

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**Medidas do Equilíbrio Líquido - Vapor dos Sistemas
Butanol – Ácido Butírico e Butanol – Ácido Acético às
pressões de 200 e 400 mmHg.**

Autora: Laura Alicia López Muñoz

Orientadora: Profª Drª Maria Alvina Krähenbühl

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

**Medidas do Equilíbrio Líquido - Vapor dos Sistemas
Butanol - Ácido Butírico e Butanol - Ácido Acético às
pressões de 200 e 400 mmHg.**

Autora: Laura Alicia López Muñoz

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Alvina Krähenbühl

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química
como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.

Abril, 1999

UNIVERSIDADE	BC
Nº DE REGISTRO	10
DATA DE REGISTRO	11/08/99
VOLUME	1
PÁGINAS	38329
PREÇO	229,99
VALOR	0,00
PAGAMENTO	R\$ 11,00
DATA	11/08/99
Nº DE FOLHA	

CM-00125397-0

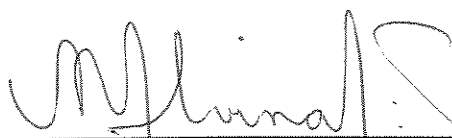
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

L881m López Muñoz, Laura Alicia
Medidas do equilíbrio líquido-vapor dos sistemas
butanol – ácido butírico e butanol – ácido acético às
pressões de 200 e 400 mmHg. / Laura Alicia López
Muñoz.--Campinas, SP: [s.n.], 1999.

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

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

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 15 de Abril de 1999 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:



Profª Drª Maria Alvina Krähenbühl
FEQ – UNICAMP

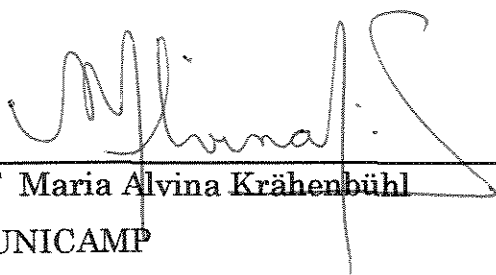


Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
FEA – UNICAMP



Prof. Dr. Martín Aznar
FEQ – UNICAMP

Esta versão corresponde a redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pela Eng^a. Laura Alicia López Muñoz e aprovada pela Comissão Julgadora em 15 de abril de 1999.

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

Prof Dr^a Maria Alvina Krähenbühl

FEQ – UNICAMP

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha amada família, a minha mãe Alicia que, sempre com muito amor, me apoiou e incentivou muito; ao Renato pela ajuda e carinho; ao meu irmão Fernando e a Vera, minha cunhada, pela força e carinho.

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser terminado sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem:

- ♦ à Professora Dra Maria Alvina Krähenbühl, pela orientação, discussões e estímulo durante a realização deste trabalho;
- ♦ ao CNPq e FAEP - UNICAMP, pelo auxílio financeiro;
- ♦ à técnica Eliana, pelo interesse e colaboração na parte experimental;
- ♦ aos amigos e colegas do Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (LPT), pela grande ajuda e amizade;
- ♦ aos amigos da Faculdade de Engenharia Química (FEQ), pelo apoio direto ou indireto para conclusão deste trabalho;
- ♦ aos amigos e familiares que se encontram em outros países, mesmo estando longe me ajudaram dando palavras de incentivo e força nos momentos difíceis.

*“A sabedoria da vida não está em fazer aquilo que se gosta,
mas em gostar daquilo que se faz”
(Leonardo da Vinci)*

Resumo

Este trabalho de pesquisa apresenta contribuições para o equilíbrio líquido - vapor (ELV) dos sistemas binários butanol – ácido butírico e butanol – ácido acético. Dados isobáricos P-T-x-y de ELV foram medidos em duas faixas de pressão, 200 e 400 mmHg. O equipamento empregado foi um ebuliômetro de fluxo, ideal para sistemas que, ao longo do tempo, venham a reagir entre si. O princípio básico para a determinação do ELV neste tipo de equipamento consiste em promover o equilíbrio e a separação quase que imediata das fases, evitando-se assim a formação de produtos de reação indesejáveis. A qualidade dos dados P-T-x-y medidos foi verificada pela aplicação do teste de consistência termodinâmica de Van Ness – Fredenslund. Os parâmetros de interação binária para os modelos de coeficientes de atividade da fase líquida, representados pelos modelos, Wilson, UNIQUAC e NRTL, foram ajustados para os sistemas estudados pelo método da máxima verossimilhança. Foi considerada a não idealidade da fase vapor, empregando-se a teoria química com a correlação de Hayden & O'Connell para o cálculo do segundo coeficiente Virial, e predição da constante de equilíbrio químico de dimerização.

Abstract

This research work presents contributions for the vapor - liquid equilibria (VLE) of the binary systems Butanol – Butyric acid and Butanol – Acetic acid. Isobaric data P-T-x-y of VLE were measured in two pressure, 200 and 400 mmHg. The used equipment was a flow ebulliometer, ideal for systems that, along the time, come to react to each other. The basic principle for the determination of VLE in this equipment type consists of almost promoting the equilibrium and the immediate separation of the phases, being avoided the formation of undesirable reaction products. The quality of the measured data P-T-x-y was verified on applying the thermodynamic consistency test of Van Ness – Fredenslund. The binary interaction parameters for models of activity coefficients of the liquid phase, represented by the models, Wilson, UNIQUAC and NRTL, were adjusted for the studied systems by the maximum likelihood method. The non-ideality of the vapor phase was considered by using the chemical theory with the correlation of Hayden & O'Connell for the calculation of the second Virial coefficient, and prediction of the chemical equilibrium dimerization constant.

Índice

Capítulo 1 – Introdução	1
1. Fundamentação Teórica	1
1.1. Equilíbrio Líquido – Vapor	3
1.2 Consistência Termodinâmica	6
1.3. Cálculo da Pressão de Vapor	9
1.4. Cálculo do Coeficiente de Atividade.....	10
1.5. Cálculo do Coeficiente de Fugacidade.....	16
1.5.1. Cálculo do Segundo Coeficiente Virial.....	17
2. Metodologia Experimental	23
2.1. Método de Fluxo.....	24
2.2. Dados de Sistemas Álcool –Ácido Existentes na Literatura	24
Capítulo 2 – Experimental.....	25
1. Descrição do Equipamento	25
1.1. Manômetro de Mercúrio	30
1.2. Termômetros	30
2. Calibração dos Instrumentos.....	30
2.1. Temperatura	31
2.2. Pressão	31
2.3. Composição.....	31

3. Teste de Calibração	32
3.1. Etanol.....	33
3.2. Sistema Água – Ácido Acético.....	36
Capítulo 3 – Resultados e Discussões	39
1. Dados Experimentais	41
2. Teste do Éster	49
3. Consistência Termodinâmica.....	53
4. Ajuste para os Modelos Wilson, UNIQUAC e NRTL.....	58
Capítulo 4 – Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos	67
Referências Bibliográficas	69
Apêndice A – Correção da Pressão em Função da Temperatura.....	79
Apêndice B – Tabelas	83
Apêndice C – Incertezas Experimentais.....	89

Lista de Figuras

2.1 – Foto do ebulliômetro de fluxo.....	27
2.2 – Esquema do ebulliômetro de fluxo.....	28
2.3 – Esquema geral da aparelhagem	29
2.4 – Curva de pressão de vapor do etanol (utilizando eq. de Antoine)	34
2.5 – Curva de pressão de vapor do etanol (utilizando eq. de DIPPR).....	35
2.6 – Desvio relativo da pressão de vapor do etanol – eq. de Antoine	35
2.7 – Desvio relativo da pressão de vapor do etanol – eq. de DIPPR	36
2.8 – ELV água – ácido acético a 500 mmHg.....	37
2.9 – Desvio na composição da fase vapor obtida pelo método Van Ness-Frenslund para o sistema água – ác. acético a 500 mmHg.....	38
3.1 (a,b) – Dados experimentais de ELV butanol – ác. butírico a 200 mmHg..	45
3.2 (a,b) – Dados experimentais de ELV butanol – ác. butírico a 400 mmHg..	46
3.3 (a,b) – Dados experimentais de ELV butanol – ác. acético a 200 mmHg....	47
3.4 (a,b) – Dados experimentais de ELV butanol – ác. acético a 400 mmHg....	48
3.5 (a,b) – Consistência termodinâmica butanol – ác. butírico a 200 mmHg ...	54
3.6 (a,b) – Consistência termodinâmica butanol – ác. butírico a 400 mmHg ...	55
3.7 (a,b) – Consistência termodinâmica butanol – ác. acético a 200 mmHg.....	56
3.8 (a,b) – Consistência termodinâmica butanol – ác. acético a 400 mmHg.....	57
3.9 – Ajuste para o modelo Wilson butanol – ác. butírico a 200 mmHg	60
3.10 – Ajuste para o modelo Wilson butanol – ác. butírico a 400 mmHg	61

3.11 – Ajuste para o modelo UNIQUAC butanol – ác. butírico a 200 mmHg ...	61
3.12 – Ajuste para o modelo UNIQUAC butanol – ác. butírico a 400 mmHg ...	62
3.13 – Ajuste para o modelo NRTL butanol – ác. butírico a 200 mmHg	62
3.14 – Ajuste para o modelo NRTL butanol – ác. butírico a 400 mmHg	63
3.15 – Ajuste para o modelo Wilson butanol – ác. acético a 200 mmHg	64
3.16 – Ajuste para o modelo Wilson butanol – ác. acético a 400 mmHg	64
3.17 – Ajuste para o modelo UNIQUAC butanol – ác. acético a 200 mmHg.....	65
3.18 – Ajuste para o modelo UNIQUAC butanol – ác. acético a 400 mmHg.....	65
3.19 – Ajuste para o modelo NRTL butanol – ác. acético a 200 mmHg.....	66
3.20 – Ajuste para o modelo NRTL butanol – ác. acético a 400 mmHg.....	66

Lista de Tabelas

I-1 – Modelos de coeficiente de atividade da fase líquida.....	13
III-1 – Dados experimentais de ELV butanol – ác. butírico a 200 mmHg.....	41
III-2 – Dados experimentais de ELV butanol – ác. butírico a 400 mmHg.....	42
III-3 – Dados experimentais de ELV butanol – ác. acético a 200 mmHg	43
III-4 – Dados experimentais de ELV butanol – ác. acético a 400 mmHg	44
III-5 – Análise cromatográfica em % área	
butanol – ácido butírico a 400 mmHg.....	49
III-6 – Análise cromatográfica em % área	
butanol – ácido butírico a 200 mmHg.....	50
III-7 – Análise cromatográfica em % área	
butanol – ácido acético a 200 mmHg	51
III-8 – Análise cromatográfica em % área	
butanol – ácido acético a 400 mmHg	52
III-9 – Desvios médios.....	53
III-10 – Parâmetros de interação e desvios associados aos modelos	
butanol – ácido butírico.....	59
III-11 – Parâmetros de interação e desvios associados aos modelos	
butanol – ácido acético	59
B-I – Levantamento Bibliográfico	85
B-II – Propriedades dos componentes puros fornecidos pelo fabricante (Merck) e por Reid et al. (1987).....	86

B-III – Dados experimentais da pressão de vapor do etanol	87
B-IV – Constantes ajustáveis para as equações de Antoine e DIPPR.....	87
B-V – Dados experimentais de ELV água – ácido acético a 500mmHg	88

Nomenclatura

Letras Latinas

- A = primeiro parâmetro de Antoine e DIPPR
parâmetro de interação do coeficiente de atividade calculada
- B = segundo parâmetro de Antoine e DIPPR
contribuição seguindo coeficiente virial
- C = terceiro parâmetro de Antoine e DIPPR
- C_C = fator de correção do efeito capilar
- d = derivada total
- D = quarto parâmetro DIPPR
- E = quinto parâmetro DIPPR
- f = fugacidade
fugacidade das espécies moleculares verdadeiras (monômeros ou dímero)
- F = grau de liberdade
- g = parâmetro de interação UNIQUAC e NRTL
aceleração da gravidade
- G = energia livre de Gibbs
- h_E = altura equivalente do fluido manométrico
- H = entalpia
altitude local

K = constante de equilíbrio químico
 m = número de componentes
 n = número de moles
 np = número de pontos
 N = número de componentes do sistema
 NP = número de pontos experimentais
 P = pressão
 q = parâmetro de área
 r = parâmetro volumétrico
 raio dos tubos que contém mercúrio
 R = constante universal dos gases
 raio de giração médio
 S = entropia
 T = temperatura
 T_M = temperatura do fluido manométrico
 u = parâmetro de interação
 U = energia interna
 V = volume
 W_M = peso específico do fluido manométrico
 x = fração molar na fase líquida
 y = fração molar na fase vapor
 z = número de coordenação
 Z = fração molar verdadeira

Letras Gregas

α	= fase parâmetro não randômico NRTL
β	= fase coeficiente de expansão volumétrica do mercúrio
δ	= incertezas experimentais delta de Kronecker
Δ	= variância
ϕ	= coeficiente de fugacidade latitude do local
ϕ^*	= coeficiente de fugacidade das espécies verdadeiras
γ	= coeficiente de atividade
η	= parâmetro de associação e solvatação
φ	= fração volumétrica
ϑ	= fração de área
λ	= energia de interação Wilson
Λ	= parâmetro ajustável de Wilson
μ	= potencial químico momento dipolar
π	= número de fases
θ	= ângulo de contato entre o mercúrio e o vidro
σ	= variância estimada de cada propriedade tamanho molecular
τ	= parâmetro ajustável UNIQUAC e NRTL coeficiente de tensão superficial do mercúrio
ω	= fator acêntrico apolar
∂	= derivada parcial

Subscritos

$_$ = propriedade molar

i = componente de mistura

j = componente de mistura

cal = calculado

C = propriedade crítica

exp = experimental

l = propriedade lida

local = grandeza local

m = fluido manométrico

padrão = grandeza padrão

Superscritos

- ° = propriedade de estado de referência do gás ideal
- = propriedade parcial molar
propriedade média
- ^ = propriedade de mistura
- cal = propriedade calculada
- D = propriedade de moléculas relativamente “ligadas”
- exp = propriedade experimental
- E = grandeza excedente
- F = propriedade de moléculas relativamente livres
- l = fase líquida
- L = líquido
- sat = propriedade saturação
- t = propriedade total
- v = fase vapor

Capítulo 1

Introdução

1. Fundamentação Teórica

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

A literatura é rica em técnicas de medidas de ELV descrevendo uma grande variedade de equipamentos. A obra de Hála et al. (1967) é uma das mais completas obras sobre determinação experimental do ELV, utilizando em sua maioria ebulliômetros que operam ou a temperatura constante (dados isotérmicos) ou a pressão constante (dados isobáricos).

Na determinação experimental de dados de ELV de sistemas cujos componentes venham a reagir ao longo do tempo, deve-se evitar o contato prolongado entre as espécies, de forma que não apareçam outras substâncias, produtos de reação indesejáveis, e que venham a interferir nos resultados do

equilíbrio. Para suprimir esse tempo de espera usa-se o ebuliômetro de fluxo, que possibilita a medida quase que imediata do ELV, viabilizando que, assim que ambos os componentes são misturados, a mistura formada flui, passando por uma resistência elétrica, onde é vaporizada, dividindo-se imediatamente em duas fases: uma líquida e outra vapor. As composições de ambas as fases são, então, levadas para análise sem perda de tempo.

Dispõe-se no Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (LPT) do Departamento de Processos Químicos (DPQ) da FEQ/UNICAMP de um ebuliômetro de fluxo, que opera de forma a possibilitar a separação quase que instantânea de ambas as fases sob a condição de equilíbrio. Também no caso do ebuliômetro de fluxo o estado de ELV é caracterizado pela medida das propriedades: temperatura (T), pressão (P) e composições das fases coexistentes (líquida, x_i e vapor, y_i).

Neste trabalho foi estudado o ELV de sistemas binários a pressão constante, formados por um álcool e um ácido carboxílico. Utilizou-se como álcool o *n*-butanol e como ácidos carboxílicos o ácido butírico e o ácido acético. Para estes sistemas foram encontrados na literatura somente dados isobáricos na região atmosférica (Tabela B-I, apêndice B), verificando-se a necessidade de se preencher lacunas de dados na faixa de baixa pressão.

Os dados foram coletados a 200 e a 400 mmHg, procurando sempre cobrir toda a faixa de concentração, incluindo os componentes puros. Também foi testada a qualidade termodinâmica dos dados, aplicando-se o teste de Fredenslund et al. (1977). Foram obtidos, ainda, os parâmetros de interação binária dos modelos de coeficientes de atividade da fase líquida, Wilson, UNIQUAC e NRTL.

1.1. Equilíbrio Líquido – Vapor

Na análise termodinâmica de um sistema PVT fechado com duas fases α e β em equilíbrio (Smith e Van Ness, 1980), ambas as fases são subsistemas abertos que trocam massa mutuamente através da interface. A variação da energia interna de cada fase devido a uma perturbação no estado de equilíbrio é dada por

$$d(U)^\alpha = Td(S)^\alpha - Pd(V)^\alpha + \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (1.1)$$

$$d(U)^\beta = Td(S)^\beta - Pd(V)^\beta + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (1.2)$$

onde a quantidade μ_i é chamada de potencial químico do componente i e é definida como

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(U)}{\partial n_i} \right]_{S,V,n_j} \quad (1.3)$$

Como o estado de equilíbrio implica em uniformidade de T e P, a variação total da energia interna é representada como segue

$$dU^t = dU^\alpha + dU^\beta = TdS^t - PdV^t + \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (1.4)$$

sendo

$$dS^t = dS^\alpha + dS^\beta \quad (1.5a)$$

$$dV^t = dV^\alpha + dV^\beta \quad (1.5b)$$

Como no sistema fechado ($\alpha+\beta$) $dU^t = TdS^t - PdV^t$, para que a equação (1.4) seja válida, no equilíbrio deve-se ter

$$\sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0 \quad (1.5)$$

Pela conservação de massa, a transferência de massa entre as fases é $dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$ e, sendo esse valor independente e arbitrário vem que, para um sistema de N componentes, no equilíbrio,

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1.7)$$

Essa equação pode ser generalizada para qualquer número de fases. Ela apresenta o critério geral de que, no equilíbrio, é necessário que o potencial químico de cada componente seja uniforme em todo o sistema.

Para considerar os desvios do comportamento ideal dos fluidos, Lewis e Randall (1921) introduziram o conceito de fugacidade f_i de um componente em uma mistura definida, na sua forma mais geral, por:

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1.8)$$

que, na forma integrada, resulta em:

$$\mu_i(P, T, x) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{f_i(P, T, x)}{f_i^\circ(T)} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1.9)$$

onde o sobrescrito “o” se refere ao estado de referência do gás ideal.

Pode-se também mostrar que a condição necessária, mas não suficiente, para o equilíbrio em um sistema fechado de N componentes a uma temperatura T e a uma pressão P para a fase vapor (v) e fase líquida (l), que a equação (1.7) pode ser expressa em termos de fugacidade como

$$f_i^v = f_i^l \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1.10)$$

Definindo os coeficientes de atividade da fase líquida (γ_i) e coeficiente de fugacidade da fase vapor (ϕ_i^v) como sendo

$$\gamma_i = \frac{f_i^l}{x_i f_i^o} \quad \phi_i^v = \frac{f_i^v}{y_i P} \quad (1.11)$$

chega-se a outra forma de escrever a equação (1.10)

$$\phi_i^v y_i P = x_i \gamma_i f_i^o \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1.12)$$

A baixas pressões o coeficiente de fugacidade (ϕ_i^v) e a fugacidade de referência (f_i^o) são usualmente calculadas utilizando a equação virial com o segundo coeficiente virial calculado, por exemplo, através da relação de Pitzer-Curl, modificada por Tsonopoulos (1974). Para substâncias que associam-se muito fortemente, como os ácidos carboxílicos e aldeídos, a teoria química (Prausnitz et al., 1980), com os coeficientes correlacionados segundo proposto por Hayden & O'Connell (1975), é mais adequada.

Em baixas pressões o valor do coeficiente de fugacidade é próximo da unidade e a fugacidade de referência é aproximadamente igual à pressão de vapor do componente puro na temperatura da mistura. O coeficiente de atividade da fase líquida é função da composição da fase e da temperatura do sistema e normalmente é calculado por equações oriundas da modelagem da mistura líquida.

Pela regra das fases de Gibbs (Smith e Van Ness, 1980), um sistema binário em ELV, apresenta dois graus de liberdade. Isso significa que no sistema de equações (1.12) acima, onde as incógnitas se resumem a temperatura, pressão e a composição molar das fases líquida e vapor, é possível resolver o sistema quando duas das propriedades são fixadas.

1.2. Consistência Termodinâmica

A determinação de dados experimentais de ELV está sujeita a erros de diversas naturezas, inerentes à configuração da aparelhagem, como desvios na calibração ou precisão dos instrumentos ou, ainda, na metodologia de coleta.

