UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE UM EBULIOSCÓPICO DE CIRCULAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Adauto Fernandes Marconsin

Orientador: Prof. Dr. Walace Alves de Oliveira

Tese de Mestrado
1980

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Walace Alves de Oliveira, pela amizade e compreensão na tarefa de orientação desta Tese.
- À todos os amigos e colegas do Instituto de Química da UNICAMP, em especial aos do Grupo de Analítica, pelo excelente ambiente de trabalho.
- Ao Marcos e Neusa, pela grande ajuda no laboratório.
- À Lena e Dirce, pela paciência e dedicação nos trabalhos datilográficos.
- Ao José Luis e Laurindo, pelo grande auxílio no xerox e encadernação.
- À Direção do Instituto de Química da UNICAMP, pelas facilidades que me foram concedidas.
- Ao CNPq pelo auxílio financeiro durante o desenvolvimento dos trabalhos.
- À OXITENO S/A pelo interesse e auxílio prestados no decorrer do projeto.

SUMÁRIO

LISTAS DAS FIGURAS

LISTA DAS TABELAS

LISTA DOS APÊNDICES

RESUMO

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um ebu bulioscópio de circulação para o estudo de sistemas envolvendo equilíbrios líquido-vapor. O aparelho permite a circulação e amostragem das fases líquidas e vapor, usando para este fim um sistema Cottrell. O desenho do instrumento é simples e possibilita estudos de sistemas com variações de pressão entre normal e 10mm Hg obtendo-se medidas com boa precisão.

Para testar o desempenho do aparelho, o equilíbrio líquido-vapor do sistema ciclohexano-tolueno foi determinado à pressão de 713 mmHg. Calculamos os coeficientes de atividade e comparamos com os valores da literatura, havendo boa concordância entre os dados. Calculamos ainda a energia livre molar de excesso de Gibbs e observamos que este sistema apresentou um desvio positivo em relação à lei de Raoult.

A aplicação da instrumentação foi feita na determinação de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários envolvendo seis pares formados por água, monoetanolamina, dietanolamina e trietanolamina sendo derivadas as energias livres molares de excesso de Gibbs. Os dados experimentais foram ajustados à equação de Wilson sendo obtidos os parâmetros de Wilson e determinadas as energias de interação entre os pares dos sistemas estudados. A ordem de grandeza encontrada para as energias de interação entre os pares parece ser razoável, pois fatores de interação inter e intra moleculares indicam a mesma tendência.

ABSTRACT

The design and construction of a circulating ebulliometer for the study of vapor-liquid equilibria is described. The apparatus enables the circulation and sampling of both liquid and vapour phases, and works with the help of a Cottrell pump. The design is simple and permits measurements with good precision in the range of pressure from normal to 10mmHg.

In order to test the performance of the apparatus, the vapour-liquid equilibrium of the system cyclohexane-toluene was determined at the pressure of 713mmHg. Activity coefficients were obtained and showed good agreement with literature data. Molar excess Gibbs free energies were calculated and indicated positive deviations with respect to Raoult's law.

The apparatus was used for the determination of the vapour-liquid equilibria of the six pairs formed by water, monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine. Molar excess Gibbs free energies were calculated and the data were fitted to the Wilson equation, giving the values of the parameters of this equation, and the interation energies of the molecules in the systems. The magnitudes of the interaction energies appear to be reasonable in view of other factors which indicate the same tendency.

CAPÍTULO I

OBJETIVOS

O propósito principal do presente trabalho consistiu em desenvolver um ebulioscópio de circulação para a determinação de equilíbiro líquido-vapor de sistemas formados por líquidos voláteis e com pontos de ebulição bem diferentes. O aparelho que se pretendia desenvolver deveria ser de construção simples, ser de fácil manutenção e possibilitar medidas em nível de precisão suficiente.

Uma vez desenvolvido o aparelho, este deveria ser testado com compostos para os quais há dados na literatura. As funções termodinâmicas de interesse, mormente os coeficientes de atividade e as energias livres de excesso deveriam ser determinadas para se avaliar a confiabilidade do aparelho.

Em seguida pretendia-se usar este equipamento na determinação do equilíbrio líquido-vapor de misturas formadas por etanolaminas e água, sistemas que apresentam interesse para a indústria petroquímica. Os trabalhos relacionados com esta aplicação prática do aparelho foram desenvolvidos dentro de um projeto especial - Projeto UNICAMP-CODETEC nº TA 011/72.

CAPÍTULO II

INTRODUÇÃO AO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

As informações obtidas do equilíbrio líquido-vapor, convenientemente trabalhadas, apresentam grande utilidade especialmente sob dois aspectos: determinação de grandezas termodinâmicas dos constituintes do sistema e aplicação em processos industriais de separação de misturas.

Estudos de equilíbrio líquido-vapor dependem da natureza dos componentes presentes, das suas concetrações em ambas as fases, da temperatura e da pressão do sistema. Estes estudos podem envolver tanto experiências isobáricas como isotérmicas.

As grandezas termodinâmicas fundamentais são o coeficiente de atividade da fase líquida e a energia livre de excesso molar de Gibbs. Gráficos de coeficiente de atividade, de energia livre de excesso molar de Gibbs, ou da temperatura em função da fração molar da fase líquida são importantes para caracterizar o sistema. É preciso determinar, também, a consistência termodinâmica dos dados.

Estas grandezas termodinâmicas citadas, principalmente o coeficiente de atividade, tem muito significado na resolução de problemas referentes à separação de misturas em processos industriais.

Existem vários modelos propostos para representar o coeficiente de atividade de cada componente em uma mistura formada por vários compostos. O objetivo destes modelos é possibilitar a previsão do comportamento do sistema,

a partir de um mínimo de dados experimentais.

Discute-se a seguir os aspectos termodinâmicos fundamentais para o estudo do equilíbrio líquido-vapor. A ênfase e a extensão da abordagem visam também propiciar um material de referência para consultas ulteriores.

2.1. Conceitos Gerais

O tratamento termodinâmico de equilíbrio líquido vapor considera várias funções, cuja concentração é útil destacar. Assim, o fator de compressibilidade, Z, é definido, por mol, pela equação:

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{V}{RT/P} = \frac{V}{V'} \qquad (1)$$

onde V' é o volume molar dado pela lei do gás ideal (PV' = RT), V é o volume molar real, P é a pressão, T é a temperatura absoluta e R é a constante de gases. Diversas quantidades são usadas para representar a diferença entre a propriedade que poderia ser obtida se a equação do gás ideal fosse válida e a propriedade verdadeira. Estas funções são chamadas residuais. Então, temos

Volume Residual : $\Delta V = V' - V$ (2)

Entalpia Residual: $\Delta H = H' - H$ (3)

Entropia Residual: $\Delta S' = S' - S$ (4)

Função de Gibbs Residual; $\Delta G' = G' - G$ (5)

onde H', S', G', são a entalpia, entropia e a energia li - vre de Gibbs, respectivamente, para sistemas ideais. Estas funções residuais dependem da interação entre as moléculas e não das características das moléculas individuais. Desde que o gás ideal presume a ausência de interações moleculares, desvios da idealidade são medidos pela funções resi - duais.

2.1.1. Fugacidade

Há três fugacidades: para um componente puro , fi, para uma mistura ou solução f, e aquela para um componente na solução $\hat{f}i$. As relações entre a função de Gibbs e estas fugacidades são:

Para a fugacidade do puro i

$$d\,Gi = RT\ln fi \quad (T\text{cte.}) \tag{6}$$

$$\lim_{P\to 0} \frac{fi}{P} = 1 \tag{7}$$

Para a fugacidade da mistura

$$d\,G = RT\ln f \quad (T\ \text{cte}) \tag{8}$$

$$\lim_{P\to 0} \frac{f}{P} = 1 \tag{9}$$

Para a fugacidade de i na solução

$$d\,\overline{G}i = RT\ln \hat{f}i \quad (Tcte.) \tag{10}$$

$$\lim_{P\to 0} \frac{\hat{f}i}{xiP} = 1 \tag{11}$$

Em condições nas quais a lei do gás ideal é uma equação de estado apropriada, as fugacidades tornam-se iguais às pressões, a saber,

f torna-se igual à pressão da mistura .

fi torna-se igual à P, pressão do componente puro i.

$\hat{f}i$ torna-se igual a xiP, a pressão parcial do componente puro i na mistura gasosa de fração molar xi em i.

A integração da equação (8) de um estado de gás ideal hipotético a um estado real à T,P e x constante, seguida da sua diferenciação com respeito a T, mantendo P e x constantes, onde x indica todas as frações molares, fornece

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_{P,x} = \left[\frac{\partial (G/RT)}{\partial T}\right]_{P,x} - \left[\frac{\partial (G'/RT)}{\partial T}\right]_{P,x} \tag{12}$$

A comparação da equação (12) com a equação de Gibbs Helmotz[1] permite obtermos a derivada parcial da fugacidade em relação à temperatura:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_{P,x} = -\frac{H}{RT^2} + \frac{H'}{RT^2} = \frac{\Delta H'}{RT^2} \quad . \tag{13}$$

A integração da equação (8) como acima, a sua diferenciação com respeito a P, mantendo T e x constantes e comparando com a relação termodinâmica a T e x constantes

$$dG = VdP$$

permite escrever:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{V}{RT} \tag{14}$$

sendo que todas as grandezas termodinâmicas escritas nas equações (13) e (14) já foram definidas.

Particularizando a relação geral[2] para uma grandeza termodinâmica em um sistema homogêneo em estado de equilíbrio, podemos escrever, com relação a lnf,

$$d(n\ln f) = n\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_{P,x} dT + n\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_{T,x} dP + \Sigma\left(\frac{\ln \hat{f}i}{xi} dni\right)_{P,T} .$$

A substituição das derivadas parciais das equações (13) e (14) na equação acima resulta:

$$d(n\ln f) = \frac{n\Delta H'}{RT^2} + \frac{n\,V}{RT}\,dP + \Sigma\left(\frac{\ln \hat{f}i}{xi} dni\right) \tag{15}$$

Esta equação geral para a fugacidade será particularizada no estado de equilíbrio líquido-vapor para ambas

as fases, líquida e vapor. Da forma geral da equação de Gibbs-Duhem[2], pode-se escrever, baseado na equação (15) :

$$\frac{\Delta H'}{RT^2} dT + \frac{V}{RT} dP - \left(\Sigma\ xi d\ln\frac{\hat{f}i}{xi}\right) = 0 \qquad (16)$$

Considerando que

$$\Sigma\ (xi\ d\ln xi) = 0 \quad ,$$

a equação (16) pode ser reescrita da seguinte forma

$$\frac{\Delta H'}{RT^2} dT + \frac{V}{RT} dP - \Sigma\ (xi d\ln\hat{f}i) = 0 \qquad (17)$$

que é a equação de Gibbs-Duhem escrita em termos de fugacidade de i na solução.

2.2. Soluções Ideais

Uma solução ideal é, por definição, aquela para a qual a fugacidade de cada componente na solução é dada por

$$\hat{f}i^{id} = xif^{o}i \qquad (18)$$

a todas as pressões, temperaturas e composições. A equação (18) mostra que $\hat{f}i$ para uma solução ideal é diretamente proporcional a xi. A constante de proporcionalidade é $f^{o}i$, a fugacidade do estado padrão do puro i à temperatura da solução, a qual depende da escolha do estado padrão. A equação (18) implica em que para um dado estado padrão e para T e P

2.2.1. Lei de Raoult

Particularizando as condições gerais mencionadas acima, isto é, para um sistema ideal constituido de 2 fases líquido-vapor em equilíbrio, podemos escrever de acordo com a equação (18) para um constituinte da fase líquida a equação

$$(\hat{f}i)_l = xi \quad (f^o i)_l \tag{19}$$

onde xi é a fração molar deste constituinte na fase líquida, denotada pela letra l. Como ambas as fases estão em equilíbrio o potencial químico e consequentemente a fugacidade de um constituinte é a mesma na fase líquida e na do vapor,

$$(\hat{f}i)l = (fi)g \quad . \tag{20}$$

Substituindo-se a equação (20) na equação (19) e considerando-se, para baixas pressões, $(\hat{f}i)g = Pi$ (pressão parcial do puro i) e $(f^o i)l = P^o i$ (pressão de vapor do puro i) obtemos:

$$Pi = xi \, . \, P_i^o \, . \tag{21}$$

Esta equação foi empiricamente encontrada por Raoult.[5,6] Com dados de pressão de vapor dos constituintes puros e dados experimentais da fração molar, pode-se calcular as pressões parciais dos componentes no equilíbrio.

2.2.2. Sistema Binário à Temperatura Constante

fixos, $\hat{f}i$ depende sômente de xi.

Para uma solução ideal um gráfico de fi versus xi é uma linha reta, partindo da origem e terminando quando $\hat{f}i = f^{o}i$, isto é, xi = 1. Claramente uma linha reta diferente resulta para cada diferente escolha de $f^{o}i$.

Duas escolhas de estado padrão tem mostrado de utilidade e elas estão baseadas no comportamento de um componente numa solução real a duas concentrações extremas, $xi \to 1$ e $xi \to 0$, onde a regra de Lewis e Randall[3] e a lei de Henry[4], respectivamente tornam-se válidas. As duas fugacidades do estado padrão, resultantes das considerações feitas acima, são mostradas na Figura 1, representando um sistema binário; é suposto que a fase (líquida ou gasosa) sob consideração é estável na faixa inteira de composição para um dado T e P.

A reta da lei de Henry representa um comportamento ideal somente quando $x1 \to 0$ e o valor de f^{o} é hipotético e depende da natureza do outro componente.

A outra reta que representa a regra de Lewis e Randall mostra um comportamento ideal diferente do anterior e é observado realmente quando $x1 \to 1$.

Para este caso f_1^{o} é a fugacidade do componente puro 1, comumente representada nos capítulos anteriores por f1 e seu valor não depende da natureza do outro componente.

Desde que os estados padrões são relacionados às soluções observadas a T e P fixos, a pressão do estado padrão é, em ambos os casos, a pressão da solução.

Considerando-se um sistema com dois constituintes 1 e 2 e considerando-se que a pressão total, de acordo com a lei de Dalton, é a soma das pressões parciais, podemos reescrever a equação (21) como:

$$P = x_1 (P_1^0 - P_2^0) + P_2^0 \quad . \tag{22}$$

A equação (22) mostra que a pressão total sobre uma solução ideal é, à temperatura constante, uma função linear da composição. Esta relação é mostrada graficamente pela isoterma da figura 2.

A razão entre a equação (21) e a equação que representa a lei de Dalton, para a fase de vapor e para dois constituintes 1 e 2 resulta em:

$$\frac{y_1}{y_2} \Big/ \frac{x_1}{x_2} = \frac{y_1 \ (1 - x_1)}{x_1 \ (1 - x_1)} = \frac{P_1^0}{P_2^0} = \alpha \ , \tag{23}$$

onde y_1 e y_2 é a fração molar de 1 e 2 para a fase de vapor; α é uma constante, independente da composição, para soluções ideais e é chamada volatilidade relativa.

A equação (23) mostra que a razão das frações molares dos constituintes 1 e 2 na fase de vapor dividida pela correspondente razão na fase líquida é constante. Pode-se encontrar uma relação expressando a dependência da pressão total pela composição da fase de vapor, à temperatura constante, isto é, isotermicamente , como abaixo:

$$P = \frac{P_1^0}{\alpha - y_1 \ (\alpha - 1)} \tag{24}$$

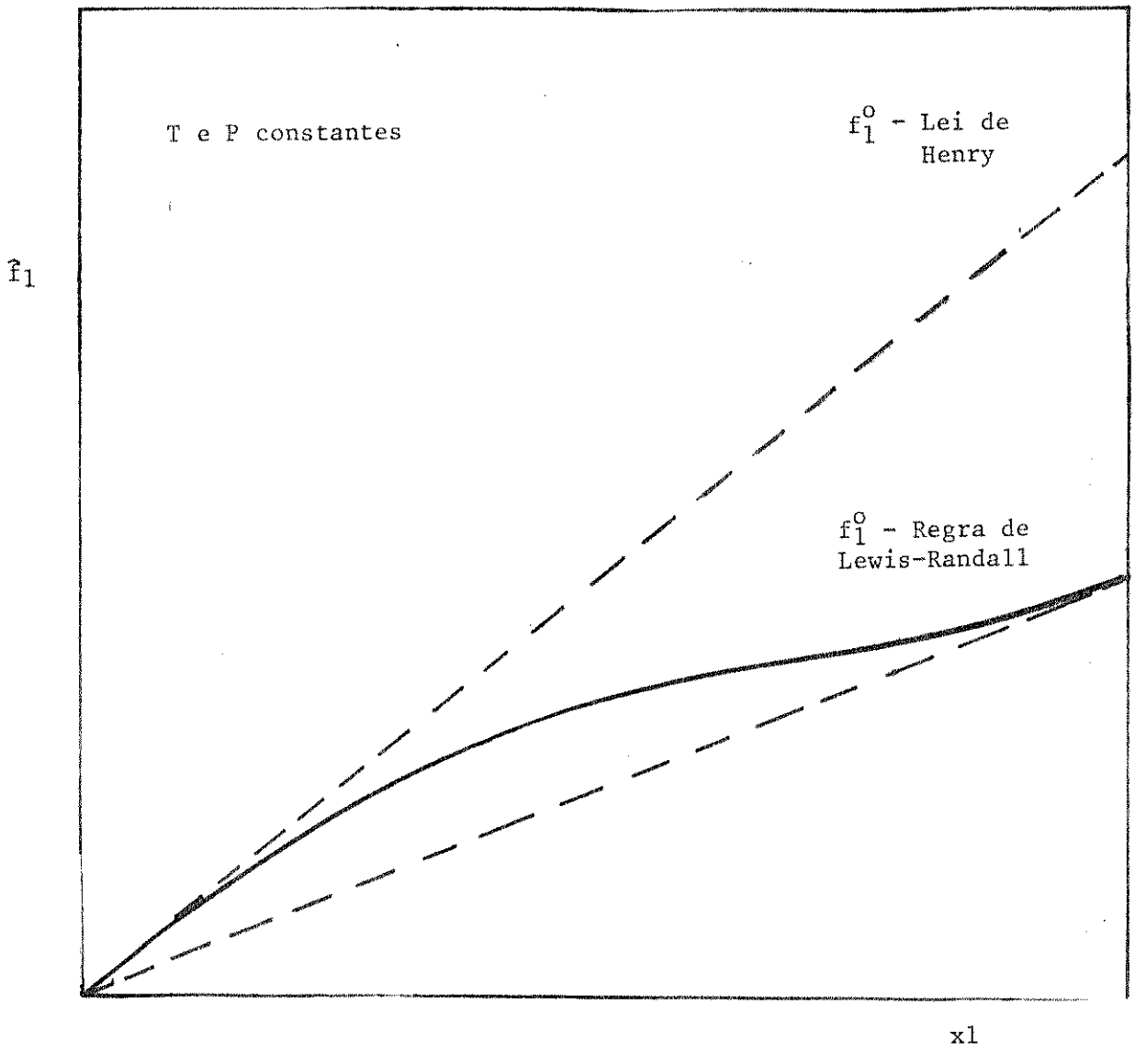

Figura 1 - Fração Molar da Fase Líquida (x1) em Função da Fugacidade de um Componente Puro ($\hat{f}1$) para uma Solução Ideal. Lei de Henry e Regra de Lewis-Randall.

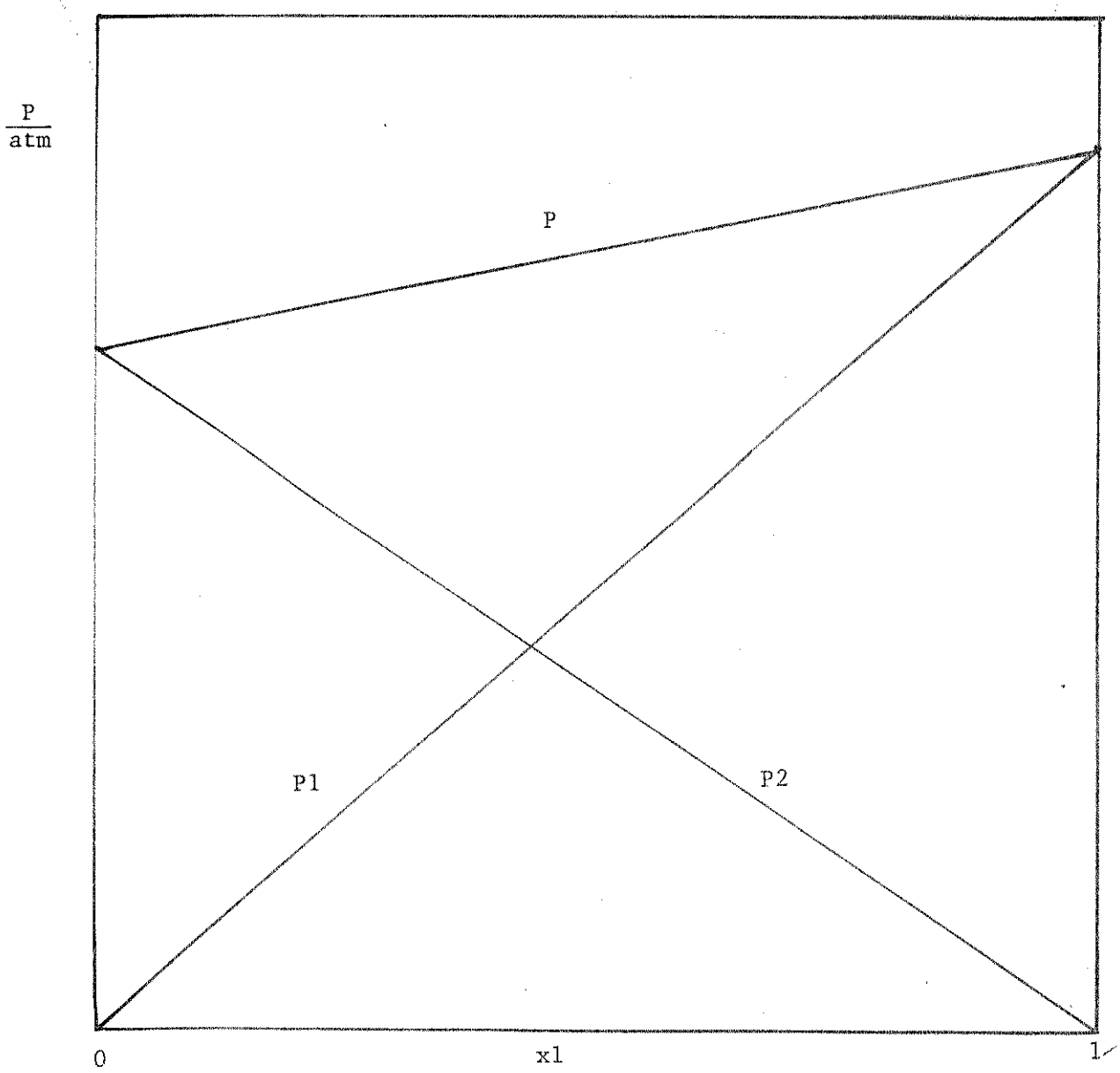

Figura 2 - Isoterma da Fração Molar de um Componente Puro na Fase Líquida (x1) em Função da Pressão Total da mistura (P) e das Pressões Parciais dos Componentes Puros (P1 e P2) em um Sistema Ideal.

