(2)}^{\infty}$	$\gamma_{(2)}^{\infty}$	δ
acetona - metanol	30,0	2,11 ^(18,19) /2,11 ^(20,21)	2,41	0,30
	40,0	2,00 ^(18,19) /1,90 ^(20,21)	2,27	0,37
	50,0	1,91 ^(18,19) /1,80 ^(20,21)	2,15	0,35
	60,0	1,89 ^(18,19) /1,73 ^(20,21)	2,13	0,40
etanol - água	25,0	3,27 ^(11,12) /3,28 ^(13,22)	3,38	0,10
	25,0	3,55 ^(11,12) /3,28 ^(13,22)	3,68	0,40
	25,0	3,73 ^(11,12) /3,28 ^(13,22)	3,87	0,59
	25,0	3,76 ^(11,12) /3,28 ^(13,22)	3,90	0,62
acetonitrila - benzeno	20,0	3,47 ^(23,15) /3,19 ^(5,24)	3,59	0,40
	45,0	3,08 ^(23,1) /2,95 ^(5,16)	3,11	0,16
	70,0	3,56 ^(23,1) /3,09 ^(24,16)	3,53	0,44
1-propanol - tolueno	65,0	6,23 ⁽²⁵⁾ /3,66 ^(8,25)	4,29	0,63
benzeno - 1-propanol	25,0	3,30 ⁽²⁶⁾ /12,1 ⁽²⁶⁾	5,22	6,88
2-butanona - hexano	25,0	4,53 ^(8,19) /4,30 ⁽⁵⁾	4,07	0,23
	30,0	4,30 ^(8,19) /4,27 ⁽¹⁹⁾	3,88	0,39
	40,0	3,98 ^(8,19) /4,12 ⁽¹⁹⁾	3,61	0,51
etanol - clorofórmio	25,0	5,24 ^(1,8) /1,71 ^(27,18)	3,50	1,79
	45,0	4,41 ^(1,8) /1,70 ^(27,18)	3,09	1,39
	50,0	4,24 ^(1,8) /1,62 ^(27,28)	3,00	1,38
acetona - água	25,0	7,31 ⁽¹⁸⁾ /6,39 ⁽¹⁴⁾	13,8	7,41
	30,0	7,69 ⁽²²⁾ /6,19 ⁽¹⁴⁾	14,7	8,51
	45,0	8,99 ⁽²⁹⁾ /5,68 ⁽¹⁴⁾	18,0	12,32
	60,0	10,8 ⁽⁹⁾ /5,14 ⁽¹⁴⁾	22,7	17,56
acetona - dissulfeto de carbono	25,15	8,34 ⁽³⁾ /4,28 ⁽³⁾	32,2	27,92
	35,25	7,52 ⁽³⁾ /4,06 ⁽³⁾	30,2	26,14
	45,45	7,19 ⁽³⁾ /3,80 ⁽³⁾	28,1	24,30
benzeno - metanol	25,0	6,47 ⁽²⁶⁾ /19,4 ⁽²⁶⁾	7,82	11,58
	25,0	7,5 ⁽¹⁶⁾ /19,4 ⁽²⁶⁾	9,18	10,22
anilina - metilciclohexano	38,8	13,88 ⁽³⁰⁾ /15,73 ^(6,31)	5,77	9,96
	55,66	10,92 ⁽³⁰⁾ /13,21 ^(6,31)	4,90	8,31
2-butanona - água	50,0	32,68 ^(9,32) /7,3 ⁽²⁰⁾	4,99	2,31
	60,0	34,24 ^(9,32) /7,2 ⁽²⁰⁾	4,91	2,29
	70,0	35,77 ^(9,32) /7,0 ⁽²⁰⁾	4,85	2,15
Desvio médio				2,40

(*) (coeficiente de atividade a diluição infinita interpolado): (1) Thomas et al., 1982a, (2) He et al., 1991, (3) Trampe & Eckert, 1990, (4) Grafahrend, W., 1988, (5) Thomas et al., 1982b, (6) Shen et al., 1988, (7) Arnold et al., 1982, (8) Park et al., 1987, (9) Hofstee et al., 1960, (10) Lafyatis et al., 1989, (11) Pividal et al., 1992, (12) Lebert et al., 1984, (13) Schmidt, T.W., 1980, (14) Bergmann, 1990, (15) Eckert et al., 1981, (16) Deal & Deer, 1968, (17) Li et al., 1972, Laudau et al., 1991, (19) Dallinga et al., 1993, (20) Tochigi & Kojima, 1976, (21) Ochi & Lu, 1978, (22) Richon et al., 1985, (23) Milanova & Cave, 1982, (24) Vega & Coca, 1990, (25) Barker & Hilmi, 1967, (26) Endler & Hradetzky, 1985, (27) Yang et al., 1988, (28) Yang et al., 1983, (29) Lee, H.J., 1983, (30) Arlt, W., 1981, (31) Alessi & Kikic, 1974, (32) Sorrentino et al., 1986.

3.5. Discussões

Coefficientes de atividade a diluição infinita podem ser determinados por várias técnicas experimentais conhecidas. A aplicação de determinadas técnicas está intimamente relacionada com a volatilidade relativa dos constituintes do sistema binário. Ainda não foi possível encontrar uma técnica de determinação rápida, confiável e viável economicamente, que abrangesse todas as misturas possíveis. Tentativas para predição desses coeficientes são esforços de grande valia que visam economizar tempo e recursos econômicos.

O ajuste de dados de equilíbrio líquido-líquido (Tabela 3.2-4) e líquido-vapor (Tabela 3.2-3) mostrou ser pouco promissor para determinação de γ_i^∞ , resultando em desvios muito elevados. A dependência de um modelo de g^E deve ser o grande fator que torna esta alternativa inviável. A inexistência de dados experimentais para comparação, frustrou a tentativa de verificar a predição de dados de γ_i^∞ em misturas quaternárias.

Equações oriundas do equilíbrio de fases, conhecidas como termodinamicamente exatas, se prestam na determinação de coeficientes de atividade a diluição infinita. A determinação acurada dos coeficientes envolve o conhecimento de dados experimentais de equilíbrio na região o mais próximo possível da faixa diluída do componente que se deseja o valor de γ_i^∞ . As equações 3.2-6 e 3.2-7 foram testadas para dados isotérmicos e isobáricos, como mostram as Tabelas 3.2.1 e 3.2.2. A avaliação da derivada requerida pela equação foi feita utilizando o programa MST (Spline) do Laboratório de Propriedades Termodinâmicas. Verificou-se que ambas equações geram excelentes resultados até para casos de γ_i^∞ próximos de 20. Misturas com altos valores de γ_i^∞ são escassas em termos de dados experimentais de equilíbrio, o que dificulta uma análise mais profunda da aplicação das equações. Quando o valor experimental do coeficiente de atividade a diluição infinita numa dada temperatura era determinado, por vários pesquisadores, sendo os valores encontrados muito diferentes, a mistura era descartada, um exemplo foi adicionado à Tabela 3.2.2. que é a mistura heptano-acetonitrila. Grande parte dos valores experimentais de γ_i^∞ são interpolados (ou extrapolados) entre duas temperaturas, já que, principalmente no caso de dados isobáricos, é praticamente impossível encontrar na literatura, o dado experimental, na exata temperatura que se deseja. Cabe ainda ressaltar que simplificações propostas na literatura (Gautreaux & Coates, 1955; van Ness & Abbott, 1982) foram desconsideradas melhorando, sensivelmente, os resultados.

Os resultados obtidos para predição de γ_i^∞ utilizando-se os métodos SPACE e MOSCED encontram-se nas Tabelas 3.3.7 e 3.3.8. Ambos são limitados para a predição de coeficientes de atividade a diluição infinita para sistemas binários. O desempenho dos dois métodos é semelhante e a inexistência de parâmetros para determinados compostos, como foi o caso da maioria das misturas deste trabalho, impede que estes métodos sejam mais amplamente averiguados. Os resultados mostram que, não fugindo à regra geral, eles são ineficazes na predição de valores de γ_i^∞ acima de 10.

O método UNIFAC, amplamente estudado e utilizado, segundo a Tabela 3.4.1., de Gmehling & Schiller, causa desvios percentuais no cálculo de γ_i^∞ em torno de 20-30%. Isto foi verificado com quatro misturas ternárias que se obteve dados experimentais pelo método do arraste. As Tabelas 3.3.2 a 3.3.6 trazem os resultados para os sistemas em que foi possível obter os parâmetros UNIFAC na sua última versão. As extensões propostas, para o método, não foram verificadas devido a limitação da matriz de parâmetros de interação binária existente. Em termos absolutos, as misturas cujo soluto era o tolueno foram satisfatoriamente preditas pelo método, entretanto percebe-se que o método UNIFAC ainda deixa muito a desejar, principalmente para altos valores (maiores que 100) de coeficientes de atividade a diluição infinita.

Uma equação bastante interessante para cálculo de γ_i^∞ , numa mistura de solventes, é proposta por Prausnitz et al., 1980. O valor do $\gamma_{i,M}^\infty$ na mistura é determinado baseado no somatório ponderado dos valores de γ_i^∞ dos componentes puros. A escassez de dados de coeficientes de atividade a diluição infinita de sistemas ternários, na literatura, motivou a busca de outros sistemas ternários em que se conhecia os valores de γ_i^∞ do soluto⁽¹⁾ em cada solvente^(2 e 3) puro. A Tabela 3.3.10 e 3.3.11 congrega todos os sistemas encontrados onde eram conhecidos valores de γ_i^∞ na mistura de solventes polares. Nota-se que os resultados são tão bons e até melhores que o UNIFAC, por exemplo, mesmo para aqueles com altos valores de γ_i^∞ , como o caso do sistema heptano/DMF/MEG. Outras misturas encontradas na Tabela 3.3.11 envolvem componentes (solutos e solventes) dos mais diversos graus de polaridade e mostram que a capacidade preditiva desta equação é excelente, comparada a outros métodos e também pela sua simplicidade. Os resultados das Tabelas 3.3.10 e 3.3.11 mostram que a metodologia utilizada conduz a bons resultados na predição de coeficientes de atividade.

Frequentemente, para uma mistura binária, é possível determinar o valor de γ_i^∞ por uma técnica experimental, no entanto não se consegue o valor de γ_2^∞ , pela mesma, ou por

outra técnica. Equações de g^E a um parâmetro podem ser uma maneira de se tentar solucionar este problema. Os resultados se encontram na Tabela 3.4.1 abrangendo desde sistemas com desvios negativos da idealidade até aqueles altamente não ideais. Percebe-se que a metodologia pode ser aplicada, somente a sistemas binários, na determinação de valores de γ_2^∞ que estão em torno, ou abaixo de 2.

Capítulo 4

Conclusões e Sugestões

O bom desempenho da nova célula é atestado pela reprodução de dados de coeficientes de atividade a diluição infinita determinados pelo próprio método do arraste e também por métodos diferentes, tais como a cromatografia (GLC), ebuliometria dentre outros. Excelente concordância foi conseguida para sistemas constituídos por soluto volátil e solvente não volátil mesmo quando esses valores eram elevados (acima de 100).

Os sistemas binários estudados envolveram os casos de soluto volátil/solvente não volátil e soluto volátil/solvente volátil, observando-se sempre excelente concordância com dados da literatura até valores da ordem de 10^2 . No entanto para valores de γ_i^∞ em torno de 1 ou da ordem de 10^3 , o grau de confiabilidade, cai, tendo em vista o grande erro experimental associado, pois nestes casos limites, o tempo de medida ou é muito longo, ou é muito curto.

A metodologia experimental foi estendida, com sucesso, para a determinação de γ_i^∞ em misturas de dois solventes pesados. As observações quanto aos limites do método também se aplicam a estes sistemas ternários. A facilidade e a rapidez da obtenção de dados sugerem a adoção desta técnica para obtenção de dados de solubilidade em misturas de solventes, inclusive polares. A linearidade obtida dos valores de $\ln \gamma_{i,m}^\infty$ com o inverso da temperatura para uma mesma concentração de mistura de solventes, vem reforçar a boa qualidade dos dados coletados.

A técnica do método do arraste possibilita a coleta de dados que resultam no conhecimento de γ_i^∞ e γ_i . No entanto os resultados obtidos a concentração finita não recomendam a sua adoção como alternativa aos métodos tradicionais de ebuliometria, pois os desvios padrões são elevados, mesmo para valores de γ_i em torno de 10, que é a faixa de interesse prático. Talvez aprimorando-se a técnica analítica para medida da composição da fase vapor consiga-se obter dados mais confiáveis no futuro.

Valores confiáveis de γ_i^∞ podem ser conseguidos a partir de dados (PTxy), a concentração finita, desde que haja um bom número de pontos experimentais nos extremos da curva binária de ELV. Nos casos estudados, os valores estimados de γ_i^∞ concordam excelentemente com aqueles medidos diretamente por várias outras técnicas experimentais.

Para fins de estimativa preliminar de dados de ELV, os métodos de predição de γ_i^∞ , MOSCED e SPACE, mostraram-se adequados para sistemas binários quando o valor de γ_i^∞ não ultrapassava de 10. Devido a restrição desses métodos a sistemas binários, é preciso recorrer a outras técnicas para sistemas multicomponentes.

A equação proposta em Prausnitz et al., 1980, para predição de $\gamma_{i,M}^\infty$, apesar de sua simplicidade, mostrou um bom desempenho para misturas com altos valores de γ_i^∞ . Sugere-se que dados experimentais para sistemas quaternários sejam obtidos, experimentalmente, com o objetivo de explorar ainda mais, a capacidade desta equação.

O método UNIFAC prediz bem dados de γ_i^∞ em misturas binárias e multicomponentes. Os testes realizados com os sistemas, determinados neste trabalho, mostraram que os desvios ficaram dentro da faixa esperada conforme a literatura (Gmehling & Schiller, 1993). Valores de $\gamma_i^\infty > 100$ não são preditos satisfatoriamente por este método.

Além dos métodos de predição, equações de g^E a um parâmetro constituem, atualmente, a única alternativa de se calcular o valor desconhecido de um dos dois coeficientes de atividade a diluição infinita. Os resultados obtidos deixam, no entanto, a desejar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBOTT, M. M., 1986. "Low-Pressure Phase Equilibria: Measurement of VLE". *Fluid Phase Equilibria*, 29: 193-207.
- ABBOTT, M. M., FLOESS, J. K., WALSH, G. E., VAN NESS, H. C., 1975. *AIChE Journal*, 21, 72.
- ABRAMS, D. S. & PRAUSNITZ, J. M., 1975. *AIChE Journal*, 21, 116.
- AFRASHTEHFAR, S. & CAVE, G. C. B., 1968. *Can. Journal Chem. Eng.*, 64, 198.
- AIM, K., 1978. *Fluid Phase Equilibria* 2, 119.
- ALESSI, P., FERMEGLIA, M. & KIKIC, I., 1991. "Significance of dilute regions". *Fluid Phase Equilibria*, 70, 239-250.
- ALESSI, P. & KIKIC, I., 1974. *Journal Chromat.* 97, 15.
- ALESSI, P., KIKIC, I., TLUSTOS, G., 1971. *Chim. Ind. (Milan)*, 53, 925.
- ANAND, S. C., GROlier, J. P. E., KIYOHARA, O., HALPIN, C. J. e BENSON, G. C., (1975). "Thermodynamic Properties of some Cycloalkane-Cycloalkanol Systems at 298.15 K. III". *Journal of Chem. Eng. Data*, vol. 20, No. 2, 184-189.
- ANTUNES, C. & TASSIOS, D., 1983. "Modified UNIFAC Model for Prediction of Henry's Constants". *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 22, 457-462, 1983.
- ARKEL, A. E. van 1946. Mutual Solubility of Liquids. *Trans. Faraday Soc.*, 42B, 81.
- ARKEL, A. E. van & VLES, S. E., 1936. "Solubility of Organic Compounds in Water". *Recl. Trav. Chem.*, 55, 407.
- ARLT, W. 1981. Thesis Dortmund. (citado no banco de dados DDB/LPT/UNICAMP)
- ARNIKAR, H. J., RAO, T. S. e BODHE, A. A., (1970). "Determining Activity Coefficients of Liquids in Binary Solutions". *Journal of Chem. Education*, vol. 47, 826-827.
- ARNOLD, D. W., 1980. Thesis Purdue (citado no banco de dados DDB/LPT/UNICAMP).
- ARNOLD, D. W., GREENKORN, R. A., CHAO, K. C., 1982. *J. Chem. Eng. Data* 27, 123.
- BACHMAN, K. C. & SIMONS, E. L., 1952. *Ind. Eng. Chem.*, 44, 202.
- BALLARD, L. H. & VAN WINKLE, M., 1952. *Ind. Eng. Chem.* 44, 2450.
- BARFORD, N. C., 1985 - *Experimental Measurements: Precision, Error and Truth - Second Edition*
- John Wiley & Sons, Great Britain.
- BARKER, P. E. & HILMI, A. K., 1967. *J. Gas Chromatography*. 5, 119.

- BARTON, A. F. M., 1975. Chem. Rev. 75(6), 731.
- BARTON, A. F. M., 1983. CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters. CRC Press, Inc. Florida.
- BECKMANN, E. & FAUST, O., 1914. Z. Phys. Chem. 89, 235.
- BELFER, A. J. & LOCKE, D. C., 1984. Anal. Chem., 56, 2485.
- BENEDICT, R. P., 1969 - Fundamentals of Temperature, Pressure and Flow Measurements. Wiley, New York.
- BERGMANN, D. L. & ECKERT, C. A., 1990. Fluid Phase Equilibria 63, 141.
- BITTRICH, H. J. & FLEISCHER, W., 1963. J. Prakt. Chem. 20, 151.
- BISSELL, T. G. & WILLIAMSON, A. G., 1975. J. Chem. Therm. 7, 131.
- BLANKS, R. F. & PRAUSNITZ, J. M. 1964. Ind. Eng. Chem. Fund. 3, 1.
- BLOOM, C. H., CLUMP, C. W., KOECKERT, A. H., 1961. Ind. Eng. Chem. 53, 829.
- BROWN, I. FOCK, W., SMITH, F., 1969. J. Chem. Therm. 1, 272.
- BROWN, J. & SMITH, F., 1957. Austral. J. Chem. 10, 423.
- BRUIN, S., 1970. Ind. Eng. Chem. Fundam., 9(3), 305-314.
- BRUIN, S. & PRAUSNITZ, J. M., 1971. "One parameter equation for excess Gibbs energy of strongly nonideal liquid mixtures". Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., vol. 10, No. 4, 562-571.
- BRZOSTOWSKI, W., VERHOEYE, L., 1968. Roczn. Chem. 42, 507.
- CAI, Z., ZHOU, X., HONG, R., 1986. J. Chem. Ind. Eng. (China) 2, 172.
- CANJAR, L. N., HORNI, E. C. & ROTHFUS, R. R., 1956. Ind. Eng. Chem., 48, 427.
- CARLSON, H. C. & COLBURN, A. P. 1942. Ind. Eng. Chem., 34, 581.
- CARR, P. W., LI, J. J., DALLAS, A. J., EIKENS, D. I., BERGMANN, D. L., HAIT, M. J., ECKERT, C. A., 1993. Anal. Chem., 65, 3212.
- CHEONG, W. J. & CARR, P. W., 1990a. J. Chrom. 500, 215.
- CHEONG, W. J. & CARR, P. W., 1990b. J. Chrom. 499, 373.
- CHIEN, H. H. Y. & NULL, H. R., 1972. "Generalized Multicomponent Equation for Activity Coefficient Calculation". AIChE Journal, vol. 18, No 6, 1177.

