

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

TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO APLICADA
À DESTILAÇÃO ETANOL-ÁGUA

Autor : Roberto de Campos Giordano

Orientador : Saul Gonçalves d'Ávila

*Este exemplar corresponde à redação final
da Tese defendida por Roberto de Campos
Giordano e aprovada pela Comissão Fulgurada
em 12/8/85*

Saul d'Ávila

Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação da
Faculdade de Engenharia de Campinas - UNICAMP
como parte dos requisitos necessários para
obtenção do grau de MESTRE em ENGENHARIA QUÍ-
MICA

Campinas - SP - BRASIL

Agosto - 1985

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

A meus pais, à Raquel e a meus
filhos, Juliana e Bruno

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Saul Gonçalves d'Ávila, pela valiosa orientação.

A minha esposa, pela compreensão e apoio.

Ao Raymundo Garbelotti Filho, desenhista-projetista.

Ao Antonio de P. Blanco, datilógrafo.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFSCar

ÍNDICE

	pag.
Resumo	i
Abstract	ii
Nomenclatura	iii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - TESTE DA CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA DE DADOS DE EQUILÍBRIO BINÁRIO LÍQUIDO-VAPOR PELA IN- TEGRAÇÃO DA EQUAÇÃO DA COEXISTÊNCIA	4
2.1 - Introdução	4
2.2 - Revisão Bibliográfica	7
2.3 - Equação Geral da Coexistência	14
2.4 - Integração da Equação da Coexistência	16
2.4.1 - Análise da Estabilidade da Integração	17
2.4.2 - Correlações Termodinâmicas	21
2.4.2.1 - Equações P-V-T	22
2.4.2.2 - Cálculo de Entalpias	26
2.4.3 - Critérios de Consistência	28
2.4.4 - Procedimento Computacional	30
2.4.5 - Análise da Influência de Propriedades de Mistu- ra e Parâmetros Binários	33
2.4.5.1 - Volume de Mistura da Fase Líquida	38
2.4.5.2 - Entalpia de Mistura da Fase Líquida	38
2.4.5.3 - Constante Binária de Tsonopoulos	41
2.5 - Aplicação a Dados Experimentais de Diferentes Sis- temas	43
2.5.1 - Dados Isotérmicos	43
2.5.2 - Dados Isobáricos	47

	pag.
2.6 - Aplicação aos Dados de Equilíbrio Etanol-Água da Literatura	49
2.6.1 - Dados Isotérmicos	52
2.6.2 - Dados Isobáricos	61
2.7 - Conclusões	71
CAPÍTULO 3 - CORRELAÇÕES DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO- VAPOR DO SISTEMA ETANOL-ÁGUA	74
3.1 - Introdução - Cálculo do Equilíbrio Líquido-vapor	74
3.2 - Revisão Bibliográfica	83
3.3 - Correlações para o Coeficiente de Atividade(γ) .	101
3.3.1 - Ajuste das Equações de γ aos Dados Experimen- tais da Literatura	105
3.3.1.1 - Método da Máxima Verossimilhança	108
3.3.1.2 - Resultados	109
3.3.2 - Correlação dos Parâmetros das Equações de γ_i em função da Temperatura	115
3.3.3 - Exemplo de Aplicação: Estimativa de Ponto de Azeotropia	124
3.3.4 - Cálculo de Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita (γ_i^∞)	127
3.3.5 - Estimativa do Excesso de Entalpia da Fase Lí- quida (H^E) a Partir de Dados de Equilíbrio Lí- quido-Vapor	129
3.4 - Conclusões	130
CAPÍTULO 4 - ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE SIMPLIFICAÇÕES DO CÁLCULO DO EQUILÍBRIO DE FASES NOS RESULTA- DOS DA SIMULAÇÃO DE COLUNA DE DESTILAÇÃO DE ÁLCOOL ETÍLICO	134

	pág.
4.1 - Introdução	134
4.2 - Revisão Bibliográfica	137
4.3 - Modelo de Naphtali-Sandholm	145
4.3.1 - Apresentação do Modelo	145
4.3.2 - Balanços de Massa	148
4.3.3 - Balanços de Energia e Cálculo de Entalpias	148
4.4 - Simulação da Destilação Etanol-Água	149
4.4.1. Configuração da Coluna	149
4.4.2. Análise da Sensibilidade a Simplificações	152
4.4.2.1 - Pressão Constante na Coluna	154
4.4.2.2 - Simplificações no Cálculo das Entalpias	158
4.4.2.3 - Simplificações no Cálculo do Equilíbrio Termodinâmico - Fase Vapor	159
4.4.2.4 - Simplificações no Cálculo do Equilíbrio Termodinâmico - Fase Líquida	162
4.4.2.5 - Eficiências de Prato	164
4.5 - Conclusões	164
CAPÍTULO 5 - SUGESTÕES	169
BIBLIOGRAFIA	171
APÊNDICE 1 - DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO GERAL DA COEXISTÊNCIA	185
APÊNDICE 2 - ANÁLISE DA ESTABILIDADE DA INTEGRAÇÃO DA EQUAÇÃO ISOBÁRICA DA COEXISTÊNCIA	191
APÊNDICE 3 - DEDUÇÃO DAS DERIVADAS $(\partial y_1 / \partial T)_P$ NAS SINGULARIDADES ONDE SE FAZ NECESSÁRIO INICIALIZAR A INTEGRAÇÃO DA EQUAÇÃO DA COEXISTÊNCIA	201

	pág.
APÊNDICE 4 - DEDUÇÃO DE TERMOS DAS EQUAÇÕES (2.12) E (2.13) (ISOTÉRMICA E ISOBÁRICA DA COEXISTÊN CIA)	205
APÊNDICE 5 - CORRELAÇÕES PARA O SEGUNDO COEFICIENTE VI- RIAL (B)	207
APÊNDICE 6 - EQUAÇÕES DE PRESSÃO DE SATURAÇÃO	211
APÊNDICE 7 - AJUSTE DOS PARÂMETROS DE γ EM FUNÇÃO DE T(K)	212
APÊNDICE 8 - DIAGRAMAS DE BLOCOS DE ALGORITMOS DE CÁLCULO DE PONTO DE BOLHA	216
APÊNDICE 9 - ELEMENTOS DA MATRIZ JACOBIANA DO MODELO DE NAPHTALI	219

RESUMO

Propõe-se método para o teste da consistência termodinâmica de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para sistemas binários, através da integração da equação da coexistência. Este método dispensa a utilização de correlações para o coeficiente de atividade e pressões de saturação, tendo-se mostrado de boa sensibilidade.

A seguir, o método da equação da coexistência é utilizado na análise da consistência dos dados etanol-água da literatura. Desta forma, selecionam-se conjuntos de dados isotérmicos aos quais são ajustadas equações para o coeficiente de atividade, com parâmetros dependentes da temperatura, o que melhora sensivelmente o ajuste. As equações UNIQUAC e de van Laar são as que apresentam melhores resultados.

As correlações assim obtidas são usadas na simulação da destilação do álcool etílico através do modelo de coluna de Naphtali-Sandholm. Analisa-se, por fim, a influência de simplificações nos cálculos termodinâmicos sobre os resultados desta simulação.

ABSTRACT

A method for testing the thermodynamic consistency of experimental liquid-vapor equilibrium data for binary systems through the integration of the coexistence equation is proposed. This method exempts from the use of correlations for both the activity coefficient and saturation pressures and shows a good sensibility.

The coexistence equation method is then used for checking the consistency of ethanol-water data, found in the literature. In this way, groups of isothermal data are selected and equations for the activity coefficient, with temperature dependent parameters, are adjusted to them, improving the fit. The UNIQUAC and van Laar equations show the best results.

The obtained correlations are used for simulating the distillation of ethyl alcohol through the model of Naphtali-Sandholm. The influence of some simplifications in the thermodynamic calculations over the simulation results is verified.

NOMENCLATURA

A	= energia livre de Helmholtz
A	= parâmetro de van Laar (3.15), de Margules (3.18 e 3.19) e de Redlich-Kister (3.20)
a	= parâmetro de interação de Wohl (3.16), de Redlich-Kister (3.20) e UNIQUAC (3.49)
B	= segundo coeficiente virial
B,b	= parâmetro de Redlich-Kister (3.20)
C	= parâmetro de Wilson (3.27)
C,c	= parâmetro de Redlich-Kister (3.20)
Cp	= calor específico à pressão constante
D	= parâmetro de Margules (3.19)
D,d	= parâmetro de Redlich-Kister (3.20)
E	= função discrepância balanço de energia (4.6)
E,e	= parâmetro de Redlich-Kister (3.20)
F	= fluxo de alimentação
f	= fugacidade
G	= energia livre de Gibbs
g	= energia livre de Gibbs residual molar (3.31)
Δg_{ij}	= parâmetros NRTL (3.38)
H	= entalpia; constante de Henry
K	= volatilidade

- k = constante binária de Tsonopoulos; parâmetro de Boltzmann (3.40)
- L = fluxo molar de líquido
- M = propriedade residual genérica (3.30); função discrepância balanço de massa (4.5)
- m = constante de Flory-Huggens (3.21)
- NC = número de componentes na mistura
- n = número de moles; coeficiente de Watson (2.32)
- P = pressão
- $p, p^{(0)}, p^{(1)}, p^{(2)}$ = parâmetros genéricos de γ (3.56 a 3.63)
- Q = calor trocado; função discrepância equilíbrio termodinâmico (4.7)
- q = volume efetivo (3.17); parâmetro de superfície (3.47)
- R = constante universal dos gases; razão de refluxo
- r = parâmetro volumétrico (3.48)
- S = entropia; retirada lateral (fluxo molar)
- T = temperatura
- U = energia interna
- V = volume, fluxo molar de vapor
- x = fração molar na fase líquida
- y = fração molar na fase gasosa
- Z = fator de compressibilidade; número de correlação (teoria dos dois fluidos)

- z = fração volumétrica efetiva (3.17)
 Z_a = parâmetro de Rackett (2.25a)

Letras Gregas

- α = parâmetro NRTL
 α, β = fases
 γ = coeficiente de atividade
 Δ = propriedade de mistura (p.ex., ΔH =entalpia de mistura, base molar)
 Δ = intervalo (p. ex., $\Delta T, \Delta P$)
 $\bar{\Delta}$ = desvio relativo médio na integração da equação da coexistência
 Λ, λ = parâmetros de Wilson (3.24, 3.28)
 ϕ = coeficiente de atividade; fração volumétrica (3.23); razão segmental (3.48)
 ξ = fração volumétrica local (3.25)
 θ = composição local (3.24); razão superficial (3.47)
 σ = desvio padrão
 η = eficiência de Murphree (4.9)
 ω = fator acêntrico

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A grande expansão do uso de computadores digitais, característica marcante dos anos recentes, vem causando mudanças radicais nos métodos de projeto e análise de processos, no campo da engenharia química. A tendência de barateamento de micro e minicomputadores, aliada à sua crescente sofisticação, já possibilita, nos dias de hoje, a vulgarização do uso de recursos computacionais, não só em universidades e instituições de pesquisa, como também na indústria, em escritórios de projeto e mesmo por profissionais individuais.

Com a utilização destes recursos pode-se obter redução considerável dos custos de pesquisa e desenvolvimento de processos e de projeto de unidades. Torna-se factível, também, através de técnicas de otimização, a busca de soluções que minimizem investimentos iniciais, custos de operação, consumo de energia ou qualquer outra função objetiva pré-definida.

Observa-se, assim, que os métodos clássicos de projeto vêm sendo rapidamente substituídos pela modelagem e simulação digital, eliminando-se hipóteses simplificadoras, características dos primeiros, na busca de modelos mais realistas. Dentro deste contexto, torna-se cada vez mais necessário o conhecimento de boas correlações para o equilíbrio líquido-vapor de misturas, dado o grande número de processos onde a quantificação precisa do equilíbrio de fases tem papel fundamental.

Neste trabalho é enfocado o sistema etanol-água, de particular interesse para as indústrias alcooleira e alcoolquímica brasileiras. Utilizam-se, como base para as correlações analisadas, os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor existentes na literatura, que, aliás, é abundante para esta mistura. Surge aqui, entretanto, um primeiro problema: deste número considerável de conjuntos de dados disponíveis nas referências, quais os de maior confiabilidade?

Para se responder a esta questão, deve-se proceder ao teste da consistência termodinâmica destes dados. Este teste se baseia no axioma de que dados de equilíbrio "verdadeiros" (destituídos de erros experimentais) estão relacionados pelas equações da termodinâmica. Obviamente, valores medidos experimentalmente não satisfazem de forma exata a estas relações. Sua consistência então, pode ser avaliada com base no grau desta discrepância que, caso excessiva ou sistemática, indica a inconsistência dos dados.

Conforme se descreve no próximo capítulo, todos os testes de consistência reportados na literatura apresentam algum tipo de inconveniência. Por isto, segue-se neste trabalho um enfoque alternativo para este teste, através da integração direta da equação da coexistência. Ao que consta, esta abordagem não havia ainda sido adotada para verificação da consistência de dados experimentais. O método aqui proposto é testado para uma série de misturas, com bons resultados, e a seguir utilizado na análise crítica dos dados etanol-água da literatura que trazem medida a composição da fase vapor.

Uma vez pré-selecionados os dados experimentais,

passa-se à sua correlação, no sentido de se obter uma representação o mais precisa possível para este sistema. Atenção especial é dada à quantificação do desvio da idealidade da fase líquida (através do coeficiente de atividade), que tem grande influência no cálculo do equilíbrio líquido-vapor deste sistema.

As correlações obtidas são utilizadas na análise, do ponto de vista da termodinâmica do equilíbrio de fases, de um processo de grande importância na indústria de álcool: a destilação do etanol. Neste ponto, procura-se determinar a influência de simplificações das relações termodinâmicas (que fazem parte dos modelos de coluna de destilação) nos resultados finais da simulação. Objetiva-se discriminar quais hipóteses podem ser feitas, visando simplificar o modelo e conseqüentemente reduzir o tempo de processamento, e quais alteram de forma sensível o resultado dos cálculos realizados.

CAPÍTULO 2

TESTE DA CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA DE DADOS DE EQUILÍBRIO BINÁRIO LÍQUIDO-VAPOR PELA INTEGRAÇÃO DA EQUAÇÃO DA COEXISTÊNCIA

2.1. INTRODUÇÃO

O levantamento de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de misturas compreende a medição das propriedades termodinâmicas que caracterizam o sistema em estudo, a saber: temperaturas, pressões e composições de uma ou mais fases. Estas variáveis, entretanto, estão interrelacionadas por equações termodinâmicas, o que torna, em tese, desnecessária a medição de todas elas.

Por exemplo, para sistemas binários, bifásicos, a regra das fases de Gibbs indica que basta se conhecerem duas variáveis dentre as citadas acima, para se caracterizar o estado do sistema.

No entanto, quando se deseja considerar os desvios da idealidade no cálculo do equilíbrio líquido-vapor, torna-se necessário conhecer parâmetros característicos da mistura em questão. A sua determinação exige que, no caso de sistemas binários, sejam medidas no mínimo três daquelas variáveis.

Desta forma, há métodos experimentais de obtenção de dados de equilíbrio (1,2,3,4,5) em que são medidas a temperatura (T), pressão (P) e fração molar da fase líquida (x). Neste caso,

não se levantam as frações molares da fase vapor (y), uma vez que esta medida exige maior esforço experimental, estando sujeito a maior incerteza(6). Uma vez medidos P , T e x , calcula-se y com o auxílio de relações termodinâmicas(6). Estes métodos são conhecidos genericamente sob o nome de "método da pressão total"(7).

Apesar de só serem necessários dados de três variáveis dentre T , P , x e y para se correlacionar um sistema binário, na grande maioria das referências estas quatro propriedades são medidas. Håla e colaboradores(8) fazem um apanhado dos vários métodos experimentais e aparatos existentes, agrupando os primeiros nas seguintes categorias: método de destilação, circulação, estático, de fluxo e de ponto de bolha e orvalho.

A medição das quatro variáveis permite que se utilizem os valores experimentais redundantes para testar a consistência interna do conjunto de dados experimentais.

O teste da consistência termodinâmica verifica, assim, a medida em que os dados satisfazem determinada relação termodinâmica.

A relação utilizada por todos os autores para este fim é a equação de Gibbs-Duhem, aplicada ao excesso de energia livre molar da fase líquida (G^E):

$$\sum_{i=1}^{NC} x_i d\left(\frac{G_i^E}{RT}\right) = \left[\frac{\partial \left(\frac{G^E}{RT}\right)}{\partial T}\right]_{P,x} dT + \left[\frac{\partial \left(\frac{G^E}{RT}\right)}{\partial P}\right]_{T,x} dP \quad (2.1)$$

Como:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G^E}{RT}\right)}{\partial T}\right]_{P,x} = \frac{-\Delta H^L}{RT^2} \quad (2.2.a)$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G^E}{RT} \right)}{\partial P} \right]_{T, x} = \frac{\Delta V^L}{RT} \quad (2.2.b)$$

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial \left(\frac{G^E}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j \neq i} = \frac{G_i^E}{RT} \quad (2.2.c)$$

Vem:

$$\sum_{i=1}^{NC} x_i d \ln \gamma_i = - \frac{\Delta H^L}{RT^2} dT + \frac{\Delta V^L}{RT} dP \quad (2.3.a)$$

No caso de sistemas binários, a equação (2.3.a) toma a seguinte forma:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = - \frac{\Delta H^L}{RT^2} dT + \frac{\Delta V^L}{RT} dP \quad (2.3.b)$$

Se não houvesse erros experimentais, o conjunto de valores medidos de P, T, x e y satisfaria de forma exata a equação (2.1). Como a qualquer medição estão associados erros aleatórios ou sistemáticos, os dados reais não obedecerão exatamente a esta equação. Esta discrepância pode, assim, servir como indicação da consistência interna destes dados. Embora nada garanta que valores inconsistentes não possam fortuitamente satisfazer a relação (2.1), caso ela não seja verificada com certeza os dados não são consistentes.

De qualquer forma, este teste é de grande utilidade na avaliação da qualidade de um conjunto de medidas.

Neste capítulo são apresentados os vários tipos de teste que a literatura reporta e, a seguir, é desenvolvido um método baseado na integração da equação da coexistência.

2.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Conforme mencionado no ítem anterior, todos os testes de consistência da literatura baseiam-se na equação (2.1).

Qualquer conjunto de dados experimentais de equilíbrio apresentará desvios entre as variáveis calculadas com base em (2.1) e aquelas obtidas a partir das medições, em consequência dos erros intrínsecos aos equipamentos utilizados. O conjunto de dados será considerado inconsistente se estes desvios se mostrarem sistemáticos ou mesmo aleatórios com valores excessivos segundo determinado critério, característico do teste empregado.

Todos os métodos de tratamento de dados de equilíbrio líquido-vapor (e, portanto, também os testes de consistência) podem ser enquadrados na classificação proposta por Ljunglin e Van Ness(9): métodos direto e indireto.

A distinção entre as duas abordagens está na utilização do coeficiente de atividade dos componentes na fase líquida (γ_i) para o cálculo do equilíbrio. O método direto dispensa o uso desta propriedade, enquanto que no indireto ela é essencial. A análise da literatura indica que os testes de consistência termodinâmica mais amplamente utilizados são baseados no método indireto.

Um problema comum a todos os testes é a avaliação do segundo membro da equação (2.3). Dada a escassez de dados de propriedades de mistura, é muito comum considerar entalpias e volumes de mistura desprezíveis.

Esta aproximação é razoável para dados medidos iso-

termicamente, pois o termo $\Delta V^L/RT$ é, normalmente, pequeno face aos demais(10). Entretanto, para dados isobáricos, dependendo do par de substância envolvidas, o termo $\Delta H^L/RT^2$ pode ser significativo, devendo-se ter cautela antes de desprezã-lo. Apesar disto, muitas vezes esta hipótese tem de ser feita, devido à escassez de dados experimentais de ΔH^L , principalmente em temperaturas próximas às dos dados de equilíbrio líquido-vapor.

Na exposição que se segue são resumidos os métodos de teste de consistência referidos na literatura para um sistema com duas fases e dois componentes.

O teste mais trivial é denominado método da derivada(10). A partir de (2.3.b), considerando $\Delta H^L = \Delta V^L = 0$, e lembrando que, para um sistema binário, $dx_1 = -dx_2$, chega-se a:

$$x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} = x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_2} \quad (2.4)$$

Neste método, calculam-se os γ_i a partir dos dados experimentais (vide item 3.2) e, então, determinam-se graficamente as derivadas que aparecem em (2.4). Se os dados são consistentes, a relação (2.4) será satisfeita, dentro de limites de precisão prã-estabelecidos.

Este teste diferencial (pois lida com a equação de Gibbs-Duhem na forma diferencial) é, entretanto, muito grosseiro(10), em face da dificuldade de obtenção de derivadas precisas envolvendo uma propriedade não diretamente medida (γ_i). Na prática, este teste é utilizado de forma apenas qualitativa, na verificação dos sinais das derivadas $d \ln \gamma_i / dx_i$, que devem ser sempre iguais em toda a faixa de concentrações.

Um método ainda largamente usado é o teste global da área, ou de Redlich-Kister-Herington(11), (12), (13), (14). Este é um teste integral, pois integra a expressão(2.3b)em toda a faixa de x e T ou P . A relação resultante é:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = - \int_{x_1=0}^{x_1=1} \frac{\Delta H^L}{RT^2} dT + \int_{x_1=0}^{x_1=1} \frac{\Delta V^L}{RT} dP \quad (2.5)$$

O termo com ΔV^L , presente para dados não-isobáricos, é sempre desprezado. É também comum admitir-se, para dados não-isotérmicos, $\Delta H^L=0$. No entanto, Herington(13) propõe método semi-empírico para considerar, de forma aproximada, a entalpia de mistura da fase líquida.

De qualquer maneira, e apesar de seu largo uso, o teste global da área (na forma da equação (2.5)) é um tanto restrito para verificar a consistência interna de uma série de dados, por dois motivos principais: a possibilidade de erros se anularem quando se integra (2.3) em toda a faixa de concentrações(15), (16), e o fato de não se utilizarem os valores medidos de pressão quando se calcula (2.5) (6). Com efeito, quando se faz o quociente $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$, as pressões totais (P) se anulam, permanecendo apenas o quociente P_2^S/P_1^S (vide item 3.2). Assim, o teste global da área verifica apenas se o conjunto de dados é coerente com relação às pressões de saturação dos componentes puros adotadas.

Os aspectos negativos citados acima podem ser contornados, ao menos em parte, quando a integração de (2.3) é feita em intervalos pequenos. Este é o teste local da área(16), que se baseia na relação (17):

$$\int_a^b \left(\sum_{i=1}^2 x_i d \ln \gamma_i + \frac{\Delta H^L}{RT^2} dT - \frac{\Delta V^L}{RT} dP \right) = f(a,b) \quad (2.6)$$

onde a e b são dois pontos experimentais contíguos. O espalhamento da função discrepância $f(a,b)$ ao redor do valor nulo indica a consistência dos dados. A partir de uma análise de erros, Ulrichson e Stevenson(16) determinam variâncias de $f(a,b)$ a partir dos desvios padrão das medidas. Com base nesta análise, os autores concluem que o teste local da área não é sensível a erros na concentração da fase líquida (x).

Outro enfoque para o teste da consistência é utilizar a equação de Gibbs-Duhem em sua forma diferencial(18):

$$\frac{d\left(\frac{G^E}{RT}\right)}{dx_1} = \ln \gamma_1 - \ln \gamma_2 - \frac{\Delta H^L}{RT^2} \frac{dT}{dx_1} + \frac{\Delta V^L}{RT} \frac{dP}{dx_1} \quad (2.7)$$

O membro da esquerda é calculado a partir da curva de $\underline{G^E}$ em função de x , obtida no tratamento dos dados. O membro da direita é determinado diretamente dos valores experimentais, sendo que as propriedades de mistura são, em geral, desprezadas. O principal inconveniente deste método é o mesmo do método da derivada: a dificuldade em se obterem derivadas de precisão aceitável (10). Liebermann e Fried(19) propõem integrar (2.7), comparando os valores de G^E assim obtidos com aqueles calculados a partir do modelo de interação da fase líquida adotado.

Todos os testes vistos até aqui apresentam um problema comum: baseiam suas conclusões quanto à consistência de um conjunto de dados nas discrepâncias entre propriedades que não foram diretamente medidas ($\underline{G^E}$, γ_i).

Para contornar esta restrição, Van Ness e colaboradores (6) propõem métodos nos quais a verificação da consistência de um conjunto de dados se dá pela comparação entre valores medidos e calculados de uma propriedade levantada experimentalmente, mas não utilizada na correlação dos dados de equilíbrio.

Conforme já citado, são necessárias apenas três variáveis do conjunto P-T-x-y para se correlacionar um sistema bifásico. A quarta variável pode, então, ser calculada e comparada com os valores experimentais.

Das várias combinações possíveis, a utilizada sistematicamente como teste de consistência consiste em calcular y a partir de P, T e x(6), (20). Os desvios $\Delta y_i = y_{\text{calculado}} - y_{\text{exper.}}$ indicam a consistência dos dados. Este método é normalmente denominado teste de Van Ness-Fredenslund. As equações empregadas são:

$$P = \sum_{i=1}^2 \left[\frac{x_i P_i^S \phi_i^S \gamma_i}{\hat{\phi}_i} e^{\frac{V_i (P - P_i^S)}{RT}} \right] \quad (2.8)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{G^E}{RT} + (1 - x_i) \left[\frac{\partial (G^E/RT)}{\partial x_i} \right]_s \quad (2.9)$$

$$y_{i \text{ calculado}} = \frac{x_i \gamma_i f_i^0}{P \hat{\phi}_i} \quad (2.10)$$

O subscrito s em (2.9) indica que a derivada é calculada ao longo da curva de saturação. A equação (2.9) é, na verdade, aproximada, pois são desprezadas ΔV^L e ΔH^L , respectivamente para os casos isotérmico e isobárico.

O método resolve (2.8) a (2.10), através de procedimento iterativo, obtendo-se valores de γ_i calculado que serão comparados com os dados experimentais.

O inconveniente desta metodologia é a necessidade de se admitir "a priori" um modelo para G^E . Fredenslund e colaboradores (20) propõem polinômios de Legendre até 6.^a ordem. Os parâmetros do modelo são ajustados, durante o processo iterativo, de forma a minimizar a diferença entre as pressões medidas e calculadas por (2.8), em procedimento baseado no método de Barker (21). Outra hipótese, é a solução direta de (2.8) através da técnica de colocação ortogonal.

A admissão "a priori" de um modelo para G^E implica em que se utilizem na avaliação da consistência de um conjunto de dados expressões empíricas ou semi-empíricas cujos parâmetros são obtidos dos próprios dados que estão sendo testados. Este fato pode levar à diminuição da sensibilidade do teste, particularmente para misturas com forte desvio da idealidade (7).

Os testes de consistência descritos acima são todos baseados no método indireto, uma vez que usam valores de γ_i ou G^E para os cálculos do equilíbrio. Techo (23) propõe um enfoque diferente do problema, para o teste de dados isotérmicos, admitindo $\Delta V^L = 0$. Este autor ajusta por mínimos quadrados os valores medidos de P e y em função de x, usando polinômios ortogonais. Estas expressões são substituídas diretamente na equação de Gibbs-Duhem e os dados são considerados consistentes quando os resíduos assim obtidos forem próximos de zero. Esta abordagem dispensa o cálculo de γ_i ou G^E , baseando-se, portanto, no método direto. Entretanto, ela tem dois inconvenientes: só é

aplicável no caso isotérmico e necessita de regressões polinomiais de P e y em função de x as quais, conforme demonstra Van Ness (24), podem conduzir a resultados inconsistentes, falseando o teste.

Um procedimento alternativo, sugerido por Van Ness e colaboradores(6) consiste em se utilizar o método direto para o cálculo de y a partir dos valores experimentais de P , T e x , através da resolução da equação da coexistência(7), (8), (9),(24),(25) (26), (27), que relaciona de forma termodinamicamente exata pressão, temperatura e composição de um sistema em equilíbrio de fases (sua descrição detalhada é feita no item 2.3). Através da integração numérica desta equação, calcula-se y ponto a ponto, a partir dos valores de P , T e x . A diferença entre os y calculados e medidos indica a consistência dos dados.

Van Ness e colaboradores(6) afirmam que esta integração é problemática, recomendando a utilização do método de Van Ness-Fredenslund. No entanto, conforme é visto adiante, a resolução da equação da coexistência não traz dificuldades de qualquer natureza.

Assim, o método da equação da coexistência possui as vantagens do método de Van Ness-Fredenslund (teste ponto a ponto com base na diferença $y_{\text{calculado}} - y_{\text{experimental}}$), além de outros adicionais de considerável importância: dispensa a admissão "a priori" de um modelo de interação da fase líquida e não necessita de valores de pressão de saturação dos componentes puros (P_i^S).

Este último aspecto é de importância fundamental. Quando se utiliza o método indireto os valores de P_i^S (empregados

para determinar a fugacidade de referência de γ_i) influem sensivelmente nos resultados dos cálculos do equilíbrio(6). Desta forma, se os valores P_i^S não forem coerentes com os dados de equilíbrio, poder-se-á chegar a conclusões errôneas. O problema se agrava na medida em que a maioria dos autores não levantam dados de saturação dos componentes puros. Van Ness e colaboradores(6) propõem que, quando isto ocorrer para dados medidos isotermicamente, sejam adotados valores de P_i^S a partir de uma extrapolação das pressões medidas. Mas, quando se correlacionam dados a P constante, este artifício não é útil, uma vez que se necessita calcular vários P_i^S , dado que T varia.

Com o método direto estas dificuldades imediatamente desaparecem, pois não é necessário o cálculo de γ_i e, portanto, de P_i^S .

Surpreendentemente, o método direto não tem sido usado como instrumento de rotina para análise da consistência de dados de equilíbrio binário, embora a equação da coexistência já seja conhecida há tempo como procedimento para o cálculo de composições na fase vapor, principalmente para dados levantados a T constante (7,8,9,25,26,28,29,30). Exemplos de aplicação para dados isobáricos são bem mais raros (8,9). Entretanto, nenhum destes cálculos tem o enfoque de teste de consistência.

2.3. EQUAÇÃO GERAL DA COEXISTÊNCIA

A equação geral da coexistência relaciona, a partir dos critérios de equilíbrio de fases, pressões, temperaturas e composições de um sistema. Em sua forma mais genérica, tal

equação se aplica a sistemas multifásicos, multicomponentes. Mas, neste caso, sua resolução significa integrar um conjunto de equações diferenciais parciais (vide apêndice 1).

Quando se lida com sistemas binários, bifásicos, a solução se torna consideravelmente mais simples pois, neste caso, recai-se em uma equação diferencial não-linear.

A dedução da equação geral da coexistência, conforme as referências (9 e 25), é descrita no apêndice 1. Para o caso de sistemas com duas fases e dois componentes, em equilíbrio líquido-vapor, esta equação toma a seguinte forma:

$$-\left[\frac{x_1 (\bar{H}_1^L - \bar{H}_1^V) + x_2 (\bar{H}_2^L - \bar{H}_2^V)}{RT^2} \right] dT + \left[\frac{x_1 (\bar{V}_1^L - \bar{V}_1^V) + x_2 (\bar{V}_2^L - \bar{V}_2^V)}{RT} \right] dP - \left[x_1 \left(\frac{y_1 x_2}{y_2} \right) \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^V}{\partial y_1} \right)_{T,P} \right] dy_1 = 0 \quad (2.11)$$

Entretanto, a forma da equação (2.11) não é a mais conveniente. Uma vez que dados de equilíbrio líquido-vapor são levantados a T ou P constante, é interessante utilizar as seguintes expressões, que decorrem imediatamente de (2.11), conforme mostra o apêndice 1:

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial P} \right)_T = \frac{y_1 (1-y_1) \left[z^V - z^L + (x_1 - y_1) \left(\frac{\partial z^V}{\partial y_1} \right)_{T,P} \right]}{(y_1 - x_1)^P \left[1 + y_1 \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial y_1} \right)_{T,P} \right]} \quad e \quad (2.12)$$

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial T} \right)_P = \frac{y_1 (y_1 - 1) \left[x_1 \bar{H}_1^V + (1-x_1) \bar{H}_2^V - \bar{H}^L \right]}{(y_1 - x_1)^P RT^2 \left[1 + y_1 \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial y_1} \right)_{T,P} \right]} \quad (2.13)$$

A relação (2.12) denomina-se equação isotérmica da coexistência, e é útil quando se correlacionam dados medidos a T constante.

A relação (2.13) é a equação isobárica da coexistência, empregada quando se analisam dados levantados a P constante.

A resolução de (2.12) e (2.13) permite que se obtenha um conjunto de valores de y consistente com os dados experimentais de P, T e x. A comparação destes valores com os y medidos serve, assim, como indicativo da consistência interna dos dados.

2.4. INTEGRAÇÃO DA EQUAÇÃO DA COEXISTÊNCIA

Conforme já referido no item 2.2, a integração numérica da equação da coexistência é tratada por vários autores, (embora sem o enfoque de teste de consistência), principalmente no caso isotérmico. A equação isobárica (equação (2.13)) não é muito abordada na literatura. As variações que existem entre as referências estão basicamente centradas na escolha de diferentes correlações e hipóteses simplificadoras para o cálculo das propriedades termodinâmicas necessárias à resolução de (2.12) e (2.13): z^V , z^L , \bar{H}_1^V , \bar{H}_1^L , $\hat{\phi}_1^V$.

As equações (2.12) e (2.13), no entanto, têm uma característica singular: os pontos $x_1=y_1=0$, $x_1=y_1=1$ e $x_1^{\text{az}}=y_1^{\text{az}}$ (azeótropo) são descontinuidades. Desta forma, torna-se necessária uma análise da estabilidade destas equações, no sentido de se verificar o caminho estável de integração.

2.4.1. Análise da Estabilidade da Integração

A inicialização da integração de (2.12) e (2.13) é, como já se viu, problemática, uma vez que os pontos correspondentes aos componentes puros e a um eventual azeótropo são descontinuidades. A determinação do sentido estável de integração, é feita a partir da análise da estabilidade das equações nas descontinuidades.

Com efeito, conforme afirmam as referências (24,26, 28), a integração de (2.12) e (2.13) deve partir de um ponto instável, dirigindo-se a um estável. Isto se torna claro ao se analisar a figura 2.1.

O ponto $x_1=y_1=1$ da figura 2.1 é uma singularidade estável, enquanto que $x_1=y_1=0$ é um ponto singular instável. A observação da figura indica que o sentido de integração para que haja convergência, deve ser de $x_1=y_1=0$ para $x_1=y_1=1$, ou seja, do ponto instável para o estável.

O sentido de integração de (2.12) e (2.13) pode, então, ser obtido com base no estudo da estabilidade dos pontos singulares destas equações. Esta análise é feita, para a equação isotérmica, nas referências (24,26,28). A equação isobárica, que não é enfocada nestas referências, é tratada no apêndice 2 deste trabalho.

Pode-se resumir as conclusões desta análise da seguinte maneira: a integração da equação isotérmica da coexistência deve ser feita sempre no sentido das pressões crescentes. A equação isobárica da coexistência, por sua vez, deve ser sempre integrada no sentido das temperaturas decrescentes.

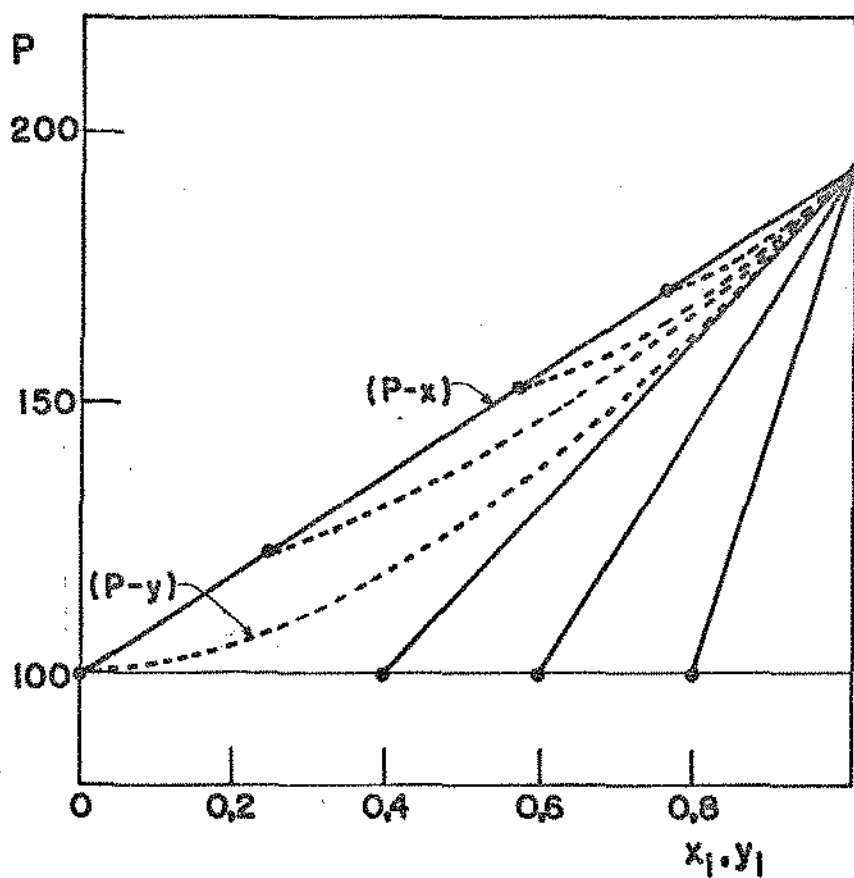


FIGURA 2.1 - Integração de (2.12), a partir de várias inicializações para um sistema que obedece à Lei de Raoult.
In Van Ness (24)

A integração se inicia no primeiro ponto experimental, obedecida a orientação acima descrita. Caso tenham sido levantados dados dos componentes puros ou do azeótropo, pode ser necessário inicializar a integração em um ponto singular.

A tabela 2.1 resume as conclusões obtidas para os vários tipos de sistemas existentes, com componentes sub-críticos. As derivadas necessárias à inicialização são deduzidas no apêndice 3, para a equação isobárica.

Quando a integração parte dos componentes puros, o primeiro valor calculado de y é dado, no caso isotérmico, por:

$$y_1 (P^*+\Delta P) = y_1 (P^*) + \left(\frac{dy_1}{dP} \right)^* \cdot \Delta P \quad (2.14)$$

onde o asterisco significa que P é a pressão de saturação de um dos componentes puros (à temperatura do sistema) e ΔP é o intervalo de integração. Para o componente (1) puro, $y_1(P^*)=1$ e para o (2) puro, $y_1(P^*)=0$.