Esta dependência é mostrada na Figura 3 que retrata um equilíbrio isotérmico entre as fases líquida-vapor de um sistema binário ideal.

2.2.3. Sistema Binário a Pressão Constante

A partir da equação (22) pode-se escrever:

$$P = P_1 + P_2 = x_1 P_1^o (T) + (1 - x_1) P_2^o (T), \qquad (25)$$

mostrando que é necessário conhecer a dependência da pressão de vapor do constituinte puro i em relação à temperatura. Uma equação que representa esta dependência é a equação de Antoine[7]:

$$\log P_1^o = A_1 - \frac{B_1}{t + C_1}, \qquad (26)$$

$$\log P_2^o = A_2 - \frac{B_2}{t + C_2}, \qquad (27)$$

onde A, B, C, são constantes empíricas para cada componente puro. Substituindo as equações (26) e (27) na equação (25) resulta:

$$P = x_1 \, 10^{A_1} \cdot 10^{-\frac{B_1}{t+C_1}} + (1 - x_1) \cdot 10^{A_2} \cdot 10^{\frac{B_2}{t + C_2}}. \qquad (28)$$

A equação (28) mostra a dependência da temperatura de ebulição em relação à composição da fase líquida em uma solução binária ideal.

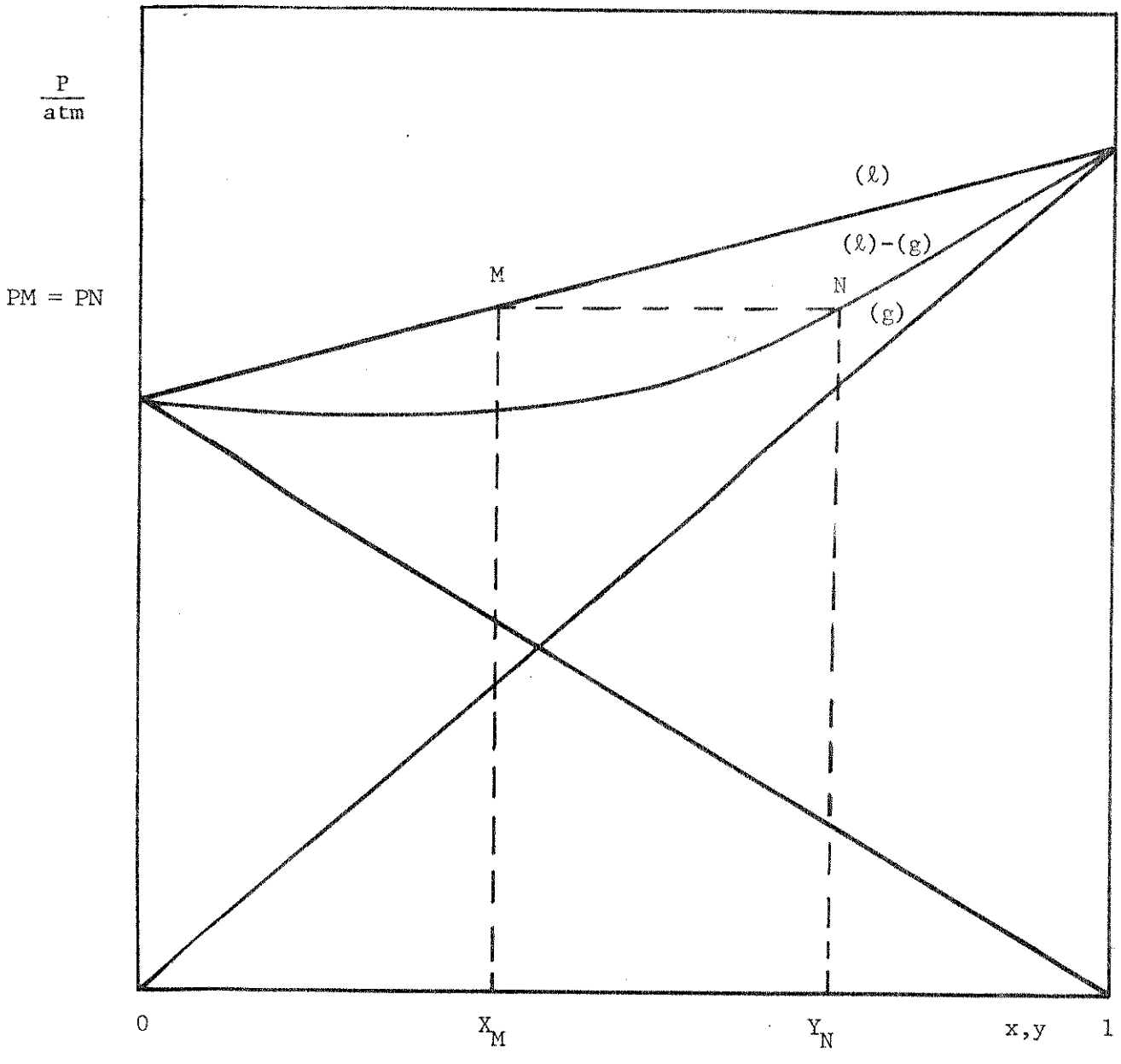

Figura 3 - Isoterma das Frações Molares da Fase Líquida (x) e da Fase de Vapor Condensada (y) em Função da Pressão Total (P) em um Sistema Ideal.

A figura 4 mostra um equilíbrio isobárico entre as fases líquida e vapor de um sistema binário ideal.

2.3. Equilíbrio Líquido-Vapor em Misturas Reais

O tratamento do equilíbrio de fases com multicomponentes, como introduzido por J.W. Gibbs[8], é baseado no conceito de potencial químico. Uma fase líquida e uma fase vapor estão em equilíbrio termodinâmico quando a temperatura de cada fase é igual àquela da outra e quando o potencial químico de cada espécie molecular presente é o mesmo em ambas as fases. G.N. Lewis[9] mostrou que uma quantidade fisicamente mais significativa, equivalente ao potencial químico poderia ser obtida por uma simples transformação; o resultado desta transformação é uma grandeza, já tratada em seu aspecto geral na seção 2.1.1., chamada fugacidade. Fisicamente convem considerar a fugacidade como uma pressão termodinâmica desde que em uma mistura de gases ideais a fugacidade de cada componente é igual à sua pressão parcial.

Em misturas reais a fugacidade pode ser considerada como uma pressão parcial a qual é corrigida para o comportamento não ideal. Para um sistema contendo duas fases, à mesma temperatura, a condição de equilíbrio para cada componente i, é expressa[10] por

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \tag{29}$$

onde $\hat{f}_i^V$ e $\hat{f}_i^L$ representam as fugacidades do componente i nas

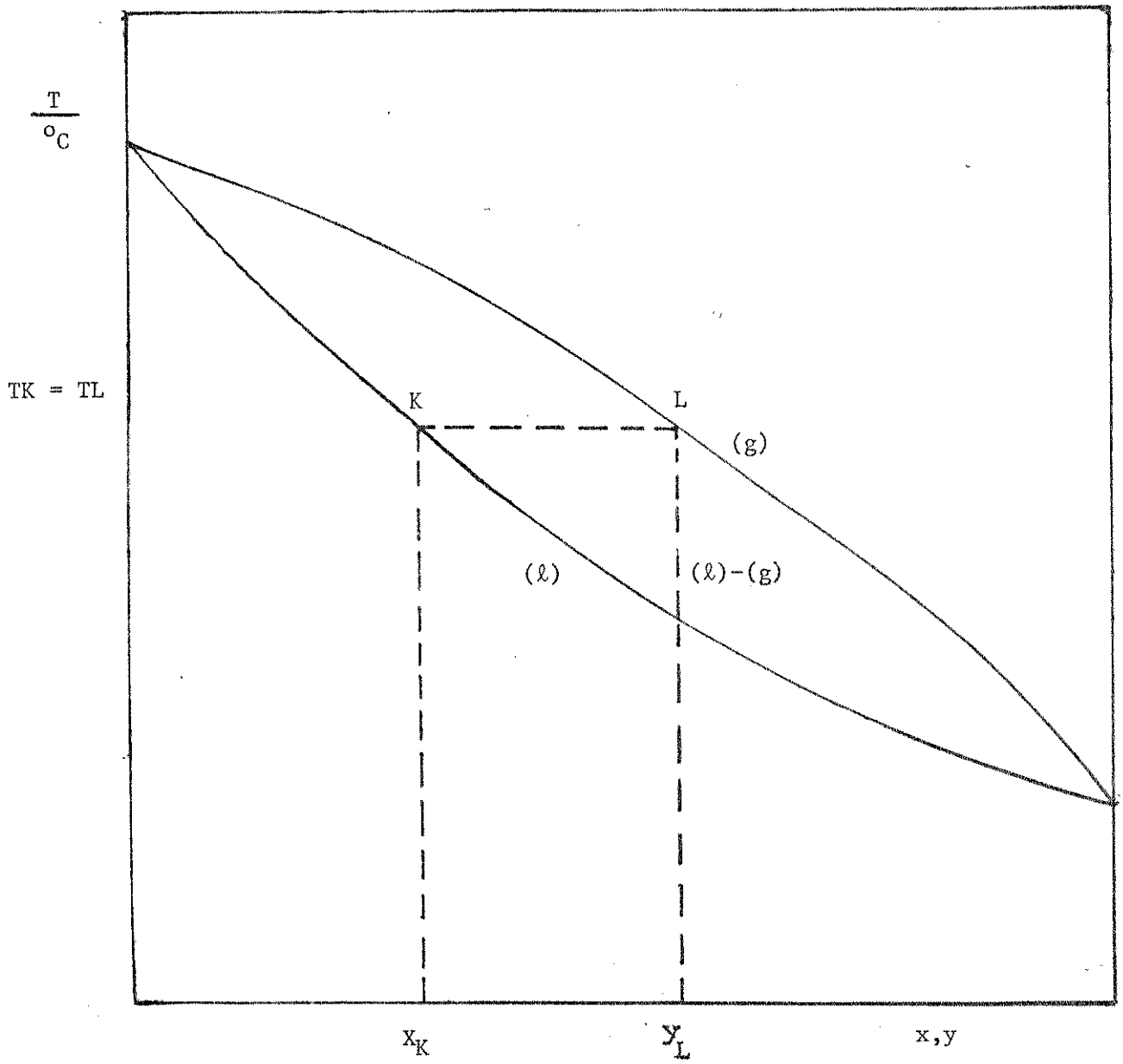

Figura 4 - Fração Molar da Fase Líquida (x) e fase de Vapor Condensada (y) em Função da Temperatura (T) em um Sistema Ideal.

fases gasosa e líquida, respectivamente.

A equação (29) torna-se prática se relacionarmos as fugacidades às quantidades acessíveis experimentalmente como x, y, T e P, onde x é a fração molar da fase líquida , y é a fração molar da fase vapor, T a temperatura absoluta e P a pressão total assumida ser a mesma em ambas as fases.

O relacionamento entre as fugacidades e as quantidades acessíveis experimentalmente é facilitado por duas funções auxiliares. A primeira, o coeficiente de fugacidade $\hat{\rho}$, relaciona a fugacidade da fase vapor, $\hat{f}_i^V$ à fração molar, yi, e a pressão total P, ou seja,

$$\hat{\rho}i = \frac{\hat{f}i^V}{y_i P} \quad . \tag{30}$$

A segunda, o coeficiente de atividade γ, relaciona a fugacidade da fase líquida $\hat{f}_i^L$ à fração molar xi e ao estado padrão de fugacidade f_i^{oL}; ele é definido por

$$\gamma i = \frac{\hat{f}_i^L}{xi f_i^{oL}} \quad . \tag{31}$$

Das equações (29), (30) e (31), a equação de equilíbrio líquido-vapor, para qualquer componente i torna-se[11]

$$\hat{\rho}i \; yi \; P = \gamma i \; xi \; f_i^{oL} \quad . \tag{32}$$

2.3.1. Convenção Simétrica e Assimétrica para a Normalização do Coeficiente de Atividade

A normalização do coeficiente de atividade [12] significa a especificação do estado onde o coeficiente de atividade é unidade. Para componentes condensáveis (subcríticos), isto é, aqueles cuja temperatura crítica está acima da temperatura de equilíbrio da solução, normaliza-se o coeficiente de atividade como segue

$$\gamma i \rightarrow 1 \quad \text{quando} \quad xi \rightarrow 1 \ .$$

Para tais componentes , a fugacidade torna-se igual à fração molar vezes a fugacidade do estado líquido quando a composição da mistura se aproxima do líquido puro i; neste caso,a a fugacidade do estado padrão para o componente i é a fugacidade do líquido puro i e a normalização do coeficiente de atividade segue a conveção simétrica.

Contudo, se a mistura líquida contém componentes supercríticos (H_2, N_2 à temperatura ambiente), a extrapolação das propriedades do líquido puro às condições de equilíbrio perde toda a significação física.

Para um componente não condensável é conveniente usar uma normalização diferente da anterior; em seu lugar nós usamos

$$\gamma i^* \rightarrow 1 \quad \text{quando} \quad xi \rightarrow 0$$

O propósito do asterisco é chamar a atenção para a diferença na normalização.

A normalização mostrada acima torna a fugacidade

do componente i igual à fração molar vezes a fugacidade do estado padrão do componente i quando este está à diluição infinita. A região de concentração onde o coeficiente de atividade de um componente diluido é igual à unidade é chamada de solução diluida ideal ou região da lei de Henry (ver seção 2.2). A constante característica para uma solução ideal é a constante de Henry H definida por

$$H \equiv \lim_{xi \to 0} \frac{fi^L}{xi} .$$

Em uma solução líquida binária contendo um componente não condensável e um componente condensável, costuma-se referir o primeiro como soluto e o segundo como solvente. Usa-se o primeiro critério de normalização citado para o coeficiente de atividade do solvente. Como as normalizações para os dois componentes não são as mesmas, o sistema segue uma convenção assimétrica. A fugacidade do estado padrão do solvente é a fugacidade do líquido puro i e a fugacidade do estado padrão do soluto é a constante de Henry.

O uso da constante de Henry para a fugacidade do estado padrão significa que esta, para um componente não condensável, depende não somente da temperatura mas também da natureza do solvente.

Em uma mistura de solventes, convém definir a fugacidade do estado padrão do componente não condensável como a constante de Henry e um solvente puro servindo como referência (r). Para um sistema multicomponente, cada compo

nente condensável segue a seguinte normalização:

$$\gamma i \rightarrow 1 \quad \text{quando} \quad xi \rightarrow 1 \quad e$$

$$f_i^{oL} = \text{fugacidade do líquido puro } i \; .$$

Para um componente não condensável,

$$\gamma i^* \rightarrow 1 \quad \text{quando} \quad xi \rightarrow 0 \quad e$$

$$f_i^{oL} = Hi \quad (\text{no puro } r) \quad e$$

$$xr \rightarrow 1$$

onde

$$Hi \; (\text{no puro } r) \equiv \lim_{\substack{xi \rightarrow 0 \\ xr \rightarrow 1}} \frac{fi^L}{xi}$$

2.4. A Fase de Vapor

Nos cálculos de equilíbrio líquido-vapor é necessário calcular separadamente a fugacidade de cada componente em cada uma das duas fases.

Qaundo um sistema se apresenta distante das condições críticas, a fase vapor é caracterizada por densidades relativamente baixa, isto é, as moléculas estão distantes e interagem umas com as outras menos frequentemente do que as moléculas na fase líquida.

É comum assumirmos que, nos casos de equilíbrio líquido-vapor, a fase líquida seja tratada como não ideal e a fase vapor, com uma boa aproximação, seja tratada como gás ideal.

Com o uso da computação na resolução de problemas envolvendo equilíbrio líquido-vapor, é conveniente um tratamento não ideal para a fase de vapor pois, em muitos casos, mesmo a baixas ou moderadas pressões, a não idealidade da fase vapor não é negligenciável.

Algumas equações de natureza empírica tem sido proposta para o estudo das leis dos gases. O propósito de tais equações é encontrar relações PVT (pressão, volume, temperatura) que sirvam para todos os gases, mas que permitam a identificação de diferenças entre estes, através de valores de constantes incluidas nas equações.

Uma das melhores equações, com base na teoria da mecânica estatística, é a expansão virial dos gases[13]:

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \ldots \qquad (33)$$

Nesta equação as constantes B, C, D, etc... são conhecidas como segundo, terceiro, quarto, etc... coeficientes viriais respectivamente e são funções da temperatura e da composição mas não da pressão; cada termo subsequente na expansão virial abrange uma correção de mais alta ordem para a lei do gás ideal, onde Z = 1. Estes termos surgem da teoria de interações envolvendo duas, três, quatro, etc..., moléculas respectivamente.

No limite, quando $P \to 0$ e $V \to \infty$, a equação (33) se reduz à lei do gás ideal; à pressões finitas as interações bimoleculares e trimoleculares são importantes e os dois primeiros termos devem ser incluidos. Para pressões mais altas os termos de ordem maior tornam-se importantes e devem ser incluidos, havendo então, uma relação entre a faixa de pressão trabalhada e o número de termos requerido na expansão.

Dados do 2º coeficiente virial são relativamente fáceis de se avaliar usando-se correlações existentes, como as que discutiremos adiante,porém, pouco se conhece acerca do terceiro, quarto e mais altos coeficientes viriais. Para propósitos práticos, o uso da equação virial é limitada a faixas de pressão para as quais a equação, truncada depois do 3º termo fornece uma boa aproximação e isto geralmente significa uma pressão limite correspondente à densidade proximamente igual à densidade crítica.

Uma forma alternativa da equação virial apresenta a expansão de Z como uma série de potências em P como abaixo:

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \ldots \qquad (34)$$

Uma série infinita desta expansão é inteiramente equivalente à série infinita da equação (33) e os coeficientes desta duas séries são rigorosamente relacionados pelas equações

$$B' = \frac{B}{RT} \qquad (35)$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \qquad (36)$$

etc...

A equação (35) é usada com a equação (34) truncada depois do 2º termo para dar:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad , \qquad (37)$$

sendo esta equação muito usada a baixas pressões nas aplicações e resoluções de problemas de equilíbrio. A equação (34) é mais precisa do que a equação (33), se truncada depois do 2º termo, e apresenta a conveniência de poder ser resolvida explicitamente para volume. Quando truncada em três termos a expansão 1/V é superior àquela em P. Para pressões maiores do que as mencionadas acima outras equações tem sido usadas, tais como, a equação de Redlich and Kwong[14] que tem sido considerada favorável na representação de dados para a fase de vapor.

A questão da dependência da composição das constantes nas equações de estado não tem sido satisfatóriamente resolvida, exceto para os coeficientes viriais, cuja exata dependência da composição é fornecida pela mecânica estatística. Por outro lado, a dependência da temperatura dos coeficientes viriais não é avaliada pela teoria, e para isto expressões empíricas são usadas.

O segundo coeficiente virial para misturas gasosas é relacionado à composição pela equação:

$$B = \sum_i \sum_j (y_i \, y_j \, B_{ij}) \qquad (38)$$

onde y representa a fração molar na mistura gasosa e os índices i e j identificam os constituintes e ambos se aplicam a todos os componentes da mistura. Bij representa um coeficiente virial característico de interações bimoleculares entre uma molécula i e uma molécula j. Uma aplicação às misturas binárias mostra um exemplo do uso da equação (38), ou seja

$$B = y_1^2 \, B11 + 2y_1y_2 \, B12 + y_2^2 \, B22 \qquad (39)$$

onde B11 e B22 são os coeficientes viriais dos constituintes puros 1 e 2 ; enquanto que B12 é o coeficiente virial cruzado com significado apenas na mistura. Os valores de Bij são funções somente da temperatura.

2.5. Coeficiente de Fugacidade da Fase de Vapor

É conveniente trabalhar com a razão da fugacidade pela pressão ao invés da fugacidade somente e esta razão, denominada coeficiente de fugacidade, está mostrada nas equações abaixo:

para uma mistura: $\rho = f/P$

para um material puro: $\rho i = fi/P$

para um constituinte na mistura: $\hat{\rho} i = \hat{f} i/YiP$;

para um gás ideal e para um gás real quando $P \rightarrow 0$ todos os três coeficientes de fugacidade tendem à unidade.

Substraindo-se a equação

$$d\,(n\ln P) = n\,\frac{dP}{P} + \Sigma\,(\ln P dni) \qquad (40)$$

da equação (15) e substituindo-se: f/P por ρ; $\hat{f}i/yiP$ por $\hat{\rho}i$; $V - \frac{RT}{P}$ por $\Delta V'$ (negativo do volume residual) resulta em:

$$d\,(n\ln\rho) = \frac{n\,\Delta H'}{RT^2}\,dt - \frac{n\,\Delta V'}{RT}\,dP + \Sigma\,(\ln\hat{\rho}idni) \quad ; \qquad (41)$$

pelo mesmo caminho usado na dedução da equação (17), podemos chegar a uma equação geral de coeficiente de fugacidade para misturas gasosas, escrevendo-se a partir da equação (41):

$$\frac{\Delta H'}{RT^2}\,dT - \frac{\Delta V'}{RT}\,dP - \Sigma(xid\ln\hat{\rho}i) = 0 \qquad (42)$$

2.5.1. Determinação do Coeficiente de Fugacidade em Misturas Gasosas

A dedução abaixo, utilizando algumas equações anteriores, visa alcançar a importância que o coeficiente de fugacidade para misturas gasosas tem no tratamento geral de equilíbrio líquido-vapor.