- CORLI, L. & DELOGU, P., 1986a. "Infinite Dilution Activity Coefficients of Ethanol-n-Alkanes Mixtures". *Fluid Phase Equilibria*, 27: 103-118.
- CORLI, L. & DELOGU, P., 1986b. Private Communication.
- CRUETZEN, J. L., HAASE, R., SIEG, L., 1950. *Z. Naturforsch.* a5, 600.
- DALLINGA, L., SCHILLER, M., GMEHLING, J., 1993. "Measurement of Activity Coefficients at Infinite dilution using differential ebulliometry and non steady-state gas-liquid chromatography". *J. Chem. eng. Data*. 38, 147-155.
- DAUBERT, T. E. & DANNER, R. P. - DIPPR - Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds - Department of Chemical Engineering - The Pennsylvania State University - University Park, PA 16802.
- d'ÁVILA, S. G. & CARIOCA, J. O. B., 1970. Private Communication.
- d'ÁVILA, S. G. & CARIOCA, J. O. B., 1979. "Thermodynamics of the Acetaldehyde-Water System". *Chem. Eng. Appl. Chem.*, 9: 1-11.
- DDB/LPT/UNICAMP - Banco de Dados do Laboratório de Propriedades Termodinâmicas - Departamento de Processos Químicos - Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP. (adquirido de GMEHLING, J., Dortmund Data Bank - Basis for the development of prediction methods. CODATA - Bulletin 58, Pergamon Press: Oxford, U.K., 1985)
- DEAL, C. H. & DERR, E. L., 1968. *Ind. Eng. Chem.*, 60(4), 28.
- DEAL, C. H. & DERR, E. L., 1964. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 3, 394.
- DELZENNE, A., 1953. *Chem. Eng. Sci.* 2, 220.
- DELZENNE, A. O., 1958. *Ind. Chem. Eng., Chem. Eng. Data Ser.* 3, 224.
- DERNINI, S., DE SANTIS, R., MARELLI, L., 1976. *J. Chem. Eng. Data* 21, 170.
- DERR, E. L. & DEAL, C. H., 1969. *J. Chem. Eng. Symp. Ser. No. 32* (Inst. Chem. Engrs., London), 3: 40.
- DERR, E. L. & DEAL, C. H., 1973. *Adv. in Chemistry Series* 124, Am. Chem. Soc, 11.
- DERR, E. L., REDLICH, O. & PIEROTTI, G., 1959. *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2283.
- DOHNAL, V. & HORÁKOVÁ, J., 1991. "A New Variant of The Rayleigh Distillation Method for the Determination of Limiting Activity Coefficients". *Fluid Phase Equilibria*, 68, 173-185.
- DOLEZAL, B., POPL, M. e HOLUB, R., 1981. "Determination of Activity Coefficients at very low concentrations by inert gas stripping method". *Journal of Chromatog.*, 207, 193-201.
- DONOHUE, M. D. & PRAUSNITZ, J. M. 1975. *Can. Journal Chem.* 53, 1586.

- DUHEM, P. & VIDAL, J., 1978. "Extension of the Dilutor Method to Measurement of High Activity Coefficients at Infinite Dilution". *Fluid Phase Equilibria*, 2: 231-235.
- ECKERT, C. A. & SHERMAN, S. R., 1996. "Measurement and prediction of limiting activity coefficients". *Fluid Phase Equilibria*, 116, 333-342.
- ECKERT, C. A., NEWMAN, B. A., NICOLAIDES, G. L., LONG, T. C., 1981. *AIChE Journal*, 27, 33.
- EDWARDS, J. B., 1962. Thesis Georgia. (citado no banco de dados DDB/LPT/UNICAMP)
- ELSHAYAL, I. M. & LU, B. C. Y., 1968. *J. Appl. Chem.* 18, 277.
- ENDLER, I. & HRADETZKY, G. J., 1985. *J. Prakt. Chem.* 327, 693.
- ENDLER, I., HRADETZKY, G., BITTRICH, H.- J., 1984. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 265, 409.
- ELSNER, T. & HRADETZKY, G., 1986. *Chem. Tech.* 38, 252.
- FABRIES, J. F., GUSTIN, J.-L., RENON, H. J., 1977. "Experimental measurements of phase equilibrium properties for systems containing n-heptane, benzene, n-methylpyrrolidone and monoethanolamine. representation by NRTL equation". *J. Chem. Eng. Data*, 22, 303-308.
- FERREIRA, P. O., BASTOS, J., MEDINA, A. G., Private Communication (citado por Tiegs et al, 1986)
- FERREIRA, P. O., BASTOS, J. C., MEDINA, A. G., 1987. "Infinite dilution activity coefficients for aromatic and non aromatic compounds in N-methylpyrrolidone, ethylene glycol, and mixtures of the two solvents". *J. Chem. Eng. Data*, 32, 25-31.
- FLORY, P. J., 1941. *J. Chem. Phys.* 9, 660.
- FORDYCE, C. R. & SIMONSEN, D. R., 1949. *Ind. Eng. Chem.* 41, 104.
- FOWLIS, I. A. & SCOTT, R. P., (1963). "A Vapour Dilution System for Detector Calibration". *J. Chromatog.*, 11, 1-10.
- FRANCO Jr, M. R. & d'ÁVILA, S. G., 1996a. Coeficientes de atividade a diluição infinita de heptano e tolueno em misturas de dois solventes. *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Engenharia Química - Rio de Janeiro - volume II*, 1312-1317.
- FRANCO Jr, M. R. & d'ÁVILA, S. G., 1996b. Determinação de coeficientes de atividade pelo método do arraste - estudos a diluição infinita. *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Engenharia Química - Rio de Janeiro - volume II*, 1321-1326.
- FREDENSLUND, A., JONES, R. L. & PRAUSNITZ, J. M., 1975. "Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures". *AIChE Journal*, vol. 21, No. 6, 1086.
- FREDENSLUND, A., GMEHLING, J., RASMUSSEN, P., 1977. Vapor-Liquid equilibria using UNIFAC. A group contribution method. Elsevier, Amsterdam.

- FU, S. J. & LU, B. O. Y., 1968. J. Chem. Eng. Data. 13,6.
- GAUTREAUX Jr, M. F. & COATES, J., 1955. "Activity Coefficients at infinite dilution". AIChE Journal, 496-500.
- GEIER, K. & BITTRICH, H. J., 1979. Z. Phys. Chem. (Leipzig) 260, 705.
- GEISELER, G. & KOEHLER, H., 1968. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 697.
- GMEHLING, J., LI, J. & SCHILLER, M., 1993. " A modified UNIFAC Model 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties". Ind. Eng. Chem. Res., 32, 178-193.
- GMEHLING, J., ONKEN, U. & KOLBE, B. - DECHEMA - Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection - Supplement 1- Vol. 1, part 6, 1983.
- GMEHLING, J., & ONKEN, U., 1977 - Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection - V1 a V7 & Supplements. DECHEMA - Federal Republic Germany.
- GMEHLING, J., RASMUSSEN & FREDENSLUND, A., 1982. "Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension.2." Ind. Chem. Process Des. Dev., 21, 118-127.
- GIORDANO, R.C. & d'ÁVILA, S. G., 1984. "Correlações de dados de equilíbrio da mistura etanol-água" - VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química - Campinas.
- GORDON, J. L. 1966. Paint. Tech. 38,43.
- GRAFAHREND, W., 1988. Thesis Berlin. (citado em DDB/LPT/UNICAMP)
- GREEN, S. I. & VENNER, R.B., 1955. Ind. Eng. Chem., 47, 103.
- GUTCHE, B. & KNAPP, H., 1982. Fluid Phase Equil. 8, 285.
- GMEHLING, J. & ONKEN, U., 1977. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection - II - 17 & supplements. DECHEMA, Federal Republic of Germany.
- HAIT, M. J., LIOTTA, C. L., ECKERT, C. A., BERGMANN, D.L., KARACHEWWSKI, M., DALLAS, A.J., EIKENS, D. I., LI, J. J., CARR, P. W., POE, R. B. E RUTAN, S. C. 1993. "Space predictor for infinite dilution activity coefficients" 32, 2905-2914.
- HALA, E., PICK, J., FRIED, V. & VILIM, O., 1967. Vapor-Liquid Equilibrium.
- HANSEN, C. M. 1967. Paint. Tech. 39, 505.
- HANSEN, H. K., RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, A., SCHILLER, M. & GMEHLING, J., 1993. "Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 5. Revision and Extension". Ind. Eng. Chem. Res., vol. 30, No. 10, 5-25.
- HAYDEN, J.G. & O'CONNELL, J.P., 1975. "A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients". Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 14(3):209-216.

- HE, Z., FU, H., ZHOU, X., HAN, S., 1991b. *Int. Chem. Eng.* 31, 171.
- HELPEINSTILL, J. G. & VAN WINKLE, M., 1968. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 7, 213.
- HILDEBRAND, J. H., 1947. *J. Chem. Phys.* 15, 225.
- HILDEBRAND, J. H., PRAUSNITZ, J. M. & SCOOT, R. L., 1970. Regular and Related Solutions - The Solubility of Gases, Liquids and Solids. Published by Van Nostrand Reinhold Company.
- HILDEBRAND, J. H., WOOD, S. E., 1933. *J. Chem. Phys.* 1, 817.
- HOFSTEE, M.T., KWANTES, A. & RIJNDERS, C.W.A., 1960. *Symposium Distillation Brighton*, 105.
- HRADETZKY, G., WOBST, M., VOPEL, H. & BITTRICH, H.J., 1990. "Measurement of Activity Coefficients in Highly Dilute Solutions - Part I". *Fluid Phase Equilibria*, 54: 133-145.
- HSIEH, C. K. R., 1973. Ph. D. Thesis, University Illinois, Urbana, IL. (citado no banco de dados DDB/LPT/UNICAMP)
- HUGGINS, M. L., 1941. *J. Chem. Phys.* 9, 440.
- HUSSAM, A., & CARR, W., 1985. "Rapid and precise method for the measurement of vapor/liquid equilibria by headspace gas chromatography". *Anal. Chem.* 57, 793-801.
- JAMES, A. T. & MARTIN, A. J. P., 1952. "Gas-Liquid partition chromatography. The separation and microestimation of volatile fatty acids from formic acid to decanoic acid" *Biochem. J.*, 679.
- JANINI, G. M., & QADORRA, L. A., 1986. *J. Liq. Chromat.* 9, 39.
- KARGER, B. L., SNYDER, L. R., EON, C. 1976. *J. Chromat.*, 125, 71.
- KARGER, B. L., SNYDER, L. R., EON, C. 1978. "Expanded Solubility Parameter Treatment for Classification and use of Chromatographic Solvents and Adsorbents". *Anal. Chem.* 50, 2126.
- KATAYAMA, T., SUNG, E. K., LIGHFOOT, E. N., 1965. *AIChE J.* 11, 924.
- KELLER, R. A., KARGER, B. L., SNYDER, L. R., 1971. *Gas Chromatog., Proc. Int. Symp. (Eur.)*, 8, 125.
- KIMURA, T. & TAKAGI, S., 1978. *Netsusokutei* 5, 95.
- KIRSCHBAUM, E. & GERSTNER, H., 1939. *Z. VDI Beth. Verfahrenstechnik*, 1, 10.
- KOENHEN, D. M. & SMOLDERS, C. A., 1975. *J. Appl. Polym. Sci.* 19, 1163.
- KUDRYAVTSEVA, L. S. & SUSAREV, M. P., 1963a. *ZH. Prikl. Khim.* 36, 2025.

- KUDRYAVTSEVA, L. S. & SUSAREV, M. P., 1963b. Zh. Prikl. Khim. 36, 1471.
- KUDRYAVTSEVA, L. , KIRSS, H., EIZEN, O., 1972. EESTI NSV TEAD. AKAD. TOIM., KEEM. Geol. 21, 19.
- KUDRYAVTSEVA, L. , KIRSS, H. & EIZEN, O., 1971. EESTI NSV TEAD. AKAD. TOIM., KEEM. Geol. 20, 292.
- KURMANADHARAO, K. V. & RAO, C. V., 1957. Chem. Eng. Science, 7, 97.
- LAFYATIS, D. S., SCOTT, L. S. , TRAMPE, D. M., ECKERT, C. A. , 1989. Ind. Eng. Chem. Res. 28, 585.
- LANGMUIR, I., 1925. "The Distribution and Orientation of Molecules". Third Colloid Symposium Monograph, The Chemical Catalog Company, Inc., New York.
- LANDAU, I. BELFER, A. J., LOCKE, D.C., 1991. Ind. Eng. Chem. Res. 30, 1900.
- LARSEN, B. L., RASMUSSEN, P. & FREDENSLUND, A., 1987. "Modified UNIFAC Group Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing". Ind. Eng. Chem. Res., 26, 2274-2286.
- LAUB, R. J., MARTIRE, D. E. & CURNELL, J. H., 1978. J. Chem. Soc. Farady Trans. II, 74, 213.
- LEBERT. A. & RICHON, D., 1984.. J. Agric. Food Chem. 32, 1156.
- LEE, H.J., 1983. Hwahak Konghak, 21,317.
- LEITMAN, Y. I. & GAILE, A. A., 1971. ZH. Fiz. Khim. 45, 2113.
- LEROL, J.C., MASSON, J.C., RENON, H., FABRIES, J.F. & SANNIER, H., 1977. "Accurate Measurement of Activity Coefficients at Infinite Dilution by Inert Gas Stripping and Gas Chromatography". Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 16(1): 139-144.
- LESLIE, E. H. & CARR, A.R., 1925. Ind. Eng. Chem. 17, 810.
- LI, J. J., 1992. "Solvatochromic and thermodynamic studies in gas chromatography and liquid equilibria", PhD. Thesis, University of Minnesota, Minneapolis, MN.
- LI, I. P. C., POLAK, J., LU, B. C. Y., 1974. J. Chem. Thermody. 6, 417.
- LI, J., DALLAS, J., EIKENS, D. I., CARR, P. W., BERGMANN, D. L., HAIT, M. J. & ECKERT, C. A., 1993. "Measurement of Large Infinite Dilution Activity Coefficients of Nonelectrolytes in Water by Inert Gas Stripping and Gas Chromatography". Anal. Chem., 65, 3212-3218.
- LI, I. P. C., WONG, Y. W., CHANG, S. D., LU, B. C. Y., 1972. J. Chem. Eng. Data, 17, 492.
- LITVINOV, N. D., 1952a. Zh. Fiz. Khim. 26, 1405.
- LITVINOV, N. D., 1952b, Zh. Fiz. Khim. 26, 1144.

- LOBIEN, G. M. & PRAUSNITZ, J. M., 1982. Ind. Eng. Chem. Fundam. 21, 109.
- LOCKE, D. C., 1968. J. Chromat. 35,24.
- MAGIERA, B. & BROSTOW, W., 1971. J. Phys. Chem. 75, 4041.
- MARINICHEV, A. N. & SUSAREV, M. P. , 1965b. Zh. Prikl. Khim. 38(2), 371.
- MARINICHEV, A. N. & SUSAREV, M. P. , 1965a. Zh. Prikl. Khim, 38,1054.
- MARINICHEV, A. N. & SUSAREV, M. P. , 1965c. Zh. Prikl. Khim. 38, 378.
- MASH, C. J. & PEMBERTON, R. C., 1980. NPL Report Chem. 111, July.
- MERTL, I. 1972. Collect. Czech. Chem. Commun. 37, 366.
- MILANOVA, E. & CAVE, G.C., 1982. Can. Journal Chem. 60, 2697.
- MORACHEVSKY, A. G. & ZHAROV, V. T., 1963. Zh. Prikl. Khim. 36,2771.
- MORACHEVSKY, A. G. & KOMAROVA, E. G. , 1957. Vestn. Leningrad Univ. 12, SFR. Fiz. Khim. 1,118.
- MORAIS, A.L.F.,1993. Coeficiente de Atividade pelo Método do Arraste. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas.
- MORAIS, A.L.F. & d'ÁVILA, S.G., 1994. Coeficiente de Atividade pelo método do arraste. São Paulo. Anais do X COBEQ. 2:66-71.
- MUELLER, E. & STAGE, H., 1946. J. Amer. Oil Chem. Soc. 23, 177.
- MULLER et al., 1976. Z. Tech. Hochsch.. Chem. Leuna - Mersenburg, 18(4),587-597.
- MYERS, H. S., 1957. Petrol. Refiner. 36, 175.
- NELDER, J. A. & MEAD, R. , 1965. "A Simplex Method for Function Minimization". Comput. Journal, 7, 308-313.
- NELSON, R. C., HEMWALL, R.W., EDWARDS, G. D. 1970. J. Paint. Tech. 42, 636.
- NIELSEN, R. L. & WEBER, J. H., 1959. Journal Chem. Eng. Data, 4, 145.
- NULL, H. R. 1970. Phase Equilibrium in Process Design; Wiley. New York.
- NULL, H. R. & PALMER, D. A., 1969. Chem. Eng. Progress, 65(9), 47.
- OCHI, K., & LU, B. C.-Y., 1978. Fluid Phase Equilibria, 1, 185.
- OTHMER, D. F., CHUGDAR, M.M. & LEVY, S. L., 1952. Ind. Eng. Chem. 44, 1872.

- OVECKOVÁ, J. SUROVY, J. & GRACZOVÁ, E., 1991. "A Modified Method for Vapour-Liquid Equilibria Measurement by Inert Gas Stripping". *Fluid Phase Equilibria*, 68, 163-172.
- PALMER, D.A. & SMITH, D. B. , 1972 - *Journal Chem. Eng. Data*, 17, 71.
- PARCHER, J. F., WEINER, P. H., HUSSY, C. L. & WESTLAKE, T. N., 1975. *Journal Chem. Eng. Data*, 20, 145.
- PARK, J. H., HUSSAM, A., COUASNOM, P. FRITY, D., CARR, P. W., 1987. *Anal. Chem.* 59, 1970.
- PAUL, R. N., 1976.. *J. Chem. Eng. Data* 21, 165.
- PECSAR, R. E. & MARTIN, J. J., 1966. *Anal. Chem.* 38, 1661.
- PEMBERTON, R. C. & MASH, C. J., 1978. *J. Chem. Thermodynamic*, 10, 867. (citado por Giordano & d'Ávila, 1984).
- PENA, M. D. & CHEDA, D. R. , 1970. *Anal. Quim.* 66, 737.
- PENA, M. D., COLIN, A. C. & COMPOSTIZO, A., 1978. *J. Chem. Therm.*, 10, 337.
- PIVIDAL, K. A. , BIRTIGH, A. & SANDLER, S. I., 1992. "Infinite dilution activity coefficients for oxygenate systems determined using a differential static cell." *J. Chem. Eng. Data* 37, 484.
- PIVIDAL, K.A. & SANDLER, S.I., 1990. *Journal Chem. Eng. Data*, 35, 53.
- PODDER, C. , 1963 - *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* 39, 79.
- POLLACK, P. & CAVE, G.C.B., (1967). "Determination of the activity coefficients of methanol and ethanol in benzene solutions by gas chromatography". *Canadian Journal of Chem.*, vol. 45, 3089-3095.
- POSPECU, R. et al, 1967. *Rev. Roum. Chim.* 18, 746.
- PRAUSNITZ, J.M., 1969. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J..
- PRAUSNITZ, J., ANDERSON, T, GRENS, E., ECKERT, C., HSIEH, R. & O'CONNELL, J. , 1980.- Computer Calculations for Multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria - Prentice-Hall International Series.
- PRAUSNITZ, J. M., LICHETENTHALER, R. M. & AZEVEDO, E. G., 1986. Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria. Second Edition, New Jersey, Prentice-Hall.
- QUITZSCH, K., STRITTMATER, D. & GEISELER, G. , 1969. *Zh. Phys. Chem. (Leipzig)*, 240, 107.
- REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M. & POLING, B.E., 1987. "The Properties of gases and liquids". Fourth Edition, McGraw-Hill.