Quando se integram dados isobáricos a partir dos componentes puros, a inicialização é análoga:

$$y_1 (T^*+\Delta T) = y_1 (T^*) + \left(\frac{dy_1}{dT} \right)^* \cdot \Delta T \quad (2.15)$$

Para determinar (dy_1/dP) e (dy_1/dT) é necessário conhecer, respectivamente, as derivadas $(dx_1/dP)^*$ e $(dx_1/dT)^*$ (vide tabela 2.1). Estes valores podem ser obtidos numérica ou graficamente. Neste trabalho, estas derivadas são obtidas através do método "spline" (vide item 2.4.4).

Quando a integração parte de um azeótropo a iniciali

TABELA 2.1: Sentido de integração da equação da coexistência - componentes sub-críticos

TIPO DE SISTEMA	DIREÇÃO DA INTEGRAÇÃO	INICIALIZAÇÃO
isotérmico não azeotrópico	do componente (2) puro para o componente (1) puro (*)	$\left(\frac{\partial y_1}{\partial P}\right)_T^0 = \left[\frac{z_2^V - z_2^L}{P} + \left(\frac{\partial x_1}{\partial P}\right)_T^0 \right]$
isotérmico com azeótropo de máxima pressão (ponto máximo na curva P-x)	dos componentes puros para o azeótropo (*)	$\left(\frac{\partial y_1}{\partial P}\right)_T^0 = \left[\frac{z_2^V - z_2^L}{P} + \left(\frac{\partial x_1}{\partial P}\right)_T^0 \right]; \left(\frac{\partial y_1}{\partial P}\right)_T^1 = \left\{ \frac{z_1^L - z_1^V}{P [1 + (\partial \ln \hat{\phi}_1 / \partial y_1)_{P,T}]} + \left(\frac{\partial x_1}{\partial P}\right)_T^1 \right\}$
isotérmico com azeótropo de mínima pressão (ponto de mínimo na curva P-x)	do azeótropo para os componentes puros (*)	$\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_T^{az} = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{F_{az}}{D_{az}}} \right)$
isobárico não-azeotrópico	do componente (2) puro para o componente (1) puro (**)	$\left(\frac{\partial y_1}{\partial T}\right)_P^0 = \left[-\frac{H_2^{LV}}{RT^2} + \left(\frac{\partial x_1}{\partial T}\right)_P^0 \right]$
isobárico com azeótropo de máxima pressão (ponto de mínimo na curva T-x)	dos componentes puros para o azeótropo (**)	$\left(\frac{\partial y_1}{\partial T}\right)_P^0 = \left[-\frac{H_2^{LV}}{RT^2} + \left(\frac{\partial x_1}{\partial T}\right)_P^0 \right]; \left(\frac{\partial y_1}{\partial T}\right)_P^1 = \left\{ \frac{H_1^{LV}}{RT^2 [1 + (\partial \ln \hat{\phi}_1^V / \partial y_1)_{P,T}]} + \left(\frac{\partial x_1}{\partial T}\right)_P^1 \right\}$
isobárico com azeótropo de mínima pressão (ponto de máximo na curva T-x)	do azeótropo para os componentes puros (**)	$\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_P^{az} = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{Q_{az}}{P_{az}}} \right)$

OBSERVAÇÕES: componente (1): mais volátil; superscritos: 0=comp(2) puro; 1=comp(1) puro; az=azeótropo

$$F_{az} = 4y_1^{az} (1-y_1^{az}) (z_2^V - z_2^L) (\partial^2 \ln P / \partial x_1^2)_{P,T}^{az}; Q_{az} = 4y_1^{az} (1-y_1^{az}) (H_1^V - H_1^L)_{P,T}^{az} \left[\frac{\partial^2 (-1/T)}{\partial x_1^2} \right]_{P,T}^{az}$$

$$D_{az} = 1 + y_1^{az} (\partial \ln \hat{\phi}_1^V / \partial y_1)_{P,T}^{az}; P_{az} = -R \left[1 + y_1^{az} (\partial \ln \hat{\phi}_1^V / \partial y_1)_{P,T}^{az} \right]$$

(*) sentido: P crescente; (**) sentido: T decrescente

zação tem de ser feita de outra forma, uma vez que $(dy_1/dP)^{az}$ e $(dy_1/dT)^{az}$ são indeterminados. Neste caso, utilizam-se as derivadas $(dy_1/dx_1)^{az}$ indicadas na tabela 2.1, calculando-se o primeiro y por:

$$y_1(x_1^{az} + \Delta x) = y^{az} + \left(\frac{dy_1}{dx_1} \right)^{az} \Delta x_1 \quad (2.16.a)$$

onde, no caso isotérmico:

$$\Delta x_1 = x_1(P^{az} + \Delta P) - x_1^{az} \quad (2.16.b)$$

e no isobárico

$$\Delta x_1 = x_1(T^{az} + \Delta T) - x_1^{az} \quad (2.16.c)$$

Os valores de $x_1(P^{az} + \Delta P)$ e $x_1(T^{az} + \Delta T)$ são também fornecidos pelo método "spline" de interpolação.

2.4.2. Correlações Termodinâmicas

Para se integrar as equações (2.12) e (2.13) é necessário estimar uma série de propriedades termodinâmicas, quais sejam: fatores de compressibilidade, entalpias molares (em ambas as fases) e coeficientes de fugacidade dos componentes na fase vapor. Como é sabido, o cálculo destas propriedades pode ser feito a partir de equações P-V-T, dados de calor específico no estado de gás ideal e entalpias de vaporização.

O critério deste trabalho para a escolha das correlações necessárias consiste em empregar equações bem conhecidas, amplamente utilizadas em cálculos P-V-T e de entalpias de substâncias puras e de misturas, e que têm, portanto, parâmetros disponíveis para grande número de substâncias.

2.4.2.1. Equações P-V-T

A maioria das referências que tratam da integração da equação da coexistência (vide item 2.2) admitem fase vapor ideal e desprezam o volume molar da fase líquida. Estas hipóteses simplificam consideravelmente a forma das equações (2.12) e (2.13), que se tornam respectivamente:

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial P}\right)_T = \frac{y_1(1-y_1)}{(y_1-x_1)P} \quad (2.17)$$

e

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial T}\right)_P = \frac{y_1(y_1-1) \left[x_1 \underline{H}_1^V + (1-x_1) \underline{H}_2^V - \underline{H}_L \right]}{(y_1-x_1)RT^2} \quad (2.18)$$

Entretanto, quando se dispõe de recursos computacionais, a consideração dos desvios da idealidade pode ser feita sem problemas.

Com efeito, vários autores que tratam da integração de (2.12) não adotam estas hipóteses simplificadoras, levando em conta, ao menos de forma parcial, os desvios da idealidade.

While e Lawson(28) desprezam \underline{V}^L (e portanto z^L), mas consideram a não-idealidade da fase vapor, utilizando a equação de Redlich-Kwong para calcular z^V .

Ljunghin e Van Ness(9) levam em conta o volume molar da fase líquida, mas desprezam o volume de mistura. A fase vapor é descrita pela equação virial série P, truncada no 2º termo. Os autores afirmam que a hipótese de fase vapor ideal aumenta em 1% o erro nos cálculos de equilíbrio da mistura etanol-tolueno.

Amarante(26) e d'Ávila e Amarante(31) utilizam a equação de Soave para descrever ambas as fases de misturas de hidrocarbonetos. Esta abordagem permite a solução da equação da coexistência em regiões próximas à crítica, e mesmo quando um componente é supercrítico.

Dentro dos critérios descritos acima, opta-se neste trabalho, pelas seguintes equações P-V-T:

- Fase vapor: equação virial série P, truncada no 2º termo:

$$Z^V = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (2.19)$$

com
$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \quad (2.20)$$

Outros termos que aparecem em (2.12) e (2.13) são expressos por (vide apêndice 4):

$$\left(\frac{\partial Z^V}{\partial y_1} \right)_{T,P} = \frac{2P}{RT} \left[y_1 (B_{11} - 2B_{12} + B_{22}) + B_{12} - B_{22} \right] \quad (2.21)$$

e
$$\left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial y_1} \right)_{T,P} = \frac{2P}{RT} (1 - y_1) (B_{11} - 2B_{12} + B_{22}) \quad (2.22)$$

Para o cálculo do 2º coeficiente virial (B), utiliza-se preferencialmente a correlação de Tsonopoulos(32). Quando, para algum componente, inexistem parâmetros desta correlação, utiliza-se a equação generalizada de Hayden-O'Connell(33,34). A correlação de Tsonopoulos é usada preferencialmente por apresentar resultados ligeiramente superiores à de Hayden-O'Connell, além de ter forma mais simples(32).

No apêndice 5 estão descritas ambas as correlações.

- Fase líquida: o coeficiente de compressibilidade da fase líquida é calculado a partir do volume molar desta fase:

$$z^L = \frac{PV^L}{RT} \quad (2.23)$$

O valor de \underline{V}^L é dado por:

$$\underline{V}^L = \sum_{i=1}^2 x_{i-1} \underline{V}_{i-1}^L + \Delta V^L \quad (2.24)$$

onde ΔV^L é o volume de mistura da fase líquida, com estado padrão referido aos componentes puros na mesma temperatura, pressão e estado de agregação do sistema. Note-se que esta referência implica na adoção de estados hipotéticos para pelo menos um dos componentes, em pelo menos uma faixa de frações molares — fato aliás corriqueiro em cálculos de equilíbrio líquido-vapor.

Os volumes molares dos componentes puros (\underline{V}_i^L), calculados na temperatura do sistema, são dados pela equação de Rackett, modificada por Spencer e Danner (34,35):

$$\underline{V}_i^L = \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} (z_{a_i})^{\tau_i} \quad (2.25.a)$$

com $\tau_i = 1,00 + 1,00 - \frac{T}{T_{c_i}}^{2/7}, \frac{T}{T_{c_i}} < 0,75 \quad (2.25.b)$

e $\tau_i = 1,60 + 6,93 \cdot 10^{-3} \left(\frac{T}{T_{c_i}} - 6,55 \cdot 10^{-1} \right), \frac{T}{T_{c_i}} \geq 0,75 \quad (2.25.c)$

No item 2.4.5 será analisada a influência de ΔV^L nos resultados da integração da equação isotérmica da coexistência.

Cumpra salientar que as equações P-V-T aqui empregadas

não permitem a utilização do método direto quando um componente é supercrítico, ou em faixas de pressão muito elevadas. No entanto, esta não é uma restrição intrínseca do método; desde que se disponha de equações P-V-T válidas nesta região, como a proposta por Amarante(26), a equação da coexistência pode ser integrada.

A dificuldade na utilização deste método nas proximidades da região crítica está justamente na carência, para um grande número de misturas, de equações P-V-T de boa precisão nesta faixa de pressões e temperaturas, o que é reflexo da carência de dados experimentais P-V-T de misturas nesta região. Este fato se agrava no caso de misturas com componentes polares.

O sistema etanol-água é exemplo típico. Ravagnani e d'Ávila(36,37), propõe correlação P-V-T para este sistema baseada na equação de Soave-Redlich-Kwong(38,39), válida para altas pressões. Os parâmetros desta correlação, entretanto, são ajustados a partir dos únicos dados da mistura a altas pressões disponíveis (40,41) — que são dados de equilíbrio líquido-vapor. A utilização desta correlação no método direto fica, assim, comprometida, pois, ao utilizá-la, não se estaria testando a qualidade dos dados experimentais de equilíbrio mas, simplesmente, a qualidade do ajuste da correlação P-V-T.

É importante notar que a confiabilidade deste método como teste de consistência se baseia no fato de que as correlações aqui empregadas na integração da equação da coexistência não têm, em geral, seus parâmetros ajustados a partir de dados de equilíbrio.

Na realidade, os parâmetros das regras de mistura das equações de predição do segundo coeficiente virial podem, eventualmente, terem sido obtidos a partir de dados de equilíbrio. No item 2.4.5 é testada a influência da constante binária característica de Tsonopoulos (k_{ij}) no resultado da integração.

2.4.2.2. Cálculo de entalpias

Para se integrar a equação isobárica da coexistência (equação (2.13)) é necessário método confiável de cálculo de entalpias. A metodologia de cálculo aqui utilizada é exposta a seguir

- Fase vapor

Na equação (2.13) aparecem entalpias molares parciais dos componentes na fase vapor (\bar{H}_i^V). Como a entalpia de mistura nesta fase normalmente não tem valor significativo em face das entalpias de vaporização (\bar{H}_i^{LV}), admite-se que a fase vapor é solução ideal, conforme sugerem Ljunghin e Van Ness(9). Então:

$$\bar{H}_i^V = \bar{H}_i^V \quad (2.26)$$

A entalpia molar dos componentes puros na fase vapor é determinada a partir da relação termodinâmica:

$$\bar{H}_i^V = \int_{P_0}^P \left[\bar{V} - T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P \right] dP + \int_{T_0}^T \bar{C}_{p,i}^0 dT \quad (2.27)$$

Admitindo $\bar{H}_i^V=0$ para $P_0=0$ e $T_0=0$ K (ou seja, a referência é gás ideal a 0 K) e adotando a equação virial série P truncada no 2º termo, imediatamente vem:

$$\underline{H}_i^V = (B_{ii} - \frac{dB_{ii}}{dT})P + \int_0^T \underline{Cp}_i^0 dT \quad (2.28)$$

Os valores de calor molar no estado de gás ideal (\underline{Cp}^0) são dados por (42):

$$\underline{Cp}_i^0 = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 \quad (2.29)$$

com as constantes A_i , B_i , C_i e D_i da referência (42).

As derivadas do segundo coeficiente virial, (dB_{ii}/dT) , são calculados analiticamente (vide apêndice 5).

- Fase Líquida

No 2º membro da equação (2.13) aparece a entalpia molar da fase líquida (\underline{H}^L). Esta propriedade pode ser calculada a partir das entalpias molares dos componentes puros (\underline{H}_i^L) por:

$$\underline{H}^L = \sum_{i=1}^2 x_i \underline{H}_i^L + \Delta H^L \quad (2.30)$$

Adota-se como estado padrão da entalpia de mistura da fase líquida (ΔH^L) as substâncias puras, na mesma temperatura, pressão e estado de agregação do sistema. Assim como ocorre com ΔV^L , esta referência de ΔH^L leva à admissão de estados hipotéticos.

O efeito de ΔH^L nos cálculos relacionados com a equação (2.13) é analisado no item 2.4.5.

As entalpias dos componentes puros na fase líquida são calculados por:

$$\underline{H}_i^L = \underline{H}_i^V - \underline{H}_i^{LV} \quad (2.31)$$

onde \underline{H}_i^V é dada por (2.28) na temperatura e pressão do sistema e a entalpia de vaporização de cada componente (\underline{H}_i^{LV}) é tomada na temperatura do sistema, conforme a correlação de Watson(42):

$$\frac{\underline{H}_i^{LV}}{\underline{H}_i^{LV,N}} = \left(\frac{1 - T/T_{C_i}}{1 - T^N/T_{C_i}} \right)^n \quad (2.32)$$

Valores do coeficiente n são indicados nas referências (42,43). Na ausência de indicação na literatura, adota-se $n=0,38$, conforme recomenda a referência (42).

Os valores calculados de \underline{H}_i^V e \underline{H}_i^{LV} estão, assim, coerentes com o estado padrão adotado para ΔH^L . Note-se que nenhuma correlação empírica de ΔH^L , ao menos na faixa de pressões abrangida aqui, considera a influência de P nesta propriedade.

2.4.3. Critérios de Consistência

Na maioria das referências que tratam do teste da consistência de dados de equilíbrio, os critérios para aceitação de um conjunto de dados como consistentes são justificados empiricamente, e definidos de forma arbitrária. Ulrichson e Stevenson(16), enfocando o teste da área, tentam basear o julgamento da consistência a partir das variâncias esperadas dos erros experimentais.

Já Van Ness e colaboradores(6), considerando o teste de Van Ness-Fredenslund, propõem que se verifique o espalhamento dos desvios $\Delta y = y_{\text{calculado}} - y_{\text{experimental}}$ ao redor do valor zero: para que os dados sejam considerados consistentes, este espalhamento deve ser aleatório.

Esta sugestão é adotada neste trabalho como um primeiro critério qualitativo de consistência: caso a distribuição dos desvios seja marcadamente sistemática, o conjunto de dados é considerado inconsistente. Esta avaliação, entretanto, tem certo grau de subjetividade pois, embora muitas vezes fique patente que a distribuição dos desvios é viciada, outras tantas vezes tal distribuição não permite uma conclusão definitiva. Verifica-se, assim, a necessidade de um segundo critério, mais objetivo.

O segundo critério adotado aqui é reflexo da própria aplicação do método da equação da coexistência e da comparação dos resultados obtidos com os de outros testes de consistência. Em outras palavras, verifica-se que quando o desvio relativo médio $\bar{\Delta} = \frac{|y_{\text{calculado}} - y_{\text{experimental}}|}{y_{\text{experimental}}}$ obtido ao se aplicar este método é menor ou igual a 2%, os dados são, na maioria das vezes, considerados consistentes por dois outros testes: global da área (Redlich-Kister-Herington) e Van Ness-Fredenslund — conforme a referência (44).

Assim, admite-se que o segundo critério para que se considere um conjunto de dados consistente é que seu desvio relativo médio seja menor ou igual a 2%.

Na verdade, uma comparação de desvios para misturas diferentes não é quantitativamente rigorosa, pois os valores de y são calculados a partir de correlações que, obviamente, não ajustam com o mesmo rigor dados P-V-T ou de entalpias de vaporização para substâncias diferentes. Quando se comparam vários conjuntos de dados da mesma mistura, entretanto, os desvios obtidos refletem de forma exata a qualidade de um conjunto em

relação aos demais.

De qualquer forma, os critérios de consistência aqui propostos não devem ser encarados de forma rígida. Pode haver situações em que eles se mostrem muito severos para os dados disponíveis ou, ao contrário, pode ser que o limite de 2% seja muito elevado em face dos resultados obtidos para uma série de dados envolvendo um determinado sistema.

2.4.4. Procedimento Computacional

As equações isotérmica e isobárica da consistência são não-lineares de primeira ordem:

$$\left(\frac{\partial Y_1}{\partial P}\right)_T = \frac{Y_1(1-Y_1)[Z^V - Z^L + (x_1 - Y_1)(\partial Z^V / \partial Y_1)_{T,P}]}{(Y_1 - x_1)^P [1 + Y_1 (\partial \ln \hat{\phi}_1^V / \partial Y_1)_{T,P}]} \quad (2.12)$$

$$\left(\frac{\partial Y_1}{\partial T}\right)_P = \frac{Y_1(Y_1 - 1)[x_1 \bar{H}_1^V + (1 - x_1)\bar{H}_2^V - \bar{H}^L]}{(Y_1 - x_1)^P RT^2 [1 + Y_1 (\partial \ln \hat{\phi}_1^V / \partial Y_1)_{T,P}]} \quad (2.13)$$

Sayegh e Vera(45) apresentam uma revisão de métodos de cálculo de pressões de bolha que dispensam a adoção "a priori" de modelos para o coeficiente de atividade. Um destes procedimentos consiste na integração da equação isotérmica da coexistência.

A solução numérica desta equação é usualmente obtida através de método de integração passo a passo(9,23,26,28,29,45,46). Esta abordagem é muito simples do ponto de vista computacional, necessitando também de pequeno espaço de memória.

Um enfoque alternativo(45), seria a solução simultânea de (2.12) em todos os pontos de malha, através da minimização de funções discrepância onde as derivadas são calculadas por diferenças finitas. Enquanto a integração passo a passo é problema de valor inicial, o método simultâneo é, em última análise, um problema de valor no contorno, requerendo, assim, algoritmo computacional mais complexo para sua solução.

A desvantagem do método passo a passo está exatamente no fato de ser um problema de valor inicial: no processo de integração não se consideram as informações contidas nos pontos subsequentes, ainda não atingidos. Neste aspecto, a solução simultânea é superior. Entretanto, Sayegh e Vera(45) afirmam que esta abordagem leva a sérios problemas de convergência, mesmo quando se admite ideal a fase vapor, principalmente para misturas azeotrópicas.

Desta forma, opta-se neste trabalho por um método passo a passo, o qual não apresenta qualquer problema de convergência (desde que o sentido de integração seja adequado), além de poder ser implementado até mesmo em calculadoras de pequena capacidade de memória, dada a sua facilidade de processamento.

O método aqui adotado para resolver as equações (2.12) e (2.13) é o de Runge-Kutta-Gill, de quarta ordem. Observe-se que um método de passo constante como este pode não ser satisfatório caso haja variações muito grandes na inclinação da curva a ser integrada. No caso das equações (2.12) e (2.13), entretanto, o método de Runge-Kutta dá bons resultados, desde que o intervalo de integração seja adequado(26).

A determinação deste intervalo é feita conforme recomenda a referência (26): integra-se a equação com intervalos cada vez menores, até que o valor calculado de y não mais varie.

Este procedimento, repetido para vários conjuntos de dados, leva a intervalos diferentes para cada caso. Entretanto, como ordem de grandeza para uma primeira integração, recomenda-se a adoção dos seguintes valores: para dados isotérmicos, $\Delta P = 0,5 \text{ mmHg}$; para dados isobáricos, $\Delta T = 0,025^\circ \text{C}$. É aconselhável, no entanto, que se faça um rápido teste do intervalo de integração para cada caso específico.

Quando se adotam passos de integração com a ordem de grandeza recomendada acima, verifica-se que os tempos de processamento são da ordem de segundos de CPU (tempo compartilhado em computador IBM/370) para cada conjunto de dados.

Um aspecto de importância fundamental é a interpolação dos valores experimentais de x_1 em função de P (ou T), uma vez que neste método a curva $P-x$ ou $T-x$ é admitida consistente quando se calculam os valores de y . As eventuais inconsistências destas curvas se refletirão nos valores obtidos de composição da fase vapor. Conforme demonstra Van Ness (23), nem todas as curvas analíticas $P-x$ fornecem valores consistentes de y . Assim, a técnica de interpolação pode afetar os resultados obtidos.

Utiliza-se neste trabalho a técnica "spline" de interpolação (47,48), que fornece também as derivadas necessárias à inicialização da integração em singularidade (vide tabela 2.1).

Dados que apresentem grande espalhamento devem receber atenção especial, pois a técnica "spline" simples interpola valores a partir de cúbicas que passam sobre os pontos experimentais. Neste caso, a utilização direta desta técnica sem um prévio alisamento dos dados pode levar a conclusões errôneas quanto à sua consistência termodinâmica.

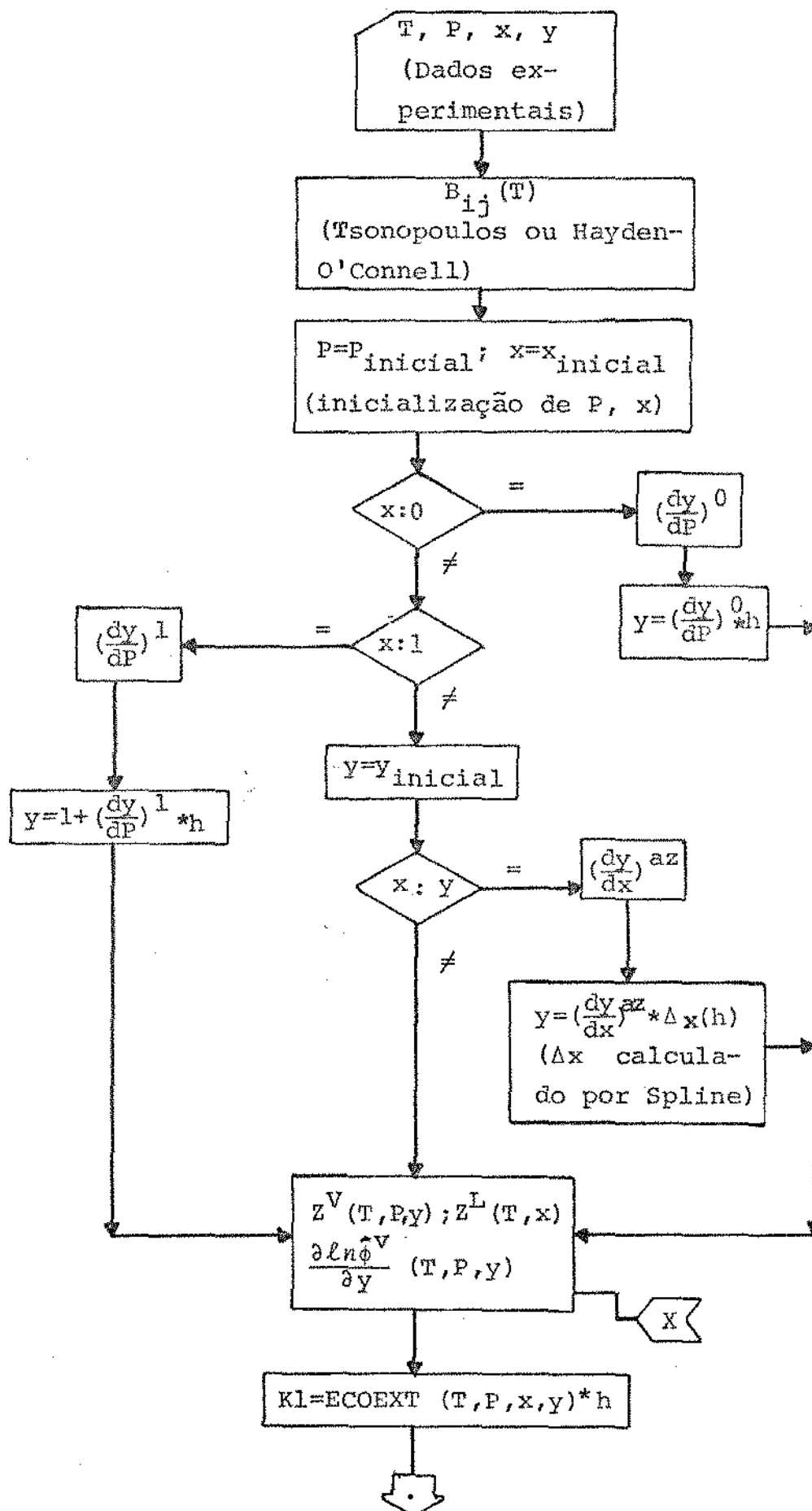
Para superar esta dificuldade pode-se utilizar a técnica "spline" estendida(47,48), onde as cúbicas não passam sobre os pontos experimentais, mas traçam uma curva média.

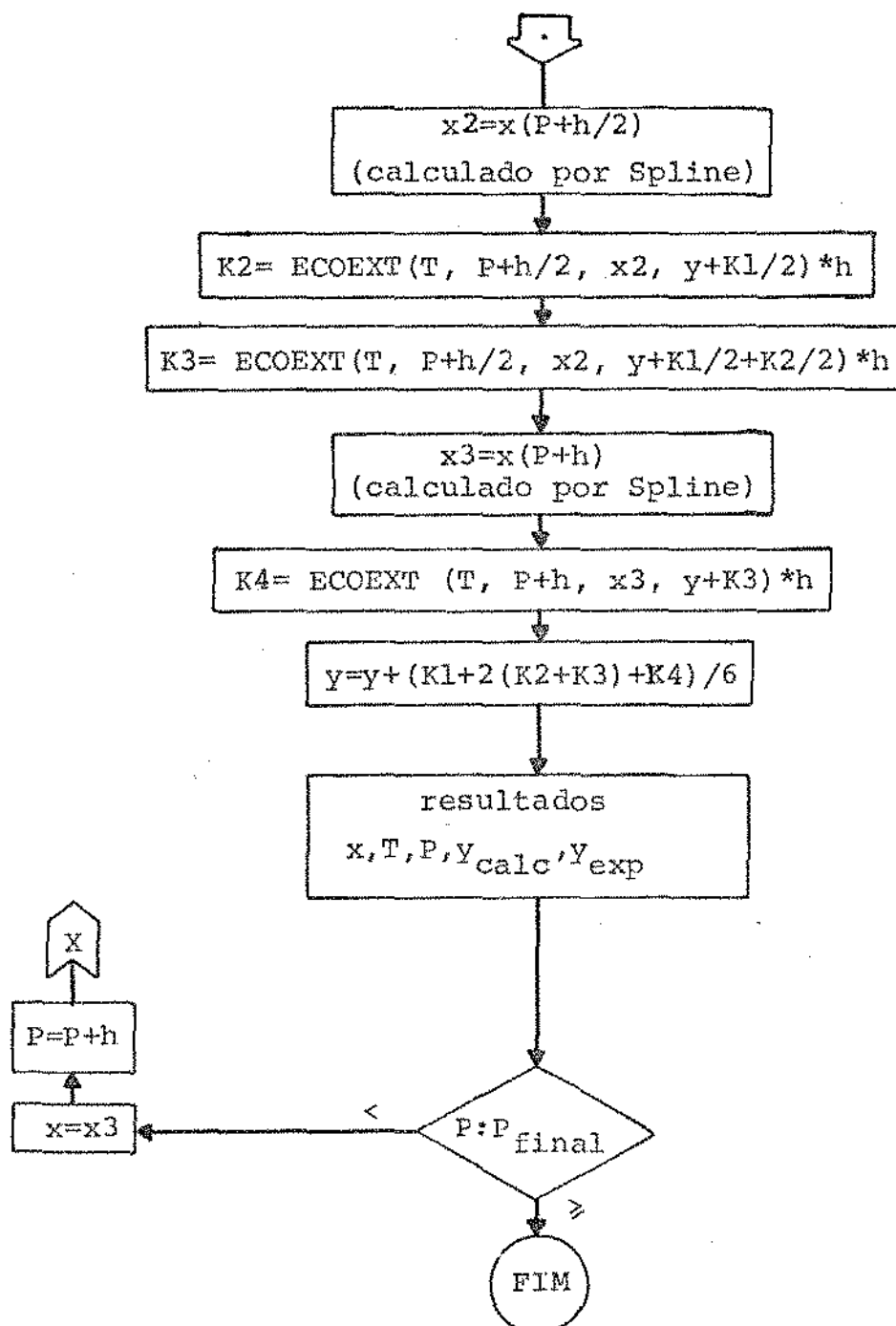
Outra opção, que é a adotada aqui, consiste em alisar previamente os dados e só então aplicar o método "spline" simples. Para tanto, adota-se a técnica 4523H, duas vezes(49), que alisa um conjunto de dados respeitando os pontos de máximo e mínimo reais. Este procedimento é seguido nas misturas aqui analisadas, com resultados satisfatórios.

A utilização da técnica "spline", de qualquer forma, deve ser feita com cautela, para se evitar o aparecimento de pontos de inflexão indesejáveis. Deve-se analisar criteriosamente cada caso excluindo eventualmente algum ponto, até se chegar ao melhor ajuste.

As figuras 2.2 e 2.3 mostram os diagramas de blocos dos algoritmos de integração das equações (2.12) e (2.13).

2.4.5. Análise da influência de propriedades de mistura e parâmetros binários

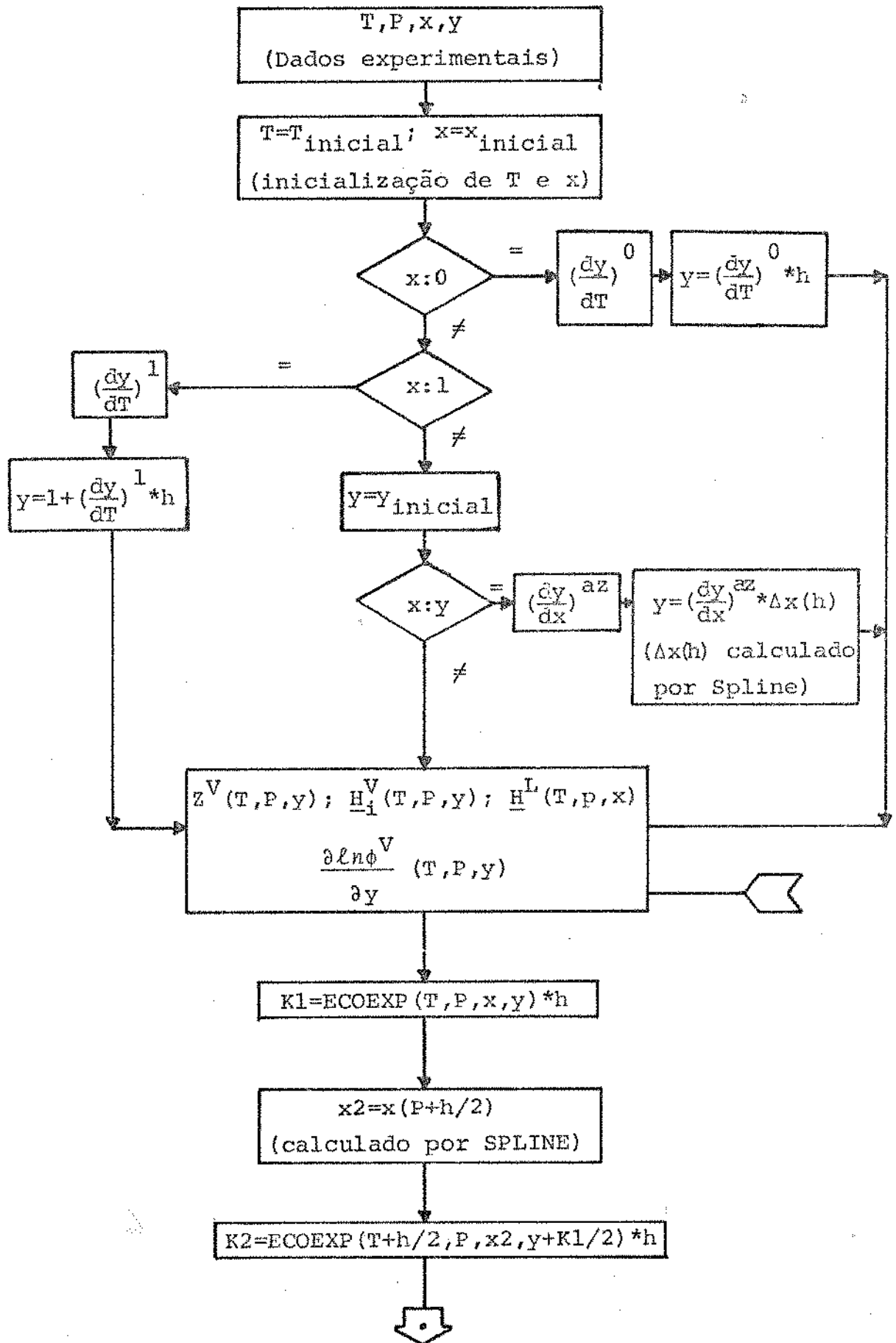


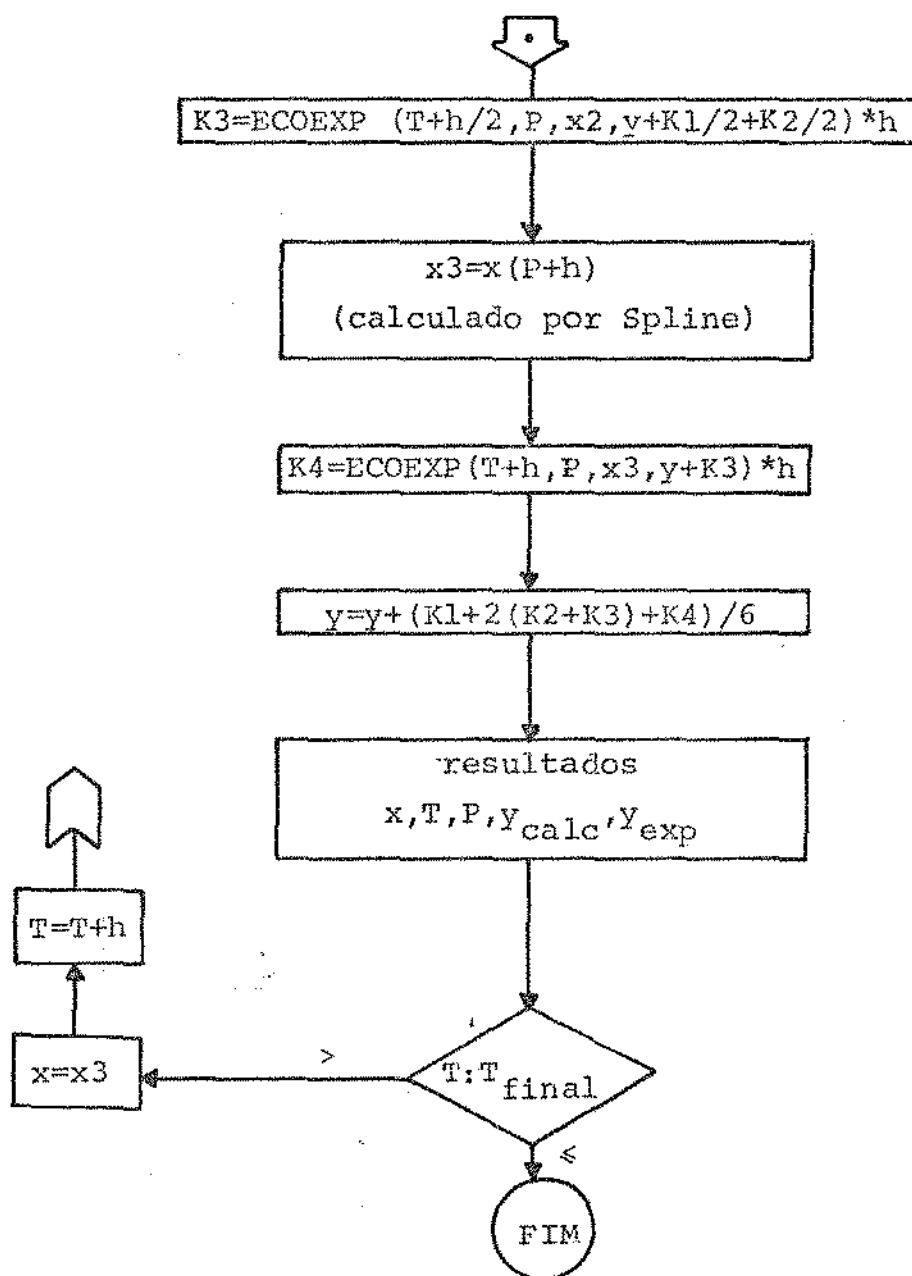


Obs: 1) h =intervalo de integração

2) ECOEXT=função equação isotérmica da coexistência (mem
bro direito da equação 2.12)

FIGURA 2.2 - Equação isotérmica da coexistência





- Obs: 1) h = intervalo de integração (menor que zero)
 2) ECOEXP = função equação isobárica da coexistência (membro direito da equação 2.13)

FIGURA 2.3 - Equação isobárica da coexistência

2.4.5.1. Volume de mistura da fase líquida

A influência de ΔV^L foi extensivamente testada, para os sistemas descritos no item 2.5, admitindo-se valores hipotéticos de ΔV^L , constantes, de até $\pm 20\%$ da somatória dos volumes molares dos componentes puros, multiplicados pelas respectivas concentrações:

$$(\Delta V^L)_{\text{adotado}} = \pm 0,2 \cdot \sum_{i=1}^2 x_i \underline{V}_i^L \quad (2.33)$$

Em todos os casos analisados a influência deste termo no resultado final da integração da equação (2.12) é desprezível, alterando o desvio relativo médio ($\bar{\Delta}$) somente na quarta casa decimal.