Pela equação (42), a T constante, podemos escrever

$$d\ln\hat{\rho}i = \frac{\overline{V}i - V'i}{RT}\,dP \qquad (43)$$

sendo $\overline{V}i$ o volume parcial molar de i na mistura gasosa. Com a substituição de $\overline{V}i$ por $\overline{Z}iRT/P$ e de V' por RT/P e integrando a equação resultante de $P \to 0$ a P, com T e Y constante,

obtemos:

$$\ln\hat{\rho}i = \int_{o}^{P} (\overline{Z}i - 1) \frac{dP}{P} \qquad (42)$$

A diferenciação da equação (37), aplicada para o número total de moles na mistura, em relação ao número de moles do componente i conduz a :

$$\left[\frac{\partial(nZ)}{\partial ni}\right]_{T,P,nj} = \overline{Z}i = 1 + \frac{P}{RT}\left[\frac{\partial(nB)}{\partial ni}\right]_{T,nj} ; \qquad (43)$$

desde que nB não é função de P, a equação (42) torna-se:

$$\ln\hat{\rho}i = \frac{P}{RT}\left[\frac{\partial(nB)}{\partial ni}\right]_{T,nj} \qquad (44)$$

A diferenciação da equação (38) e a substituição na equação (44) fornece, depois de simplificada, o segundo coeficiente virial B como função do coeficiente de fugacidade para a fase de vapor:

$$\ln\hat{\rho}i = \left[2 \sum_{K} (yk\ Bik) - B \frac{P}{RT}\right] \qquad (45)$$

onde K varia sobre todos os constituintes e i identifica uma espécie particular. Quando tomamos $Bik = \frac{1}{2}(Bii + Bkk)$, esta equação se reduz ao caso de solução ideal, para a qual $\hat{\rho}i = \rho i$. Para um sistema binário de constituintes 1 e 2 a equação (45) se transforma em:

$$\ln \hat{\rho}_1 = (B11 + y_2^2 \delta 12) \frac{P}{RT} \tag{46}$$

$$\ln \hat{\rho}2 = (B22 + y_2^2 \delta 12) \frac{P}{RT} \tag{47}$$

onde

$$\delta 12 = 2\ B12 - B11 - B22 \tag{48}$$

Uma equação de estado dando Z como uma função explícita de V, requer um caminho diferente deste abordado. Uma relação termodinâmica rigorosa mostrando a dependência de Z em relação a V é dada por Beattie[15].

2.6 Correlação para o Segundo Coeficiente Virial

Para obtermos valores precisos de Bii e Bjj é necessário termos dados volumétricos precisos para os gases puros i e j ; para valores de boa confiabilidade de Bij é necessário termos dados volumétricos precisos para misturas gasosas de i e j. Tais dados são usualmente disponíveis e é, então, necessário estimar as correlações para o segundo coeficiente virial.

Estas correlações variam consideravelmente em sua precisão; em geral, é possivel estimar o segundo coeficiente virial de gases puros não polares com uma boa precisão e o segundo coeficiente virial cruzado Bij para misturas de gases não polares também com boa precisão, se os componentes i e j tem tamanho molecular e volatilidade semelhantes.

O segundo coeficiente virial para gases puros polares pode ser estimado com menos precisão, especialmente se

o gás tem uma tendência a se associar (por exemplo com formação de fonte de hidrogênio). O segundo coeficiente virial cruzado pode ser estimado apenas aproximadamente se i ou j (ou ambos) são Polares.

Os sistemas de equilíbrio líquido-vapor a pressões normais não são muito sensíveis aos coeficientes de fugacidade e, então, os coeficientes viriais de precisão limitada, não introduzem erros acentuados nos cálculos de equilíbrio. Contudo, é melhor utilizar valores aproximados do segundo coeficiente virial do que assumir um comportamento ideal da fase gasosa.

Para gases não polares uma excelente correlacão para Bii é mostrada por Pitzer e Curl[16,17] baseada na teoria dos três - parâmetros dos estados correspondentes. As equações que fornecem as correlações serão mostradas adiante.

2.7 A Fase Líquida

O problema principal pertinente ao estudo de equilíbrio é relacionar as propriedades da mistura àquelas de seus componentes com um mínimo de informações experimentais da mistura.

O caminho final almejado é predizer as propriedades da mistura usando-se somente dados dos componentes puros. Muitos progressos tem sido feitos neste sentido e para alguns tipos de mistura é possível fazer boas estimativas das suas propriedades usando teorias aproximadas das soluções.[18,19,20,21]

2.7.1 A Fugacidade da Fase Líquida

A fugacidade de qualquer componente i na fase líquida $\hat{f}_i^L$ é relacionada a xi, sua fração molar nesta fase pela equação[10]

$$\hat{f}_i^L = \gamma i \; xi \; f_i^{oL} \tag{49}$$

onde γi é o coeficiente de atividade de i e $f^o i$ é a fugacidade de i no estado de referência (para simplificar, desprezamos o subscrito L das equações, a partir daqui). O coeficiente de atividade depende da composição, temperatura e pressão da mistura líquida e também do estado de referência escolhido. O propósito do coeficiente de atividade é relacionar a fugacidade de i na mistura ($\hat{f}i$) ao seu valor no estado padrão ou referência ($f^o i$).

Os estados de referência mais comuns são aqueles discutidos no item 2.2, baseados na regra de Lewis and Randall e na lei de Henry. Em ambos os casos $f^o i$ é a fugacidade do líquido puro i à temperatura e pressão do sistema, sendo deste modo, conveniente considerar $f^o i$ próximo a $\hat{f}i$.

A partir das considerações feitas acima, para um mol de um líquido puro i, a T constante, a equação (17) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$d\ln\hat{f}i = \frac{Vi^L}{RT} \, dP \quad , \tag{50}$$

onde Vi^L é o volume molar do líquido puro i. A integração da equação (50) de uma pressão de vapor do líquido puro i à pressão de vapor do sistema, fornece:

$$\ln \hat{f}i - \ln f_i^{sat} = \frac{Vi^L}{RT} (P - Pi^{sat}) \qquad (51)$$

onde a grandeza Vi^L é assumida ser independente da pressão.

O valor de $\ln fi^{sat}$ dado pela equação:

$$\ln \rho_i^{sat} = \ln \frac{fi^{sat}}{Pi^{sat}} \doteq \frac{Bii\ Pi^{sat}}{RT} , \qquad (52)$$

substituindo esta expressão na equação (51) e assumindo $\ln\hat{f}i = \ln fi^o$, podemos escrever:

$$\ln fi^o = \frac{Bii\ Pi^{sat}}{RT} + \ln Pi^{sat} + \frac{Vi^L}{RT} (P - Pi^{sat}); \qquad (53)$$

particularizando para dois componentes e escrevendo $Pi^{sat} = Pi^o$, resulta:

$$\ln f1^o = \frac{B11\ P1^o}{RT} + \ln P1^o + \frac{V1^L}{RT} (P - P1^o) \quad e \qquad (54)$$

$$\ln f2^o = \frac{B22\ P2^o}{RT} + \ln P2^o + \frac{V2^L}{RT} (P - P2^o) \qquad (55)$$

Estas equações representam as fugacidades do estado de referência, relacionados a valores experimentais e perfeitamente avaliáveis.

2.7.2. A Equação do Coeficiente de Atividade para um Sistema Binário

A substituição das equações (46), (47) e (54) ,

(55) na equação (32), escrita para componentes 1 e 2 como

$$\hat{\rho}1\ y1\ P = \gamma 1\ x1\ f1^{o}$$

e

$$\hat{\rho}2\ y2\ P = \gamma 2\ x2\ f2^{o}$$

resulta nas duas equações abaixo para os coeficentes de atividade de sistemas binários [22,23] :

$$\ln \gamma 1 = \ln \frac{y1\ P}{x1\ P1^{o}} + \frac{(B11 - V1^{L})(P-P1^{o})}{RT} + \frac{P_c \rho 12\ y_2^2}{RT} \qquad (56)$$

$$\ln \gamma 2 = \ln \frac{y2\ P}{x2\ P2^{o}} + \frac{(B22 - V2^{L})(P-P2^{o})}{RT} + \frac{P_c \rho 12\ y_1^2}{RT} \qquad (57)$$

onde $P1^{o}$ e $P2^{o}$ são as pressões parciais dos componentes 1 e 2 na temperatura T; $V1^{L}$ e $V2^{L}$ são os volumes molares do líquido; a função $\int 12$ foi definida pela equação (48); P é a pressão total; R é a constante dos gases. As outras grandezas das equações acima foram definidas anteriormente.

Para a avaliação dos coeficientes viriais B11 e B22 são usadas as seguintes equações [12]

$$Bii = \frac{R\ Tci}{Pci} (f^{o} + Wi\ f^{1}) \qquad (58)$$

$$Wi = -\log \left(\frac{Pi^{s}}{Pci}\right)_{TR = 0,7} - 1,000 \qquad (59)$$

$$f^{o} = 0,145 - \frac{0,330}{TR} - \frac{0,1385}{TR^{2}} - \frac{0,0121}{TR^{3}} \qquad (60)$$

$$f^1 = 0,073 + \frac{0,460}{TR} + \frac{0,460}{TR^2} - \frac{0,097}{TR^3} - \frac{0,0093}{TR^8} \qquad (61)$$

sendo $TR = \frac{T}{Tci}$

onde Tci e Pci são a temperatura e a pressão críticas do componente i; Wi o fator de acentricidade; Pi^s a pressão parcial do componente i quando TR = 0,7. Os valores das constantes críticas (Tci, Pci e Vci) para os vários compostos podem ser calculados usando-se o método de Lydersen, de acordo com Reid e Sherwood[24]. Para o cálculo do segundo coeficiente virial cruzado, B12, são usadas as seguintes equações:

$$B12 = \frac{R\ Tc12}{PC12} \left(f^o + W12\ f^1\right) \qquad (62)$$

$$Tc12 = (Tc1\ .\ Tc2\ )^{1/2} \qquad (63)$$

$$W12 = 1/2\ (W1 + W2\ ) \qquad (64)$$

$$Pc12 = \frac{4\ Tc12 \left(\frac{Pc1\ .\ Vc1}{Tc1} + \frac{Pc2\ .\ Vc2}{Tc2}\right)}{\left(Vc1^{1/3} + Vc2^{1/3}\right)^3} \qquad (65)$$

onde Vci representa o volume crítico.

2.8. As Propriedades de Excesso das Soluções

O uso destas propriedades representa a melhor e mais sensível medida do comportamento da mistura em relação

as dos componentes puros. A mais usual destas funções é a energia livre molar de excesso de Gibbs (G^E). Um gráfico de G^E versus a fração molar apresenta um máximo, que indica a magnitude do desvio da idealidade. Como [25]

$$\frac{G^E}{RT} = \Sigma \left[xi \ \frac{\overline{G}i^E}{RT} \right] \tag{66}$$

e

$$\ln \gamma i = \frac{\overline{G}i^E}{RT} \tag{67}$$

podemos escrever:

$$\frac{G^E}{RT} = \Sigma \ (\ xl \ \ln \gamma i \ ) \tag{68}$$

que é a equação que relaciona a função de excesso de Gibbs com o coeficiente de atividade da fase líquida. Através dos dados de xi e γi aplicados na equação (68), pode-se verificar graficamente a magnitude dos desvios da idealidade para os sistemas estudados e conhecer o comportamento da função termodinâmica G^E, que foi originalmente introduzida por Scatchard[26].

2.9. Propriedades das Soluções Envolvendo Sistemas Multicomponentes

Técnicas para o cálculo de propriedades das soluções de sistemas com multicomponentes foram descritas há alguns anos por Van Laar[27] e em termos mais modernos por Wohl[28]. Algumas modificações do método de Wohl[28] tem sido apresenta-

dos por Black[29,30], Van Laar[27,31], Margules[32], Scatchard and Hamer [33] e Benedict et al [34].

O procedimento de Wohl[28] expressa G^E como uma série polimonial de frações molares (ou frações volumétricas) dos componentes na mistura. Os termos da segunda potência nestas séries representam desvios do comportamento ideal devido a interações entre duas moléculas; os de terceira potência , aqueles devido a interação entre três moléculas e assim por diante.

Uma das desvantagens desta aproximação é que não é possível predizer as propriedades de multicomponentes a partir de dados binários pois termos de mais alta ordem necessáriamente incluem interações entre três ou mais componentes dissimilares.

Vários procedimentos semi empíricos tem sido fornecidos para se resolver esta dificuldade[28] e sua eficácia varia de uma mistura líquida para outra[35]. As equações mais representativas serão descritas a seguir.

2.9.1. As Equações de Wohl, Margules, Van-Laar e Scatchard-Hamer

No artigo original de Wohl[28] a equação escrita foi específica para misturas binárias e ternárias. Recentemente foi estendida formalmente por Hougen, Watson e Ragatz[36] para incluir misturas compostas de qualquer número de componentes. Para misturas binárias, a equação que contém 4 parâmetros é dada por

$$\frac{G^E}{RT(q1x1 + q2x2)} = \sum_{i,j} Zi\ Zj\ aij + \sum_{i,j,k} Zi\ Zj\ Zkaijk +$$

$$+ \sum_{i,j,k,l} Zi\ Zj\ Zk\ Zl\ a_{ijkl} \qquad (69)$$

onde

aij .... a_{ijkl} = constantes do tipo aij = aji; q1, q2 = constantes que podem ser consideradas como uma medida dos volumes molares dos componentes 1 e 2 puros:

$$Z1 = \frac{n1q1}{n1q1+n2q2} \quad , \quad Z2 = \frac{n2q2}{n1q1+n2q2} \quad .$$

Relacionando os coeficientes de atividade ao primeiro somatório do lado direito da equação (69), a expressão resultante é chamada uma equação de dois parâmetros (i,j) e ela representa a interação de duas moléculas em grupos de duas; se o primeiro e o segundo somatório são empregados, a equação chama-se de três-par (i, j, k,) e representa a interação entre duas moléculas em grupos de três. Os valores de q podem ser relacionados a volumes molares dos componentes puros[33]. Contudo, como o valor de q pode também ser relacionado como constantes arbitrárias, Z pode ser chamado de "fator q" como sugerido por Wohl[28].

Pela equação (69), particularizada para dois componentes, podemos escrever, utilizando o coeficiente de atividade:

$$\ln\gamma 1 = \left[Z_2^2\ A + 2\left(\frac{Bq1}{q2} - A\right) Z1\right] \qquad (70)$$

$$\ln\gamma 2 = \left[Z_1^2 \quad B + 2 \left(\frac{Aq2}{q1} - B \right) Z2 \right] \tag{71}$$

onde

$$A = q1 \quad (2 \; al2 + 3 \; al22)$$

$$B = q2 \quad (2 \; al2 + 3 \; al22) \; ;$$

se $q1/q2 = 1$, as equações (70) e (71) se reduzem às equações de Margulis[32]; para $q1/q2 = 1$, segue da definição de Z1 e Z2 que Z1 = xi e Z2 = x2, então:

$$\ln\gamma 1 = x_2^2 \left[A + 2 \; (B - A) \quad x1 \right] \tag{72}$$

$$\ln\gamma 2 = x_1^2 \left[B + 2 \; (A - B) \quad x2 \right] \tag{73}$$

que representam as equações de Margules para um sistema binário.

A equação de dois parâmetros para uma mistura binária consiste na expansão de somente o primeiro somatório do lado direito da equação (69); segundo aproximação semelhante àquela mostrada quando chegamos nas equações (72) e (73), isto é, tomando-se $q1/q2 = A/B$ obtemos as equações de Van Laar[27,31]

$$\ln\gamma 1 = \frac{A \; x^2}{\left[x2 + (A/B) \, x1 \right]^2} = \frac{A}{\left[1 + (A/B) \quad (x1/x2) \right]^2} \tag{74}$$

na forma sugerida por Carlson e Colburn[37].

Se o relacionamento $q1/q2 = v1/v2$ é suposto existir, as equações (70) e (71) se reduzem às de Scatchard e Hamer[33], como segue:

$$\ln\gamma 1 = Z2^2\left[A + 2\ (Bv1/v2 - A)\ Z1\right] \tag{75}$$

$$\ln\gamma 2 = Z1^2\left[B + 2\ (Bv2/v1 - B)\ Z2\right] \tag{76}$$

sendo

$$Z1 = \frac{n1v1}{n1v1 + n2v2} \quad ; \quad Z2 = \frac{n2v2}{n1v1 + n2v2} \quad .$$

2.9.2. Comparação das Equações de Wohl, Margules, Van Laar e Scatchard-Hamer[33].

Tomando-se por base a existência de um relacionamento entre a constante e os volumes molares dos componentes puros, as quantidades tomadas de $q1/q2 = 1$ significa dizer que os volumes molares dos componentes puros são aproximadamente iguais. Para misturas com baixo grau de similaridade, as equações de Van Laar são esperadas ser levemente superiores às de Margules. Em geral, a escolha de $q1/q2 = v1/v2$ contida nas equações de Scatchard-Hamer pode ser considerada superior à escolha $q1/q2 = 1$, na qual as equações de Margules são baseadas. A forma mais geral das equações de Wohl[28] é aquela representada pelas equações (70) e (71) e são mais precisas que as suas derivadas.

Para extendermos a equação (69) para um sistema multicomponente é só substituirmos o termo $(x1q1 + x2q2)$ por

$\sum_{h=1}^{C} x_h q_h$ onde C é igual ao número total de componentes em uma mistura. Também o denominador de cada Z definido abaixo da equação (69) é substituido por $\sum_{h=1}^{C} n_h q_h$.

Observando as equações de Van Laar, Margules e Scatchard-Hamer constatamos que somente os dois valores de γ e os respectivos valores de x são requeridos para determinarmos os valores das constantes. Se diversos dados são disponíveis, eles podem ser usados para encontrarmos os melhores valores das constantes pelo uso de um procedimento gráfico, tal como o método dos mínimos quadrados. As expressões dadas para γ_1 e γ_2 contêm as mesmas constantes e, então, dois conjuntos de valores de constantes podem ser obtidos pelo uso do mesmo conjunto de dados experimentais; podemos obter então, uma média significativa que representa os diferentes valores de γ e x.

2.9.3. A Equação de Wilson

Uma expressão para a energia livre de excesso de Gibbs completamente diferente das anteriores foi proposta por Wilson[38], que escreve G^E como uma função logaritmica da composição líquida. A equação de Wilson tem uma base semi teórica e requer somente dois parâmetros para uma mistura binária. A extensão do modelo de Wilson para misturas constendo mais do que dois componentes não requer informações adicionais àquelas usadas nos tratamentos anteriores. A equação de Wilson foi testada para uma variedade de sistemas binários e multicomponentes, mostrando fornecer uma excelente base para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor em sistemas multicomponentes usando-se somente dados experimentais de misturas bi-

nárias. As qualidades e características desta equação são descritas pormenorizadamente por Orye e Prausnitz[39].

A energia livre de excesso de Gibbs consiste de duas partes, uma a entalpia de excesso e a outra a entropia de excesso, de acordo com a equação

$$G^E = H^E - TS^E \quad , \tag{77}$$

sendo que , a mais simples consideração a cerca de G^E é torná-la igual a zero levando-nos às equações de soluções ideais. Uma outra consideração é tornar S^E ou H^E igual a zero. A maioria das equações para a energia livre de excesso de Gibbs foram derivadas assumindo-se $S^E = 0$ e escrevendo-se H^E como uma expansão polinomial das frações volumétricas ou molares[40]. Esta condição conduz ao conceito de soluções regulares e Van Laar[27], Scatchard[26] e outros[32,34] tem assumido esta condição. A condição $H^E = 0$ conduz ao conceito de soluções atérmicas desenvolvido por Flory[41] e Huggins[42]. A equação de Wilson é uma extensão semiempírica da equação teórica de Flory[41] e Huggins[42], porém, Wilson considera que as misturas de moléculas diferem não somente em tamanho mas também em suas forças intermoleculares.

A equação de Flory-Huggins para misturas atérmicas é:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^{N} xi \ln \frac{\Phi i}{xi} \tag{78}$$

onde Φ é a fração volumétrica de i e xi a fração molar de i; estas duas grandezas são relacionadas por

$$\Phi i = \frac{xi\ Vi^L}{\sum_{i=1}^{N} xiVi^L} \qquad (79)$$

onde Vi^L é o volume líquido molar do componente puro i. Para misturas onde todos os componentes tem o mesmo volume líquido molar, $\Phi = xi$, a equação de Flory-Huggins prediz o comportamento ideal.

Para derivar a equação de Wilson consideremos uma solução binária de componentes 1 e 2. Se observamos uma molécula central do tipo 1, a probabilidade de encontrar uma molécula do tipo 2 comparada àquela de encontrar uma molécula do tipo 1 ao redor desta molécula central é definida por:

$$\frac{x12}{x11} = \frac{x2\ \exp. - [\lambda 12/RT]}{x1\ \exp. - [\lambda 11/RT]} \qquad (80)$$

A equação (80) mostra que a taxa das quantidades das moléculas 1 e 2 ao redor de uma molécula central 1 é igual à razão das frações molares dos componentes 2 e 1 balanceadas estatisticamente por fatores de Boltzmann; $\lambda 12$ e $\lambda 11$ são respectivamente, proporcionais às energias de interação entre as moléculas 1 - 2 e 1 - 1. De forma análoga à equação (80), a probabilidade de encontrar uma molécula do tipo 1 comparada à probabilidade de encontrar uma molécula do tipo 2 ao redor de uma molécula central 2 é dada por:

$$\frac{x21}{x22} = \frac{x1\ \exp. - [\lambda 12/RT]}{x1\ \exp. - [\lambda 22/RT]} \qquad (81)$$

Usando as definições empregadas nas equações (80) e (81), Wilson tem empiricamente redefinido as frações volumétricas da equação de Flory-Huggins em termos das frações volumétricas locais ξ_1 e ξ_2; ou seja,

$$\xi_1 = \frac{x1\ V1^L \exp - [\lambda 11/RT]}{x1\ V1^L \exp.- [\lambda 11/RT + x2V2^L \exp - \lambda 12/RT]} \tag{82}$$

e

$$\xi_2 = \frac{x2\ V2^L \exp - [\lambda 22/RT]}{x2\ V2^L \exp - [\lambda 22/RT + x1V1^L \exp - \lambda 22/RT]} \tag{83}$$

Se definirmos

$$A12 = V2^L/V1^L \exp - \left[(\lambda 12 - \lambda 11)/RT\right] \tag{84}$$

e

$$A21 = V1^L/V2^L \exp - \left[(\lambda 12 - \lambda 22)/RT\right] , \tag{85}$$

onde A12 e A21 são as constantes binárias de Wilson, e substituimos as frações volumétricas locais ξ_1 e ξ_2 por Φ_1 e Φ_2 na equação (78), obtemos a equação de Wilson para uma solução binária e envolvendo a energia livre de excesso de Gibbs:

$$G^E = -x1 \ln (x1 + A12\ x2) - x2 \ln (A21x1 + x2) \tag{86}$$

A generalização deste resultado para uma solução contendo qualquer número de membros desejados é

$$G^E/RT = -\sum_{i=1}^{N} xi \ln\left[\sum_{j=1}^{N} xj\ Aij\right] \tag{87}$$

onde

$$Aij = Vj^L/Vi^L \exp - \left[(\lambda ij - \lambda ii)/RT \right] \quad (88)$$

e

$$Aji = Vj^L/Vi^L \exp - \left[(\lambda ji - \lambda jj)/RT \right] \quad (89)$$

sendo que $\lambda ij = \lambda ji$ e $Aij \neq Aji$. O resultado das equações (86), (87) e (88), escritas para γK são mostradas abaixo:

$$\ln\gamma K = -\ln \sum_{j=1}^{N} \left[xj\ Akj \right] + 1 - \sum_{i=1}^{N} \frac{xi\ Aik}{\sum_{j=1}^{N} xj\ Aij} , \quad (90)$$

e para um sistema binário,

$$\ln\gamma 1 = -\ln (x1+A12x2) + x2 \left[\frac{A12}{x1+A12x2} - \frac{A21}{A21x1+x2} \right] \quad (91)$$

e

$$\ln\gamma 2 = -\ln (x2+A21x1) + x1 \left[\frac{A12}{x1+A12x2} - \frac{A21}{A21x1+x2} \right] \cdot \quad (92)$$

2.9.3.1. Vantagens da Equação de Wilson

Com uma boa aproximação nós podemos considerar as quantidades $(\lambda ij - \lambda ii)$ e $(\lambda ij - \lambda jj)$ independentes da temperatura; isto significa que os parâmetros obtidos de dados experimentais a uma temperatura podem ser usados com ra

zoável confiança para predizer coeficientes de atividade a alguma outra temperatura não muito distante. Esta é uma importante vantagem em sistemas de destilação isobárica onde a temperatura varia de prato a prato.