- RENON, H., Ph.D. dissertation, University of California, Berkeley, California, 1966. (citado por Bruin et al, 1971).
- RENON, H. & PRAUSNITZ, J.M., 1968. "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures". *AIChE Journal*, 14(1), 135-144.
- RENON, H. & PRAUSNITZ, J.M., 1969a. *ibid*, 15(5), 785.
- RENON, H. & PRAUSNITZ, J.M., 1969b. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 8, 413-419.
- RESENIKOVA, L.E. & VJACHIREV, D. A., 1966. *Khim. Tekhnol.* 2, 247.
- RICHON, D., ANTOINE, P. & RENON, H., 1980. "Infinite Dilution Activity Coefficients of Linear and Branched Alkanes from C₁ to C₉ in n-Hexadecane by Inert Gas Stripping". *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 19, 1144-147.
- RICHON, D., SORRENTINO, F., VOLLEY, A., 1985. "Infinite dilution activity coefficients by inert gas stripping method: Extension to the study of viscous and foaming mixtures". *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24, 1160-1165.
- RODGER, A. J., HSU, C. C. & FURTER, W. F., 1969. *J. Chem. Eng. Data* 14, 362.
- ROECK, H. & SIEG, L., 1955. *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* 3, 355..
- ROLLET, A. P., TOLEDANO, P., ELKAIM, G., SENEZ, M., 1956. *Alger Sci. Phys.* 2, 403.
- RONCK, M. & RATCLIFF, G. R., 1976. *Can. J. Chem. Eng.* 54, 326.
- RONCK, M. & RATCLIFF, G. R., 1971. *Can. J. Chem. Eng.*, 49, 875.
- RONCK, M. & RATCLIFF, G. R., 1975. *Can. Journal Chem. Eng.*, 53, 329.
- RYTTING, J. H., HUSTON, L. P. & HIGUCHI, T., 1978. *J. Pharm. Sci.* 67, 615.
- SANDLER, S. I., 1989. Chemical and Engineering Thermodynamics - Second Edition - Wiley Series Chem. Engineering.
- SANDLER, S. I., 1996. "Infinite dilution activity coefficients in chemical environmental and biochemical engineering". *Fluid Phase Equilibria*, 116, 343-353.
- SANTACESARIA, E., BERLENDIS, D., CARRA, S., 1979. "Measurement of activity coefficients at infinite dilution by stripping and retention time methods". *Fluid Phase Eq.* 3, 167-176.
- SAPOSNIKOV, J.K. et al, 1970. *Neftekhimiya*, 10, 616.
- SARAEV, B. A., BOLKHOVA, L. A., BASNER, M. E., PAVLOV, S. YU., 1973. *Zh. Fiz. Khim.* 47, 1337.
- SARIUS, A. & BITTRICH, H.J., 1983. *Chem. Techn.* 35, 417.
- SARIUS, A., LEMPE, D. & BITTRICH, H.J., 1978. *Chem. Techn.* 30, 585.

- SCATCHARD, G. 1931. Chem. Rev. 8,321.
- SCATCHARD, G. & SATKIEWICZ, F. G., 1964. J. Amer. Chem. Soc. 86, 130.
- SCATCHARD, G. & TICKNOR, L. B. 1952. J. Amer. Chem. Soc. 74,3724.
- SCATCHARD, G., WOOD, S. E., MOCHEL, J. M., 1939. J. Amer. Chem. Soc. 61, 3206.
- SCHMIDT, T. W., 1980. US - Patent 4214158.
- SCHNEIDER, G. 1961. Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 27,171.
- SCHREIBER, L.B. & ECKERT, C. A., 1971. "Use of infinite dilution activity coefficients with Wilson's equation". Ind. Eng. Chem. Des. Dev., vol.10,No. 4,572-6.
- SCOTT, L. S., 1986. Fluid Phase Equilibria, 26, 149.
- SHEN, S., WANG, S., ZHANG, J., SHI, J., 1988. Hua Kung Hsueh Pao (Peking) 39, 501.
- SITNYAKOVSKI, I. B., GAILE, A.A., SEMENOV, L.V., 1989. Zh. Prikl. Khim. 62, 2765.
- SORRENTINO, F., VOILLEY, A., RICHON, D., 1986. AIChE Journal 32, 1988.
- SMILEY, H. M., 1970. J. Chem. Eng. Data 15, 413.
- STRAGEVITCH, L., 1997. Equilíbrio Líquido-Líquido em Extração. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas.
- SULEIMAN, D. & ECKERT, C. A., 1994. J. Chem. Eng. Data, 39, 692.
- SUROVÝ, J. & HEINRICH, J., 1966. Sb. Pr. Chem. Fak. Sist., 201.
- SUROVÝ, J., OVEKOVÁ, J. e GRACZOVÁ, E., 1990. "A Modification of the Inert Gas Stripping Method for Measuring the Limiting Activity Coefficient". Collect. Czech Chem. Commun., vol. 55, 1457-1464.
- SUSAREV, M.P., ZAPOLSKAYA, M.A. & VINICHENKO, I.C., 1965. Zh. Fiz. Khim. 39, 2396.
- TAMIR, A., APPELBLAT, A., WAGNER, M. 1981. Fluid Phase Equilibria. 6, 113.
- TASIC, A.ZH., BURKUR, D.B., DORDEVIC, B. D., SIMOVIC, D. M., 1971. Glas. Hem. Drus., Beograd, 36, 109.
- TASSIOS, D., 1971. "A single-parameter equation for isothermal vapor-liquid equilibrium / correlations". - AIChE Journal, vol.17, No. 6, 1367-71.
- THOMAS, E. R. & ECKERT, C. A., 1984. "Prediction of limiting activity coefficients by a modified separation of cohesive energy density model and UNIFAC". Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 23, 194.

- THOMAS, E. R., NEWMAN, B. A., LONG, T. C., WOOD, D. A., ECKERT, C. A., 1982b. "Limiting activity coefficients of nonpolar and polar in both volatile and nonvolatile solvents by gas chromatography". J. Chem. Eng. Data, 27,399.
- THOMAS, E. R., NEWMAN, B. A., NICOLAIDES, G. L., ECKERT, C. A., 1982a. "Limiting activity coefficients from differential ebulliometry". J. Chem. Eng. Data, 27, 233-240.
- TIEGS, D. et al, 1986. Activity Coefficients at Infinite Dilution - Part 1-2. DECHEMA - Federal Republic Germany.
- TIJSSEN, R. , BILLET, H. A. H. & SHOENMAKERS, P. J., 1976. J. Chromatog. 122,185.
- TOCHIGI, K. & KOJIMA, K., 1976. J. Chem. Eng. Jpn. 9, 267.
- TRAMPE, D. M. & ECKERT, C. A., 1990. "Limiting activity coefficients from an improved differential boiling point technique". J. Chem. Eng. Data 35,156-162.
- TRAMPE, D. B. & ECKERT, 1993. AIChE Journal, 39, 1045.
- TRIPATHI, R. P. & ASSELINEAU, L., 1975. J. Chem. Eng. Data 20, 33.
- TSONOPOULOS, C.,1974. "An Empirical Correlation of Second Virial Coefficients". AIChE Journal,20(2):263-271.
- UDOVENKO, V. V. & FATKULINA, L. G., 1952. Zh. Fiz. Khim. 26, 719.
- UDOVENKO, V. V. & FRID, TS. B., 1948b, Zh. Fiz. Khim. 22,1135.
- UDOVENKO, V. V. & FRIED, T. B., 1948a. 22, 1126.
- VAN NESS,H.C., BYER,S.M., GIBBS,R.E., 1973. AIChE Journal, 19,238.
- VAN NESS, H. C. & ABBOTT, M., 1982. Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions. McGraw-Hill Company.
- VEGA, A. & COCA, J. 1990. Journal Liquid Chromat. 13, 789.
- VERNIER, P. RAIMBAULT, C., RENON, H. 1969. J. Chim. Phys. 66,429.
- VERHOEYE, L. & SHEPPER, H., 1973. J. Appl. Chem. Biotechn. 23, 607.
- VINICHENKO, I. G. & SUSAREV, M. P. 1966. Zh. Prikl. Khim. 39, 1583.
- YANG, Y. , WU, H., XIE, S., 1983. Chengdu Keji Daxue Xuebao. 1, 27.
- YANG, Y. XIAO, S., LI, H., FU, Y., 1988. Chengdu Keji Daxue Xuebao. 37, 35.
- WALAS, S. M., 1985. Phase Equilibria in Chemical Engineering. U.S.A., Butterworth Publishers.

- WARDENCKI, W. & TAMEESH, H.H., 1981. "Evaluation of extraction properties of n-methylpyrrolidone and ethylene glycol mixtures by gas chromatography". J. Chem. Tech. Biotechnol. 31, 86-92.
- WARSAW, K., 1987. Diplomarbeit Technische Hochschule Leuna-Merseburg. (citado em DDB/LPT/UNICAMP)
- WEIDLICH, U. & GMEHLING, J., 1987. "A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, h^E , and γ^∞ ". Ind. Eng. Chem. Res., 26, 1372-1381.
- WEIMER, R. F. & PRAUSNITZ, J. M., 1965. Hydrocarbon Process., 44, 237.
- WELLER, R., SHUBERTH, H., LEIBNITZ, E., 1963. J. Prakt. Chem. 21, 234.
- WICHETERLE, I. & BOUBLIKOVA, L., 1969. "Semimicromethod for Determination of partial pressures of solutions". I&EC Fundamentals, vol. 8, No. 3, 585-588.
- WILSON, G. M. & DEAL, C. H., 1962. "Activity coefficients and molecular structure". Ind. Eng. Chem. Fundam., 1(1), 20-23.
- WOBST, M., HRADETZKY, G. & BITTRICH, H.-J., 1992. "Measurement of Activity Coefficients in Highly Dilute Solutions. Part II". Fluid Phase Equilibria, 77: 297-312.
- ZAWIDZKI, V. J., 1930. Z. Phys. Chem. 35, 129.
- ZHAROV, V. T., MORACHEVSKY, A. G. SHAPIL, L. G. BUEVICH, T. A., 1968. Zh. Prikl. Khim. 41, 2443.

Apêndice A

Tabela - A.1

Corrida n° 1 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ - NMP⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,05$	Q_{N_2} (cm ³ /min) $\sigma = \pm 0,1$
15	205360	40,0	15,4
28	187671	40,0	15,4
45	178671	40,0	15,4
59	154607	40,0	15,4
77	148343	40,0	15,4
93	140244	40,0	15,4
110	131488	40,0	15,4
128	121628	40,0	15,4
148	111277	40,0	15,4
170	105023	40,0	15,4
193	96975	40,0	15,4
220	80988	40,0	15,4
240	79042	40,0	15,4
260	74732	40,0	15,4
288	64747	40,0	15,4
316	58858	40,0	15,4

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,2774
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 10 μ l
Temperatura ambiente : 26°C
Pressão na célula de equilíbrio: 827 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama: 159°C
Temperatura da coluna : 148°C
Temperatura dos vaporizadores: 192°C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min): 24 / 23 / 290

Tabela - A.2

Corrida n° 2 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ - NMP⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,05$	Q_{N_2} $\sigma = \pm 0,1$
16	79639	40,0	29,4
31	67685	40,0	30,5
61	52089	40,0	29,4
78	43294	40,0	30,5
88	36303	40,0	29,4
96	36530	40,0	30,5
113	33026	40,0	29,4
130	25851	40,0	30,5
133	27863	40,0	29,4
157	22610	40,0	30,5
179	21778	40,0	29,4
199	21020	40,0	30,5
229	12993	40,0	29,4
243	11161	40,0	30,5
262	10047	40,0	30,5

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,2780
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 12 μ l
Temperatura ambiente : 26°C
Pressão na célula de equilíbrio: 734 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama: 159°C
Temperatura da coluna : 146°C
Temperatura dos vaporizadores: 163°C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min): 24 / 23 / 290

Tabela - A.3

Corrida nº 3 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ - NMP⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,05$	Q_{N_2} (cm ³ /min) $\sigma = \pm 0,1$
7	234886	40,0	50,
22	167480	40,0	52,6
36	140511	40,0	51,7
52	110600	40,0	50,
76	78242	40,0	52,6
93	61063	40,0	51,7
107	45066	40,0	50,
124	37795	40,0	52,6
137	29078	40,0	51,7
156	24756	40,0	50,
177	16035	40,0	52,6
199	11751	40,0	51,7

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,2770
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 12 μ l
Temperatura ambiente : 24,5°C
Pressão na célula de equilíbrio: 745 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama: 192°C
Temperatura da coluna : 160°C
Temperatura dos vaporizadores: 178°C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min): 30 / 34 / 290

Tabela - A.4

Corrida nº 4 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ - NMP⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,05$	Q_{N_2} (cm ³ /min) $\sigma = \pm 0,1$
12	260399	40,0	19,04
31	236275	40,0	18,57
43	183170	40,0	19,04
60	204405	40,0	19,04
71	175242	40,0	18,57
88	174563	40,0	19,04
95	163399	40,0	18,57
111	150471	40,0	19,04
132	137711	40,0	18,57
170	111665	40,0	19,04
199	103960	40,0	18,57
228	85647	40,0	19,04
257	72036	40,0	18,57
289	65532	40,0	19,04
318	48130	40,0	18,57
349	42344	40,0	18,57

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,2774
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 12 μ l
Temperatura ambiente : 25,5°C
Pressão na célula de equilíbrio: 734 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama: 159°C
Temperatura da coluna : 148°C
Temperatura dos vaporizadores: 175°C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min): 24 / 23 / 170

Tabela - A.5

Corrida nº 5 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Benzeno⁽¹⁾ - NMP⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,05$	Q_{N_2} $\sigma = \pm 0,1$
10	75762	50,0	66,7
30	69555	50,0	66,5
50	65898	50,0	66,7
82	57109	50,0	66,5
108	51314	50,0	66,7
127	47678	50,0	66,5
157	37996	50,0	66,7
189	35781	50,0	66,5
209	34698	50,0	66,7
228	35387	50,0	66,5
253	31340	50,0	66,7
271	26968	50,0	66,5

Condições Experimentais:

Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,2723
 Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 12 μ l
 Temperatura ambiente : 25°C
 Pressão na célula de equilíbrio: 734 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama:
 160°C
 Temperatura da coluna : 148°C
 Temperatura dos vaporizadores: 165°C
 Atenuação : 2
 Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
 Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min):
 24 / 23 / 170

Tabela - A.6

Corrida nº 6 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Benzeno⁽¹⁾ - NMP⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,05$	Q_{N_2} $\sigma = \pm 0,1$
5	35942	50,0	19,07
26	33342	50,0	19,01
76	32046	50,0	19,07
91	30799	50,0	19,07
121	30601	50,0	19,07
152	28293	50,0	19,07
188	28222	50,0	19,07
218	25980	50,0	19,01
250	25743	50,0	19,07
289	26830	50,0	19,01
316	26543	50,0	19,07
343	23768	50,0	19,01
359	24927	50,0	19,07

Condições Experimentais:

Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,2724
 Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 10 μ l
 Temperatura ambiente : 25°C
 Pressão na célula de equilíbrio: 734 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama:
 160°C
 Temperatura da coluna : 148°C
 Temperatura dos vaporizadores: 171°C
 Atenuação : 2
 Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
 Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min):
 30 / 34 / 290

Tabela - A.7

Corrida n° 7 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Etanol⁽¹⁾ - Água⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,05$	Q_{N_2} $\sigma = \pm 0,1$
6,	6578	55,0	37,8
15	6087	55,0	39,4
42	5494	55,0	37,8
62	5409	55,0	39,4
86	4633	55,0	37,8
10	4751	55,0	39,4
125	3882	55,0	37,8
133	4007	55,0	39,4
144	4270	55,0	37,8
202	3727	55,0	39,4
215	3744	55,0	37,8
251	3778	55,0	39,4
287	3135	55,0	37,8
291	3240	55,0	37,8
359	3254	55,0	39,4
370	2998	55,0	37,8

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 1,5106
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 12 μ l
Temperatura ambiente : 25°C
Pressão na célula de equilíbrio: 737 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama: 160°C
Temperatura da coluna : 148°C
Temperatura dos vaporizadores: 175°C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min): 30 / 34 / 290

Tabela - A.8

Corrida n° 8 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Butanol⁽¹⁾ - Heptano⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,04$	Q_{N_2} $\sigma = \pm 0,1$
29	22604	49,96	22,7
61	14926	49,80	23,5
91	11464	49,66	22,5
114	11502	49,96	22,7
138	9613	49,80	23,5
173	12498	49,66	22,5
201	6336	49,96	22,7
231	12940	49,80	23,5

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,1583
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 10 μ l
Temperatura ambiente : 23°C
Pressão na célula de equilíbrio: 732 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama: 155°C
Temperatura da coluna : 188°C
Temperatura dos vaporizadores: 201 °C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Porapak Q (80/100 mesh)
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min): 29 / 30 / 294

Tabela - A.9

Corrida n° 9 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ - Butanol⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,03$	Q_{N_2} (cm ³ /min) $\sigma = \pm 0,1$
24	22924	49,83	23,5
38	20239	49,76	23,7
53	19612	49,50	23,1
73	18524	49,83	23,5
98	16691	49,76	23,7
119	14722	49,50	23,1
139	14491	49,83	23,5
153	13586	49,76	23,7
178	12725	49,50	23,1
210	11347	49,83	23,5
238	10646	49,76	23,7

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,2545
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 10 μ l
Temperatura ambiente : 23°C
Pressão na célula de equilíbrio: 735 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama: 160°C
Temperatura da coluna : 148°C
Temperatura dos vaporizadores: 171°C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min): 30 / 34 / 290

Tabela - A.10

Corrida n° 10 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ - Acetona⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,03$	Q_{N_2} (cm ³ /min) $\sigma = \pm 0,1$
0	4759	49,68	10,2
5	4480	49,72	11,1
11	4544	49,77	10,3
29	4489	49,68	10,2
45	4575	49,72	11,1
58	5820	49,77	10,3
67	3095	49,68	10,2
73	3519	49,72	11,1

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,3167
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 15 μ l
Temperatura ambiente : 25°C
Pressão na célula de equilíbrio: 735 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama: 160°C
Temperatura da coluna : 148°C
Temperatura dos vaporizadores: 171°C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min): 30 / 34 / 290

Tabela - A.11

Corrida nº 11 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Acetona⁽¹⁾ - Heptano⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,04	Q _{N₂} (cm ³ /min) σ = ± 0,1
0,	481481	49,70	9,1
33,	310905	49,76	11,1
81	168812	49,73	11,2
115	117752	49,70	9,1
154	73602	49,76	11,1
190	40420	49,73	11,2