Este fato é de certa forma previsível, uma vez que o próprio volume molar da fase líquida (\underline{V}^L) não é o termo mais significativo da equação (2.12), sendo inclusive desprezado em algumas referências (vide item 2.4.2.1).

Assim, o valor de ΔV^L não é considerado na integração da equação isotérmica da coexistência.

2.4.5.2. Entalpia de mistura da fase líquida

O efeito de ΔH^L é analisado aqui para uma série de misturas binárias. O procedimento adotado consiste em integrar a equação (2.13) com e sem entalpia de mistura, comparando-se os resultados obtidos.

Estes resultados encontram-se representados na tabela 2.2. As correlações para determinação de ΔH^L foram tomadas das referências (50) para o par etanol-água e (51) para os demais.

TABELA 2.2: Influência da entalpia de mistura na integração da equação isobárica da coexistência

SISTEMA	Dados de equilíbrio (Ref.)	P sistema (mmHg)	T sistema (°C)	Temperatura na qual ΔH^L foi medido (°C)	Desvio relativo médio ($\bar{\Delta}$) (%) *
Metanol Água	(52)	760	64,5 a 100,0	25 $\Delta H^L = 0$	1,28 0,97
Metanol Benzeno	(53)	760	58,02 a 70,67	45 $\Delta H^L = 0$	0,63 0,67
Acetona Metanol	(54)	760	55,29 a 65,65	50 $\Delta H^L = 0$	0,95 1,19
Metanol Etanol	(55)	760	65,8 a 77,0	25 $\Delta H^L = 0$	0,83 0,83
Etanol Água	(56)	760	78,26 a 95,50	5 a 110 $\Delta H^L = 0$	1,26 1,26
Etanol Benzeno	(57)	760	67,9 a 76,9	45 $\Delta H^L = 0$	2,00 2,10
Acetona Etanol	(58)	760	57,3 a 76,4	50 $\Delta H^L = 0$	3,80 4,54
Hexano Benzeno	(59)	760	67,3 a 78,4	50 $\Delta H^L = 0$	1,64 1,80
Benzeno Tolueno	(60)	760	88,1 a 110,6	40 $\Delta H^L = 0$	1,49 1,47
Clorofórmio Etanol	(61)	760	59,5 a 76,8	50 $\Delta H^L = 0$	3,46 3,46

$$* \bar{\Delta} = \frac{|y^{\text{calc}} - y^{\text{exp}}|}{y^{\text{exp}}} \times 100\%$$

A maior dificuldade para se levar em conta a entalpia de mistura reside na falta de correlações empíricas de ΔH^L na faixa de temperaturas em que, na maior parte das vezes, são levantados os dados de equilíbrio líquido-vapor. Quando isto ocorre, tornam-se necessárias extrapolações para temperaturas distintas da região de validade das correlações de ΔH^L , o que pode levar a erros grosseiros na estimativa desta propriedade. O reflexo disto pode ser um aumento do desvio relativo médio obtido na integração de (2.13) quando se leva em conta os efeitos de mistura — vide os pares metanol-água e benzeno-tolueno da tabela 2.2.

Uma forma de contornar este problema seria estimar ΔH^L a partir da equação do excesso de energia livre de Gibbs molar da fase líquida (G^E), equação esta obtida de dados de equilíbrio líquido-vapor. Isto é teoricamente possível a partir da relação:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G^E}{RT} \right)}{\partial T} \right]_{P, X} = - \frac{\Delta H^L}{RT^2} \quad (2.2a)$$

No entanto, conforme é visto no item 3.3.5, este procedimento deixa a desejar no que se refere à predição quantitativa de ΔH^L , uma vez que os modelos de interação da fase líquida ajustados a dados de equilíbrio não prevêem entalpias com precisão(62).

De qualquer maneira, a tabela 2.2 mostra que a entalpia de mistura, apesar de influir diferentemente para cada par, não afeta decisivamente a análise comparativa da consistência

dos dados de equilíbrio, ao menos para os sistemas aqui analisados, a pressões baixas ou moderadas.

Recomenda-se, assim, que a entalpia de mistura seja considerada somente quando houver correlações empíricas confiáveis desta propriedade em temperaturas ao menos próximas às dos dados de equilíbrio. Caso não se disponha de tais correlações, pode-se desprezar a influência deste termo, sem prejuízos decisivos para o teste de consistência termodinâmica, pelo menos para os sistemas e faixas de pressões enfocadas neste trabalho.

2.4.5.3. Constante binária de Tsonopoulos

Conforme já mencionado no item 2.4.2.1, uma característica importante do método direto está no fato de que os parâmetros das equações de predição utilizadas para o cálculo de propriedades termodinâmicas não são ajustados a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor.

No entanto, as constantes binárias das equações de predição do segundo coeficiente virial podem ser exceções a esta regra.

Para se verificar a importância destes termos foram comparados os resultados obtidos para vários sistemas, ao se adotar a constante binária característica da equação de Tsonopoulos (k_{ij} - vide apêndice 5) igual e diferente de zero (vide tabela 2.3).

A análise da tabela 2.3 indica que a influência de k_{ij} não é significativa no teste da consistência dos pares aqui enfocados nas respectivas pressões, apesar da ênfase dada por

TABELA 2.3: Influência da constante binária de Tsonopoulos (k_{ij}) na integração da equação da coexistência

Sistema	Ref.	P (mmHg)	DESVIO RELATIVO MÉDIO $\bar{\Delta}$ (%) *	
			$k_{ij} = 0$	$k_{ij} \neq 0$ **
Metanol- água	(52)	760	0,93	0,97
Metanol- etanol	(55)	760	0,83	0,83
Metanol- benzeno	(53)	760	0,64	0,63
Acetona- metanol	(54)	760	0,86	0,95
1-propanol- água	(63)	600	3,25	3,02
Etanol- água	(56)	760	1,21	1,26
	(64)	2585,5	1,26	1,19
2-propanol- água	(65)	760	2,07	1,99
Etanol- Benzeno	(57)	760	2,09	2,00
2-butanona- Benzeno	(66)	760	1,73	1,77
	(67)	4237	2,49	2,61
Benzeno- tolueno	(60)	760	1,29	1,47
Hexano- benzeno	(68)	760	1,80	1,64
Acetona- etanol	(58)	760	3,91	3,80

$$* \bar{\Delta} = \frac{|y_{\text{calc}} - y_{\text{exp}}|}{y_{\text{exp}}} \times 100\%$$

** conforme referência (32)

Tsonopoulos à melhoria da qualidade dos valores preditos de B_{ij} quando se considera a constante k_{ij} não nula (32).

Com efeito, Ljunglin e Van Ness (9) afirmam que não são necessárias estimativas muito precisas de B para se obter bons resultados com o método direto, devido à pouca influência dos desvios da idealidade dos componentes da fase vapor nos resultados da integração da equação da coexistência.

Assim, pode-se concluir que a influência dos parâmetros cruzados nesta integração não é considerável, não estando prejudicada, assim, a característica vantajosa do método direto referida no início deste item.

2.5. APLICAÇÃO A DADOS EXPERIMENTAIS DE DIFERENTES SISTEMAS

2.5.1. Dados isotérmicos

Através da integração da equação (2.12), verifica-se a consistência termodinâmica de 23 conjuntos de dados, envolvendo 13 sistemas binários. Os resultados estão sumarizados na tabela 2.4. Ali estão indicados também os resultados de dois testes baseados no método indireto, conforme reporta a referência (44): o teste de Van Ness-Fredenslund, denominado teste 1, e o de Redlich-Kister-Herington (global de área), denominado teste 2.

Para maior concisão, o primeiro critério de consistência (análise da distribuição dos desvios) é considerado apenas em alguns casos específicos, onde os resultados de testes diferentes sejam conflitantes.

TABELA 2.4: Teste da consistência termodinâmica: dados isotérmicos

Sistema	Ref.	T(°C)	Método Indireto		Método Direto
			Teste 1	Teste 2	Desvio relativo médio ($\bar{\Delta}$) (%)
Metanol	(69)	60	+	+	0,82
Água	(70)	100	+	-	2,67
Metanol	(71)	45	+	+	1,50
Benzeno	(72)	35	+	+	2,43
Acetona Metanol	(73)	55	+	+	1,69
Acetona	(74)	32	+	+	0,90
Etanol	(75)	55	-	-	3,83
Etanol	(76)	55	+	+	0,87
Água	(40)	200	N.D.	N.D.	1,38
1-Propanol	(77)	90	+	+	1,23
Água	(78)	60	-	-	4,31
	(79)	49,92	+	+	3,55
2-Propanol	(80)	65,04	+	+	0,89
Água	(81)	60	-	-	12,58
Etanol	(82)	45	+	+	0,51
Benzeno	(83)	50	+	+	2,42
Ciclohexano	(84)	55	-	+	4,06
1-Propanol	(84)	65	-	+	0,64
Clorofórmio	(61)	60	+	+	2,69
Etanol	(85)	55	+	+	0,99
Hexano	(86)	25	+	+	0,17
Benzeno					
Benzeno Ciclohexano	(87)	20	+	-	4,19
Acetona Clorofórmio	(88)	55	+	+	3,37

Assim, os critérios de consistência adotados para estes dados são, numa primeira análise, respectivamente:

- Teste da equação da coexistência:

$$\text{desvio relativo médio} \leq 2\%$$

- Teste 1 (Van Ness - Fredenslund):

$$\left| \overline{y_{\text{calculado}} - y_{\text{experimental}}} \right| \leq 0,01$$

- Teste 2 (global da área):

$$\left| \frac{\text{área sobre o eixo } x - \text{área abaixo do eixo } x}{\text{área sobre o eixo } x + \text{área abaixo do eixo } x} \right| \leq 0,02$$

Um exame da tabela 2.4 permite avaliar a sensibilidade do teste da equação da coexistência em relação aos dois testes indiretos mais largamente utilizados. Pode-se verificar que os dados das referências (72,79,83,61,88) apresentam desvios relativos médios superiores a 2%, embora sejam considerados consistentes pelos dois testes baseados no método indireto.

Já os dados da referência (84), do sistema ciclohexano-1-propanol, apesar de considerados inconsistentes pelo teste de Van Ness-Fredenslund, têm desvio relativo médio ($\bar{\Delta}$) de apenas 0,64%, o que indica que sejam consistentes. Esta afirmação é confirmada pela observação da figura 2.4, onde estão representados os desvios $\Delta y = y_{\text{calculado}} - y_{\text{experimental}}$ contra x_1 . Pode-se ver que a distribuição destes desvios é aleatória. O resultado negativo do teste 1 neste caso deve-se, provavelmente, a uma inadequação do modelo adotado para os coeficientes de atividade.

Nas figuras 2.5 e 2.6 estão ilustrados dois conjuntos

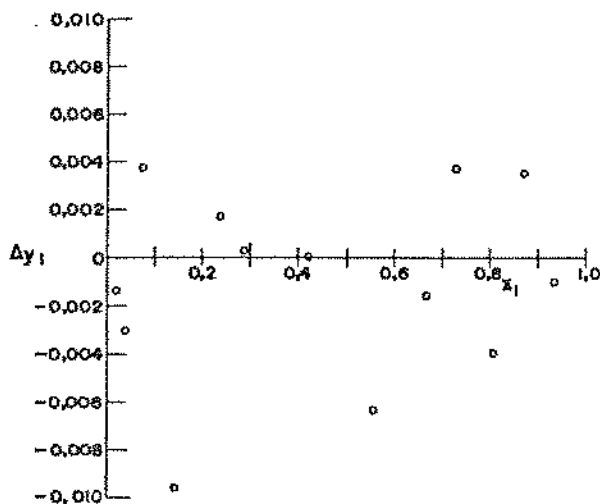


FIGURA 2.4 - Ciclohexano(1) - 1-Propanol(2); $T=65^{\circ}\text{C}$; $\bar{\Delta}=0,64\%$; Ref. (84)

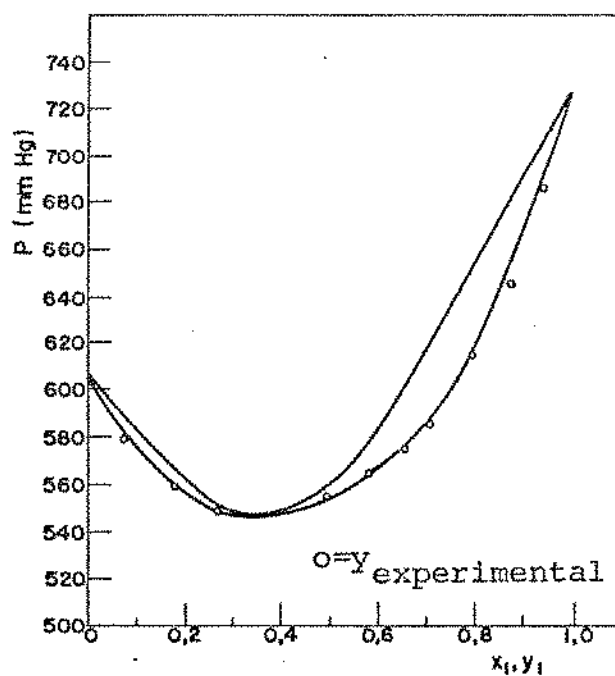
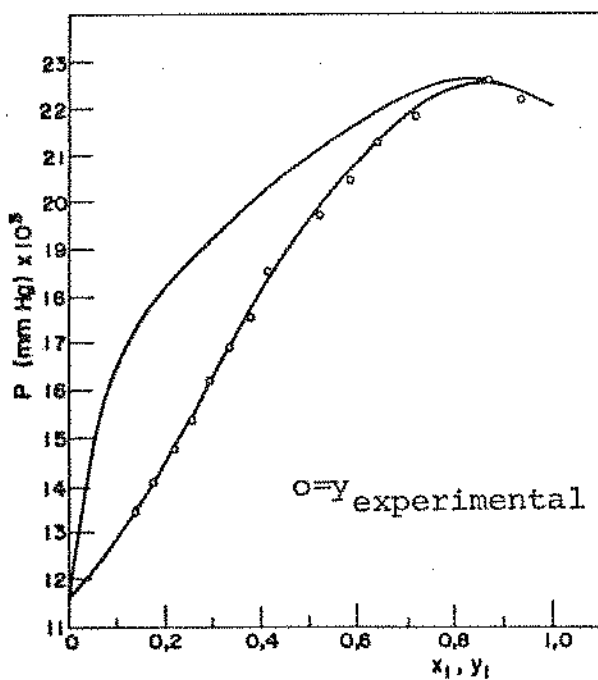


FIGURA 2.5 - Etanol(1) - Água(2); $T=200^{\circ}\text{C}$; $\bar{\Delta}=1,38\%$; Ref. (40)

FIGURA 2.6 - Acetona(1) - Clorofórmio(2); $T=55^{\circ}\text{C}$; $\bar{\Delta}=3,37\%$; Ref. (88)

de dados com y calculado pelo método direto. Na figura 2.5 está representado o par etanol-água, dados de Baar-Davide e Dodge (77), $T=200^{\circ}\text{C}$. É interessante notar que os resultados da interação são satisfatórios ($\bar{\Delta}=1,38\%$), apesar da pressão do sistema atingir valores superiores a 30atm, região em que a não consideração do terceiro coeficiente virial já induz erros consideráveis na representação volumétrica dos vapores. Confirma-se, neste caso, a observação de Ljunglin e Van Ness(9): os desvios do comportamento ideal da fase vapor não têm grande peso, comparados a outros termos da equação da coexistência.

Na figura 2.6 é ilustrado o caso mais raro de um azeótropo de mínima pressão: sistema acetona-clorofórmio, $T=55^{\circ}\text{C}$.

2.5.2. Dados isobáricos

A tabela 2.5 mostra os resultados da integração da equação (2.13) para 31 conjuntos de dados isobáricos, envolvendo 18 sistemas binários.

A análise destes resultados é análoga à feita no item anterior. Os dados das referências(90,91,92,63,94,61,97,98) apresentam desvios relativos médios ($\bar{\Delta}$) superiores a 2%, embora considerados consistentes pelos dois testes indiretos.

Os dados da referência(72), para o par metanol-benzeno, não satisfazem o critério de consistência do teste de Van Ness-Fredenslund, embora tenham $\bar{\Delta}=1,57\%$. No entanto, uma análise mais detalhada dos desvios obtidos quando se integra a equação da coexistência indica que tais desvios não se distribuem aleatoriamente ao redor do valor zero (vide fig. 2.7), o que pode

TABELA 2.5: Teste da consistência termodinâmica: dados isobáricos

Sistema	Ref.	T (°C)	Método Indireto		Método Direto
			Teste 1	Teste 2	Desvio relativo médio ($\bar{\Delta}$) (%)
Metanol-	(52)	760	+	+	0,97
Água	(89)	3800	-	+	7,53
	(90)	760	+	+	3,81
Metanol-	(53)	760	+	+	0,63
Benzeno	(72)	740	-	+	1,57
Acetona-	(54)	760	+	+	0,95
Metanol	(65)	760	+	-	1,64
Metanol Etanol	(55)	760	+	+	0,83
Acetato de	(91)	760	+	+	3,36
etila-etanol	(92)	760	+	+	2,13
Etanol-	(56)	760	+	+	1,26
Água	(64)	2585,5	+	+	1,19
1-propanol	(93)	760	-	+	21,32
Água	(63)	600	+	+	3,02
2-propanol	(94)	760	+	+	4,48
Água	(65)	760	+	+	1,99
Etanol-	(57)	760	+	+	2,00
Benzeno	(57)	3346	-	-	17,19
Acetona- Etanol	(58)	760	-	-	3,80
2-butanona	(66)	760	+	+	1,77
Benzeno	(67)	4237	N.D.	-	2,61
Ciclohexano	(95)	760	-	+	8,43
1-propanol					
Clorofórmio	(61)	760	+	+	3,46
Etanol					
Hexano-	(68)	760	+	+	1,64
Benzeno	(59)	735	+	-	5,60
Benzeno	(96)	760	+	-	4,39
Tolueno	(60)	760	+	+	1,47
Tolueno Fenol	(97)	760	+	+	4,37
Acetona	(98)	760	+	+	2,73
Clorofórmio	(99)	760	+	+	0,82
Dietilamina -metanol	(100)	730	+	+	1,41

indicar a presença de erros experimentais sistemáticos. Assim, apesar destes dados satisfazerem ao segundo critério do teste da equação da coexistência ($\bar{\Delta} < 2\%$), não satisfazem ao primeiro (distribuição aleatória dos desvios). Consequentemente, confirma-se o resultado negativo obtido pelo teste 1.

Os dados da referência (65), para o sistema acetona-metanol, não são considerados consistentes pelo teste da área (teste 2 da tabela 2.5), embora atendam ao segundo critério do teste da equação da coexistência ($\bar{\Delta} = 1,64\% < 2\%$). A análise da distribuição dos desvios (primeiro critério de consistência), entretanto, permite considerar estes dados como consistentes (vide figura 2.8). O resultado negativo do teste 2 pode ser devido a erros no cálculo dos coeficientes de atividade, causados provavelmente por inconsistência entre a correlação de pressão de saturação dos componentes puros utilizada e as pressões de equilíbrio medidas.

Nas figuras 2.9, 2.10 e 2.11 estão ilustrados os resultados da integração da equação isobárica da coexistência para três sistemas. Na figura 2.9 está representado o par 2-butona-benzeno(67) a 4237mmHg. Nas figuras 2.10 e 2.11 são ilustrados dois exemplos do caso menos comum onde ocorrem azeótropos de máxima temperatura, respectivamente os sistemas dietilamina-metanol (100), $P=730\text{mmHg}$ e acetona-clorofórmio(99), $P=760\text{mmHg}$.

2.6. APLICAÇÃO AOS DADOS DE EQUILÍBRIO ETANOL-ÁGUA DA LITERATURA

O par etanol-água tem recebido grande atenção, ao longo do tempo, no que se refere ao levantamento de dados

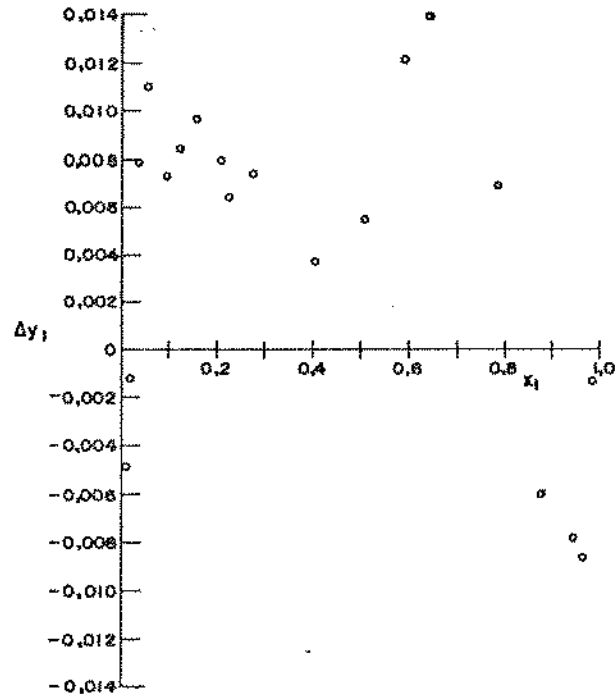


FIGURA 2.7 - Metanol(1) - Benzeno(2); $P=740\text{mmHg}$; $\bar{\Delta}=1,57\%$; Ref.
(72)

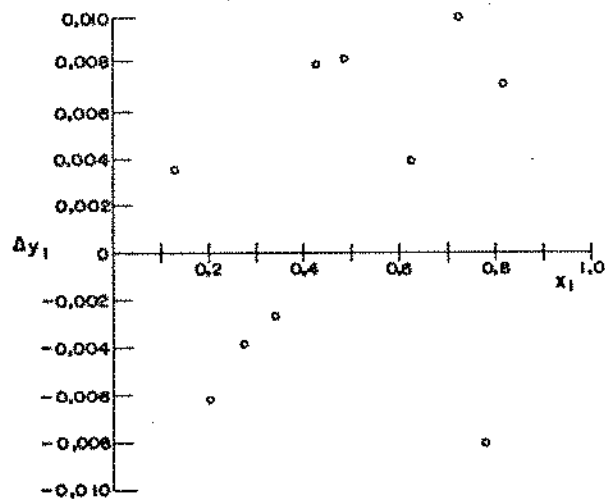


FIGURA 2.8 - Acetona(1) - Metanol(2); $P=760\text{mmHg}$; $\bar{\Delta}=1,64\%$; Ref.
(65)

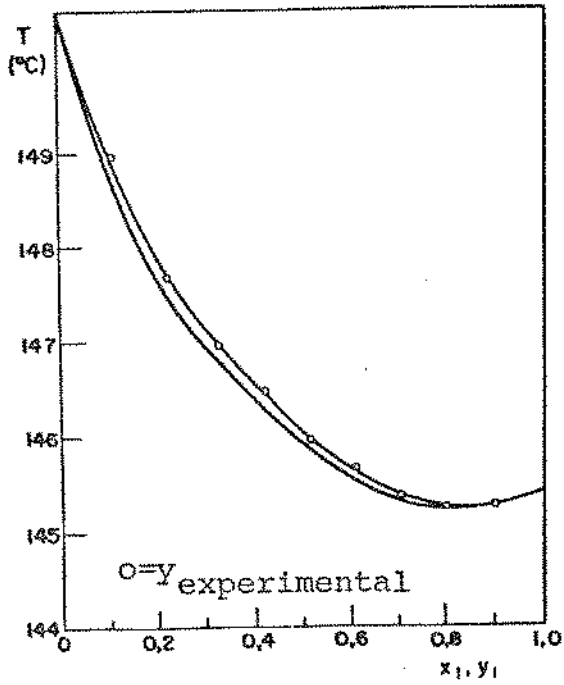


FIG. 2.9 - 2-Butanona(1) - Benzeno(2); $P=4237\text{mmHg}$; $\bar{\Delta}=2,61\%$; Ref. (67)

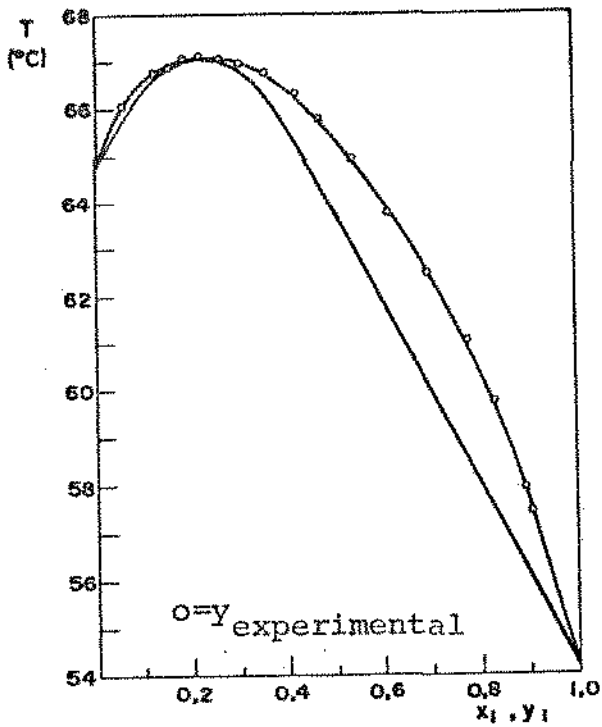


FIG.2.10 - Dietilamina(1) - Metanol(2); $P=730\text{mmHg}$; $\bar{\Delta}=1,41\%$; Ref. (100)

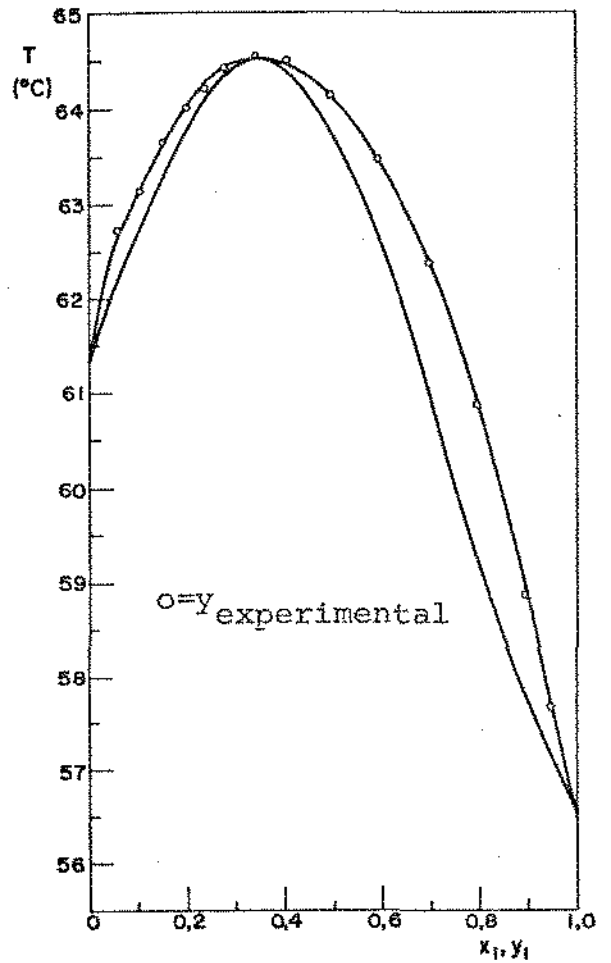


FIG.2.11 - Acetona(1) - Clorofórmio(2); $P=760\text{mmHg}$; $\bar{\Delta}=0,82\%$; Ref. (99)

experimentais de equilíbrio líquido-vapor. Os dados mais antigos aqui enfocados são os de Vrevski(79) de 1910, e os mais recentes os de Pemberton e Mash(4) de 1978. Durante este período, uma série de autores mediu dados de equilíbrio deste sistema, através das mais variadas técnicas: destiladores de recirculação, estática, isoteniscópio, transpiração(4). A faixa de temperaturas coberta em medições isotérmicas vai de 10°C a 350°C e a de pressões em medições isobáricas de 50mmHg a 15511,6 mmHg.

Embora em algumas referências a composição da fase vapor não seja medida, na grande maioria das vezes os valores de y são também levantados, o que possibilita o teste da consistência dos dados.

Na integração da equação da coexistência para este sistema são adotadas as correlações de Tsonopoulos(32) para predição do segundo coeficiente virial e de Larkin(50) para o cálculo de ΔH^L . Os demais termos das equações (2.12) e (2.13) são determinados seguindo o procedimento exposto em itens anteriores.

Conforme já frisado, o uso destas equações P-V-T restringe a análise a sistemas sub-críticos, que são, no entanto, de interesse na maioria das aplicações em processos.

Passa-se a seguir ao teste da consistência pelo método direto de 46 conjuntos de dados etanol-água, tanto isotérmicos quanto isobáricos.

2.6.1. Dados isotérmicos.

A tabela 2.6 traz os resultados do método da equação

TABELA 2.6: Dados isotérmicos etanol-água: teste da consistência termodinâmica

REP.	T (°C)	Desvio relativo médio $\bar{\Delta} = \frac{ y^{calc} - y^{exp} }{y^{exp}}$ (%)
40	150	3,69
	200	1,38
101	25	4,15
102	50	2,76
41	150	3,99
	200	2,72
76	40*	1,00
	55	0,87
	70	0,85
56	50	2,62
	60	4,20
103	40	6,24
	50	3,68
	60	5,04
79	39,76	4,48
	54,81	2,18
	74,79	1,20

* Sem incluir o ponto $x = 0,062$

da coexistência, aplicado a 17 conjuntos de dados, de oito referências.

Dada a grande importância de se dispor de dados isotérmicos em várias temperaturas para a posterior correlação do equilíbrio líquido-vapor e tendo em vista os resultados indicados na tabela 2.6, o segundo critério de consistência adotado para o par etanol-água será menos rígido: $\bar{\Delta} \leq 3\%$.

Para maior concisão, são mostradas as distribuições dos resíduos apenas para os dados que têm desvio relativo médio inferior ou igual a 3%.

Na figura 2.12 estão representados os dados de Baar-David e Dodge(40), $T=200^{\circ}\text{C}$. Pode-se notar que os desvios são sistematicamente positivos para baixas concentrações de etanol. Além disto, o ponto $x_1=0,491$ tem desvio significativamente maior que a média. Entretanto, não se pode afirmar de forma definitiva que os dados sejam inconsistentes. Note-se, novamente, que apesar das pressões elevadas, os desvios não são grandes (vide observação ao final do item 2.5.1).

Na figura 2.13 podem ser vistos os dados de Dulitskaya(102), $T=50^{\circ}\text{C}$. Fica patente que estes dados não atendem ao primeiro critério.

A série de Griswold e colaboradores(41), $T=200^{\circ}\text{C}$, está na figura 2.14. Embora os desvios estejam bem espalhados, o número de pontos experimentais é muito pequeno para se chegar a uma conclusão mais fundamentada. De qualquer maneira, esta série não pode ser caracterizada como inconsistente. Novamente sobressai a pequena influência da não-idealidade da fase vapor.

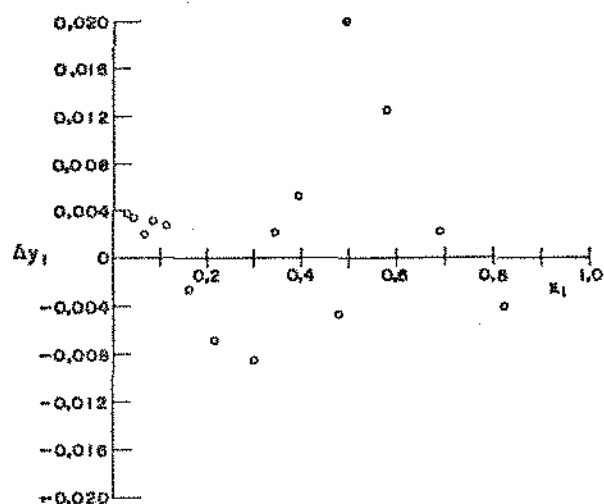


FIGURA 2.12 - Etanol(1) - Água(2); $T=200^{\circ}\text{C}$; $\bar{\Delta}=1,38\%$; Ref. (40)

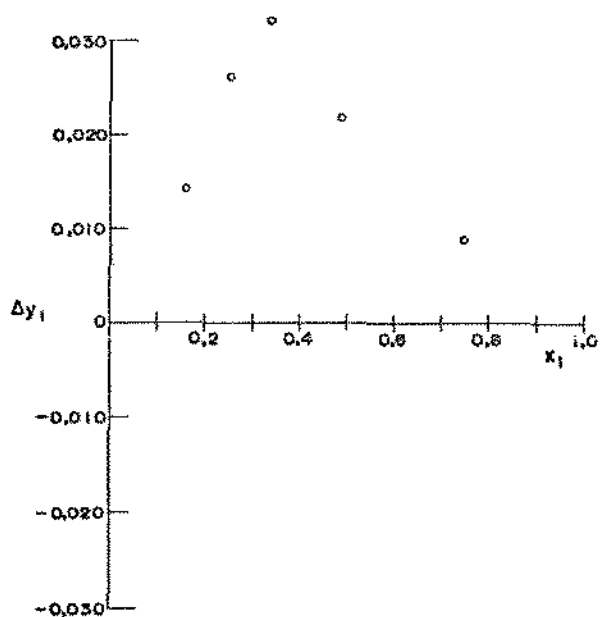


FIG.2.13 - Etanol(1) - Água(2);
 $T=50^{\circ}\text{C}$; $\bar{\Delta}=2,76\%$; Ref
(102)

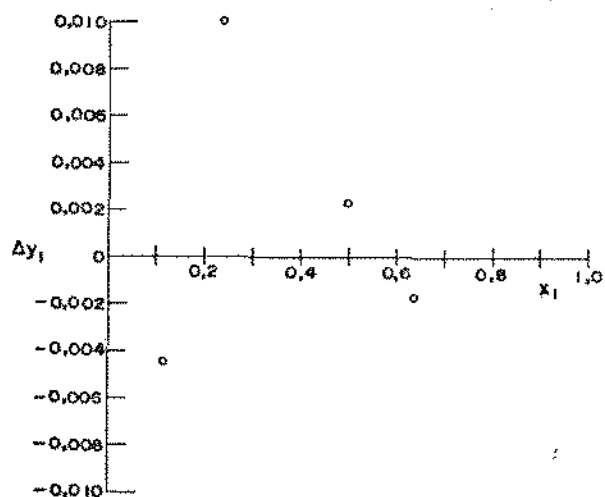


FIG.2.14 - Etanol(1) - Água(2);
 $T=200^{\circ}\text{C}$; $\bar{\Delta}=2,72\%$;
Ref. (41)

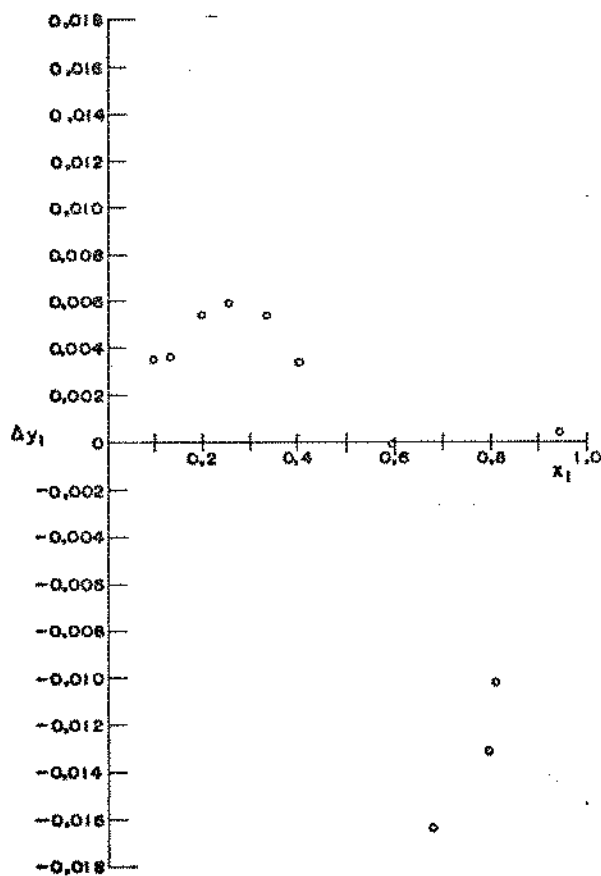
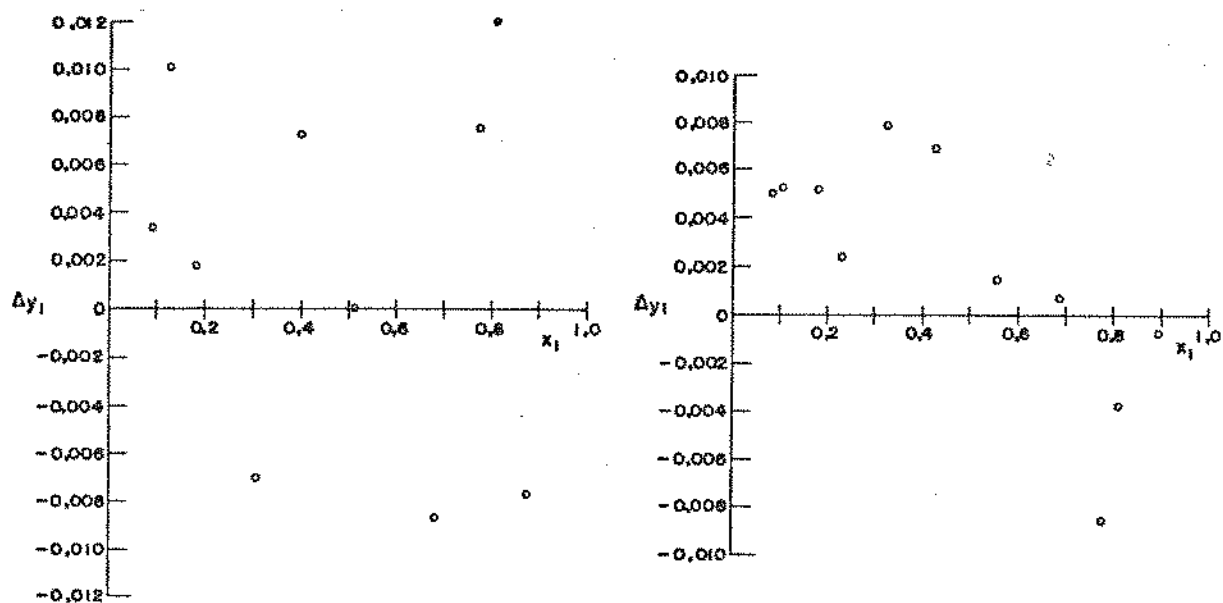
Os dados de Mertl(76) a 40°C , 55°C e 70°C estão ilustrados nas figuras 2.15. Na série levantada a 40°C foi excluído o ponto $x_1=0,062$ (que não está representado na figura 2.15a), pois a inclusão deste ponto eleva o desvio médio de 1,00% para 10,2%. Feita esta ressalva, a análise da figura 2.15a conduz à conclusão de que esta série de dados é consistente. Para 55°C e 70°C , no entanto, observam-se desvios sistemáticos positivos para $x_1 < 0,6$ e negativos para $x_1 > 0,6$ (vide figuras 2.15b e 2.15c). Em função deste comportamento, fica comprometida a consistência interna destas duas séries de medidas.