Uma outra vantagem do modelo de Wilson está na resolução de problemas envolvendo soluções multicomponentes, onde para o modelo de Wilson se requer parâmetros obtidos somente de dados binários. Este fato é de grande importância econômica, pois a quantidade de trabalho experimental requerido para caracterizar uma solução multicomponente torna-se menor.

Para uma mistura de componentes i, j os dois parâmetros Aij e Aji podem ser obtidos de dados binários de equilíbrio líquido-vapor. Em princípio somente um ponto experimental (x, y, T e P) é necessário, e algumas vezes é possível obter uma boa estimativa dos parâmetros meramente da composição azeotrópica e ponto de ebulição. Em geral, no entanto, obtém-se uma série de dados isotérmicos ou isobáricos.

Tem-se calculado os parâmetros de Wilson para muitos sistemas binários, tais como: hidrocarbonetos, álcoois, esters, eteres, cetona, água, etc...; em todos os casos encontrou-se que a equação de Wilson serve muito bem na representação dos dados experimentais. Quando comparada a abilidade da equação de Wilson com a equação de Van Laar ou com a de Margules, concluiu-se que a equação de Wilson foi sempre tão boa quanto as outras e em muitos casos muito melhor. Entre alguns sistemas estudados podemos citar: Etanol-Hexano, sistema isobárico[43]; Nitro-Metano-Tetra-cloreto de Carbono, sistema isotérmico[44]; Acetona-Água, sistema isobárico[45].

2.9.3.2. Significação dos Parâmetros

Embora a diferença de energia $\lambda ij - \lambda ii$ da equação de Wilson não tem uma definição rigorosa e não pode ser calculada a priori, é possível avaliar a tendência desta quantidade de forma qualitativa. Os Parâmetros λij e λii são sempre negativos porque na fase líquida a energia potencial é sempre menor do que aquela do gás ideal cuja energia potencial é zero. Quando $\lambda ij - \lambda ii < 0$, então $|\lambda ij| > |\lambda ii|$ sendo mais forte a energia de interação intramolecular e quando $\lambda ij - \lambda ii > 0$, então $|\lambda ij| < |\lambda ii|$ sendo mais forte a energia de interação intermolecular.

As constantes de Wilson Aij e Aji indicam a magnitude dos desvios da idealidade. Para soluções ideais Aij = Aji $\neq$ 1; sendo ambos Aij e Aji maiores do que 1, a solução apresenta desvios negativos da idealidade, isto é, $G^E < 0$. São vários os trabalhos[46-51] onde a equação de Wilson e os seus parâmetros são discutidos em detalhes.

2.10. Programas de Cálculo

Com a disponibilidade de computadores de grande velocidade e de programas não lineares de ajustes de curvas, tem tido muito incremento, mais recentemente, a realização de cálculos envolvendo o equilíbrio líquido-vapor de misturas multi-componentes. O propósito do uso da computação é propiciar a obtenção de informações acerca das propriedades de um sistema a partir de um mínimo de informações experimentais.

Métodos detalhados de computação para o cálculo

dos parâmetros necessários à avaliação do coeficiente de atividade são apresentados por Hanson[52], Holland[53] e Prausnitz[12]. Um programa geral multiparamétrico de ajuste de curvas em linguagem "basic", muito útil no estudo de equilíbrio líquido-vapor, foi desenvolvido por Meites[54].

Relacionamos a seguir algumas etapas auxiliares, geralmente usadas junto ao programa de cálculo dos coeficientes de atividade: cálculo dos coeficientes viriais a partir das correlações para o segundo coeficiente virial, cálculo do volume líquido molar a partir dos dados de densidade, cálculos relacionados à equação de Antoine. Todos os programas de cálculo de parâmetros usam o método de ajuste de curvas, isto é, procuram os valores dos parâmetros que produzem menor desvio em relação aos dados experimentais.

2.11. Determinação Experimental do Equilíbrio Líquido-Vapor

Um grande número de sistemas industrialmente importantes, cujas relações de equilíbrio não podem ser calculadas por considerações puramente teóricas, devem ser estudados por determinação experimental direta. A determinação experimental de equilíbrio líquido-vapor[10] significa a separação de amostras da fase líquida e da fase de vapor, que estão em equilíbiro estacionário, para determinar suas concentrações analíticamente.

As curvas de equilíbrio podem ser obtidas a T ou P constante. Para cálculos de destilação os dados isobáriços são especialmente importantes e sua determinação é também mais simples. Para se obter boa precisão nas medidas é

necessário haver um controle da temperatura e pressão, po - dendo ocorrer inconsistência nos dados dependendo dos cuidados nas medidas das propriedades do sistema[55].

A construção do instrumental de trabalho pode acarretar erros, sendo que, a influência desses erros varia com a natureza do sistema estudado (volatilidade relativa , calor de vaporização, etc...). Embora não seja possível a construção de um aparelho que atenda satisfatóriamente a todos os sistemas que podem ser determinados é possivel construir equipamentos com uma precisão suficiente para possibilitar os cálculos necessários em problemas de destilação.

Os métodos para determinação direta de dados de equilíbrio podem ser classificados em: 1- Método de Destilação; 2- Método da Circulação; 3- Método Estático; 4- Método do Fluxo Contínuo.

2.11.1. Método de Destilação

Neste método, destila-se uma pequena quantidade de líquido do frasco de destilação, que contém uma grande quantidade de carga[56] . É um método muito simples mas que apresenta algumas desvantagens: requer grande quantidade de amostra líquida e permite a retirada de amostras somente da fase condensada, pois a composição da fase líquida deve permanecer praticamente constante. Grandes erros podem ser causados por condensação do vapor nas paredes frias do frasco de destilação no começo da experiência[57]. É um método raramente usado, pois novas técnicas mais precisas foram elaboradas.

2.11.2. Método de Circulação

Este método é amplamente usado, sendo mais conveniente sua utilização na região de média e baixa pressão. Apesar dos aparelhos de circulação diferirem em detalhes, todos apresentam um esquema geral[58]. Estes aparelhos podem ser classificados em dois grupos distintos:

(a) aparelhos com circulação da fase de vapor;

(b) aparelhos com circulação das fases líquida e vapor.

2.11.2.1. Aparelhos com Circulação da Fase de Vapor

Os primeiros aparelhos com circulação da fase de vapor foram propostos por Jamaguchi[59] e por Sameshima[60], mas o primeiro aparelho de equilíbrio que funcionou satisfatóriamente foi construido por Othmer[61]. Uma grande parte dos dados de equilíbrio publicados tem sido obtidos com o aparelho de Othmer ou uma de suas modificações. Uma avaliação estatística destes dados obtidos mostra as diversas fontes de erro deste método, sendo a principal delas uma inadequada mistura do líquido no recipiente de ebulição. No retorno, o condensado é mais rico no constituinte mais volátil, sendo que a sua mistura com o líquido em ebulição pode ocasionar uma mistura imperfeita, causando gradientes de concentração e uma evaporação do condensado com ponto de ebulição mais baixo.

Jones e colaboradores[62] procuraram eliminar este problema introduzindo na instrumentação um misturador do vapor condensado com o líquido em fervura.

2.11.2.2. Aparelhos com Circulação das Fases Líquidas e Vapor

É imprecisa a medida do ponto de ebulição nos aparelhos tendo uma circulação somente da fase vapor, pois esta não corresponde ao verdadeiro ponto de ebulição da mistura. Este erro é eliminado nos instrumentos contendo a bomba de Cottrell[63,64,65,66], que permite a presença de ambas as fases em contato com as paredes do reservatório do termômetro, através de um bombeamento constante do líquido em fervura. As condições assim obtidas permitem um perfeito equilíbrio entre as fases líquidas e vapor.

O primeiro instrumento deste tipo fornecendo bons resultados foi proposto por Gillespie[67] que, posteriormente, observou uma série de erros em seu aparelho. A principal incerteza era relacionada a retirada das amostras do líquido através do frasco de ebulição; a amostra assim retirada não correspondia ao líquido que estava em verdadeiro equilíbrio com o vapor, isto é, a composição do líquido no frasco em ebulição diferia da composição do líquido em equilíbrio com a fase de vapor. Simples modificações foram propostas por Fowler[68] e por Fowler e Morris[69]; modificações posteriores foram feitas por Otsuki e Williams[70]. A principal diferença entre o original de Gillespie e estes está no coletor especial colocado no retorno do líquido ao frasco de ebulição; é este coletor que vai permitir a retirada de amostras da fase líquida para análises.

2.11.3. O Método Estático

Neste método a solução é carregada dentro de um cilindro evacuado e este é colocado em um termostato. O cilindro é agitado até que se estabeleça o equilíbrio entre o líquido e seu vapor, quando então as amostras são removidas de ambas as fases para análises.

Apesar da aparente simplicidade do método, a remoção da amostra gasosa para análise causa grande dificuldade. A baixas pressões, a quantidade de vapor requerida para análises é da mesma ordem que a quantidade de vapor em equilíbrio no sistema, de modo que a remoção da amostra causa pertubações no equilíbrio. Por isto, o método estático não é frequentemente usado a médias e baixas pressões.

Recentemente Scatchard, Wilson and Satkiewicz[71] desenvolveram um método sintético para faixas de normal e baixas pressões e para sistemas com grande diferenças entre as composições do líquido e do vapor. Wichterle and Hála[72] desenvolveram um método rápido, semi-micro, baseado na amostragem de pequenos volumes da fase de vapor, analisados por cromatografia gasosa; cerca de 2 ml da amostra líquida são necessários para a determinação de um ponto experimental. A composição da fase líquida é determinada sinteticamente pela adição de componentes puros, individuais, ao sistema tarado. Maiores detalhes serão encontrados no artigo original[72].

2.11.4. O Método do Fluxo Contínuo

Para sistemas de miscibilidade limitada da fase líquida, desenvolveu-se o método do fluxo contínuo. Neste método, ao contrário da circulação, alimenta-se o compartimento de equilíbrio com uma corrente de composição constan-

te, que pode ser a fase líquida ou a fase de vapor, ou ainda a combinação das duas fases.

Vários aparelhos utilizando este método foram desenvolvidos por Colburn[73], Cathala[74] e Vilím et. al.[75].

CAPÍTULO III

INSTRUMENTAÇÃO

A determinação experimental dos equilíbrios líquido-vapor foi realizada utilizando-se o método dinâmico. O aparelho usado foi um ebuliômetro de circulação descrito neste capítulo. No projeto e construção de tais aparelhos- são necessários cuidados para evitar fenômenos indesejáveis, tais como, superaquecimento, falso estado de equilíbrio,gradientes de concentração, etc.. que podem causar resultados- impreciosos. Um bom número de aparelhos têm sido descritos na literatura [76-77], sendo a maioria deles de difícil construção, principlamente para laboratórios de limitados recursos. O nosso objetivo foi desenvolver um aparelho simples, que permitisse a obtenção de medidas precisas de equilíbrios.

3.1. Descrição da Instrumentação Usada

A instrumentação usada está mostrada no diagrama de bloco da figura 5. O ebuliômetro de circulação (A) está ligado diretamente a um sistema de aquecimento (C), a um isolamento térmico (D), a um condensador (E) e à linha de vácuo (B).

Para o sistema de aquecimento (C) foi usada - uma modificação de uma manta de aquecimento- modelo Fisatom

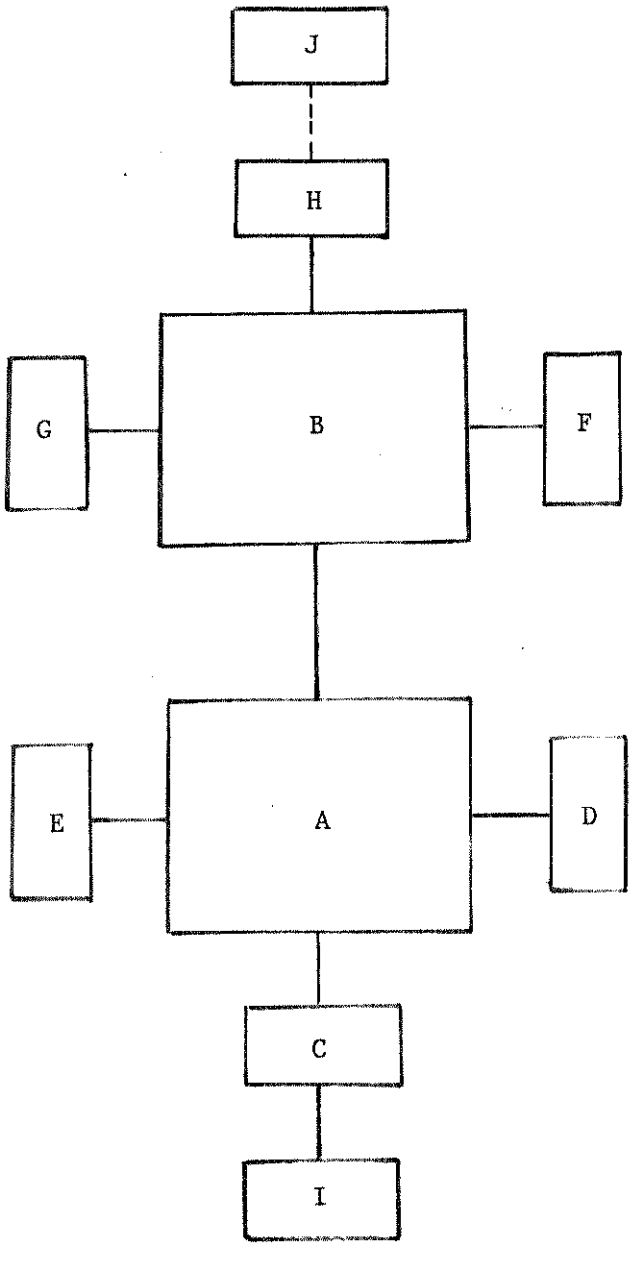

Figura 5 - Diagrama de Bloco da Instrumentação Usada. (A)-Ebuliômetro de circulação; (B)-Linha de vácuo; (C)-Sistema de aquecimento; (D)-Sistema de isolamento; (E)Condensador; (F)-Balão de 200 l; (G)-Bomba de sucção; (H)Manômetro; (I)-Autotransformador variável; (J)-Catetômetro.

de 180 W - construida em nosso laboratório (ver Figura 6). Esta modificação permitiu que o sistema de aquecimento (C) fosse reentrante no ebuliômetro, de modo a evitar formação indevida de bolhas de vapor. Ligado ao sistema de aqueci - mento (C) está o autotransformador variável (I), modelo da Sociedade Técnica Paulista S.A., que permite uma variação- de 0-130 volts.Podemos, com este instrumento, alterar a - quantidade de calor fornecida ao sistema.

O isolamento térmico (D) é constituido por fio de asbestos enrolado em todo o ebuliômetro, seguido de um envolvimento com lã de vidro e finalmente peças de poliuretano. É fundamental um completo isolamento de todo o sistema ebulioscópico para que não haja trocas de calor com o ambiente, pois isto acarretaria falsos estados de equilíbrio e dificuldades em atinfi-lo.

O condensador (E), acoplado ao ebuliômetro, tem a função de condensar todo o vapor proveniente da mistura em fervura. Foi usado água de torneira e uma refigeração à temperatura ambiente.

A linha de vácuo (B) (figura 7), tem como função permitir a realização de experiências a média e baixa pressão, sendo a ela acoplado um balão vazio de 200l. (F), uma bomba de sucção (G) modelo MEB (60 HZ, $1/3$ CV,1740 RPM) e um manô - metro (H). O balão de 200l. (F) tem a função de amortecer - bruscas variações de pressão proveniente da mistura em ebulição. Auxilia, também, a manutenção da pressão desejada na experiência, sendo desnecessário a utilização da bomba de seção (G) durante toda a experiência.

O manômetro (H) (figura 8) tem a função de medir a pressão do sistema e detectar variações na pressão que -

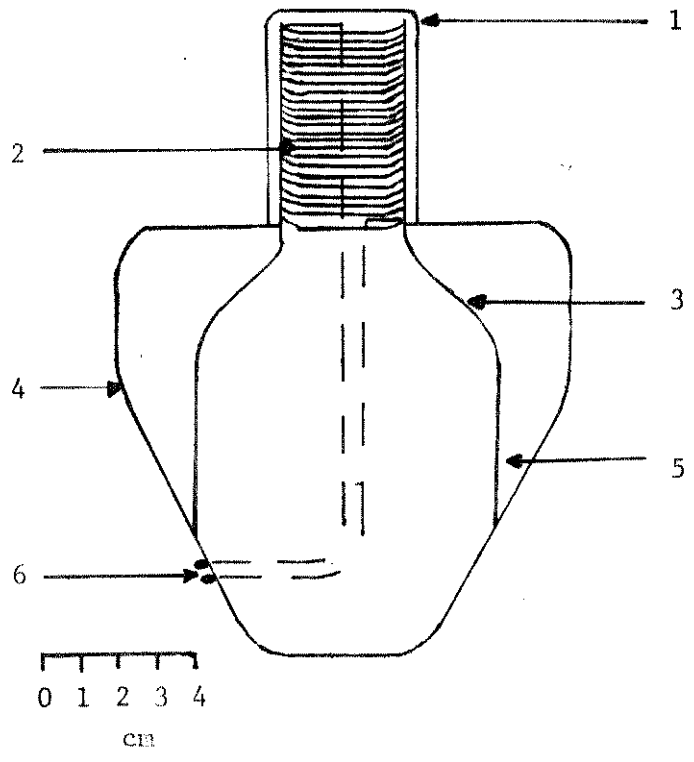

Figura 6 - Sistema de Aquecimento Reentrante
(1) Capa protetora de fios de amianto; (2) Fios de resistência encapados; (3) Funil de porcelana; (4) Capa protetora de metal; (5) Camada de gesso; (6) Tomada.

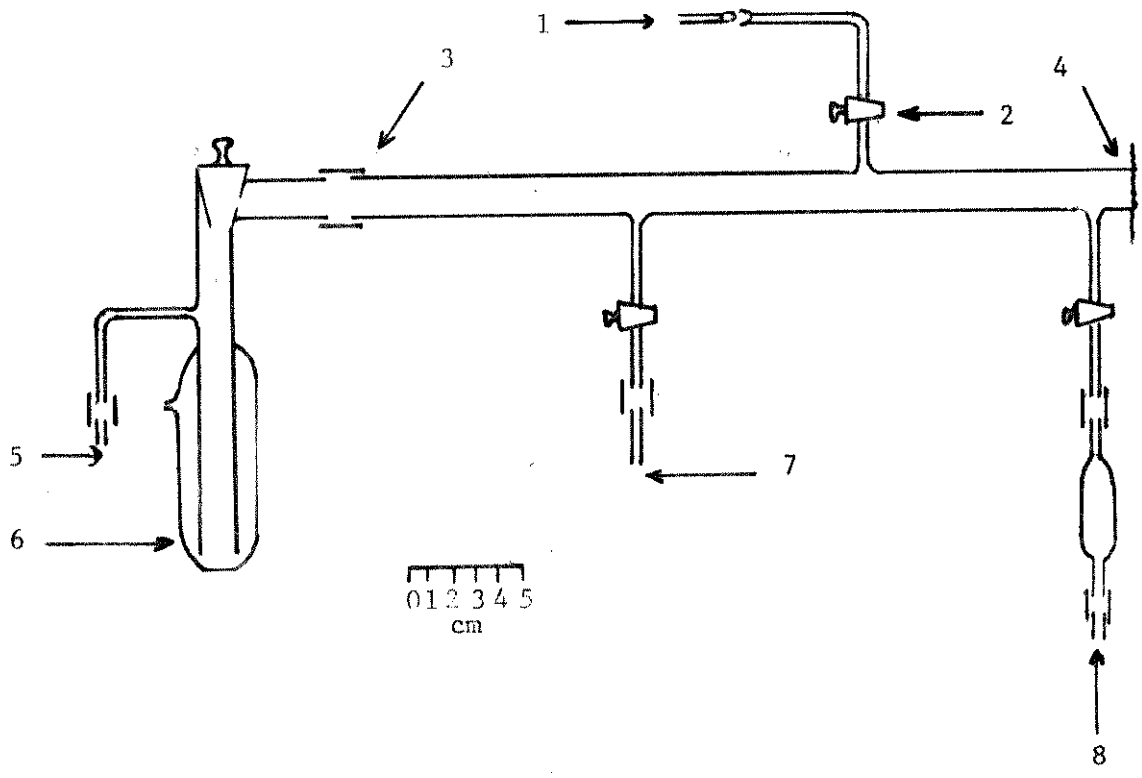

Figura 7 - Linha de Vácuo

(1) Conexão com o ebuliômetro; (2) Torneira de alto vácuo; (3) Conexão de borracha de silicone; (4) Conexão com o manômetro; (5) Conexão com a bomba de sucção a vácuo; (6) Trapp de Segurança; (7) Conexão com o balão de 200 l; (8) Tubo de secagem da linha.