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,1583
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 10 µl
Temperatura ambiente : 26°C
Pressão na célula de equilíbrio: 725 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama:
151°C
Temperatura da coluna : 148°C
Temperatura dos vaporizadores: 180°C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Porapak Q
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min):
30 / 34 / 290

Tabela - A.12

Corrida nº 12 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Benzeno⁽¹⁾ - NMP⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,04	Q _{N₂} (cm ³ /min) σ = ± 0,1
0	146683	44,86	21,7
19	113250	44,67	22,47
35	119332	44,65	20,2
52	68103	44,86	21,7
70	76432	44,67	22,47
84	66784	44,65	20,2
100	52593	44,86	21,7
140	42662	44,67	22,47
155	40090	44,65	20,2
173	30929	44,86	21,7
198	24921	44,67	22,47
217	28152	44,65	20,2
230	18867	44,86	21,7

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,2490
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 10 µl
Temperatura ambiente : 25°C
Pressão na célula de equilíbrio: 735 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama:
217°C
Temperatura da coluna : 176°C
Temperatura dos vaporizadores: 219°C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min):
29 / 24 / 294

Tabela - A.13

Corrida nº 13 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ - NMP⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,03	Q _{N₂} (cm ³ /min) σ = ± 0,1
15	77114	44,68	17,86
32	68500	44,65	17,80
45	52645	44,64	17,86
59	49512	44,62	17,80
77	45174	44,61	17,86
94	38632	44,73	17,80
108	37209	43,71	17,86
112	37132	43,72	17,80
128	30617	43,71	17,86

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,2673
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 12 µl
Temperatura ambiente : 24°C
Pressão na célula de equilíbrio: 736 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama:
190°C
Temperatura da coluna : 157°C
Temperatura dos vaporizadores: 175°C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min):
29 / 24 / 294

Tabela - A.14

Corrida nº 14 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ - NMP⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,03	Q _{N₂} (cm ³ /min) σ = ± 0,1
0	26414	36,78	17,86
22	24599	36,94	17,86
42	24593	36,88	17,86
48	23785	36,99	17,86
71	19610	36,61	17,86
94	16005	36,90	17,86
120	14588	36,92	17,86
163	11621	37,0	17,86
181	11531	36,88	17,86

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,2676
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 4 µl
Temperatura ambiente : 24°C
Pressão na célula de equilíbrio: 731 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama:
190°C
Temperatura da coluna : 156°C
Temperatura dos vaporizadores: 176°C
Atenuação : 1
Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min):
30 / 29 / 290

Tabela - A.15

Corrida nº 15 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ - NMP⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,03	Q _{N₂} (cm ³ /min) σ = ± 0,1
0	16256	54,73	18,0
35	12910	54,77	18,2
60	9498	54,77	18,2
65	7596	54,78	18,0
91	7348	54,73	18,2
117	5918	54,78	18,0

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,2673
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 4 µl
Temperatura ambiente : 24°C
Pressão na célula de equilíbrio: 736 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama: 190°C
Temperatura da coluna : 157°C
Temperatura dos vaporizadores: 222°C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min): 29 / 24 / 294

Tabela - A.16

Corrida nº 16 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ - MEG⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,03	Q _{N₂} (cm ³ /min) σ = ± 0,1
0	127827	24,92	18,0
8	91160	24,87	18,0
15	68286	24,92	18,0
29	32163	24,87	18,0
37	30869	24,92	18,0
56	21856	24,87	18,0
66	21337	24,92	18,0
75	13809	24,87	18,0
84	15572	24,92	18,0
96	13272	24,87	18,0
109	6137	24,86	18,0

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,4667
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 12 µl
Temperatura ambiente : 24°C
Pressão na célula de equilíbrio: 734 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama: 199°C
Temperatura da coluna : 152°C
Temperatura dos vaporizadores: 168°C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min): 29 / 24 / 294

Tabela - A.17

Corrida n° 17 - Medidas Experimentais a
diluição
infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ - MEG⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm$ 0,03	Q_{N_2} (cm ³ /min) $\sigma = \pm 0,1$
0	251299	39,84	17,6
8	76847	39,83	17,6
16	30356	39,82	17,6
24	12258	39,80	17,3
35	3698	39,81	17,6

Tabela - A.18

Corrida n° 18 - Medidas Experimentais a
diluição
infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ - MEG⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm$ 0,03	Q_{N_2} (cm ³ /min) $\sigma = \pm 0,1$
0	254937	54,79	17,6
9	51554	54,74	17,6
20	13714	54,76	17,6
28	5931	54,73	17,6
36	2754	54,74	17,6

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,4667
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 10 μ l
Temperatura ambiente : 24°C
Pressão na célula de equilíbrio: 732 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama:
199°C
Temperatura da coluna : 157°C
Temperatura dos vaporizadores: 168°C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min):
29 / 24 / 294

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,4667
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8 μ l
Temperatura ambiente : 26°C
Pressão na célula de equilíbrio: 733 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama:
199°C
Temperatura da coluna : 155°C
Temperatura dos vaporizadores: 168°C
Atenuação : 1
Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min):
29 / 24 / 294

Tabela - A.19

Corrida nº 19 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ - DMF⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,03$	Q_{N_2} (cm ³ /min) $\sigma = \pm 0,1$
0	28854	24,86	18,0
16	25932	24,84	18,2
44	25575	24,94	18,2
65	22929	24,86	18,0
77	21646	24,84	18,2
106	20321	24,94	18,2
136	17197	24,86	18,0
143	17010	24,84	18,2
179	15117	24,94	18,2

Tabela - A.20

Corrida nº 20 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ - DMF⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,03$	Q_{N_2} (cm ³ /min) $\sigma = \pm 0,1$
0	24985	39,80	18,2
17	25942	39,86	18,0
29	20901	39,80	18,2
51	21612	39,86	18,0
78	19668	39,80	18,2
103	20241	39,86	18,0
110	14564	39,80	18,2
131	15428	39,86	18,0
144	13960	39,80	18,2
173	9864	39,86	18,0

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,32308
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 3,5 μ l
Temperatura ambiente : 25°C
Pressão na célula de equilíbrio: 731 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama: 191°C
Temperatura da coluna : 157°C
Temperatura dos vaporizadores: 175°C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min): 29 / 24 / 294

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,32308
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 3,5 μ l
Temperatura ambiente : 25°C
Pressão na célula de equilíbrio: 731 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama: 191°C
Temperatura da coluna : 157°C
Temperatura dos vaporizadores: 175°C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min): 29 / 24 / 294

Tabela - A.21

Corrida n° 21 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ - DMF⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,03$	Q_{N_2} (cm ³ /min) $\sigma = \pm 0,1$
0	14783	54,70	18,2
25	16907	54,66	18,2
33	11400	54,68	18,2
46	11165	54,68	18,2
55	10646	54,68	18,2

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,32308
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 3,5 μ l
Temperatura ambiente : 25°C
Pressão na célula de equilíbrio: 731 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama: 191°C
Temperatura da coluna : 157°C
Temperatura dos vaporizadores: 175°C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min): 29 / 24 / 294

Tabela - A.22

Corrida n° 22 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ - DEG⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,03$	Q_{N_2} (cm ³ /min) $\sigma = \pm 0,1$
0	114315	24,88	18,0
10	85206	24,85	18,0
20	58271	24,83	18,0
30	40377	24,88	18,0
40	32313	24,85	18,0
51	26694	24,83	18,0
60	19183	24,88	18,0
70	16134	24,85	18,0
80	10384	24,88	18,0
90	7861	24,85	18,0

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,2670
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 4 μ l
Temperatura ambiente : 25°C
Pressão na célula de equilíbrio: 731 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama: 198°C
Temperatura da coluna : 155°C
Temperatura dos vaporizadores: 175°C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min): 29 / 24 / 294

Tabela - A.23

Corrida n° 23 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ - DEG⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,04$	Q_{N_2} (cm ³ /min) $\sigma = \pm 0,1$
0	66378	39,82	18,0
7	58328	39,81	18,0
14	43686	39,83	18,0
23	24882	39,84	18,0
29	18885	39,82	18,0
38	13301	39,82	18,0
53	7187	39,81	18,0
58	5901	39,83	18,0
68	5347	39,84	18,0

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,2670
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 4 μ l
Temperatura ambiente : 25°C
Pressão na célula de equilíbrio: 735 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama: 198°C
Temperatura da coluna : 155°C
Temperatura dos vaporizadores: 175°C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min): 29 / 24 / 294

Tabela - A.24

Corrida n° 24 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ - DEG⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,04$	Q_{N_2} (cm ³ /min) $\sigma = \pm 0,1$
0	244570	54,76	18,0
6	152608	54,71	18,0
15	79854	54,76	18,0
22	52807	54,71	18,0
33	24089	54,76	18,0
40	16785	54,71	18,0
47	14212	54,76	18,0
52	11052	54,71	18,0
57	6610	54,76	18,0
62	4381	54,71	18,0
67	3363	54,76	18,0
73	3030	54,71	18,0

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,2670
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 4 μ l
Temperatura ambiente : 25°C
Pressão na célula de equilíbrio: 735 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama: 198°C
Temperatura da coluna : 155°C
Temperatura dos vaporizadores: 175°C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min): 29 / 24 / 294

Tabela - A.25

Corrida n° 25- Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ - NMP⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,04$	Q_{N_2} (cm ³ /min) $\sigma = \pm 0,1$
0	25321	24,86	47,2
30	24882	24,89	47,0
120	23608	24,86	47,2
185	22731	24,89	47,0
302	21228	24,86	47,2
455	19414	24,89	47,0
512	18775	24,86	47,2
590	17943	24,86	47,2
623	17601	24,89	47,0

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,2658
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 3 μ l
Temperatura ambiente : 23°C
Pressão na célula de equilíbrio: 742 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama:
198°C
Temperatura da coluna : 155°C
Temperatura dos vaporizadores: 170°C
Atenuação : 1
Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min):
24 / 23 / 170

Tabela - A.26

Corrida n° 26- Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ - NMP⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,04$	Q_{N_2} (cm ³ /min) $\sigma = \pm 0,1$
0	17053	39,78	47,2
53	15826	39,80	47,1
81	15755	39,78	47,2
116	13862	39,80	47,1
158	15065	39,78	47,2
184	13095	39,80	47,1
239	14613	39,78	47,2
263	13008	39,80	47,1

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,2652
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 3,5 μ l
Temperatura ambiente : 23°C
Pressão na célula de equilíbrio: 742 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama:
198°C
Temperatura da coluna : 155°C
Temperatura dos vaporizadores: 170°C
Atenuação : 1
Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min):
24 / 23 / 170

Tabela - A.27

Corrida n° 27- Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ - NMP⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,04$	Q_{N_2} (cm ³ /min) $\sigma = \pm 0,1$
0	26218	54,82	47,2
72	21944	54,70	47,2
92	19275	54,82	47,2
134	18341	54,70	47,2
161	13067	54,82	47,2
188	12511	54,82	47,2
202	11477	54,70	47,2

Condições Experimentais:

Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,2652
 Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 3 μ l
 Temperatura ambiente : 26°C
 Pressão na célula de equilíbrio: 742 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama: 198°C
 Temperatura da coluna : 155°C
 Temperatura dos vaporizadores: 170°C
 Atenuação : 1
 Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
 Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min): 24 / 23 / 170

Tabela - A.28

Corrida n° 28- Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ - MEG⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,04$	Q_{N_2} (cm ³ /min) $\sigma = \pm 0,1$
0	75600	24,87	29,5
15	67854	24,84	29,4
31	60465	24,87	29,5
62	48360	24,84	29,4
95	38124	24,87	29,5
150	25646	24,87	29,5
215	16080	24,84	29,4

Condições Experimentais:

Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,4469
 Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 3 μ l
 Temperatura ambiente : 25,5°C
 Pressão na célula de equilíbrio: 737 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama: 198°C
 Temperatura da coluna : 154°C
 Temperatura dos vaporizadores: 175°C
 Atenuação : 1
 Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
 Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min): 24 / 23 / 170

Tabela - A.29

Corrida n° 29- Medidas Experimentais a
diluição
infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ - MEG⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm$ 0,04	Q_{N_2} (cm ³ /min) $\sigma = \pm 0,1$
0	86643	39,79	29,2
14	71204	39,88	29,7
30	48364	39,81	29,5
45	47232	39,79	29,2
59	35273	39,88	29,7
72	29658	39,81	29,5
90	24928	39,79	29,2
103	19539	39,88	29,7
115	17102	39,81	29,5
132	14893	39,79	29,2
150	12188	39,88	29,7
180	8375	39,81	29,5
197	6621	39,79	29,2
212	5501	39,88	29,7

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,4469
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 3 μ l
Temperatura ambiente : 25,5°C
Pressão na célula de equilíbrio: 737 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama:
198°C
Temperatura da coluna : 154°C
Temperatura dos vaporizadores: 175°C
Atenuação : 1
Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min):
24 / 23 / 170

Tabela - A.30

Corrida n° 30- Medidas Experimentais a
diluição
infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ - MEG⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm$ 0,04	Q_{N_2} (cm ³ /min) $\sigma = \pm 0,1$
0	80490	54,70	30,0
11	60386	54,65	32,0
26	50497	54,73	32,1
42	51569	54,70	30,0
51	33564	54,65	32,0
71	20311	54,73	32,1
85	14616	54,70	30,0
99	11953	54,65	32,0
116	9186	54,70	30,0
131	8181	54,65	32,0
141	5386	54,73	32,1

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,4469
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 3 μ l
Temperatura ambiente : 25,5°C
Pressão na célula de equilíbrio: 737 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama:
198°C
Temperatura da coluna : 154°C
Temperatura dos vaporizadores: 175°C
Atenuação : 1
Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min):
24 / 23 / 170

Tabela - A.31

Corrida n° 31- Medidas Experimentais a
diluição
infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ - DMF⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm$ 0,04	Q_{N_2} (cm ³ /min) $\sigma = \pm 0,1$
0	19320	24,86	48,1
20	15970	24,82	48,1
28	15906	24,88	48,0
35	15820	24,86	48,1
110	15245	24,82	48,1
122	15150	24,86	48,1
202	14520	24,82	48,1

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,3192
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 3 μ l
Temperatura ambiente : 25°C
Pressão na célula de equilíbrio: 735 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama:
197°C
Temperatura da coluna : 154°C
Temperatura dos vaporizadores: 170°C
Atenuação : 1
Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min):
24 / 23 / 170

Tabela - A.32

Corrida n° 32- Medidas Experimentais a
diluição
infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ - DMF⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm$ 0,04	Q_{N_2} (cm ³ /min) $\sigma = \pm 0,1$
20	12939	39,80	47,2
42	12958	39,79	47,0
80	12056	39,76	47,0
102	12018	39,80	47,2
148	13069	39,79	47,0
160	10930	39,76	47,0
210	10886	39,80	47,2
294	11378	39,79	47,0

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,3192
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 3 μ l
Temperatura ambiente : 25°C
Pressão na célula de equilíbrio: 735 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama:
197°C
Temperatura da coluna : 154°C
Temperatura dos vaporizadores: 170°C
Atenuação : 1
Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min):
24 / 23 / 170

Tabela - A.33

Corrida n° 33- Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ - DMF⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,04$	Q_{N_2} (cm ³ /min) $\sigma = \pm 0,1$
0	18022	54,60	48,5
44	17006	54,73	48,2
70	15993	54,79	48,4
94	16000	54,76	48,2
132	15054	54,76	48,2
173	12254	54,79	48,2

Condições Experimentais:

Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,3192
 Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 3 μ l
 Temperatura ambiente : 25°C
 Pressão na célula de equilíbrio: 735 mmHg

Cromatográfico:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama:
 197°C
 Temperatura da coluna : 154°C
 Temperatura dos vaporizadores: 170°C
 Atenuação : 1
 Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
 Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min):
 24 / 23 / 170

Tabela - A.34

Corrida n° 34- Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ - DEG⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,04$	Q_{N_2} (cm ³ /min) $\sigma = \pm 0,1$
0	25421	24,86	27,2
30	23918	24,89	27,2
60	22505	24,82	27,2
120	19902	24,82	27,2
180	17640	24,86	27,2
240	15604	24,87	27,2
302	13758	24,87	27,2
365	12118	24,86	27,2
421	10816	24,89	27,2

Condições Experimentais:

Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,2596
 Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 3,5 μ l
 Temperatura ambiente : 25°C
 Pressão na célula de equilíbrio: 735 mmHg

Cromatográfico:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama:
 198°C
 Temperatura da coluna : 155°C
 Temperatura dos vaporizadores: 175°C
 Atenuação : 2
 Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
 Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min):
 24 / 23 / 170

Tabela - A.35

Corrida nº 35- Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ - DEG⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,04	Q _{N₂} (cm ³ /min) σ = ± 0,1
0	32493	39,83	27,0
24	37428	39,78	27,3
49	31460	39,83	27,0
105	20200	39,83	27,0
128	19460	39,78	27,3
152	17260	39,83	27,0
194	15540	39,78	27,3

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,2596
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 3,5 µl
Temperatura ambiente : 25°C
Pressão na célula de equilíbrio: 735 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama:
198°C
Temperatura da coluna : 155°C
Temperatura dos vaporizadores: 175°C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min):
24 / 23 / 170

Tabela - A.36

Corrida nº 36- Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ - DEG⁽²⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,03	Q _{N₂} (cm ³ /min) σ = ± 0,1
0	26878	54,78	27,3
18	23727	54,74	27,2
30	21083	54,78	27,3
47	20894	54,78	27,3
64	17977	54,74	27,2
107	13113	54,78	27,3
122	11910	54,74	27,2
137	10093	54,78	27,3
153	9251	54,74	27,2

Condições Experimentais:
Célula de equilíbrio:

Moles iniciais de solvente: 0,2596
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 3 µl
Temperatura ambiente : 25°C
Pressão na célula de equilíbrio: 735 mmHg

Cromatógrafo:

Temperatura do Detetor de Ionização de Chama:
198°C
Temperatura da coluna : 155°C
Temperatura dos vaporizadores: 175°C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Carbowax 20M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor(cm³/min):
24 / 23 / 170

Apêndice B

Tabela - B.1

Corrida nº 1 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,04	Q _{N₂} σ = ± 0,1
0	233060	36,62	19,61
19	126558	36,47	19,23
33	104298	36,62	19,61
48	79681	36,62	19,61
77	54765	36,62	19,61
89	44598	36,62	19,61
110	40300	36,47	19,23

Condições Experimentais
Célula de Equilíbrio
Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,3199
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8µl
Temperatura ambiente: 29 °C
Pressão na célula de equilíbrio: 736 mmHg
Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,4060

Cromatógrafo:
Temperatura do detetor de ionização de Chama: 191°C
Temperatura da coluna: 154 °C
Temperatura dos vaporizadores: 223 °C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
24 / 23 / 290

Tabela - B.2

Corrida nº 2 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,05	Q _{N₂} σ = ± 0,1
0	233099	45,22	19,61
17	167196	44,93	19,61
31	136902	44,84	19,61
46	100851	45,22	19,61
66	74357	45,22	19,61
85	48907	44,93	19,61
125	19935	44,84	19,61