A termodinâmica fornece relações exatas que, teoricamente, permitem verificar a qualidade dos dados medidos, ou seja, para um conjunto de dados de sistemas binários P-T-x-y, podem ser estabelecidas relações matemáticas entre as quatro variáveis, de modo que, fixando-se três delas, a quarta pode ser calculada e comparada ao valor experimental. Se houver concordância dentro de limites pré-estabelecidos, diz-se que os dados são termodinamicamente consistentes.

O teste de consistência mais empregado e, portanto, utilizado neste trabalho é aquele proposto por Van Ness modificado por Fredenslund (1977). Seu ponto de partida é a equação de Gibbs-Duhem na forma da equação abaixo

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,x} dP - \sum_i (x_i d\bar{G}_i) \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1.13a)$$

ou

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,x} dP = \sum_i (x_i d\bar{G}_i) \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1.13b)$$

Aplicando-se a definição de grandeza excedente, temos que

$$d\left(\frac{G^E}{RT}\right) = \left(\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial T}\right)_{P,x} dT + \left(\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial P}\right)_{T,x} dP + \sum_i \left[x_i d\left(\frac{\overline{G}_i^E}{RT}\right) \right] \quad (1.14a)$$

ou

$$\left(\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial T}\right)_{P,x} dT + \left(\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial P}\right)_{T,x} dP = \sum_i \left[x_i d\left(\frac{\overline{G}_i^E}{RT}\right) \right] \quad (1.14b)$$

Da definição da energia livre de Gibbs tem-se que

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,x} \quad (1.15)$$

$$\left(\frac{\partial G/T}{\partial T}\right)_{P,x} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,x} - G = -\frac{1}{T^2} \left[G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,x} \right] \quad (1.16)$$

então, tem-se que,

$$\left(\frac{\partial G^E/RT}{\partial T}\right)_{P,x} = -\frac{H^E}{RT^2} \quad (1.17)$$

A derivada em relação à pressão temos que,

$$\left(\frac{\partial G^E/RT}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial G^E}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{V^E}{RT} \quad (1.18)$$

A energia livre em excesso parcial molar ($\overline{G}_i^E$) está relacionada com o coeficiente de atividade (Smith e Van Ness, 1980),

$$\left(\frac{\overline{G}_i^E}{RT} \right) = \ln \gamma_i \quad (1.19)$$

Fazendo-se as substituições das equações (1.17), (1.18) e (1.19) na equação (1.14b) e rearranjando-a tem-se que:

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i - \frac{V^E}{RT} dP + \frac{H^E}{RT^2} dT = 0 \quad (1.20)$$

No caso de sistemas isobáricos o termo que envolve o volume excedente desaparece e o termo envolvendo entalpia excedente é desprezado. O termo de entalpia excedente nem sempre é possível desprezar e, dependendo do sistema, tem magnitude apreciável, variando sensivelmente com a temperatura. Entretanto, é prática usual considerar o termo igual a zero, pela quase total inexistência de dados e/ou correlação de entalpia de mistura para os sistemas de interesse, em larga faixa de temperatura. Os efeitos dessa simplificação, quando possível, devem ser sempre verificados nos testes de consistência para evitar conclusões errôneas quanto à qualidade dos dados em análise.

Em sistemas isotérmicos, o termo de entalpia excedente desaparece e o termo envolvendo volume excedente pode ser sempre desprezado para baixas pressões, de modo que a forma isotérmica - isobárica (Prausnitz et al., 1980) dada pela equação (1.21) abaixo fornece resultados coerentes de consistência.

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (1.21)$$

O método Van Ness – Fredenslund, utiliza polinômios de Legendre até 6° ordem para estimar o G^E , cujos coeficientes são encontrados através da minimização dos quadrados da diferença entre as pressões experimentais e as calculadas. Este é o princípio do método de Barker (1953), também conhecido como método da Pressão Total.

Adota-se como critério de consistência, o valor médio das diferenças entre os y experimentais e os y calculados sob a seguinte forma:

$$\left| y_{i_{cal}} - y_{i_{exp}} \right| \leq \delta x_i + \delta y_i \quad (1.22)$$

sendo δx_i e δy_i as incertezas experimentais nas frações molares do líquido e do vapor. Fredenslund et al. (1977), estabelecem 0,01 como valor médio aceitável para $\delta x_i + \delta y_i$. Os resultados que obedecem a inequação (1.22) podem ser considerados consistentes. Caso contrário duas observações podem ser feitas: os dados são inconsistentes ou os métodos para o cálculo das fugacidades, entalpias ou volumes molares são inadequados.

1.3. Cálculo da Pressão de Vapor

Existem na literatura vários tipos de correlações para cálculo de pressão de vapor em função da temperatura, como pode ser visto em Reid et al. (1987). A equação de Antoine foi a expressão utilizada nos cálculos deste trabalho pois é uma das expressões simples e por ser o tipo mais comum na utilização em subrotinas de programas para cálculo de ELV, embora não seja tão precisa fora das faixas de operação trabalhada. Possui a seguinte forma:

$$\log P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (1.23)$$

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

Outra equação que correlaciona bem os dados de pressão de vapor é a equação adotada na coleção DIPPR (1985) de propriedades de compostos puros, dada por:

$$\ln P_i^{sat} = A_i + \frac{B_i}{T} + C_i \ln T + D_i T^{E_i} \quad (1.24)$$

onde A_i , B_i , C_i , D_i , e E_i são constantes ajustáveis.

1.4. Cálculo do Coeficiente de Atividade

Os coeficientes de atividades da fase líquida podem ser calculados a partir dos dados experimentais, segundo procedimento adotado por Prausnitz, et al. (1986). Isolando-se o termo γ_i da equação

$$y_i \hat{\phi}_i^V P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp \left[\frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (1.25)$$

obtém-se um coeficiente de atividade “experimental”, dado por:

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} \frac{\hat{\phi}_i^V}{\phi_i^{sat}} \exp \left[- \frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (1.26)$$

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

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

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

Os valores de coeficientes de atividade (equação (1.25)) são utilizados para auxiliar na estimativa de parâmetros de modelos que os descrevem.

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

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (1.27)$$

Modelos para a energia livre de Gibbs excedente podem ser encontrados na literatura (Reid et al., 1987). Muitos deles são empíricos, alguns possuidores de um certo embasamento teórico. A uma dada temperatura, a energia livre de Gibbs excedente de uma mistura depende da composição e, em menor grau, da pressão do sistema. A baixas e médias pressões é aceitável desprezar a dependência da energia livre de Gibbs em relação à pressão, já que o efeito é suficientemente pequeno. Dessa forma, os modelos adotados para a representação do coeficiente de atividade da fase líquida, também ficam como função da temperatura e composição. Esses modelos levam em consideração a energia de interação entre as moléculas, expressa na forma de parâmetros de interação binária.

Neste trabalho, adotaram-se três modelos para a representação dos coeficientes de atividade da fase líquida nos cálculos do ELV: Wilson, UNIQUAC e NRTL. Suas expressões foram retiradas de Gmehling, et al. (1977) e são mostradas na Tabela

Tabela I.1 – Modelos de coeficiente de atividade da fase líquida

Modelos	Parâmetros	$\ln \gamma_i =$
Wilson:	$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp \left[-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ji}}{Rt} \right]$ $\Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = 1$	$-\ln \left(\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij} \right) + 1 - \sum_{k=1}^m \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{kj}}$
NRTL:	$\tau_{ji} = \frac{(g_{ji} - g_{ii})}{RT}$ $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$ $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$ $G_{ii} = G_{jj} = 1$	$\frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \left(\tau_{ji} - \frac{\sum_{n=1}^m x_n \tau_{ni} G_{ni}}{\sum_{l=1}^m x_l G_{li}} \right)$
UNIQUAC:	$\tau_{ji} = \exp \left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right)$ $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1$ $l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$	$\ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$ $\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\mathcal{G}_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j$ $\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^m \mathcal{G}_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^m \frac{\mathcal{G}_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \mathcal{G}_k \tau_{kj}} \right]$ $z = 10$

sendo,

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

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

$\alpha_{ij} \equiv$ parâmetros não randômicos; $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$

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

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

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

O método mais simples de se estimar os parâmetros de cada modelo consiste em se minimizar a diferença entre os coeficientes de atividade “experimentais” e os calculados pelo método dos mínimos quadrados. Neste caso a função objetivo a ser minimizada teria a forma:

$$FO = \sum_i^N \sum_j^{NP} \left(\frac{\gamma_i^{cal} - \gamma_i^{exp}}{\gamma_i^{exp}} \right)_j^2 \quad (1.28)$$

A desvantagem deste método é que os coeficientes de atividade “experimentais” não são medidos diretamente, sendo calculados a partir dos dados de equilíbrio.

Outro procedimento de correlação de dados P-T-x, consiste na minimização do quadrado das diferenças entre pressões experimentais e calculadas, o que equivale ao método de Barker (1953). A função a ser minimizada, FO, fica:

$$FO = \sum_j^{NP} (P^{cal} - P^{exp})_j^2 \quad (1.29)$$

Uma inconveniência em ambos os métodos, reside em não se levar em consideração os erros experimentais nas variáveis medidas, os quais podem influenciar nos parâmetros ajustados. Uma técnica alternativa foi desenvolvida por Anderson et al. (1978) e também discutido por Prausnitz et al. (1980), baseada no método da máxima verossimilhança, que busca os parâmetros de um modelo levando em consideração prováveis incertezas experimentais em todas as variáveis medidas, minimizando a função objetivo, FO:

$$FO = \sum_j^{NP} \left\{ \frac{(P^{cal} - P^{exp})_j^2}{\sigma_{P_j}^2} + \frac{(T^{cal} - T^{exp})_j^2}{\sigma_{T_j}^2} + \sum_i^{N-1} \left[\frac{(x_i^{cal} - x_i^{exp})_j^2}{\sigma_{x_j}^2} + \frac{(y_i^{cal} - y_i^{exp})_j^2}{\sigma_{y_j}^2} \right] \right\} \quad (1.30)$$

sendo σ a variância estimada de cada propriedade e os superscritos “cal” e “exp” indicam valores calculados e experimentais, respectivamente. A cada iteração determinam-se os valores “calculados” de P , T , x_i e y_i através de algoritmo de pontos de bolha e de orvalho.

Conhecendo-se somente P , T e x_i o método da máxima verossimilhança também pode ser usado na determinação de parâmetros e, neste caso, a função objetivo, FO , a ser minimizada reduz-se a:

$$FO = \sum_j^{NP} \left[\frac{(P^{cal} - P^{exp})_j^2}{\sigma_{P_j}^2} + \frac{(T^{cal} - T^{exp})_j^2}{\sigma_{T_j}^2} + \sum_i^{N-1} \frac{(x_i^{cal} - x_i^{exp})_j^2}{\sigma_{x_j}^2} \right] \quad (1.31)$$

A função de verossimilhança é definida como conjunto de probabilidade dos valores observados das variáveis para qualquer série de valores reais, parâmetros de um modelo de variância dos erros, onde a melhor estimativa dos parâmetros e valores reais é aquela que maximiza essa função de verossimilhança assumindo uma distribuição normal para os erros experimentais. Maiores detalhes sobre o método podem ser encontrados em Anderson et al. (1978).

Stragevitch (1997), em seu trabalho desenvolveu uma adaptação das equações baseadas no princípio da máxima verossimilhança que conceitualmente já eram completamente estabelecidas para o caso de múltiplas restrições, no sentido de facilitar a implementação computacional do algoritmo. O trabalho foi elaborado com o intuito principal de se correlacionar os parâmetros de equilíbrio líquido – líquido (ELL), porém o autor estendeu sua análise para os sistemas de ELV com qualquer número de componentes, e com diferentes números de componentes simultaneamente. Ambas aplicações foram efetuadas para modelos de energia livre de Gibbs excedentes.

1.5. Cálculo do Coeficiente de Fugacidade

Quando ácidos carboxílicos estão presentes em uma mistura, devem ser calculados os coeficientes de fugacidade usando-se a teoria química.

A teoria química estabelece que há um equilíbrio de dimerização do tipo:



onde i e j são duas moléculas de monômeros (que podem, ou não, ser quimicamente idênticas) que formam um dímero ij (Prausnitz et al., 1980). Para descrever este equilíbrio químico quantitativamente usa-se a constante de equilíbrio, sob a forma:

$$K_{ij} = \frac{f_{ij}}{f_i f_j} = \frac{z_{ij} \phi_{ij}^*}{z_i z_j \phi_i^* \phi_j^* P} \quad (1.33)$$

A constante de equilíbrio pode, ainda, ser correlacionada como:

$$K_{ij} = -\frac{B_{ij}^D (2 - \delta_{ij})}{RT} \quad (1.34)$$

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

O coeficiente de fugacidade do componente i (monômero), de acordo com Nothnagel et al. (1973), é dado por:

$$\phi_i^v = \frac{z_i \phi_i^\#}{y_i} \quad (1.35)$$

onde y_i é a fração molar aparente do componente i , significando que a dimerização foi desprezada, ou seja, o fluido contém somente moléculas do monômero i .

Considerando-se que a mistura $i - j$ é ideal, a regra de fugacidade de Lewis se aplica e o valor de $\phi_i^\#$ é calculado por:

$$\ln \phi_i^\# = \frac{B_i^F P}{RT} \quad (1.36)$$

onde B_i^F é a contribuição livre para o segundo coeficiente virial do componente i , demonstrado mais adiante.

O cálculo das frações molares verdadeiras z_i apresenta um grau de dificuldade e é obtido pela resolução simultânea do balanço de material ($\sum_{i=1}^m z_i = 1$) e das equações de equilíbrio químico para todas as possíveis reações de dimerização (associação e solvatação). São desprezadas neste trabalho as reações de trimerização e quadrimerização que também podem ocorrer.

1.5.1. Cálculo do Segundo Coeficiente Virial

Hayden & O'Connell (1975) desenvolveram uma correlação para B_{ij} considerando separadamente as interações físicas moleculares (atração e

repulsão) e as “químicas”, como pontes de hidrogênio. Deste modo o segundo coeficiente virial do componente puro e cruzado, é dado por:

$$B_{ij} = B_{ij}^F + B_{ij}^D \quad (1.37)$$

onde

$$B_{ij}^F = (B_{apolar}^F)_{ij} + (B_{polar}^F)_{ij} \quad (1.38)$$

$$B_{ij}^D = (B_{meta-estável})_{ij} + (B_{ligação})_{ij} + (B_{químico})_{ij} \quad (1.39)$$

aqui o supraescrito F denota moléculas relativamente livres (forças físicas fracas), e D denota moléculas relativamente “ligadas” ou “dimerizadas” (forças químicas).

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

$$(B_{apolar}^F)_{ij} = b_{0ij} \left(0,94 - \frac{1,47}{T_{ij}^{*1}} - \frac{0,85}{T_{ij}^{*2}} - \frac{1,015}{T_{ij}^{*3}} \right) \quad (1.40)$$

$$(B_{polar}^F)_{ij} = -b_{0ij} \mu_{ij}^* \left(0,74 - \frac{3,0}{T_{ij}^{*1}} - \frac{2,1}{T_{ij}^{*2}} - \frac{2,1}{T_{ij}^{*3}} \right) \quad (1.41)$$

$$(B_{meta-estável})_{ij} + (B_{ligação})_{ij} = b_{0ij} A_{ij} \exp \left(\frac{\Delta h_{ij}}{T_{ij}^*} \right) \quad (1.42)$$

$$(B_{químico})_{ij} = b_{0ij} E_{ij} \left(1 - \exp \left(\frac{1500 \eta_{ij}}{T} \right) \right) \quad (1.43)$$

$$\frac{1}{T_{ij}^*} = \frac{1}{T_{ij}^*} - 1,6 \omega_{ij} \quad (1.44)$$

$$T_{ij}^* = \frac{T}{(\varepsilon_{ij}/k)} \quad (1.45)$$

Parâmetros independentes da temperatura usados nas equações (1.40) a (1.45) são:

$$b_{0ij} = 1,26184 \sigma_{ij}^3 \quad (\text{cm}^3/\text{mol}) \quad (1.46)$$

$$\mu_{ij}^* = \mu_{ij}^* \quad \mu_{ij}^* < 0,04 \quad (1.47a)$$

$$\mu_{ij}^* = 0 \quad 0,04 \leq \mu_{ij}^* < 0,25 \quad (1.47b)$$

$$\mu_{ij}^* = \mu_{ij}^* - 0,25 \quad \mu_{ij}^* \geq 0,25 \quad (1.47c)$$

$$A_{ij} = -0,3 - 0,05 \mu_{ij}^* \quad (1.48)$$

$$\Delta h_{ij} = 1,99 + 0,2 \mu_{ij}^{*2} \quad (1.49)$$

$$\mu_{ij}^* = \frac{7243,8 \mu_i \mu_j}{(\varepsilon_{ij}/k) \sigma_{ij}^3} \quad (1.50)$$

$$E_{ij} = \exp \left\{ \eta_{ij} \left(\frac{650}{(\varepsilon_{ij}/k) + 300} - 4,27 \right) \right\} \quad \text{para } \eta_{ij} < 4,5 \quad (1.51a)$$

ou

$$E_{ij} = \exp \left\{ \eta_{ij} \left(\frac{42800}{(\varepsilon_{ij}/k) + 22400} - 4,27 \right) \right\} \quad \text{para } \eta_{ij} \geq 4,5 \quad (1.51b)$$

onde

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

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

As unidades da temperatura (T), o tamanho molecular (σ) e momento dipolar (ω) são, respectivamente, K, Å e Debye.

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

$$\omega_{ii} = 0,006026R_{Di} + 0,02096R_{Di}^2 - 0,001366R_{Di}^3 \quad (1.52)$$

$$(\varepsilon_{ii}/k) = (\varepsilon_{ii}^0/k) \left\{ 1 - \xi c_1 \left[1 - \frac{\xi(1+c_1)}{2} \right] \right\} \quad (1.53)$$

$$\sigma_{ii} = \sigma_{ii}^0 (1 + \xi c_2)^{1/3} \quad (1.54)$$

onde

$$(\varepsilon_{ii}^0/k) = T_{ci} \left[0,748 + 0,91\omega_{ii} - \frac{0,4\eta_{ii}}{2 + 20\omega_{ii}} \right] \quad (1.55)$$

$$\sigma'_{ii} = (2,44 - \omega_{ii}) \left(\frac{1,0133 T_{ci}}{P_{ci}} \right)^{1/3} \quad (1.56)$$

$$\xi = 0 \text{ para } \mu_i < 1,45 \text{ ou} \quad (1.57a)$$

$$\xi = \frac{1,7941 \times 10^7 \mu_i^4}{\left[\left(2,882 - \frac{1,882 \omega_{ii}}{0,03 + \omega_{ii}} \right) T_{ci} \sigma_{ii}'^6 (\varepsilon_{ii}/k) \right]} \quad \text{para } \mu_i \geq 1,45 \quad (1.57b)$$

$$c_1 = \frac{16 + 400 \omega_{ii}}{10 + 400 \omega_{ii}} \quad (1.58)$$

$$c_2 = \frac{3}{10 + 400 \omega_{ii}} \quad (1.59)$$

Parâmetros de componentes puros requeridos nas equações (1.52) a (1.59) são:

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

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

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

Parâmetros cruzados (ε_{ij}/k) , σ_{ij} e ω_{ij} ($i \neq j$) são calculados usando regras de mistura adequadas e parâmetros de componentes puros dados pelas equações (1.52) a (1.59).

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2} (\omega_{ii} + \omega_{jj}) \quad (1.60)$$

$$(\varepsilon_{ij}/k) = (\varepsilon_{ij}/k) (1 + \xi' c_1') \quad (1.61)$$

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}' (1 - \xi' c_2') \quad (1.62)$$

onde

$$(\varepsilon_{ij}/k) = 0,71 [(\varepsilon_{ii}/k)(\varepsilon_{jj}/k)]^{1/2} + \frac{0,6}{\left[\frac{1}{(\varepsilon_{ii}/k)} + \frac{1}{(\varepsilon_{jj}/k)} \right]} \quad (1.63)$$

$$\sigma_{ij}' = (\sigma_{ii} \sigma_{jj})^{1/2} \quad (1.64)$$

$$\xi' = \frac{\mu_i^2 (\varepsilon_{jj}/k)^{2/3} \sigma_{jj}'^4}{(\varepsilon_{ij}/k) \sigma_{ij}'^6} \quad \text{para } \mu_i \geq 2 \text{ e } \mu_j = 0 \quad (1.65a)$$

ou

$$\xi' = \frac{\mu_j^2 (\varepsilon_{ii}/k)^{2/3} \sigma_{ii}'^4}{(\varepsilon_{ij}/k) \sigma_{ij}'^6} \quad \text{para } \mu_j \geq 2 \text{ e } \mu_i = 0 \quad (1.65b)$$

ou

$$\xi' = 0 \quad \text{para todos os outros valores de } \mu_i \text{ e } \mu_j \quad (1.65c)$$

$$c_1' = \frac{16 + 400\omega_{ij}}{10 + 400\omega_{ij}} \quad (1.66)$$

$$c_2' = \frac{3}{10 + 400\omega_{ij}} \quad (1.67)$$

Todas as constantes termofísicas utilizadas para o teste de consistência e para o ajuste dos parâmetros de interação binária dos modelos de coeficientes de atividade da fase líquida, encontram-se na Tabela B-II do apêndice B.