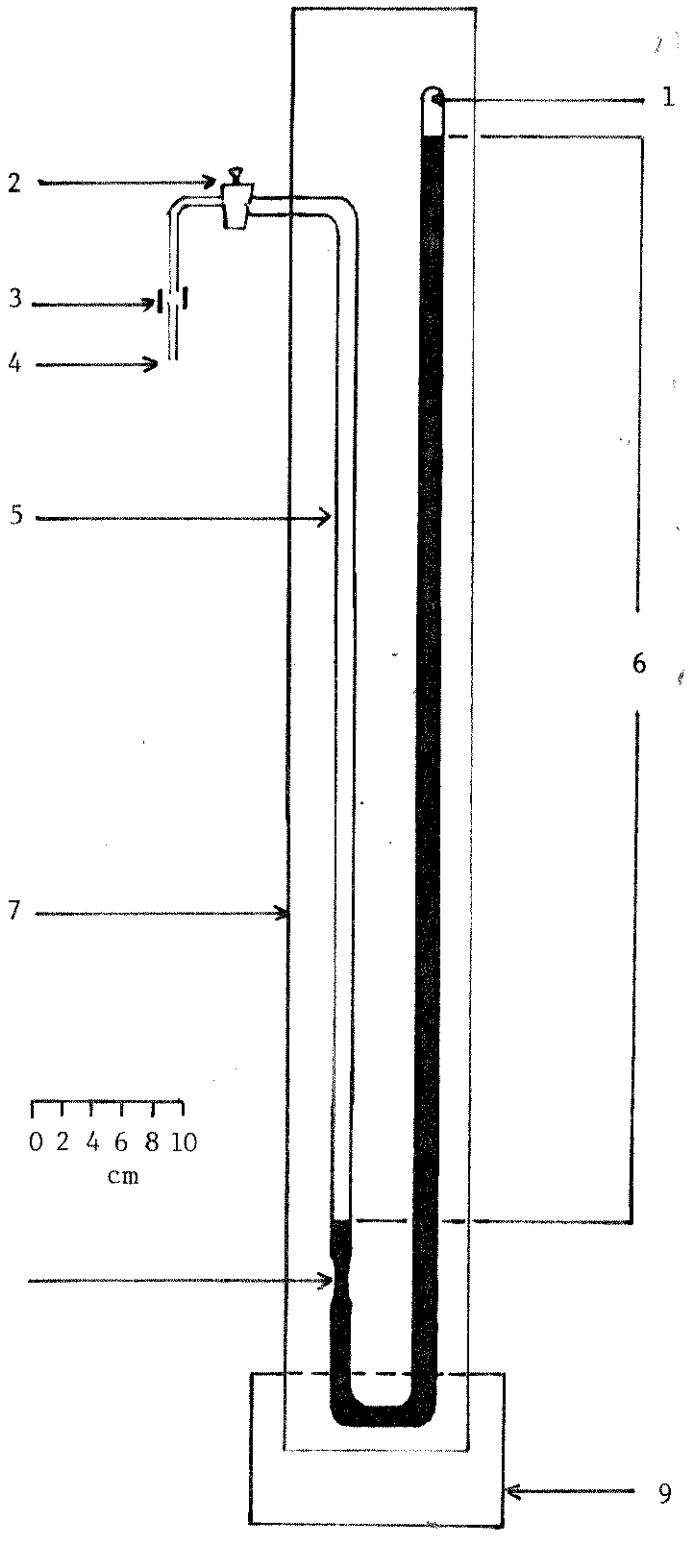

Figura 8 - Manômetro

(1) Vácuo devido ao processo de degassamento (2) Torneira para alto vácuo; (3) Junção de borracha para alto vácuo; (4) Conexão com a linha de vácuo; (5) Tubo em U; (6) Coluna de mercúrio; (7) Suporte de madeira; (8) Estreitamento do manômetro; (9) Base de sustentação do manômetro.

possam ocorrer durante as experiências. A leitura da pressão foi efetuada por um catetômetro, modelo Gaertner, que possibilita leituras de 0,1 mmHg de precisão. Este manômetro (H), construido na vidraria do Instituto, é constituido de um tubo de vidro U, de parede reforçada, com 0,6 cm d.i.e 1cm d.e., uma torneira de alto vácuo, um suporte de madeira e mercúrio, usado como líquido interno. O tubo em U foi submetido a uma temperatura de 560°C para evitar tensões no material. Existe um estrangulamento no manômetro, mostrado na figura 8, cuja função é amortecer variações bruscas de pressão que possam ocorrer durante as experiências. O mercúrio utilizado é limpo e isento de ar. Elimina-se o ar do manômetro aquecendo-se levemente o tubo com mercúrio e evacuando-o. Nos próximos itens vamos descrever o desenvolvimento e funcionamento do ebuliômetro utilizado.

3.2. Desenvolvimento do Ebuliômetro

Iniciamos nossos trabalhos procurando desenvolver um instrumento que permitisse a circulação das fases líquida e vapor. Este tipo de aparelho contém uma bomba de Cottrell[63,66] dispositivo simples, que permite um bombeamento do líquido em fervura para o reservatório do termômetro. Obtem-se assim, medidas precisas da temperatura em ebulição da mistura.

No primeiro modelo construido o sistema Cottrell era constituido por um funil invertido dentro do ebulidor, visando canalisar a mistura em fervura e bombeá-la até o reservatório do termômetro. Na base do ebulidor existia uma superfície de vidro ativada, que teria a função de catalizar a formação

de bolhas para a bomba de Cottrell.

Houve um funcionamento irregular da bomba e do sistema de aquecimento. Observamos "escape" das bolhas pelas laterais do frasco de ebulição, ocasionando dificuldades na estabilização do sistema. Observamos também, que o aquecimento se fazia por todo o frasco de ebulição e não somente na região ativada como seria desejável. Por isso, bolhas de ar se formavam por todo o ebulidor, tanto interna como externamente à bomba de Cottrell.

No segundo modelo, construimos uma manta que se introduzia no frasco de ebulição, e só estava em contato com as paredes externas da superfície ativada do ebulidor. Desta forma, eliminamos a formação indevida de bolhas, canalizando-as para a bomba de Cottrell, já modificada e simplificada.

O principal problema encontrado neste instrumento foi a ocorrência de "bumps" durante as experiências, isto é, superaquecimento seguido de uma violenta ebulição da mistura líquida. Este fenômeno ocorria, principalmente, devido à mistura entre o líquido em fervura e o condensado resfridado quando retornavam ao ebulidor. Esta mistura se dava bem próxima ao frasco de ebulição. Isto acontecia mais frequentemente nos sistemas onde os pontos de ebulição dos componentes diferiam consideravelmente.

3.3. Descrição e Funcionamento do Ebuliômetro Desenvolvido

O instrumento finalmente desenvolvido e utilizado em nosso trabalho é mostrado na figura 9, apresentando circulação de ambas as fases, líquida e vapor. Sua operação envolve as se-

guintes etapas: ebulição da mistura líquida e medida de sua temperatura de equilíbrio; condensação do vapor; amostragem - de ambas as fases, separadamente; mistura do condensado de - vapor e do líquido no retorno ao ebulidor.

O frasco de ebulição K (capacidade de 160 ml) é aquecido por uma manta de aquecimento externa M (FIGURA 6), que está em contato com a superfície de vidro ativada, colocada - internamente com a função de homogeneizar e canalizar a formação de bolhas. A superfície ativada L foi preparada com uma fina camada de vidro sinterizado (20 a 60 mesh) - sendo aderida ao frasco de ebulição por um processo de "colagem" através da temperatura, o mínimo possível que evitasse fusão das pequenas partículas em agregados maiores.

A quantidade de calor necessária para o aquecimento da manta varia com a natureza do sitema químico estudado e é escolhida em função da vazão do condensado e do líquido observada nos orifícios de amostragem F e G. O frasco de ebulição utiliza uma bomba de Cottrell I (7mm de d.i.) e tem uma- pequena abertura J (4mm d.i.) que auxilia nas operações de limpeza e carga; este orifício é fechado com um material de silicone, circular, protejido com teflon e pressionado com uma peça circular de vidro.

A medida da temperatura de equilíbrio é feita quando a corrente do líquido em ebulição choca-se com uma espiral - de vidro aderida à "bainha" do termômetro B . A parte superior do tubo de Cotthell e a "bainha" do termômetro estão protejidos contra perdas de calor por uma "camisa" de vacuo D. O isolamento térmico do aparelho é de grande importância e as partes principais a serem protejidas são frascos de ebulição, bomba de Cottrell e "camisa" de vácuo. Primeramente isolamos com corda

de amianto de lã de vidro. Após, com peças de poliuretano.

A mistura em fervura é bombeada do frasco de ebulição e choca-se com as paredes internas da "bainha" do térnômetro separando-se em vapor e líquido descendente.O vapor flue para um condensador de água fria C_2 sendo completamente condensado. Qualquer vapor proveniente do líquido em ebulição é condensado em C_1 A pressão de equilíbrio do sistema é obtida através do tubo E que também auxilia na carga e limpeza do aparelho. As amostras do condensado e do líquido são tiradas com uma seringa, introduzida no material de silicone até atingir a amostra. A instrumentação analítica usada nas análises das amostras tem sido cromatografia e indice de refração.O volume das amostras requerido é pequeno (ao redor de 0,7 ml) e o líquido e vapor condensado, logo que passam pelos orifícios de amostragem são misturados e retornam ao frasco de ebulição, através de tubo H (5mm d.i.). Quando trabalhamos com misturas de compostos tendo grandes diferenças nos pontos de ebulição > 170°C), foi necessário a introdução, no tubo H, de uma válvula de segurança , com a função de prevenir contaminação das amostras devido a "bumps" ocasionais, aparentemente causados por mistura de um condensado frio com um líquido em ebulição muito quente. Em A o aparelho é unido à linha de vácuo.

3.4. Medidas da Temperatura de Ebulição

As temperaturas de equilíbrios foram determinadas - com termômetro de mercúrio com uma precidão de ± o,05°C. Para

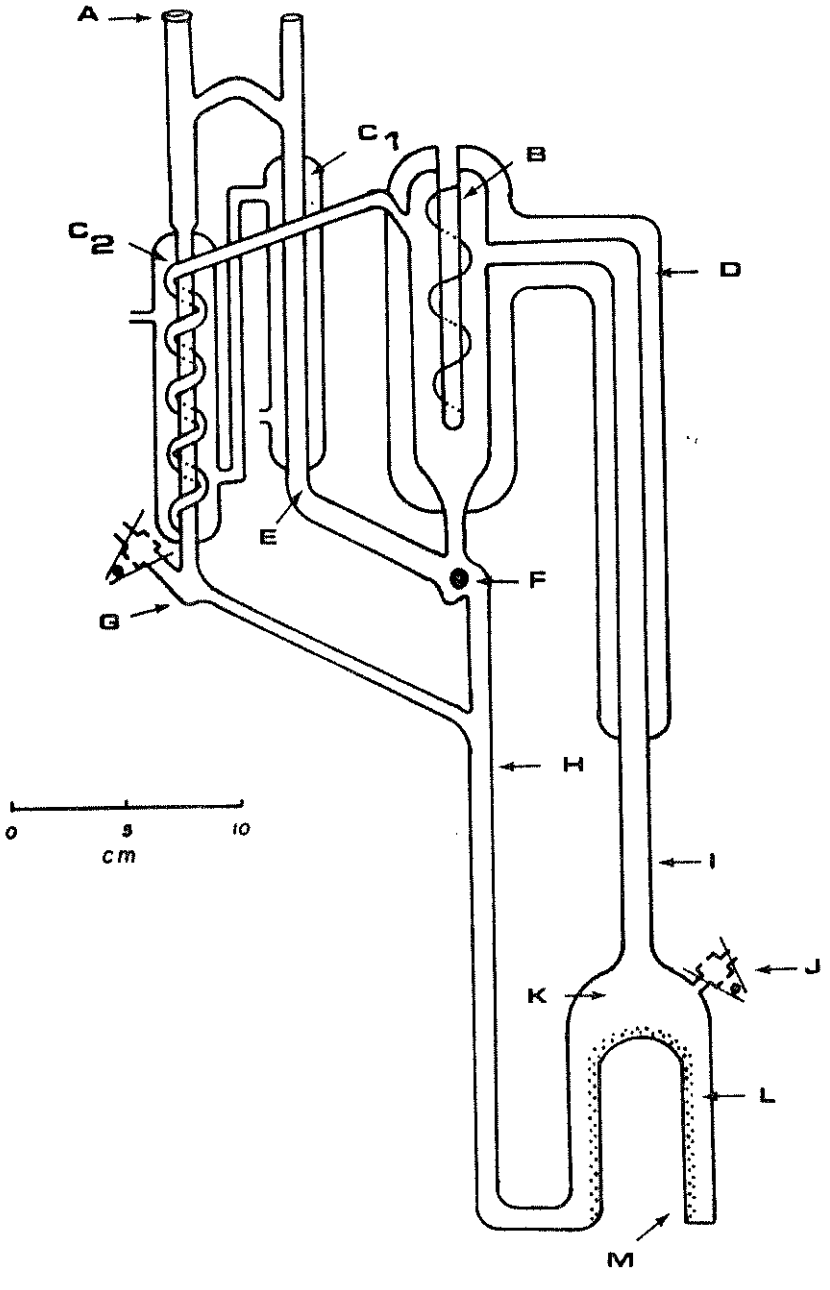

Figura 9 - O Ebuliômetro de Circulação

(A) Conexão com a linha de vácuo; (B) Bainha do termômetro; (C_1) Condensador do líquido em ebulição; (C_2) Condensador da fase de vapor; (D) Camisa de vácuo; (E) Tubo de controle da pressão do sistema; (F) Amostragem da fase líquida; (G) Amostragem da fase de vapor condensada; (H) Retorno do líquido e vapor condensado; (I) Bomba de Cottrell; (J) Introdução e retirada de amostras; (K) Frasco de ebulição; (L) Superfície ativada; (M) Local para introdução da manta de aquecimento.

a otimização do contato entre o termômetro e o líquido em circulação usamos uma solução de contato (óleo vegetal) entre bulbo do termômetro e as paredes do ebuliômetro. Foram feitas as correções devido à escala emertente[78] e os valores experimentais foram corrigidos obedecendo a equação.

$$Tc = To + f.l\ (\ To\ -\ Tm\ )$$

onde Tc é a temperatura corrigida para a escala emergente; To a temperatura observada; f é o coeficiente de dilatação do vidro; l é a parte do termômetro que não recebe o contato do líquido em circulação; Tm é a temperatura média entre To e Ta (temperatura ambiente). A seguir mostraremos um cálculo típico de correção da temperatura envolvendo o par ciclohexano-tolueno (capítulo 4).

$To = 80{,}00^{o}C$; $f \doteq 0{,}00016$; $Ta = 25{,}00^{o}C$; $l \doteq (T0 - 5) = 75{,}00^{o}C$;

$$TM = \frac{80.00-25{,}00}{2}$$

$$Tc = 80{,}00 + 0{,}00016.75{,}00 \left[80{,}00 - \frac{(80{,}00 - 25{,}00)}{2} \right]$$

$Tc = 80{,}30^{o}C$.

O cálculo típico feito acima mostra uma diferença de $0{,}3^{o}C$ entre a temperatura observada e a temperatura corrigida. Esta correção é significativa, pois a temperatura de ebulição do sistema é uma variável importante na avaliação das pressões de vapor dos componentes puros, conforme mostram

as equações (26) e (27) .

3.5. Medidas da Pressão do Sistema.

A pressão foi medida com um manômetro em U construido no laboratório e testado com um padraõ (Fig.8.). Foram feitas correções da pressão[79,80] devido à latitude , altitude e temperatura locais. O critério usado em todos os sistemas estudados é mostrado na tabela[81] 1.

Para testar todo o sistema foram, preliminarmente,feitos testes, usando-se água destilada e observando- se bom funcionamento da aparelhagem. Testes definitivos e avaliação do desempelho do aparelho foram feitos usando-se o sistema tolueno-ciclohexano. .

Tabela 1.Correções para a Pressão nos Sistemas Estudados devido à Altitude, Latitude e Temperatura nas condições Locais.

Valores Médios Para Campinas	Correções da Pressão/mmHg
Altitude - 693m	Substração do valor experimental: 0,16
Latitude - $52^{o}53'20''$	Adição ao valor experimental: 0,3
Temperatura-$25^{o}C$	Subtração do valor experimental: 2,9

CAPÍTULO IV

O EQUILÍBRIO LÍQUIDO -VAPOR DE CICLO HEXANO- TOLUENO

A verificação do funcionamento de nosso sistema ebulioscópico de circulação foi feita estudando- se o par tolueno-ciclo hexano. Os motivos que nos levaram à escolha deste par foram: facilidade em sua purificação, disponibilidade em nossos laboratórios, relativamente ampla faixa de temperatura entre os dois pontos de ebulição, facilidade de análise pelo índice de refração, dados disponíveis na literatura para comparação e curvas de equilíbrio líquido-vapor não complicadas (desvio tradicional da lei de Raoult).

4.1. Parte Experimental

O ciclo hexano e tolueno foram purificados por - destilação utilizando-se uma porcentagem de 40 a 90% do material destilado.Os valores do índice de refração (w_D) a 20°C para os compostos purificados foram 1,4969 e 1,4262 respectivamente para tolueno e ciclo hexano. As experiências foram realizadas no sistema ebulioscópico já descrito (fig.9.) com medidas isobáricas (pressão média de 713 mmHg), anotando-se a temperatura e os índices de refração dos componentes nas f fases líquidas e gasosa. As determinações de composição foram feitas através da medida do índice de refração, em banho termostatizado a 20,0°C, com uma precisão de 1.10^{-4},usando-se

uma curva padrão do índice de refração versus com posição em volume (fig.10). Usou-se um refratômetro modelo Zeiss.

A quantidade de calor necessária para que o sistema Cottrell funcionasse foi pequena (ponto nº 30 no autotransformador variavêl), tendo sido necessários aproximadamente 40 minutos para que o sistema alcançasse o equilíbrio.

Quando alterava-se a composição, com o sistema em equilíbrio, requeria-se somente 10 minutos para que se atingisse um novo equilíbrio. Todos os cuidados necessários com o isolamento térmico do ebuliômetrico foram tomados, apesar da máxima temperatura trabalhada ter sido relativamente baixa (ao redor de 110,0°C) .

A linha de vácuo trabalhou somente à pressão normal, tendo com principal função manter o sistema livre de umidade.

4.2. Resultados e Discussão

Realizamos quatorze experiências isobáricas (pressão média de 713 mmHg) variando a composição e consequentemente a temperatura para cada experiência. As tabelas 2 e 3 mostram o conjunto dos dados experimentais obtidos no estudo deste sistema. Através dos índices de refração obtivemos os volumes da fase líquida (Tabela 2) e da fase vapor condensado (Tabela 3.) utilizando a curva padrão mostrada na figura 10. As condições de medida para a construção da curva padrão foram as mesmas utilizadas para a medida dos índices de refração nas experiências (banho termostalizado a 20°C , purifi -

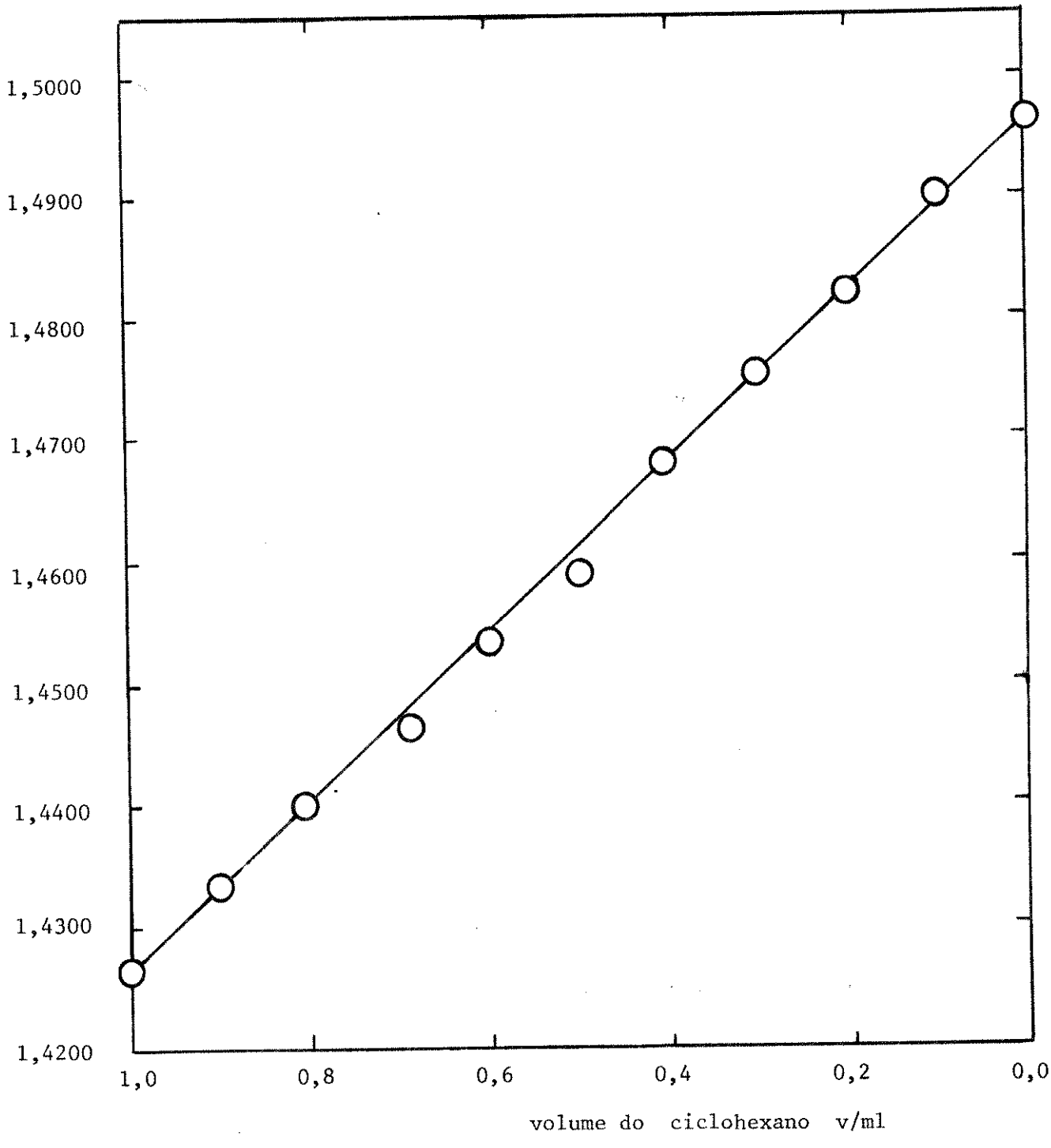

Figura 10 - Curva Padrão do Índice de Refração (μ 20°C) em Função do Volume (ml) de Ciclohexano (1).

cação dos reagentes, etc).

Com os valores dos volumes obtidos experimentalmente, podemos calcular as frações molares do ciclo exano (X1) e do tolueno (X2) para a fase líquida utilizando as seguintes equações:

$$m1 = d1 \; V1 \qquad (94)$$

Tabela 2- Temperaturas (T), Índices de Refração (μ), Volume (V) e Frações Molares da Fase Líquida (xi) do Ciclohexano (1).