Condições Experimentais
Célula de Equilíbrio
Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,3199
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8µl
Temperatura ambiente: 29 °C
Pressão na célula de equilíbrio: 736 mmHg
Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,4060

Cromatógrafo:
Temperatura do detetor de ionização de Chama: 191°C
Temperatura da coluna: 154 °C
Temperatura dos vaporizadores: 223 °C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
24 / 23 / 290

Tabela - B.3

Corrida n° 3 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm$ 0,04	Q_{N_2} $\sigma = \pm 0,1$
0	311072	54,72	19,61
14	187993	54,66	19,61
31	142810	54,68	19,61
46	109352	54,72	19,61
58	58728	54,72	19,61
74	41211	54,66	19,61
89	29284	54,68	19,61
104	19925	54,72	19,61

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3): 0,2816
 Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8 μ l
 Temperatura ambiente: 23 °C
 Pressão na célula de equilíbrio: 736 mmHg
 Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,406

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama: 191 °C
 Temperatura da coluna: 154 °C
 Temperatura dos vaporizadores: 223 °C
 Atenuação : 2
 Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
 Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
 24 / 23 / 290

Tabela - B.4

Corrida n° 4 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm$ 0,06	Q_{N_2} $\sigma = \pm 0,1$
0	49003	36,64	17,70
4,5	53340	36,71	17,86
22	46976	36,64	17,70
42,5	37790	36,71	17,86
64,5	31075	36,64	17,70
89,5	23404	36,71	17,86
111,5	18901	36,64	17,70
154,5	14018	36,71	17,86
158,5	12300	36,64	17,70
175,5	11279	36,71	17,86
193,5	7827	36,64	17,70

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3): 0,2816
 Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8 μ l
 Temperatura ambiente: 23 °C
 Pressão na célula de equilíbrio: 736 mmHg
 Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,2200

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama: 191 °C
 Temperatura da coluna: 154 °C
 Temperatura dos vaporizadores: 223 °C
 Atenuação : 2
 Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
 Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
 24 / 23 / 290

Tabela - B.5

Corrida nº 5 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,05	Q _{N₂} σ = ± 0,1
0,	50004	44,87	17,7
5,	49994	44,89	17,8
22	47880	44,85	17,9
45	37903	44,87	17,7
64	31450	44,89	17,8
89	23800	44,85	17,9
112	18060	44,87	17,7
155	14098	44,89	17,8
159	12023	44,87	17,7
176	11390	44,89	17,8
195	7903	44,85	17,9

Condições Experimentais
Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,2774
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8µl
Temperatura ambiente: 24 °C
Pressão na célula de equilíbrio: 736 mmHg
Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,2200

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama:191 °C
Temperatura da coluna: 154 °C
Temperatura dos vaporizadores: 223 °C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
24 / 23 / 290

Tabela - B.6

Corrida nº 6 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,03	Q _{N₂} σ = ± 0,1
0	121441	54,64	18,35
23	88201	54,70	18,20
54	54340	54,64	18,35
85	34158	54,70	18,20
106	20765	54,64	18,35
130	13970	54,70	18,20
175	6712	54,64	18,35
200	4721	54,70	18,20

Condições Experimentais
Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,3415
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8µl
Temperatura ambiente: 24 °C
Pressão na célula de equilíbrio: 736 mmHg
Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,2200

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama:191 °C
Temperatura da coluna: 154 °C
Temperatura dos vaporizadores: 223 °C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
24 / 23 / 290

Tabela - B.7

Corrida n° 7 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,06$	Q _{N₂} $\sigma = \pm 0,1$
0	112454	36,83	17,9
16	82589	36,88	17,9
36	42309	36,86	17,9
55	26497	36,83	17,9
72	16653	36,88	17,9
78	15826	36,86	17,9
94	9589	36,83	17,9
109	6476	36,88	17,9
113	6576	36,83	17,9
128	4500	36,88	17,9

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,3415
 Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8µl
 Temperatura ambiente: 23 °C
 Pressão na célula de equilíbrio: 736 mmHg
 Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,615

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama: 191 °C
 Temperatura da coluna: 154 °C
 Temperatura dos vaporizadores: 223 °C
 Atenuação : 2
 Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
 Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
 24 / 23 / 290

Tabela - B.8

Corrida n° 8 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,05$	Q _{N₂} $\sigma = \pm 0,1$
0,	80616	44,72	17,9
29	21619	44,75	17,9
38	19656	44,72	17,9
46	16228	44,75	17,9
60	8196	44,72	17,9
64	7407	44,75	17,9
82	5712	44,72	17,9
99	2597	44,75	17,9

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,3415
 Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8µl
 Temperatura ambiente: 24 °C
 Pressão na célula de equilíbrio: 736 mmHg
 Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,615

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama: 191 °C
 Temperatura da coluna: 154 °C
 Temperatura dos vaporizadores: 223 °C
 Atenuação : 2
 Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
 Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
 24 / 23 / 290

Tabela - B.9

Corrida nº 9 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,06	Q _{N₂} σ = ± 0,1
0	48957	54,70	17,9
5	39140	54,67	17,9
23	22660	54,70	17,9
38	10457	54,67	17,9
56	7061	54,70	17,9
71	3312	54,67	17,9
76	3109	54,70	17,9

Condições Experimentais
Célula de Equilíbrio
Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,3415
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 5µl
Temperatura ambiente: 24 °C
Pressão na célula de equilíbrio: 736 mmHg
Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,6150

Cromatográfico:
Temperatura do detetor de ionização de Chama: 191 °C
Temperatura da coluna: 154 °C
Temperatura dos vaporizadores: 223 °C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
24 / 23 / 290

Tabela - B.10

Corrida nº 10 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,06	Q _{N₂} σ = ± 0,1
0	69986	36,91	18,0
4	60814	36,81	18,0
17	26626	36,89	18,0
23,5	19282	36,91	18,0
39	6255	36,81	18,0
43	5109	36,89	18,0
59	2380	36,91	18,0
62	2071	36,81	18,0
76	1121	36,89	18,0

Condições Experimentais
Célula de Equilíbrio
Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,3855
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8µl
Temperatura ambiente: 23 °C
Pressão na célula de equilíbrio: 736 mmHg
Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,8270

Cromatográfico:
Temperatura do detetor de ionização de Chama: 191 °C
Temperatura da coluna: 154 °C
Temperatura dos vaporizadores: 223 °C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
24 / 23 / 290

Tabela - B.11

Corrida n° 11 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,06$	Q_{N_2} $\sigma = \pm 0,1$
0	207344	44,61	18,0
6	66770	44,73	18,0
21	22632	44,70	18,0
35	9730	44,61	18,0
41	6220	44,73	18,0
55	2082	44,70	18,0
60	3117	44,61	18,0
74	906	44,73	18,0

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,3855
 Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8µl
 Temperatura ambiente: 25 °C
 Pressão na célula de equilíbrio: 736 mmHg
 Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,8270

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama: 191 °C
 Temperatura da coluna: 154 °C
 Temperatura dos vaporizadores: 223 °C
 Atenuação : 2
 Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
 Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
 24 / 23 / 290

Tabela - B.12

Corrida n° 12 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,04$	Q_{N_2} $\sigma = \pm 0,1$
0	30783	54,68	18,0
17	7075	54,69	18,0
21	3561	54,68	18,0
35	2552	54,69	18,0
39	3458	54,68	18,0

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,3855
 Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8µl
 Temperatura ambiente: 23 °C
 Pressão na célula de equilíbrio: 736 mmHg
 Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,8270

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama: 191 °C
 Temperatura da coluna: 154 °C
 Temperatura dos vaporizadores: 223 °C
 Atenuação : 2
 Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
 Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
 24 / 23 / 290

Tabela - B.13

Corrida nº 13 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ DMF⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,06	Q _{N₂} σ = ± 0,1
0	61277	24,87	18,2
8	52439	24,90	18,2
30	43891	24,87	18,2
48	39868	24,90	18,2
73	38989	24,87	18,2
85	32246	24,90	18,2
105	28515	24,87	18,2
144	23621	24,90	18,2
152	21045	24,87	18,2
170	18853	24,90	18,2

Condições Experimentais
Célula de Equilíbrio
Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,3471
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6μl
Temperatura ambiente: 24 °C
Pressão na célula de equilíbrio: 732 mmHg
Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,2500

Cromatógrafo:
Temperatura do detetor de ionização de Chama: 190 °C
Temperatura da coluna: 155 °C
Temperatura dos vaporizadores: 171 °C
Atenuação : 1
Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
24 / 23 / 290

Tabela - B.14

Corrida nº 14 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ DMF⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,06	Q _{N₂} σ = ± 0,1
0	28962	39,85	18,2
22	24192	39,77	18,2
46	19927	39,85	18,2
65	15911	39,77	18,2
82	12754	39,85	18,2
100	11878	39,77	18,2
134	9311	39,85	18,2
147	7713	39,77	18,2
189	5362	39,85	18,2

Condições Experimentais
Célula de Equilíbrio
Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,3231
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6μl
Temperatura ambiente: 29 °C
Pressão na célula de equilíbrio: 732 mmHg
Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,2500

Cromatógrafo:
Temperatura do detetor de ionização de Chama: 190 °C
Temperatura da coluna: 155 °C
Temperatura dos vaporizadores: 171 °C
Atenuação : 1
Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
24 / 23 / 290

Tabela - B.15

Corrida nº 15 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ DMF⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,03	Q _{N₂} σ = ± 0,1
0	29962	54,70	18,2
30	21156	54,74	18,1
60	14938	54,70	18,2
70	12530	54,74	18,1
80	11820	54,70	18,2
90	10209	54,74	18,1
101	9392	54,70	18,2
122	7448	54,74	18,1

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,3231
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6µl
Temperatura ambiente: 24 °C
Pressão na célula de equilíbrio: 732 mmHg
Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,2500

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama:190 °C
Temperatura da coluna: 155 °C
Temperatura dos vaporizadores: 171 °C
Atenuação : 1
Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
24 / 23 / 290

Tabela - B.16

Corrida nº 16 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ DMF⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,06	Q _{N₂} σ = ± 0,1
0	112378	24,88	18,2
8	92568	24,80	18,2
17	83868	24,83	18,2
35	68952	24,88	18,2
55	51034	24,80	18,2
66	39176	24,83	18,2
88	28341	24,88	18,2
112	21828	24,80	18,2
135	15626	24,83	18,2
148	12762	24,88	18,2

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,3756
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6µl
Temperatura ambiente: 27 °C
Pressão na célula de equilíbrio: 732 mmHg
Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,5000

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama:190 °C
Temperatura da coluna: 155 °C
Temperatura dos vaporizadores: 171 °C
Atenuação : 1
Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
24 / 23 / 290

Tabela - B.17

Corrida nº 17 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ DMF⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,06	Q _{N₂} σ = ± 0,1
0	18354	39,88	18,0
11	14460	39,83	18,0
27	12455	39,88	18,0
44	7219	39,83	18,0
56	6190	39,88	18,0
69	4295	39,83	18,0

Condições Experimentais
Célula de Equilíbrio
Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,3756
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6µl
Temperatura ambiente: 28 °C
Pressão na célula de equilíbrio: 732 mmHg
Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,5000

Cromatográfico:
Temperatura do detetor de ionização de Chama: 190 °C
Temperatura da coluna: 155 °C
Temperatura dos vaporizadores: 171 °C
Atenuação : 1
Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
24 / 23 / 290

Tabela - B.18

Corrida nº 18 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ DMF⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,03	Q _{N₂} σ = ± 0,1
0	161060	54,79	18,1
27	71807	54,80	18,1
47	34658	54,79	18,1
62	20653	54,80	18,1
94	13266	54,79	18,1
118	3488	54,80	18,1
125	2995	54,79	18,1
132	2204	54,80	18,1
143	1904	54,79	18,1

Condições Experimentais
Célula de Equilíbrio
Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,3756
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6µl
Temperatura ambiente: 27 °C
Pressão na célula de equilíbrio: 731 mmHg
Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,5000

Cromatográfico:
Temperatura do detetor de ionização de Chama: 190 °C
Temperatura da coluna: 155 °C
Temperatura dos vaporizadores: 171 °C
Atenuação : 1
Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
30 / 29 / 294

Tabela - B.19

Corrida nº 19 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ DMF⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,06	Q _{N₂} σ = ± 0,1
0	108453	24,79	18,0
11	74569	24,76	18,0
23	54623	24,87	18,0
32	38159	24,79	18,0
41	26934	24,76	18,0
48	19955	24,87	18,0
55	14232	24,79	18,0
63	12962	24,76	18,0
68	11159	24,87	18,0

Condições Experimentais
Célula de Equilíbrio
Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,4092
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6µl
Temperatura ambiente: 27 °C
Pressão na célula de equilíbrio: 732 mmHg
Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,7504

Cromatográfico:
Temperatura do detetor de ionização de Chama:190 °C
Temperatura da coluna: 155 °C
Temperatura dos vaporizadores: 171 °C
Atenuação : 1
Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
24 / 23 / 290

Tabela - B.20

Corrida nº 20 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ DMF⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,06	Q _{N₂} σ = ± 0,1
0	111128	39,70	18,0
8	71050	39,78	18,0
15	48529	39,81	18,0
20	35527	39,70	18,0
29	22437	39,78	18,0
37	19068	39,81	18,0
45	13566	39,70	18,0
53	9008	39,78	18,0
59	5059	39,81	18,0

Condições Experimentais
Célula de Equilíbrio
Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,4092
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6µl
Temperatura ambiente: 24 °C
Pressão na célula de equilíbrio: 732 mmHg
Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,7504

Cromatográfico:
Temperatura do detetor de ionização de Chama:190 °C
Temperatura da coluna: 155 °C
Temperatura dos vaporizadores: 171 °C
Atenuação : 1
Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
24 / 23 / 290

Tabela - B.21

Corrida n° 21 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ DMF⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,06$	Q_{N_2} $\sigma = \pm 0,1$
0	40545	54,71	18,0
6	21537	54,72	18,0
12	13633	54,71	18,0
19	7706	54,72	18,0
24,5	5084	54,71	18,0
30	4293	54,72	18,0
37	3438	54,71	18,0
43	3002	54,72	18,0

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3): 0,4092

Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6 μ l

Temperatura ambiente: 26 °C

Pressão na célula de equilíbrio: 732 mmHg

Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,7504

Cromatográfico:

Temperatura do detetor de ionização de Chama: 190 °C

Temperatura da coluna: 155 °C

Temperatura dos vaporizadores: 171 °C

Atenuação : 1

Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb

Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)

24 / 23 / 170

Tabela - B.22

Corrida n° 22 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ DEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,05$	Q_{N_2} $\sigma = \pm 0,1$
0	77928	24,93	18,2
14	53657	24,88	18,2
25	49694	24,87	18,2
41	52142	24,93	18,2
58	52320	24,88	18,2
72	39873	24,87	18,2
91	36662	24,93	18,2
105	40662	24,88	18,2
122	28549	24,87	18,2
143	33748	24,93	18,2
166	22269	24,88	18,2
208	20596	24,87	18,2
221	16217	24,93	18,2
233	15457	24,88	18,2

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3): 0,2773

Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6 μ l

Temperatura ambiente: 25,5 °C

Pressão na célula de equilíbrio: 732 mmHg

Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,2400

Cromatográfico:

Temperatura do detetor de ionização de Chama: 198 °C

Temperatura da coluna: 155 °C

Temperatura dos vaporizadores: 175 °C

Atenuação : 1

Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb

Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)

24 / 23 / 170

Tabela - B.23

Corrida n° 23 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ DEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,06	Q _{N₂} σ = ± 0,1
0	40500	39,80	18,0
15	34696	39,82	18,0
30	29728	39,80	18,0
45	25470	39,82	18,0
60	21820	39,80	18,0
95	15210	39,82	18,0
120	11760	39,80	18,0
150	8720	39,82	18,0

Condições Experimentais
Célula de Equilíbrio
Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,2773
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6µl
Temperatura ambiente: 25,5 °C
Pressão na célula de equilíbrio: 732 mmHg
Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,2402

Cromatográfico:
Temperatura do detetor de ionização de Chama:198 °C
Temperatura da coluna: 155 °C
Temperatura dos vaporizadores: 175 °C
Atenuação : 1
Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
24 / 23 / 170

Tabela - B.24

Corrida n° 24 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ DEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,03	Q _{N₂} σ = ± 0,1
0	38627	54,76	18,0
12	31876	54,78	18,0
29	20659	54,76	18,0
43	16828	54,78	18,0
60	12697	54,76	18,0
77	8985	54,78	18,0
93	5918	54,76	18,0
110	3033	54,78	18,0
123	4511	54,76	18,0

Condições Experimentais
Célula de Equilíbrio
Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,2773
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6µl
Temperatura ambiente: 25,5 °C
Pressão na célula de equilíbrio: 732 mmHg
Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,2400

Cromatográfico:
Temperatura do detetor de ionização de Chama:198 °C
Temperatura da coluna: 155 °C
Temperatura dos vaporizadores: 175 °C
Atenuação : 1
Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
24 / 23 / 170

Tabela - B.25

Corrida n° 25 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ DEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,06$	Q _{N₂} $\sigma = \pm 0,1$
0	89878	24,91	18,12
11	63890	24,88	18,12
30	59148	24,91	18,12
51	53664	24,88	18,12
63	44102	24,91	18,12
81	32696	24,88	18,12
98	27841	24,91	18,12
115	22874	24,88	18,12
146	16830	24,91	18,12
173	13315	24,88	18,12

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,2654
 Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6µl
 Temperatura ambiente: 26 °C
 Pressão na célula de equilíbrio: 732 mmHg
 Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,4999

Cromatógrafo:

Temperatura do detector de ionização de Chama: 198 °C
 Temperatura da coluna: 153 °C
 Temperatura dos vaporizadores: 175 °C
 Atenuação : 1
 Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
 Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detector (cm³/min)
 24 / 23 / 170

Tabela - B.26

Corrida n° 26 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ DEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,06$	Q _{N₂} $\sigma = \pm 0,1$
0	82830	39,82	18,1
31	47550	39,86	18,2
60	27297	39,95	18,0
92	15670	39,82	18,1
120	8997	39,86	18,2
150	5164	39,95	18,0

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,2654
 Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6µl
 Temperatura ambiente: 26 °C
 Pressão na célula de equilíbrio: 732 mmHg
 Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,4999

Cromatógrafo:

Temperatura do detector de ionização de Chama: 198 °C
 Temperatura da coluna: 153 °C
 Temperatura dos vaporizadores: 175 °C
 Atenuação : 1
 Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
 Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detector (cm³/min)
 24 / 23 / 170

Tabela - B.27

Corrida nº 27 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ DEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,05	Q _{N₂} σ = ± 0,1
0	29655	54,76	18,2
16	20510	54,73	18,2
35	8864	54,76	18,2
48	8773	54,73	18,2
60	6264	54,76	18,2
95	1291	54,73	18,2

Condições Experimentais
Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,2654
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6µl
Temperatura ambiente: 26 °C
Pressão na célula de equilíbrio: 732 mmHg
Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,4999

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama: 198 °C
Temperatura da coluna: 153 °C
Temperatura dos vaporizadores: 175 °C
Atenuação : 1
Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
24 / 23 / 170

Tabela - B.28

Corrida nº 28 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ DEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,06	Q _{N₂} σ = ± 0,1
0	114867	24,88	18,2
15	86765	24,87	18,2
25	67834	24,88	18,2
35	57327	24,87	18,2
49	44869	24,88	18,2
64	36271	24,87	18,2
81	26142	24,88	18,2
98	19424	24,87	18,2
111	18797	24,88	18,2
125	13903	24,87	18,2
136	11118	24,88	18,2
169	7205	24,87	18,2
182	5242	24,88	18,2
193	4577	24,87	18,2