Na figura 2.16 estão os dados de Jones e colaboradores(56), $T=50^{\circ}\text{C}$. Nota-se que para baixas concentrações de etanol os desvios são negativos, invertendo-se esta situação para $x_1 > 0,3$. Há neste caso indicação de inconsistência.

Na figura 2.17a encontram-se os dados de Vrevsky(79), $T=54,81^{\circ}\text{C}$. A observação da figura mostra com clareza que os dados não podem ser considerados consistentes.

A figura 2.17b mostra os dados de Vrevsky(79) a $74,79^{\circ}\text{C}$. A distribuição dos desvios não é conclusiva. Embora se note certa tendência no comportamento dos desvios (negativos nas regiões diluídas e positivos no meio da faixa de concentrações), não se pode classificar de forma definitiva esta série como inconsistente.

Existem ainda na literatura algumas referências em que as composições na fase vapor (y) não são medidas. Como já foi visto, neste caso não é possível testar a consistência interna dos dados.



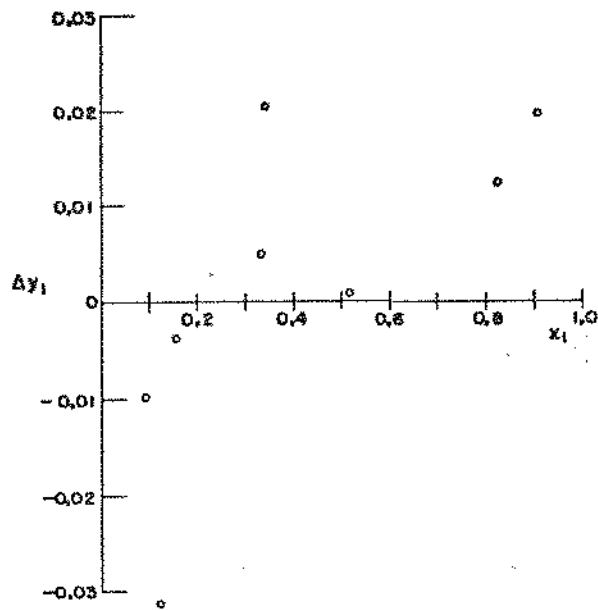


FIG.2.16 - Etanol(1) - Água(2);
 $T=50^{\circ}\text{C}$; $\bar{\Delta}=2,62\%$;
 Ref. (56)

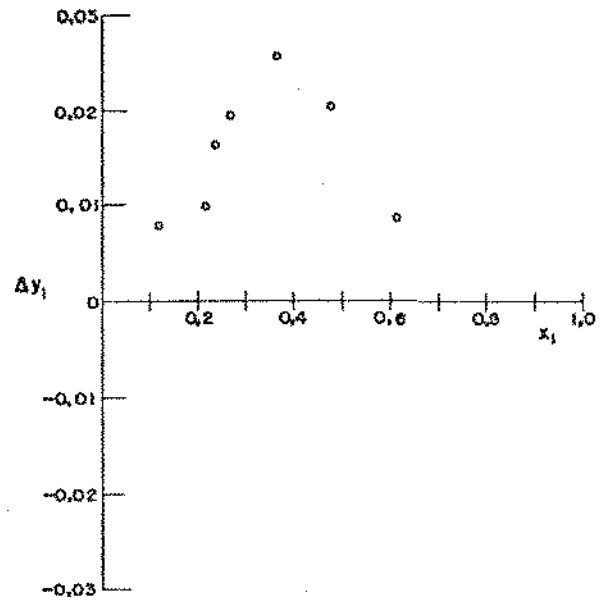


FIG.2.17a - Etanol(1) - Água(2);
 $T=54,81^{\circ}\text{C}$; $\bar{\Delta}=2,18\%$;
 Ref. (79)

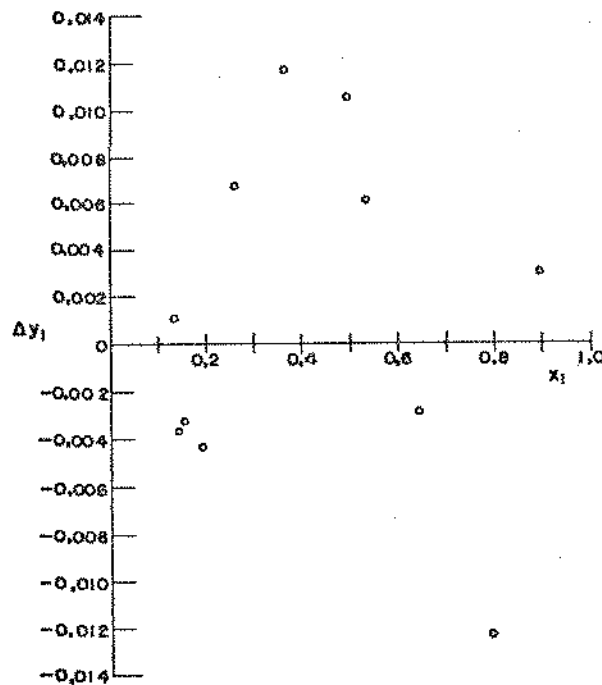


FIGURA 2.17b - Etanol(1) - Água(2); $T=74,79^{\circ}\text{C}$; $\bar{\Delta}=1,20\%$; Ref. (79)

Nas referências (4,5,104) estão publicadas séries de dados P-T-x. Em todas elas, os valores de y são calculados através do método indireto, utilizando-se expansões de Redlich-Kister (vide itens 3.2 e 3.3) para representar os coeficientes de atividade dos componentes na fase líquida (γ_i). d'Ávila e Silva(5) e d'Ávila e Cotrim(104) empregam equações com três parâmetros. Pemberton e Mash(4) chegam a dez parâmetros para representar adequadamente γ_i .

Como já se sabe, a aplicação do método direto permite, nestes casos, calcular valores de y independentemente da adoção de modelos de interação da fase líquida e de pressões de saturação dos componentes puros. Na tabela 2.7 estão comparados os y calculados pela integração da equação da coexistência com os obtidos pelos autores.

Os maiores desvios obtidos para os dados de d'Ávila e Silva(5) e d'Ávila e Cotrim(104) são forte indício de que a equação de Redlich-Kister com apenas três parâmetros não representa este sistema da forma mais precisa. Quando Pemberton e Mash(4) adotam esta expressão com dez constantes (o que, certamente, é um número excessivo de parâmetros ajustáveis), os resultados melhoram sensivelmente. Este fato demonstra com clareza a influência da adoção "a priori" de um modelo para γ_i nos valores calculados de y . Note-se que Pemberton e Mash(4) compararam seus dados a 30°C com os de d'Ávila e Silva(5), concluindo que os valores são muito próximos. A diferença nos \bar{A} obtidos nestes dois casos (respectivamente 0,43% e 2,24%) deve-se, então, fundamentalmente, à adoção de uma equação muito simplificada para γ_i por parte dos últimos.

TABELA 2.7: Comparação entre os métodos direto e indireto para o cálculo de y — dados isotérmicos etanol-água

REF.	T (°C)	Desvio relativo médio $\bar{\Delta}$ (%) *
(5)	10	3,07
	15	1,87
	20	1,66
	25	1,88
	30	2,24
(104)	30	5,33
	35	0,97
(4)	30	0,13
	50	0,18
	70	0,20
	90	0,25

$$*\text{desvio relativo médio} = \frac{|y_{\text{calculado}}^D - y_{\text{calculado}}^I|}{y_{\text{calculado}}^I}$$

onde: $y_{\text{calculado}}^D$: calculado pela integração da equação da coexistência (método direto)

$y_{\text{calculado}}^I$: calculado pelos autores, pelo método indireto

É importante ressaltar que os y calculados pelos dois métodos são, por definição, consistentes com os valores experimentais de P-T-x, dentro das hipóteses adotadas. Em ambos os métodos é necessário utilizar equações P-V-T; no método indireto, deve-se calcular ainda γ_i . Assim, se as correlações representassem de forma exata as propriedades termodinâmicas os y calculados pelos dois métodos a partir dos mesmos dados P-T-x teriam que coincidir.

Na figura 2.18 pode-se ver a distribuição dos desvios dos dados de Pemberton e Mash (4), que apresentam composições calculadas muito próximas das obtidas pelo método direto. Nota-se que a distribuição dos desvios é aleatória, exceto para $T=90^\circ\text{C}$ (vide figura 2.19d). As causas prováveis do comportamento sistemático dos desvios para esta última série estão nas restrições intrínsecas do método indireto: escolha inconveniente do modelo de γ_i e/ou inconsistência entre os dados de equilíbrio e as pressões de saturação dos componentes puros.

2.6.2. Dados isobáricos

A tabela 2.8 mostra a existência de 11 séries de dados com $\bar{\Delta} < 2\%$. Para outros 8 conjuntos, obteve-se $2\% < \bar{\Delta} < 3\%$.

De maneira análoga ao item anterior, passa-se à verificação da consistência para estes 19 conjuntos pela análise da distribuição dos resíduos.

Os dados levantados por Bloom e colaboradores (106), $P=760\text{mmHg}$ estão na figura 2.19. Apesar dos elevados desvios negativos para baixas frações molares de etanol, a série não pode ser considerada inconsistente.

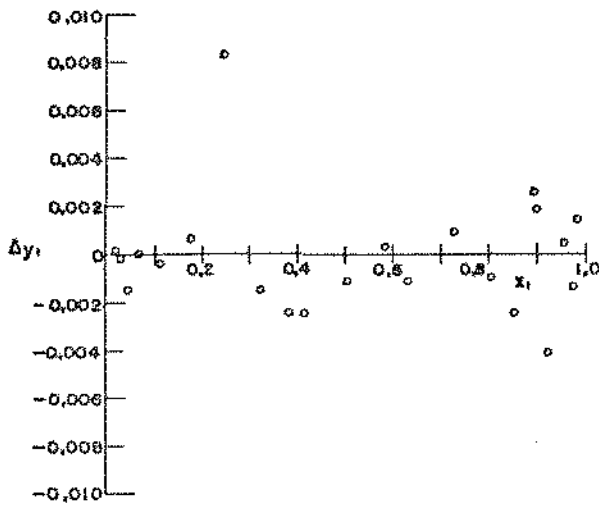


FIG.2.18a - Etanol(1) - Água(2);
 $T=30^{\circ}\text{C}$; $\bar{\Delta}=0,13\%$;
 Ref. (4)

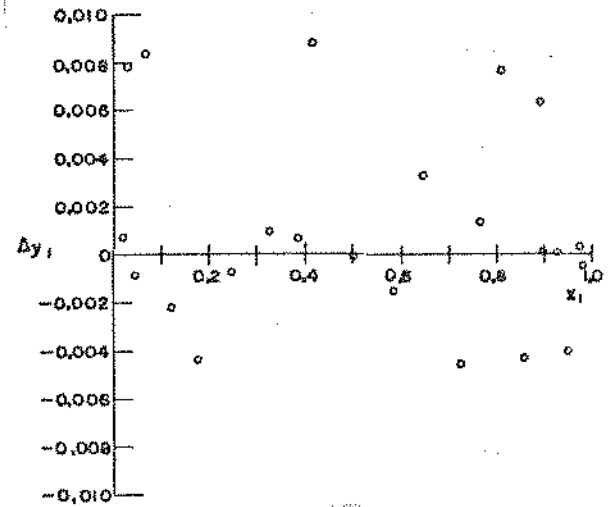


FIG.2.18b - Etanol(1) - Água(2);
 $T=50^{\circ}\text{C}$; $\bar{\Delta}=0,18\%$;
 Ref. (4)

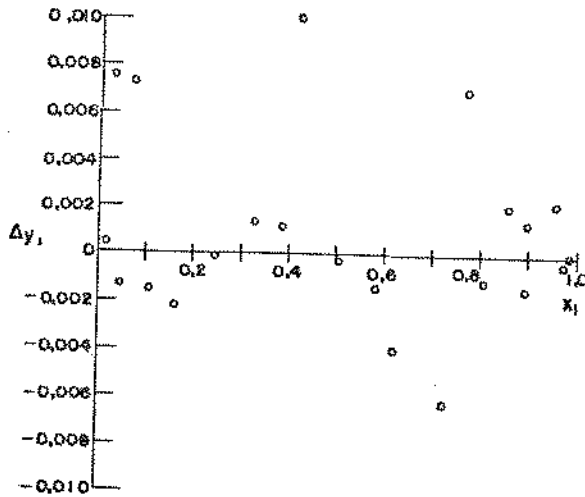


FIG.2.18c - Etanol(1) - Água(2);
 $T=70^{\circ}\text{C}$; $\bar{\Delta}=0,20\%$;
 Ref. (4)

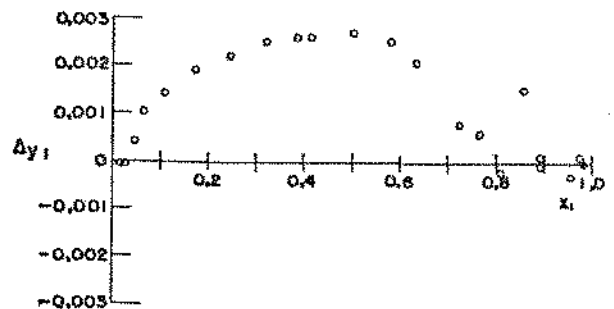


FIG.2.18d - Etanol(1) - Água(2);
 $T=90^{\circ}\text{C}$; $\bar{\Delta}=0,25\%$;
 Ref. (4)

TABELA 2.7: Dados isobáricos etanol-água: teste da consistência termodinâmica

REF.	P (mmHg)	Desvio médio relativo $\bar{\Delta} = y^{\text{calc}} - y^{\text{exp}} / y^{\text{exp}}$ (%)
105*	95	N.C.
	190	N.C.
	380	N.C.
106	760	2,19
107	760	2,72
108	760	8,26
109	755	8,85
56	760	1,23
96	50	20,88
	100	2,24
	250	0,87
	500	1,74
	740	1,36
94	760	2,43
110	3103	7,51
	4654	1,68
111	735,56	2,96
	2585,5	1,17
	5171,5	2,32
	10343,6	0,95
	15511,6	1,70
112	760	3,57
113	760	1,85
114	706	0,53
115	760	5,86
	380	1,99
116	760	6,87
117	745	2,93
118	760	2,89

*dados muito espalhados; a integração não converge

A figura 2.20 revela clara inconsistência dos dados de Carey e Lewis (107), $P=760\text{mmHg}$.

Os desvios obtidos para os dados de Jones e colaboradores (56), $P=760\text{mmHg}$, podem ser vistos na figura 2.21. Observa-se uma preponderância de desvios positivos, embora não suficiente para se caracterizar de forma definitiva os dados como inconsistentes.

Nas figuras 2.22 estão representadas as medições de Kirschbaum e Gerstner (96), a pressões de 100, 250, 500 e 740 mmHg. Verifica-se com clareza (figuras 2.22a, 2.22b e 2.22c) que as primeiras séries não satisfazem ao segundo critério, apresentando preponderância de desvios negativos. Para $P=740\text{mmHg}$, notam-se desvios sistemáticos positivos para $x \geq 0,4$ (figura 2.22d).

O conjunto de Kojima e colaboradores (94), $P=760\text{mmHg}$, apresenta concentração de resíduos positivos para $0,03 < x_1 < 0,18$. Apesar disto, não se pode afirmar conclusivamente que os dados sejam inconsistentes em toda faixa de concentrações (vide figura 2.23).

A série de Othmer e colaboradores (110), $P=4654\text{mmHg}$, está representada na figura 2.24. Os desvios têm certa tendência a se concentrarem na região negativa. Além disso, observa-se um ponto com desvio significativamente maior que a média. Apesar disto, não há indicação definitiva de inconsistência.

Os dados de Otsuki e Williams (111) têm seus desvios representados na figura 2.25. Os dados levantados à pressão de $735,35\text{mmHg}$ estão na figura 2.25a. A distribuição dos desvios não satisfaz ao critério de aleatoriedade. Há indícios de inconsistência para $P=2585,5\text{mmHg}$ (figura 2.25b).

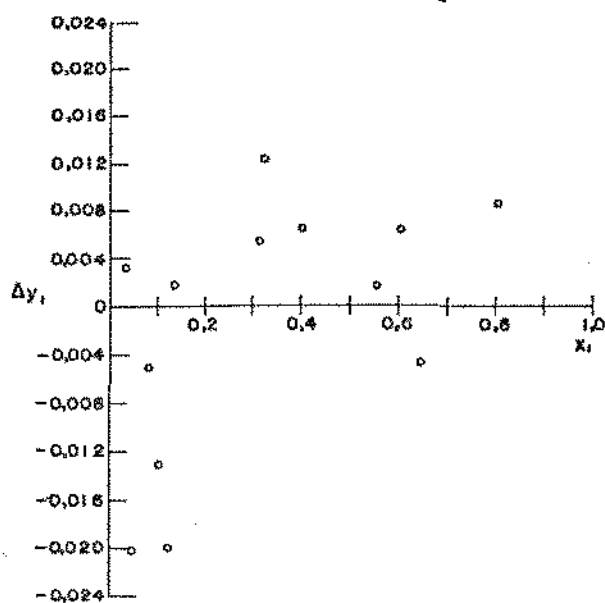


FIGURA 2.19 - Etanol(1) - Água(2); $P=760\text{mmHg}$; $\bar{\Delta}=2,19\%$; Ref.(106)

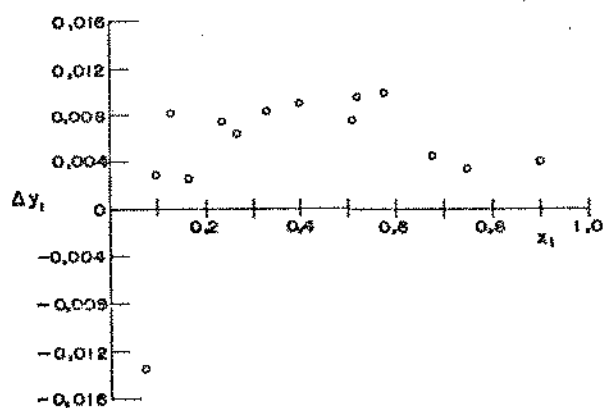


FIG. 2.20 - Etanol(1) - Água (2);
 $P=760\text{mmHg}$; $\bar{\Delta}=2,72\%$;
 Ref. (107)

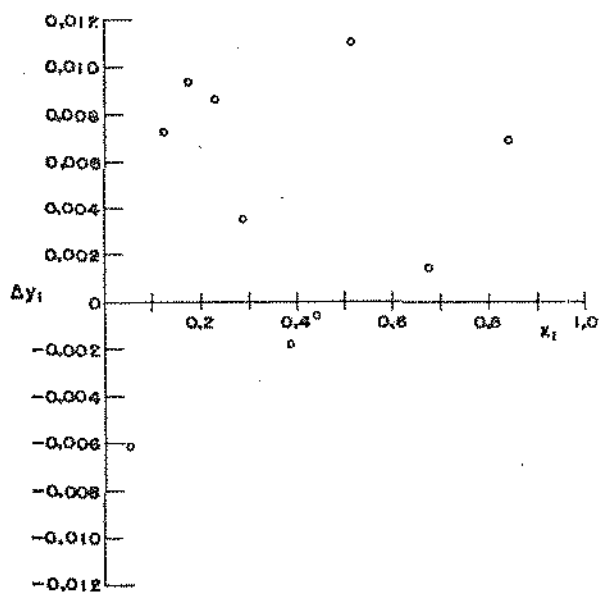


FIG. 2.21 - Etanol(1) - Água(2);
 $P=760\text{mmHg}$; $\bar{\Delta}=1,23\%$;
 Ref. (56)

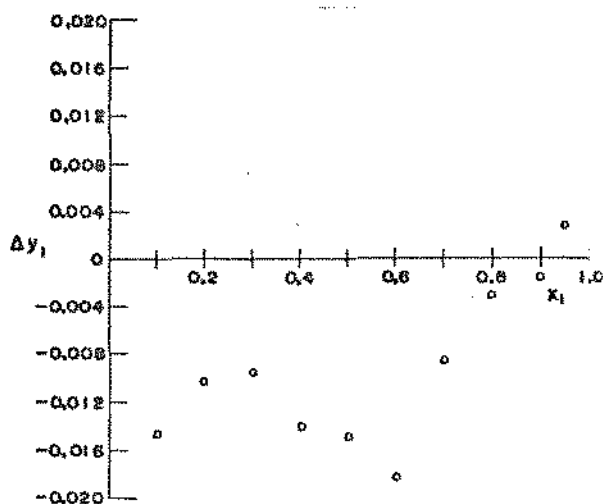


FIG.2.22a - Etanol(1) - Água(2);
 $P=100\text{mmHg}$; $\bar{\Delta}=2,24\%$;
 Ref. (96)

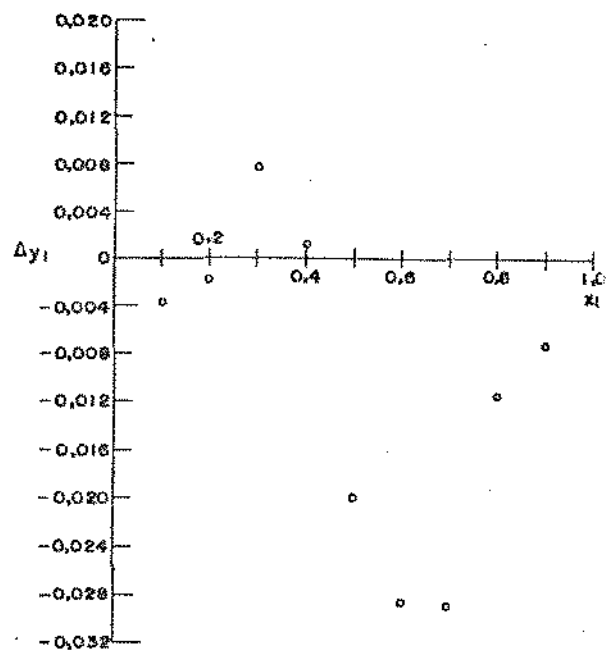


FIG.2.22b - Etanol(1) - Água(2);
 $P=250\text{mmHg}$; $\bar{\Delta}=0,87\%$;
 Ref. (96)

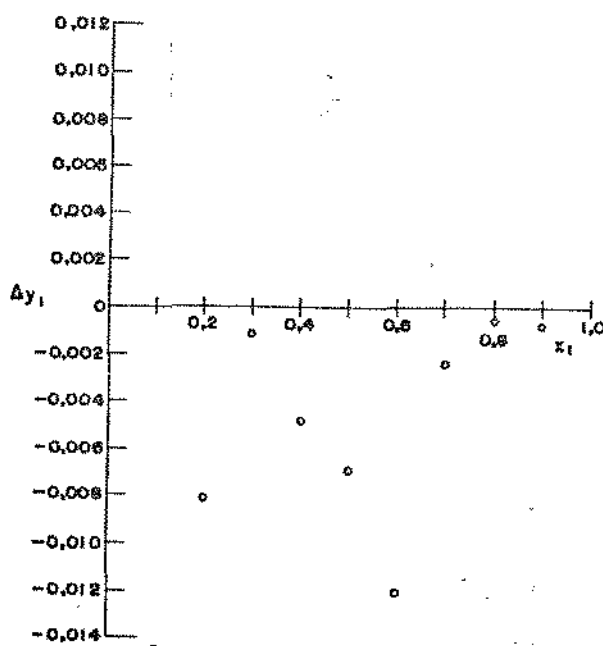


FIG.2.22c - Etanol(1) - Água(2);
 $P=500\text{mmHg}$; $\bar{\Delta}=1,74\%$;
 Ref. (96)

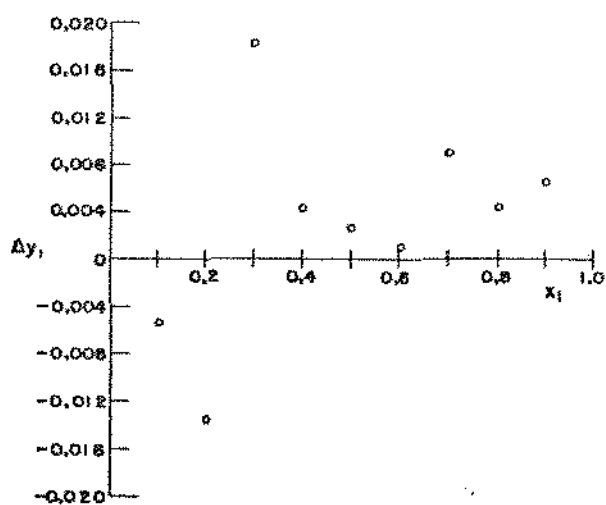


FIG.2.22d - Etanol(1) - Água(2);
 $P=740\text{mmHg}$; $\bar{\Delta}=1,36\%$;
 Ref. (96)

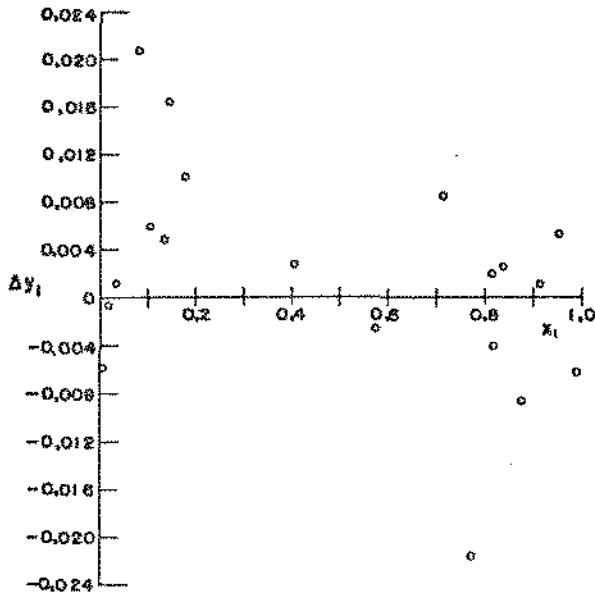


FIG.2.23 - Etanol(1) - Água(2);
 $P=760\text{mmHg}$; $\bar{\Delta}=2,43\%$;
 Ref. (94)

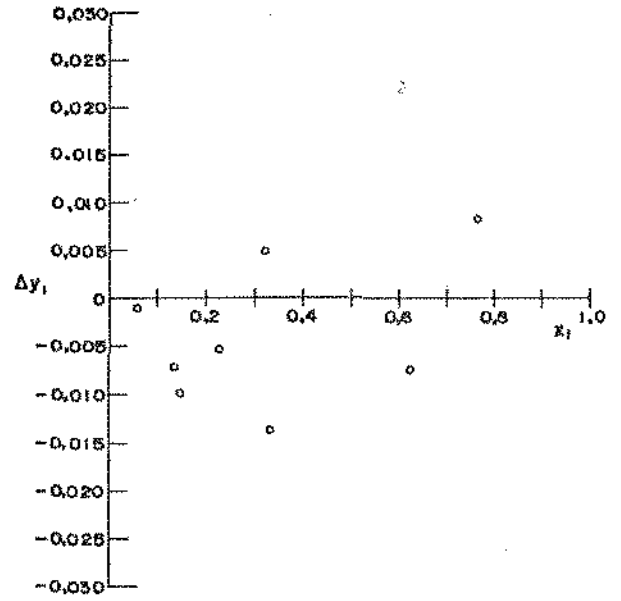


FIG.2.24 - Etanol(1) - Água(2);
 $P=4654\text{mmHg}$; $\bar{\Delta}=1,68\%$;
 Ref. (110)

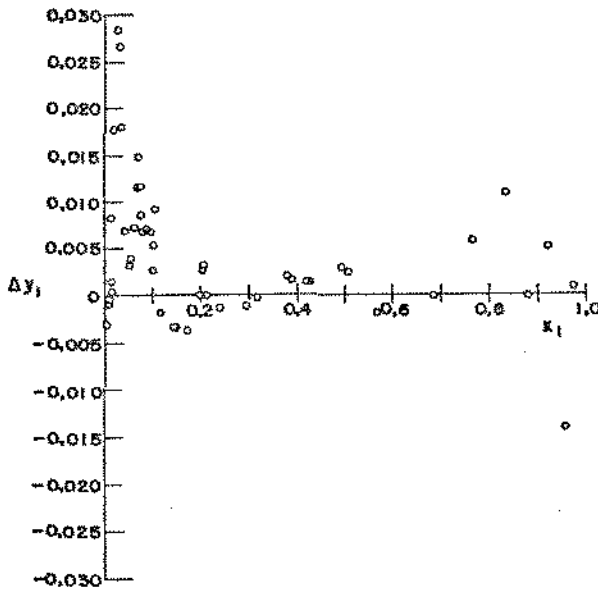


FIG.2.25a - Etanol(1) - Água(2);
 $P=735,35\text{mmHg}$; $\bar{\Delta}=2,96\%$;
 Ref. (111)

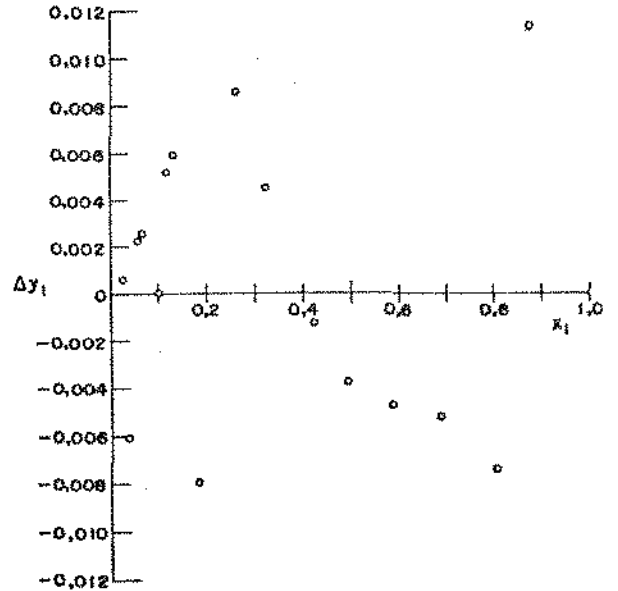


FIG.2.25b - Etanol(1) - Água(2);
 $P=2585,5\text{mmHg}$; $\bar{\Delta}=1,17\%$;
 Ref. (117)

A observação da figura 2.25c ($P=5171,8\text{mmHg}$) permite concluir que a distribuição dos desvios não é aleatória. Para $P=10343,6\text{mmHg}$, o resultado do teste visual não é definitivo, embora haja indícios de inconsistência. Por fim, para $P=15511,6\text{mmHg}$ (figura 2.25e), verificam-se desvios negativos elevados para baixas concentrações de etanol. Para $x_1 > 0,1$, no entanto, a distribuição dos desvios é satisfatória.

A figura 2.26 ilustra bem a importância do exame da distribuição de desvios. Os dados de Rieder e Thompson(113), $P=760\text{mmHg}$, apesar de terem $\bar{\Delta}=1,85\%$, são claramente inconsistentes.

A mesma análise pode ser feita a partir dos dados de Rius e colaboradores(114), que têm $\bar{\Delta}=0,53\%$, bem reduzido, mas apresentam distribuição de desvios que indica a presença de erros sistemáticos (vide figura 2.27).

A distribuição dos desvios nas medidas feitas por Stabnikov e colaboradores(115), $P=380\text{mmHg}$ mostra-se viciada, apresentando comportamento típico de uma curva ajustada. Os autores provavelmente alisaram seus dados por meio de regressão (vide figura 2.28). O teste, neste caso, é inconclusivo.

Os dados de Svobada e colaboradores(117), $P=745\text{mmHg}$ (figura 2.29) apresentam exatamente o mesmo comportamento. Novamente, o teste é inconclusivo.

As medições de Van Zandijcke e Verhoeve(118), $P=760\text{mmHg}$, estão ilustradas na figura 2.30. Nota-se que os desvios são sistematicamente positivos, caracterizando a inconsistência dos dados.

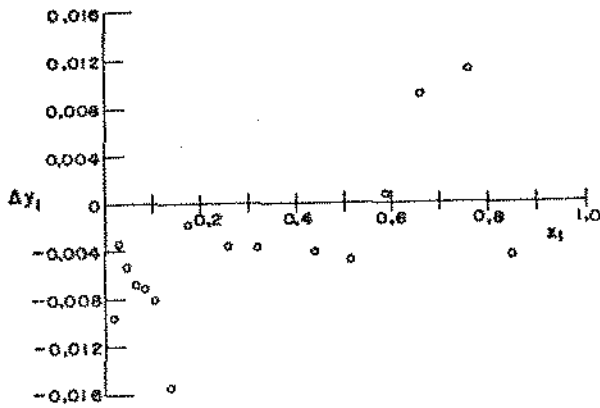


FIG.2.25c - Etanol(1) - Água(2);
 P=5171,8mmHg; $\bar{\Delta}$ =
 2,32%; Ref. (117)

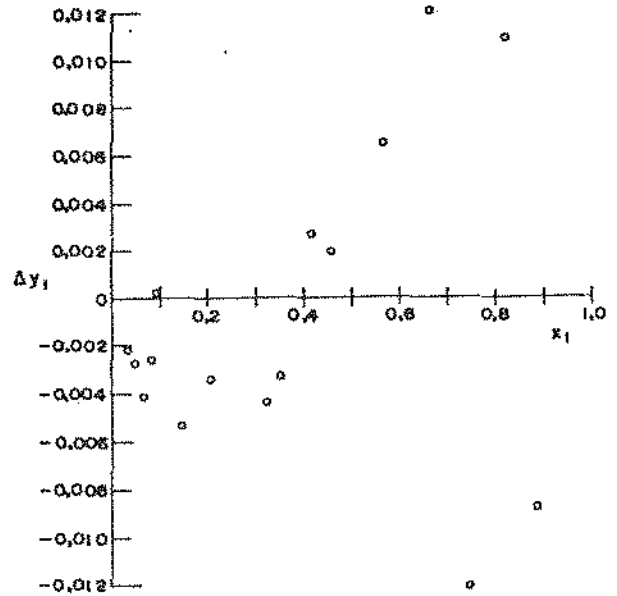


FIG.2.25d - Etanol(1) - Água(2);
 P=10343,6mmHg; $\bar{\Delta}$ =
 0,95%; Ref. (117)

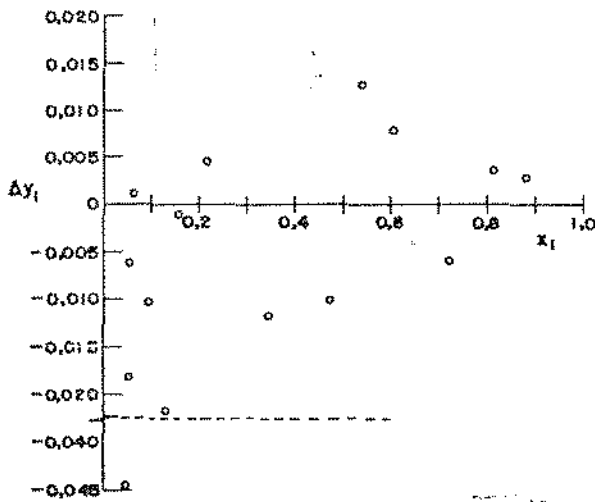


FIG.2.25e - Etanol(1) - Água(2);
 P=15511,6mmHg; $\bar{\Delta}$ =
 1,70%; Ref. (111)

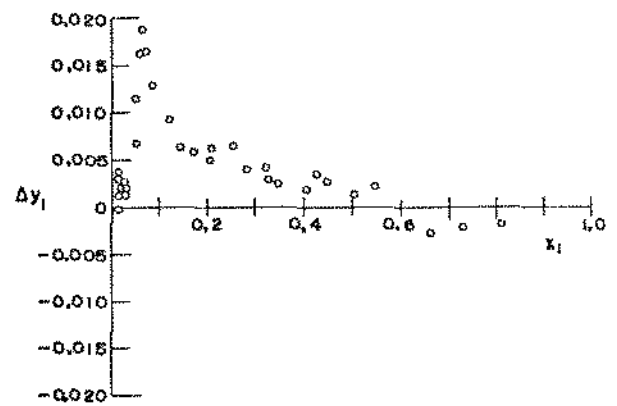


FIG.2.26 - Etanol(1) - Água(2);
 P=760mmHg; $\bar{\Delta}$ =1,85%;
 Ref. (113)

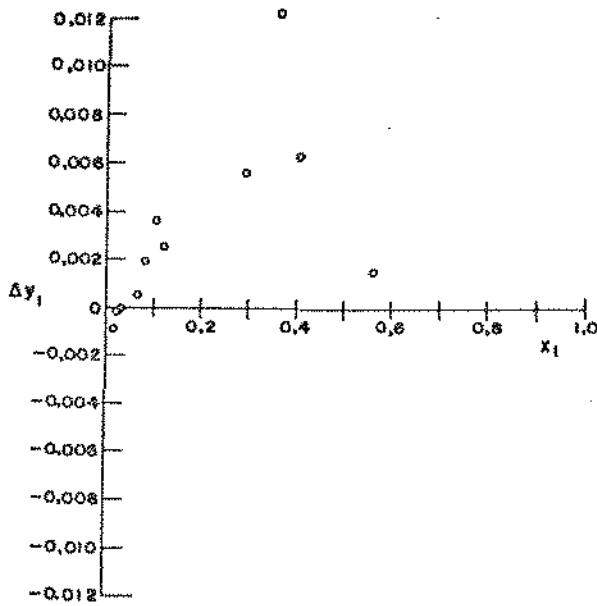


FIG. 2.27 - Etanol(1) - Água(2);
 $P=706\text{mmHg}$; $\bar{\Delta}=0,53\%$
 Ref. (114)

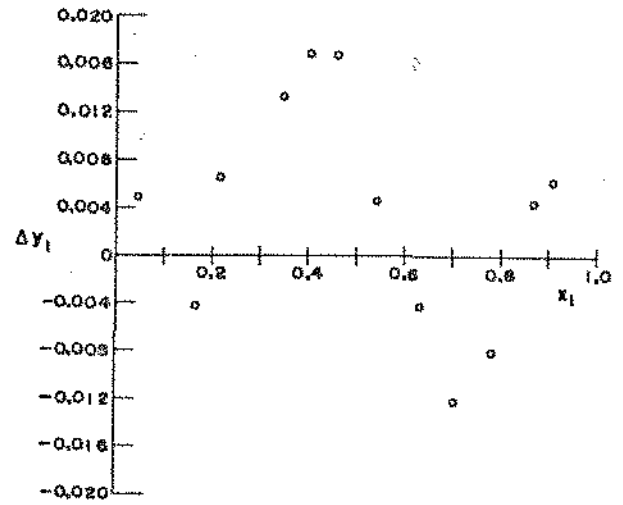


FIG. 2.28 - Etanol(1) - Água(2);
 $P=380\text{mmHg}$; $\bar{\Delta}=1,98\%$
 Ref. (115)

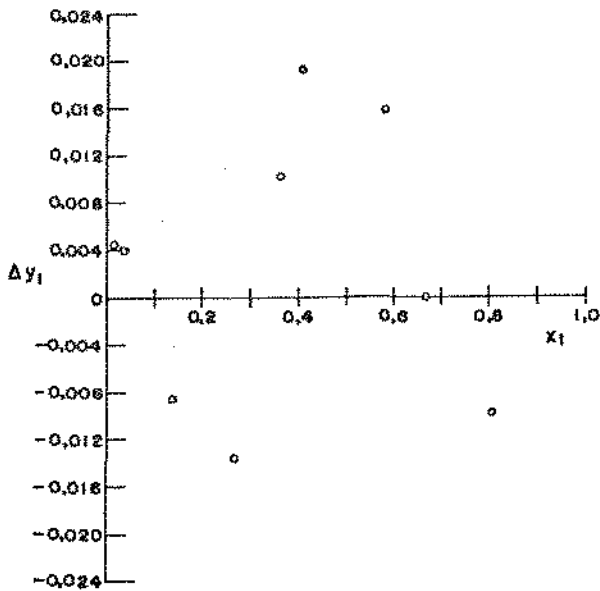


FIG. 2.29 - Etanol(1) - Água(2);
 $P=745\text{mmHg}$; $\bar{\Delta}=2,93\%$
 Ref. (117)

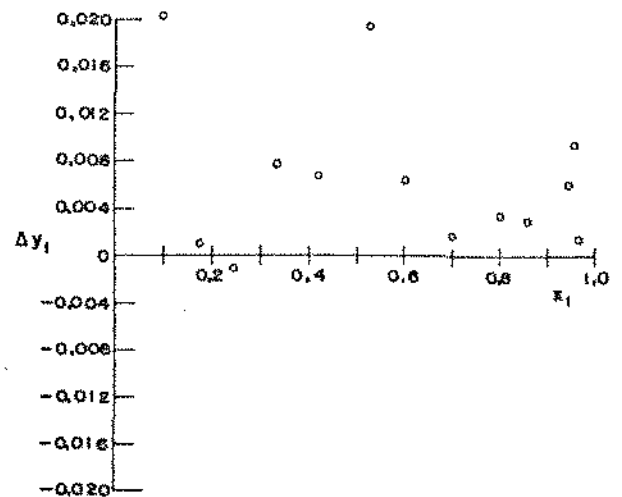


FIG. 2.30 - Etanol(1) - Água(2);
 $P=760\text{mmHg}$; $\bar{\Delta}=2,89\%$
 Ref. (118)

2.7. CONCLUSÕES

O método da equação da coexistência foi aplicado neste trabalho tanto para o teste da consistência termodinâmica quanto para o cálculo da composição da fase vapor quando esta não é medida, com resultados satisfatórios. Podem ser enumeradas várias características positivas da abordagem adotada.