T/°C	$\mu_D^{20,0°C}$	V/ml	X1	Experiências
80,3	1,4325	0,912	0,910	1
81,8	1,4380	0,833	0,830	2
82,4	1,4402	0,803	0,800	3
83,7	1,4445	0,742	0,738	4
84,8	1,4485	0,679	0,675	5
85,9	1,4528	0,618	0,615	6
88,0	1,4592	0,529	0,525	7
90,4	1,4650	0,446	0,442	8
92,5	1,4700	0,374	0,370	9
96,0	1,4777	0,269	0,265	10
99,4	1,4837	0,178	0,175	11
101,2	1,4869	0,132	0,130	12
103,2	1,4898	0,0913	0,0900	13
105,8	1,4935	0,0417	0,0410	14

Tabela 3- Temperaturas (T) Índice de Refração (μ), Volume (V) e Frações Molares da Fase Vapor Condensada - (yi) do Ciclohexano (1).

T/°C	$\mu_D^{20,0°C}$	V/ml	y1	Experiências
80,3	1,4295	0,955	0,954	1
81,8	1,4325	0,912	0,910	2
82,4	1,4337	0,895	0,893	3
83,7	1,4360	0,862	0,860	4
84,8	1,4387	0,827	0,825	5
85,9	1,4410	0,788	0,785	6
88,0	1,4450	0,730	0,727	7
90,4	1,4498	0,665	0,661	8
92,5	1,4553	0,599	0,595	9
96,0	1,4620	0,489	0,485	10
99,4	1,4709	0,364	0,360	11
101,2	1,4792	0,243	0,290	12
103,5	1,4810	0,218	0,215	13
105,8	1,4885	0,109	0,107	14

e

$$m2 = d2\ V2,$$

sendo m1 e m2 as massas, em gramas, obtidas dos volumes V1 e V2, em ml, para o ciclohexano e tolueno respectivamente (para a curva padrão mostrada na Figura 10 V1+V2=1 ml). As grandezas d1 e d2 são as densidades do CiclHexano e Tolueno respectivamente, e valem[82], $d1^{20°C} = 0,7789 g/cm^3$. $d2 = 0,8669 g/cm^3$. A seguir, calcula-se o número de moles,

$$n1 = m1/M1 \quad (96)$$

e

$$n2 = m2/M2 \quad (97)$$

sendo n1 e n2 o número de moles do ciclohexano e do tolueno; M1 e M2 as massas molares. Por último, calculamos as frações molares.

$$x1 = \frac{n1}{n1+n2} \quad (98)$$

$$x2 = 1-x1 \quad (99)$$

Para as frações molares do ciclo hexano e tolueno na fase do vapor condensado (y1 e y2) as equações são as mesmas porém, são outros os valores para o volume, para as massas, para o número de moles e para as frações molares.

A figura 11 mostra o comportamento do sistema estudado. Este sistema não forma um azeotrópico, porém, a curva não apresenta uma perfeita simetria em toda a sua extensão, ocorrendo a tendência à formação de um azeotrópico na região onde $x1 \rightarrow 1$. Os pontos de ebulição dos componentes, a 713 mmHg, são de 78,6 e 108,4 ^{o}C para o ciclo hexano e tolueno respectivamente e formam os pontos geradores da curva. O cálculo destes valores foi feito usando-se a equação de Antoine[7]. Os outros pontos foram encontrados experimentalmente. A equação de Antoine, pode ser escrista como:

$$t_i = \frac{B}{A-\log P^{o}} - C \quad (100)$$

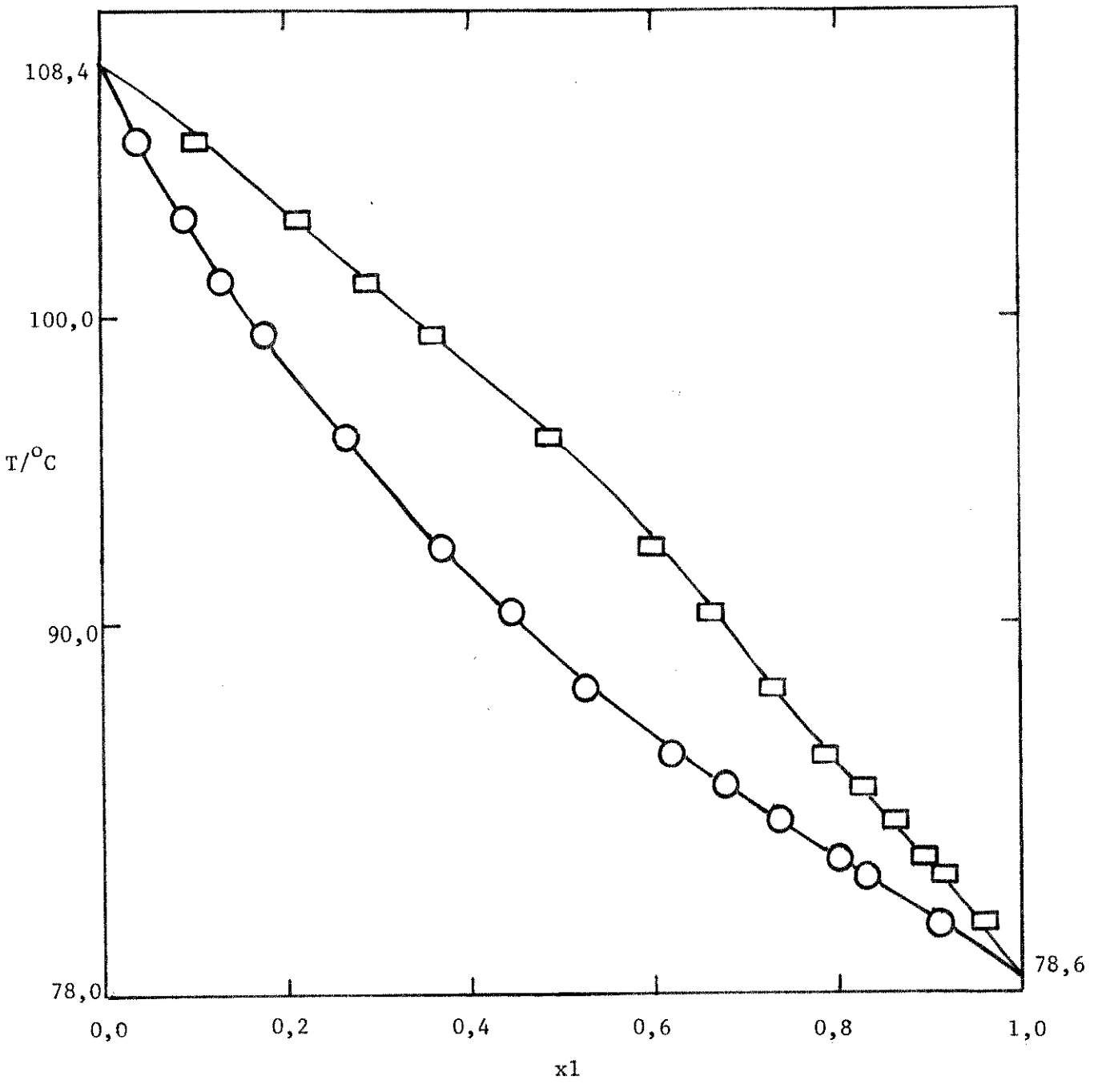

Figura 11 - Curva de Equilíbrio Líquido-Vapor Isobárica do Sistema Ciclohexano (1) - Tolueno (2).

sendo ti a temperatura do componente puro i à pressão do sistema; A,B,C são as constantes e valem[7] 6,84941;1206,001 e 223,148 respectivamente para o ciclo hexano e 6,95805; 1346, 773 e 219,693 respectivamente para o tolueno.

Os valores de densidade (D1 e D2) (tabela 4), são calculados usando-se as seguintes equações[83]:

$$\text{tolueno } dt = \left[0,88412 + 10^{-3}(-0,92248)t + 10^{-6}(0,0152)t^2 + 10^{-9}(-4,223)t^3\right] \quad (101);$$

$$\text{ciclohexano } dt = \left[0,79707 + 10^{-3}(-0,8879)t + 10^{-6}(-0,972)t^2 + 10^{-9}(1,55)t^3\right] \quad (102)$$

Este conjunto de valores permite o cálculo de volume molar ($V1^L$ e $V2^L$) e são usados para o cálculo de coeficiente de atividade. Os valores da pressão de vapor dos componentes puros ($P1^o$ e $P2^o$) (tabela 4) são calculados pela equação de Antoine[7] conforme mostrado na discussão da figura 11.

A tabela 5 mostra os coeficientes de atividade obtidos experimentalmente. As equações (56) e (57) relacionam os dados experimentais e os parâmetros dos componentes do sistema ao coeficiente de atividade. Estes parâmetros são calculados pelas equações (58) (59)....(65). O programa ACTCOE (apêndice 1) contém todas as equações usadas para o cálculo dos coeficientes de atividade. O apêndice 2 contém um cálculo típico para este sistema.

A tabela 6 relaciona dados de fração molar e o logaritmo da razão das frações molares usados na construção da figura 12. A análise desta figura permite-nos obter importantes conclusões a respeito da consistência termodinâmica[10] deste sistema. As equações utilizadas nos cálculos foram:

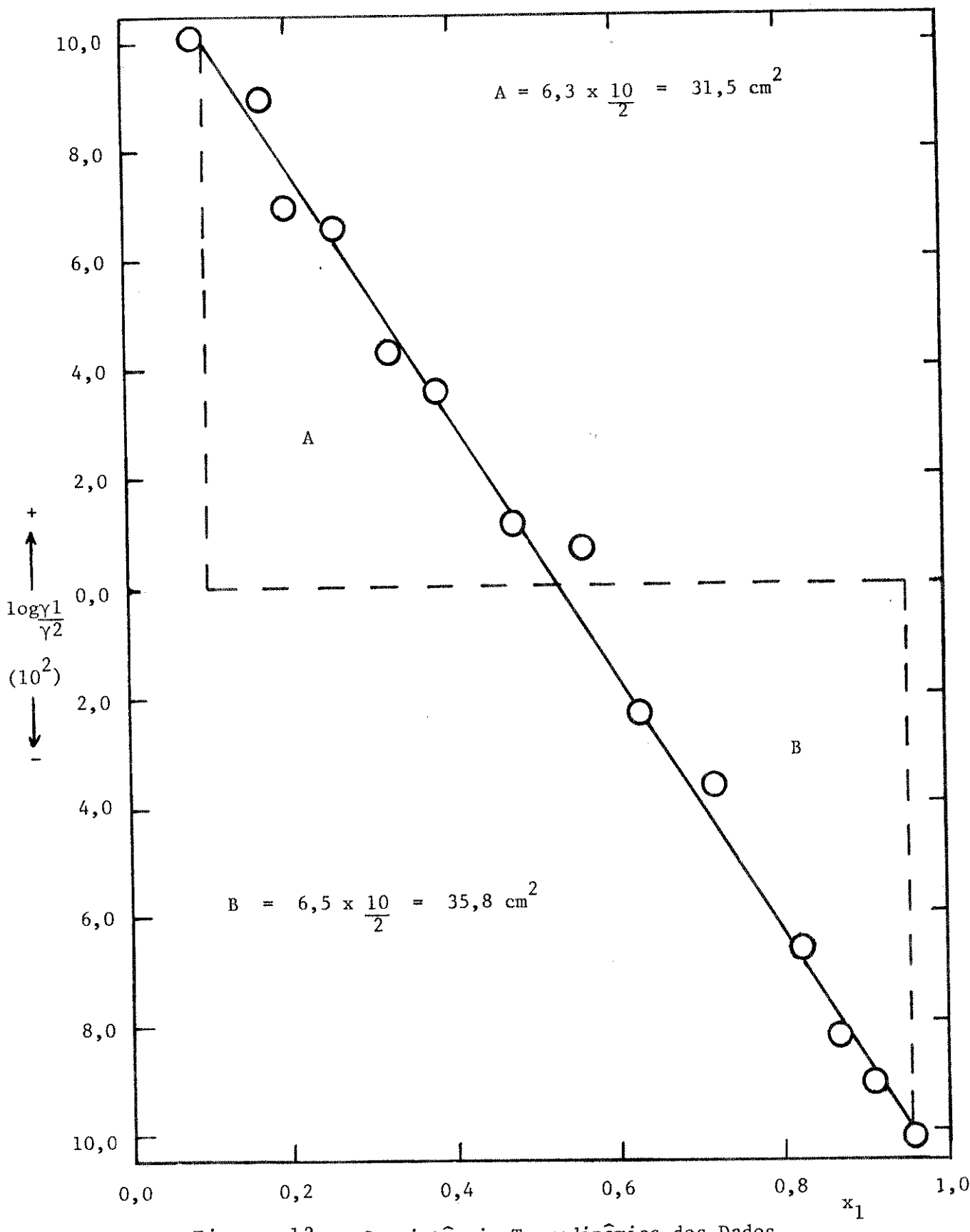

Figura 12 - Consistência Termodinâmica dos Dados Experimentais.

Tabela 4- Temperatura (T), Densidades (D), Pressões de Vapor (P^o) do Ciclohexano (1) e Tolueno (2).

$T/^oC$	$D1/g.cm^{-3}$	$D2/g.cm^{-3}$	$P1^o/atm.$	$P2^o/atm.$
80,3	0,7203	0,8080	0,9868	0,3871
81,8	0,7188	0,8065	1,032	0,4076
82,4	0,7182	0,8058	1,051	0,4161
83,7	0,7169	0,8045	1,092	0,4347
84,8	0,7157	0,8034	1,128	0,4511
85,9	0,7146	0,8023	1,165	0,4679
88,0	0,7125	0,8002	1,238	0,5014
90,4	0,7100	0,7977	1,325	0,5421
92,5	0,7078	0,7956	1,405	0,5799
96,0	0,7042	0,7920	1,549	0,6474
99,4	0,7007	0,7884	1,697	0,7188
101,2	0,6989	0,7865	1,780	0,7591
103,2	0,6968	0,7844	1,876	0,8059
105,8	0,6941	0,7817	2,007	0,8701

$$\int_0^1 \log \gamma 1/\gamma 2 \, dx1 = I, \qquad (103)$$

sendo a integral acima a soma das áreas A e B mostradas na figura 14;

$$\Sigma = /A/ + /B/, \qquad (104)$$

sendo Σ a soma dos valores absolutos das áreas;

$$D = \frac{100. \, /I/}{\Sigma}, \qquad (105)$$

Tabela 5- Frações Molares (xi) do Ciclohexano(1), Coeficientes de Atividade (γ_i) do Ciclohexano (1) e do Tolueno (2).

x1	γ1	γ2
0,910	0,9964	1,255
0,830	0,9970	1,224
0,800	1,000	1,173
0,738	1,001	1,163
0,675	1,017	1,123
0,615	1,030	1,118
0,525	1,051	1,079
0,442	1,069	1,045
0,370	1,086	1,029
0,265	1,109	1,021
0,175	1,167	1,002
0,130	1,210	1,000
0,090	1,233	0,9983
0,041	1,264	1,000

sendo D um desvio relativo entre o valor encontrado na relação (103) e (104), multiplicado por um fator 100;

$$\theta = t2^{713} - t1^{713}, \qquad (106)$$

sendo θ a diferença entre as temperaturas de ebulição em ^{o}C dos componentes puros do sistema à bressão do sistema;

$$J = \frac{150.\theta}{Tmin.} ; \qquad (107)$$

Tabela 6- Frações Molares (xi) do Ciclohexano (1) e logaritimo da Razão entre os Coeficientes de Atividade (γi) do Ciclohexano (1) e Tolueno (2)

X1	$\log\gamma 1/\gamma 2$ (10^2)
0,910	- 10,02
0,830	- 8,92
0,800	- 6,92
0,738	- 6,25
0,675	- 4,28
0,615	- 3,57
0,525	- 1,14
0,440	- 0,969
0,370	2,34
0,265	3,61
0,175	6,63
0,130	8,27
0,090	9,19
0,041	10,15

sendo J um desvio relativo entre o valor encontrado na relação (106) e Tmin. em K (valor de $T1^{713}$) multiplicado por um fator 150. Para que os dados sejam consistentes termodinamicamente é necessário que D seja menor que J ($D < J$). Nos cálculos obtivemos: $I \doteq -4,3$ cm^2; $\Sigma = 110,0$ cm^2; $D = 6,4$; $t1^{713} = 78,6$ ^oC; $t2^{713} = 108,4$; $\Theta = 29,8$ ^oC; $J = 12,7$. Como $D < J$ os dados deste sistema são termodinamicamente consistentes.

A figura 13 mostra os coeficientes de atividade determinados com a presente instrumentação e comparados com os valores encontrados na literatura[84]. A incerteza destes valores não foi mostrada mas é possível concluir que a concordância é muito boa na faixa inteira de concentração. O sistema apresenta um desvio positivo da lei de Raoult, pois os coeficientes de atividade variam tanto para o ciclohexano como para o tolueno na faixa de 1 a 1,3 aproximadamente.

A tabela 7 mostra os valores de energia livre molar de excesso de Gibbs como função da fração molar do ciclohexano calculados usando a equação 68. Uma vizualização da disposição gráfica dos pontos pode ser vista na figura 14 que mostra um máximo ao redor da fração molar 0,5 e valores mínimos próximos às frações molares 0 e 1. Isto reflete a quase inexistência de desvio da idealidade quando a concentração de um dos componentes é bem mais alta do que a do outro.

A tabela 8 mostra a precisão da equação de Wilson para representar os coeficientes de atividade conforme as equações (91) e (92). Os parâmetros da equação de Wilson (A12 e A21) foram calculados usando-se um programa geral multiparamétrico de ajuste de curvas [54]. Os apêndices 3, 4 e 5 mostram uma listagem deste programa e cálculos típicos dos parâmetros de Wilson (A12 e A21) calculados a partir de $\gamma 1$ e de $\gamma 2$ respectivamente. Como são dois conjuntos de valores para os parâmetros de Wilson, conforme evidenciam as equações (91) e (92), utilizamos a média destes valores no programa de cálculo dos coeficientes de atividade. Uma listagem e um cálculo típico deste programa, encontram

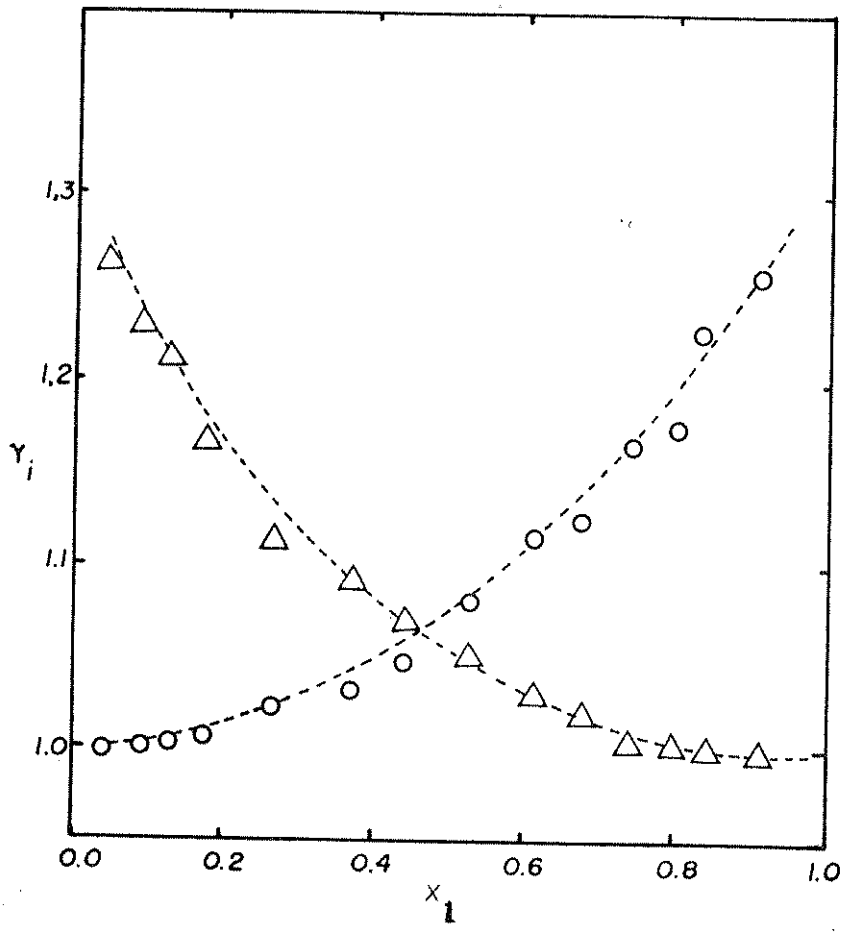

Figura 13 - Coeficientes de Atividade (γi) do Ciclohexano (Δ) e do Tolueno (O) como Função da Fração Molar do Ciclohexano na Fase Líquida (x1). As linhas seccionadas representam valores da literatura[83].

Tabela 7- Frações Molares (xi) do Ciclohexano (1) e Energia Livre Molar de Excesso de Gibbs (G^E)

X1	G^E/Kj-MOL^{-1}
0,910	0,0504
0,830	0,0943
0,800	0,0965
0,738	0,120
0,675	0,148
0,615	0,183
0,525	0,187
0.440	0,165
0,370	0,150
0,265	0,132
0,175	0,0905
0,130	0,0784
0,09	0,0544
0,041	0,0332

se nos apêndices 6 e 7 respectivamente.