Condições Experimentais
Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,2650
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6µl
Temperatura ambiente: 26 °C
Pressão na célula de equilíbrio: 732 mmHg
Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,7499

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama: 198 °C
Temperatura da coluna: 156 °C
Temperatura dos vaporizadores: 175 °C
Atenuação : 1
Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
24 / 23 / 170

Tabela - B.29

Corrida n° 29 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ DEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,04	Q _{N₂} σ = ± 0,1
0	101802	39,86	18,2
32	42633	39,80	18,1
61	19371	39,82	18,1
122	3686	39,86	18,2
150	1721	39,80	18,1
160	1315	39,86	18,2
172	945	39,80	18,1

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,2650
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6µl
Temperatura ambiente: 26 °C
Pressão na célula de equilíbrio: 732 mmHg
Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,7499

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama: 198 °C
Temperatura da coluna: 156 °C
Temperatura dos vaporizadores: 175 °C
Atenuação : 1
Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
24 / 23 / 170

Tabela - B.30

Corrida n° 30 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Heptano⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ DEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,06	Q _{N₂} σ = ± 0,1
0	94430	54,68	18,20
11	56512	54,70	18,20
27	24505	54,68	18,20
41	16409	54,70	18,20
57	7026	54,68	18,20
67	6860	54,70	18,20
78	4759	54,68	18,20
91	1094	54,70	18,20

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,2650
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6µl
Temperatura ambiente: 26 °C
Pressão na célula de equilíbrio: 732 mmHg
Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,7499

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama: 198 °C
Temperatura da coluna: 156 °C
Temperatura dos vaporizadores: 175 °C
Atenuação : 1
Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
24 / 23 / 170

Apêndice C

Tabela - C.1

Corrida n° 1 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,04$	Q _{N₂} $\sigma = \pm 0,1$
0	19142	54,80	27,9
12	22816	54,76	27,9
67	15573	54,70	28,0
82	19964	54,80	27,9
186	14999	54,76	27,9
238	9328	54,70	28,0
305	10020	54,80	27,9
379	9780	54,76	27,9
473	8162	54,70	28,0

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3): 0,2897
 Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8 μ l
 Temperatura ambiente: 28 °C
 Pressão na célula de equilíbrio: 732 mmHg
 Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,2841

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama: 198 °C
 Temperatura da coluna: 161 °C
 Temperatura dos vaporizadores: 165 °C
 Atenuação : 2
 Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
 Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
 24 / 23 / 170

Tabela - C.2

Corrida n° 2 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,04$	Q _{N₂} $\sigma = \pm 0,1$
16	10146	39,82	28,2
69	10343	39,83	28,0
102	8615	39,82	28,2
105	8236	39,83	28,0
155	9760	39,82	28,2
158	8928	39,83	28,0
215	7615	39,82	28,2
232	7322	39,83	28,0
332	5886	39,82	28,2
335	6575	39,82	28,2
363	6020	39,83	28,0

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3): 0,2897
 Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8 μ l
 Temperatura ambiente: 28 °C
 Pressão na célula de equilíbrio: 732 mmHg
 Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,2841

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama: 198 °C
 Temperatura da coluna: 161 °C
 Temperatura dos vaporizadores: 165 °C
 Atenuação : 2
 Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
 Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
 24 / 23 / 170

Tabela - C.3

Corrida n° 3 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,05	Q _{N₂} σ = ± 0,1
0	12315	24,76	28,0
61	11960	24,74	28,1
125	11603	24,78	28,0
247	10973	24,76	28,0
371	10343	24,77	28,0
558	9479	24,75	28,0

Condições Experimentais
Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,2897
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8µl
Temperatura ambiente: 28 °C
Pressão na célula de equilíbrio: 732 mmHg
Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,2841

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama:
198 °C
Temperatura da coluna: 161 °C
Temperatura dos vaporizadores: 165 °C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
24 / 23 / 170

Tabela - C.4

Corrida n° 4 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,05	Q _{N₂} σ = ± 0,1
0	18315	24,73	28,0
65	17601	24,76	28,1
123	16988	24,73	28,0
245	15768	24,76	28,1
398	14359	24,73	28,0
457	13878	24,76	28,1

Condições Experimentais
Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,3057
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8µl
Temperatura ambiente: 28 °C
Pressão na célula de equilíbrio: 737 mmHg
Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,4063

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama:
190 °C
Temperatura da coluna: 157 °C
Temperatura dos vaporizadores: 175 °C
Atenuação : 2
Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
24 / 23 / 170

Tabela - C.5

Corrida n° 5 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,04$	Q_{N_2} $\sigma = \pm 0,1$
30	13254	39,81	27,8
47	13495	39,83	27,3
110	11570	39,79	27,7
121	10880	39,81	27,8
168	10367	39,83	27,3
255	11862	39,79	27,7
266	9599	39,81	27,8
277	8217	39,83	27,3
337	7863	39,79	27,7
348	8446	39,81	27,8
405	8421	39,83	27,3
431	7005	39,79	27,7
517	8806	39,81	27,8
528	6768	39,83	27,3

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,3057

Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8 μ l

Temperatura ambiente: 26 °C

Pressão na célula de equilíbrio: 737 mmHg

Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,4063

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama:
190 °C

Temperatura da coluna: 157 °C

Temperatura dos vaporizadores: 175 °C

Atenuação : 2

Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb

Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)

24 / 23 / 170

Tabela - C.6

Corrida n° 6 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,03$	Q_{N_2} $\sigma = \pm 0,1$
13	17698	54,74	27,9
23	17129	54,73	28,0
82	15091	54,74	27,9
95	14565	54,73	28,0
134	14396	54,74	27,9
171	15944	54,73	28,0
203	11013	54,74	27,9

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,3057

Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8 μ l

Temperatura ambiente: 26 °C

Pressão na célula de equilíbrio: 737 mmHg

Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,4063

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama:
190 °C

Temperatura da coluna: 157 °C

Temperatura dos vaporizadores: 175 °C

Atenuação : 2

Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb

Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)

24 / 23 / 170

Tabela - C.7

Corrida n° 7 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,05$	Q _{N₂} $\sigma = \pm 0,1$
0	22315	24,83	28,1
61	19956	24,86	28,1
121	17455	24,83	28,1
181	15435	24,86	28,1
247	13556	24,83	28,1
327	11489	24,86	28,1

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3): 0,3344

Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8μl

Temperatura ambiente: 23 °C

Pressão na célula de equilíbrio: 737 mmHg

Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,4850

Cromatógrafo:

Temperatura do detector de ionização de Chama: 190 °C

Temperatura da coluna: 157 °C

Temperatura dos vaporizadores: 175 °C

Atenuação : 2

Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb

Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detector (cm³/min)
24 / 23 / 170

Tabela - C.8

Corrida n° 8 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,05$	Q _{N₂} $\sigma = \pm 0,1$
0	16844	39,90	28,1
11	20680	39,85	28,0
21	16741	39,90	28,1
53	14351	39,85	28,0
76	15052	39,90	28,1
85	13161	39,85	28,0
119	15788	39,90	28,1
123	15131	39,85	28,0
171	13864	39,90	28,1
181	10546	39,85	28,0
237	10962	39,90	28,1
247	10494	39,85	28,0

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3): 0,3344

Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8μl

Temperatura ambiente: 23 °C

Pressão na célula de equilíbrio: 737 mmHg

Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,4850

Cromatógrafo:

Temperatura do detector de ionização de Chama: 190 °C

Temperatura da coluna: 157 °C

Temperatura dos vaporizadores: 175 °C

Atenuação : 2

Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb

Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detector (cm³/min)
24 / 23 / 170

Tabela - C.9

Corrida n° 9 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,03$	Q _{N₂} $\sigma = \pm 0,1$
0	23934	54,77	28,0
30	20194	54,75	28,1
61	18369	54,77	28,0
95	14304	54,75	28,1
130	13824	54,77	28,0
158	9469	54,75	28,1
172	7745	54,77	28,0
197	4680	54,75	28,1

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,3344

Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8µl

Temperatura ambiente: 23 °C

Pressão na célula de equilíbrio: 737 mmHg

Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,4850

Cromatógrafo:

Temperatura do detector de ionização de Chama:
190 °C

Temperatura da coluna: 157 °C

Temperatura dos vaporizadores: 175 °C

Atenuação : 2

Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb

Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detector (cm³/min)

24 / 23 / 170

Tabela - C.10

Corrida n° 10 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,05$	Q _{N₂} $\sigma = \pm 0,1$
0	33535	24,88	28,0
8	24097	24,82	28,0
25	23833	24,88	28,0
50	21558	24,82	28,0
83	23970	24,88	28,0
92	19774	24,82	28,0
116	18914	24,88	28,0
153	17111	24,82	28,0
202	14236	24,88	28,0
216	17160	24,82	28,0
235	13945	24,88	28,0
254	15444	24,82	28,0

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,4014

Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8µl

Temperatura ambiente: 24 °C

Pressão na célula de equilíbrio: 737 mmHg

Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,8268

Cromatógrafo:

Temperatura do detector de ionização de Chama:
190 °C

Temperatura da coluna: 157 °C

Temperatura dos vaporizadores: 175 °C

Atenuação : 1

Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb

Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detector (cm³/min)

24 / 23 / 170

Tabela - C.11

Corrida nº 11 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,05	Q _{N₂} σ = ± 0,1
0	53812	39,82	28,1
60	47648	39,86	28,1
122	29881	39,82	28,1
245	16520	39,86	28,1
331	10914	39,82	28,1
345	10213	39,86	28,1

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,4014

Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8µl

Temperatura ambiente: 24 °C

Pressão na célula de equilíbrio: 737 mmHg

Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,8268

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama:

190 °C

Temperatura da coluna: 157 °C

Temperatura dos vaporizadores: 175 °C

Atenuação : 1

Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb

Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)

24 / 23 / 170

Tabela - C.12

Corrida nº 12 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,04	Q _{N₂} σ = ± 0,1
0	54034	54,67	28,0
9	59824	54,70	28,0
83	27890	54,67	28,0
93	27890	54,70	28,0
111	20757	54,67	28,0
141	17415	54,70	28,0
156	15131	54,67	28,0

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,4014

Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8µl

Temperatura ambiente: 26 °C

Pressão na célula de equilíbrio: 735 mmHg

Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,8268

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama:

190 °C

Temperatura da coluna: 160 °C

Temperatura dos vaporizadores: 175 °C

Atenuação : 1

Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb

Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)

24 / 23 / 170

Tabela - C.13

Corrida n° 13 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ DMF⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,05$	Q _{N₂} $\sigma = \pm 0,1$
0	23831	24,76	28,2
30	23272	24,73	28,2
122	21820	24,76	28,2
215	19920	24,73	28,2
321	18570	24,76	28,2
433	17028	24,73	28,2
495	16206	24,76	28,2
534	15742	24,73	28,2
627	14627	24,76	28,2

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,3471

Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8 μ l

Temperatura ambiente: 29,5 °C

Pressão na célula de equilíbrio: 737 mmHg

Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,2500

Cromatógrafo:

Temperatura do detector de ionização de Chama:
197 °C

Temperatura da coluna: 155 °C

Temperatura dos vaporizadores: 172 °C

Atenuação : 1

Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb

Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detector (cm³/min)
24 / 23 / 170

Tabela - C.14

Corrida n° 14 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ DMF⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,05$	Q _{N₂} $\sigma = \pm 0,1$
0	24048	39,74	28,05
11	19920	39,78	28,2
21	20378	39,81	28,1
38	18638	39,74	28,05
61	18770	39,78	28,2
74	18684	39,81	28,1
93	18215	39,74	28,05
117	17681	39,78	28,2
162	16506	39,81	28,1
205	17798	39,74	28,05
224	13321	39,74	28,05
233	15931	39,78	28,2
244	15384	39,81	28,1

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,3471

Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8 μ l

Temperatura ambiente: 29,5 °C

Pressão na célula de equilíbrio: 736 mmHg

Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,2500

Cromatógrafo:

Temperatura do detector de ionização de Chama:
197 °C

Temperatura da coluna: 155 °C

Temperatura dos vaporizadores: 172 °C

Atenuação : 1

Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb

Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detector (cm³/min)
24 / 23 / 170

Tabela - C.15

Corrida n° 15 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ DMF⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,03$	Q _{N₂} $\sigma = \pm 0,1$
0	30226	54,82	28,2
10	28504	54,75	28,2
25	27490	54,73	28,1
40	26215	54,82	28,2
74	24792	54,75	28,2
95	23894	54,73	28,1
114	21947	54,82	28,2
135	21945	54,75	28,2
155	21442	54,73	28,1
176	20655	54,82	28,2
205	20398	54,75	28,2
215	19781	54,73	28,1

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,3471

Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8 μ l

Temperatura ambiente: 29,5 °C

Pressão na célula de equilíbrio: 736 mmHg

Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,2500

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama:
197 °C

Temperatura da coluna: 155 °C

Temperatura dos vaporizadores: 172 °C

Atenuação : 1

Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb

Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
24 / 23 / 170

Tabela - C.16

Corrida n° 16 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ DMF⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,05$	Q _{N₂} $\sigma = \pm 0,1$
0	32472	24,72	28,1
62	30643	24,76	28,1
125	28823	24,75	28,0
249	25668	24,72	28,1
312	24249	24,76	28,1
431	21646	24,75	28,0
552	19325	24,72	28,1
635	17924	24,76	28,1

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,3742

Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8 μ l

Temperatura ambiente: 29 °C

Pressão na célula de equilíbrio: 737 mmHg

Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,5000

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama:
190 °C

Temperatura da coluna: 160 °C

Temperatura dos vaporizadores: 172 °C

Atenuação : 1

Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb

Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
24 / 23 / 170

Tabela - C.17

Corrida nº 17 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ DMF⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,03	Q _{N₂} σ = ± 0,1
10	24743	39,72	28,1
20	24248	39,71	28,1
40	23777	39,72	28,1
70	22428	39,71	28,1
93	21868	39,72	28,1
139	20012	39,71	28,1
182	18710	39,72	28,1
205	18711	39,71	28,1
245	16754	39,72	28,1

Condições Experimentais
Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,3742
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8µl
Temperatura ambiente: 29 °C
Pressão na célula de equilíbrio: 737 mmHg
Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,5000

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama:
197 °C
Temperatura da coluna: 155 °C
Temperatura dos vaporizadores: 172 °C
Atenuação : 1
Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
24 / 23 / 170

Tabela - C.18

Corrida nº 18 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ DMF⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,03	Q _{N₂} σ = ± 0,1
0	32348	54,72	28,1
19	28001	54,74	28,1
47	28024	54,72	28,1
56	26307	54,74	28,1
91	23839	54,72	28,1
108	21894	54,74	28,1
145	21031	54,72	28,1
183	20074	54,74	28,1

Condições Experimentais
Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,3742
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 8µl
Temperatura ambiente: 29 °C
Pressão na célula de equilíbrio: 737 mmHg
Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,5000

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama:
190 °C
Temperatura da coluna: 160 °C
Temperatura dos vaporizadores: 172 °C
Atenuação : 1
Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
24 / 23 / 170

Tabela - C.19

Corrida n° 19 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ DMF⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,05$	Q _{N₂} $\sigma = \pm 0,1$
0	33812	24,76	28,0
62	29610	24,73	28,1
125	25875	24,75	28,0
245	20018	24,77	28,0
315	17240	24,76	28,0
361	15610	24,76	28,0

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,4092
 Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6 μ l
 Temperatura ambiente: 31 °C
 Pressão na célula de equilíbrio: 737 mmHg
 Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,7500

Cromatógrafo:

Temperatura do detector de ionização de Chama: 198 °C
 Temperatura da coluna: 161 °C
 Temperatura dos vaporizadores: 175 °C
 Atenuação : 1
 Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
 Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detector (cm³/min)
 24 / 23 / 170

Tabela - C.20

Corrida n° 20 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ DMF⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,05$	Q _{N₂} $\sigma = \pm 0,1$
0	48917	39,79	28,1
11	41620	39,87	28,1
23	40676	39,79	28,1
51	34858	39,87	28,1
74	32409	39,79	28,1
98	29598	39,87	28,1
119	27954	39,79	28,1
152	24923	39,87	28,1
187	24830	39,79	28,1
204	24037	39,87	28,1

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,4092
 Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6 μ l
 Temperatura ambiente: 31 °C
 Pressão na célula de equilíbrio: 737 mmHg
 Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,7500

Cromatógrafo:

Temperatura do detector de ionização de Chama: 198 °C
 Temperatura da coluna: 161 °C
 Temperatura dos vaporizadores: 175 °C
 Atenuação : 1
 Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
 Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detector (cm³/min)
 24 / 23 / 170

Tabela - C.21

Corrida nº 21 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ DMF⁽²⁾ MEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,03	Q _{N₂} σ = ± 0,1
0	34890	54,70	28,0
13	30359	54,75	28,1
34	26863	54,80	28,1
81	20999	54,70	28,0
99	17556	54,75	28,1
120	15760	54,70	28,0
141	14352	54,75	28,1

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,4092
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6µl
Temperatura ambiente: 32 °C
Pressão na célula de equilíbrio: 737 mmHg
Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,7500

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama:
198 °C
Temperatura da coluna: 161 °C
Temperatura dos vaporizadores: 175 °C
Atenuação : 1
Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
24 / 23 / 170

Tabela - C.22

Corrida nº 22 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ DEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,05	Q _{N₂} σ = ± 0,1
0	12600	24,76	28,0
62	12135	24,73	28,1
155	11482	24,76	28,0
210	11150	24,73	28,1
365	10005	24,76	28,0
412	9841	24,73	28,1
495	9320	24,76	28,0

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,2665
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6µl
Temperatura ambiente: 28 °C
Pressão na célula de equilíbrio: 737 mmHg
Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,2500

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama:
198 °C
Temperatura da coluna: 161 °C
Temperatura dos vaporizadores: 175 °C
Atenuação : 1
Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
24 / 23 / 170

Tabela - C.23

Corrida n° 23 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ DEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,04$	Q _{N₂} $\sigma = \pm 0,1$
0	10071	39,78	28,2
11	10910	39,76	28,1
131	10514	39,77	28,2
152	6989	39,78	28,2
162	8633	39,76	28,1
251	7173	39,77	28,2
272	5565	39,78	28,2
418	6054	39,76	28,1
430	5796	39,77	28,2
463	6339	39,78	28,2
466	6011	39,76	28,1

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,2665
 Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6 μ l
 Temperatura ambiente: 28 °C
 Pressão na célula de equilíbrio: 737 mmHg
 Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,2500

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama: 198 °C
 Temperatura da coluna: 161 °C
 Temperatura dos vaporizadores: 175 °C
 Atenuação : 1
 Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
 Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
 24 / 23 / 170

Tabela - C.24

Corrida n° 24 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ DEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,03$	Q _{N₂} $\sigma = \pm 0,1$
0	12498	54,70	28,0
15	13248	54,68	28,1
73	10780	54,70	28,0
153	8322	54,68	28,1
229	7330	54,70	28,0
232	7574	54,70	28,0
360	2127	54,68	28,1

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,2665
 Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6 μ l
 Temperatura ambiente: 28 °C
 Pressão na célula de equilíbrio: 737 mmHg
 Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,2500

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama: 198 °C
 Temperatura da coluna: 161 °C
 Temperatura dos vaporizadores: 175 °C
 Atenuação : 1
 Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
 Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
 24 / 23 / 170