1) Baseia-se no método direto e, portanto, dispensa a adoção "a priori" de modelos de interação da fase líquida e a utilização de pressões de saturação dos componentes puros quando estas não fazem parte dos dados levantados. Contorna-se, assim, uma séria restrição do método indireto.

2) Utiliza correlações P-V-T que não são ajustadas a partir dos dados de equilíbrio. O coeficiente cruzado usado na regra de mistura para o cálculo da temperatura crítica ($T_{C_{ij}}$) de Tsouopoulos (32) é uma excessão a esta afirmativa, mas sua influência no resultado final não é considerável.

3) Seu processamento computacional é simples e rápido, sem qualquer problema de convergência quando a integração ocorre no sentido correto (pressões crescentes no caso isotérmico e temperaturas decrescentes no isobárico).

4) Calcula composições ponto a ponto, permitindo a identificação de eventuais pontos "fora da curva".

5) Baseia suas conclusões em desvios obtidos em relação a propriedade diretamente medida.

Sua característica negativa está ligada ao método numérico de integração passo a passo, onde o resultado em um ponto é influenciado apenas pelos cálculos feitos anteriormente.

Conforme já mencionado anteriormente, a solução da equação da coexistência simultaneamente em todos os pontos experimentais contorna este inconveniente, mas o método tem sérios problemas de convergência. De qualquer forma, esta questão merece maior análise, ficando como sugestão para uma continuação deste trabalho.

Constata-se, assim, que este teste de consistência é sensível e de fácil utilização. Quando o método foi aplicado aos dados de equilíbrio líquido-vapor do par etanol-água disponíveis na literatura, verificou-se que poucos conjuntos satisfazem integralmente aos critérios aqui estabelecidos. Estes critérios, no entanto, são flexíveis. Além disto, como em todo teste de consistência mais rigoroso, muitas vezes os resultados são inconclusivos, ou seja, embora haja sinais de inconsistência, tais indicações não são suficientes para uma conclusão definitiva.

Os dados etanol-água analisados neste trabalho podem, assim, ser agrupados em quatro conjuntos:

1) Dados que satisfazem aos critérios de consistência: Mertl(76), $T=40^{\circ}\text{C}$ (sem o ponto $x_1=0,062$); Othmer e colaboradores(110), $P=4654\text{mmHg}$.

2) Dados para os quais o teste foi inconclusivo: Baar-David e Dodge(40), $T=200^{\circ}\text{C}$; Vrevsky(79), $T=74,79^{\circ}\text{C}$; Griswold e colaboradores(41), $T=200^{\circ}\text{C}$; Jones e colaboradores(56), $P=760\text{mmHg}$; Kojima e colaboradores(75), $P=760\text{mmHg}$; Otsuki e Williams(111), $P=10343,6\text{mmHg}$ e $15511,6\text{mmHg}$; Stabnikov e colaboradores(115), $P=380\text{mmHg}$; Svoboda e colaboradores(117), $P=745\text{mmHg}$.

3) Dados que não satisfazem aos critérios de consistência: os demais das tabelas 2.6 e 2.8.

4) Dados em que y não foi medido: Pemberton e Mash(4), $T=30^{\circ}\text{C}$, 50°C , 70°C e 90°C ; d'Ávila e Silva(5), $T=10^{\circ}\text{C}$, 15°C , 20°C , 25°C e 30°C ; d'Ávila e Cotrim(104), $T=30^{\circ}\text{C}$ e 35°C .

Finalmente, conclui-se deste quadro que, apesar do grande número de dados disponíveis na literatura para o par etanol-gua, cabe ainda maior esforço experimental na tentativa de se obterem mais dados de equilíbrio consistentes, principalmente para a faixa de temperaturas superior a 100°C .

CAPÍTULO 3

CORRELAÇÕES DE DADOS DE EQUILÍBRIO
LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA ETANOL-ÁGUA3.1. INTRODUÇÃO - CÁLCULO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

O objetivo deste capítulo é a obtenção de correlações termodinâmicas que representem, com a maior fidelidade possível, o equilíbrio líquido-vapor da mistura etanol-água a pressões baixas e moderadas.

O cálculo do equilíbrio líquido-vapor, ou, de forma mais geral, do equilíbrio de fases de misturas multicomponentes tem por finalidade básica a caracterização completa do estado termodinâmico de um sistema multifásico. Neste caso, as propriedades diretamente mensuráveis são, em última análise, P , T , x e y .

Conforme já visto (item 2.1), a regra das fases de Gibbs garante que, uma vez o sistema em equilíbrio, apenas algumas destas variáveis são suficientes para fixar inequivocamente este estado. O que se denomina cálculo do equilíbrio é, então, a determinação das demais propriedades a partir daquelas pré-fixadas.

Demonstra-se (25,119,120) que os critérios de equilíbrio de fases resumem-se às equações (vide apêndice 1):

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T^{\gamma} = \dots \quad (\text{A.1})$$

$$P^{\alpha} = P^{\beta} = P^{\gamma} = \dots \quad (\text{A.2})$$

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \hat{f}_i^\gamma = \dots, \quad i=1, NC \quad (A.3)$$

onde $\alpha, \beta, \gamma, \dots$, indicam as várias fases presentes.

O cálculo do equilíbrio consiste na resolução de (A.1) a (A.3), juntamente com os balanços materiais

$$\sum_{i=1}^{NC} x_i = 1 \quad (3.1)$$

$$e \quad \sum_{i=1}^{NC} y_i = 1 \quad (3.2)$$

A utilização das fugacidades dos componentes em cada fase (\hat{f}_i) ao invés do potencial químico (μ_i), proposta por Lewis, contorna o comportamento inconveniente de μ_i , que tende a $-\infty$ quando P tende a zero (120). Já a fugacidade tende, neste caso, à pressão parcial do componente.

Para se utilizar as equações (A.3), torna-se necessário relacionar \hat{f}_i com T, P, x e y . A determinação da fugacidade dos componentes na fase vapor (\hat{f}_i^V) é classicamente feita através da expressão:

$$\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V y_i P \quad (3.3)$$

O coeficiente de fugacidade de i na fase vapor ($\hat{\phi}_i^V$) é obtido a partir da equação P-V-T adotada, utilizando a relação termodinâmica exata (120):

$$\ln \hat{\phi}_i^V = - \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\frac{RT}{P} - \bar{V}_i \right) dP, \quad [T, y_i \text{ constantes}] \quad (3.4)$$

onde T é a temperatura do sistema.

Para o cálculo da fugacidade dos componentes na fase líquida (\hat{f}_i^L), há duas opções possíveis. Uma consiste em integrar a equação P-V-T até a fase líquida, obtendo-se para $\hat{\phi}_i^L$ expressão semelhante à (3.4). Para tanto, é necessário dispor de equações P-V-T que representem as duas fases igualmente bem, como, por exemplo, as de Benedict-Webb-Rubin(121,122), Redlich-Kwong(123), em suas várias modificações (sendo a de Soave(38,39) a mais conhecida), Peng e Robinson(124), dentre outras. Deve-se notar que estas equações têm de representar bem a mistura em questão desde a pressão zero até a P do sistema, com os componentes na fase líquida (vide equação (3.4)). Isto complica consideravelmente o problema.

Outra abordagem utiliza o conceito de atividade (a_i) que é, em última análise, uma relação entre a fugacidade do componente na mistura (\hat{f}_i) e num estado de referência bem conhecido (f_i^0). O coeficiente de atividade (γ_i) é o quociente entre a_i e x_i . Neste caso:

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (3.5)$$

Um aspecto interessante desta metodologia está no fato de que modelos para γ_i podem ser obtidos, ao menos parcialmente, a partir da teoria das soluções. Desta forma, a utilização desta propriedade se estende ao cálculo do equilíbrio líquido-líquido. Neste trabalho é adotada esta segunda abordagem.

Observando-se a relação (3.5) verifica-se de imediato que o valor de γ_i depende da referência escolhida. As duas referências adotadas na literatura são as soluções ideais conforme a lei de Henry e conforme a lei de Raoult(10). A primeira

é utilizada quando um dos componentes é incondensável, estando, assim, extremamente diluído na fase líquida. Neste caso, para misturas binárias (sendo 2 o componente incondensável, ou soluto):

$$f_2^0 = H_{2,1} \quad (3.6)$$

e $\gamma_2 \rightarrow 1$ quando $x_2 \rightarrow 0$.

Esta normalização de γ_i é conhecida como assimétrica. A generalização para mais de dois componentes é tratada na referência (34), dentre outras.

Quando todos os componentes são condensáveis (como é o caso do par etanol-água), utiliza-se como referência a solução ideal segundo Raoult:

$$f_i^0 = f_i \quad (3.7)$$

e $\gamma_i \rightarrow 1$ quando $x_i \rightarrow 1$.

Esta normalização é denominada simétrica. Em (3.7) f_i representa a fugacidade de i puro na temperatura do sistema e a uma pressão de referência arbitrária. Quando se trabalha a pressões baixas ou moderadas a escolha da pressão de referência (P^F) não é muito delicada, dada a pequena influência de P sobre γ . Para altas pressões, entretanto, este efeito passa a ser considerável, e a escolha de P^F é fundamental.

Existem três referências que são habitualmente tomadas como padrão: a pressão do sistema (P), a pressão de saturação do componente puro à temperatura do sistema (P_i^S) e uma pressão

constante qualquer (P^R), usualmente igualada a zero.

Quando se refere γ_i a P_i^S surge uma inconsistência, uma vez que os componentes da mistura terão, normalmente, pressões de vapor diferentes à mesma temperatura. Conseqüentemente, os coeficientes de atividade ficarão referidos a bases diferentes. A baixas pressões este fato não se mostra relevante, mas o mesmo não pode ser dito quando a pressão tem valores mais elevados (10).

Nos outros dois casos, não há este problema. No entanto, a escolha de uma pressão de referência fixa tem um aspecto vantajoso: se esta pressão for suficientemente baixa (e por isso costuma-se fazer $P^R=0$), a equação de γ_i pode levar em conta apenas a influência de T e x sobre esta propriedade. O efeito da pressão é então quantificado através da seguinte relação termodinamicamente exata (10, 25, 34, 120):

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i^L}{RT} \quad (3.8)$$

A expressão (3.8) é válida quando f_i^0 é obtida a P^R constante ou a P_i^S . No caso da referência ser a pressão P do sistema, substitui-se \bar{V}_i^L por $\bar{V}_i^{E,L}$ em (3.8) (10).

Integrando (3.8) de P^R até P , vem:

$$\gamma_i = \gamma_i^{(P^R)} e^{\int_{P^R}^P \frac{\bar{V}_i^L}{RT} dP} \quad (3.9)$$

onde $\gamma_i^{(P^R)}$ é o coeficiente de atividade na pressão P^R e γ_i na pressão P .

O termo exponencial que surge em (3.9), denominado correção de Poyting (10, 25, 34), é muito próximo de 1 (um) para

baixas pressões, sendo, por isto, frequentemente desprezado nos cálculos de equilíbrio (o que equivale a supor γ_i independente de P).

Para se calcular a fugacidade de referência (f_i^0) na pressão P^r , adota-se neste trabalho o procedimento proposto por Prausnitz e colaboradores (34), que utilizam a seguinte relação:

$$f_i^0 = f_i^{(P_i^S)} e^{\int_{P_i^S}^{P^r} \frac{V_i^L}{RT} dp} \quad (3.10)$$

onde $f_i^{(P_i^S)}$ é a fugacidade do componente puro a P_i^S e T , e novamente surge a correção de Poynting.

Lembrando que na saturação as fugacidades se igualam nas fases líquida e vapor, a equação (3.10) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$f_i^0 = P_i^S \phi_i^S e^{\int_{P_i^S}^{P^r} \frac{V_i^L}{RT} dp} \quad (3.11)$$

O coeficiente de fugacidade de i puro na saturação (ϕ_i^S) é então calculado pela expressão (3.4), e P_i^S é obtido a partir de uma correlação de pressão de vapor dos componentes puros.

Assim, substituindo (3.11) e (3.9) em (3.5) e igualando a (3.3), vem:

$$Y_i \hat{\phi}_i^V = \gamma_i e^{\int_{P^r}^P \frac{V_i^L}{RT} dp} P_i^S \phi_i^S e^{\int_{P_i^S}^{P^r} \frac{V_i^L}{RT} dp} \quad (3.12)$$

onde se omite o índice (P^r) de γ_i , que é definida à pressão $P^r=0$.

Como as correções de Poynting não são muito significativas nas pressões baixas e moderadas de que trata este trabalho, admite-se a seguinte simplificação (10,21):

$$\bar{V}_i^L \approx \underline{V}_i^L \approx \underline{V}_i^L(T) \quad (3.13)$$

ou seja, despreza-se o volume de mistura da fase líquida e a influência da pressão sobre o volume molar do líquido puro. A partir daí, a expressão (3.12) simplifica-se para:

$$y_i \hat{\phi}_i^V = x_i \gamma_i P_i^S \phi_i^S e^{-\frac{V_i^L}{RT}(P-P_i^S)} \quad (3.14)$$

A expressão (3.14) (que, na realidade, é a equação (A.3)), juntamente com (A.1), (A.2), (3.1) e (3.2) será utilizada nos cálculos de equilíbrio da mistura etanol-água deste capítulo, feitos todos a pressões baixas e moderadas.

Para que os resultados destes cálculos sejam precisos, é indispensável, principalmente em se tratando de mistura com forte desvio da idealidade como esta, que se disponha de boas correlações para o cálculo de γ_i , com parâmetros ajustados a partir de dados experimentais confiáveis. O ajuste destes parâmetros e a seleção dos modelos de γ_i que melhor representam o par etanol-água são feitos, neste capítulo, com base em critérios descritos nos itens subsequentes.

A aplicação final destas correlações visa, neste trabalho, a análise da destilação do álcool etílico do ponto de vista da termodinâmica do equilíbrio. Para isto, há duas abordagens possíveis do problema. A mais tradicional consiste em se correlacionar dados medidos a pressão constante, admitindo-se,

então, que a destilação é processo isobárico (ao menos no que se refere ao equilíbrio de fases). Este enfoque é, na verdade, uma solução aproximada do problema, em primeiro lugar porque na destilação industrial do etanol, em colunas com mais de 30 pratos, a pressão varia consideravelmente; em segundo lugar porque os parâmetros das equações de γ_1 obtidos a partir de dados isobáricos são valores médios, dado que neste caso a temperatura varia e nem sempre se pode supor que a solução seja atérmica ou regular sem incorrer em erros consideráveis.

Uma outra abordagem se baseia na utilização de dados medidos a temperatura constante. Os parâmetros das equações de γ_1 assim obtidos são então correlacionados em função da temperatura. Este enfoque é mais preciso tanto do ponto de vista termodinâmico quanto do de processo (a variação da pressão durante a destilação pode ser facilmente considerada). No entanto, torna-se necessário dispor de número considerável de dados isotérmicos, cobrindo a faixa de temperaturas de interesse.

A primeira abordagem, embora aproximada, é amplamente utilizada em projeto, em função do menor esforço experimental e computacional necessário. Entretanto, a segunda abordagem, além de mais rigorosa, é mais geral: desde que a faixa de temperaturas abrangida seja suficientemente larga a correlação obtida pode ser útil em outros processos além da destilação, como, por exemplo, na extração líquido-líquido. Neste trabalho será utilizado o segundo enfoque.

Da análise feita no capítulo anterior, conclui-se que são poucos os dados de equilíbrio etanol-água que atendem integralmente aos rigorosos critérios do teste da equação da

coexistência. Com efeito, dos dados isotérmicos, apenas os de Mertl(76), $T=40^{\circ}\text{C}$, excluído o ponto $x_1=0,062$, são considerados sem dúvida consistentes. Como são necessários dados em uma faixa de temperaturas considerável para se quantificar satisfatoriamente a dependência de γ_1 com T , e tendo em vista que critérios de consistência são sempre flexíveis, faz-se aqui a opção de se utilizar também os dados isotérmicos que apresentaram resultados inconclusivos quanto à sua consistência interna: Vreysky(79), $T=74,79^{\circ}\text{C}$; Baar-David e Dodge(40) e Griswold e colaboradores(41), $T=200^{\circ}\text{C}$.

Apenas estes dados, no entanto, seriam insuficientes. Após análise criteriosa dos métodos experimentais e resultados obtidos por Pemberton e Mash(4), d'Ávila e Silva(5) e d'Ávila e Cotrim(104), e dada a carência de dados isotérmicos consistentes, opta-se por incluir estes dados na série utilizada para o ajuste de γ_1 , apesar dos autores não terem levantado valores de y , o que inviabiliza o teste de sua consistência.

Assim, a faixa de temperaturas abrangida irá de 10°C a 200°C .

É também tratada neste capítulo a estimativa de coeficientes de atividade à diluição infinita (γ_1^{∞}) e a predição de entalpias de excesso (H^E) a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor.

Para ilustrar a utilização das correlações obtidas, são apresentados procedimentos computacionais para o cálculo de temperaturas e pressões de bolha. Estes algoritmos são então aplicados na previsão de pontos de azeotropia.

3.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Conforme foi visto no item anterior, pode ser conveniente a utilização do conceito de coeficiente de atividade nos cálculos de equilíbrio. Para tanto, é necessário dispor de equação que relacione γ_i com T e x. Assim, o tratamento de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor normalmente inclui o ajuste de algum tipo de correlação para γ_i . Com efeito, a maioria dos autores que publicam dados do par etanol-água adota este procedimento. A referência(44) traz os resultados do ajuste de cinco modelos de γ_i , para um grande número de dados experimentais.

Verifica-se, ao se analisar a literatura, que os modelos mais conhecidos para a determinação do excesso de energia livre de Gibbs (G^E) da fase líquida (e portanto, de γ_i) foram todos testados no sistema etanol-água.

Estes modelos podem ser reunidos em três categorias: totalmente empíricos, semi-empíricos e teóricos. Em qualquer circunstância, estas equações devem atender, na medida do possível, a algumas características: seus parâmetros não devem ser em número excessivo e as equações devem ser facilmente extensíveis para misturas multicomponentes, de preferência sem a necessidade de outros parâmetros além dos binários. Como será visto, entretanto, nem todas as correlações atendem a estes critérios.

Na abordagem teórica, procura-se obter expressões para γ_i cujos parâmetros sejam unicamente calculados a partir de dados volumétricos dos componentes puros. Esta pretensão, entretanto, não é alcançada por nenhum dos modelos existentes atualmente, dado o conhecimento ainda pequeno do comportamento molecular

das soluções (10).

Com efeito, conforme afirmam Maurer e Prausnitz (125), as teorias das soluções atualmente existentes consideram apenas os efeitos intermoleculares devidos à alterações das vizinhanças de uma molécula quando ocorre a mistura, desprezando os efeitos sobre as energias de rotação e vibração desta molécula. Esta hipótese, no entanto, é muito simplista, segundo afirmam estes autores.

Assim, o que se observa é que as correlações atualmente em uso baseiam-se em abordagens semi-empíricas (onde há ainda alguma base teórica para a dedução da equação proposta) ou totalmente empíricas. De qualquer forma, em ambos os casos os parâmetros são obtidos a partir de dados experimentais de equilíbrio.

Várias referências (8,10,42) trazem apanhados das equações propostas para o coeficiente de atividade. Passa-se, a seguir, à descrição sucinta dos modelos utilizados na literatura para o tratamento de dados do par etanol-água. Embora esta série não esgote o grande número de equações existentes (vide, por exemplo, a referência (8)), ela abarca todas as expressões mais comumente utilizadas no cálculo de γ .

A primeira teoria das soluções, cronologicamente falando, deve-se a van Laar, datando do início do século. Para calcular o excesso de energia livre de Gibbs da solução (G^E), van Laar constrói um processo termodinâmico teórico que, a temperatura constante, parte dos componentes puros na fase líquida (a T e P do sistema) e vaporiza-os até o estado de gás ideal,

onde ocorre a mistura. Por fim, a solução é recomprimada até a pressão original. Para se determinar G^E , admitem-se desprezíveis o excesso de volume (V^E) e o excesso de entropia (S^E) da mistura líquida.

O cálculo das propriedades termodinâmicas é feito utilizando a equação de van der Waals (10, 120) tanto para os fluidos puros como para a mistura.

A partir destas hipóteses, chega-se à conhecida equação de van Laar (vide, por exemplo, a dedução existente na referência (10)), que, para um sistema binário, é:

$$\ln \gamma_i = A_{ij} \left[\frac{x_j A_{ji}}{x_i A_{ij} + x_j A_{ji}} \right]^2, \quad i=1,2 \quad (3.15)$$

Os parâmetros A_{12} e A_{21} podem, pela teoria de van Laar, ser obtidos a partir das constantes de van der Waals dos componentes, sendo inversamente proporcionais à temperatura (o que implica em que $\ln \gamma_i$ seja inversamente proporcional a T , coerentemente com a hipótese de solução regular).

Como seria de se esperar, os resultados obtidos a partir da teoria são pobres. Isto se deve, principalmente, à inadequação da equação de van der Waals para prever o comportamento de fluidos puros e misturas reais. Além disto, devido à regra de mistura usada no cálculo dos coeficientes cruzados de van der Waals, o modelo teórico não prevê desvios negativos da idealidade (10).

A equação (3.15) pode ser obtida, alternativamente, a partir de uma abordagem semi-empírica, admitindo-se que G^E é

bem representada por uma expansão de Wohl (8,10) a qual, para uma mistura binária, tem a seguinte forma:

$$\frac{G_E}{RT(x_1q_1+x_2q_2)} = 2a_{12}z_1z_2 + 3a_{112}z_1^2z_2 + 3a_{122}z_1z_2^2 + 4a_{1112}z_1^3z_2 + 4a_{1122}z_1z_2^3 + 6a_{1122}z_1^2z_2^2 + \dots \quad (3.16)$$

onde se utilizam as frações volumétricas efetivas dos componentes:

$$z_1 = \frac{x_1q_1}{x_1q_1+x_2q_2} \quad \text{e} \quad z_2 = \frac{x_2q_2}{x_1q_1+x_2q_2} \quad (3.17)$$

A equação (3.16), válida para uma determinada T e P, tem dois tipos de parâmetros: o volume efetivo da molécula de i (q_i) e o parâmetro de interação (a). O volume efetivo relaciona-se com o tamanho da molécula, ou, mais precisamente, com sua região de influência na solução. Os parâmetros são constantes características da interação entre moléculas diferentes; $a_{12}=a_{21}$ representam a interação entre uma molécula do componente 1 e outra do 2; a_{112} representa a interação entre duas moléculas de 1 e uma de 2, etc. Os parâmetros a_{ii} , a_{iii} , ... são nulos em face da condição de contorno $G^E=0$ para $x_1=1$ e $x_1=0$.

Truncando a expansão de Wohl, (3.16), no primeiro termo e derivando (conforme a expressão (2.2.c)), recai-se de imediato na equação de van Laar, com $A_{12}=2q_1a_{12}$ e $A_{21}=2q_2a_{12}$. Neste caso, os coeficientes A_{ij} passam a ser parâmetros empíricos.

Apesar desta simplificação, observa-se que, muitas vezes, a equação de van Laar com parâmetros ajustados a dados

experimentais fornece excelentes resultados, mesmo para misturas com forte desvio da idealidade(10). Nestes casos, a equação (3.15) é pouco mais que uma expressão empírica, mas de grande utilidade em interpolações e extrapolações, dada sua simplicidade matemática. Outro aspecto positivo neste modelo é que sua extensão para sistemas multicomponentes é imediata, sem necessidade de outros parâmetros além dos binários(8,10,27).

A única restrição ao uso de (3.15) é que ela não prevê máximos e mínimos nas curvas de $\ln \gamma_i$ em função de x . Este comportamento, no entanto, é pouco comum, não ocorrendo para o par etanol-água.

Uma tentativa de aperfeiçoar o modelo de van Laar, livrando-o das limitações impostas pela equação de van der Waals, é a teoria de Scatchard-Hildebrand(10,126). Entretanto, a equação resultante não se aplica a fluidos polares, mesmo quando acrescida de parâmetros empíricos(10).

A partir da expansão de Wohl pode ser obtida outra equação para γ largamente utilizada. Admite-se que $q_1=q_2$ (vide equação (3.17)), ou seja, que as moléculas dos dois componentes são similares. Derivando (3.16) (conforme (2.2c)) e truncando no termo cúbico, chega-se à equação de Margules de três sufixos (dois parâmetros).

$$\ln \gamma_i = x_j^2 [A_{ij} + 2(A_{ji}-A_{ij}) x_i] \quad (3.18)$$

onde A_{12} e A_{21} podem ser relacionados com os parâmetros "q" e "a" de Wohl(8,10).

Se (3.16) for truncada no termo de quarto grau, ao

invés do cúbico, recai-se na equação de Margules de quatro sufixos (três parâmetros):

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[A_{ij} + 2(A_{ji} - A_{ij} - D)x_i + 3Dx_i^2 \right] \quad (3.19)$$

A extensão de (3.18) e (3.19) para multicomponentes não é imediata. Se não forem feitas outras hipóteses simplificadoras, tornam-se necessários mais parâmetros além dos binários (10).

Outra equação empírica largamente utilizada é a expansão de Redlich-Kister:

$$\ln \gamma_i = a_i x_j^2 + b_i x_j^3 + c_i x_j^4 + d_i x_j^5 + e_i x_j^6 + \dots \quad (3.20)$$

É imediato demonstrar que (3.20), truncada no termo cúbico, é um rearranjo matemático de (3.18) e, truncada no termo de quarto grau, um rearranjo de (3.19).

Wilson (127) apresenta um modelo semi-empírico que introduz o conceito de composição local, utilizado nas teorias das soluções mais recentes. O ponto de partida de Wilson é o modelo de Flory-Huggins (10), válido para soluções cujos componentes sejam quimicamente semelhantes, embora as moléculas possam diferir grandemente em tamanho (o caso típico são as soluções atêrmicas de polímeros). A equação de Flory-Huggins é (10):

$$\ln \gamma_i = \ln \left[1 - \left(1 - \frac{1}{m} \right) \phi_2 \right] + \left(1 - \frac{1}{m} \right) \phi_2 \quad (3.21)$$

onde 1 é o solvente e 2 o soluto (polímero). A constante m é proporcional ao tamanho das moléculas, e normalmente vale:

$$m = \frac{V_2}{V_1} \quad (3.22)$$

Neste caso, a fração volumétrica ϕ é:

$$\phi_i = \frac{x_i V_i}{x_i V_i + x_j V_j} \quad (3.23)$$

O procedimento adotado por Wilson consiste em utilizar as equações (3.21) e (3.22), e alterar a expressão (3.23), utilizando composições locais no lugar das frações molares x_i . Para se compreender o conceito de composição local, inicialmente em um sistema binário, deve-se imaginar uma molécula central, por exemplo do componente 1, cercada por moléculas de 1 e 2. Wilson admite que a razão entre a probabilidade de se encontrar uma molécula de 2 e a probabilidade de se achar uma de 1 nas vizinhanças da molécula central (de 1, no caso) é:

$$\frac{\theta_{21}}{\theta_{11}} = \frac{x_2 e^{-\frac{\lambda_{12}}{RT}}}{x_1 e^{-\frac{\lambda_{11}}{RT}}} \quad (3.24a)$$

Tomando a molécula 2 como central, chega-se a:

$$\frac{\theta_{12}}{\theta_{22}} = \frac{x_1 e^{-\frac{\lambda_{12}}{RT}}}{x_2 e^{-\frac{\lambda_{22}}{RT}}} \quad (3.24b)$$

Nas equações (3.24a) e (3.24b), os θ_{ij} são denominados composições locais de i ao redor da molécula central j . As exponenciais são denominadas fatores de Boltzmann, e os parâmetros λ_{ij} são função da energia potencial das moléculas em questão.

Observe-se que as equações (3.24a,b) expressam uma distribuição não-aleatória das moléculas dos componentes na mistura. Se esta distribuição fosse aleatória (como supõem teorias mais simplificadas), as composições locais seriam iguais às frações molares e $\theta_{21} = \theta_{22} = x_2$) e, conseqüentemente, $\lambda_{ij} = 0$ para todos i e j .

Pode-se definir a fração volumétrica local do componente i como:

$$\xi_i = \frac{\theta_{ii} V_i}{\theta_{ii} V_i + \theta_{ji} V_j} \quad (3.25)$$

Substituindo (3.24a e b) em (3.25), vem:

$$\xi_i = \frac{x_i V_i e^{-\frac{\lambda_{ii}}{RT}}}{x_i V_i e^{-\frac{\lambda_{ii}}{RT}} + x_j V_j e^{-\frac{\lambda_{jj}}{RT}}} \quad (3.26)$$

Utilizando ξ_i ao invés de ϕ_i na equação (3.21), chega-se à equação de Wilson:

$$\ln \gamma = C \left[-\ln(x_i + \Lambda_{ij} x_j) + \frac{\Lambda_{ij} x_j}{x_i + \Lambda_{ij} x_j} - \frac{\Lambda_{ji} x_j}{x_j + \Lambda_{ji} x_i} \right] \quad (3.27)$$

com

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} e^{-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}} = \frac{V_j}{V_i} e^{-\frac{\Delta\lambda_{ij}}{RT}} \quad (3.28)$$

A constante C é introduzida para que se possa representar sistemas parcialmente miscíveis, que a equação original (com $C=1$) não prediz. Os parâmetros C , $\Delta\lambda_{12}$ e $\Delta\lambda_{21}$ são obtidos a partir de dados experimentais.

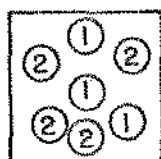
A equação (3.27) é facilmente extensível a misturas multicomponentes, sem necessidade de outros parâmetros. Entretanto, assim como a de van Laar, a equação de Wilson não admite máximos e mínimos nas curvas $\ln \gamma_1 = f(x)$ (10).

Mais recentemente, foram desenvolvidas duas outras equações semi-empíricas que combinam o conceito de composição local (ou seja, arranjo não-aleatório) com uma generalização da teoria dos dois fluidos de Scott(128): as equações NRTL e UNIQUAC.

A idéia básica da teoria dos dois fluidos consiste em supor que uma propriedade residual M qualquer de uma mistura binária é dada por:

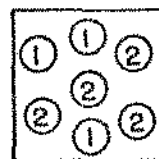
$$M = x_1 M^{(1)} + x_2 M^{(2)} \quad (3.30)$$

onde $M^{(1)}$ e $M^{(2)}$ são as propriedades residuais de dois fluidos hipotéticos. Estes fluidos têm suas moléculas dispostas espacialmente em forma de treliça, sendo que cada conjunto de moléculas vizinhas é denominado célula. No fluido hipotético (1) a molécula central de todas as células é do componente 1 e no fluido (2) do componente 2. A figura (3.1) exemplifica dois fluidos, conforme (10,125,129).



FLUIDO HIPOTÉTICO(1)

$$\begin{aligned} Z &= 6 \\ \theta_{11} &= 1/3 \\ \theta_{21} &= 2/3 \end{aligned}$$



FLUIDO HIPOTÉTICO(2)

$$\begin{aligned} Z &= 6 \\ \theta_{12} &= 1/2 \\ \theta_{22} &= 1/2 \end{aligned}$$

FIGURA 3.1 - Teoria dos dois fluidos

Denomina-se número de correlação (Z) ao número de moléculas que cercam a central, em cada célula. Na figura, adota-se arbitrariamente $Z=6$ (usualmente admite-se $Z=10$) (10, 34).

Na teoria original de Scott, tenta-se obter $M^{(1)}$ e $M^{(2)}$ a partir das propriedades das substâncias puras, adotando-se determinadas regras de mistura para os coeficientes (ou seja, segue-se o princípio dos estados correspondentes).

Renon (10,129,130), ao invés disto, admite que:

$$g^{(1)} = \theta_{11}g_{11} + \theta_{21}g_{21} \quad (3.31a)$$

e

$$g^{(2)} = \theta_{12}g_{12} + \theta_{22}g_{22} \quad (3.31b)$$

onde $g^{(i)}$ é a energia livre de Gibbs residual molar do fluido hipotético (i) (ou seja, a diferença entre G no estado real e no de gás ideal à mesma temperatura, pressão e composição).

A razão entre as composições locais θ_{ij} é expressa de forma análoga à de Wilson (equações (3.24a e b)):

$$\frac{\theta_{21}}{\theta_{11}} = \frac{x_2 e^{-\frac{\alpha_{12}g_{12}}{RT}}}{x_1 e^{-\frac{\alpha_{12}g_{11}}{RT}}} \quad (3.32a)$$

e

$$\frac{\theta_{12}}{\theta_{22}} = \frac{x_1 e^{-\frac{\alpha_{21}g_{12}}{RT}}}{x_2 e^{-\frac{\alpha_{21}g_{22}}{RT}}} \quad (3.32b)$$

onde, novamente, chega-se à distribuição aleatória quando $\alpha_{ij}=0$. Renon considera $\alpha_{12}=\alpha_{21}=\alpha$, constante (129).

Para o componente i puro, a expressão (3.31) reduz-se a:

$$g_{\text{puro}}^{(i)} = \theta_{ii} \quad (3.33)$$

O excesso de energia livre de Gibbs da solução é então dado por (10,129):

$$\underline{G}^E = x_1 \left(g^{(1)} - g_{\text{puro}}^{(1)} \right) + x_2 \left(g^{(2)} - g_{\text{puro}}^{(2)} \right) \quad (3.34)$$

Substituindo (3.31), (3.32) e (3.33) em (3.34), vem:

$$\frac{\underline{G}^E}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right] \quad (3.35)$$

Derivando, conforme (2.2 c):

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[\tau_{ji} \left(\frac{G_{ji}}{x_i + x_j G_{ji}} \right)^2 + \frac{\tau_{ij} G_{ij}}{(x_j + x_i G_{ij})^2} \right] \quad (3.36)$$

A expressão (3.36) é a equação NRTL ("non-random, two-liquid"), onde:

$$G_{ij} = e^{-\alpha \tau_{ij}} \quad (3.37)$$

e

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (3.38)$$

A equação (3.36), aplicável inclusive a sistemas parcialmente miscíveis, pode representar o equilíbrio líquido-líquido de forma satisfatória, sendo de extensão imediata a sistemas multicomponentes. O parâmetro α pode ser estimado a partir

de dados dos componentes puros, ajustado aos dados de equilíbrio ou admitido constante(34,129). Para sistemas polares, recomenda-se adotar $\alpha = -1$. Os parâmetros Δg_{12} e Δg_{21} são empíricos.

A última equação aqui abordada denomina-se UNIQUAC ("universal quasi-chemical"), tendo sido proposta por Abrams e Prausnitz(131) a partir da generalização, para moléculas de tamanho e forma diferentes, da teoria quase-química de Guggenheim(132). Ligeiramente modificada por Anderson(133), esta equação é deduzida por Maurer e Prausnitz(125) a partir da teoria dos dois fluidos com distribuição molecular não-aleatória.