A Tabela 9 mostra os desvios percentuais de $\gamma 1$ e $\gamma 2$ o o desvio percentual médio entre $\gamma 1$ e $\gamma 2$. O cálculo do desvio percentual foi feito tomando-se a razão entre o valor médio de γ experimental-γ calculado e a média do valor de γ experimental. Os valores encontrados foram de boa precisão para $\gamma 1$ (0,64%) e impreciso para $\gamma 2$ (14,5%). Parece razoável supor que o modelo teorico de Wilson[38] não representa satisfatoriamente sistemas cujos componentes apresentam características estruturais, funcionais,

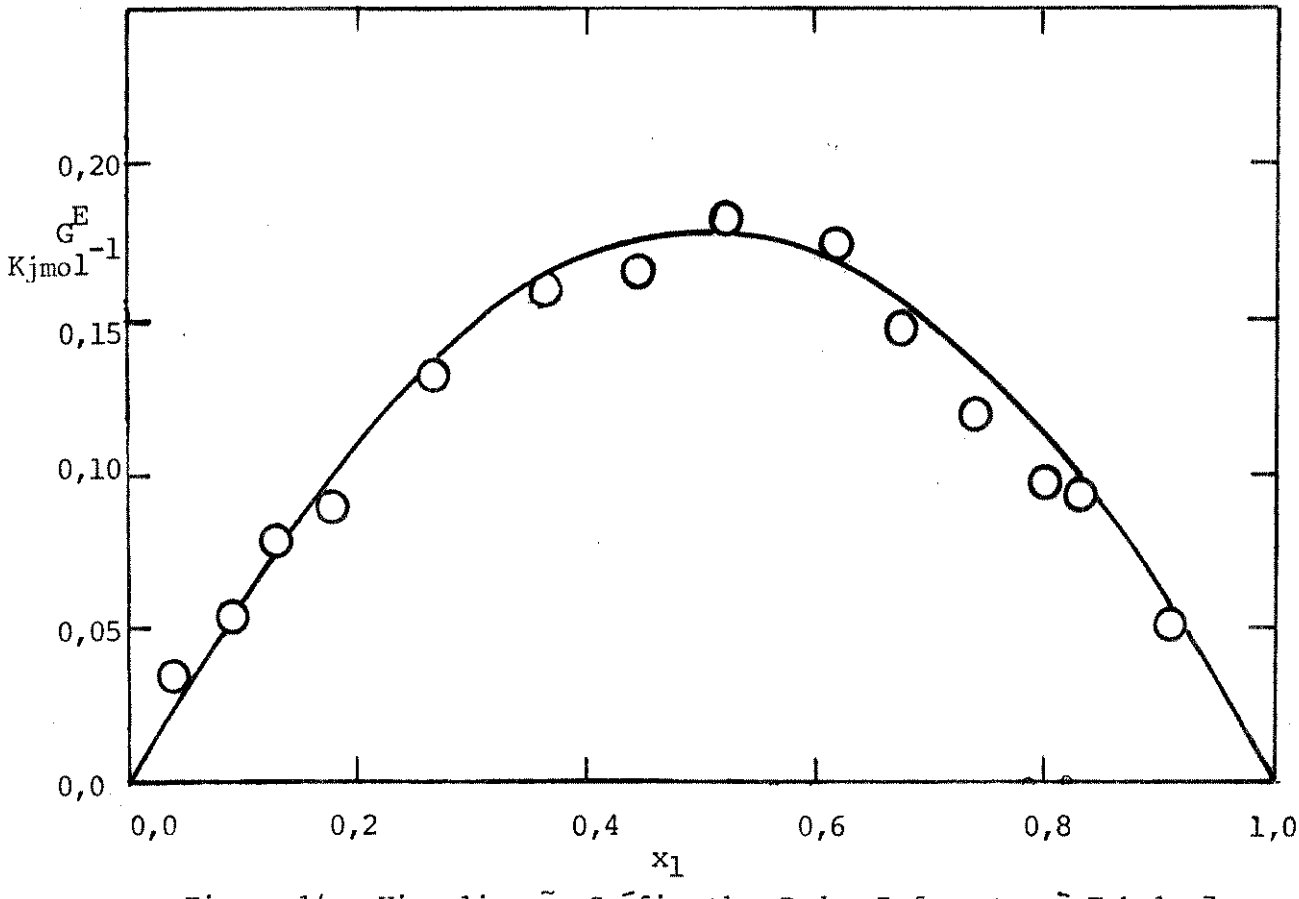

Figura 14 - Visualização Gráfica dos Dados Referentes à Tabela 7. Energia Livre Molar de Excesso de Gibbs (G^E) em Função da Fração Molar do Ciclohexano na Fase Líquida (1).

etc.. muitos próximas, tais como os componentes deste sistema. Conforme mostra o relatório final do projeto UNICAMP-CODETEC Nº TA 011/78 , o modelo de Wilson[38] foi bem preciso em todos os sistemas estudados, cujos componentes diferiam em suas propriedades gerais. Provavelmente os modelos de - Van Laar[27], Margules [32], etc.. representam mais satisfatoriamente sistemas desta natureza. O desvio percentual médio entre $\gamma 1$ e $\gamma 2$ foi de 7,5%, resultado considerado satisfatório para fins industriais, pois o cálculos de coeficientes de atividade com este percentual de desvio, provavelmene - não altera consideravelmente cálculos de engenharia para colunas de destilação.

Tabela 8 - Coeficientes da Atividade (γ i) do Ciclohexano (1) e do Tolueno (2), Experimentais e Calculados. Diferença entfe os Coeficientes de Atividade (γi) Experimentais e Calculados.

	$\gamma 1$			$\gamma 2$		
x1	Experimental	Calculado	Diferença (Exp -Calc.)	Experimental	Calculado	Diferença (Exp - Calc.)
0,900	0,996	1,002	-0,006	1,255	1,633	-0,378
0,830	0,997	1,006	-0,009	1,224	1,534	-0,310
0,800	1,000	1,008	-0,008	1,173	1,500	-0,327
0,738	1,001	1,014	-0,014	1,163	1,432	-0,269
0,675	1,017	1,023	-0,006	1,123	1,368	-0,245
0,615	1,030	1,032	-0,002	1,118	1,311	-0,193
0,525	1,051	1,051	0	1,079	1,236	-0,157
0,440	1,069	1,072	-0,003	1,045	1,172	-0,127
0,370	1,086	1,094	-0,008	1,029	1,127	-0,098
0,265	1,109	1,134	-0,025	1,021	1,070	-0,049
0,175	1,168	1,176	-0,008	1,002	1,033	-0,031
0,130	1,210	1,200	-0,010	1,000	1,0188	-0,019
0,090	1,223	1,223	0,010	0,998	1,009	-0,011
0,041	1,264	1,255	-0,009	1,000	1,002	-0,002

Tabela - 9 - Desvio Percentual dos Coeficientes de Atividade (γi) do Cicclohexano (1) e do Tolueno (2). Desvio Percentual médio entre o Coeficiente de Atividade do Ciclohexano ($\gamma 1$) e do Tolueno ($\gamma 2$).

	Valor Médio (γ Exp.-calc.)	Média dos Valores de γ experimentais	Desvio Percentual dos Valores de γ	Desvio Percentual Médio de γ
γ_1	0,007	1,087	0,64%	7,5%
γ_2	0,158	[illegible]	14,5	

CAPÍTULO V

ESTUDO DE SISTEMAS ENVOLVENDO ETANOLAMINAS E ÁGUA

Informações termodinâmicas a cerca de equilíbrios líquido-vapor envolvendo água e etanolaminas são necessárias no planejamento e otimização de importantes processos industriais. Este conhecimento é também usual nas investigações de alguns fenômenos tais como conversão térmica das etanolaminas ou suas reações de complexão com metais.

Investigações físico-químicas envolvendo soluções aquosas de etanolaminas são escassas e algumas vezes contraditórias na literatura. Tem sido formulado[85] que o sistema dietanolamina - água obedece a lei de Raoult. Contudo, existem estudos[86] indicando desvio do comportamento ideal para este sistema.

O propósito do presente estudo foi determinar os coeficientes de atividade, a energia livre molar de excesso de Gibbs dos sistemas formados por água e etamolaminas. A maioria dos dados obtidos neste estudo estão contidos no relatório final do projeto UNICAMP -CODETEL NºTA 011/78.

5.1. Parte Experimental

As etanolaminas foram purificadas por destilação sob pressão reduzida. Os pontos de fusão dos compostos puros foram 10,4; 27,8 e 20,4°C respectivamente para manoe

tanolaminas, dietanolaminas e trietanolaminas.

As experiências foram realizadas no aparelho detalhadamente descrito no Capítulo 3. A análise das amostras foram realizadas com medidas de indice de refração, exceto para o par dietnolamina-trietanolamina cuja análise foi cromatográfica[87] (cromat/ gasosa). A análise deste par através do índice de refração acarretaria resultados imprecisos pela proximidade entre os índices dos componentes puros.

Medidas isobáricas de equilíbrio líquido-vapor - foram obtidos para seis pares binários formados por água e as três etanolaminas. As pressões escolhidas para a obtenção dos dados para cada par binário foram variáveis devido à conveniências experimentais e foram ao redor de 90mmHg.

5.2. Resultados e Discussão

Os coeficientes de atividade foram calculados de dados experimentais de acordo com procedimentos fornecidos em capítulos anteriores e mostrado na literatura[22] , e foram utilizados para propósitos específicos[83] . Os Valores de energia livre de excesso molar de Gibbs, G^E, foram obtidos pela equação (68), especificada para dois componentes.

As figuras 15 e 16 mostram o comportamento de G^E como função da composição e indicam o desvio negativo da idealidade para todos os sistemas estudados. O desvio da idealidade é duas vezes maior para as soluções aquosas-fig. 15. Os valores de G^E foram ajustados à equação (86), com o auxílio de ajustes de curvas[54]. Os desvios padrões entre os valores

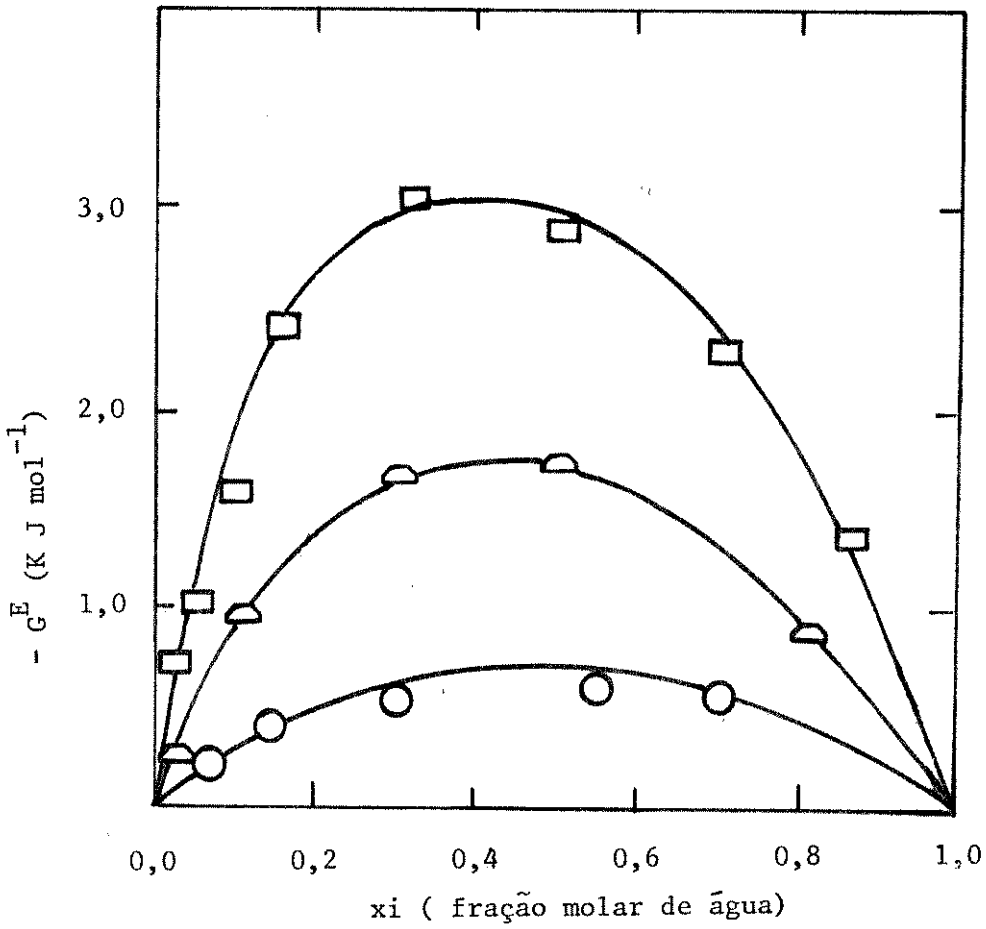

Figura 15 - Energia Livre de Excesso Molar de Gibbs dos sistemas água-monoetanolamina (○), água-dietanolamina (⌓) e água-trietanolamina (□).

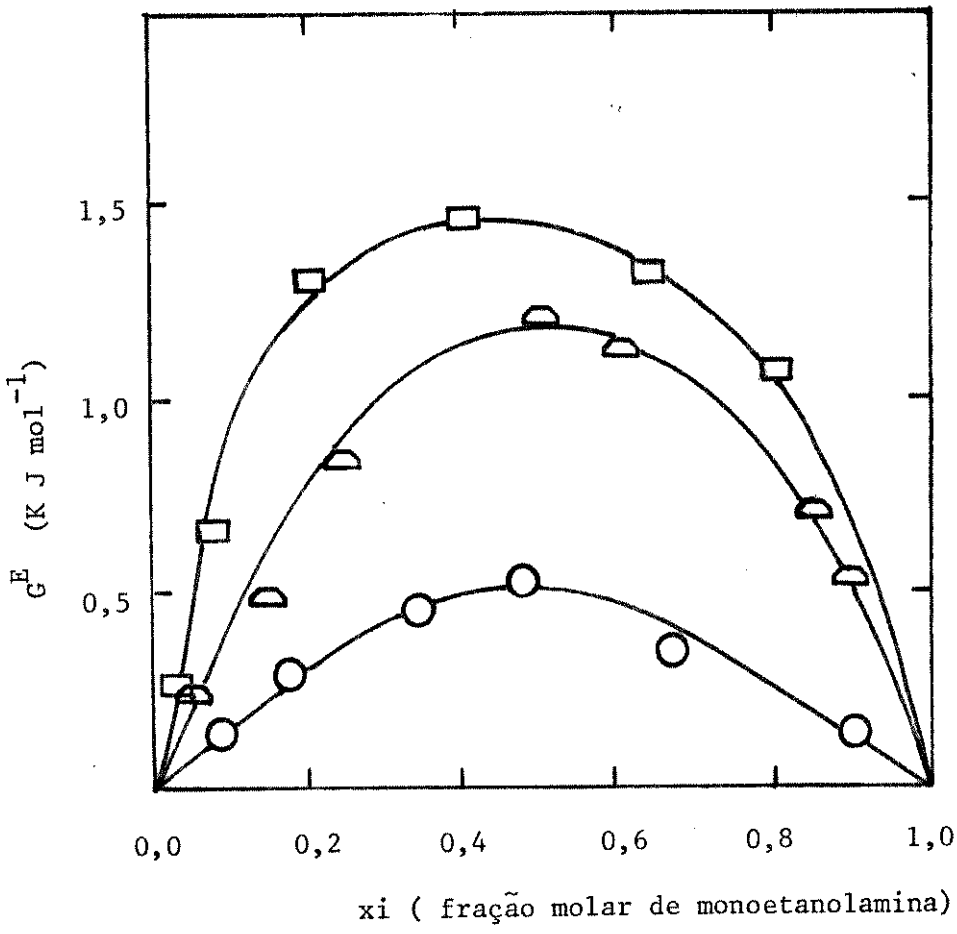

Figura 16 - Energia livre de excesso molar de Gibbs dos sistemas monoetanolamina-dietanolamina( ), monoetanolamina-trietanolamina ( ) e dietanolamina-trietanolamina ( ).

calculados pela eq. (86) e os valores experimentais foram de 5%, exceto para os pares dietanolamina -água e trietanolamina-água aonde desvios levemente superiores foram - observados. Este fato pode ser explicado pela grande diferença entre os pontos de ebulição e solubilidade dos compostos destes pares, acarretando, também frandes dificuldades experimentais no estudo destes dois sistemas.

O termo energia ($\lambda ij - \lambda ii$) da equação (88) está proximamente relacionado à diferença na energia - coesiva entre o par i - j e o par i - i. Este termo pode ser considerado independente da temperatura, em uma modesta faixa de variação.

Os parâmetros λij e λii são negativos porque na fase liquida a energia potencial é sempre menor do que aquela na fase gasosa, cuja energia potencial é zero. Os valores destes paramêtros podem ser interpretados em termos das magnitudes relativos das energias de interação entre os vários pares de moléculas.

Um diagrama representando estas magnitudes relativas são mostradas na figura 17. Podemos concluir que as interações entre as moléculas de água são as mais fortes destes sistemas, enquanto que a energia coesiva entre a trietanolamina é a mais fraca. Também as energias intemoleculares nas soluções aquosas de etanolaminas ($\lambda 12, \lambda 13, \lambda 14,$) são mais fortes do que aquelas encontradas para soluções binárias incluindo somente etanolaminas ($\lambda 23$, $\lambda 24, \lambda 34$). Este fato pode ser explicado pela formação de pontes de hidrogênio entre a água e moléculas de etanolamina. A precisão

λ44 trietanolamina - trietanolamina

λ34 dietanolamina - trietanolamina

λ33 dietanolamina - dietanolamina
λ24 monoetanolamina - trietanolamina
λ23 monoetanolamina - dietanolamina
λ22 monoetanolamina - monoetanolamina

λ14 água - trietanolamina

λ12 água - monoetanolamina
λ13 água - dietanolamina

λ11 água - água

Figura 17 - Magnitudes Relativas das Energias de Interação entre os vários Pares de Moléculas.

dos dados não assegura uma coclução definitiva a cerca das magnitudes das energias de interação nas soluções das diferentes etanolaminas. Contudo, a ordem dada na figura 17 parece ser razoável.

BIBLIOGRAFIA

1. GUGGENHEIM, E.A. Thermodynamics, An advanced treatment for chemists and physicists. Amsterdam, North-Holland 1950. p. 72-74.

2. PERRY, R.H. & CHILTON, C.H. Chemical engineer hand-book. London, McGraw-Hill Kogakusha, 1973. p. 4-48.

3. LEWIS, G.N. & RANDALL, M. Thermodynamics. New York, McGraw-Hill, 1923. p. 222.

4. GUGGENHEIM, E.A. Thermodynamics, An advanced treatment for chemists and physicists. Amsterdam, North-Holland 1950. p. 240.

5. RAOULT, F.M. C.R., 1886, 103, 1125.

6. RAOULT, F.M. Z. Phys. Chem. 1888, 2, 353.

7. BOUBLICK, T. ; FRIED, V.; HÁLA, E. The vapour pressures of pure substances. Amsterdam, Elsevier, 1973.

8. STEINER, Luke E. Introduction to chemical thermodynamics. New York, McGraw-Hill, 1948. p. 364-368.

9. LEWIS, G.N. & RANDALL, Merle. Thermodynamics and the free energy of chemical substances. New York, MacGraw-Hill, 1961.

10. HÁLA, E. et.al. Vapour-liquid equilibrium. London, Pergamon, 1967.

11. PERRY, R.H. & CHILTON, C.H. Chemical engineer hand-book. London, McGraw-Hill Kogakusha, 1973. p. 4-64.

12. PRAUSNITZ, J.M. et.al. Computer calculation for multi-component vapour-liquid equilibria. Englewood Cliffs, Prentice Hall Inc., 1967.

13. PERRY, R.H. & CHILTON, C.H. Chemical engineer hand-book. London, McGraw-Hill Kogakusha, 1973. p. 4-58,4-60,4-61.

14. REDLICH, O. & KNOWNG, J.N.S. Chem. Rev., 1949, 44, 233.

15. BEATTIE, J.A. Chem. Rev., 1949, 44, 141

16. PITZER, K.S. et.al. J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 3427

17. PITZER, K.S. et.al. J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 2369.

18. GUGGENHEIM, E.A. Mixtures. London, Oxford, 1952

19. HILDEBRAND, J.H. & SCOTT, R.L. Regular solutions. Englewood Cliffs, Prentice-Hall Inc., 1962.

20. HILDEBRAND, J.H. & SCOTT, R.L. The solubility of nonelectrolyts. Englewood Cliffs, Prentice-Hall Inc., 1962.

21. ROWLINSON, J.S. Liquids and liquids mixtures. London, Butterworths, 1959.

22. BOUBLIK, T & BENSON, G.C. Can. J. Chem., 1969, 47, 539

23. BARKER, J.A. Aust. J. Chem., 1953, 6, 207.

24. REID, R.C. & SHERWOOD, T.K. The properties of gases and liquids. New York, McGraw-Hill, 1966.

25. PERRY, R.H. & CHILTON, C.H. Chemical engineer hand-book. London, McGraw-Hill Kogakusha, 1973. p. 4-53, 4-54.

26. SCATCHARD, G. Trans. Faraday Soc., 1937, 33, 160.

27. VAN LAAR, J.J. Z. Phys. Chem., 1913, 83, 599.

28. WOHL, K. Trans. Amer. Inst. Chem. Eng., 1946, 42, 215.

29. BLACK, C. Ind. Eng. Chem., 1958, 50, 403 ; 1959, 51,211.

30. BLACK, C. ; DERR, E.L. PAPADOPOULOS, M.N. Ibid, 1963, 55, 43.

31. VAN LAAR, J.J. Z. Phys. Chem. 1910, 72, 723.

32. MARGULES, M. Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math. Naturn. Klasse, 1895, 104, 1243.

33. SCATCHARD, G. & HAMER, W.J. J. Amer. Chem. Soc., 1935, 57, 1805.

34. BENEDICT, M. et.al. Trans. Amer. Inst. Chem. Eng., 1945 41, 371.

35. SCATCHARD, G. J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 3723.

36. HOUGEN, O.A. ; WATSON, K.M.; RAGATZ, R.A. Chemical process principles. New York, Wiley & Sons, 1959.

37. CARLSON, H.C. & COLBURN, A.P. Ind. Eng. Chem., 1942, 34 581.

38. WILSON, G.M. J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 127.

39. ORYE , R.V. & PRAUSNITZ, J.M. Ind. Eng. Chem., 1965, 57 18.

40. SCHEREIBER, L.B. & ECKERT, C.A. Ind. Eng. Chem, Process Des. Dev., 1971, 10, 572.

41. FLORY, P.J. J. Chem. Phys., 1942, 10, 51

42. HUGGINS, M.L. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1942, 43, 1

43. WEHE, A.H. & COATES, J. Amer. Inst. Chem. Engrs.Journal, 1955, 1, 241.

44. BROWN, J. & SMITH, F. Australian Journal of Applied Research, 1956, 9, 364.

45. OTHMER, D.F. et.al. Ind. Eng. Chem., 1952, 44, 1872.

46. SILVERMAN, N. & TASSIOS, D. Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 1971, 16, 13.

47. MIRANUMA, M. J. Chem. Eng. Jap., 1976, 9, 418.

48. HIRANUMA, M. & HOUMA, K. Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 1975, 14, 304.

49. GHOSH, S.K. & CHOPRA, S.J. Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 1975, 14, 304.

50. MIYAHARA, K. ; SADATORNO, H.; KITAMUNA, K. J. Chem. Eng. Jap., 1970, 3, 157.

51. HIRANUMA, M. J. Chem. Eng. Jap., 1975, 8, 162.

52. HANSON, D.N. ; DUFFIN, J.H.; SOMERVILLE, G.F. Computation of multistage separation processes. New York, Reinhold, 1962.

53. HOLLAND, C.D. Multicomponent distillation. Englewood Cliffs, Prentice-Hall Inc., 1963.

54. MEITES, L. The general multicomponent curve-fitting program CFT4. New York, Computing Laboratory, Department of Chemistry. Clarkson College of Technology, 1976.