2. Metodologia Experimental

A determinação experimental dos dados de ELV pode ser feita tanto de forma isobárica como isotérmica. Existem vários métodos para obtenção de dados de ELV descritos na literatura. Hála et al. (1967) fizeram um estudo bastante profundo a respeito das técnicas utilizadas e suas características. Abbott (1986) e Marsh (1989) complementaram o trabalho de Hála et al. (1967), apresentando novos métodos desenvolvidos mais recentemente. Entretanto, nos últimos anos praticamente não houve inovações significativas nos processos de obtenção de dados de ELV, que trouxessem grande mudança nos princípios e equipamentos utilizados até então.

Os métodos de determinação direta de dados de ELV (Hála et al., 1967) são classificados geralmente nos seguintes grupos:

- Método de destilação
- Método estático
- Método de ponto de bolha e ponto de orvalho
- Método de recirculação
- Método de fluxo

Por questões de simplicidade, passa-se a detalhar o método de fluxo que foi o usado neste trabalho.

2.1. Método de Fluxo

Este método é utilizado principalmente, para estudo de sistemas com miscibilidade parcial na fase líquida, sistemas reativos e principalmente para que se alcance o estado estacionário o mais rápido possível. O princípio é o mesmo do método de recirculação, sendo que a grande diferença é que neste método a câmara de separação é alimentada por um fluxo de composição constante. O nome método de fluxo foi adotado porque a solução sai do balão de aquecimento passa pela câmara de separação onde se estabelece o equilíbrio e segue para a seção de amostragem sem haver circulação, em fluxo direto.

2.2. Dados de Sistemas Álcool – Ácido Existentes na Literatura

Os álcoois e os ácidos carboxílicos apresentam uma certa reatividade química entre si, formando os seus respectivos ésteres. Entretanto como essa reatividade é bastante moderada, em determinadas condições, pode-se conseguir eliminá-la e evitar que a presença de produtos de reação altere o ELV do binário. Muito poucos estudos existem para este tipo de sistema, sendo a sua maioria de dados isobáricos a 760 mmHg (Tabela I do apêndice B).

Basicamente, todos os autores de dados de ELV de sistemas binários do tipo ácido – álcool utilizaram-se de equipamentos baseados no método de fluxo, com raras exceções. Recentemente alguns autores reportam medições de dados deste tipo de sistema, adotando o método estático para viabilizar medições abaixo de 1 bar (Staatz, 1994 e Raatschen, 1985).

Capítulo 2

Experimental

1. Descrição do Equipamento

A determinação experimental dos dados de ELV é realizada num ebulliômetro desenvolvido por Vilín et al. (1954), baseado no método de fluxo.

Uma foto do ebulliômetro de fluxo do LPT é mostrada na Fig. 2.1 e o seu esquema geral está ilustrado na Fig. 2.2. Na Fig. 2.3 representa-se um esquema geral da montagem experimental.

O líquido inicialmente (mistura binária álcool – ácido) é colocado dentro do frasco de armazenamento (*A*) (Fig. 2.2). O mecanismo de flutuação (*J*) imediatamente estabelece um nível constante no tubo de vaporização onde o líquido é conduzido à fervura no aquecedor (*B*) (resistência elétrica que provoca a vaporização dividindo o sistema em duas fases: uma fase líquida e outra fase vapor). As bolhas de vapor e líquido passam pelo tubo de Cottrell (*C*) chegando à câmara de separação (*D*), onde se encontra o termômetro.

O vapor é separado do líquido no separador de fases (*E*) e depois condensado totalmente em um condensador altamente eficaz (*F*), drenando para um coletor (*H*). O líquido que simultaneamente flui através do sifão é resfriado no trocador

de calor (*G*) e coletado no reservatório do líquido (*I*). As primeiras frações de vapor e de líquido são desprezadas, eliminando assim possíveis impurezas, e são coletadas separadamente. Depois que a temperatura, e de fato toda a operação torna-se estável, os coletores do vapor e líquido são girados e as amostras são coletadas em recipientes limpos para análise.

O aquecimento é estabelecido de maneira que a quantidade do líquido seja cerca de 10 vezes maior do que a de vapor. Antes de finalizar a medição, os coletores são novamente girados para que o aquecimento seja interrompido. Qualquer irregularidade de fervura será coletada separadamente e não contaminará a amostra de análise.

Da experiência já acumulada a este laboratório (LPT/DPQ) na realização deste tipo de investigação, não mais do que 200 ml de mistura são necessários para alimentação do reservatório (*A*).

No caso deste trabalho, as análises das fases líquida e vapor coletadas foram feitas cromatograficamente, requerendo cerca de 1 ml no máximo de cada amostra respectivamente. A determinação completa dura de 10-15 min, incluindo as análises, após o líquido atingir seu ponto de ebulição que dura somente alguns segundos.

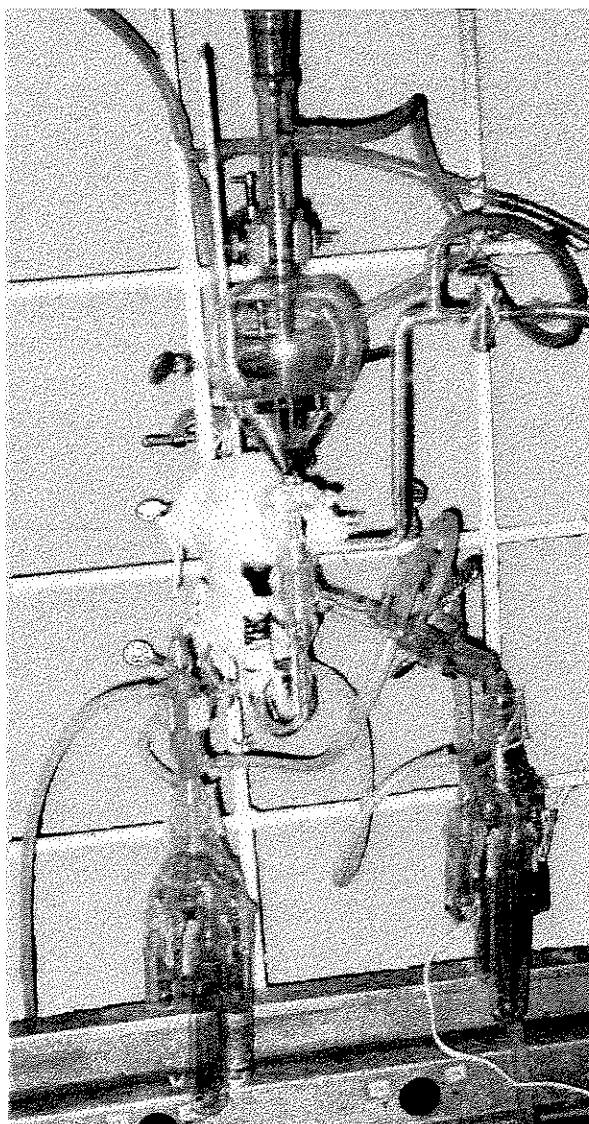


Fig. 2.1 – Foto do ebuliômetro de fluxo

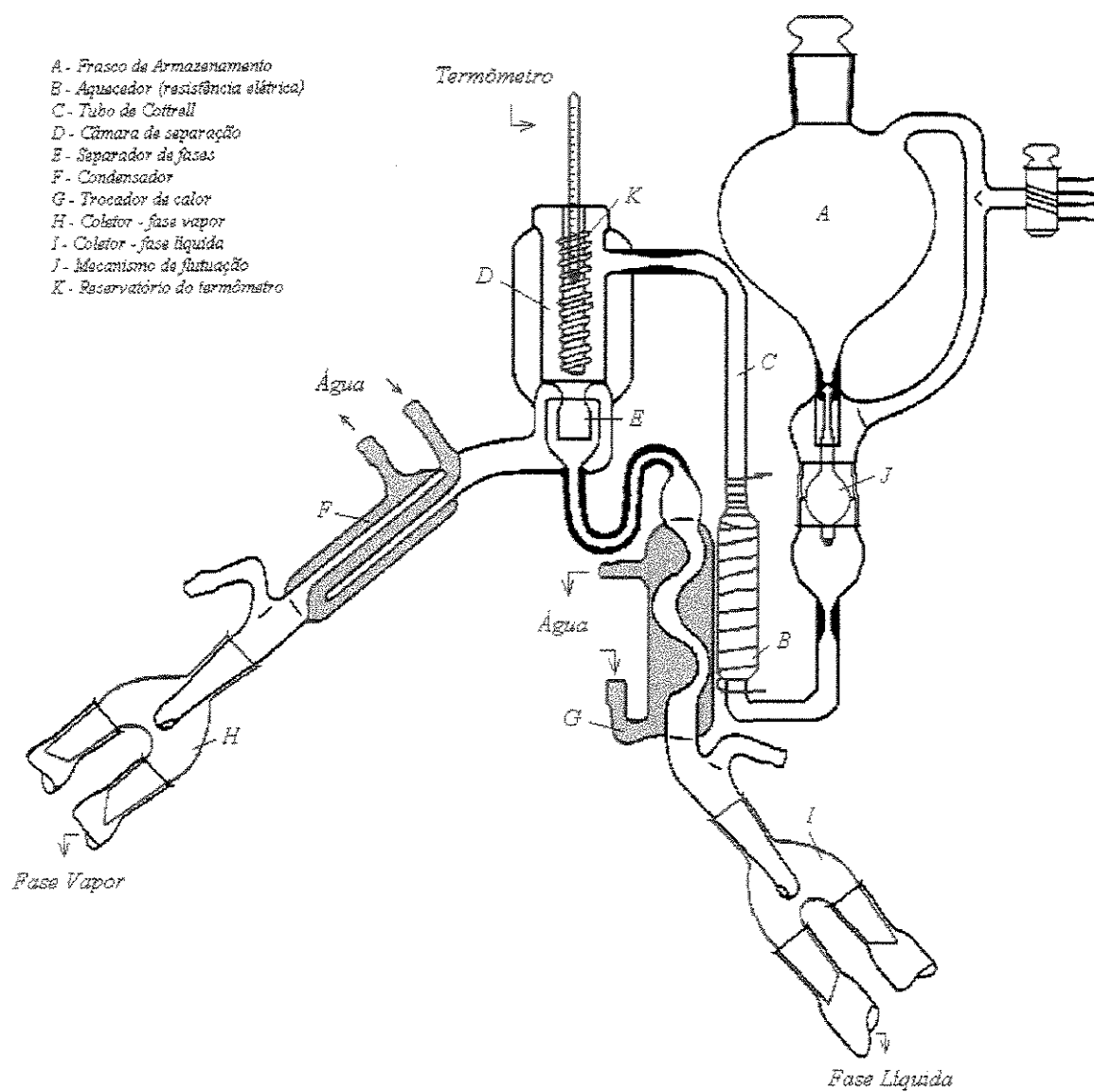


Fig. 2.2 – Esquema do ebuliômetro de fluxo

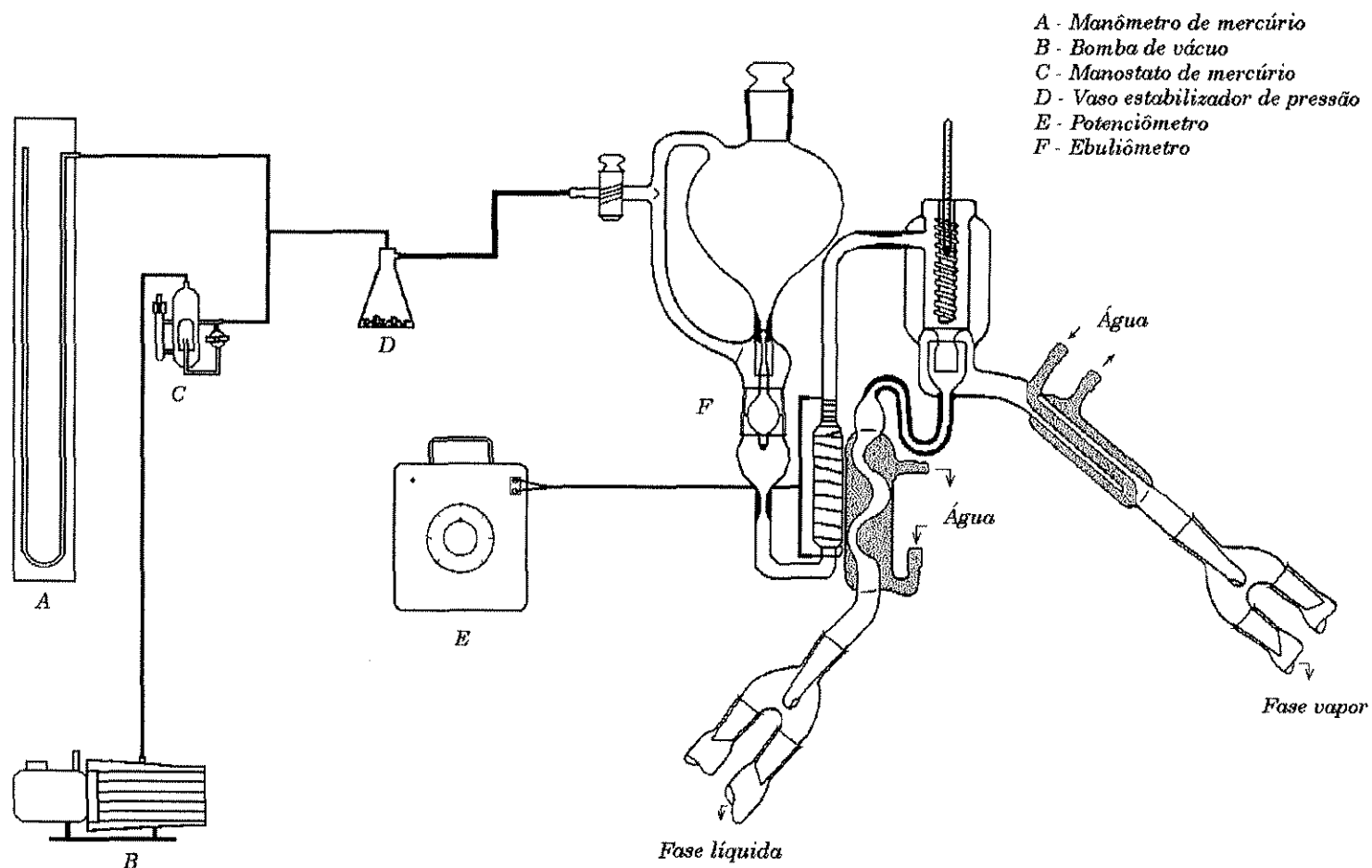


Fig. 2.3 – Esquema geral da aparelhagem

1.1. Manômetro de Mercúrio

Conforme descrito por Krähenbühl (1987), o manômetro de mercúrio utilizado consiste de um tubo de vidro em “U”, contendo mercúrio limpo e isento de ar, com 125 cm de altura e 0,8 cm de diâmetro interno. Uma de suas extremidades é fechada e evacuada e a outra é conectada ao sistema. A pressão é lida em escala milimetrada com precisão de 0,5 mmHg. Junto ao manômetro encontra-se um termômetro de mercúrio com escala de -10°C a 100°C e precisão de 0,5°C para indicar a temperatura ambiente necessária à correção de pressão (Apêndice A).

1.2. Termômetros

Os Termômetros utilizados na montagem experimental são de mercúrio, da marca Precision previamente calibrados, com precisão de 0,1°C e destinados à medida da temperatura de equilíbrio na câmara de separação. O outro termômetro utilizado está acoplado ao manômetro de mercúrio a fim de detectar a temperatura ambiente no momento de acerto da pressão, a fim de se processar as correções em função dessa temperatura.

2. Calibração dos Instrumentos

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

2.1. Temperatura

Os termômetros empregados na determinação das temperaturas de equilíbrio, cuja precisão é de $0,1^{\circ}\text{C}$, foram calibrados com termômetros de mercúrio fornecidos pela Ever Ready Thermometer Co. Inc., com precisão da mesma precisão. Todos os termômetros de calibração eram de imersão total. Construiu-se uma curva de calibração para os termômetros do ebuliômetro a partir da comparação entre as leituras do mesmo e do termômetro de calibração. Como os ensaios mostraram que as medidas dos termômetros estavam situadas dentro da precisão dos termômetros de calibração, considerou-se que os termômetros do ebuliômetro estavam calibrados corretamente, sem necessidade de ajuste.

2.2. Pressão

De acordo com Benedict (1984), a pressão lida no manômetro em “U” deve ser corrigida levando-se em conta o efeito capilar do fluido, a dependência do seu peso específico com a temperatura e gravidade, através da equação (A.5), cuja dedução pode ser vista no Apêndice A.

A precisão da medida da pressão é da ordem de 1,0 mmHg.

2.3. Composição

A análise das composições das fases líquidas e vapor foi feita num cromatógrafo a gás, modelo CG-35 da *Instrumentos Científicos C.G, Ltda.*, com detector de condutividade térmica. O cromatógrafo estava acoplado a um integrador *Varian*, modelo CDS 111. Foi empregada uma coluna do tipo

carbowax, com 1,5 m de comprimento e 1/8" de diâmetro. Hidrogênio ultrapuro, de origem eletrolítica, foi utilizado como gás de arraste.

Para o sistema Butanol – Ácido Butírico a cromatografia desenvolveu-se nas seguintes condições: temperatura do injetor: 203°C, temperatura da coluna: 193°C, temperatura do detector: 257°C, vazão de hidrogênio: 37,5 ml/min, corrente no filamento: 120 mA. Entretanto, para o sistema Butanol – Ácido Acético a cromatografia desenvolveu-se nas seguintes condições: temperatura do injetor: 160°C, temperatura da coluna: 150°C, temperatura do detector: 258°C, vazão de hidrogênio: 40,0 ml/min, corrente no filamento: 130 mA

A precisão dos resultados obtidos é da ordem de 10^{-3} . Geralmente, neste tipo de equipamento, a resposta fornecida (área dos picos) varia conforme a concentração e com o tipo de substância analisada. Assim, segundo Ciola (1973), o valor real da composição de cada componente é dado como valor corrigido através de uma média ponderada dos valores obtidos com o cromatógrafo, onde os pesos (chamados de *fatores relativos de resposta*) são determinados através da construção de uma curva de calibração feita com misturas de composições previamente conhecidas. O benzeno é colocado como substância de referência e o valor de seu fator de resposta é considerado unitário.

3. Teste de Calibração

Antes de utilizar o ebuliômetro para o estudo do ELV de sistemas reativos, foram realizados alguns testes para verificar o seu comportamento para sistemas mais simples, com o intuito de se testar a qualidade dos dados coletados no equipamento, o funcionamento do ebuliômetro como também do sistema de medição da temperatura e da pressão. Primeiramente foi obtida uma curva de pressão de vapor do etanol entre as pressões 190 e 700 mmHg e depois

determinou-se o ELV de uma mistura que apresenta certo grau de complexidade, o sistema água – ácido acético, a 500 mmHg.

3.1. Etanol

O Etanol na coleta de dados de pressão de vapor, foi escolhido para se iniciar os testes do operador e da aparelhagem por ser uma substância bem estudada e por se dispor de vários dados confiáveis na literatura. Para esta análise foi utilizado etanol absoluto da Merck, designado como tipo para análise (p.a.) e foi utilizado sem nenhum trabalho de purificação adicional. O teor mínimo de pureza fornecido pelo fabricante é de 99,8% em base molar, determinado por cromatografia gasosa. Uma análise foi feita em laboratório através de cromatografia gasosa e empregando condutividade térmica como sistema de detecção, não se encontrando nenhum pico extra nos cromatogramas.

Os dados obtidos estão apresentados na Tabela B-III e os valores da pressão já se apresentam corrigidos conforme procedimento do Apêndice A.

Os dados experimentais foram comparados aos de Ambrose et al. (1970) e aos de Maciel (1985), ajustados pela equação (1.23) de Antoine e equação (1.24) DIPPR.

Os valores das constantes ajustáveis dessas duas equações estão apresentados na Tabela B-IV. As Figuras 2.4 a 2.7 ilustram o comportamento dos dados experimentais obtidos com o ebuliômetro de fluxo comparados aos dados de Ambrose et al. (1970) e Maciel (1985).

Nas Figuras 2.6 e 2.7 compara-se os dados obtidos aos dados correlacionados de Ambrose et al. (1970) e de Maciel (1985), podendo-se verificar que os pontos experimentais se aproximam aos pontos de comparação.