Tabela - C.25

Corrida nº 25 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ DEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,05	Q _{N₂} σ = ± 0,1
0	23517	24,76	28,0
62	22463	24,73	28,1
125	21445	24,76	28,0
182	20561	24,73	28,1
243	19652	24,76	28,0
351	18156	24,73	28,1
421	17253	24,76	28,0
435	17070	24,73	28,1
522	15986	24,76	28,0

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,2658
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6µl
Temperatura ambiente: 24 °C
Pressão na célula de equilíbrio: 737 mmHg
Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,5000

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama:
198 °C
Temperatura da coluna: 161 °C
Temperatura dos vaporizadores: 175 °C
Atenuação : 1
Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
24 / 23 / 170

Tabela - C.26

Corrida nº 26 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ DEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} σ = ± 0,05	Q _{N₂} σ = ± 0,1
0	14721	39,78	28,2
12	14332	39,79	28,2
43	14151	39,85	28,2
53	13444	39,78	28,2
81	13796	39,79	28,2
143	10541	39,85	28,2
190	13364	39,78	28,2
199	10061	39,79	28,2
251	10065	39,85	28,2
295	8954	39,78	28,2
358	8848	39,79	28,2
411	8168	39,85	28,2
433	7912	39,85	28,2

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,2658
Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6µl
Temperatura ambiente: 24 °C
Pressão na célula de equilíbrio: 737 mmHg
Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,5000

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama:
198 °C
Temperatura da coluna: 161 °C
Temperatura dos vaporizadores: 175 °C
Atenuação : 1
Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
24 / 23 / 170

Tabela - C.27

Corrida n° 27 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ DEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,03$	Q _{N₂} $\sigma = \pm 0,1$
0	23732	54,76	28,1
11	24724	54,73	28,2
37	21946	54,70	28,2
75	20994	54,76	28,1
120	21106	54,73	28,2
153	14108	54,70	28,2
192	12514	54,76	28,1
247	13346	54,73	28,2
303	11157	54,70	28,2
372	13492	54,76	28,1
424	7620	54,73	28,2
427	9434	54,70	28,2

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,2658
 Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6 μ l
 Temperatura ambiente: 24 °C
 Pressão na célula de equilíbrio: 737 mmHg
 Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,5000

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama:
 197 °C
 Temperatura da coluna: 161 °C
 Temperatura dos vaporizadores: 175 °C
 Atenuação : 1
 Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
 Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
 24 / 23 / 170

Tabela - C.28

Corrida n° 28 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ DEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,06$	Q _{N₂} $\sigma = \pm 0,1$
0	27351	24,77	28,0
65	25233	24,73	28,1
121	23548	24,77	28,0
145	22851	24,73	28,1
175	22016	24,77	28,0
184	21771	24,73	28,1
202	21293	24,77	28,0
310	18622	24,73	28,1

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3) : 0,2646
 Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6 μ l
 Temperatura ambiente: 24 °C
 Pressão na célula de equilíbrio: 737 mmHg
 Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,7500

Cromatógrafo:

Temperatura do detetor de ionização de Chama:
 198 °C
 Temperatura da coluna: 160 °C
 Temperatura dos vaporizadores: 175 °C
 Atenuação : 1
 Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
 Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detetor (cm³/min)
 24 / 23 / 170

Tabela - C.29

Corrida n° 29 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ DEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,05$	Q _{N₂} $\sigma = \pm 0,1$
0	36109	39,72	28,1
16	27678	39,68	28,1
31	34936	39,80	28,2
58	24794	39,72	28,1
99	24168	39,68	28,1
145	23008	39,80	28,2
227	20719	39,72	28,1
237	18209	39,68	28,1
275	18760	39,80	28,2
289	15577	39,72	28,1
299	14663	39,68	28,1

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3): 0,2646
 Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6 μ l
 Temperatura ambiente: 24 °C
 Pressão na célula de equilíbrio: 735 mmHg
 Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,7500

Cromatógrafo:

Temperatura do detector de ionização de Chama: 198 °C
 Temperatura da coluna: 160 °C
 Temperatura dos vaporizadores: 175 °C
 Atenuação : 1
 Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
 Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detector (cm³/min)
 24 / 23 / 170

Tabela - C.30

Corrida n° 30 - Medidas Experimentais a diluição infinita para a mistura Tolueno⁽¹⁾ NMP⁽²⁾ DEG⁽³⁾

Tempo (min)	S _{Soluto}	T _{célula} $\sigma = \pm 0,05$	Q _{N₂} $\sigma = \pm 0,1$
0	31577	54,70	28,0
14	27889	54,71	28,1
66	21101	54,70	28,0
107	18674	54,71	28,1
136	17135	54,70	28,0
184	13870	54,71	28,1

Condições Experimentais

Célula de Equilíbrio

Moles iniciais de solvente^(2,3): 0,2646
 Volume de soluto⁽¹⁾ adicionado à mistura: 6 μ l
 Temperatura ambiente: 24 °C
 Pressão na célula de equilíbrio: 737 mmHg
 Concentração molar do solvente⁽³⁾: 0,7500

Cromatógrafo:

Temperatura do detector de ionização de Chama: 198 °C
 Temperatura da coluna: 160 °C
 Temperatura dos vaporizadores: 175 °C
 Atenuação : 1
 Coluna utilizada : Carbowax 20 M s/ chromosorb
 Vazão de gases (N₂/H₂/Ar) pelo detector (cm³/min)
 24 / 23 / 170

Apêndice D

Tabela D1. Resultados experimentais a concentração finita para a mistura benzeno(1)-heptano(2) - N₂ (3) a 45,0°C e P=726 mmHg ($k_{\text{benzeno}} = 6,85 \cdot 10^{-6}$; $k_{\text{heptano}} = 6,08 \cdot 10^{-6}$)

S_1^L	S_2^L	S_1^v	S_2^v	x_1	x_2	y_1	y_2	y_3
264816	42236	13429602	3107706	0,8970	0,1030	0,2720	0,0259	0,7021
171497	59356	12817078	4460836	0,8005	0,1995	0,2586	0,3720	0,3694
46879	47120	25436090	6602797	0,5802	0,4199	0,2091	0,0802	0,7107
19162	18214	7870679	5849554	0,3755	0,6245	0,1323	0,1050	0,7627
19061	184048	7634572	6515224	0,3417	0,6583	0,1371	0,1169	0,7460
127230	250560	6533357	7018459	0,2340	0,7662	0,1086	0,1260	0,7654
116040	240034	6457905	7020101	0,2210	0,7791	0,1049	0,1266	0,7685

Tabela D2. Resultados experimentais a concentração finita para a mistura benzeno(1)-heptano(2) - N₂ (3) a 55°C e P=728 mmHg. ($k_{\text{benzeno}} = 1,47 \cdot 10^{-6}$; $k_{\text{heptano}} = 1,31 \cdot 10^{-6}$)

S_1^L	S_2^L	S_1^v	S_2^v	x_1	x_2	y_1	y_2	y_3
3207608	454076	11470259	2128430	0,8026	0,1974	0,3556	0,0583	0,5861
2849792	901928	10851139	3546750	0,6449	0,3551	0,3250	0,0967	0,5783
2155404	1105126	10305607	5008712	0,5285	0,4715	0,2563	0,1372	0,6065
1974574	1447116	9389222	5729815	0,4353	0,5647	0,2239	0,1570	0,6191
1513788	1812388	8022310	6654033	0,3243	0,6757	0,1742	0,1580	0,6678
1234567	2023456	7235890	7345255	0,2550	0,7450	0,1488	0,1598	0,6914
732456	2564389	6234670	8124567	0,1450	0,8550	0,0976	0,2035	0,6989

Tabela D3. Resultados experimentais a concentração finita para a mistura etanol(1)-ciclohexano(2) - N₂ (3) a 20°C e P=725 mmHg. ($k_{\text{etanol}} = 3,55 \cdot 10^{-6}$; $k_{\text{ciclohexano}} = 1,61 \cdot 10^{-6}$)

S_1^L	S_2^L	S_1^v	S_2^v	x_1	x_2	y_1	y_2	y_3
535912	2361020	1556550	5510222	0,0531	0,9469	0,1165	0,0475	0,8360
1546730	2456432	1634543	5463370	0,2415	0,7585	0,1025	0,0498	0,8477
1937825	1732844	1679766	5074492	0,3829	0,6170	0,1099	0,0567	0,8334
3528833	1667785	1814224	4597298	0,5308	0,4691	0,1024	0,0663	0,8313
1512237	2504562	1638059	5431374	0,5326	0,4674	0,0753	0,0533	0,8714
3737032	1039220	1846212	3743912	0,5899	0,4101	0,0889	0,0531	0,8580
3876777	989700	1786544	4456091	0,7610	0,2390	0,0809	0,0505	0,8686
3986720	896540	1798034	4567234	0,9110	0,0890	0,0786	0,0478	0,8736

Tabela D4. Resultados experimentais a concentração finita para a mistura etanol(1)-heptano (2) - N₂ (3) a 40°C e P=726 mmHg. ($k_{\text{etanol}} = 3,52 \cdot 10^{-6}$; $k_{\text{heptano}} = 1,31 \cdot 10^{-6}$)

S_1^L	S_2^L	S_1^v	S_2^v	x_1	x_2	y_1	y_2	y_3
2902602	1056646	4930526	5253623	0,9104	0,0896	0,2384	0,0846	0,6770
2878588	1832673	4605208	6049728	0,8497	0,1503	0,2214	0,1097	0,6689
3083902	2408674	4490603	6566126	0,7850	0,2151	0,1581	0,1306	0,7113
1129308	2184925	4347946	6461698	0,5145	0,4855	0,0249	0,1270	0,8481
663482	2431724	4236416	6435022	0,2497	0,7503	0,2048	0,1261	0,6691
356756	2340679	6754718	3591318	0,0873	0,9127	0,1947	0,1373	0,6680
279512	2490660	4033107	6649658	0,0430	0,9570	0,1583	0,1336	0,7081

Tabela D5. Resultados experimentais a concentração finita para a mistura etanol(1)-propanol(2) - N₂ (3) a 60°C e P= 725 mmHg. ($k_{\text{etanol}} = 3,55 \cdot 10^{-6}$; $k_{\text{propanol}} = 1,43 \cdot 10^{-6}$)

S_1^L	S_2^L	S_1^v	S_2^v	x_1	x_2	y_1	y_2	y_3
4079508	750966	7585696	1445000	0,9010	0,0990	0,4567	0,0226	0,5207
3696806	1700318	7911702	2604822	0,7753	0,2247	0,3633	0,0512	0,5855
3165110	2438818	7502278	4490530	0,6533	0,3467	0,3627	0,0883	0,5490
2326624	2925580	6336610	5295070	0,5391	0,4609	0,3038	0,1022	0,5940
1692996	4407324	4690818	7236286	0,4100	0,5900	0,2197	0,1286	0,6517
109334	4354455	4014567	7983454	0,3443	0,6557	0,1980	0,1423	0,6597
861062	4280258	3166716	8491206	0,2161	0,7839	0,0998	0,1669	0,7333
543677	5463468	2453788	9657888	0,1100	0,8900	0,0675	0,2039	0,7286

Apêndice E

Tabela E-1 - Dados experimentais da curva de calibração do **heptano**, para obtenção da fração molar na fase gasosa em equilíbrio com a fase líquida nos experimentos a concentração finita.

$T_{\text{célula}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$P_{\text{célula}}$ (mmHg)	$S_{\text{sóluto}}$
13,60	725,0	4915988
13,59	725,0	4769976
13,60	725,0	5260895
13,58	725,0	4798793
24,80	725,0	8098640
24,62	725,0	8080363
24,64	725,0	7751057
24,61	725,0	7463846
33,99	725,0	11144888
34,41	725,0	11231919
34,40	725,0	10836876
34,00	725,0	11514086
34,04	725,0	15000062

Coluna utilizada: Carbowax sobre Chromosorb

Vazão de gás de arraste: $19,04 \text{ cm}^3/\text{min}$

Tempo de saída do pico: 0,71 s

Atenuação: 32

Temperatura da coluna: 96°C

Constante da curva de calibração: $6,08 \cdot 10^{-6}$

Tabela E-2 - Dados experimentais da curva de calibração do **heptano**, para obtenção da fração molar na fase gasosa em equilíbrio com a fase líquida nos experimentos a concentração finita.

T _{célula} (°C)	P _{célula} (mmHg)	S _{soluto}
13,76	731,0	3850653
13,76	731,0	3704214
13,76	731,0	3661947
13,76	731,0	3770208
13,76	731,0	3677406
15,66	730,0	3669110
15,20	730,0	3666946
15,15	730,0	3672222
24,81	730,0	4842918
24,75	730,0	4829190
24,72	730,0	4898734
24,84	730,0	4831222
44,82	731,0	5627993
44,82	731,0	5706680
44,82	731,0	6655682
44,82	731,0	6534890
44,82	731,0	6634105
44,81	731,0	7198556
44,81	731,0	7286440
44,81	731,0	7508914
44,81	731,0	7212742

Coluna utilizada: Carbowax sobre Chromosorb
 Vazão de gás de arraste: 20,1 cm³/min
 Tempo de saída do pico: 0,66 s
 Atenuação: 32
 Temperatura da coluna: 74 °C
 Constante da curva de calibração: 1,311.10⁻⁶

Tabela E-3 - Dados experimentais da curva de calibração do **benzeno**, para obtenção da fração molar na fase gasosa em equilíbrio com a fase líquida nos experimentos a concentração finita.

$T_{\text{célula}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$P_{\text{célula}}$ (mmHg)	$S_{\text{sóluto}}$
13,68	727,0	9989334
13,67	727,0	9832834
13,68	727,0	9157460
13,68	727,0	9877274
24,87	727,0	16065080
24,78	727,0	16187425
24,78	727,0	16098907
24,77	727,0	15556482
34,66	727,0	20030060
34,05	727,0	19993400
34,16	727,0	20131024
34,09	727,0	20672690

Coluna utilizada: Carbowax sobre Chromosorb
 Vazão de gás de arraste: $18,6 \text{ cm}^3/\text{min}$
 Tempo de saída do pico: $1,15 \text{ s}$
 Atenuação: 16
 Temperatura da coluna: 104°C
 Constante da curva de calibração: $6,85 \cdot 10^{-6}$

Tabela E-4 - Dados experimentais da curva de calibração do **benzeno**, para obtenção da fração molar na fase gasosa em equilíbrio com a fase líquida nos experimentos a concentração finita.

$T_{\text{célula}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$P_{\text{célula}}$ (mmHg)	$S_{\text{sóluto}}$
24,94	734,0	9292588
24,89	734,0	8993184
24,89	734,0	9229522
44,69	734,0	13571390
44,66	734,0	13280155
44,69	734,0	14630224
44,70	734,0	13465604

Coluna utilizada: Carbowax sobre Chromosorb
 Vazão de gás de arraste: $20,8 \text{ cm}^3/\text{min}$
 Tempo de saída do pico: 1,89 s
 Atenuação: 16
 Temperatura da coluna: 74°C
 Constante da curva de calibração: $1,47 \cdot 10^{-6}$

Tabela E-5 - Dados experimentais da curva de calibração do **etanol**, para obtenção da fração molar na fase gasosa em equilíbrio com a fase líquida nos experimentos a concentração finita,

$T_{\text{célula}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$P_{\text{célula}}$ (mmHg)	$S_{\text{sóluto}}$
17,77	733,0	1553442
17,76	733,0	1569644
17,76	733,0	1529796
17,76	733,0	1543525
30,63	733,0	2584492
29,80	733,0	2516869
29,81	733,0	2507650
29,75	733,0	2508000
39,70	733,0	3364572
39,71	733,0	3403609
39,70	733,0	3356912
39,70	733,0	3366735

Coluna utilizada: Carbowax sobre Chromosorb
 Vazão de gás de arraste: $19,2 \text{ cm}^3/\text{min}$
 Tempo de saída do pico: 1,09 s
 Atenuação: 8
 Temperatura da coluna: 73°C
 Constante da curva de calibração: $3,52 \cdot 10^{-6}$

Tabela E-6 - Dados experimentais da curva de calibração do **etanol**, para obtenção da fração molar na fase gasosa em equilíbrio com a fase líquida nos experimentos a concentração finita,

$T_{\text{célula}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$P_{\text{célula}}$ (mmHg)	$S_{\text{sóluto}}$
20,40	730,0	2092581
20,41	730,0	2103387
20,41	730,0	2056091
20,41	730,0	2061071
39,93	730,0	5132254
40,30	730,0	5301918
40,26	730,0	5223948
40,27	730,0	5231941
59,58	730,0	9331048
59,58	730,0	8498232
59,55	730,0	8779742
59,55	730,0	8672721

Coluna utilizada: Carbowax sobre Chromosorb
 Vazão de gás de arraste: $19,0 \text{ cm}^3/\text{min}$
 Tempo de saída do pico: $2,80 \text{ s}$
 Atenuação: 16
 Temperatura da coluna: 32°C
 Constante da curva de calibração: $3,55 \cdot 10^{-6}$

Tabela E-7 - Dados experimentais da curva de calibração do **propanol**, para obtenção da fração molar na fase gasosa em equilíbrio com a fase líquida nos experimentos a concentração finita.

$T_{\text{célula}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$P_{\text{célula}}$ (mmHg)	$S_{\text{sóluto}}$
22,62	728,0	1471589
22,40	728,0	1477936
22,39	728,0	1486994
22,39	728,0	1480881
39,50	728,0	4038389
39,65	728,0	4161296
39,64	728,0	4123685
39,64	728,0	4114421
54,62	728,0	7664218
54,99	728,0	8202802
54,89	728,0	8127739
54,89	728,0	8127541

Coluna utilizada: Carbowax sobre Chromosorb
 Vazão de gás de arraste: $18,6 \text{ cm}^3/\text{min}$
 Tempo de saída do pico: 5,14 s
 Atenuação: 16
 Temperatura da coluna: 34°C
 Constante da curva de calibração: $1,43 \cdot 10^{-6}$

Tabela E-8 - Dados experimentais da curva de calibração do **ciclohexano**, para obtenção da fração molar na fase gasosa em equilíbrio com a fase líquida nos experimentos a concentração finita.

$T_{\text{célula}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$P_{\text{célula}}$ (mmHg)	S_{solute}
19,40	730,0	6553474
19,78	730,0	6859738
19,79	732,0	6809132
19,97	732,0	5882932
29,71	732,0	7232929
29,20	732,0	7417040
29,22	732,0	7418502
40,11	732,0	8154794
40,37	732,0	8067336

Coluna utilizada: Carbowax sobre Chromosorb
 Vazão de gás de arraste: $20,0 \text{ cm}^3/\text{min}$
 Tempo de saída do pico: $1,01 \text{ s}$
 Atenuação: 16
 Temperatura da coluna: 34°C
 Constante da curva de calibração: $1,61 \cdot 10^{-5}$

Apêndice F

Estimativa do erro experimental

Os erros que acompanham uma medida são classificados em duas categorias:

- Erros determinados ou sistemáticos: possuem um valor definido e, pelo menos em princípio, podem ser medidos (se detectados) e computados no resultado final.
- Erros indeterminados: não possuem valor definido, não são mensuráveis e flutuam de um modo aleatório.