Nesta dedução, admite-se inicialmente que as moléculas são esféricas e de tamanho semelhante, com forças intermoleculares de curto alcance (só afetando suas vizinhanças imediatas) e aditivas par a par (isto é, a energia total é a soma das energias potenciais de todos os pares, como se estivessem isolados). Neste caso, adotando uma disposição molecular em forma de treliça, a energia necessária para vaporizar isotermicamente uma molécula, por exemplo do componente 1, até o estado de gás ideal, vale $\frac{1}{2} Z u_{11}^{\text{puro}}$ (onde Z é o coeficiente de correlação e u_{11}^{puro} um parâmetro característico da energia potencial do par 1-1, puro). Por outro lado, quando esta molécula é condensada até o fluido hipotético (1) (constituído apenas por células com moléculas 1 centrais), a energia liberada no processo vale $\frac{1}{2} Z (\theta_{11} u_{11}^{(1)} + \theta_{21} u_{21}^{(1)})$, caso se considere que Z é o mesmo no fluido puro e no hipotético. O raciocínio é análogo para o fluido 2.

O excesso de energia interna molar da solução com composição x_1 e x_2 é a diferença entre a energia interna de x_1

moles de 1 puro e x_2 moles de 2 puro e a energia de um mol de solução:

$$\underline{U}^E = \frac{1}{2} Z N_A \left[x_1 \theta_{21} (u_{21} - u_{11}) + x_2 \theta_{12} (u_{12} - u_{22}) \right] \quad (3.39)$$

onde N_A é o número de Avogadro. Coerentemente com a hipótese de aditividade da energia, foi considerado $u_{11}^{(1)} = u_{11}^{\text{puro}}$ e $u_{22}^{(2)} = u_{22}^{\text{puro}}$.

Admitindo a hipótese de Wilson para a composição local, adota-se (arbitrariamente):

$$\frac{\theta_{21}}{\theta_{11}} = \frac{x_2 e^{-\frac{1}{2} \frac{Z u_{12}}{kT}}}{x_1 e^{-\frac{1}{2} \frac{Z u_{11}}{kT}}} \quad (3.40a)$$

e

$$\frac{\theta_{12}}{\theta_{22}} = \frac{x_1 e^{-\frac{1}{2} \frac{Z u_{12}}{kT}}}{x_2 e^{-\frac{1}{2} \frac{Z u_{22}}{kT}}} \quad (3.40b)$$

com $u_{12} = u_{21}$. A constante de Boltzmann (k), vale $\frac{R}{N_A}$.

Assim, a equação (3.39) torna-se:

$$\underline{U}^E = x_1 \theta_{21} \Delta u_{21} + x_2 \theta_{12} \Delta u_{12} \quad (3.41)$$

$$\text{onde } \Delta u_{ij} = \frac{1}{2} Z N_A (u_{ij} - u_{jj}) \quad (3.42)$$

Os valores de θ_{ij} são obtidos a partir de (3.40a e b) e da relação $\sum_{i=1}^2 \theta_{ij} = 1$

Calcula-se por fim o excesso de energia livre de Helmholtz (\underline{A}^E) integrando a equação.

$$\frac{d(\underline{A}^E/T)}{d(1/T)} = \underline{U}^E \quad (3.43)$$

com a condição de contorno de solução ideal ($\underline{U}^E=0$) para $T \rightarrow \infty$. Por fim, utiliza-se a aproximação(134):

$$(\underline{A}^E)_{T,V} \approx (\underline{G}^E)_{T,P} \quad (3.44)$$

e chega-se à equação:

$$\frac{\underline{G}^E}{RT} = -x_1 \ln\left(x_1+x_2 e^{-\frac{\Delta u_{21}}{RT}}\right) - x_2 \ln\left(x_2+x_1 e^{-\frac{\Delta u_{12}}{RT}}\right) \quad (3.45)$$

que é, essencialmente, a equação de Wilson.

Para estender a equação a fluidos com moléculas de tamanho e forma diferentes adota-se o artifício de segmentá-las(131), e tratar estes segmentos como moléculas individuais. Definem-se, assim, dois tipos de parâmetros dos componentes puros: volumétricos (r_i) e de superfície (q_i). Os parâmetros volumétricos dependem do número de segmentos da molécula, sendo que o segmento unitário padrão, escolhido arbitrariamente por Abrams e Prausnitz(131), é um grupo CH_2 . Os parâmetros de superfície são proporcionais à área externa da molécula. Os valores de r_i e q_i podem ser calculados a partir das constantes de van der Waals, conforme indica a referência(131).

Neste caso, a energia para vaporizar uma molécula de 1 até gás ideal passa a ser $1/2 \sum q_1 u_{11}$, onde u_{11} é um parâmetro caracterizando a energia potencial entre segmentos vizinhos de duas moléculas do componente 1. Seguindo desenvolvimento

análogo ao feito para moléculas esféricas e adotando como condição de contorno que para $T \rightarrow \infty$ a mistura tende ao comportamento da solução atérmica de Guggenheim(134), chega-se à equação:

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{combinatorial}} + \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{residual}} \quad (3.46a)$$

com

$$\left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{combinatorial}} = x_1 \ln \left(\frac{\phi_1}{x_1} \right) + x_2 \ln \left(\frac{\phi_2}{x_2} \right) + \frac{1}{2} z \left[q_1 x_1 \ln \left(\frac{\theta_1}{\phi_1} \right) + q_2 x_2 \ln \left(\frac{\theta_2}{\phi_2} \right) \right] \quad (3.46b)$$

e

$$\left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{residual}} = -x_1 q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 e^{-\frac{\Delta u_{21}}{RT}}) - x_2 q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 e^{-\frac{\Delta u_{12}}{RT}}) \quad (3.46c)$$

Denominam-se θ_i de razão superficial e ϕ_i razão segmental do componente i:

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{x_i q_i + x_j q_j} \quad (3.47)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{x_i r_i + x_j r_j} \quad (3.48)$$

A equação (3.46) pode ser melhorada com a introdução de um terceiro parâmetro binário, o que, entretanto, complica a extrapolação para multicomponentes(125).

Os coeficientes de atividade são obtidos através da

costumeira derivação. Anderson e Prausnitz (133) propõem uma alteração empírica na equação UNIQUAC, que melhora o ajuste para sistemas que contenham água ou álcooles, introduzindo um segundo parâmetro de superfície (q_i') no termo residual. Esta equação se reduz à UNIQUAC original quando $q_i' = q_i$.

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\phi_i}{\phi_i} + \phi_j \left(\lambda_i - \frac{r_i}{r_j} \lambda_j \right) + q_i' \left[-\ln(\theta_i' + \theta_j' \tau_{ji}) + \frac{\theta_j' \tau_{ji}}{\theta_i' + \theta_j' \tau_{ji}} - \frac{\theta_j' \tau_{ij}}{\theta_j' + \theta_i' \tau_{ij}} \right] \quad (3.49)$$

onde

$$\theta_i' = \frac{x_i q_i'}{x_i q_i' + x_j q_j'} \quad (3.50)$$

$$\lambda_i = \frac{Z}{2} - (r_i - q_i) - r_i + 1 \quad (3.51)$$

$$\tau_{ij} = e^{-\frac{\Delta u_{ij}}{RT}} = e^{-\frac{a_{ij}}{T}} \quad (3.52)$$

Os demais termos já foram definidos anteriormente.

A equação (3.49) tem dois parâmetros empíricos, a_{12} e a_{21} .

Observe-se que a equação UNIQUAC se reduz a todas as apresentadas anteriormente, desde que sejam feitas simplificações convenientes (133). Por exemplo, para se recair na equação NRTL, o termo combinatorial de \underline{G}^E é igualado a zero (ou seja, a condição de contorno para $T \rightarrow \infty$ é solução ideal), e

adota-se $q_1 = q_2 = -\frac{1}{\alpha}$ no termo residual.

A equação UNIQUAC pode representar qualquer tipo de sistema binário, sendo facilmente extensível a multicomponentes. Pode também ser utilizada com resultados satisfatórios no cálculo do equilíbrio líquido-líquido (34,133).

Uma extensão do modelo UNIQUAC, útil quando não se dispõem de dados experimentais confiáveis para determinar os parâmetros a_{ij} , é o modelo UNIFAC ("UNIQUAC functional-group activity coefficients") (20, 135), que se baseia no conceito de grupos funcionais.

Outro modelo de soluções é a teoria química (10,136), que pressupõe a formação de novos compostos (polímeros) quando ocorre a mistura. Estes compostos podem ser formados por reações de associação (quando o monômero é uma só substância) ou solvatação (quando mais de um composto forma o polímero). O exemplo mais conhecido de associação é a do ácido acético. Pela teoria química, os desvios da idealidade se devem a reações de associação e solvatação, o que pode levar à admissão de reações hipotéticas na tentativa de se ajustar os dados experimentais. Embora de alguma utilidade em soluções onde os efeitos químicos predominem (como, por exemplo, de álcooles em solventes parafínicos), normalmente esta teoria não fornece resultados quantitativos satisfatórios, particularmente para extrapolações (10). Estes conceitos, entretanto, são úteis quando estão presentes ácidos carboxílicos (33,34).

Pode-se classificar os modelos expostos acima em dois grupos, de enfoques opostos no que se refere à estrutura molecular das soluções (10).

O primeiro conjunto tende a considerar a mistura líquida como sendo um gás de alta densidade. Neste grupo se encontram as teorias de van Laar, Scatchard-Hildebrand e dos estados correspondentes. A principal dificuldade destas teorias está na deficiência das equações P-V-T e das regras de mistura utilizadas.

O segundo conjunto se baseia na teoria da treliça e similares. Os líquidos teriam comportamento mais próximo do estado sólido, com suas moléculas dispostas em arranjos geométricos bem definidos.

O que se constata ao se comparar os resultados obtidos com dados experimentais é que todos estes modelos são simplificações muito drásticas da realidade, sendo que nenhum deles se mostra universalmente superior aos demais. Mesmo nos modelos mais sofisticados (como, por exemplo, o UNIQUAC), são feitas sérias simplificações, sendo a principal delas desprezar os efeitos da mistura sobre os denominados graus de liberdade internos das moléculas: rotação e vibração(125).

Assim, o procedimento aqui adotado para se selecionar uma ou mais equações para γ que representem bem o par etanol-água consiste em testar todas as equações acima citadas, verificando qual melhor se ajusta a este caso específico. O resultado assim obtido não deve ser encarado como uma demonstração da superioridade de um modelo sobre os outros mas, simplesmente, como uma correlação útil nos cálculos de equilíbrio envolvendo o par etanol-água.

3.3. CORRELAÇÕES PARA O COEFICIENTE DE ATIVIDADE (γ_i)

Conforme citado no item anterior, várias equações de γ_i para o sistema etanol-água são aqui testadas (vide tabela 3.1):

Van Laar (dois Parâmetros)

Margules três e quatro sufixos (dois e três parâmetros).

Redlich-Kister (dois, três, quatro e cinco parâmetros).

Wilson (dois e três parâmetros).

NRTL (dois e três parâmetros).

UNIQUAC (dois parâmetros).

Note-se que, apesar das equações de Redlich-Kister de dois e três parâmetros serem equivalentes, respectivamente, às de Margules de três e quatro sufixos, ambos os arranjos são testados pois, face aos erros numéricos presentes no ajuste das equações, uma forma pode ser revelar ligeiramente superior à outra.

Estas equações são ajustadas aos dados isotérmicos de equilíbrio mencionados no item 3.1 e aos dados isobáricos considerados consistentes ou de resultado inconclusivo ao serem testados pela equação da coexistência (vide item 2.7). O ajuste é feito por método estatístico descrito no próximo item.

Um aspecto importante a se considerar quando se desejam estimativas precisas de γ_i é a variação dos parâmetros destas equações em função da temperatura (T). Analisando, por

TABELA 3.1. Equações para γ_i

<u>Van Laar</u>	
$\ln \gamma_i = A_{ij} \left[\frac{x_j A_{ji}}{x_i A_{ij} + x_j A_{ji}} \right]^2$	(3.15)
Parâmetros: A_{12}, A_{21}	
<u>Margules 3 sufixos</u>	
$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[A_{ij} + 2(A_{ji} - A_{ij})x_i \right]$	(3.18)
Parâmetros: A_{12}, A_{21}	
<u>Margules 4 sufixos</u>	
$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[A_{ij} + 2(A_{ji} - A_{ij} - D)x_i + 3Dx_i^2 \right]$	(3.19)
Parâmetros: A_{12}, A_{21}, D	
<u>Redlich-Kister</u>	
$\ln \gamma_i = a_i x_j^2 + b_i x_j^3 + c_i x_j^4 + d_i x_j^5 + e_i x_j^6$	(3.20)
com: $a_1 = (A + 3B + 5C + 7D + 9E) / RT;$	$a_2 = (A - 3B + 5C - 7D + 9E) / RT$
$b_1 = -4(B + 4C + 9D + 16E) / RT;$	$b_2 = 4(B - 4C + 9D - 16E) / RT$
$c_1 = 12(C + 5D + 14E) / RT;$	$c_2 = 12(C - 5D + 14E) / RT$
$d_1 = -32(D + 6E) / RT$	$d_2 = 32(D - 6E) / RT$
$e_1 = 80E / RT$	$e_2 = 80E / RT$
Parâmetros: A, B, C, D, E	
<u>Wilson</u>	
$\ln \gamma_i = C \left[-\ln(x_i + \Lambda_{ij} x_j) + \frac{\Lambda_{ij} x_j}{x_i + \Lambda_{ij} x_j} - \frac{\Lambda_{ji} x_j}{x_j + \Lambda_{ji} x_i} \right]$	com: $\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} e^{\left(-\frac{\Delta\lambda_{ij}}{RT}\right)}$ (3.27)
Parâmetros: $\Delta\lambda_{12}, \Delta\lambda_{21}, C$ (eventual 3º parâmetro; normalmente 1)	

TABELA 3.1. Equações para γ_i (cont)

<u>NRTL</u>	
$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[\tau_{ji} \left(\frac{G_{ji}}{x_i + x_j G_{ji}} \right)^2 + \frac{\tau_{ij} G_{ij}}{(x_j + x_i G_{ij})^2} \right] \quad (3.36)$	
com: $G_{ij} = e^{-\alpha \tau_{ij}}$; $\tau_{ij} = \Delta g_{ij} / RT$	
Parâmetros: Δg_{12} , Δg_{21} , α (eventual 3º parâmetro; caso contrário, adota-se $\alpha=1$ ou $\alpha=-1$)	
<u>UNIQUAC</u>	
$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + \phi_j \left(l_i - \frac{r_i}{r_j} l_j \right) + q_i' \left[-\ln(\theta_i' + \theta_j' \tau_{ji}) + \frac{\theta_j' \tau_{ji}}{\theta_i' + \theta_j' \tau_{ji}} - \frac{\theta_j' \tau_{ij}}{\theta_j' + \theta_i' \tau_{ij}} \right] \quad (3.49)$	
com:	
$l_i = \frac{Z}{2} - (r_i - q_i) - (r_i - 1)$	
$\phi_i = \frac{x_i r_i}{x_i r_i + x_j r_j}; \quad \theta_i = \frac{x_i q_i}{x_i q_i + x_j q_j}; \quad \theta_i' = \frac{x_i q_i'}{x_i q_i' + x_j q_j'}$	
$\tau_{ij} = e^{-a_{ij}/T}$	
Parâmetros: a_{12} e a_{21}	
VALORES ADOTADOS: etanol : $q = 1,97$	
(referência (34)) $r = 2,11$	
$q' = 0,92$	
água : $q = 1,40$	
$r = 0,92$	
$q' = 1,00$	
$Z = 10$	

exemplo, a equação de van Laar:

$$\gamma_i = A_{ij} \left[\frac{x_j A_{ji}}{x_i A_{ij} + x_j A_{ji}} \right]^2 \quad (3.15)$$

pode-se observar que, caso os parâmetros A_{ij} não variem com T estar-se-á considerando a solução atérmica ($\underline{H}^E=0$), pois:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P,x} = - \frac{\underline{H}_i^E}{RT} \quad (3.53)$$

O mesmo ocorre com as equações de Margules e de Redlich-Kister.

Uma outra aproximação largamente utilizada é a hipótese de solução regular ($\underline{S}^E=0$). Neste caso, $\ln \gamma_i$ é inversamente proporcional a T (25, 34), e a equação de van Laar (assim como as de Margules e Redlich-Kister), com coeficientes A_{ij} constantes, é ligeiramente alterada (conforme apresenta, por exemplo, a referência(42)):

$$RT \ln \gamma_i = A_{ij} \left[\frac{x_j A_{ji}}{x_i A_{ij} + x_j A_{ji}} \right]^2 \quad (3.15')$$

Em processos isotérmicos (3.15) e (3.15') são equivalentes. No caso isobárico, entretanto, a diferença pode ser sensível.

Para o par etanol-água, num cálculo mais refinado, estas simplificações não são satisfatórias (vide, por exemplo, os valores de \underline{H}^E e \underline{S}^E apresentados na referência (4)). Para esta mistura, é recomendável considerar os parâmetros dependentes de T .

As equações de Wilson, NRTL e UNIQUAC apresentam variações mais complexas de $\ln \gamma_i$ com T. Mesmo neste casos, entre tanto, a admissão de parâmetros constantes é uma simplificação arbitrária. A correlação destes parâmetros com T tende a melhorar o ajuste aos pontos experimentais (34, 62). Este procedimento será abordado em um próximo item.

3.3.1. Ajuste das equações de γ aos dados experimentais da literatura

A estimativa dos parâmetros das equações de γ a partir de dados experimentais pode ser feita através de vários métodos diferentes.

O mais simples deles consiste em minimizar os desvios entre os coeficientes de atividade calculados pela equação e aqueles obtidos a partir dos dados empíricos. Estes γ_i^e "experimentais" podem ser obtidos a partir da equação (3.14). Rearranjando esta expressão, chega-se a:

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^S} \frac{\hat{\phi}_i^V}{\phi_i^S} e^{-\left(\frac{V_i^L}{RT}\right) (P - P_i^S)} \quad (3.14')$$

Observe-se que os γ "experimentais" na verdade não são calculados somente a partir dos dados de equilíbrio, mas pressupõem a utilização de equações P-V-T das fases líquida e gasosa (para calcular \hat{V}_i^L e os coeficiente de fugacidade) e de equação de pressão de saturação. Embora a pressões baixas e moderadas a influência de \hat{V}_i^L e dos ϕ 's não seja grande, o mesmo não ocorre com P_i^S , cujos valores podem influir sensivelmente nos γ 's "experimentais" (conforme citado no capítulo anterior).

Neste trabalho adota-se a equação virial série P truncada no segundo termo (equação (2.19)) para representar a fase vapor. Os coeficientes viriais são calculados pela correlação de Tsonopoulos(32) (vide apêndice 5). Assim, a equação (3.14') toma a seguinte forma:

$$RT \ln \gamma_i = RT \ln \left(\frac{y_i^P}{x_i P_i^S} \right) + (P - P_i^S) (B_{ii} - \frac{V_i^L}{RT}) + P \delta_{12} y_j^2, \quad i=1,2 \quad (3.54)$$

onde $\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$ e $\frac{V_i^L}{RT}$ é calculado pela equação (2.25). Na figura 3.2 estão representados, a título de ilustração, os γ "experimentais" calculados por (3.54) para os dados de Mertl(76). A equação de saturação utilizada neste caso é a de Antonie (vide apêndice 6).

Este procedimento para determinação dos parâmetros das equações de γ , entretanto, está sujeito a um sério inconveniente: o ajuste da correlação, por um método de mínimos quadrados, vai na verdade minimizar os desvios entre valores de γ calculados pela correlação e valores de γ "experimentais", também calculados, a partir de (3.54) (ou de expressão equivalente). Assim, não se lida com valores que tenham sido diretamente medidos e os parâmetros obtidos a partir de tal ajuste, mesmo que este seja de boa qualidade, podem não ser aqueles que melhor descrevem o comportamento do sistema.

Um método que contorna este problema, extensamente utilizado na literatura, é o método de Barker(21), que obtém

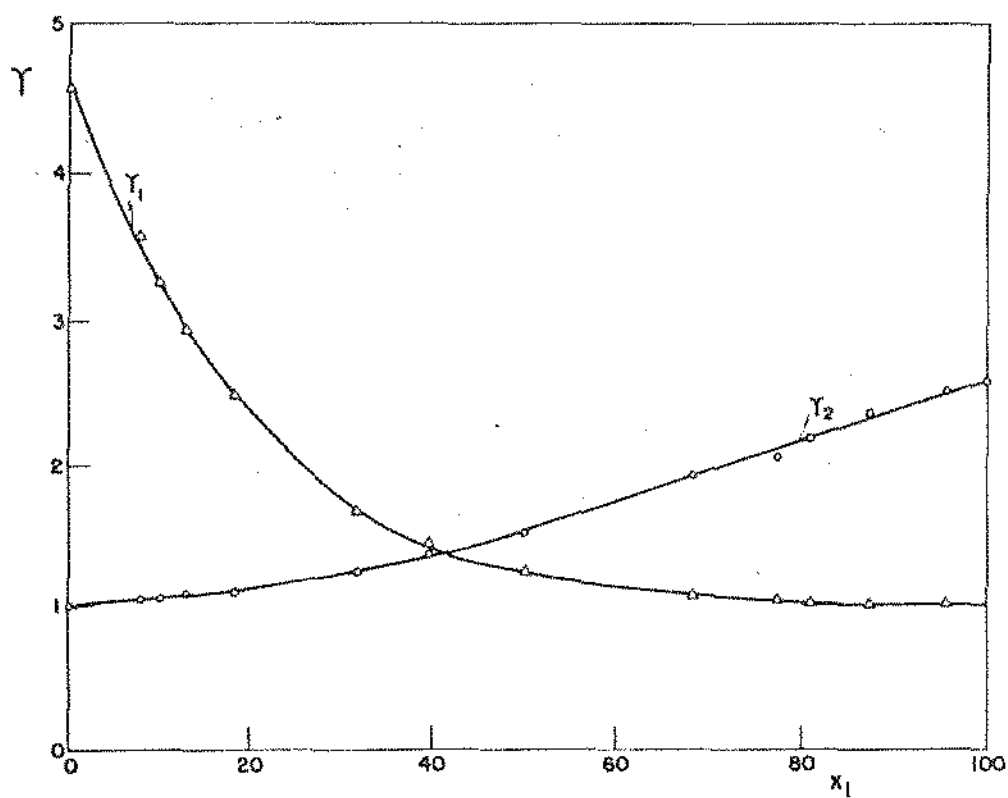


FIGURA 3.2 - Coeficientes de atividade calculados por (3.54); dados da referência (76); $T=40^\circ\text{C}$

os parâmetros de γ através da minimização dos desvios entre pressões calculadas e medidas (pelo método dos mínimos quadrados). Esta abordagem dispensa a utilização nos cálculos das frações molares da fase vapor (y). Embora muitas vezes dê excelentes resultados quando os dados experimentais são de boa qualidade(34), o método de Barker tem algumas limitações: não utiliza toda informação disponível (os y_g^1) e despreza os erros experimentais nas medidas de T e x.

O método aqui utilizado evita este inconveniente. É apresentado por Anderson e colaboradores(137) e descrito em detalhe também na referência (34).

3.3.1.1. Método da Máxima Verossimilhança

No método da máxima verossimilhança buscam-se os parâmetros de uma equação que maximizam a probabilidade da ocorrência combinada de todos os valores experimentais observados. Em outras palavras, assume-se que estes valores são o conjunto de dados que tem maior probabilidade de ser medido (admitida uma faixa de variação para cada valor) caso se faça um grande número de repetições do experimento.

A probabilidade de ocorrência simultânea de eventos independentes é igual ao produto das probabilidades de cada evento; por conveniência matemática, utiliza-se nos cálculos o logaritmo neperiano desta probabilidade(137,138). Esta expressão é denominada função verossimilhança, e o cálculo de seu ponto de máximo permite a determinação dos parâmetros desejados.

Como se vê, algumas hipóteses são feitas quando se

utiliza este método: os erros são admitidos aleatórios, não correlacionados e com determinada distribuição. As referências (137 e 138) adotam a distribuição normal. As variâncias nas medições de T, P, x e y, idealmente obtidas a partir de repetições das leituras, são muitas vezes estimadas em função da experiência e conhecimento da operação dos aparelhos.

No caso do equilíbrio binário líquido-vapor, procuram-se os parâmetros que minimizam a função objetiva S, que são os mesmos que maximizam a função verossimilhança (137):

$$S = \sum_{i=1}^M \left[\frac{(P_i^0 - P_i^e)^2}{\sigma_{P_i}^2} + \frac{(T_i^0 - T_i^e)^2}{\sigma_{T_i}^2} + \frac{(x_i^0 - x_i^e)^2}{\sigma_{x_i}^2} + \frac{(y_i^0 - y_i^e)^2}{\sigma_{y_i}^2} \right] \quad (3.55)$$

onde M é o número de pontos experimentais, σ^2 a variância estimada de cada propriedade e os superscritos "0" e "e" indicam valores "verdadeiros" (calculados) e experimentais, respectivamente.

A cada iteração, determinam-se os valores "verdadeiros" de x, y, T e P através de algoritmo de ponto de bolha. A equação (314) é linearizada de forma a reduzir o problema à solução, em cada passo, de um sistema de equações lineares (34). Nesta expressão P_i^S é calculado pela equação de Abrams-Massaldi-Prausnitz (141, 142) — vide apêndice 6 — que se mostra de boa precisão em toda a faixa de temperaturas requerida.

3.3.1.2. Resultados

O método acima descrito é utilizado no ajuste dos modelos de γ_1 listados no item 3.3 aos dados experimentais etanol-

água mencionados ao final do item 3.1.

Os resultados obtidos para um conjunto de dados estão ilustrados na tabela 3.2. Os desvios-padrão das medidas, adotados conforme recomenda a referência (34), são: $\sigma_P=1\text{mmHg}$, $\sigma_T=0,05^\circ\text{C}$, $\sigma_x=0,001$ e $\sigma_y=0,003$. Os desvios-padrão obtidos para os parâmetros são também indicados.

Nesta tabela estão representados os dados de Mertl (76), $T=40^\circ\text{C}$, excluído o ponto $x_1=0,062$. Este conjunto foi considerado consistente pelo teste da equação da coexistência, e o excelente ajuste de praticamente todas as equações parece confirmar este fato.

As tabelas 3.3 e 3.4 resumem os resultados da aplicação do método aos dados mencionados acima. Nesta tabelas estão indicados os valores médios dos desvios obtidos ao serem ajustadas todas as equações da tabela 3.1.

A primeira constatação que surge ao se examinarem estas tabelas é que o ajuste aos dados isotérmicos é superior que aos isobáricos. Este comportamento é de certa forma previsível, visto que no caso isobárico T varia e, conseqüentemente, a admissão de parâmetros constantes é uma aproximação.

Outro fato que se deve salientar (embora não indicado diretamente nas tabelas) é que o ajuste é tanto pior quanto maiores temperatura e pressão do sistema. Isto se deve, provavelmente, à maior influência que a pressão exerce, nesta faixa, nas propriedades volumétricas dos componentes. Por exemplo, a hipótese de que $\bar{V}_1^L = \bar{V}_1^L = \bar{V}_1^L(T)$ (vide equação (3.13)) passa a induzir erros cada vez maiores conforme se aproxima a região crítica.

TABELA 3.2: Ajuste de equações de γ_i ; dados de Mertl(76), $T=40^\circ\text{C}$

Equação		Parâmetros	$\overline{\Delta P}$ (mmHg)	$\overline{\Delta T}$ ($^\circ\text{C}$)	$\overline{\Delta x}$	$\overline{\Delta y}$
UNIQUAC (3.49)	2 par.	$a_{12}=-34,51\pm 20,07$; $a_{21}=303,08\pm 33,54$	1,01	0,01	0,0006	0,0054
NRTL (3.35)	$\alpha=1$	$\Delta g_{12}=591,88\pm 260,34$; $\Delta g_{21}=845,61\pm 340,12$	5,13	0,06	0,0030	0,0254
	2 parâmetros	$\alpha=-1$ $\Delta g_{12}=458,24\pm 11,00$; $\Delta g_{21}=124,19\pm 19,47$	1,04	0,02	0,0007	0,0056
NRTL (3.36)	3 parâmetros	$\Delta g_{12}=-696,86\pm 67,62$; $\alpha=0,12\pm 0,00$ $\Delta g_{21}=1835\pm 103,85$	0,97	0,01	0,0005	0,0055
WILSON (3.27)	2 par.	$\Delta\lambda_{12}=277,62\pm 56,83$; $\Delta\lambda_{21}=873,40\pm 25,69$	1,12	0,02	0,0007	0,0059
	3 parâmetros	$\Delta\lambda_{12}=228,67\pm 18,78$ $C=1,07\pm 0,03$ $\Delta\lambda_{21}=835,66\pm 14,17$	1,09	0,02	0,0007	0,0058
MARGULES (3.18) e (3.19)	2 par.	$A_{12}=1,59\pm 0,03$; $A_{21}=0,84\pm 0,04$	1,18	0,02	0,0004	0,0059
	3 par.	$A_{12}=1,64\pm 0,05$; $A_{21}=0,92\pm 0,08$; $D=0,27\pm 0,22$	1,03	0,01	0,0005	0,0055
REDLICH- KISTER (3.20)	2 par.	$A=755,15\pm 10,95$; $B=-233,82\pm 18,49$	1,20	0,02	0,0004	0,0059
	3 par.	$A=754,12\pm 10,69$; $B=-233,47\pm 19,86$; $C=41,26\pm 33,74$	1,03	0,01	0,0005	0,0055
	4 par.	$A=756,80\pm 10,64$; $B=-212,29\pm 21,70$; $C=37,39\pm 33,19$ $D=-58,44\pm 50,19$	1,04	0,01	0,0005	0,0049
	5 par.	$A=754,33\pm 14,48$; $B=-209,32\pm 25,41$; $C=49,09\pm 54,76$ $D=-62,02\pm 54,87$; $E=-28,04\pm 101,78$	1,07	0,02	0,0005	0,0048
VAN LAAR (3.15)	2 par.	$A_{12}=1,69\pm 0,04$; $A_{21}=0,95\pm 0,02$	1,00	0,01	0,0006	0,0054

OBS: $\overline{\Delta P} = |p^{\text{calc}} - p^{\text{exp}}|$; $\overline{\Delta T} = |T^{\text{calc}} - T^{\text{exp}}|$; $\overline{\Delta x} = |x^{\text{calc}} - x^{\text{exp}}|$; $\overline{\Delta y} = |y^{\text{calc}} - y^{\text{exp}}|$; (1): etanol; (2) água

TABELA 3.3: Ajuste de equações de γ_1 : DADOS ISOTÉRMICOS

Equação	Parâmetros	$\overline{\Delta P}$ (mmHg)	$\overline{\Delta T}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$\overline{\Delta x}$	$\overline{\Delta y}$
UNIQUAC (3.49)	2 par.	0,93	0,11	0,0011	0,0068
NRTL (3.36)	$\alpha=1$	7,27	0,35	0,0058	0,0234
	$\alpha=-1$	1,03	0,12	0,0013	0,0078
	3 par.	1,28	0,12	0,0014	0,0090
WILSON (3.27)	2 par.	1,17	0,13	0,0015	0,0077
	3 par.	1,36	0,13	0,0016	0,0084
MARGULES (3.18) e (3.19)	2 par.	1,33	0,15	0,0019	0,0085
	3 par.	1,00	0,19	0,0016	0,0077
REDLICH- KISTER (3.20)	2 par.	1,36	0,15	0,0020	0,0077
	3 par.	0,92	0,11	0,0011	0,0069
	4 par.	0,89	0,09	0,0011	0,0067
	5 par.	0,88	0,09	0,0011	0,0067
VAN LAAR (3.15)	2 par.	0,94	0,11	0,0011	0,0068

TABELA 3.4: Ajuste de equações de γ_i : DADOS ISOBÁRICOS

Equação	Parâ- metros	$\overline{\Delta P}$ (mmHg)	$\overline{\Delta T}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$\overline{\Delta x}$	$\overline{\Delta y}$
UNIQUAC (3.49)	2 par.	1,71	0,24	0,0026	0,0120
NRTL (3.36)	$\alpha=1$	6,94	0,59	0,0071	0,0269
	$\alpha=-1$	1,85	0,31	0,0028	0,0140
	3 par.	3,43	0,30	0,0042	0,0184
WILSON (3.27)	2 par.	2,00	0,25	0,0027	0,0132
	3 par.	3,13	0,27	0,0030	0,0181
MARGULES (3.18) e (3.19)	2 par.	1,69	0,24	0,0033	0,0125
	3 par.	1,41	0,18	0,0029	0,0105
REDLICH- KISTER (3.20)	2 par.	1,74	0,24	0,0033	0,0128
	3 par.	1,44	0,18	0,0029	0,0106
	4 par.	1,38	0,16	0,0025	0,0109
	5 par.	1,28	0,14	0,0027	0,0101
VAN LAAR (3.15)	2 par.	1,69	0,24	0,0026	0,0123

O mesmo pode ser dito da equação virial truncada no segundo termo e das equações de pressão de saturação.

A análise da tabela 3.3 (dados isotérmicos) indica que, com exceção da equação NRTL com $\alpha=1$, todas as demais se ajustam ao sistema etanol-água com razoável fidelidade. Um exame mais detido, entretanto, indica que as equações se dividem em dois grupos: um apresentando resultados, em média, superiores ao outro. No primeiro grupo encontram-se as equações UNIQUAC, de van Laar e de Redlich-Kister (com três ou mais parâmetros). Apresentam resultados ligeiramente inferiores, enquadrando-se portanto no segundo grupo, as equações de Wilson (dois e três parâmetros), NRTL (dois parâmetros com $\alpha=-1$ e três parâmetros — a que apresenta maiores desvios), de Redlich-Kister (dois Parâmetros) e de Margules (três e quatro sufixos).

A introdução do quarto parâmetro na equação de Redlich-Kister melhora de forma considerável os resultados. Já o quinto parâmetro não provoca alteração sensível nos desvios observados.

É interessante notar que uma equação matematicamente simples como a de van Laar fornece bons resultados, para um sistema que apresenta forte desvio da idealidade como o etanol-água.

A análise dos dados isobáricos (tabela 3.4) é quantitativamente menos rigorosa, uma vez que os parâmetros foram admitidos invariantes com T. De qualquer forma, observa-se que a equação de Redlich-Kister (quatro e cinco parâmetros) se destaca das demais. Também apresentam bons resultados (embora em nível ligeiramente inferior) as equações de Margules, de van Laar

e UNIQUAC. As equações de Wilson e NRTL ($\alpha=-1$ e três parâmetros) encontram-se no segundo grupo (desvios maiores) e a equação NRTL ($\alpha=1$) novamente não representa bem o sistema em questão.

Desta forma, a análise qualitativa da tabela 3.4 confirma as conclusões obtidas a partir da tabela 3.3 (apenas a equação de Margules passa do segundo para o primeiro grupo). Consequentemente, selecionam-se as equações UNIQUAC, de van Laar e de Redlich-Kister (quatro parâmetros) para posterior análise da influência nos cálculos do equilíbrio etanol-água da variação dos parâmetros em função de T. Cabe ressaltar que, dentre estas três equações, somente a de Redlich-Kister apresenta a característica de não ser imediatamente extensível a sistemas multicomponentes, fato este que a coloca, de início, em posição desvantajosa em relação às demais.

3.3.2. Correlação dos parâmetros das equações de γ_i em função da temperatura

A abordagem clássica da literatura para este problema consiste em adotar expressões empíricas, em geral matematicamente simples, para descrever a variação dos parâmetros de γ com a temperatura. Estas expressões são ajustadas a partir de parâmetros obtidos de dados isotérmicos (34,62).

Um procedimento alternativo interessante é proposto por Skjold-Jørgensen e colaboradores (62), aplicável à equação UNIQUAC/UNIFAC. Os autores colocam o número de correlação (Z) em função de T, e ajustam a expressão diretamente aos dados experimentais. Esta abordagem tem, com efeito, maior base física, pois supor que Z é função de T significa supor que o número médio de

segmentos de molécula que cercam um central depende de T. Este enfoque permitiria, inclusive, o cálculo preciso de entalpias de mistura a partir dos dados de equilíbrio, e vice-versa(62). Entretanto, conforme afirmam os próprios autores, este método conduz a dificuldades de convergência.

Tendo em vista que há dados isotérmicos aceitáveis para o sistema etanol-água, cobrindo larga faixa de temperaturas, opta-se aqui pela utilização da primeira abordagem (método empírico). Este procedimento, além de não apresentar qualquer problema de convergência, é também mais versátil, permitindo o ajuste de qualquer modelo de γ_i . Além disto, o enfoque principal deste trabalho é a utilização das correlações obtidas para o cálculo do equilíbrio de fases (em especial na simulação de colunas de destilação). Não há, assim, interesse imediato em se obter estimativas precisas de ΔH^L a partir dos dados de equilíbrio, visto serem disponíveis correlações empíricas desta propriedade, cobrindo largas faixas de temperaturas para o sistema etanol-água(50).

As expressões aqui testadas para representar a dependência dos parâmetros de γ em função de T são:

$$P_{ij} = P_{ij}^{(0)} + P_{ij}^{(1)}T \quad (3.56)$$

$$P_{ij} = P_{ij}^{(0)} + P_{ij}^{(1)}T^{-1} \quad (3.57)$$

$$P_{ij} = P_{ij}^{(0)} + P_{ij}^{(1)}T^{1/2} \quad (3.58)$$

$$P_{ij} = P_{ij}^{(0)} + P_{ij}^{(1)}T + P_{ij}^{(2)}T^2 \quad (3.59)$$

$$p_{ij} = p_{ij}^{(0)} + p_{ij}^{(1)} T^{-1} + p_{ij}^{(2)} T^{-2} \quad (3.60)$$

$$p_{ij} = p_{ij}^{(0)} + p_{ij}^{(1)} T + p_{ij}^{(2)} \ln T \quad (3.61)$$

$$p_{ij} = p_{ij}^{(0)} + p_{ij}^{(1)} T^{-1} + p_{ij}^{(2)} \ln T \quad (3.62)$$

$$p_{ij} = p_{ij}^{(0)} + p_{ij}^{(1)} T + p_{ij}^{(2)} T^{-1} \quad (3.63)$$

onde p_{ij} é um parâmetro genérico.

As expressões (3.56) a (3.63) são ajustadas, pelo método dos mínimos quadrados, aos parâmetros das equações UNIQUAC, de van Laar e de Redlich-Kister (quatro parâmetros), obtidos a partir dos dados isotérmicos citados acima. As correlações assim obtidas estão listadas no apêndice 7.

Observe-se que a equação de Redlich-Kister aqui estudada possui quatro parâmetros. É de se esperar, assim, que ela se ajuste bem aos dados experimentais. Quando estes parâmetros são colocados em função de T , então, este ajuste certamente melhorará, mas às custas da introdução de um grande número de constantes empíricas (até doze, na pior hipótese).