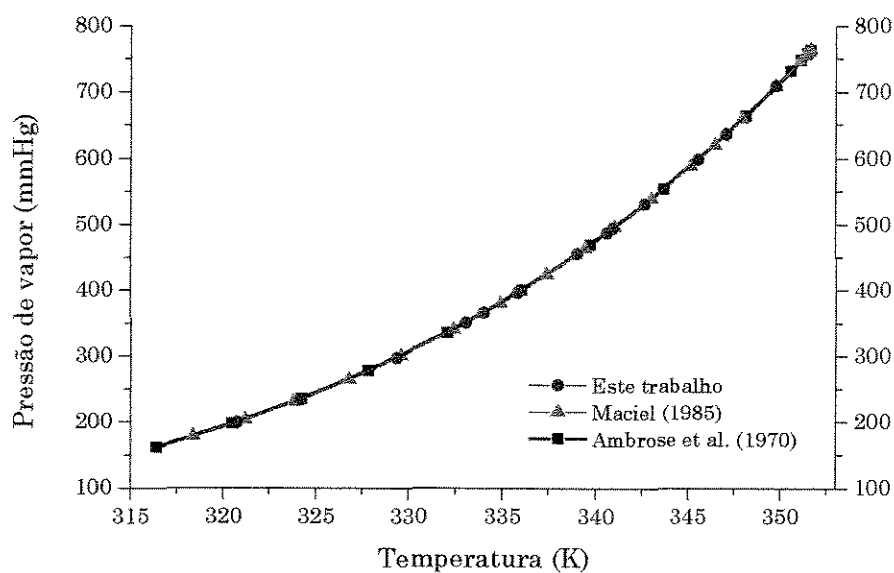


Fig. 2.4 – Curva de pressão de vapor do etanol
(utilizando equação de Antoine)

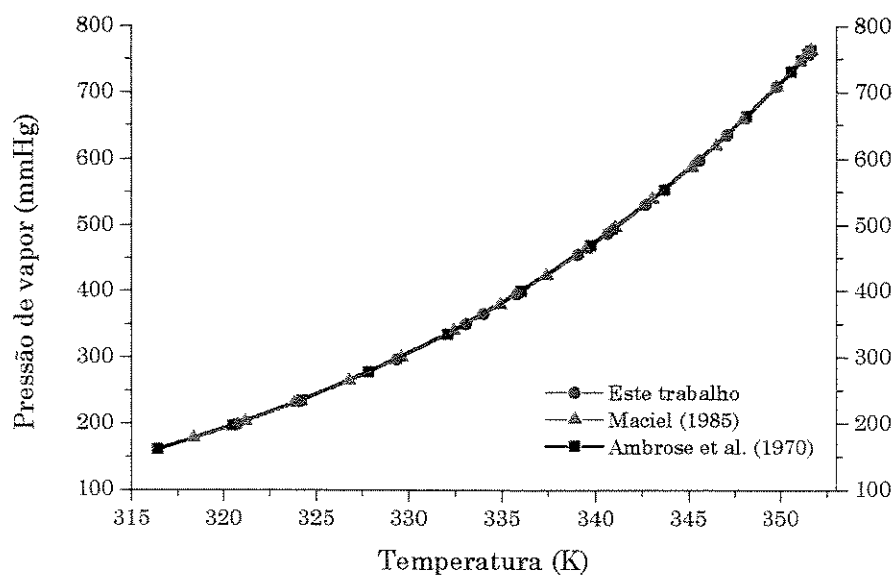


Fig. 2.5 – Curva de pressão de vapor do etanol
(utilizando equação DIPPR)

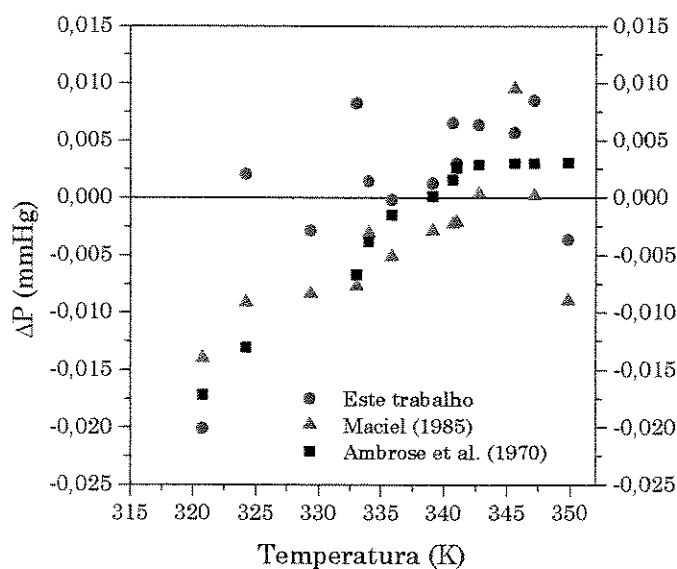


Fig. 2.6 – Desvio relativo da pressão de vapor do etanol – equação de Antoine

$$\left[\frac{\Delta P}{P_{cal}} = \frac{(P_{exp} - P_{cal})}{P_{cal}} \right]$$

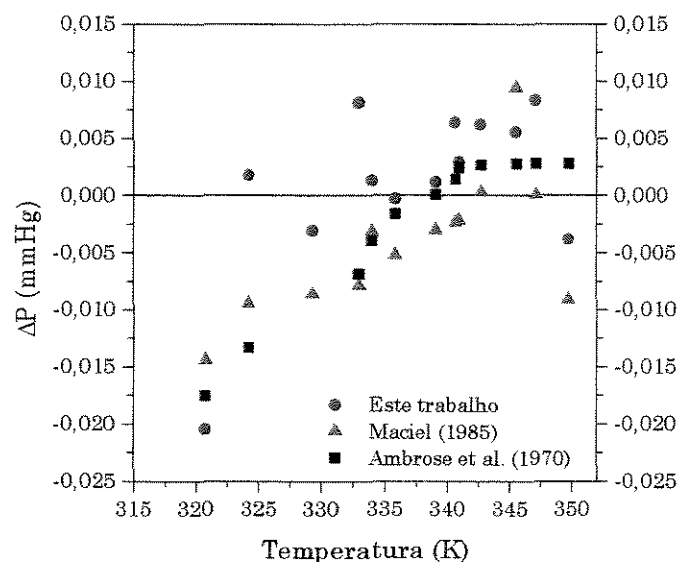


Fig. 2.7 – Desvio relativo da pressão de vapor do etanol – Equação DIPPR

$$\left[\frac{\Delta P = (P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}})}{P_{\text{cal}}} \right]$$

3.2. Sistema Água – Ácido Acético

Neste estudo utilizou-se água destilada e deionizada e o ácido acético absoluto da Merck, designado como tipo para análise (p.a.), utilizado sem nenhum trabalho de purificação adicional. O teor mínimo de pureza fornecido pelo fabricante é de 99,8% em base molar, determinado por cromatografia gasosa. Foi feita uma análise com as substâncias através de cromatografia gasosa, e empregando condutividade térmica como sistema de detecção, não se encontrou nenhum pico extra nos cromatogramas.

Os dados obtidos estão apresentados na Tabela B-V. A Fig. 2.8 ilustra o comportamento dos dados experimentais obtidos neste trabalho e os dados de Krähenbühl (1987), à pressão de 500 mmHg.

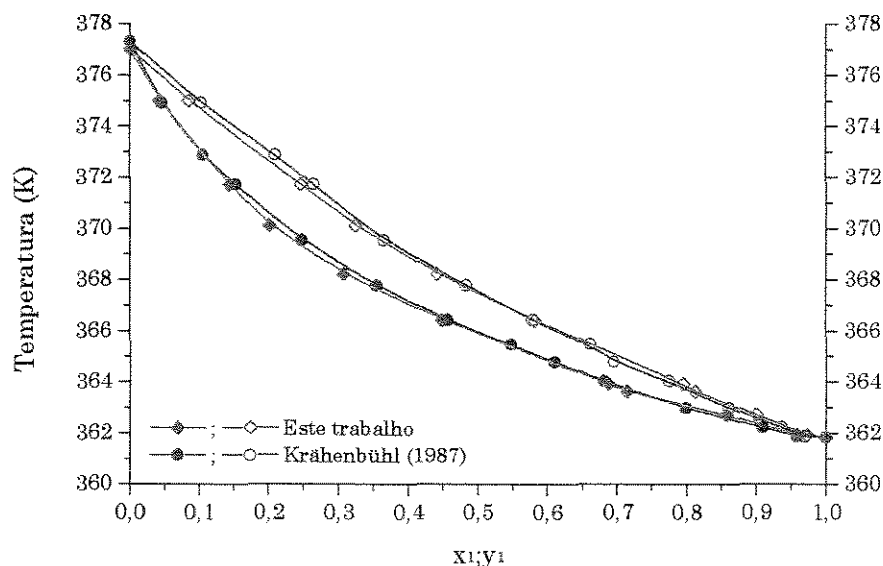


Fig. 2.8 - ELV Água⁽¹⁾ – Ácido Acético⁽²⁾ a 500 mmHg

Krähenbühl (1987) verificou a consistência termodinâmica dos seus dados, através do método de integração da equação da coexistência e do método de Van Ness-Fredenslund, obtendo como resultado, $\overline{\Delta y} = 0,0095$ e $\overline{\Delta y} = 0,0463$ através dos dois métodos respectivamente.

A média do desvio calculado pelo método de Van Ness-Fredenslund é da ordem de 0,04, enquanto que o método da equação da coexistência apresenta um desvio significativamente menor. A autora crê que o desvio relativamente elevado do teste de Van Ness-Fredenslund deva-se à má correlação de $\underline{G}^E$ por polinômio de Legendre (com grau de 1 a 5), não podendo ser necessariamente creditado à má qualidade dos dados, haja visto o resultado do teste da equação da coexistência.

Neste trabalho a qualidade dos dados experimentais coletados com o ebuliômetro de fluxo foi verificada pelo método proposto por Van Ness modificado por Fredenslund (1977), e obtendo-se $\overline{\Delta y} = 0,031$. Como em seu trabalho os dados foram considerados consistentes, pode-se concluir que os obtidos com o ebuliômetro de fluxo também são consistentes, por apresentar um $\overline{\Delta y}$ inferior ao da autora, quando se verifica a qualidade dos dados através do método Van Ness modificado por Fredenslund (1977).

Na Fig. 2.9 está representada a distribuição das diferenças entre os y experimentais e os y estimados em função de x_1 , para os dados obtidos experimentais e para os de Krähenbühl (1987).

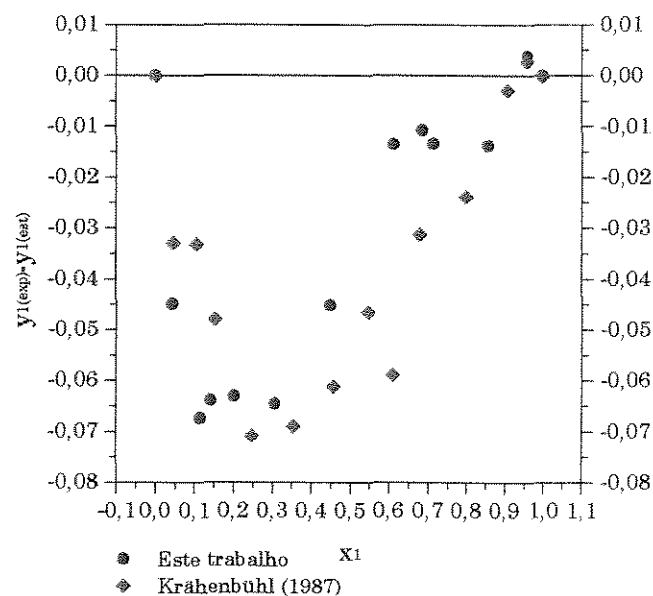


Fig. 2.9 – Desvio na composição da fase vapor obtida pelo método Van Ness modificado por Fredenslund para o sistema água – ácido acético a 500 mmHg.

Capítulo 3

Resultados e Discussões

Os ácidos orgânicos e os álcoois de grau menor apresentam a característica de associação para formar moléculas múltiplas que podem modificar a composição das fases em equilíbrio. Entretanto, em ausência de catalisadores, a cinética dessa reação é relativamente lenta e a presença de produtos de reação é praticamente nula se se realizar as experiências de modo que o tempo de residência no equipamento seja breve (Amer, 1973b).

Neste trabalho se aplica esta técnica, utilizando um ebuliômetro de fluxo, cujo funcionamento foi apresentado no Capítulo 2. O funcionamento do equipamento se comprovou através de testes com sistemas mais simples.

Neste Capítulo serão apresentados os dados medidos de ELV dos sistemas binários, butanol – ácido acético e butanol – ácido butírico, às pressões de 200 e 400 mmHg. Foram escolhidos estes sistemas por não se dispor de dados suficientes na literatura, o que pode ser concluído quando se analisa a Tabela B-I do Apêndice B.

Os resultados foram analisados quanto à sua consistência termodinâmica através do método de Van Ness modificado por Fredenslund (1977). Os dados de

ELV são correlacionados com o intuito de se obter os parâmetros de interação binária dos modelos de coeficientes de atividade da fase líquida apresentados na Tabela I-1. O ajuste dos parâmetros foi feito através do princípio da máxima verossimilhança, segundo procedimento proposto por Stragevich (1997).

Todas as substâncias foram fornecidas pelo fabricante Merck, designada como tipo para análise (p.a.) e foram utilizadas sem nenhum tratamento de purificação adicional. O teor mínimo de pureza é o fornecido pelo fabricante e se encontra indicado na Tabela B-II do Apêndice B, para cada componente. Uma análise foi feita em laboratório com todas as substâncias através de cromatografia gasosa e empregando condutividade térmica como sistema de detecção, não se encontrando nenhum pico extra nos cromatogramas.

As constantes de Antoine (equação (1.23)) para o cálculo da pressão de vapor, estão dadas na Tabela B-II do Apêndice B.

Na literatura foram encontrados poucos trabalhos utilizando o sistema butanol – ácido acético. Macarron (1959), Rius, et al. (1959), Amar (1974) e Amar et al. (1973), trabalharam com dados isobáricos na região atmosférica; e Wagner (1979) trabalhou com dados isotérmicos a 25°C, 35°C e 45°C, impossibilitando assim a comparação dos dados experimentais coletados às pressões de 200 e 400 mmHg. Entretanto, para o sistema butanol – ácido butírico não foi encontrado nenhum dado de ELV, na literatura, de forma que impossibilita a comparação dos dados coletados. Porém estes dados foram testados para a verificação de sua consistência termodinâmica, através do teste de Van Ness – Fredenslund.

1. Dados Experimentais

Os dados experimentais coletados para os sistemas butanol – ácido butírico e butanol – ácido acético estão indicados nas Tabelas III-1 a III-4, para as duas pressões estudadas e nas Figuras 3.1 a 3.4 estão ilustrados estes dados.

Tabela III-1 - Dados experimentais de ELV
butanol⁽¹⁾ – ácido butírico⁽²⁾ a 200 mmHg

T (K)	x ₁	y ₁
397,63	0,0000	0,0000
396,05	0,0160	0,0584
394,85	0,0472	0,1609
393,55	0,0736	0,2108
391,55	0,1069	0,3017
389,75	0,1526	0,3898
387,25	0,1991	0,4933
385,75	0,2314	0,5408
383,05	0,2927	0,6411
375,45	0,4609	0,8401
372,25	0,5476	0,8877
369,75	0,6315	0,9409
367,95	0,7061	0,9606
364,05	0,8108	0,9818
361,45	0,9072	0,9959
357,55	1,0000	1,0000

Tabela III-2 – Dados experimentais de ELV
butanol⁽¹⁾ – ácido butírico⁽²⁾ a 400 mmHg

T (K)	x ₁	y ₁
416,62	0,0000	0,0000
413,65	0,0483	0,1448
411,35	0,0908	0,2546
407,95	0,1605	0,4038
397,85	0,3751	0,7209
395,35	0,4488	0,7954
392,55	0,5059	0,8592
389,75	0,5820	0,9203
385,25	0,7094	0,9704
383,95	0,7440	0,9816
383,05	0,7701	0,9908
373,70	1,0000	1,0000

Tabela III-3 – Dados experimentais de ELV
butanol⁽¹⁾ – ácido acético⁽²⁾ a 200 mmHg

T (K)	x ₁	y ₁
352,61	0,0000	0,0000
353,45	0,0825	0,0435
354,55	0,1460	0,0845
355,75	0,2135	0,1266
356,95	0,2832	0,1872
357,65	0,3363	0,2271
358,15	0,3675	0,2681
358,55	0,4001	0,3074
358,75	0,4206	0,3370
359,15	0,4555	0,3761
359,95	0,5643	0,5017
360,25	0,6055	0,5779
360,35	0,6741	0,6647
360,35	0,7304	0,7424
360,15	0,7639	0,7909
359,75	0,8451	0,8849
359,35	0,8827	0,9371
358,65	0,9416	0,9767
357,55	1,0000	1,0000

Tabela III-4 – Dados experimentais de ELV
butanol⁽¹⁾ – ácido acético⁽²⁾ a 400 mmHg

T (K)	x ₁	y ₁
371,15	0,0000	0,0000
371,85	0,0528	0,0358
372,95	0,1118	0,0738
373,45	0,1538	0,0991
374,05	0,1901	0,1287
374,75	0,2368	0,1675
375,25	0,2835	0,1965
376,25	0,3667	0,2941
377,05	0,4806	0,3822
377,45	0,5693	0,5202
377,55	0,6122	0,6086
377,55	0,6295	0,6283
377,55	0,7053	0,7062
377,45	0,7265	0,7547
376,95	0,8218	0,8977
376,35	0,8809	0,9507
375,75	0,9202	0,9767
374,65	0,9753	0,9992
373,75	1,0000	1,0000

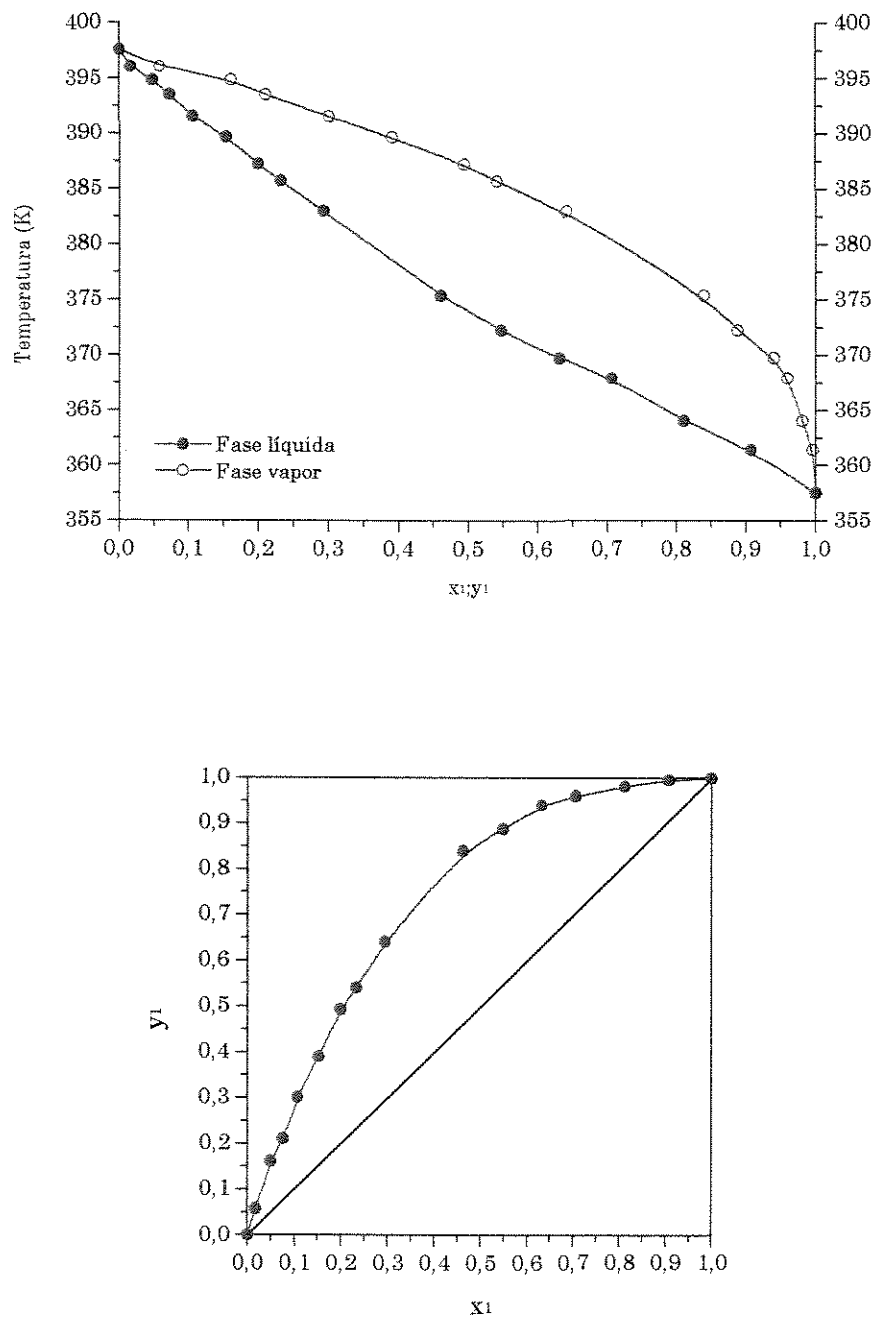


Fig. 3.1 (a,b) – Dados experimentais de ELV
butanol – ácido butírico a 200 mmHg

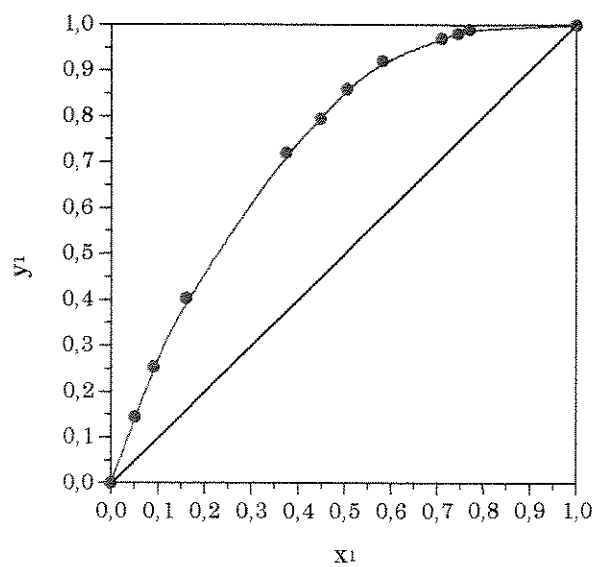
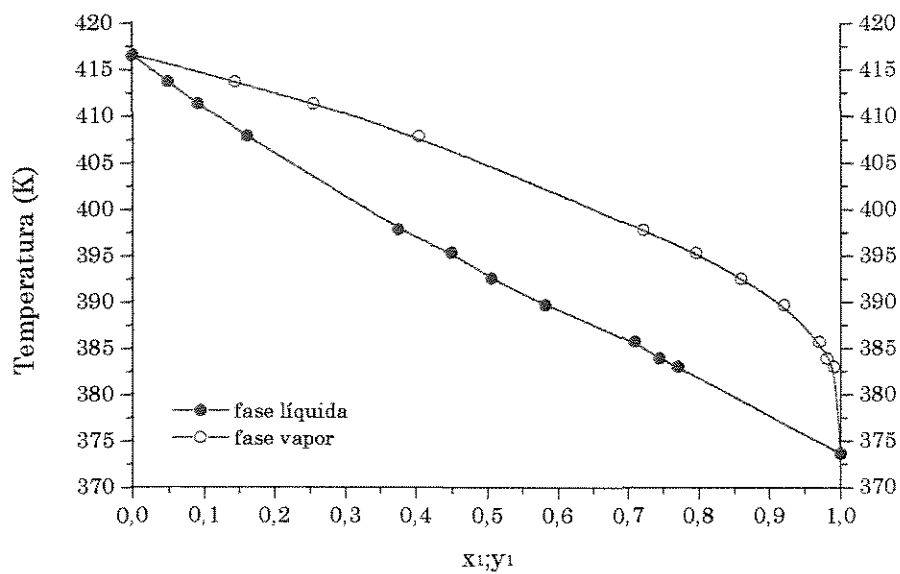