2.1. Erros sistemáticos:

As limitações de cada instrumento da aparelhagem responsável pela medida de uma variável, podem dar uma idéia do erro sistemático.

a. Manômetro (medida de pressão de equilíbrio, P^L)

$$\text{precisão : } \sigma_{P^L} = \pm 0,5 \text{ mmHg} \quad (1)$$

b. Termoresistência (medida de temperatura de equilíbrio, T)

$$\text{precisão : } \sigma_T = \pm 0,005^\circ\text{C} \quad (2)$$

c. Termômetro (para medida de temperatura ambiente, T_a)

$$\text{precisão : } \sigma_{T_a} = 0,5^\circ\text{C} \quad (3)$$

d. Pipetas (para medida de volume V de solventes)

$$\text{precisão : } \sigma_V = 0,05\text{cm}^3 \quad (4)$$

2.2. Estimativa do erro nas variáveis $P - x - y - \gamma - \gamma^\infty$

2.2.1. Pressão de equilíbrio - P

Para estimar a precisão da pressão de equilíbrio, P , utilizou-se o teorema da propagação de erro (Barford, 1985) enunciado a seguir.

Se uma quantidade q é função de várias quantidades medidas $x, y, z, \dots$ tal que $q = f(x, y, z, \dots)$, a precisão de q pode ser expressa pela estimativa de seu desvio padrão, σ_q , escrito como:

$$\sigma_q = \pm \left\{ \sqrt{\frac{\partial q}{\partial x}^2 \sigma_x^2 + \frac{\partial q}{\partial y}^2 \sigma_y^2 + \frac{\partial q}{\partial z}^2 \sigma_z^2 + \dots} \right\} \quad (5)$$

sendo $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \dots$ os desvios padrões associados a $x, y, z, \dots$, respectivamente.

A pressão de equilíbrio é calculada pela equação (Benedict, 1969) :

$$P = \frac{0,997286663 P^L}{(1 + 1,818 \cdot 10^{-4} T_a)} - 0,001149239(470,0 - \tau_{BM}) \quad (6)$$

sendo P^L e P dados em mmHg, T_a em $^{\circ}\text{C}$ e τ_{BM} em dyn.cm^{-1} .

As variáveis que influenciam significativamente no cálculo são P^L e T_a .

Da equação (5), o desvio padrão na pressão é dado por:

$$\sigma_P = \sqrt{\left[\frac{\partial P}{\partial P^L} \right]^2 \sigma_{P^L}^2 + \left[\frac{\partial P}{\partial T_a} \right]^2 \sigma_{T_a}^2} \quad (7)$$

Calculando-se as derivadas parciais a partir da equação (6), tem-se:

$$\frac{\partial P}{\partial P^L} = \frac{0,997286663}{(1 + 1,818 \cdot 10^{-4} T_a)} \quad (8)$$

$$\frac{\partial P}{\partial T_a} = \frac{0,997286663(1,818 \cdot 10^{-4}) P^L}{(1 + 1,818 \cdot 10^{-4} T_a)^2} \quad (9)$$

Substituindo-se (1), (3) (8) e (9) em (7) é possível calcular o desvio padrão associado às medidas de pressão de equilíbrio apresentadas nas Tabelas do Anexo 3. Fazendo-se a média aritmética destes desvios obtém-se:

$$\sigma_P = \pm 0,5 \text{ mmHg} \quad (10)$$

ou ainda:

$$P = (P \pm 0,5) \text{ mmHg} \quad (11)$$

2.2. Fração molar no líquido - x .

O desvio padrão na fração molar do líquido possui dois casos distintos nesse trabalho:

1. Quando a fase líquida era amostrada com microseringa, nos experimentos a concentração finita: Nesse caso para uma mesma amostra coletada, analisava-se, por cromatografia, três ou

mais vezes, calculando-se daí, o desvio padrão. Determinou-se a média aritmética para cada experimento e chegou-se em :

$$\sigma_x = \pm 0,003 \quad (12)$$

ou ainda:

$$x_i = x \pm 0,003 \quad (13)$$

2. Para o caso em que se deseja o valor do desvio padrão na variável x devido a preparação da solução de dois componentes (1,2) utilizando pipetas calibradas para medida dos volumes V_1 e V_2 de cada componente. O desvio padrão na medida de cada volume é de $\sigma_{V_1} = \sigma_{V_2} = 0,05\text{cm}^3$.

A fração molar do componente 1 no líquido é calculada por:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{m_1/M_1}{m_1/M_1 + m_2/M_2} = \frac{V_1 d_1/M_1}{V_1 d_1/M_1 + V_2 d_2/M_2} \quad (14)$$

onde n_i é o número de moles, M_i o peso molecular, d_i a densidade do componente i .

Aplicando-se a equação (5) para o cálculo do desvio padrão em x , vem:

$$\sigma_{x_1} = \sqrt{\left[\frac{\partial x_1}{\partial V_1}\right]^2 \sigma_{V_1}^2 + \left[\frac{\partial x_1}{\partial V_2}\right]^2 \sigma_{V_2}^2} \quad (15)$$

e sendo que:

$$\frac{\partial x_1}{\partial V_1} = \frac{d_1 d_2 V_2}{M_1 M_2 \left[\frac{d_2 V_2}{M_2} + \frac{d_1 V_1}{M_1} \right]^2} \quad (16)$$

$$\frac{\partial x_1}{\partial V_2} = - \frac{d_1 d_2 V_1}{M_1 M_2 \left[\frac{d_2 V_2}{M_2} + \frac{d_1 V_1}{M_1} \right]^2} \quad (17)$$

Substituindo-se as equações (16) e (17) em (15), e os valores dos desvios padrões associados à medida de volume, é possível calcular os desvios padrão para todas as concentrações de solventes das Tabelas dos Apêndices B e C, para experimentos a diluição infinita.

Efetuada-se uma média entre todos os valores de σ_{x_i} , obtém-se :

$$\sigma_{x_i} = \pm 0,0003 \quad (18)$$

ou ainda :

$$x_i = x \pm 0,0003 \quad (19)$$

2.3. Fração molar no vapor - y

A fração molar de um componente i no vapor, y_i , é calculada a partir da curva de calibração deste componente no cromatógrafo dada pela equação:

$$S_i = k_i y_i P \quad (20)$$

sendo S_i a área do pico, k_i a constante da curva de calibração e P a pressão de trabalho da célula.

A estimativa do desvio padrão na variável y_i é obtida pela seguinte equação:

$$\sigma_{y_i} = \pm \sqrt{\left[\frac{\partial y_i}{\partial S_i} \right]^2 \sigma_{S_i}^2 + \left[\frac{\partial y_i}{\partial P} \right]^2 \sigma_P^2} \quad (21)$$

sendo:

$$\frac{\partial y_i}{\partial S_i} = \frac{1}{k_i P} \quad \text{e} \quad \frac{\partial y_i}{\partial P} = -\frac{S_i}{k_i P^2} \quad (22)$$

O desvio padrão σ_{S_i} , é obtido dos dados medidos para ajustar as curvas de calibração dos compostos no cromatógrafo apresentadas nas Tabelas do Anexo 3. Para cada composto, calculou-se um valor de σ_{S_i} através da equação:

$$\sigma_S = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{NP} (S - \bar{S})_i^2}{NP - 1}} \quad (23)$$

Observou-se que o desvio cometido na determinação da área do pico utilizando válvula de amostragem dependia da ordem de grandeza do valor e também do composto ou componente de trabalho. Numa faixa de área de pico de 10000 - 400.000, o valor de σ_{S_i} variou de 0,04% a 3% do valor da área do pico.

Calculando-se os valores dos desvios para cada composto, obtém-se:

Tabela F-1 - Resultados dos valores de desvio padrão na variável y_i para cada composto.

Composto	σ_{y_i}
Benzeno	$\pm 0,005$
Heptano	$\pm 0,003$
Etanol	$\pm 0,005$
Propanol	$\pm 0,002$
Ciclohexano	$\pm 0,001$

2.4. Coeficiente de atividade - γ

A estimativa do desvio padrão nos valores de coeficientes de atividade a concentração finita determinados neste trabalho foram calculadas através da equação do equilíbrio do Capítulo 1 com algumas simplificações. A equação colocada na forma explícita do coeficiente de atividade fica:

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} \quad (24)$$

A expressão da equação (5) aplicada à equação (24) fica:

$$\sigma_{\gamma_i} = \pm \sqrt{\left[\frac{\partial \gamma_i}{\partial y_i}\right]^2 \sigma_{y_i}^2 + \left[\frac{\partial \gamma_i}{\partial P}\right]^2 \sigma_P^2 + \left[\frac{\partial \gamma_i}{\partial x_i}\right]^2 \sigma_{x_i}^2 + \left[\frac{\partial \gamma_i}{\partial P_i^{sat}}\right]^2 \sigma_{P_i^{sat}}^2} \quad (25)$$

As derivadas parciais obtidas da equação (24) são:

$$\frac{\partial \gamma_i}{\partial y_i} = \frac{P}{x_i P_i^{sat}} \quad (26)$$

$$\frac{\partial \gamma_i}{\partial P} = \frac{y_i}{x_i P_i^{sat}} \quad (27)$$

$$\frac{\partial \gamma_i}{\partial x_i} = -\frac{y_i P}{x_i^2 P_i^{sat}} \quad (28)$$

$$\frac{\partial \gamma_i}{\partial P_i^{sat}} = -\frac{y_i P}{x_i (P_i^{sat})^2} \quad (29)$$

O valor experimental da pressão de saturação de um composto é considerado de boa qualidade quando a precisão desta grandeza é igual a $\pm 0,01$ mmHg. Como a pressão de saturação foi calculada neste trabalho pela equação de Antoine, a partir das constantes de Gmehling & Onken (1977), que é uma fonte confiável de dados de ELV, considera-se aqui que:

$$\sigma_{P_i^{sat}} = \pm 0,01 \text{ mmHg} \quad (30)$$

Através das equações (25) - (30) foram calculados os desvios padrão de todos os coeficientes de atividade obtidos neste trabalho, e que se encontram, no Capítulo 2, nas Tabelas de 2.15-a até 2.15-e.

2.6. - Coeficiente de atividade a diluição infinita - γ^∞

A medida experimental do coeficiente de atividade a diluição infinita é também acompanhada por um desvio padrão devido a imprecisão dos equipamentos de medida de

variáveis. A equação (1.3-50), do Capítulo 1, será útil no cálculo do desvio padrão nos experimentos em que o soluto é volátil e o solvente é pesado. Rearranjando-se esta equação obtemos que:

$$\gamma_1^\infty = -\frac{n_{2,0}RT}{tP_1^{sat}D_E} \ln \frac{S_1}{S_{1,0}} \quad (31)$$

A equação (5) escrita para o cálculo do desvio padrão na variável γ^∞ , fica:

$$\sigma_{\gamma_1^\infty} = \pm \sqrt{\left[\frac{\partial \gamma_1^\infty}{\partial S_1}\right]^2 \sigma_{S_1}^2 + \left[\frac{\partial \gamma_1^\infty}{\partial T}\right]^2 \sigma_T^2 + \left[\frac{\partial \gamma_1^\infty}{\partial t}\right]^2 \sigma_t^2 + \left[\frac{\partial \gamma_1^\infty}{\partial P_1^{sat}}\right]^2 \sigma_{P_1^{sat}}^2 + \left[\frac{\partial \gamma_1^\infty}{\partial D_E}\right]^2 \sigma_{D_E}^2} \quad (32)$$

Os valores dos desvios nas variáveis t e D_E são respectivamente:

$$\sigma_t = 1/60 \text{ s} \quad (33)$$

$$\sigma_{D_E} = \pm 0,1 \text{ cm}^2/\text{s} \quad (34)$$

As derivadas em relação a cada variável são dadas pelas equações que se seguem:

$$\frac{\partial \gamma_1^\infty}{\partial S_1} = -\frac{n_{2,0}RT}{P_1^{sat}D_E t S_1} \quad (35)$$

$$\frac{\partial \gamma_1^\infty}{\partial T} = -\frac{n_{2,0}R}{P_1^{sat}D_E t} \ln \frac{S_1}{S_{1,0}} \quad (36)$$

$$\frac{\partial \gamma_1^\infty}{\partial t} = \frac{n_{2,0}RT}{P_1^{sat}D_E (t)^2} \ln \frac{S_1}{S_{1,0}} \quad (37)$$

$$\frac{\partial \gamma_1^\infty}{\partial P_1^{sat}} = \frac{n_{2,0}RT}{(P_1^{sat})^2 D_E t} \ln \frac{S_1}{S_{1,0}} \quad (38)$$

$$\frac{\partial \gamma_1^\infty}{\partial D_E} = \frac{n_{2,0}RT}{P_1^{sat} (D_E)^2 t} \ln \frac{S_1}{S_{1,0}} \quad (39)$$

As equações 35-39 são calculadas para cada ponto experimental, isto é, em cada tempo t em que se faz uma análise cromatográfica da fase gasosa, e então faz-se a média de todos os pontos para um experimento, determinando-se o desvio experimental no coeficiente de atividade a diluição infinita ($\sigma_{\gamma_1^\infty}$).

No caso em ambos soluto e solvente são voláteis, a equação (1.3-39) é utilizada:

$$\gamma_1^\infty = \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}} \left[1 + \frac{\ln \left(\frac{S_1}{S_{1,0}} \right)}{\ln \left(1 - \frac{P_2^{sat}}{P - P_2^{sat}} \frac{PD_E t}{RTn_{2,0}^T} \right)} \right] \quad (40)$$

A equação para cálculo do desvio padrão no coeficiente de atividade, bem como as derivadas parciais relativas a cada variável medida e necessárias ao cálculo do desvio, ficam:

$$\sigma_{\gamma_i^\infty} = \pm \sqrt{\left[\frac{\partial \gamma_i^\infty}{\partial S_i}\right]^2 \sigma_{S_i}^2 + \left[\frac{\partial \gamma_i^\infty}{\partial T}\right]^2 \sigma_T^2 + \left[\frac{\partial \gamma_i^\infty}{\partial a}\right]^2 \sigma_a^2 + \left[\frac{\partial \gamma_i^\infty}{\partial P_1^{sat}}\right]^2 \sigma_{P_1^{sat}}^2 + \left[\frac{\partial \gamma_i^\infty}{\partial P_2^{sat}}\right]^2 \sigma_{P_2^{sat}}^2 + \left[\frac{\partial \gamma_i^\infty}{\partial P}\right]^2 \sigma_P^2 + \left[\frac{\partial \gamma_i^\infty}{\partial D_E}\right]^2 \sigma_{D_E}^2} \quad (41)$$

$$\frac{\partial \gamma_1^\infty}{\partial S_1} = \left[\frac{P_2^{sat}}{S_1 P_1^{sat} \ln \left(1 - \frac{P_2^{sat}}{P - P_2^{sat}} \frac{PD_E t}{RT n_{2,0}^T} \right)} \right] \quad (42)$$

$$\frac{\partial \gamma_1^\infty}{\partial T} = \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}} \left[\frac{-\ln(S_1/S_{1,0})}{\ln \left(1 - \frac{P_2^{sat}}{P - P_2^{sat}} \frac{PD_E t}{RT n_{2,0}^T} \right)^2} \right] \left[\frac{1}{1 - \frac{P_2^{sat}}{P - P_2^{sat}} \frac{PD_E t}{RT n_{2,0}^T}} \right] \frac{P_2^{sat} PD_E t}{(P_2^{sat} - P) RT^2 n_{2,0}^T} \quad (43)$$

$$\frac{\partial \gamma_1^\infty}{\partial a} = \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}} \left[\frac{-\ln(S_1/S_{1,0})}{\left[\ln \left(1 - \frac{P_2^{sat}}{P - P_2^{sat}} \frac{PD_E t}{RT n_{2,0}^T} \right) \right]^2} \right] \left[\frac{1}{1 - \frac{P_2^{sat}}{P - P_2^{sat}} \frac{PD_E t}{RT n_{2,0}^T}} \right] \frac{P_2^{sat} PD_E}{(P - P_2^{sat}) RT n_{2,0}^T} \quad (44)$$

$$\frac{\partial \gamma_1^\infty}{\partial P_1^{sat}} = -\frac{P_2^{sat}}{(P_1^{sat})^2} \left[1 + \frac{\ln(S_1/S_{1,0})}{\ln \left(1 - \frac{P_2^{sat}}{(P - P_2^{sat})} \frac{PD_E t}{RT n_{2,0}^T} \right)} \right] \quad (45)$$

$$\frac{\partial \gamma_1^\infty}{\partial P_2^{sat}} = \frac{1}{P_1^{sat}} \left[1 + \frac{\ln(S_1/S_{1,0})}{\ln \left(1 - \frac{P_2^{sat}}{P - P_2^{sat}} \frac{PD_E t}{RT n_{2,0}^T} \right)} \right] + \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}} \left[\frac{-\ln(S_1/S_{1,0})}{\left[1 - \frac{P_2^{sat}}{P - P_2^{sat}} \frac{PD_E t}{RT n_{2,0}^T} \right]^2} \right] \left[\frac{1}{1 - \frac{P_2^{sat}}{P - P_2^{sat}} \frac{PD_E t}{RT n_{2,0}^T}} \right] \frac{P^2 D_E t}{(P - P_2^{sat})^2 RT n_{2,0}^T} \quad (46)$$

$$\frac{\partial \gamma_1^\infty}{\partial P} = -\frac{(P_2^{sat})^3}{RTn_{2,0}^T P_1^{sat} (P - P_2^{sat})^2} \left[\frac{\ln\left(\frac{S_1}{S_{1,0}}\right)}{\left[\ln\left(1 - \frac{P_2^{sat}}{P - P_2^{sat}} \frac{PD_{Et}}{RTn_{2,0}^T}\right)\right]^2 \left(1 - \frac{P_2^{sat}}{P - P_2^{sat}} \frac{PD_{Et}}{RTn_{2,0}^T}\right)} \right] \quad (47)$$

$$\frac{\partial \gamma_1^\infty}{\partial D_E} = -\frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}} \left[\frac{\ln\left(\frac{S_1}{S_{1,0}}\right)}{\left[\ln\left(1 - \frac{P_2^{sat}}{P - P_2^{sat}} \frac{PD_{Et}}{RTn_{2,0}^T}\right)\right]^2} \right] \left[\frac{1}{\left(1 - \frac{P_2^{sat}}{P - P_2^{sat}} \frac{PD_{Et}}{RTn_{2,0}^T}\right)} \right] \left[\frac{-P_2^{sat} P t}{(P - P_2^{sat}) RT n_{2,0}^T} \right] \quad (48)$$

O procedimento para cálculo do desvio é o mesmo já citado para o caso anterior, ou seja, para os experimentos com soluto volátil e solvente não-volátil. O valor calculado para os desvios nos coeficientes de atividade a diluição infinita podem ser encontrados no Capítulo 2. O valor do desvio padrão no $\ln \gamma_i^\infty$, ou seja, $\sigma_{\ln \gamma_i^\infty}$, é calculado por:

$$\sigma_{\ln \gamma_i^\infty} = \frac{\sigma_{\gamma_i^\infty}}{\gamma_i^\infty} \quad (49)$$

O cálculo de $\sigma_{\ln \gamma_i^\infty}$ é interessante para se comparar com a faixa desse valor comentada em Tiegs et al. 1986, que no caso do método do arraste é: $0,02 \leq \sigma_{\ln \gamma_i^\infty} \leq 0,05$.