Deve-se notar que a utilização de parâmetros variáveis com T traz aumento considerável no número de parâmetros empíricos dos modelos de γ . Este procedimento deve, certamente, levar a uma melhoria da representação dos dados experimentais. O que é necessário verificar, entretanto, é se esta melhoria é suficiente para justificar o emprego de expressões mais complexas para γ .

Um primeiro teste neste sentido é a comparação entre

os resultados obtidos com expressões de duas constantes (do tipo das equações (3.56) a (3.58) e de três constantes (equações (3.59) a (3.63)). Para tanto, comparam-se os valores de γ_1 calculados com o uso destas equações e os valores de γ_1 obtidos a partir dos dados experimentais, através da equação (3.54). Utilizam-se para este fim os dados pré-selecionados no item 3.1. A observação dos desvios obtidos em cada caso é um critério útil na comparação entre as várias expressões propostas para os parâmetros de γ .

A tabela 3.5 mostra a soma dos quadrados dos resíduos (SQR) observados para as oito correlações enfocadas ((3.56) a (3.63)). O primeiro fato que se evidencia na análise desta tabela é a melhor concordância entre os valores "experimentais" e calculados de γ_2 (ou seja, para a água). Além disso, embora a diferença entre os resíduos de todas as expressões testadas não seja grande, confirma-se a expectativa de que a introdução de uma terceira constante nas correlações dos parâmetros de γ tende a melhorar o ajuste. Com efeito, ao se observar a tabela 3.5, delineiam-se dois grupos de correlações: aquelas com duas constantes ajustáveis (3.56 a 3.58) apresentam resíduos em geral superiores aos das com três constantes (3.59 a 3.63). A única exceção a esta regra é a equação UNQUAC com parâmetros calculados por (3.59) que, para o etanol, apresenta SQR maior do que as correlações com duas constantes ajustáveis.

Outro fato que se evidencia é o bom ajuste obtido com a equação de Redlich-Kister. No entanto, em vários casos esta equação é superada por um dos outros modelos e, de qualquer forma, as diferenças entre os SQR não são significativas. Levando

TABELA 3.5: Soma dos quadrados dos resíduos (S.Q.R.)
 "experimental" (1) - γ_i calculado (2)
 γ_i

Correlação dos parâmetros	Modelo de γ					
	UNIQUAC (3.49)		VAN LAAR (3.15)		REDLICH-KISTER (4 par.) (3.20)	
	$SQR_1^{(3)}$	$SQR_2^{(3)}$	$SQR_1^{(3)}$	$SQR_2^{(3)}$	$SQR_1^{(3)}$	$SQR_2^{(3)}$
(3.56) ⁽⁴⁾	9,07	0,86	15,24	0,78	8,51	0,78
(3.57) ⁽⁴⁾	5,26	0,86	11,13	0,96	7,24	0,90
(3.58) ⁽⁴⁾	5,42	0,87	10,69	0,89	5,63	0,84
(3.59) ⁽⁵⁾	7,78	0,54	8,66	0,62	5,01	0,52
(3.60) ⁽⁵⁾	4,19	0,54	3,72	0,64	3,75	0,51
(3.61) ⁽⁵⁾	5,20	0,54	4,15	0,65	4,07	0,49
(3.62) ⁽⁵⁾	4,77	0,56	5,10	0,84	5,36	0,89
(3.63) ⁽⁵⁾	4,62	0,54	3,76	0,62	4,21	0,57

OBS: (1) γ_i "experimental": conforme equação (3.54)

(2) γ_i calculado: conforme equações (3.49), (3.15) e (3.20)

(3) SQR_i = soma dos quadrados dos resíduos para o componen
 te $i=1$, etanol; $i=2$, água)

$$SQR_i = \sum_{j=1}^M (\gamma_i^{\text{"experimental"}} - \gamma_i^{\text{calculado}})^2, \quad M = \text{número de pontos experimentais}$$

(4) Correlação dos parâmetros com duas constantes ajustáveis

(5) Correlação dos parâmetros com três constantes ajustáveis

em conta que esta equação tem de início dois parâmetros ajustáveis a mais que as outras (número este que aumenta quando os parâmetros são colocados em função de T), pôde-se afirmar que este é um resultado comparativamente fraco.

Finalmente, este primeiro teste não permite selecionar em definitivo uma equação como a melhor. Mesmo assim, ficam algumas indicações. Considerando-se apenas as equações UNIQUAC e de van Laar (em face da pequena magnitude da melhoria introduzida pelos parâmetros adicionais de Redlich-Kister), destacam-se as expressões do tipo (3.60) e (3.63). Para estas expressões, o inconveniente de se introduzir uma terceira constante ajustável na correlação dos parâmetros de γ com T parece ser justificável, em face da melhoria alcançada no ajuste.

Um outro indicativo de uma eventual melhoria na representação dos γ_i , quando seus parâmetros são correlacionados com T, é a comparação dos resultados de cálculos de equilíbrio que utilizem estas correlações com dados experimentais confiáveis. Adota-se aqui, para este fim, algoritmo de cálculo de temperatura de bolha (vide apêndice 8), por ser um tipo de cálculo muito comum na simulação de colunas de destilação (vide item 4.2). Embora neste procedimento estejam envolvidas outras correlações (P-V-T da fase vapor, pressão de saturação dos componentes puros), a comparação dos resultados obtidos pode indicar uma melhoria da correlação de γ , desde que as outras equações sejam mantidas invariantes, isolando-se o efeito de T sobre os parâmetros.

Na tabela 3.6, estão os resultados destes cálculos. Observam-se as mesmas tendências verificadas na tabela 3.5: a

TABELA 3.6: Cálculos de temperatura de bolha

Correlação dos parâmetros	Modelo de γ				REDLICH-KISTER (4 par.) (3.20)	
	UNIQUAC(3.49)		VAN LAAR(3.15)		$\overline{\Delta y}$ (1)	$\overline{\Delta T}$ (2)
	$\overline{\Delta y}$ (1)	$\overline{\Delta T}$ (2)	$\overline{\Delta y}$ (1)	$\overline{\Delta T}$ (2)		
(3.56) ⁽³⁾	0,0090	0,95	0,0103	1,04	0,0100	1,05
(3.57) ⁽³⁾	0,0096	1,05	0,0113	1,19	0,0094	1,12
(3.58) ⁽³⁾	0,0091	0,97	0,0107	1,09	0,0101	1,11
(3.59) ⁽⁴⁾	0,0090	1,06	0,0087	0,99	0,0089	0,99
(3.60) ⁽⁴⁾	0,0072	0,88	0,0072	0,84	0,0070	0,90
(3.61) ⁽⁴⁾	0,0079	0,95	0,0069	0,88	0,0081	0,93
(3.62) ⁽⁴⁾	0,0075	0,90	0,0174	1,45	0,0072	1,07
(3.63) ⁽⁴⁾	0,0075	0,92	0,0074	0,90	0,0074	0,94

OBS: (1) $\overline{\Delta y} = \left| \frac{y^{\text{experimental}} - y^{\text{calculado}}}{y} \right|$; (valor médio)

(2) $\overline{\Delta T} = \left| \frac{T^{\text{experimental}} - T^{\text{calculado}}}{T} \right|$; (valor médio, °C)

(3) Correlação dos parâmetros com duas constantes ajustáveis

(4) Correlação dos parâmetros com três constantes ajustáveis

Dados experimentais utilizados na comparação: vide item 3.1.

ordem de grandeza dos desvios é semelhante em todos os casos, mas há sensível redução destes desvios quando se empregam correlações com três constantes. Dentre estas, destaca-se novamente, de forma positiva, a equação (3.60).

Deve-se salientar que os desvios obtidos para dados com altas P e T são consideravelmente superiores aos demais, elevando as médias ($\overline{\Delta y}$ e $\overline{\Delta T}$) até os valores indicados na tabela 3.6.

Outra constatação importante é que a equação de Redlich-Kister (com quatro parâmetros) não se mostra superior às demais, apesar do maior número de parâmetros ajustáveis. Esta é mais uma indicação contrária à utilização desta equação para o sistema etanol-água, quando comparada aos modelos UNIQUAC e de van Laar.

Um terceiro critério que deve ser considerado nesta análise é a comparação entre cálculos de temperatura de bolha feitos utilizando parâmetros invariantes com T e parâmetros descritos pelas correlações aqui analisadas. Os resultados, para dois conjuntos de dados, estão indicados na tabela 3.7.

Nesta tabela são examinados apenas os modelos UNIQUAC e de van Laar, descartando-se a equação de Redlich-Kister em face dos resultados apresentados anteriormente. Os desvios obtidos para estas duas séries de dados são representativos do comportamento médio observado para todos os demais.

Através da tabela 3.7 verifica-se que, para a série isobárica, a consideração de parâmetros variáveis com T diminui os desvios $\overline{\Delta y}$ e $\overline{\Delta T}$, para quase todas as correlações utilizadas.

TABELA 3.7: Cálculos de temperatura de bolha

equação de γ	Dados (ref) parâmetros	MERTL (76) T=40°C		JONES e colaboradores (56) P=760mmHg	
		$\overline{\Delta y}^{(1)}$	$\overline{\Delta T}^{(2)}$	$\overline{\Delta y}^{(1)}$	$\overline{\Delta T}^{(2)}$
U N I Q U A C (3.49)	(3.56)	0,0067	0,63	0,0063	0,32
	(3.57)	0,0063	0,60	0,0069	0,36
	(3.58)	0,0067	0,63	0,0063	0,28
	(3.59)	0,0046	0,46	0,0102	0,46
	(3.60)	0,0046	0,45	0,0061	0,31
	(3.61)	0,0049	0,47	0,0083	0,37
	(3.62)	0,0046	0,45	0,0077	0,34
	(3.63)	0,0049	0,48	0,0077	0,34
	Próprios ⁽³⁾	0,0045	0,45	0,0085	0,75
V A N L A A R (3.15)	(3.56)	0,0067	0,62	0,0041	0,33
	(3.57)	0,0073	0,63	0,0057	0,31
	(3.58)	0,0072	0,62	0,0060	0,24
	(3.59)	0,0054	0,51	0,0093	0,36
	(3.60)	0,0049	0,47	0,0040	0,24
	(3.61)	0,0076	0,62	0,0051	0,18
	(3.62)	0,0110	0,34	0,0100	0,80
	(3.63)	0,0063	0,53	0,0066	0,26
	Próprios ⁽³⁾	0,0044	0,47	0,0070	0,76

OBS: (1) $\overline{\Delta y} = \left| \frac{y_{\text{experimental}} - y_{\text{calculado}}}{y} \right|$; (valor médio)

(2) $\overline{\Delta T} = \left| \frac{T_{\text{experimental}} - T_{\text{calculado}}}{T} \right|$; (valor médio, °C)

(3) Parâmetros "próprios": invariantes com T, obtidos pelo método da máxima verossimilhança a partir dos próprios dados das referências (56) e (76).

Este resultado, coerente com a expectativa (vide itens 3.1 e início do 3.3), é forte indício de uma real melhoria dos modelos de γ quando seus parâmetros são colocados em função de T.

Para os dados isotérmicos, observa-se que a utilização de parâmetros obtidos a partir das correlações provoca um aumento nos desvios, principalmente quando se utilizam correlações com duas constantes (3.56 a 3.58). Este comportamento é mais acentuado para a equação de van Laar do que para a UNIQUAC. As correlações com três constantes ((3.59) a (3.63)) dão, em geral, melhores resultados que as com duas, sendo que a correlação (3.60), em particular, mostra-se muito promissora: os valores de $\bar{\Delta y}$ e $\bar{\Delta T}$ são, neste caso, muito próximos dos $\bar{\Delta y}$ e $\bar{\Delta T}$ "próprios". Este comportamento é encorajador pois, quando se trata de dados isotérmicos, os parâmetros "próprios", obtidos pelo método da máxima verossimilhança, são os que minimizam os desvios em T, P, x e y. Assim, poder-se-ia esperar uma piora considerável na representação destes dados ao se empregarem os parâmetros calculados a partir das correlações. Esta piora, no entanto, não é muito grande (sendo mínima para a correlação (3.59)).

3.3.3. Exemplo de aplicação: estimativa de ponto de azeotropia

Um exemplo de aplicação de correlações de γ_i em cálculos de maior precisão é a estimativa de pontos de azeotropia. Os cálculos de equilíbrio devem ser, neste caso, o mais precisos possíveis, pois o azeótropo etanol-água está muito próximo do etanol puro e pequenos erros podem levar ao seu "desaparecimento".

A título de ilustração, utiliza-se nestes cálculos a equação UNIQUAC (3.49), com parâmetros dados por (3.60). A estimativa do azeótropo é feita através de cálculos de ponto de bolha, variando-se o valor da fração molar da fase líquida (x) até que a fração da fase vapor (y) a ela se iguale, dentro de uma tolerância $|x_1 - y_1|_{\text{azeótropo}} \leq 10^{-4}$.

Quando se deseja determinar pressão e composição do azeótropo numa certa temperatura, utiliza-se algoritmo de pressão de bolha. Para se calcular T e $x=y$ a determinada P , utiliza-se algoritmo de temperatura de bolha. Estes algoritmos estão descritos no apêndice 8.

Os resultados obtidos para algumas T e P estão indicados na tabela 3.8. Para o cálculo das pressões de saturação (P_i^S) podem ser empregadas as equações de Antoine, Frost-Kalkwarf ou Abrams-Massaldi-Pransnitz. (vide apêndice 6).

A utilização de valores de P_i^S coerentes com os dados de equilíbrio líquido-vapor que servem de base às correlações empregadas é particularmente importante neste sistema, pois pequenas variações no valor predito de P_i^S podem provocar até mesmo o "desaparecimento" do azeótropo, como menciona o primeiro parágrafo deste item.

Infelizmente, são poucos os dados de azeotropia disponíveis na literatura que podem ter sua consistência testada. Muitas vezes reporta-se apenas os valores de P , T , x e y do ponto de azeotropia. Outras referências utilizam métodos experimentais em que y não é levantado. Dos dados disponíveis de azeotropia, apenas o de Vrevsky (79), $T=74,79^\circ\text{C}$, podem ser submetidos ao teste da equação da coexistência com resultado favorável

TABELA 3.8. Estimativa de pontos de azeotropia

Referência	Teste de Consistência	T ^{exp.} (°C)	T ^{calc.} (°C)	p ^{exp.} (mmHg)	p ^{calc.} (mmHg)	x=y ^{exp.}	x=y ^{calc.}
79	-	39,76	(1)	131,4	134,0	0,9552	0,8990
79	-	54,81	(1)	275,9	279,1	0,9145	0,8930
56	-	60	(1)	362,0	355,2	0,9720	0,8989
103	-			354,6		0,9490	
79	+	74,79	(1)	654,0	643,2	0,8965	0,8908
4	(3)	78,17	78,17	760	(2)	0,8933	0,8941
107	-	78,15				0,8943	
111	-	78,30				0,894	
112	-	78,12				0,8950	
141	(4)	78,30				0,8947	
142	(4)	78,18				0,894	
143	(4)	78,13				0,8945	
144	(4)	78,10				0,8940	

- (1) Utilizado algoritmo de cálculo de pressão de bolha: fixado T, calcula-se P e y=x.
- (2) Utilizado algoritmo de cálculo de temperatura de bolha: fixado P, calcula-se T e y=x.
- (3) y não foi medido: não é possível o teste da consistência dos dados
- (4) dados apenas para o azeótropo: não é possível o teste da consistência dos dados.

(vide tabela 3.8). Assim, fica prejudicada uma análise quantitativa da precisão do algoritmo aqui descrito. De qualquer forma, este procedimento não apresenta problemas de convergência, podendo ser útil desde que se tenha em mente as restrições expostas acima.

3.3.4. Cálculo de coeficientes de atividade à diluição infinita

$$\underline{(\gamma_i^\infty)}$$

Os valores de γ_i^∞ podem ser obtidos a partir da equação:

$$RT \ln \gamma_i = RT \ln \left(\frac{y_i P}{x_i P_i^S} \right) + (P - P_i^S) (B_{ii} - \frac{V_i^L}{P}) + P \delta_{12} y_j^2 \quad (3.54)$$

Levando (3.54) ao limite, para $x_i \rightarrow 0$ e $y_i \rightarrow 0$, chega-se, através da regra de l'Hôpital, a:

$$\ln \gamma_i^\infty = \ln \left[\frac{P_j^S}{P_i^S} \left(\frac{dy_i}{dx_i} \right)_{y_i, x_i=0} \right] + \frac{(B_{ii} - \frac{V_i^L}{P}) (P - P_i^S) + \delta_{12} P_j^S}{RT} \quad (3.64)$$

As derivadas $(dy_i/dx_i)_{x_i, y_i=0}$, a T ou P constantes, estão descritas no apêndice .

Na tabela 3.9 estão os valores de γ_i^∞ calculados por este procedimento, comparados com valores da literatura e valores obtidos a partir da equação UNIQUAC, com parâmetros dados por (3.60). Fica evidenciado o risco que se corre ao se extrapolar a equação de γ para o cálculo de γ_i^∞ . Neste caso, os valores $\gamma_i^{\infty, \text{UNIQUAC}}$ são, para o etanol, superiores aos calculados e aos reportados na literatura.

TABELA 3.9: Coeficientes de atividade à diluição infinita (γ_i^∞)

T (°C)	i	γ_i^∞ , calculado (1)	γ_i^∞ , literatura (2)	γ_i^∞ , UNIQUAC (3)
30	1	3,94	4,1227	4,94
	2	2,47	2,4322	2,67
40	1	4,57	-	5,54
	2	2,56	-	2,61
50	1	5,11	5,0115	5,57
	2	2,80	2,4985	2,67
55	1	5,49	-	6,04
	2	2,71	-	2,59
70	1	5,60	5,6104	6,39
	2	2,57	2,5229	2,58
90	1	5,88	5,8830	6,11
	2	2,23	2,4701	2,51

OBS: i=1, etanol; i=2, água

(1) calculado pela equação (3.64)

(2) conforme Pemberton e Mash (4)

(3) calculado pela equação UNIQUAC

Os valores calculados de γ_i^∞ mostram-se sensíveis às P_i^S adotadas. No entanto, o fator que mais influência tem na determinação de γ_i^∞ são as derivadas dP/dx (ou dT/dx) que aparecem nas expressões de dy/dx (vide apêndice 3). O cálculo destas derivadas tem, em geral, duas complicações sérias: Em primeiro lugar, a maioria das referências não traz dados experimentais dos componentes puros, o que torna necessárias extrapolações nem sempre seguras. Em segundo lugar, quando os dados analisados apresentam grande espalhamento, a determinação destas derivadas por qualquer método (gráfico, "spline", etc) torna-se pouco confiável.

Estes fatores podem induzir erros consideráveis nos valores obtidos para γ_i^∞ , se não se tomarem os cuidados devidos.

3.3.5. Estimativa do excesso de entalpia da fase líquida (H^E) a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor

O cálculo de H^E a partir de dados de equilíbrio (e vice-versa) é teoricamente possível a partir da relação:

$$\underline{H}^E = \Delta H = RT^2 \left[\frac{\partial (\underline{G}^E/RT)}{\partial T} \right]_{P,x} \quad (2.2a)$$

Entretanto, verifica-se na prática que os modelos atualmente existentes não são capazes de representar satisfatoriamente \underline{H}^E e \underline{G}^E ao mesmo tempo (20,34,62), devido às limitações das teorias das soluções citadas no item 3.2.

Assim, as equações atualmente disponíveis para \underline{G}^E , quando derivadas conforme (2.2a), não dão, em geral, estimativas satisfatórias de \underline{H}^E .

Com efeito, para o par etanol-água, este procedimento não é satisfatório. Por exemplo, os valores de \underline{H}^E estimados a partir do modelo UNIQUAC resultam muito maiores que os dados experimentais da referência (50). Note-se que, para esta mistura, os valores de $\underline{\Delta H}$ são pequenos quando comparados, por exemplo, com as entalpias de vaporização.

Assim, em programas de simulação de processos de separação, o usual é utilizar equações independentes para \underline{H}^E e \underline{G}^E , quando não se despreza de vez a entalpia de mistura. Uma vez que se dispõe, para o par etanol-água, de correlação para \underline{H}^E (50), válida entre 5°C e 110°C, este é o procedimento adotado neste trabalho (vide item 4).

Deve-se salientar, no entanto, que a abordagem proposta por Skjold-Jørgensen e colaboradores (62) (vide item 3.3.2), para o modelo UNIQUAC/UNIFAC, pode ser alternativa interessante num enfoque mais acadêmico do problema.

3.4. CONCLUSÕES

O ponto central deste capítulo é a tentativa de obtenção de correlações confiáveis para os coeficientes de atividade da fase líquida do par etanol-água. Dentro desta perspectiva observa-se, numa primeira triagem, que as equações UNIQUAC, de van Laar e de Redlich-Kister (quatro parâmetros) dão, em média, os melhores resultados para este sistema.

Um refinamento destas equações é a correlação de seus parâmetros em função da temperatura, o que é feito através

de expressões simples ((3.56) a (3.63)), dentro de um enfoque puramente empírico.

A análise dos resíduos (γ "experimental" - γ calculado) permite constatar que os dois parâmetros adicionais da equação de Redlich-Kister não se justificam, uma vez que os resultados da mesma não são significativamente superiores aos das outras expressões. Além disto, esta equação não pode ser imediatamente generalizada para sistemas multicomponentes. Desta forma, a conclusão a que se chega é que a expansão de Redlich-Kister deve ser preterida em favor das equações UNIQUAC e de van Laar.

A comparação de cálculos de temperatura de bolha com dados experimentais selecionados previamente confirma esta observação. Além disto, as correlações testadas dão resultados próximos, sendo que as de três constantes (em particular a (3.60)) mostram-se, em geral, superiores. Nota-se, também, uma melhoria na descrição de dados isobáricos (onde T varia) quando os parâmetros de γ são calculados por (3.60). Conclui-se, assim, que uma boa correlação destes parâmetros em função de T é fundamental para que se possa estimar com maior precisão o equilíbrio líquido-vapor da mistura etanol-água.

Restringindo a análise aos dois modelos remanescentes (UNIQUAC e de van Laar) constata-se que a expressão (3.60) dá melhores resultados, tanto para a expressão de van Laar quanto para a UNIQUAC:

$$p_{ij} = p_{ij}^{(0)} + p_{ij}^{(1)} T^{-1} + p_{ij}^{(2)} T^{-2} \quad (3.60)$$

Para estas equações, a expressão (3.60) apresenta-se da seguinte forma:

TABELA 3.9. Parâmetros de γ_1 em função de T(K)

Equação UNIQUAC $10^0\text{C} < T < 200^0\text{C}$	$a_{12} = -1318 + 0,662 \times 10^6 T^{-1} - 0,781 \times 10^8 T^{-2}$ (A-102) $a_{21} = 1165 - 0,103 \times 10^6 T^{-1} - 0,575 \times 10^8 T^{-2}$ (A-103)
Equação de van Laar $10^0\text{C} < T < 200^0\text{C}$	$A_{12} = -3,570 + 3995 T^{-1} - 0,742 \times 10^6 T^{-2}$ (A-118) $A_{21} = -0,865 + 1012 T^{-1} - 0,136 \times 10^6 T^{-2}$ (A-119)

Não é possível definir, com base nos critérios até aqui adotados, qual das duas equações (UNIQUAC ou de van Laar) deve ser preferencialmente utilizada. Esta escolha deve obedecer, então, a outros critérios, uma vez que as duas expressões se mostram equivalentes.

A equação UNIQUAC tem a vantagem de poder ser facilmente utilizada em conjunto com a UNIFAC. Esta última, como já descrito, permite o equacionamento de sistemas multicomponentes em que não se dispõem de dados de equilíbrio para todos os pares envolvidos. Assim, uma rotina computacional que utiliza a equação UNIQUAC é mais flexível e genérica. A primeira coluna de destilação de destilarias convencionais, onde a alimentação apresenta concentrações consideráveis de outros componentes, é um exemplo típico da necessidade de se considerar o equilíbrio multicomponente.

Por outro lado, a equação de van Laar é matematicamente mais simples. Assim, quando o tempo de processamento é fator limitante, é recomendável o emprego deste modelo.

Um exemplo de cálculo de equilíbrio onde há necessidade de maior precisão é a estimativa de pontos de azeotropia. O algoritmo aqui desenvolvido se mostra simples e de rápida

convergência. Uma melhor análise quantitativa dos resultados, en tretanto, é prejudicada pela carência de dados que possam ser submetidos a teste de consistência.

No cálculo de coeficientes de atividade à diluição infinita deve-se ter muita cautela nas extrapolações, devido à grande influência das derivadas iniciais dx/dT e dx/dP (em $x_1=0$ e $x_1=1$). A influência dos valores de pressão de saturação estimados, aqui como nos cálculos do azeótropo, é considerável.

A estimativa do excesso de entalpia (H^E) a partir das equações de G^E enfocadas neste trabalho não dá resultados quantitativamente satisfatórios.

Por fim, deve-se novamente salientar a carência de dados experimentais confiáveis do par etanol-água para temperaturas maiores que 90°C (no caso isotérmico). Acima desta temperatura, os únicos dados que não foram reprovados no teste da equação da coexistência são medições tomadas a 200°C (referências (40) e (41)). Observa-se, assim, um grande intervalo de temperaturas sem parâmetros de γ_1 confiáveis. A disponibilidade de conjuntos de dados consistentes neste intervalo muito provavelmente melhoraria a qualidade do ajuste das correlações aqui propostas.

CAPÍTULO IV

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE SIMPLIFICAÇÕES DO CÁLCULO
DO EQUILÍBRIO DE FASES NOS RESULTADOS DA SIMULAÇÃO
DE COLUNA DE DESTILAÇÃO DE ALCOOL ETÍLICO4.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo, pretende-se verificar como as simplificações classicamente utilizadas em cálculos de equilíbrio líquido-vapor alteram os perfis de temperaturas e concentrações obtidos na simulação da destilação etanol-água. A principal questão que se tenta responder é: até que ponto a economia de tempo de processamento obtida ao se simplificar as equações de equilíbrio interfere nos resultados da simulação?

Para tanto, utiliza-se um modelo de coluna de destilação de pratos, por ser o equipamento empregado nas destilarias de médio e grande porte.

Como é visto no próximo item, os modelos de colunas de destilação de pratos existentes na literatura são, de forma geral, muito semelhantes entre si. O que muda conforme o autor é, basicamente, o método utilizado para resolução das equações envolvidas. Estas equações são os balanços de massa, energia e relações de equilíbrio de fases. Além disto, modelos mais realistas levam em conta que, devido ao tempo finito de contato das fases, não se chega a atingir o equilíbrio termodinâmico em cada prato.

As equações dos balanços de massa e energia são simples e exatas, não havendo qualquer problema para sua solução. Os dois pontos mais delicados nestes modelos são, assim, o cálculo do equilíbrio líquido-vapor e a quantificação dos desvios deste equilíbrio que ocorrem em colunas reais.

Sem dúvida alguma, a maior incerteza se encontra no segundo item. Os métodos de estimativa de eficiência de pratos existentes são quantitativamente aceitáveis quando restritos a casos específicos de geometria de prato, faixa de vazões e componentes envolvidos. Por isto, muitas vezes se empregam eficiências globais, com valores estimados a partir da experiência acumulada na operação de torres em condições semelhantes à que se deseja simular.

É interessante que, numa tentativa de abordagem mais rigorosa do problema, se utilizem eficiências de prato, ao invés das globais, pois as primeiras podem ser relacionadas, ao menos em teoria, de forma mais rigorosa com as características geométricas e de operação do equipamento.

Quando existem imprecisões no cálculo do equilíbrio, estas incorreções (o "lixo" termodinâmico) terminam por ser jogadas nas eficiências do prato, ao se tentar ajustar os perfis obtidos na simulação a dados reais de operação. Este procedimento na verdade mascara as eficiências consideradas.

Assim, a detecção dos erros decorrentes de simplificações nas relações de equilíbrio é fundamental para que se disponha de modelo onde, dentro de limites razoáveis de tempo de processamento e capacidade de memória, as eficiências sejam

consideradas apenas em função da não-idealidade dos estágios.

Por outro lado, é interessante verificar a economia de tempo de processamento decorrente das simplificações nos cálculos termodinâmicos que não afetam de forma excessiva os resultados da simulação.

A resolução das equações que compõem um modelo de coluna de destilação permite obter perfis de temperaturas e vazões dos componentes em cada fase, ao longo da torre, para a condição de operação que se deseja simular.

Estes modelos são estacionários quando a variável tempo não aparece nas equações e transientes quando permitem simular as variações que ocorrem ao longo do tempo sempre que a coluna sofre uma perturbação.

Um aspecto dos modelos estacionários que deve ser salientado é o fato deles não levarem em conta características geométricas tais como diâmetro da coluna, altura do vertedouro, tipo e arranjo dos distribuidores, etc. Nestes modelos, o que importa são as razões entre fluxos de líquido e vapor ao longo da torre e de calor transferido no refeedor e condensador. Ou seja, não se consideram as dimensões da coluna na simulação (com exceção do número de pratos). No caso transiente, estas características passam a ter importância, pois influem nas taxas de acúmulo de massa em cada prato.

Os modelos de colunas podem também ser classificados em duas outras categorias: de operação e de projeto. No primeiro caso, deseja-se determinar que separação pode ser obtida para certa configuração e condição de operação. No segundo, deseja-

se encontrar a configuração da coluna que possibilita uma separação especificada(145).

A maioria absoluta dos modelos descritos na literatura enquadra-se no primeiro caso. As tentativas de desenvolvimento de modelos de projeto têm se restringido a configurações simples, como, por exemplo, os modelos de Ricker e Grens(145) e Chang(146), para destilação multicomponente, com uma alimentação e sem retiradas laterais.

Os modelos de operação, ao contrário, admitem configurações complexas, sendo muitas vezes utilizados na solução de problemas de projeto, através da simulação de várias configurações até que se obtenha a separação desejada.

É descrita no próximo item, de forma sucinta, a evolução dos modelos estacionários de operação, e um deles é utilizado na análise a que se propõe este capítulo.

4.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Conforme mencionado no item anterior, os modelos estacionários de colunas de pratos da literatura são semelhantes. Isto se deve à própria configuração física deste tipo de equipamento. A divisão da coluna em estágios facilita a descrição matemática do processo de separação. O enfoque utilizado para considerar o desvio do comportamento ideal que ocorre em pratos reais (quando este desvio é considerado) é muito parecido, para os diversos autores: adota-se algum tipo de eficiência, relacionada com a composição de uma das fases.

Assim, as equações envolvidas são praticamente as mesmas, quer se trate de coluna de destilação, de absorção ou de extração líquido-líquido.

Como já foi dito, as maiores diferenças entre os autores que tratam do tema estão no método de resolução das equações. Como se verá adiante, a escolha deste método é de grande importância, não só sob o aspecto de rapidez de convergência, mas também porque alguns métodos simplesmente não convergem para determinados casos.

Outras considerações que podem alterar os modelos, embora muitas vezes de forma superficial, dizem respeito aos contornos da coluna: aquecimento indireto ou injeção de vapor no refeedor, condensador parcial ou total (e com que grau de sub-resfriamento), reaquecimento intermediário, alimentações múltiplas, retiradas laterais. Estas variações são, no entanto, geralmente fáceis de serem implementadas, não acarretando alterações profundas no modelo. Sempre que o método matemático empregado não permita esta flexibilidade, o fato é destacado na revisão que se segue.

As equações envolvidas no modelos de separação por estágio são as seguintes (147, 148, 149, 150, 151, 152):

Relações de equilíbrio do componente j no prato i :

$$x_{ij}^{\alpha} = K_{i,j} x_{ij}^{\beta} \quad (4.1)$$

A equação (4.1) supõe equilíbrio termodinâmico entre as fases α e β do prato i . Caso se deseje levar em conta o desvio do equilíbrio que ocorre nos processos reais, deve-se

introduzir algum tipo de eficiência de prato em (4.1).

Balanco de massa co componente j no prato i:

$$L_{i,j} + V_{i,j} - L_{i+1,j} - V_{i-1,j} - F_{i,j} = 0 \quad (4.2)$$

Na equação (4.2) os termos L e V correspondem às vazões em cada fase: líquida e vapor para destilação e absorção, líquida e líquida para extração.

Balanco de energia do prato i:

$$L_i H_i^\beta + V_i H_i^\alpha - L_{i+1} H_{i+1}^\beta - V_{i-1} H_{i-1}^\alpha - F_i H_i^F - Q_i = 0 \quad (4.3)$$

A equação do balanço de energia é utilizada nos modelos de colunas de destilação e absorção. Nos modelos de extração, torna-se dispensável a resolução de (4.3), exceto quando se queira calcular os valores de calor trocado (Q_i), o que é feito depois que se chega à solução. Isto se deve ao fato de que na extração líquido-líquido as temperaturas são especificadas, desprezando-se a influência da pressão (147).

Equações de restrição das frações molares

$$\sum_{j=1}^{NC} x_{ij}^\alpha = 1 \quad (4.4a)$$

$$\sum_{j=1}^{NC} x_{ij}^\beta = 1 \quad (4.4.b)$$

A figura 4.1 mostra o esquema do estágio genérico de separação, sem retirada lateral, descrito pelas equações (4.1) a (4.4). A consideração de retiradas laterais pode ser feita

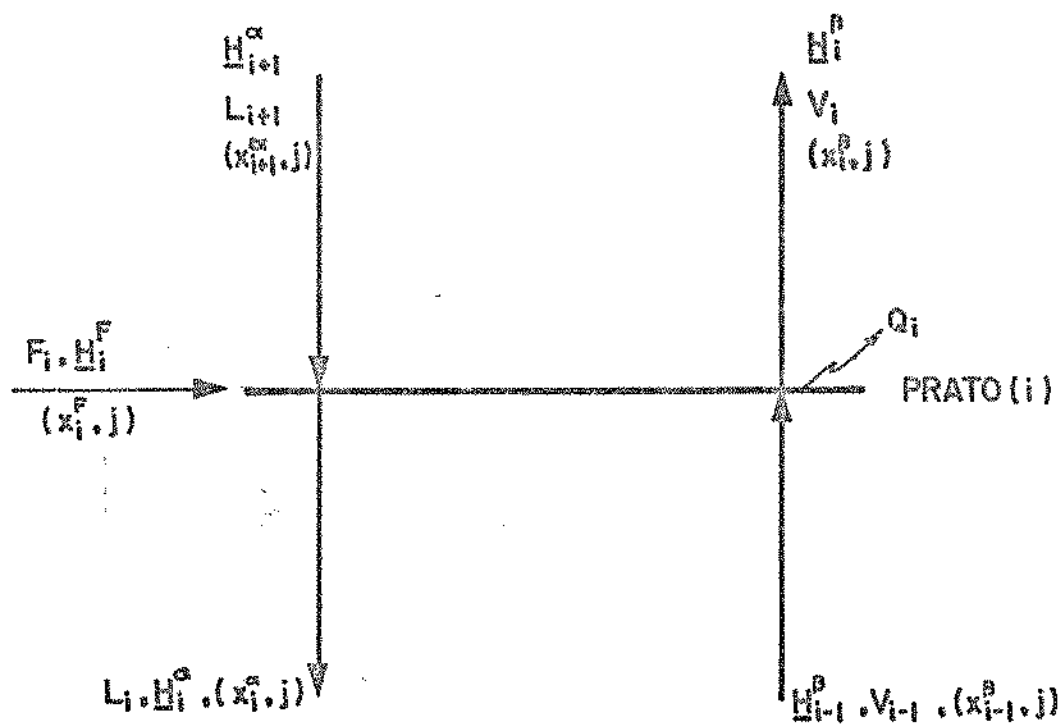


FIGURA 4.1 - Modelo de pratos, sem retiradas laterais

com facilidade, conforme descreve o próximo item.

Os métodos existentes na literatura para resolver estas equações podem ser divididos em duas categorias principais: métodos de solução em grupo e métodos de solução simultânea. No primeiro caso, as equações (4.1) a (4.4) são divididas em grupos, resolvidos em separado a cada iteração. No segundo caso, estas equações são resolvidas todas de uma vez em cada passo do algoritmo.

A solução das equações do modelo é o conjunto de temperaturas e fluxos molares dos componentes em cada fase, para todos os pratos da coluna. Assim, as variáveis das equações (4.1) a (4.4) são T , L_{ij} e V_{ij} (ou, alternativamente, T , L_i , V_i , x_{ij}^Q , x_{ij}^B).

Os primeiros modelos de coluna que aparecem na literatura utilizam método de solução em grupo que reúne as equações por estágio, resolvendo, sucessivamente, um estágio por vez. Este método baseia-se no procedimento adotado por Lewis e Matheson (150) e Thiele e Geddes (152).

Posteriormente, surgem métodos que agrupam as equações por tipo: a equação (4.1) é substituída na (4.2) e o balanço global de massa é utilizado para eliminar L ou V (conforme o modelo) de (4.2).

As equações (4.1) a (4.4) ficam, assim, reduzidas a três: balanços de massa, de energia e restrições das frações molares. As relações de equilíbrio são incluídas nos primeiros. A cada iteração, estes métodos resolvem em primeiro lugar os balanços de massa, que são linearizados ao se adotarem valores

iniciais fixos para as temperaturas e volatilidades (K_{ij}). A resolução deste sistema linear dá valores de x_{ij} (ou V_{ij} ou L_{ij} , dependendo do método), que são substituídos nos balanços de energia e restrições das frações molares, recalculando-se as temperaturas e fluxos molares. O procedimento, iterativo, repete-se até que haja convergência.

Assim, pode-se afirmar que o que caracteriza os métodos mais recentes de solução em grupo é a resolução em separado dos balanços de massa.

Friday e Smith(147) fazem uma análise detalhada dos métodos de solução em grupo então existentes. Suas conclusões são, resumidamente, as seguintes:

1) Os métodos que resolvem as equações prato a prato apresentam sérios problemas de convergência, principalmente quando há retiradas laterais ou mais de uma alimentação da coluna. Este é o caso dos métodos baseados nos procedimentos de Lewis e Matheson(150) e Thiele e Geddes(152), tais como os de Greenstadt e colaboradores(153), Bonner(154,155), McIntire e Shelton (156, 157), Lister e colaboradores(149), Holland(148) e Hopper e Bailey(158).

2) Os métodos que resolvem os balanços de massa em todos os pratos simultaneamente apresentam melhores características de convergência. Este é o caso dos métodos de Friday(159), Grabbe e colaboradores(160), Ball(161), McNeese(162), Smith (151), além de outros posteriores à referência (147), como os de Amundson(163) e Wang e Henke(164).