Fig. 3.2 (a,b) – Dados experimentais de ELV
butanol – ácido butírico a 400 mmHg

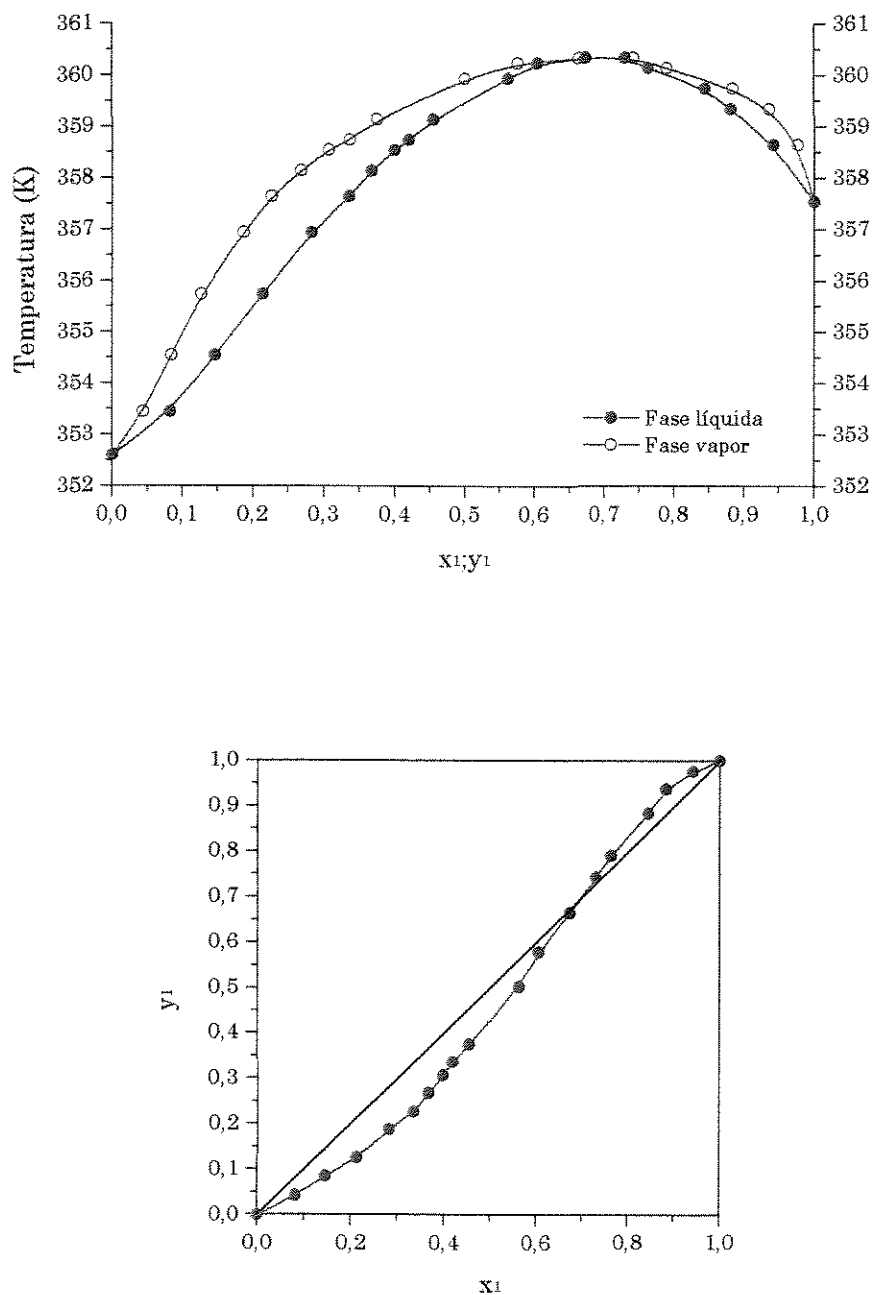


Fig. 3.3 (a,b) – Dados experimentais de ELV
butanol – ácido acético a 200 mmHg

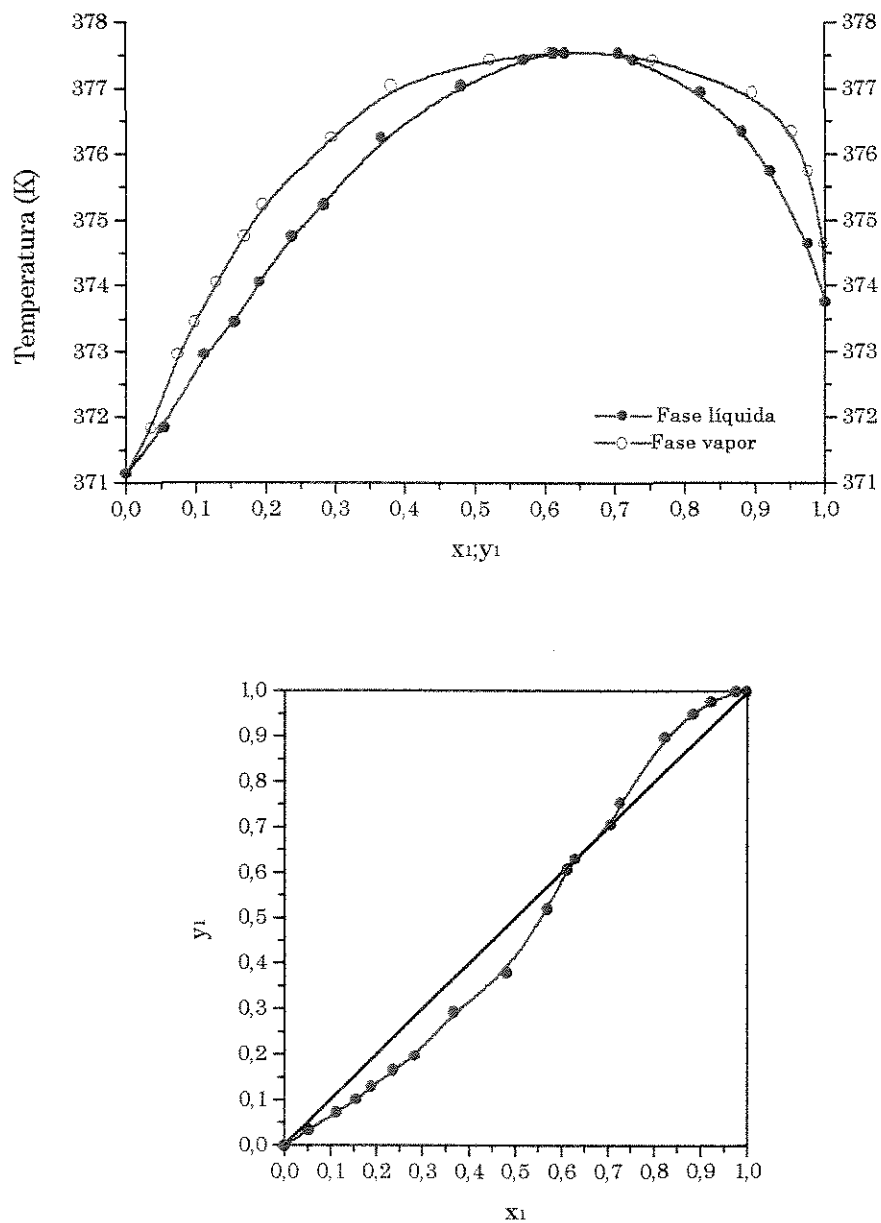


Fig. 3.4 (a,b) – Dados experimentais de ELV
butanol – ácido acético a 400 mmHg

2. Teste do Éster

O sistema butanol – ácido butírico tende a formar o éster n-butil butanoato com decorrer do tempo. Para se ter uma prévia quantitativa da formação do éster utilizou-se o método da percentagem de área na análise cromatográfica. Este método não requer dados específicos dos componentes puros envolvidos no sistema, apenas se leva em consideração a área do cromatograma.

Nas Tabelas III-5 e III-6 estão esboçados os dados obtidos desta análise. Verifica-se que houve uma pequena quantidade de éster formado, em geral menor que 0,05%, nas fases líquida e vapor para ambas pressões estudadas. Essa quantidade do éster formado não é significativa e, assim, pode ser desprezada nos cálculos.

Tabela III-5 – Análise cromatográfica em %área
butanol – ácido butírico a 400 mmHg

Fase líquida			Fase vapor		
butanol (%área)	ácido butírico (%área)	n-butil butanoato (%área)	butanol (%área)	ácido butírico (%área)	n-butil butanoato (%área)
0,00	100,00	0,00	0,00	100,00	0,00
6,16	93,80	0,04	18,00	82,00	0,00
11,45	88,52	0,03	30,68	69,31	0,02
15,64	84,31	0,05	39,69	60,28	0,03
36,98	63,00	0,02	71,63	28,36	0,01
44,17	55,81	0,02	79,06	20,92	0,02
49,88	50,12	0,00	85,58	14,42	0,00
71,45	28,50	0,05	91,82	8,18	0,00
70,35	29,65	0,00	96,96	3,04	0,00
73,84	26,14	0,01	98,10	1,89	0,01
76,51	26,14	0,00	99,06	0,94	0,00
100,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00

Tabela III-6 – Análise cromatográfica em %área
butanol – ácido butírico a 200 mmHg

Fase líquida			Fase vapor		
butanol (%área)	ácido butírico (%área)	n-butil butanoato (%área)	butanol (%área)	ácido butírico (%área)	n-butil butanoato (%área)
0,00	100,00	0,00	0,00	100,00	0,00
1,55	98,40	0,05	5,68	94,19	0,13
4,59	95,38	0,03	15,68	84,30	0,02
7,16	92,82	0,02	20,61	79,38	0,01
10,42	89,55	0,03	29,57	70,42	0,01
14,89	85,07	0,03	38,31	61,68	0,01
19,29	80,69	0,02	48,62	51,37	0,00
22,63	77,35	0,02	53,37	46,62	0,01
28,68	71,31	0,01	60,71	39,28	0,02
45,53	54,46	0,01	83,69	16,29	0,02
54,05	45,93	0,02	76,01	23,93	0,07
62,48	37,50	0,02	93,91	6,06	0,03
70,02	29,98	0,00	95,92	4,05	0,03
80,62	19,35	0,03	99,98	0,00	0,02
90,46	9,52	0,01	99,99	0,00	0,01
100,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00

O sistema butanol – ácido acético tende a formar o éster 1-butil acetato com o decorrer do tempo. Também se utilizou o método da percentagem de área analisada no cromatograma, o mesmo mencionado no item 1 deste capítulo, para se ter uma prévia quantitativa da formação do éster. Das Tabelas III-7 e III-8, verifica-se que houve uma formação do éster em geral inferior a 0,05%, nas fases líquida e vapor de ambas pressões. Essa quantidade do éster formado não é significativa e, assim, pode ser desprezada nos cálculos.

Tabela III-7 – Análise cromatográfica em %área
butanol – ácido acético a 200 mmHg

Fase líquida			Fase vapor		
butanol (%área)	ácido acético (%área)	1-butil acetato (%área)	butanol (%área)	ácido acético (%área)	1-butil acetato (%área)
0,00	100,00	0,00	0,00	100,00	0,00
10,12	89,88	0,00	5,83	94,62	0,00
17,63	82,37	0,00	10,35	89,64	0,01
25,36	74,63	0,01	15,35	84,64	0,01
33,07	66,90	0,03	22,27	77,61	0,01
38,85	61,14	0,01	26,89	73,10	0,01
42,61	57,38	0,01	31,43	68,56	0,01
45,49	54,50	0,01	35,71	64,28	0,01
47,61	52,39	0,00	38,88	61,11	0,01
51,14	48,85	0,01	42,99	56,98	0,02
61,84	38,15	0,01	55,74	44,24	0,02
65,76	34,23	0,01	63,14	36,84	0,02
72,13	27,86	0,01	71,23	28,72	0,05
77,221	22,77	0,02	78,21	21,76	0,04
80,21	19,79	0,00	82,53	17,43	0,04
87,21	12,78	0,02	90,55	9,41	0,04
90,39	9,60	0,01	94,88	5,09	0,03
95,27	4,72	0,01	98,09	1,87	0,04
100,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00

Tabela III-8 – Análise cromatográfica em %área
butanol – ácido acético a 400 mmHg

Fase líquida			Fase vapor		
butanol (%área)	ácido acético (%área)	1-butil acetato (%área)	butanol (%área)	ácido acético (%área)	1-butil acetato (%área)
0,00	100,00	0,00	0,00	100,00	0,00
6,52	93,47	0,01	4,44	95,56	0,00
13,98	86,02	0,00	9,07	90,93	0,00
18,54	81,46	0,00	12,10	87,90	0,00
22,70	77,30	0,00	15,60	84,36	0,04
27,97	72,03	0,00	20,12	79,87	0,01
33,01	66,99	0,00	23,44	76,55	0,01
42,01	57,99	0,00	34,27	65,73	0,00
53,65	46,34	0,00	43,62	56,35	0,02
62,32	37,68	0,00	42,41	57,58	0,01
66,39	33,60	0,01	66,04	33,94	0,02
68,01	31,99	0,00	67,90	32,09	0,01
74,97	25,03	0,00	75,05	24,94	0,01
76,87	23,12	0,00	79,36	20,61	0,02
82,36	17,64	0,00	89,14	10,86	0,00
87,36	12,64	0,00	94,14	5,86	0,00
91,03	8,91	0,06	96,78	3,16	0,06
97,96	1,98	0,05	98,84	1,15	0,01
100,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00

3. Consistência Termodinâmica

Para verificar a consistência termodinâmica dos dados foi aplicado o teste proposto por Van Ness modificado por Fredenslund (1977), sua descrição foi apresentado no Capítulo 1. Nas Figuras 3.5 a 3.8 estão demonstrados graficamente os resultados obtidos pelo método de consistência termodinâmica, para ambos os sistemas. O desvio médio entre os y experimentais e os y estimados foi da ordem de 0,01, para ambos os sistemas. De acordo com o critério adotado pelos autores pode-se, assim, considerar consistentes os dados experimentais obtidos no ebuliômetro de fluxo.

Na Tabela III-9 estão demonstrados os desvios encontrados para os sistemas em cada pressão.

Tabela III-9 – Desvios médios

Sistema	$ \overline{\Delta y} $ p/ 200 mmHg	$ \overline{\Delta y} $ p/ 400 mmHg
butanol – ácido butírico	0,0101	0,0112
butanol – ácido acético	0,0081	0,0099

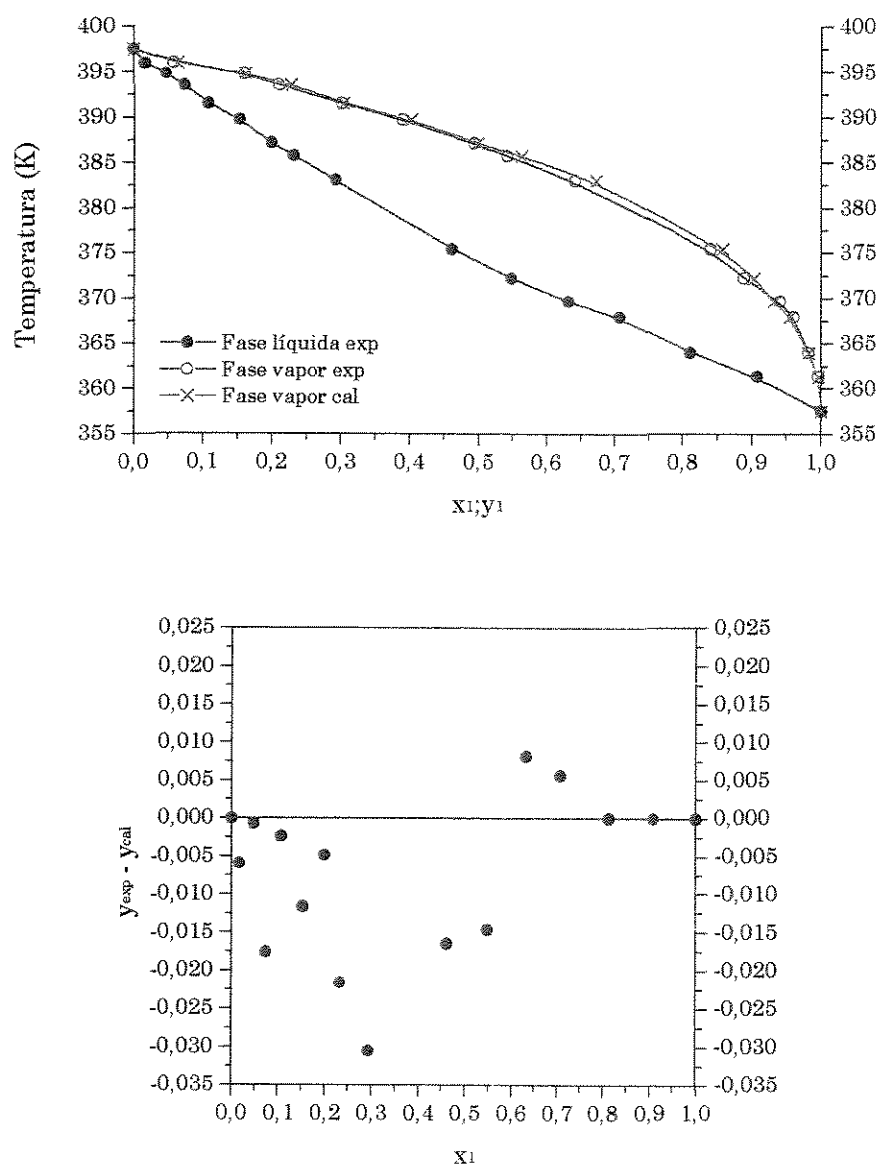


Figura 3.5 (a,b) – Consistência termodinâmica
butanol – ácido butírico a 200 mmHg