55. ALTSHELER, W.B.; UNGER, E.D.; KOLACHOV, P. Ind. Eng. Chem., 1951, 43, 2559.

56. BUNCH, D.W.; James, W.J.; RAMALHO, R.S. IEC, Process Design and Development, 1963, 2, 282.

57. YORK, R.& HOLMES, R.C. Ind. Eng. Chem., 1942, 34, 345

58. ERDÖS, E. & POUCHLY, J. Chem. Listy., 1952, 46, 321.

59. JAMAGUCHI, T. Tokyo Chem. Soc., 1913, 34, 691.

60. SAMESHIMA, J. J. Amer. Chem. Soc., 1918, 40, 1482.

61. OTHMER, D.F. Ind. Eng. Chem., 1928, 20, 745.

62. JONES, C.A.; SCHOENBORN, E.M.; COLBURN, A.P. Ind. Eng. Chem., 1943, 35, 666.

63. ELLIS, L.M. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1932, 4, 318

64. FENSKE, M.R.; CARLSON, C.S.; QUIGGLE, D. Ind. Eng. Chem., 1947, 39, 1322.

65. LACHER, J.R. & HUNT, E.R. J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 1752.

66. ROGERS, J.W.; KNIGHT, J.W.; CHOPPIN, A.R. J. Chem. Educ., 1947, 24, 491.

67. GILLESPIE, D.T.C. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.,1946, 575.

68. FOWLER, R.T. Ind. Chem. Mfr., 1948, 717, 824.

69. FOWLER, R.T. & MORRIS, G.S. J. Appl. Chem., 1955, 5, 266.

70. OTSUKI, H. & WILLIANS, C.F. Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., 1953, 49, 55.

71. SCATCHARD, G. ; WILSON, G.M. ; SATKIEWICZ, F.G. J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 125.

72. WICHTERLE, J. & HÁLA, E. Ind. Eng. Chem. Fund., 1963, 2, 155.

73. COLBURN, A.P.; SHOENBORN, E.M.; SCHILLING, D. Ind. Eng. Chem., 1943, 35, 1250.

74. CATHALA, J.;HARCHI, D. ; LEDERC, R. Bull. Soc. Chim. France, 1950, 17, 1129.

75. VILÍM, O. et.al. Chem. Listy., 1953, 47, 1663; Coll. Czech. Chem. Commun., 1954, 19, 1330-

76. BERRO, C. ; DEYRIEUX, R.; PANELOUX. J. Chim. Phys.,1975, 72, 1118.

77. ROGALSKI, M.; RYBAKIEWICZ, K.; MALANOWISKI, S. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1977, 81, 1070.

78. LANGE, N.A. Handbook of chemistry. New York, McGraw-Hill, 1967. p. 913.

79. THOMSON, G.W. Determination of vapour pressure. New York, Wiley-Interscience, 1965. vol. 1 part 1.

80. PRINCO Instruments, Inc. Pennsylvania, Southampton Industrial Park. 18966.

81. Curso de Físico-Química Experimental (Q-532, Q-632) UNICAMP. Dados fornecidos pelos professores Pedro L. O. Volpe e Renato A. Jorge.

82. WEAST, R.C. Handbook of chemistry and physics; a ready-reference books of chemical and physical data. 58ed. Cleveland, CRC, 1977.

83. INTERNATIONAL Critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology; prepared under the auspices of the International Research Council and the National Academy of Sciences by the National Research Council of the United States of America; ed. by Edward W. Washburn et.al. New York, McGraw-Hill, 1928. v. 3.

84. MYERS, H.S. Ind. Eng. Chem., 1956, 48, 1104.

85.MATIN, N.B.; DANOV, S.M.; EFRENOV, R.V. Kinetika Kataliz, 1969, 10, 749.

86. DANILOV, V.V. ; MARTINSON, I.G.; RAVDEL, A.A. Khim. Khim. Tekhnol., 1974, 17, 140.

87. PIEKOS, R.; KOBYECZYK,K.; GRZYBOWSKI,J. An. Chem., 1975, 47, 1157.

Apêndice 1- Listagem do Programa ACTCOE Usado para o Cálculo dos Coeficientes de Atividade $\gamma(i)$

```
LIST

ACTCOE          08:45          15-OCT-79


10 PRINT "NUMBER OF DATA POINTS = ";
20 INPUT N
30 PRINT "PRESSURE OF EXPERIMENTS =";
40 INPUT P
50 PRINT
60 PRINT "GIVE INFORMATION ABOUT THE TWO COMPOUNDS"
70 PRINT
100 PRINT "MOLECULAR WEIGHTS OF CPDS 1 AND 2 ARE:"
110 INPUT M1,M2
120 PRINT "CRITICAL T, P AND V OF CPD ONE ARE:"
130 INPUT T1,P1,V1
140 PRINT "CRITICAL T, P AND V OF CPD TWO ARE:"
150 INPUT T2,P2,V2
160 PRINT "ACENTRIC FACTOR OF CPDS 1 AND 2 ARE:"
170 INPUT W1,W2
180 LET R=82.057
190 PRINT
195 DIM T(25),X1(25),Y1(25),D1(25),D2(25),P5(25),P6(25)
200 PRINT
210 PRINT
220 PRINT "TEMP          X1              Y1                AC1              AC2"
230 FOR I=1 TO N
240 READ T(I),X1(I),Y1(I),D1(I),D2(I),P5(I),P6(I)
250 LET Y2=1-Y1(I)
260 LET X2=1-X1(I)
270 LET T=273.15+T(I)
280 LET L1=LN((Y1(I)*P)/(X1(I)*P5(I)))
290 LET L2=LN((Y2*P)/(X2*P6(I)))
300 LET V5=M1/D1(I)
310 LET V6=M2/D2(I)
320 LET R1=T/T1
330 LET R2=T/T2
340 LET F1=0.1445-.33/R1-0.1385/(R1**2)-0.0121/(R1**3)
350 LET F2=0.1445-.33/R2-0.1385/(R2**2)-0.0121/(R2**3)
360 LET G1=0.073+0.46/R1-0.5/(R1**2)-0.097/(R1**3)-0.0072/(R1**8)
370 LET G2=0.073+0.46/R2-0.5/(R2**2)-0.097/(R2**3)-0.0072/(R2**8)
400 LET B1=((R*T1)/P1)*(F1+W1*G1)
410 LET B2=((R*T2)/P2)*(F2+W2*G2)
420 LET A1=((B1-V5)*(P-P5(I)))/(R*T)
425 LET A2=((B2-V6)*(P-P6(I)))/(R*T)
430 LET T3=SQR(T1*T2)
440 LET R3=T/T3
450 LET F3=0.1445-0.33/R3-0.1385/(R3**2)-0.0121/(R3**3)
460 LET G3=0.073+0.46/R3-0.5/(R3**2)-0.097/(R3**3)-0.0073/(R3**8)
470 LET W3=(W1+W2)/2
480 LET P3=(4*T3*(P1*V1/T1+P2*V2/T2))/((V1**(1/3)+V2**(1/3))**3)
490 LET B3=((R*T3)/P3)*(F3+W3*G3)
500 LET Q3=2*B3-B1-B2
510 LET C1=(P*Q3*(Y2**2))/(T*R)
520 LET C2=(P*Q3*(Y1**2))/(T*R)
600 LET Z1=EXP(L1+A1+C1)
610 LET Z2=EXP(L2+A2+C2)
620 PRINT T(I),X1(I),Y1(I),Z1,Z2
630 NEXT I
640 STOP
700 DATA 80.3, 0.910, 0.952, 0.7203, 0.8080, 0.9868, 0.3871
710 DATA 81.8, 0.930, 0.907, 0.7188, 0.8065, 1.032, 0.4076
```

```
720 DATA 82.4, 0.800, 0.893, 0.7182, 0.8058, 1.051, 0.4161
730 DATA 83.7, 0.738, 0.855, 0.7169, 0.8045, 1.092, 0.4347
740 DATA 84.8, 0.675, 0.820, 0.7157, 0.8034, 1.128, 0.4511
750 DATA 85.9, 0.615, 0.780, 0.7146, 0.8023, 1.165, 0.4679
760 DATA 88.0, 0.525, 0.720, 0.7125, 0.8002, 1.238, 0.5014
770 DATA 90.4, 0.440, 0.655, 0.7100, 0.7977, 1.325, 0.5421
780 DATA 92.5, 0.370, 0.592, 0.7078, 0.7956, 1.405, 0.5799
790 DATA 96.0, 0.265, 0.475, 0.7042, 0.7920, 1.549, 0.6474
800 DATA 99.4, 0.175, 0.360, 0.7007, 0.7884, 1.697, 0.7188
810 DATA 101.2, 0.130, 0.290, 0.6989, 0.7865, 1.780, 0.7591
820 DATA 103.2, 0.090, 0.215, 0.6968, 0.7844, 1.876, 0.8059
830 DATA 105.8, 0.041, 0.107, 0.6941, 0.7817, 2.007, 0.8701
1000 END

READY
```

Apêndice 1 continuação

Apêndice 2- Cálculo Típico Usando o Programa ACTCOE.

```
RUN

ACTCOE          08:41          15-OCT-79


NUMBER OF DATA POINTS =  ?14
PRESSURE OF EXPERIMENTS = ?0.938

GIVE INFORMATION ABOUT THE TWO COMPOUNDS

MOLECULAR WEIGHTS OF CPDS 1 AND 2 ARE:
 ?84.16,92.15
CRITICAL T, P AND V OF CPD ONE ARE:
 ?553.45,40.4,311
CRITICAL T, P AND V OF CPD TWO ARE:
 ?591.72,41.6,316
ACENTRIC FACTOR OF CPDS 1 AND 2 ARE:
 ?0.186,0.252
```

TEMP	X1	Y1	AC1	AC2
80.3	0.91	0.952	0.996417	1.25513
81.8	0.83	0.907	0.997039	1.22451
82.4	0.8	0.893	1.0008	1.17376
83.7	0.738	0.855	1.00131	1.16375
84.8	0.675	0.82	1.01784	1.12351
85.9	0.615	0.78	1.03033	1.11879
88	0.525	0.72	1.05123	1.07929
90.4	0.44	0.655	1.06944	1.04584
92.5	0.37	0.592	1.08699	1.02995
96	0.265	0.475	1.10982	1.02122
99.4	0.175	0.36	1.16808	1.00251
101.2	0.13	0.29	1.21069	1.00056
103.2	0.09	0.215	1.2337	0.998349
105.8	4.10000E-2	0.107	1.26464	1.00098

```
TIME:  0.93 SECS.

READY
```

Apêndice 3 - Listagem do Programa FRIA Usado para a obtenção dos Parâmetros de Wilson (A12 e A21).

```
LIST

FRIA            17:28           07-JAN-80


18 DIM X(50), Y(50)
20 PRINT
21 PRINT "RANDOM ERRORS? 0=ABSOLUTE, 1=RELATIVE";
22 INPUT T
30 PRINT"PRINT? 1=FINAL, 2=EVERY PTH CYCLE, 3=ALL";
31 INPUT P
32 IF P<>2 THEN 40
33 PRINT "    P=";
34 INPUT P1
40 PRINT "NO. OF PARAMETERS=";
41 INPUT I0
42 FOR I=1 TO I0
43 PRINT"    V("I")=";
44 INPUT V(I)
45 NEXT I
50 PRINT "SIGNS CERTAIN? 0=NO, 1=YES";
51 INPUT T1
60 PRINT "REL. UNCERTAINTY";
61 INPUT D
62 FOR I=1 TO I0
63 IF T1=1 THEN 66
64 D(I)=ABS(DEV(I))
65 GO TO 67
66 D(I)=LOG(1+D)
67 U(I)=SGN(V(I))
68 V(I)=LOG(U(I)*V(I))
69 NEXT I
70 P2=-1
71 P5=0
72 P6=0
73 PRINT "NO. OF DATA POINTS=";
74 INPUT N1
75 PRINT
76 FOR N=1 TO N1
77 READ Z(N), S(N)
78 NEXT N
80 IF P=1 THEN 100
81 PRINT "I","V(I)","D(I)","S(I,1)","S(I,2)"
82 PRINT
100 P2=P2+1
101 P3=P2-10*INT(P2/10)
102 P4=P4+1
110 GOSUB 500
111 S1=S
112 IF ABS((C(P3)/S)-1)<1E-4 THEN 400
113 C(P3)=S
120 IF P2-P5>8 THEN 150
121 IF P2<>P5 THEN 200
130 FOR I=1 TO I0
131 G(I)=V(I)
132 NEXT I
140 GO TO 200
150 S2=0
151 FOR I=1 TO I0
152 G(I)=(V(I)-G(I))/4
153 NEXT I
160 FOR I=1 TO I0
161 V(I)=V(I)+G(I)
```

```
350 GOSUB 370
360 NEXT I
370 IF S3=2*I1 THEN 400
371 IF P6<3*I0 THEN 100
372 FOR I=1 TO I0
373 D(I)=ABS(I)/5
374 NEXT I
380 P6=0
381 GO TO 100
390 IF T1=0 THEN 395
391 IF D(I)>1E-5 THEN 399
392 D(I)=1E-5
393 S2=S241
394 GO TO 399
395 IF D(I)>ABS(V(I))/1E5 THEN 399
396 D(I)=ABS(V(I))/1E5
397 S2=S241
399 RETURN
400 PRINT
401 PRINT P2"CYCLES"
402 PRINT
403 P2=0
410 FOR I=1 TO I0
411 IF T1=0 THEN 420
412 V(I)=U(I)*EXP(V(I))
420 PRINT "V("I")="V(I)
421 NEXT I
430 PRINT
431 S2=SQR(S1/(N1-I0))
432 IF T=1 THEN 442
440 PRINT "X","Y,MEAS.","Y,CALC.","DIFF.(M-C)","DIFF./STD.DEV."
441 GO TO 450
442 PRINT "X","Y,MEAS.","Y,CALC.","REL.DIFF.","DIFF./RSD"
443 PRINT TAB(37)"(M-C)/SQR(A*C)"
450 FOR N=1 TO N1
451 GOSUB 600
452 S3=Y(N)-Q
453 IF T=0 THEN 460
454 S3=S3/SQR(ABS(Y(N)*Q))
460 PRINT X(N),Y(N),Q,S3,S3/S2
461 IF N=1 THEN 465
462 IF SGN(S3)=P3 THEN 464
463 GO TO 465
464 P2=P2+1
465 P3=SGN(S3)
466 NEXT N
470 PRINT
471 IF T=1 THEN 474
472 PRINT "SUM(DEV.)**2="S1",  STD.DEV.="S2
473 GO TO 475
474 PRINT "SUM(REL.DEV.)**2="S1",  REL.DEV.(RSD)="S2
475 PRINT "CHI**2="(2*P2-N1+1)**2/(N1-1)
476 STOP
500 S=0
501 IF T1=0 THEN 510
502 FOR K=1 TO I0
503 V(K)=U(K)*EXP(V(K))
504 NEXT K
510 FOR N=1 TO N1
511 GOSUB 600
512 IF T=1 THEN 520
513 S=S+(Y(N)-Q)**2
514 GO TO 530
520 S=S+(Y(N)-Q)**2/ABS(Y(N)*Q)
530 NEXT N
540 IF T1=0 THEN 550
```

```
162 NEXT I
170 GOSUB 500
171 IF S<S1 THEN 180
172 PRINT "*"
173 S1=S
174 S2=S2+1
175 GO TO 160
180 P5=P5+12
181 FOR I=1 TO 10
182 V(I)=V(I)-G(I)
190 IF S2<1/2 THEN 195
191 D(I)=D(I)*(10+2)/10
195 NEXT I
198 PRINT
199 IF S2<7.5 THEN 200
200 M=1
201 FOR I=1 TO 10
202 FOR J=1 TO 2
203 V(I)=V(I)+J*(2*J-3)*D(I)
204 GOSUB 500
210 S(I,J)=S/S1
211 IF M<S(I,J) THEN 220
212 M=S(I,J)
220 NEXT J
230 V(I)=V(I)-D(I)
231 ON F GO TO 280,240,250
240 IF P2/P1<>INT(P2/P1) THEN 280
250 IF T1=1 THEN 260
251 PRINT I,V(I),D(I),S(I,1),S(I,2)
252 GO TO 270
260 PRINT I,U(I)*EXP(V(I)),EXP(D(I)),S(I,1),S(I,2)
270 IF I<10 THEN 280
271 PRINT "    S1="S1
272 PRINT
280 NEXT I
300 IF M<1 THEN 320
301 S2=0
302 FOR I=1 TO 10
303 D(I)=D(I)/2
304 GOSUB 290
305 NEXT I
310 P6=0
311 IF S2=10 THEN 400
312 GO TO 100
320 S3=0
321 FOR I=1 TO 10
322 S2=0
323 FOR J=1 TO 2
324 IF ABS(S(I,J)-1)>2E-5 THEN 326
325 S3=S3+1
326 IF S(I,J)>M THEN 330
327 V(I)=V(I)+(2*J-3)*D(I)
328 U(I)=1.1*D(I)
329 GO TO 345
330 IF S(I,J)<>1 THEN 335
331 D(I)=0*D(I)
332 GO TO 345
335 IF S(I,J)>1 THEN 340
336 Q=(1-S(I,J))/(1-M)
337 V(I)=V(I)+(J-3/2)*D(I)*LOG(Q)
338 D(I)=(1+Q/10)*D(I)
339 GO TO 345
340 S2=S2+1
345 NEXT J
350 IF S2<2 THEN 360
351 S(I,1)=S(I,2)
```

```
541 FOR K=1 TO 10
542 V(K)=LOG(U(K)*V(K))
545 NEXT K
550 RETURN
600 LET Q1=-LN(X(N))*V(1)*(1-X(N)))
605 LET Q2=(1-X(N))*(V(1)/X(N)+V(1)*(1-X(N)))-V(2)/(V(2)*X(N)+(1-X(N)))
650 LET Q=Q1+Q2
660 RETURN
700 DATA .91,-.003589, .83,-.002965
705
710 DATA .800,-.0008, .738,.001307
715 DATA .675,.017683, .615,.29879
730 DATA .525,.049981,.44,.067135
740 DATA .37,.083413, .265,.104198
750 DATA .175,.155361, .13,.19119
760 DATA .09,.210018, .041,.234787
797 END

READY

715 DATA .675,.017683, .615,.029879

ALF

READY

RUN

FILE          17133          07-JAN-80

COMMON ERRORS? 0=ABSOLUTE, 1=RELATIVE ?0
PRINT, 1=FINAL, 2=EVERY FTH CYCLE, 3=ALL ?1
NO. OF PARAMETERS? 2
   V( 1 )= ?1.3
   V( 2 )= ?0.5
DERIVS CERTAIN? 0=NO, 1=YES ?0
REL. UNCERTAINTY ?0.3
NO. OF DATA POINTS? ?11
```

Apêndice 4- Calculo Típico Usando o Programa FRIA Para os Parâmetros de Wilson Calculados a partir dos Coeficientes da Atividade (γi) do Ciclo Hexano (1).

```
RUN

FRIA          1.1.12          07-JAN-90


RANDOM ERRORS: 0=ABSOLUTE, 1=RELATIVE TO
PRINT: 1=FINAL, 2=EVERY FIM CYCLE, 3=ALL T1
NO. OF PARAMETERS= 12
   V( 1 )= T1
   V( 2 )= T1
SIGNS CERTAIN, 0=NO, 1=YES TO
T1, UNCERTAINTY TO.1
NO. OF DATA POINTS= T14


*****************************************************
*******
*****************************************************
*****************************************************
*****************************************************
*****
*****
*****
*****************************************************
*****************************************************
*****************************************************
*****
*****

 T15 CYCLES

V( 1 )= 0.634171
V( 2 )= 1.13863

X              Y.MEAS.        Y.CALC.        DIFF./M-C      DIFF./STD.DE
 0.01          0.003582       1.15337E-3     -4.70253E-3    -0.644227
 0.05          2.96500E-3     4.25798E-3     -7.41020E-3    -0.99941
 0.1           0.0008         6.27153E-3     -7.07153E-3    -0.952605
 0.163         0.001302       1.11574E-2     -9.84330E-3    -1.32467
 0.275         1.76830E-2     1.78815E-2     -1.38476E-4    -1.86535E-2
 0.325         0.029872       2.52333E-2      3.94574E-3     0.531527
 0.425         1.99610E-2     4.17414E-2     -9.21364E-3    -1.10767
 0.54          0.067135       6.12579E-2      5.57707E-3     0.751402
 0.77          3.34130E-2     8.41824E-2     -2.23057E-3     0.30049
 0.785         0.104190       0.118675       -1.44766E-2    -1.95013
 0.875         0.155321       0.159738       -3.97376E-3    -0.53517
 0.95          0.19112        0.16[illegible]4       0.11192E-3     1.09277
 0.975         0.210018       0.201316       1.70217E-3     0.129913
 1.00000E-2    0.253[illegible]       0.[illegible]       -2.07184E-3    -0.[illegible]

[illegible]
[illegible]


[illegible]

[illegible]
[illegible]
```

Apêndice 5- Cálculo Típico Usando-se o Programa FRIA para os Parâmetros de Wilson Calculados a Partir dos Coeficientes de Atividade (γ i) do Tolueno (2).

Apêndice 6 - Listagem Programa COECAL Usado para o Cálculo dos Coeficientes de Atividade (γ i) a Partir da Média Arit mética dos Valores dos Parâmetros de Wilson (A12 e A21)

```
LIST

COECAL          12:01          15-FEB-80


10 DIM X(20)
20 PRINT "OS VALORES DOS PARAMETROS,  SAO:"
30 PRINT "A12= ";
40 INPUT A1
50 PRINT "A21= ";
60 INPUT A2
70 PRINT
80 PRINT
90 PRINT  "  X                    Y1                    Y2  "
100 FOR I= 1 TO 14
110 READ X(I)
120 LET X1=X(I)
130 LET X2=1-X1
140 LET L1=- LOG(X1+A1 *X2)+X2*(A1/(X1+A1*X2)-A2/(A2*X1+X2))
150 Y1=EXP(L1)
160 LET L2=-LOG(X2+A2*X1)-X1*(A1/(X1+A1*X2)-A2/(A2*X1+X2))
170 Y2=EXP(L2)
180 PRINT X1,Y1  ,Y2
190 NEXT I
200 STOP
210 DATA .91, .83 , .80, .738, .675, .615, .525,
220  DATA .44, .37, .265, .175, .130, .09, .041
300 END

READY
```

Apêndice 7 - Cálculo Típico Usando o Programa COECAL

RUN

COECAL 11:52 15-FEB-00

OS VALORES DOS PARAMETROS SAO:
A12= ?.779
A21= ?1.000

X	Y1	Y2
0.675	1.04558	1.43402
0.615	1.0646	1.3539
0.525	1.10015	1.25039
0.44	1.14222	1.16932
0.37	1.18378	1.11385
0.265	1.25949	1.0492
0.175	1.33923	1.01211
0.13	1.38504	1.00056
0.09	1.42949	0.994717
4.10000E-2	1.48916	0.994067