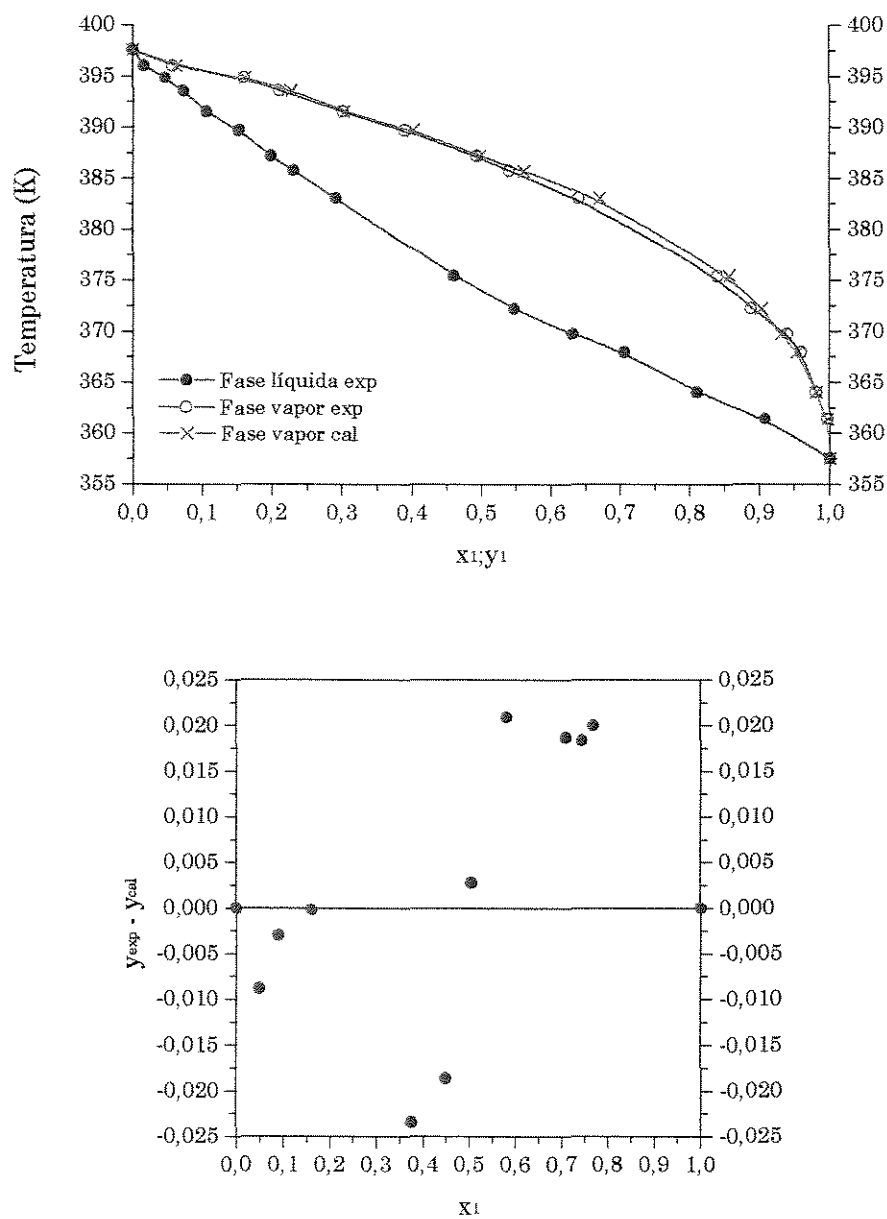


Figura 3.6 (a,b) – Consistência termodinâmica
butanol – ácido butírico a 400 mmHg

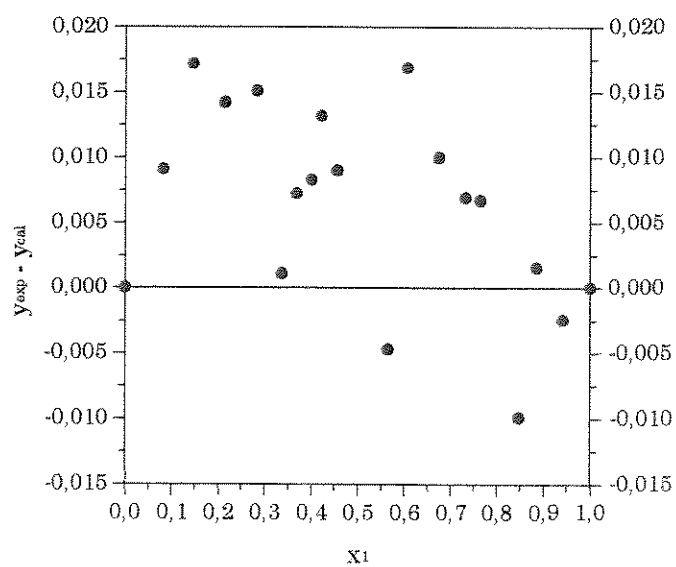
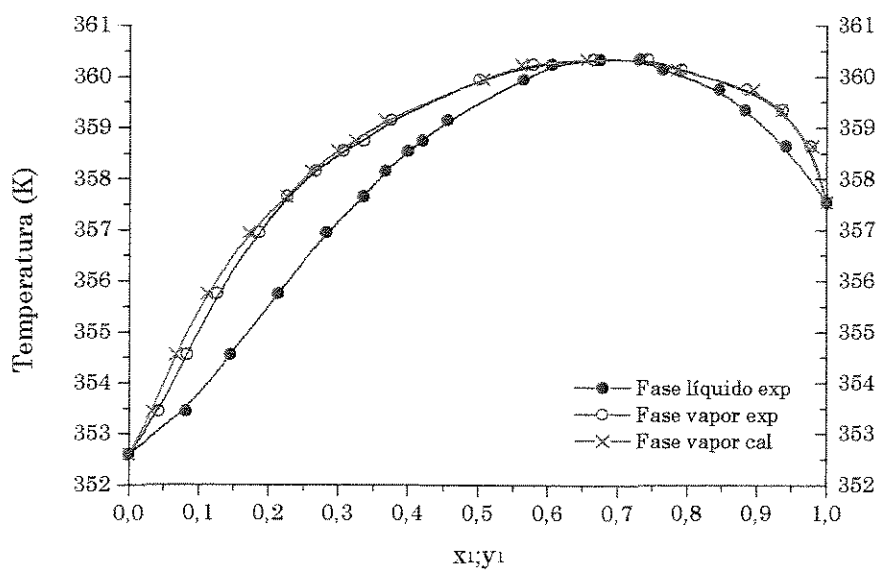


Figura 3.7 (a,b) – Consistência termodinâmica
butanol – ácido acético a 200 mmHg

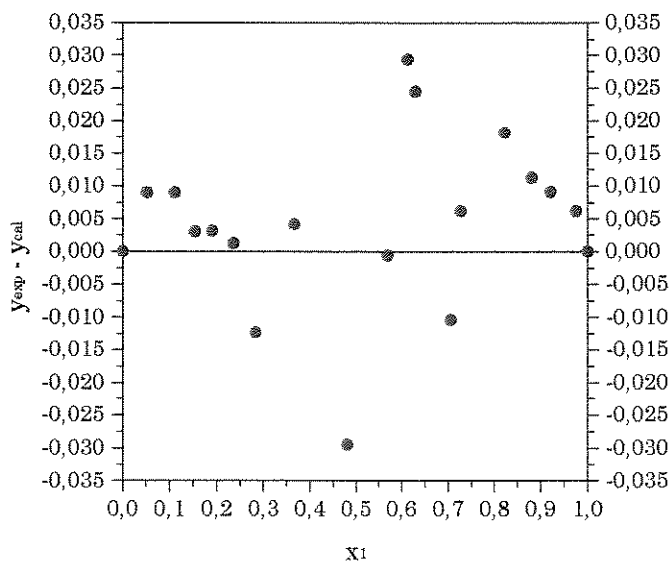
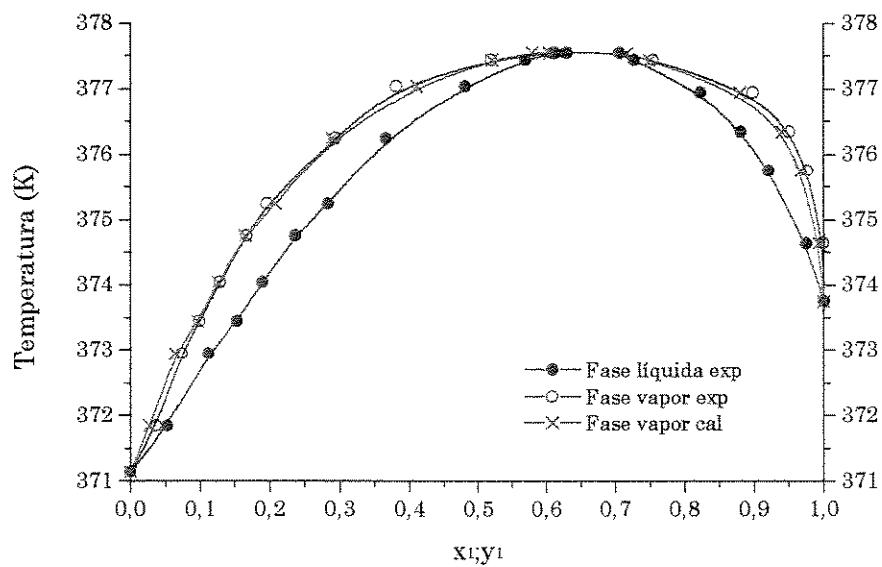


Figura 3.8 (a,b) – Consistência termodinâmica
butanol – ácido acético a 400 mmHg

4. Ajuste para os Modelos Wilson, UNIQUAC e NRTL

Os parâmetros de interação binária dos modelos de coeficiente de atividade da fase líquida podem ser obtidos pela correlação de dados experimentais de ELV. No presente trabalho, os modelos empregados no cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida foram os de Wilson, UNIQUAC e NRTL. A descrição dos modelos foi apresentada no Capítulo 1, Tabela I-1.

Os dados obtidos experimentalmente para os sistemas butanol – ácido butírico e butanol – ácido acético permitiram a regressão dos parâmetros pelo método da máxima verossimilhança nas duas pressões de operação, além da análise conjunta dos dados nas duas faixas de pressão.

As Tabelas III-10 e III-11 apresentam os valores dos parâmetros obtidos para os sistemas butanol – ácido butírico e butanol – ácido acético, respectivamente, para cada pressão e o valor global, obtido pela regressão simultânea dos dados nas duas pressões de operação. Também são apresentados os desvios médios globais entre os valores experimentais e calculados da temperatura ($|\overline{\Delta T}|$) e composição da fase vapor ($|\overline{\Delta y}|$).

Os parâmetros A_{12} e A_{21} das Tabelas III-10 e III-11 representam, de acordo com Reid et al. (1987), os termos $\lambda_{12} - \lambda_{11}$ e $\lambda_{21} - \lambda_{22}$ respectivamente para o modelo de Wilson, $u_{12} - u_{22}$ e $u_{21} - u_{11}$ para o modelo UNIQUAC e $g_{12} - g_{22}$ e $g_{21} - g_{11}$ para o modelo NRTL, conforme ilustrado na Tabela I-1 do Capítulo 1. No caso do modelo NRTL, o parâmetro α_{ij} foi considerado constante e com o valor igual a 0,2. O ajuste deste termo não influenciou de maneira significativa os resultados encontrados. As incertezas utilizadas encontram-se no Apêndice C.

Tabela III-10 – Parâmetros de interação e desvios associados aos modelos para o sistema butanol – ácido butírico

Modelos	Parâmetros											
	para 200 mmHg				para 400 mmHg				Global (200 e 400 mmHg)			
	A_{12}	A_{21}	$ \overline{\Delta y} $	$ \overline{\Delta T} $	A_{12}	A_{21}	$ \overline{\Delta y} $	$ \overline{\Delta T} $	A_{12}	A_{21}	$ \overline{\Delta y} $	$ \overline{\Delta T} $
Wilson	-426,76	506,20	0,0137	0,62	-503,27	700,97	0,0207	0,59	-440,27	504,74	0,0173	0,60
UNIQUAC	307,95	-264,96	0,0125	0,71	372,04	-306,93	0,0192	0,74	295,88	-265,43	0,0161	0,71
NRTL	-689,15	854,56	0,0098	1,37	990,78	-802,15	0,0170	1,38	-764,97	988,39	0,0138	1,41

Tabela III-11 – Parâmetros de interação e desvios associados aos modelos para o sistema butanol – ácido acético

Modelos	Parâmetros											
	para 200 mmHg				para 400 mmHg				Global (200 e 400 mmHg)			
	A_{12}	A_{21}	$ \overline{\Delta y} $	$ \overline{\Delta T} $	A_{12}	A_{21}	$ \overline{\Delta y} $	$ \overline{\Delta T} $	A_{12}	A_{21}	$ \overline{\Delta y} $	$ \overline{\Delta T} $
Wilson	566,02	-191,96	0,0044	0,46	733,69	-222,73	0,0090	0,65	656,82	-208,80	0,0071	0,51
UNIQUAC	-234,83	397,44	0,0043	0,45	-273,77	498,38	0,0088	0,64	-254,31	446,40	0,0071	0,54
NRTL	-588,54	923,62	0,0043	0,34	-705,70	1208,1	0,0071	0,50	-641,65	1044,5	0,0066	0,39

Os dados do sistema butanol – ácido butírico foram ajustados pelos modelos Wilson, UNIQUAC e NRTL, e estão ilustrados nas Figuras 3.9 a 3.14, que mostram um bom ajuste, não havendo nenhuma irregularidade. Pode-se notar que o perfil das curvas experimentais e calculadas são semelhantes para cada modelo e em ambas pressões.

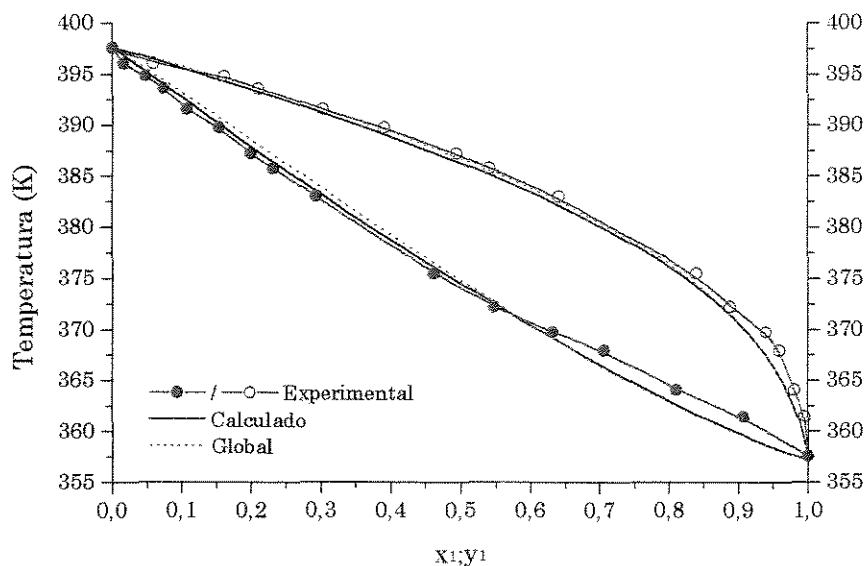


Fig. 3.9 – Ajuste para o modelo Wilson
butanol – ácido butírico a 200 mmHg

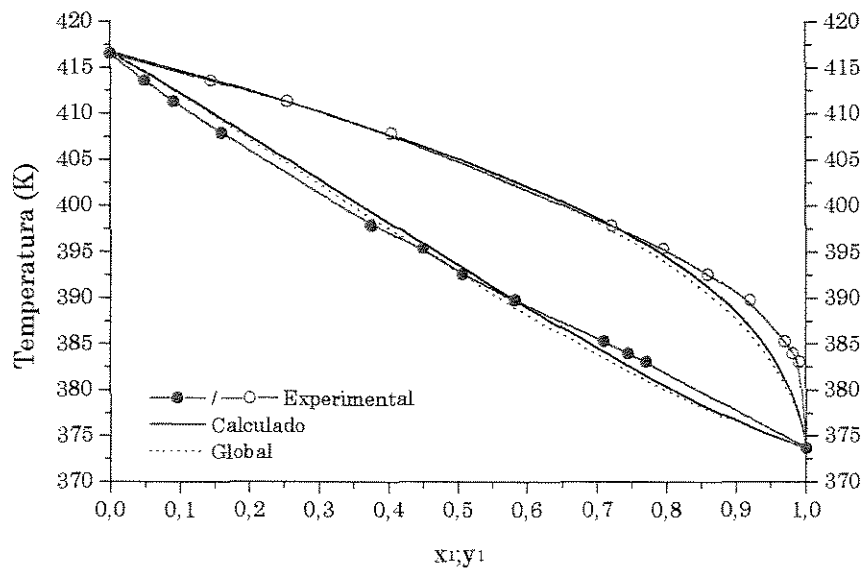


Fig. 3.10 – Ajuste para o modelo Wilson
butanol – ácido butírico a 400 mmHg

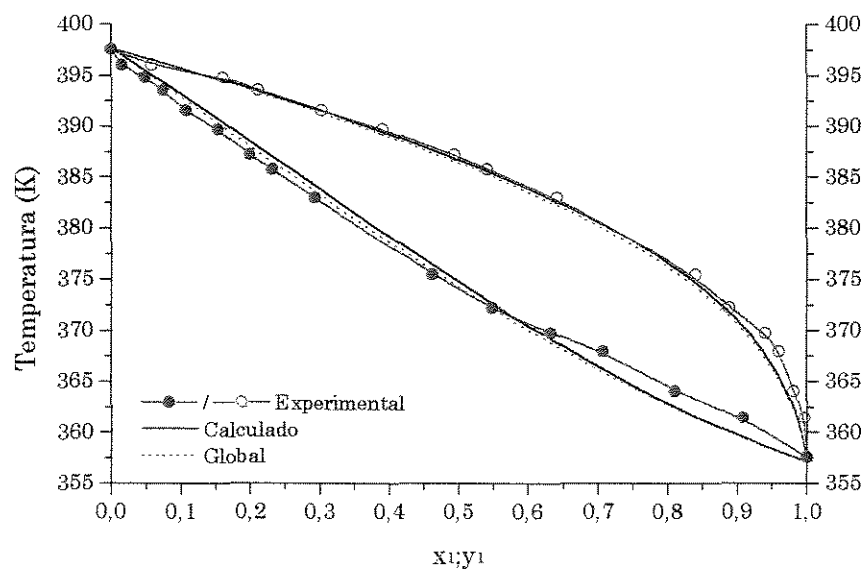


Fig. 3.11 – Ajuste para o modelo UNIQUAC
butanol – ácido butírico a 200 mmHg

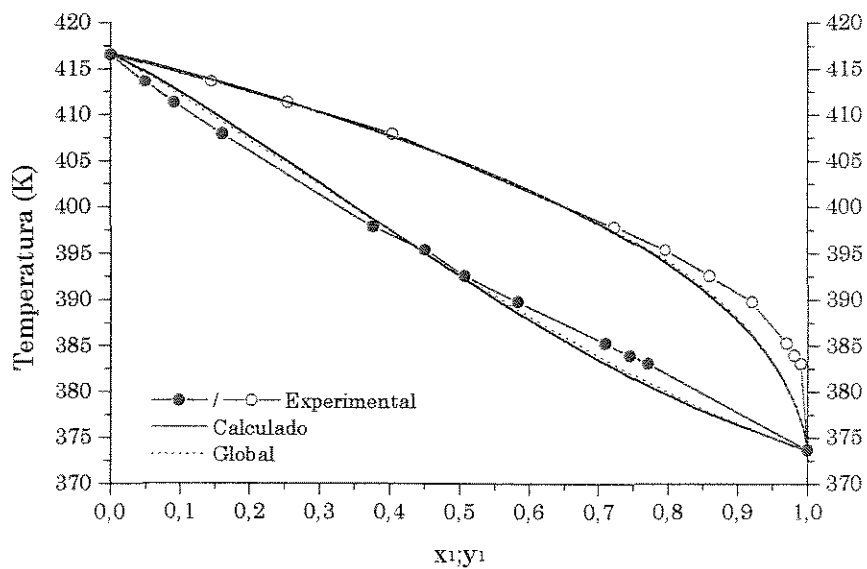


Fig. 3.12 – Ajuste para o modelo UNIQUAC
butanol – ácido butírico a 400 mmHg

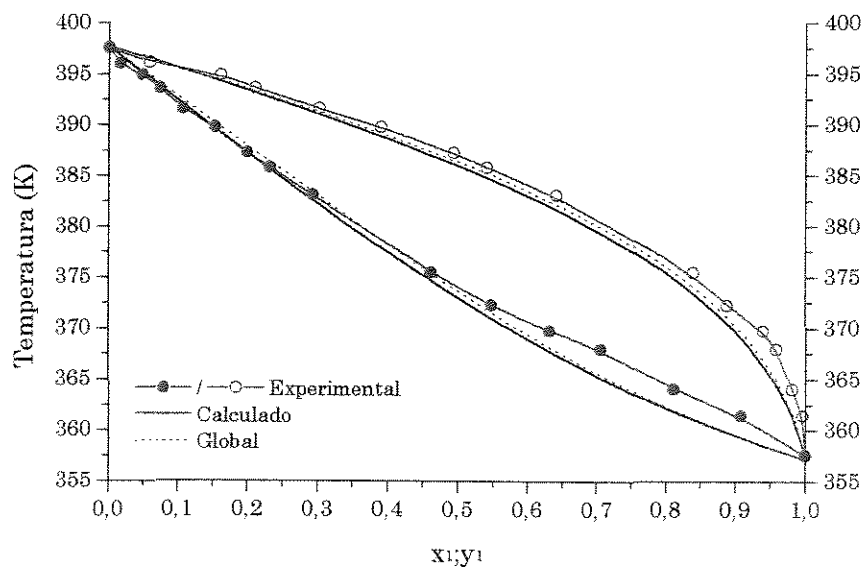


Fig. 3.13 – Ajuste para o modelo NRTL
butanol – ácido butírico a 200 mmHg

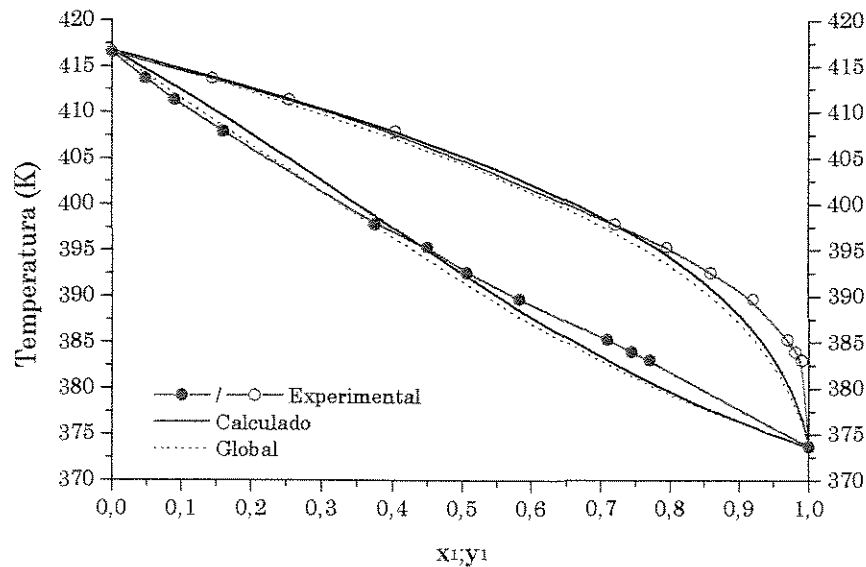


Fig. 3.14 – Ajuste para o modelo NRTL
butanol – ácido butírico a 400 mmHg

Nas Figuras 3.15 a 3.20 estão ilustradas as curvas que foram ajustadas pelos modelos Wilson, UNIQUAC e NRTL, para o sistema butanol – ácido acético. Nestes casos as curvas experimentais apresentam um pequeno deslocamento em relação as curvas calculadas. Pode-se dizer que esse deslocamento ocorreu devido à qualidade do ajuste, que representa uma diferença de meio grau na temperatura entre a curva calculada e a curva experimental.

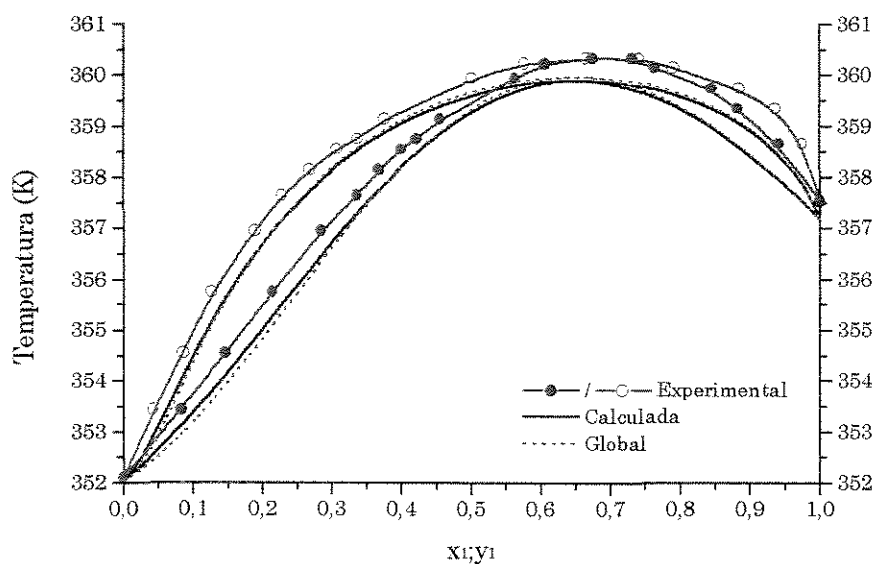


Fig. 3.15 – Ajuste para o modelo Wilson
butanol – ácido acético a 200 mmHg

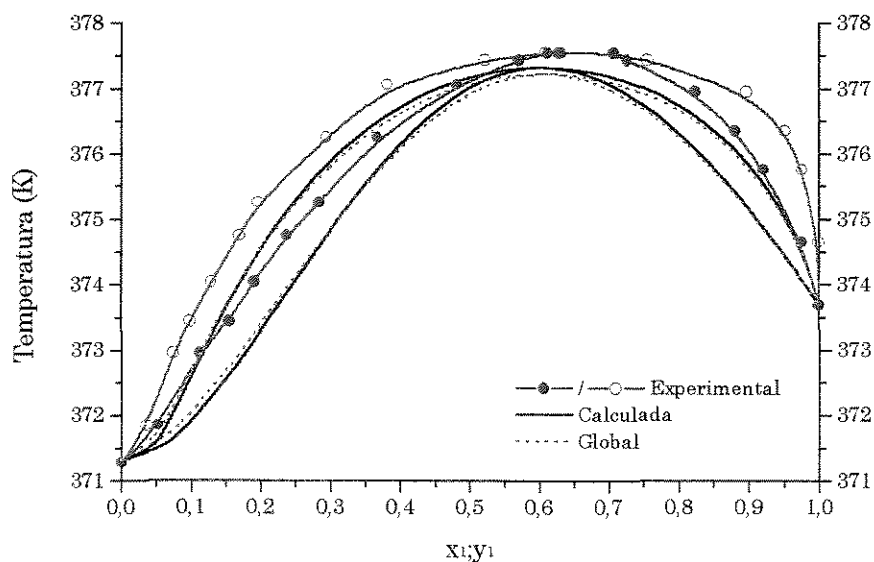


Fig. 3.16 – Ajuste para o modelo Wilson
butanol – ácido acético a 400 mmHg

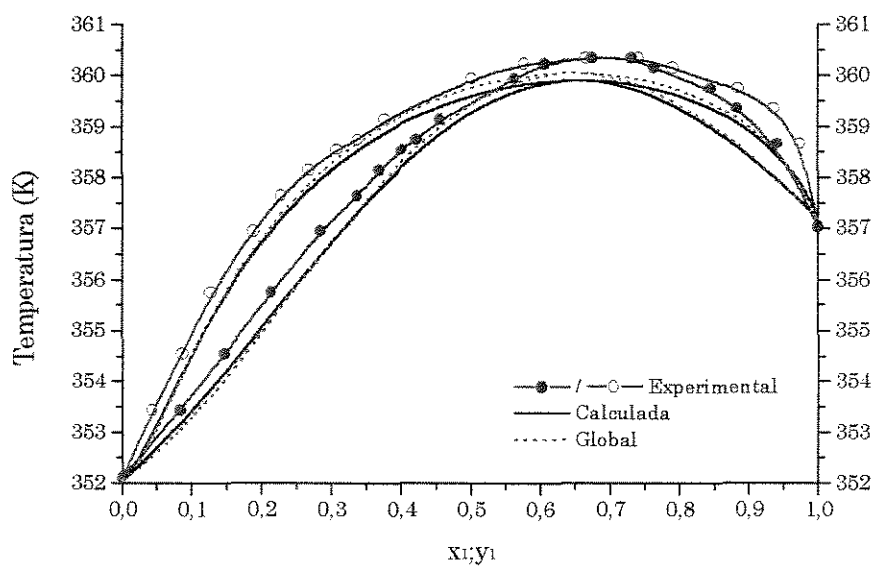


Fig. 3.17 – Ajuste para o modelo UNIQUAC
butanol – ácido acético a 200 mmHg

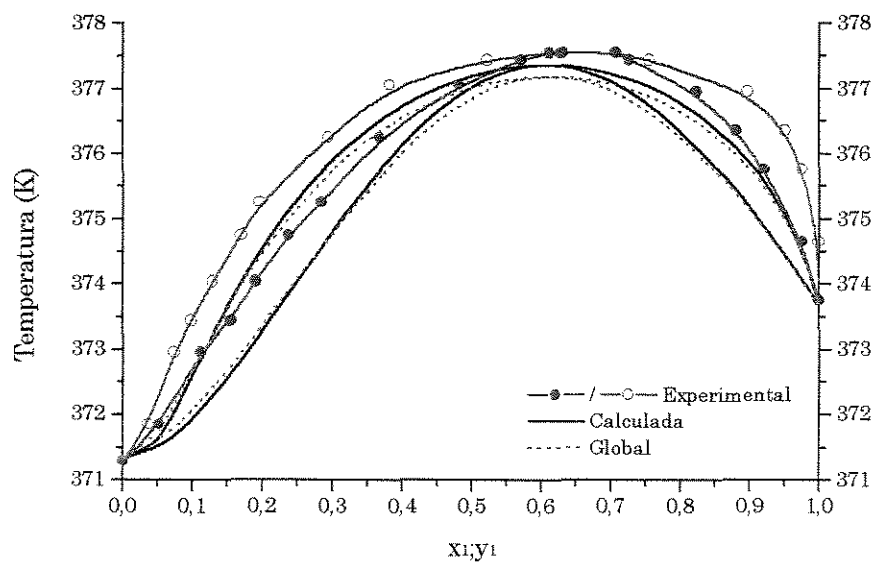


Fig. 3.18 – Ajuste para o modelo UNIQUAC
butanol – ácido acético a 400 mmHg

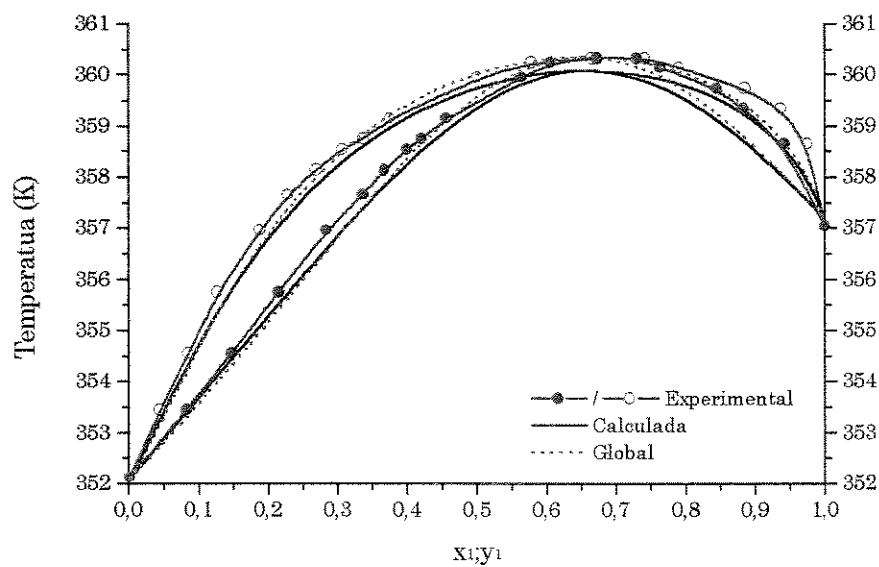


Fig. 3.19 – Ajuste para o modelo NRTL
butanol – ácido acético a 200 mmHg

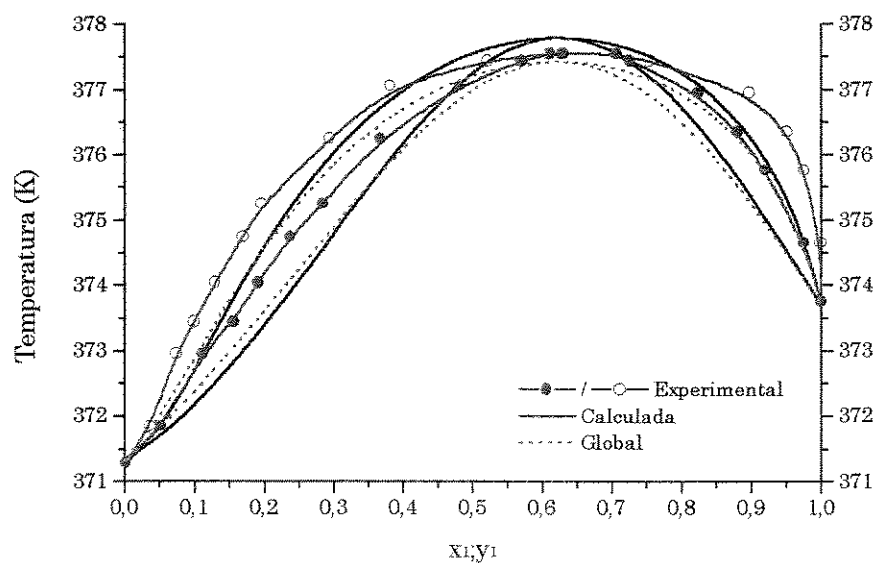


Figura 3.20 – Ajuste para o modelo NRTL
butanol – ácido acético a 400 mmHg

Capítulo 4

Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos

Através dos testes de calibração que foram feitos, verificou-se que a qualidade dos dados obtidos pelo ebuliômetro de fluxo são confiáveis, podendo assim obter bons resultados de ELV.

Quando se fez o estudo para sistemas reativos, no caso um álcool com um ácido carboxílicos, se conclui que o ebuliômetro de fluxo é o mais indicado para obter os dados de ELV, não permitindo a formação de produto de reação, que venham interferir no equilíbrio. Visto que o princípio do funcionamento do ebuliômetro consiste em que a câmara de separação é alimentada por um fluxo de composição constante, não havendo recirculação das fases.

Os dados experimentais de ELV medidos através do ebuliômetro de fluxo para os sistemas butanol – ácido butírico e butanol – ácido acético, fornecem valores confiáveis que completam dados da literatura.

Os testes de consistência termodinâmica, utilizando o método de Van Ness-Fredeslund para os sistemas butanol – ácido butírico e butanol – ácido acético, confirmam a boa qualidade dos dados obtidos pelo ebuliômetro de fluxo, para as duas faixas de pressões estudadas. Sendo que, para o sistema butanol – ácido

acético, obteve-se um menor desvio médio ($|\overline{\Delta y}|$), para as duas pressões estudadas.

Os parâmetros de interação obtidos para os modelos de coeficiente de atividade, apresentam uma boa concordância com os valores experimentais, nas duas faixas de pressões analisadas. Entretanto para o sistema butanol – ácido acético houve um deslocamento de meio grau na temperatura, entre a curva calculada e a curva experimental, devido talvez à qualidade do ajuste.

Propõe-se, para uma melhor verificação da consistência dos resultados, que, em trabalhos posteriores, se apliquem outros testes de consistência termodinâmica, baseados na integração da coexistência, como sugerido por Krähenbühl (1987).

Referente ao equipamento sugere-se uma melhoria no mecanismo de flutuação, que controla a vazão do fluxo. Percebeu-se que a vazão do fluxo interfere muito na temperatura de equilíbrio, e quando se estuda substâncias com ponto de ebulição próximo, como o butanol – ácido acético, essa variação na temperatura é muito sensível. Também seria adequado o emprego de controladores automáticos de pressão e temperatura fornecendo, assim, medidas mais precisas, o que acarretaria em dados mais confiáveis e parâmetros de interação mais exatos.

Referências Bibliográficas

ABBOTT, M. M. Low-pressure phase equilibria: measurement of VLE. *Fluid Phase Equilibria*, n 29, p 193-207, 1986.

AMBROSE, D., SPRAKE, C. H. S. Thermodynamic properties of organic oxygen compounda XXV Vapour pressures and normal boiling temperatures of aliphatic alcohols. *Journal Chemical Thermodynamic*, v 2, p 631-645, 1970.

AMER AMEZAGA, S. Equilibrio líquido vapor en sistemas binarios formados por el ácido acético y los alcoholes n-butanol, n-amilico, isoamilico, amilico secundario, amilico terciario y n-hexanol a 760 mmHg. *Anales de Química*, v 70, p 381-390, 1974.

AMER AMEZAGA, S. Equilibrio líquido vapor en sistemas binarios formados por el ácido propionico y los alcoholes metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, butanol secundario y butanol terciario a 760 mmHg. *Anales de Química*, v 71, p 117-126, 1975a.

- AMER AMEZAGA, S. Equilibrio líquido vapor en sistemas binarios formados por el ácido propionico con el agua y los alcoholes n-amílico, isomálico, amílico secundario, amílico terciario y n-hexanol. *Anales de Química*, v 71, p 127-135, 1975b.
- AMER AMEZAGA, S., FERNANDEZ BIARGE, J. Comportamiento termodinámico de algunos sistemas binarios ácido acético-alcohol en equilibrio líquido vapor. *Anales de Química*, v 69, p 569-586, 1973a.
- AMER AMEZAGA, S., FERNANDEZ BIARGE, J. Equilibrio líquido vapor en sistemas binarios formados por el ácido acético y los alcoholes propílico, isopropílico, isobutílico, butílico secundario y butílico terciario a 760 mmHg. *Anales de Química*, v 69, p 587-600, 1973b.
- ANDERSON, T. F., ABRAMS, D. S., GRENS II, E. A. Evaluation of parameters for non linear thermodynamic modls, *A. I. Chemical Journal*, v 24, n 1, p 20-29, 1978.
- BARKER, J. A. Determination of activity coefficients from total pressure measurements. *Austr. Journal Chemical*, n 6, p 207-210, 1953.
- BENEDICT, ROBERT P. *Fundamentals of temperature, pressure and flow measurements*. New York: Wiley, 1984. 532p.
- CHAO, K. C., HOUGEN, O. A. *Chemical Engineering Science*, v 7, 1958, 246p.
- CIOLA, R. *Introdução à cromatografia em fase gasosa*. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1973. 297p.

- DIPPR, *DIPPR (The Desing Institute for Physucal Property Data) Data Compilation of Pure Compound Properties*, Version 6.0, Gaithersburs: Stadard Reference Data, 1985.
- FREDENSLUND, A., GMEHLING, J., RASMUSSEN, P. *Vapor-liquid equilibria using UNIFAC – A group contribution method*. New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1977. 380p.
- GMEHLING, J., ONKEN, U. *Vapor-liquid equilibrium data collection chemistry data series*. Frankfurt: Dechema, v 1-7, a partir de 1977.
- HALA, E., PICK, J., FRIED, V., et al. *Vapour-Liquid Equilibrium*. 2ed. Oxford: Perganon, 1967. 599p.
- HAYDEN, J. G., O'CONNELL, J. P. A generalized method for predicting second virial coefficuent. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* V 14, n 3, p 209-216, 1975.
- ITO, Tetsuo, YOSHIDA, Fumitake. Vapor-liquid equilibria of water-lower fatty acid systems. *Journal of Chemical and Engineereing Data*, v 8, n 3, p 315-320, 1963.
- KRÄHENBÜHL, M. A. *Tratamento termodinâmico de dados de equilíbrio líquido-vapor*. Campinas: Faculdade de Engenharia de Campinas – UNICAMP, 1987. 210p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).
- LEWIS, G. N., RANDALL, M. Thermodynamic treatment of concentrated solutions and applications to thallium amalgams. *Journal American. Chemical Society.*, v 43, p 233, 1921.

MACARRON, A.. *Rev. Real. Acad. Cienc.*, v 53, p 607, 1959, in Dechema.

MACIEL, M. R. W. *Determinação do excesso de energia livre de Gibbs de sistemas do tipo n-hexanol/álcool alifático na faixa de 323,15 a 248,15 K e de 30 a 130 Kpa*. Campinas: Faculdade de Engenharia de Campinas – UNICAMP, 1985. 223p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).

MARSH, K. N. New methods for vapour-liquid equilibria measurements. *Fluid Phase Equilibria*, n 52, p 169-184, 1989.

NOTHNAGEL, K. H., ABRAMS, D.S. & PRAUSNITZ, J. M. Generalized Correlation for fugacity coefficients in mixtures at moderate pressure. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* V 12, n 1, p 25-35, 1973.

OTHMER, D. F., SILVIS, S. J., SPIEL, A. Composition of vapors from boiling binary solutions. *Industrial and Engineering Chemistry*, v 44, n 8, p 1864-1872, 1952.

PRAUSNITZ, J. M., ANDERSON, T. F. et al. *Computer calculation for multicomponent vapour-liquid and liquid-liquid equilibria*. New Jersey: Prentice Hall, 1980, 353p.

PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. M. AZEVEDO, E. G. *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*. 2ed. New Jersey: Prentice Hall, 1986. 600p.

RAATSCHEN, W., *Thermophysikalische Eigenschaften von Methanol/Wasser-Lithiumbromide Lösungen*. Dissertation, Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen D82. 1985.

- REID, ROBERT C., PRAUSNITZ, JOHN M., POLING, BRUCE E. *The properties of gases and liquids*, 4th ed, New York: McGraw-Hill, Inc., 1987, 741p.
- RIUS, A., OTERO J. & MACARRON, A. Equilibres liquido-vapeur de mélanges binaires donnant une réaction chimique: sistemas méthanol-acide acétique; éthanol-acide acétique; n-propanol-acide acétique; n-butanol-acide acétique. *Chemical Engineering Science*, v 10, p 105-111, 1959.
- SMITH, J. M., VAN NESS, H. C. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1980. 593p.
- STAATS, H. Measurement of vapor-liquid equilibrium data and caloric data for the system $\text{CH}_3\text{OH} - \text{HCL}$. *Fluid Phase Equilibria*, v 92, p 255-269, 1994.
- STRAGEVITCH, L. *Equilíbrio líquido-líquido de misturas de não eletrólitos*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP, 1997. 360p (Tese, Doutorado em Engenharia Química).
- SUBRAHMANYESWARARAO, D., SUBBARAO, B. V. Vapor-Líquido equilibria for the system isopropanol (1) – acetic acid (2). *Indian Journal Technology*, v 12, p 312-313, 1974.
- TSONOPOULOS, C. An empirical correlation of second virial coefficients. *AIChE Journal*, n 20 p 253, 1974.
- VILÍM, O., HÁLA, E., FRIES, V. et al. Das Gleichgewicht Flüssigkeit – DAMPF VIII. Eine Neue Durchflussapparatur Zur Bestimmung Des Gleichgewichtes Flüssigkeit – DAMPF. *Collection Czechoslov. Chem. Commun*, v 19, p 1330-1334, 1954.

WAGNER, M. *Master's Thesis Ben Gurion University of the Negev 1979*, in Dechema.

WOHL, K. Z. *Phys Chem*, 32, 1929; citado em Perry, J. H. *Chemical Engineers' Handbook*, New York: McGraw-Hill book Co. Inc., 1950.

Referência Bibliográfica Apêndice B (Tabela I)

(01) ANDREEVA, V. S. *Zh. Prikl. Khim (leningrad)*, v 49, p 1161, 1976, in Dechema.

(02) AMER AMEZAGA, S. Equilibrio líquido vapor en sistemas binarios formados por el ácido acético y los alcoholes n-butanol, n-amílico, isoamílico, amílico secundario, amílico terciario y n-hexanol a 760 mmHg. *Anales de Química*, v 70, p 381-390, 1974.

(03) AMER AMEZAGA, S. Equilibrio líquido vapor en sistemas binarios formados por el ácido propionico y los alcoholes metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, butanol secundario y butanol terciario a 760 mmHg. *Anales de Química*, v 71, p 117-126, 1975a.

(04) AMER AMEZAGA, S. Equilibrio líquido vapor en sistemas binarios formados por el ácido propionico con el agua y los alcoholes n-amílico, isomailico, amílico secundario, amílico terciario y n-hexanol. *Anales de Química*, v 71, p 127-135, 1975b.

(05) AMER AMEZAGA, S., FERNANDEZ BIARGE, J. Comportamiento termodinámico de algunos sistemas binarios ácido acético-alcohol en equilibrio líquido vapor. *Anales de Química*, v 69, p 569-586, 1973.

- (06) APELBLAT, A., KOHLER, F. Excess Gibbs energy of methanol + propionic acid and of methanol + butyric acid. *Journal Chemical Thermodyn.*, v 8, p 749-756, 1976.
- (07) CHUBAROV, G. A., DANOV, S. M., BROVKINA, G. V. *Zh. Prikl. Khim (leningrad)*, v 49, p 1413, 1976, in Dechema.
- (08) EDULJEE, G. H., BOYES, A. P. Excess Gibbs Energy for eight Oleic Acid-solvent and triolein-solvent mixtures at 318.15 K. *Journal Chemical Engineering of Data*, v 26, n 1, p 55-57, 1981.
- (09) EFREMOV, R. V., DANOV, S. M., CHUBAROV, G. A. *Zh. Prikl. Khim (leningrad)*, v 47, p 717, 1973, in Dechema.
- (10) GORBUNOV, A. N., SUSAREV, M. P. *Zh. Prikl. Khim*, v 36, p 2021, 1963, in Dechema.
- (11) KROKHIM, N. G. Liquid-vapor equilibrium in the system acetic acid-isopentyl alcohol-isopentyl acetate. I. the binary system acetic acid-isopentyl alcohol. *Russian Journal of Physical Chemistry*, v 24, n 3, p 340-342, 1967.
- (12) LINEK, J., WICHTERLE, I. Liquid-vapor equilibrium. LIX. The systems diisopropyl ethyl-acrylic acid, isopropyl acetate-acrylic acid, acrylic acid-2-ethylhexanol and methyl isobutyl ketone-acrylic acid. *Collect. Chem. Commun.*, v 38, n 7, p 1846-1852, 1973.
- (13) MACARRON, A.. *Rev. Real. Acad. Cienc.*, v 53, p 607, 1959, in Dechema.

- (14) MALANOWSKI, S. Measurements of vapor-liquid equilibrium in the systems formed by acetic acid with ethyl acetate, triethylamine and acetamide, nitrobenzene with 1-nonene and phenol, propionic acid with phenol. *AIChE Symposium Series*, v 86, n 279, Publ by AIChE, New York, NY, USA, p 38-46, 1990.
- (15) MARKUZIN, N. P. *Vestnik. Leningrad. Univ. 16 Ser. Fiz. I. Khim.*, v 1, p 148, 1961, in Dechema.
- (16) PILYUGIN, A. B., KONOPLEVA, T. K., TOMASHCHUK, V. I. *Zh. Prikl. Khim (leningrad)*, v 56, p 1723, 1983, in Dechema.
- (17) RHIM, J. K., BAE, S. Y., LEE, H. T. Isothermal vapor-liquid equilibrium accompanied by esterification. Ethanol-formic acid system. *International Chemical Engineering*, v 25, n 3, p 551-557, 1985.
- (18) RIUS, A., OTERO, J. L., MACARRON, A. *Chemical Engineering Science*, v 10, p 105, 1959, in Dechema.
- (19) SAWISTOWSKI, M., PILAVAKIS, P. A. Vapor-liquid equilibrium with Association in both phases. Multicomponent systems containing acetic acid. *Journal Chemical Engineering of Data*, v 27, Is 1, p 64-71, 1982.
- (20) TOCHIGI, K., MINAMI, S., KOJIMA, K. Prediction of vapor-liquid equilibria with chemical reaction by analytical solutions of groups. *Journal Chemical Engineering of Japan*, v 10, n 5, p 349-354, 1977.
- (21) WAGNER, M. *Master's Thesis Ben Gurion University of the Negev 1979*, in Dechema.

- (22) WAGNER, M., APELBLAT, A., TAMIR, A. *Journal Chemical Thermodyn.*, v 12, p 181, 1980, in Dechema.

Apêndice A

1. Correção da pressão em função da temperatura

A pressão a ser lida no manômetro de mercúrio em “U” na coleta dos dados isobáricos de ELV deve ser corrigida em função da densidade do mercúrio, aceleração local da gravidade e efeito de capilaridade nos tubos. A densidade é função da temperatura, e portanto, esta deve ser conhecida. A correção da pressão é dada por Benedict (1984)

$$\Delta P = W_M \Delta h_E \quad (\text{A.1})$$

Considerando-se as dependência do peso específico e altura equivalente do fluido manométrico, no caso mercúrio a equação (A.1) torna-se

$$P = \frac{1}{1 + \beta T_M} \frac{g_{local}}{g_{padrão}} (P_L + C_C) \quad (\text{A.2})$$

1.1. Correção da altura em função da densidade

O coeficiente de expansão volumétrica do mercúrio é

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

1.2. Correlação da aceleração da gravidade

O valor da aceleração local (g_{local}) é função da latitude e altitude do local:

$$g_{local} = 978,039 \left(1 + 0,005294 \sin^2 \phi + 0,000007 \sin^2 (2\phi) \right) - 0,0003086H \quad (A.3)$$

Para a cidade de Campinas, ϕ e H valem $52^\circ 53' 20''$ e 693 m, respectivamente.

Para a determinação da aceleração da gravidade padrão, utiliza-se a equação (A.3), mas considerando $H=0$.

Desta forma se obtém:

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

$$g_{padr\tilde{a}o} = 981,3254 \text{ cm/s}^2$$

1.3. Correção do efeito de capacidade nos tubos

O efeito da capacidade pode ser corrigido pela seguinte equação

$$C_C = 2 \frac{\cos \phi_M}{W_M} \left(\frac{\tau_{A-M}}{r_A} - \frac{\tau_{B-M}}{r_B} \right) \quad (A.4)$$

onde

$\phi_M \equiv$ ângulo de contato entre o mercúrio e o vidro (140°)

$\tau_{A-M}, \tau_{B-M} \equiv$ coeficiente de tensão superficial do mercúrio em relação ao vácuo (A), e ar (B). Os valores são 480 e 470 dina/cm, respectivamente

$r_A, r_B \equiv$ raio dos tubos do manômetro (0,5 cm)

A substituição da equação (A.4) e valores acima na equação (A.1) fornece a expressão da correção da pressão lida no manômetro em função da temperatura da coluna, considerando ainda o efeito capilar

$$P = \frac{0,99978}{1 + 1,818 * 10^{-4} T_M} \left(P_L + \frac{1 + 1,818 * 10^{-4} T_M}{41,4170} \right) \quad (A.5)$$

Onde as pressões P e P_L são dadas em mmHg.

Apêndice B

Tabelas

Tabela B-I – Levantamento bibliográfico

Álcool	Ácido	Condição P ou T	Referência
Metanol	Ác. Acético	P = 706 mmHg P = 760 mmHg T = 35°C e T = 45°C	(20) (05), (18), (19) (21), (22)
Metanol	Ác. Acrílico	P = 200 mmHg	(16)
Metanol	Ác. Propiônico	P = 760 mmHg T = 25,03°C, T = 26,92°C T = 35,06 °C, T = 45,01°C	(03) (06) (06)
Metanol	Ác. Butírico	T = 28,60°C, T = 35,11°C T = 39,47°C, T = 45,05°C	(06) (06)
Metanol	Ác. Benzóico	P = 760 mmHg	(10)
Metanol	Ác. Olêico	T = 45°C	(08)
Etanol	Ác. Fórmico	T = 30°C, T = 40°C T = 50°C	(17) (17)
Etanol	Ác. Acético	P = 705 mmHg P = 706 mmHg P = 760 mmHg T = 35°C, T = 45°C	(13) (18) (05) (21)
Etanol	Ác. Propiônico	P = 760 mmHg	(03)

Álcool	Ácido	Condição P ou T	Referência
Etanol	Ác. Oléico	T = 45°C	(08)
1-Propanol	Ác. Acético	P = 20 mmHg	(11)
		P = 705 mmHg	(13)
		P = 706 mmHg	(18)
		P = 760 mmHg	(05), (11)
1-Propanol	Ác. Acrílico	P = 760 mmHg	(07)
1-Propanol	Ác. Propiônico	P = 760 mmHg	(03)
1-Propanol	Ác. Metacrílico	P = 760 mmHg	(09)
2-Propanol	Ác. Acético	P = 760 mmHg	(05)
2-Propanol	Ác. Propiônico	P = 760 mmHg	(03)
2-Propanol	Ác. Oléico	T = 45°C	(08)
1-Butanol	Ác. Fórmico	T = 35°C, T = 45°C	(21)
1-Butanol	Ác. Acético	P = 705 mmHg	(13)
		P = 706 mmHg	(18)
		P = 760 mmHg	(02), (05)
		T = 25°C, T = 35°C	(21)
		T = 45°C	(21)
1-Butanol	Ác. Acrílico	P = 760 mmHg	(07)
1-Butanol	Ác. Propiônico	P = 760 mmHg	(03)
2-Butanol	Ác. Isobutílico	T = 20°C	(15)
2-Metil-1-Propanol	Ác. Propiônico	P = 760 mmHg	(03)
2-Pentanol	Ác. Propiônico	P = 760 mmHg	(03)
Terta-Pentanol	Ác. Acético	P = 760 mmHg	(01)
Fenol	Ác. Propiônico	T = 110°C, T = 130°C	(14)
1-Hexanol	Ác. Fórmico	T = 25°C, T = 35°C	(21)
		T = 45°C	(21)
1-Hexanol	Ác. Acético	P = 760 mmHg	(02)
		T = 35°C	(21)

Álcool	Ácido	Condição P ou T	Referência
1-Hexanol	Ác. Propiônico	P = 760 mmHg	(04)
Álcool Benzílico	Ác. Fórmico	T = 20°C, T = 45°C	(21)
Álcool Benzílico	Ác. Acético	T = 25°C, T = 35°C	(21)
		T = 45°C	(21)
1-Octanol	Ác. Fórmico	T = 25°C, T = 35°C	(21)
		T = 45°C	(21)
1-Octanol	Ác. Acético	T = 25°C, T = 35°C	(21)
		T = 45°C	(21)
2-Etil-1-Hexanol	Ác. Acrílico	P = 100 mmHg	(12)
Terta-Pentatol	Ác. Propiônico	P = 760 mmHg	(04)

Tabela B-II – Propriedades dos componentes puros fornecidos pelo fabricante (Merck) e por Reid et al (1987)

Propriedade	Butanol	Ác. Butírico	Ác. Acético
Fabricante	Merck	Merck	Merck
Pureza (%em masa) ⁽¹⁾	min. 99,5	> 99	min. 99,8
PM (g/mol) ^(1,2)	74,123	88,107	60,052
Tb (K) ⁽²⁾	390,9	437,2	391,1
Tc (K) ⁽²⁾	563,1	628,0	592,7
Pc (bar) ⁽²⁾	44,2	52,7	57,9
Vc (cm ³ /mol) ⁽²⁾	275,0	290,0	171,0
$\underline{V}$ (cm ³ /mol) ⁽²⁾	91,97	92,43	57,54
ω ⁽²⁾	0,593	0,683	0,447
R _D (Ampere) ⁽⁵⁾	3,225	3,134	2,595
Parâmetro de Associação (Eta) ⁽⁵⁾	2,20	4,50	4,50
r (Uniquac) ⁽³⁾	3,4543	3,5512	2,2024
q (q = q')(Uniquac) ⁽³⁾	3,0520	3,1520	2,0720
A (Antoine) ⁽⁴⁾	7,32672	7,76035	9,00908
B (Antoine) ⁽⁴⁾	1302,39	1780,62	2749,36
C (Antoine) ⁽⁴⁾	175,114	201,590	330,948

1. Fabricante Merck.

2. Reid et al. (1987).

3. Gmehling et al.(1977).

4. Ajustado com os dados experimentais coletados; Temperatura em [°C] e Pressão em [mmHg].

5. Fredenslund et al. (1977)

Tabela B-III – Dados experimentais da pressão de vapor do etanol

T_{exp} (°C)	$P_{\text{corrigida}}$ (mmHg)
47,59	195,20
51,03	235,03
56,19	296,77
59,85	353,53
60,82	366,48
62,65	396,35
65,88	456,10
67,49	490,95
67,81	495,93
69,54	534,77
72,44	602,48
73,95	642,31
76,64	707,04

Tabela B-IV – Constantes ajustáveis⁶ para as equações de Antoine e DIPPR

Eq. Antoine P [mmHg], T[°C]	Eq. DIPPR P [Pa], T[°C]
A = 19,5937	A = 6,8624E+01
B = 4260,34	B = -6,6179E+03
C = 250,352	C = -6,6749E+00
	D = 6,9520E-06
	E = 2,0000E+00

6. Ajustado com os dados experimentais coletados.

Tabela B-V – Dados experimentais de ELV
água⁽¹⁾ – ácido acético⁽²⁾ a 500 mmHg

T (K)	x ₁	y ₁
377,05	0,0000	0,0000
375,05	0,0416	0,0848
372,35	0,1145	0,2007
371,75	0,1424	0,2457
370,15	0,2010	0,3241
368,25	0,3068	0,4406
366,45	0,4481	0,5815
364,95	0,6124	0,7361
363,95	0,6967	0,7945
363,65	0,7138	0,8116
362,75	0,8575	0,8997
361,95	0,9594	0,9735
361,85	1,0000	1,0000

Apêndice C

Incertezas Experimentais

No valor da pressão (P) do sistema são acumuladas as incertezas na leitura da pressão (P_L), das temperaturas no termômetro da câmara de equilíbrio (T) e no termômetro acoplado ao manômetro de mercúrio (T_M). Cada uma destas incertezas será considerada como sendo a metade da menor divisão da escala utilizada, sendo:

$$P = P(T, P_L, T_M) \quad (C.1)$$

ou seja

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial P_L} \right) \Delta P_L + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T_M} \right) \Delta T_M \quad (C.2)$$

onde

$$\Delta P_L = \pm 0,5 \text{ mmHg}$$

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

$$\Delta T_M = \pm 0,5^\circ \text{C}$$

O levantamento da curva de pressão de vapor do etanol pode ser utilizado para o cálculo das incertezas das grandezas envolvidas.

A derivada parcial $\left(\frac{\partial P}{\partial P_L}\right)$ é obtida derivando-se a equação (2.1) que relaciona P e P_L , tomando-se T_M como um valor médio durante o tempo dos levantamentos dos dados experimentais, igual a 26°C.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial P_L}\right) = 0,99507 \quad (C.3)$$

A derivada parcial $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)$ é obtida derivando-se a equação de Antoine utilizando os parâmetros ajustados. É considerado um valor médio desta derivada entre o ponto inicial, o ponto final e um ponto intermediário dos dados experimentais.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) = 21,82475 \text{ mmHg}^\circ\text{C} \quad (C.4)$$

A derivada parcial $\left(\frac{\partial P}{\partial T_M}\right)$ é obtida também da equação (A.5), considerando um valor médio para $P_L = 300 \text{ mmHg}$ e $T_M = 26^\circ\text{C}$.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T_M}\right) = -0,05401 \text{ mmHg}^\circ\text{C} \quad (C.5)$$

Assim, a incerteza no valor da pressão é:

$$\Delta P = 1,3 \text{ mmHg}$$

ou seja

$$P = (P \pm 1) \text{ mmHg} \quad (\text{C.6})$$

Escrevendo (C.1) onde T aparece explicitamente, temos:

$$T = T(P, P_L, T_M) \quad (\text{C.7})$$

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right) \Delta P + \left(\frac{\partial T}{\partial P_L} \right) \Delta P_L + \left(\frac{\partial T}{\partial T_M} \right) \Delta T_M \quad (\text{C.8a})$$

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right) \Delta P + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right) \left(\frac{\partial P}{\partial P_L} \right) \Delta P_L + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right) \left(\frac{\partial P}{\partial T_M} \right) \Delta T_M \quad (\text{C.8b})$$

As derivadas foram obtidas da mesma forma que apresentada para o cálculo da pressão (P), sendo que a derivada parcial $\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)$ foi obtida derivando-se a equação de Antoine, utilizando os parâmetros ajustados, temos

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right) = 0,04582 \text{ } ^\circ\text{C} / \text{mmHg} \quad (\text{C.9})$$

Substituindo os valores de cada derivada temos,

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

ou ainda

$$T = (T \pm 0,05) ^\circ\text{C} \quad (\text{C.10})$$

Para as incertezas das composições das fases líquida e vapor contidas na análise oriunda do cromatógrafo (X^C), temos:

$$x_1 = x_1(T, P, X^C) \quad (C.11)$$

$$y_1 = y_1(T, P, X^C) \quad (C.12)$$

$$\Delta x_1 = \left(\frac{\partial x_1}{\partial T} \right) \Delta T + \left(\frac{\partial x_1}{\partial P} \right) \Delta P + \left(\frac{\partial x_1}{\partial X^C} \right) \Delta X^C \quad (C.13)$$

onde

$$\Delta X^C = 0,0005$$

$$\Delta T = \pm 0,05^\circ C$$

A derivada parcial $\left(\frac{\partial x_1}{\partial T} \right)$ é obtida a partir da curva T-x₁ para o sistema água – ácido acético. Considerando-se um valor médio:

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial T} \right) = -0,06797 \text{ } ^\circ C^{-1} \quad (C.14)$$

A derivada parcial $\left(\frac{\partial x_1}{\partial P} \right)$ é nula, pois os dados são isobáricos.

A derivada parcial $\left(\frac{\partial x_1}{\partial X^C} \right)$ é obtido fazendo-se um levantamento das diferenças entre as concentrações obtidas do cromatógrafo para três amostras da fase líquida (ou da fase vapor) em cada ponto experimental em relação à média das concentrações, assim:

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X^C} \right) = 0,46802 \quad (C.15)$$

Substituindo os valores de cada derivada temos,

$$\Delta x_1 = 0,00574$$

ou ainda

$$x_1 = (x_1 \pm 0,006) \tag{C.16}$$

analogamente

$$y_1 = (y_1 \pm 0,006) \tag{C.17}$$