3) Independentemente do método de solução dos balanços de massa, os modelos podem ser classificados conforme a ordem de cálculo das temperaturas e vazões globais, depois de resolvidos os balanços de materiais. Os métodos em que se determinam as temperaturas em primeiro lugar, a partir das equações (4.4.a) e (4.4b) (restrições das frações molares) e, a seguir, as vazões globais, a partir do balanço de energia (4.3), são denominados de ponto de bolha ("bubble point"), ou, abreviadamente, "métodos BP", pois utilizam algoritmo de cálculo de ponto de bolha para determinação das temperaturas dos pratos. Os métodos que calculam em primeiro lugar as vazões globais, pela soma das vazões de cada componente e usam a equação (4.3) (balanço de energia) para determinar as temperaturas são denominados de soma das vazões ("sum rates"), ou abreviadamente, "métodos SR". Os métodos de McNeese(162) e Smith(151) enquadram-se na categoria SR. Todos os demais acima citados são BP.

4) Friday e Smith(147) comparam as características de convergência dos métodos BP e SR, concluindo que os primeiros têm comportamento satisfatório para misturas cujos componentes têm pontos de ebulição próximos e os últimos convergem para misturas com pontos de ebulição afastados. Desta forma, os métodos BP são em geral indicados para destilação e os SR para absorção e extração.

As regiões de convergência dos dois métodos, entretanto, não se sobrepõem, ou seja, existem misturas para as quais nem os métodos BP nem os SR convergem para uma solução.

Canik e colaboradores(165), McNeese(162), Friday e Smith(147) e Holland(148,166) propõem algoritmos de amortecimento

dos incrementos das iterações que ampliam as regiões de convergência dos dois métodos. Ainda assim, persistem situações em que ambos os métodos falham em convergir.

Tomich(167) propõe método de grupo que se baseia na combinação dos métodos BP e SR, resolvendo simultaneamente os balanços de energia e restrições das frações molares. Desta forma, o autor afirma superar os problemas de convergência expostos acima, sendo o modelo aplicável tanto para problemas de destilação quanto de absorção.

Naphtali e Sandholm(168) propõem algoritmo computacional para solução simultânea de todas as equações envolvidas, contornando, assim, as dificuldades de convergência dos métodos BP e SR. Desta forma, este método é aplicável tanto para destilação quanto para absorção, não importando a configuração da coluna. Além disto, o método de Naphtali permite a inserção, de forma exata, de eficiências de prato de Murphree. Nos métodos de grupo (inclusive o de Tomich) a não-idealidade dos estágios ou não é considerada ou o é de forma aproximada, às custas do aumento da necessidade de memória(169).

A desvantagem de um método simultâneo é a necessidade de maior espaço de memória que os de solução em grupo. Este espaço é consideravelmente reduzido por um arranjo conveniente das equações (4.1) a (4.4), o que viabiliza a implementação deste método mesmo em microcomputadores.

O método de Naphtali é utilizado amplamente, ainda hoje, na simulação de torres de pratos (vide, por exemplo, a referência 20)).

A flexibilidade e facilidade de convergência deste método justificam sua utilização, neste trabalho, na análise da destilação etanol-água.

4.3. MODELO DE NAPHTALI E SANDHOLM

4.3.1. Apresentação do Modelo

O modelo de colunas de pratos para separação de sistemas multicomponentes de Naphtali e Sandholm(20, 168), resolve simultaneamente as equações de balanço de massa, energia e relações de equilíbrio, em todos os pratos da coluna. Quando se agrupam estas equações por estágio de separação, obtém-se uma matriz de estrutura bloco-tridiagonal, pois nas equações do prato i aparecem variáveis relacionadas apenas com os pratos $i+1$, i e $i-1$.

O método de Newton-Raphson é empregado na solução deste sistema de equações. A estrutura bloco-tridiagonal do sistema simplifica o procedimento de cálculo e reduz a necessidade de espaço de memória.

Este método caracteriza-se por sua grande flexibilidade, podendo ser utilizado em cálculos de absorção e destilação. O desvio da idealidade das soluções em questão pode ser considerado de forma rigorosa. Eficiências de Murphree, alimentações e retiradas laterais para cada prato podem ser facilmente admitidas.

Na modelagem da destilação deve-se ainda especificar duas variáveis relacionadas com o condensador e refeedor,

dentre as seguintes: calor trocado, razão de refluxo, vazões de topo e de fundo, vazões ou frações molares de componente chave no topo e no fundo, temperaturas no refeedor e condensador.

Pequenas alterações nas equações do estágio do topo permitem a simulação de colunas com condensador total ou parcial.

A representação esquemática de um prato está indicada na figura 4.2. As variáveis são L_{ij} , V_{ij} e T_i , $i=1,N$ e $j=1,NC$.

Assim, há $N(2NC+1)$ variáveis na coluna, devendo existir o mesmo número de equações para que o sistema seja determinado. Estas equações são os balanços de massa e relações de equilíbrio termodinâmico de cada componente e os balanços globais de energia em cada prato, num total de $N(2NC+1)$.

O método de Newton-Raphson tem a característica de acelerar a convergência quando se aproxima da solução. O aspecto inconveniente deste método é, em geral, a sua dependência de bons valores iniciais para que haja convergência. No caso da destilação etanol-água, entretanto, verifica-se que, mesmo para inicializações distantes da solução, o método não divergiu em nenhum dos casos estudados.

São apresentadas a seguir as equações que compõem o sistema a ser resolvido. Os elementos do jacobiano, calculado em cada iteração, estão relacionados no apêndice 9. O critério de convergência utilizado é que a soma dos quadrados das funções discrepância, relacionadas a seguir, seja menor ou igual a 10^{-2} , conforme recomenda a referência (20).

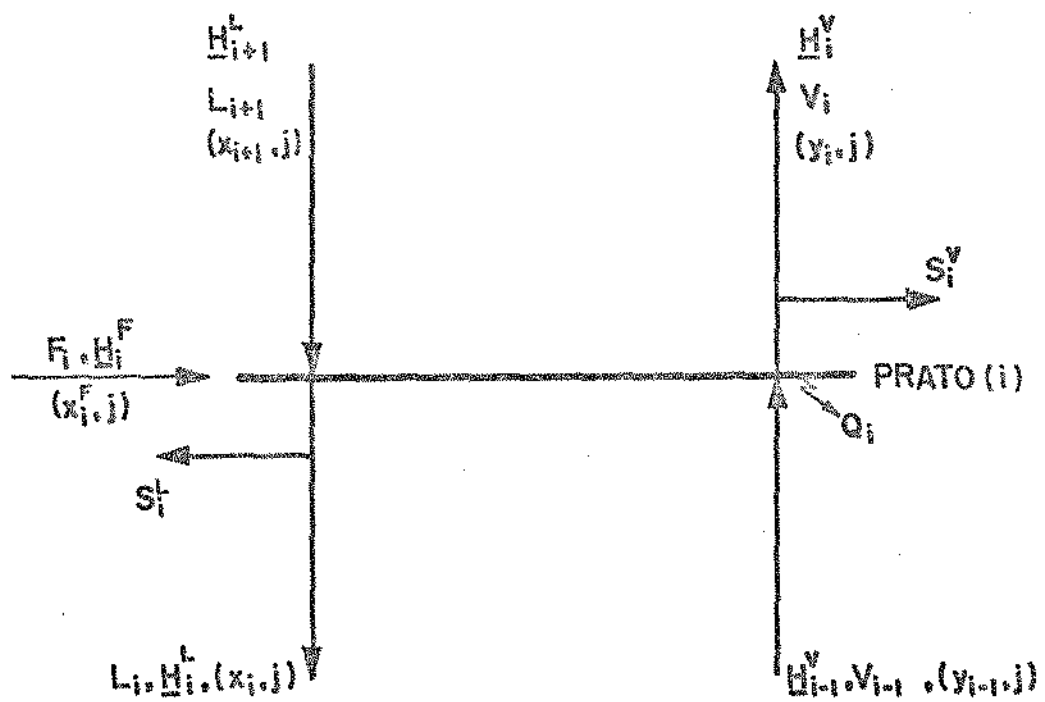


FIGURA 4.2 - Modelo de pratos de Naphtali-Sandholm

4.3.2. Balanços de Massa

$$M_{i,j} = \left(1 + \frac{S_i^L}{L_i}\right) L_{i,j} + \left(1 + \frac{S_i^V}{V_i}\right) V_{i,j} - L_{i+1,j} - V_{i-1,j} - F_{ij} \quad (4.5)$$

$$i = 1, N$$

$$j = 1, NC$$

Para $i=1$ inexistente o termo V_{i-1} e para $i=N$ o termo L_{i+1} .

A equação (4.5) representa a função discrepância balanço de massa; quando o método se aproxima da solução, M_{ij} tende a zero.

4.3.3. Balanços de Energia e Cálculo de Entalpias

$$E_i = \left(1 + \frac{S_i^L}{L_i}\right) H_i^L + \left(1 + \frac{S_i^V}{V_i}\right) H_i^V - H_{i+1}^L - H_{i-1}^V - H_i^F - Q_i \quad (4.6)$$

$$i = 1, N$$

E_i é a função discrepância balanço de energia. Para $i=1$ inexistente o termo H_{i-1}^V e para $i=N$ o termo H_{i+1}^L .

O estado de referência das entalpias é o de gás ideal a 0 K, e seus valores são calculados segundo o procedimento descrito no item 2.4.2.2.

O calor trocado com o ambiente nos pratos intermediários da coluna é desprezado, permanecendo apenas Q_1 e Q_N (calor trocado no refeedor e no condensador).

4.3.4. Relações de Equilíbrio

$$Q_{ij} = \frac{\eta_i K_{i,j} V_i L_{i,j}}{L_i} - V_{ij} + \frac{(1-\eta_i) V_{i-1,j} V_i}{V_{i-1}} \quad (4.7)$$

$$i = 1, N$$

$$j = 1, NC$$

Onde Q_{ij} é a função discrepância equilíbrio termodinâmico.

As volatilidades (K_{ij}) são calculadas a partir da relação (4.8):

$$K_{i,j} = \frac{y_{i,j}}{x_{i,j}} = \frac{P_{ij}^S \phi_{i,j}^S \gamma_{i,j}}{\hat{\phi}_{i,j}^P P_i} e^{-\frac{(V_{ij}^L/RT)(P_{ij}^S - P_i)}{P_i}} \quad (4.8)$$

Para $i=1$, $V_{i-1}=0$.

A equação (4.7) é derivada a partir da definição da eficiência de Murphree, baseada na base vapor:

$$\eta_i = \frac{y_{ij} - y_{i-1,j}}{y_{ij}^* - y_{i-1,j}} \quad (4.9)$$

onde y_{ij}^* é a composição do equilíbrio e y_{ij} a composição real do componente j no prato i .

4.4. SIMULAÇÃO DA DESTILAÇÃO ETANOL-ÁGUA

4.4.1. Configuração da Coluna

A coluna estudada é constituída por 37 pratos, com alimentação no prato 12 e retiradas laterais nos pratos 15 e 32 (onde sai a mistura rica em etanol), todas em estado líquido. O condensador é parcial, com razão de refluxo $R=L_{37}/V_{37}=237$ (vide figura 4.3).

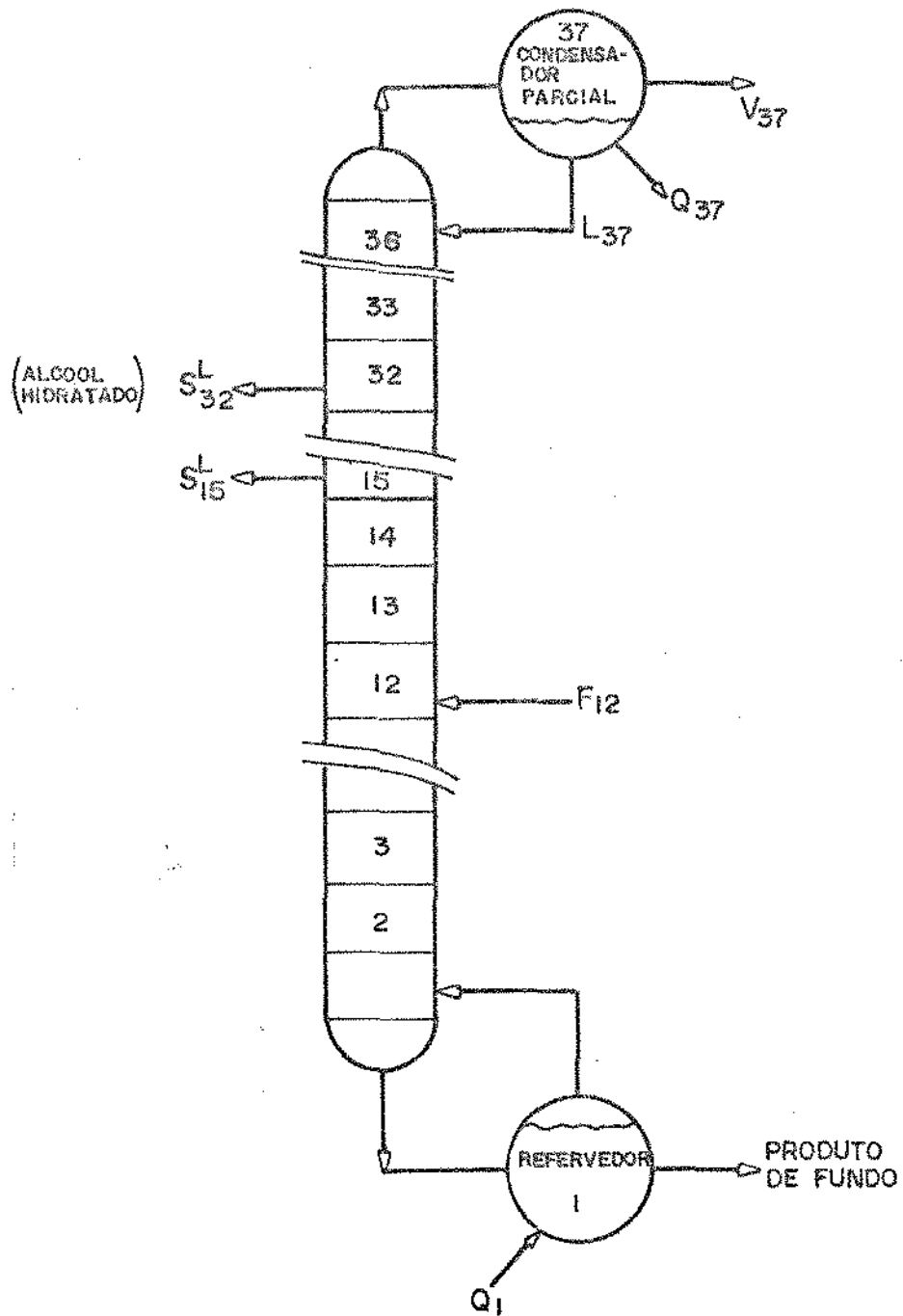


FIGURA 4.3 - Coluna de destilação de álcool etílico

O objetivo deste trabalho é verificar a sensibilidade do modelo, aplicado ao caso etanol-água, a simplificações classicamente assumidas no projeto de colunas de destilação, tais como:

- fase vapor ideal
- fase líquida solução ideal
- calor específico constante em cada fase, com $\Delta H = C_p \Delta T$
- pressão constante na coluna
- eficiência de prato 100%

Analisa-se também a influência da equação de pressão de vapor adotada e da admissão de parâmetros da equação de γ in variantes com a temperatura.

Dentro desta perspectiva, admite-se que o processo é uma destilação binária, embora a configuração da torre seja própria para a destilação do vinho proveniente da fermentação, que é mistura multicomponente. No processo real o óleo fusel (álcoolespesados) é retirado no prato 15, o álcool hidratado no prato 32, os leves (CO_2 , acetaldeído, acetato de etila, etc) no topo e o produto de fundo contém basicamente água, sais minerais e pequenas quantidades de ácido acético.

Uma vez que se pretende analisar a influência das hipóteses acima listadas, e não simular a destilação multicomponente, considera-se que a alimentação é mistura binária, com posição indicada na tabela (4.1), que corresponde a teor alcoólico encontrado em destilarias industriais (170).

As especificações de entrada no programa são: número de estágios, eficiência dos pratos, perfil de pressões na

cações são muitas vezes essenciais: sem elas, tais métodos tornam-se inviáveis.

Quando se dispõe do auxílio do computador, entretanto, estas hipóteses podem ser parcial ou totalmente eliminadas. A justificativa para que se mantenham é a economia de espaço de memória e de tempo de processamento. Com efeito, quanto maior a complexidade do modelo, maior o número de equações não-lineares a serem resolvidas e, portanto, maiores as dificuldades de convergência.

Deve-se procurar, assim, uma solução de compromisso nos modelos a serem utilizados. Aqui se pretende analisar a sensibilidade do modelo de Naphtali-Sandholm, aplicado à destilação etanol-água, frente a uma série de simplificações clássicas. Esta análise consiste na comparação, por um lado, entre perfis de concentrações e temperaturas obtidas em cada caso e, por outro, entre tempos de processamento necessários para se chegar à solução.

O computador utilizado é um IBM/370. Os tempos de processamento indicados a seguir são compartilhados, sem incluir o tempo de compilação. Desta forma, a comparação destes tempos é apenas aproximada, de valor qualitativo.

As hipóteses simplificadoras estudadas podem ser resumidas nos seguintes grupos: simplificações nos cálculos de equilíbrio em cada fase, simplificações nos cálculos das entalpias, admissão de pressão constante ao longo da coluna e de estágios ideais (de equilíbrio termodinâmico).

4.4.2.1. Pressão constante da coluna

A figura 4.4. mostra os resultados obtidos para cada um dos casos: pressão de 1,315 atm, constante, e pressão de 1,5 atm no refervedor, diminuindo de 0,01atm/prato.

Observa-se claramente que a variação de P afeta de forma sensível os valores de temperatura obtidos. As composições, entretanto, praticamente não variam. A pouca sensibilidade das composições em relação à pressão é provavelmente devida a um efeito compensatório entre as influências de T e P sobre x e y.

Os tempos de processamento são equivalentes nos dois casos (1 e 2 da tabela 4.2), uma vez que a pressão é especificação de entrada do programa. A situação seria outra caso se adotassem relações de perda de carga em cada prato em função das vazões e geometria (como sugere a referência (171)). Este procedimento, entretanto, não é usual, pois implica em alterações substanciais no modelo, uma vez que as características geométricas dos pratos passam a interferir nos resultados (além de se introduzirem várias equações não-lineares, com provável aumento das dificuldades de convergência). Os modelos normalmente empregados na simulação estacionária admitem implicitamente que a separação obtida em cada prato será atingida na torre real. O dimensionamento dos pratos é feito "a posteriori", já levando em conta os resultados da simulação.

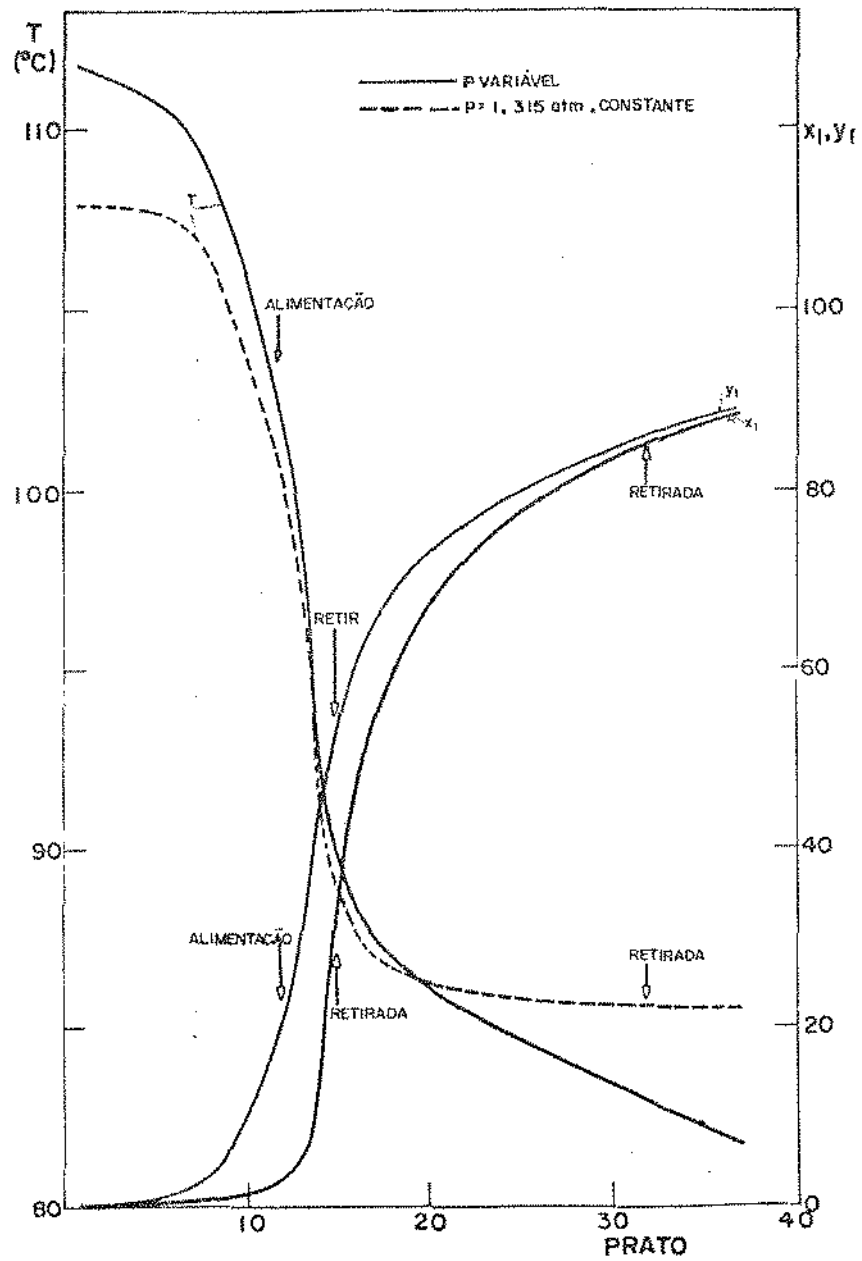


FIGURA 4.4 - Influência da variação da pressão

Obs.: Os perfis de y_1 e x_1 se confundem

TABELA 4.2. Resultados da simulação da coluna

Caso (1)	Nº de iterações	Tempo de processamento (s de CPU) (3)	Calor trocado no referidor (Mcal/un.de tempo)	Calor trocado no condensador (Mcal/un.de tempo)
1) P=1,5 a 1,1atm (fig.4.4) η=70% (2) termodinâmica sem simplificações	38	257,63	0,8148	0,5454
2) P=1,315atm,cte,(fig.4.4) η=70% termodinâmica sem simplificações	34	239,98	0,7845	0,5406
3) P=1,315atm,cte,(fig.4.5) η=70% $H=C_p T+H^0$ (líquido e vapor)	29	152,42	0,7278	0,5532
4) P=1,5 a 1,1atm (fig.4.6) η=70% entalpia de mistura da fase líquida desprezível ($\Delta H^L=0$)	43	263,83	0,8175	0,5454
5) P=1,315atm (fig.4.7) η=70% fase vapor ideal	53	279,19	0,7511	0,5407
6) P=1,5 a 1,1atm (fig.4.8) η=70%, parâmetros UNIQUAC constantes com T	31	212,40	0,8149	0,5456
7) P=1,315atm (fig. 4.9) η=70%, fase líquida ideal ($\gamma_i=1$)	5	31,81	0,7946	0,5453
8) P=1,5 a 1,1atm (fig.4.10) η=50%, termodinâmica sem simplificações	24	165,16	0,8142	0,5462
9) P=1,5 a 1,1atm (fig.4.10) η=100%, termodinâmica sem simplificações	25	167,31	0,8148	0,5449

(1) para todos os casos, parte-se do mesmo valor inicial

(2) η=eficiência de Murphree (admitida constante na coluna)

(3) tempo compartilhado, sem incluir o de compilação (estes valores indicam apenas ordens de grandeza, uma vez que o tempo de processamento é compartilhado).

O calor trocado no refervedor, calculado no final da simulação, mostra-se sensível à hipótese de pressão constante (vide tabela 4.2). Já o calor trocado no condensador praticamente não varia, em todos os casos analisados.

Assim, pode-se afirmar que, para a mistura etanol-água, deve-se considerar uma variação estimada de P prato a prato, quando se desejam valores de T mais realistas. Se o interesse maior é com relação aos perfis de composição, entretanto, a hipótese de P constante é satisfatória, desde que o calor trocado no refervedor não precise ser calculado, num primeiro momento, com precisão.

4.4.2.2. Simplificações nos cálculos das entalpias

Na figura 4.5 estão indicados os perfis de temperatura e composições quando se calculam entalpias de forma termodinamicamente exata (vide item 2.4.2.2) e quando se admite que os valores de H são dados por:

$$\underline{H}_i^L = \sum_{j=1}^{NC} \underline{H}_{i,j}^L \cdot x_{i,j} \quad (4.10a)$$

com $\underline{H}_{i,j}^L = \underline{Cp}_j^L \cdot T_i + \underline{H}_j^0 \quad (4.10b)$

e $\underline{H}_i^V = \sum_{j=1}^{NC} \underline{H}_{i,j}^V \cdot y_{i,j} \quad (4.10c)$

com $\underline{H}_{i,j}^V = \underline{Cp}_j^V \cdot T_i + \underline{H}_j^0 \quad (4.10d)$

Pode-se ver que, mesmo admitindo calor específico constante em ambas as fases — hipótese muito forte — os

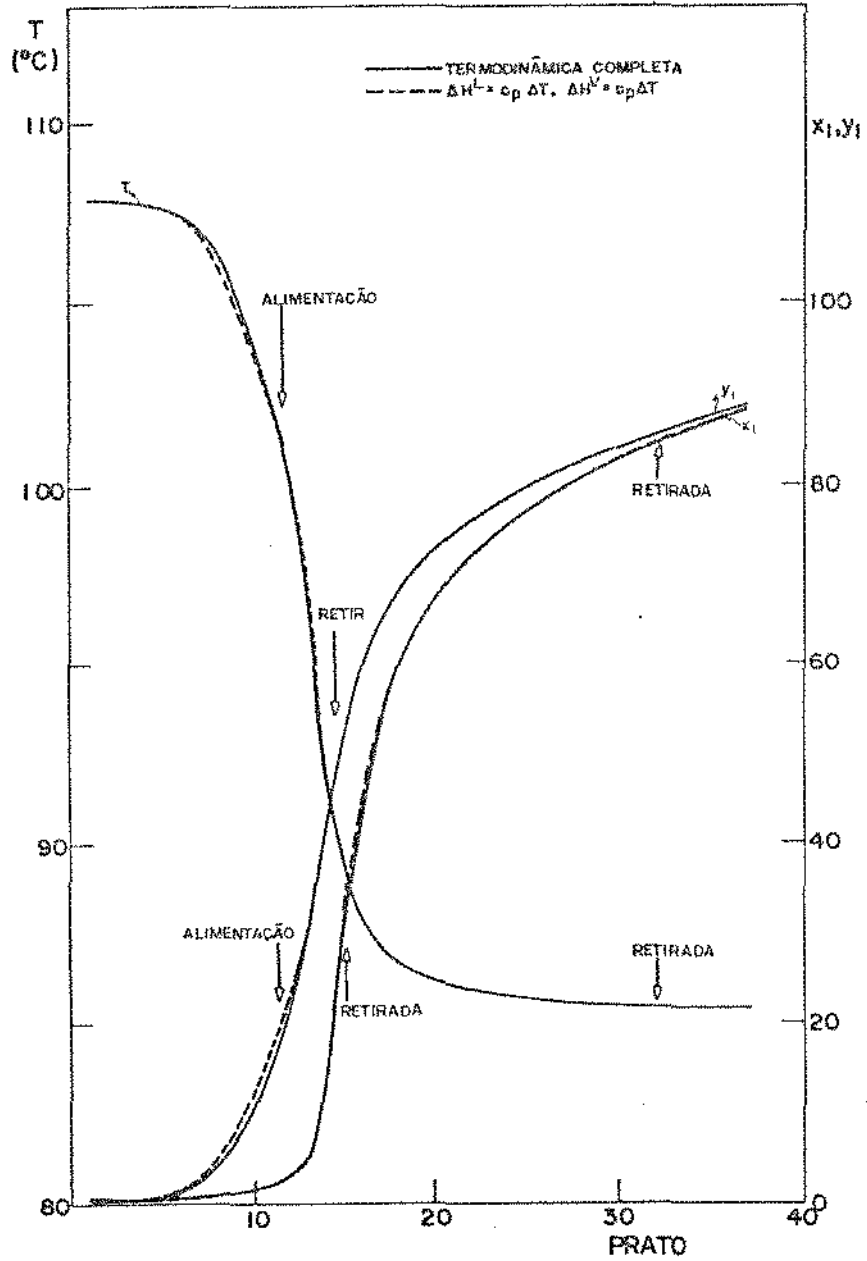


FIGURA 4.5 - Influência de simplificação no cálculo das entalpias

perfis de T , x e y praticamente não se alteram. O calor trocado no condensador e refulvedor, entretanto, sofre alteração sensível (vide casos 2 e 3 da tabela 4.2).

Por outro lado, a diminuição do tempo de processamento é perceptível, embora, de forma geral, este valor não seja excessivamente elevado para nenhum caso estudado. Desta maneira, esta hipótese pode ser considerada para este sistema, desde que o custo de processamento seja questão muito significativa e a precisão no cálculo do calor trocado não influa decisivamente na análise feita.

A figura 4.6 mostra a influência da entalpia de mistura da fase líquida. O exame da figura confirma que esta variável não é significativa para misturas etanol-água.

A comparação dos casos 1 e 4 da tabela 4.2 mostra que o calor trocado também praticamente não se altera. Além disso, os tempos de processamento nos dois casos são da mesma ordem de grandeza.

4.4.2.3. Simplificações no cálculo do equilíbrio termodinâmico-fase vapor

Na figura 4.7 está o resultado da simulação quando se considera a fase vapor constituída por gases ideais.

Os perfis apresentam-se ligeiramente distintos, indicando ser perceptível o erro introduzido por esta simplificação.

A análise da tabela 4.2 mostra que a hipótese de vapor ideal não diminuiu, neste caso, o tempo de processamento (vide casos 5 e 2).

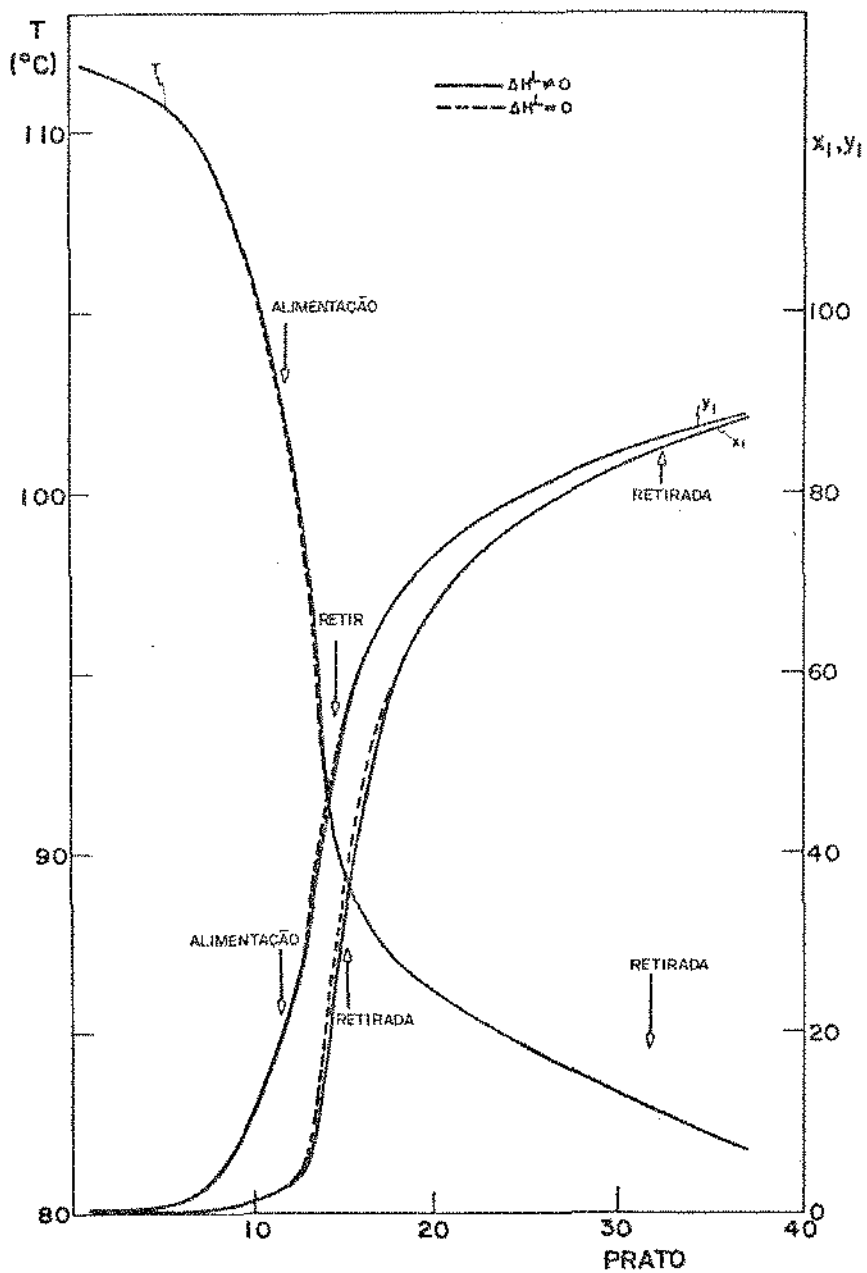


FIGURA 4.6 - Influência da entalpia de mistura da fase líquida

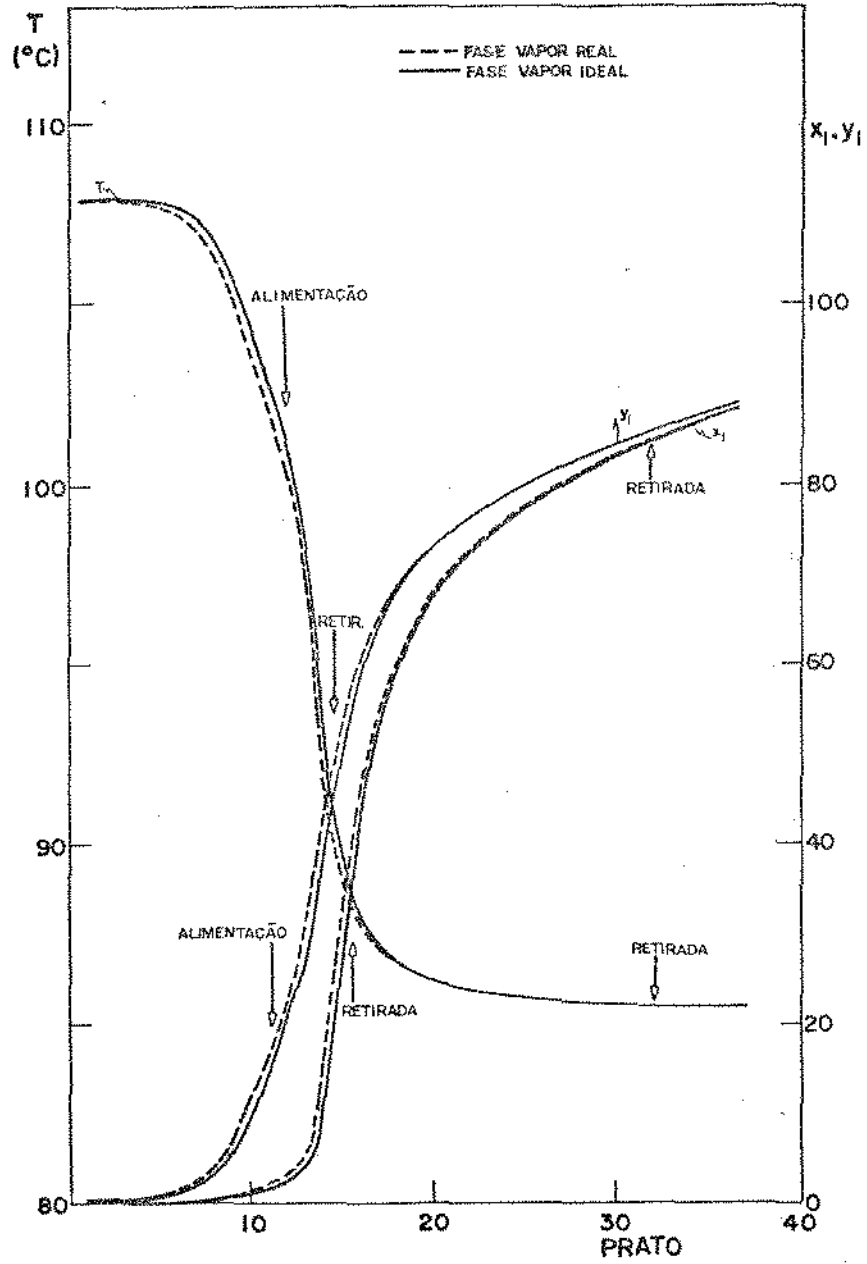


FIGURA 4.7 - Influência do desvio da idealidade na fase vapor

4.4.2.4. Simplificações no cálculo do equilíbrio termodinâmico-fase líquida

Observa-se, em primeiro lugar, a influência dos parâmetros adotados da equação do coeficiente de atividade. Utiliza-se a equação UNIQUAC, e seus parâmetros (a_{ij}) são admitidos respectivamente constantes (com os valores da referência (34)) e variáveis, de acordo com as equações (A-102) e (A-103). Os resultados aparecem na figura 4.8 e na tabela 4.2 (casos 6 e 1), respectivamente.

Analisando a figura 4.8 pode-se antecipar a importância de bons valores dos coeficientes de atividade para o cálculo preciso das temperaturas e composições; tanto assim que a adoção de parâmetros a_{ij} variáveis com T modifica sensivelmente os perfis obtidos. É interessante notar que, ao contrário dos casos já vistos até aqui, nesta análise pela primeira vez a composição e temperatura dos pratos de topo se alteram de maneira considerável.

Uma vez que a utilização de parâmetros variáveis com T não aumenta o tempo de processamento (vide tabela 4.2, casos 1 e 6), conclui-se que é interessante a adoção destes parâmetros.

A hipótese de solução líquida ideal, para misturas etanol-água, é certamente ruim, dado o grande desvio da idealidade deste sistema. Esta afirmação é confirmada plenamente pela figura 4.9 e casos 2 e 7 da tabela 4.2, onde se admite fase líquida ideal ($\gamma_i=1$).

A análise da tabela 4.2 mostra que esta hipótese é muito interessante do ponto de vista da redução do tempo de com

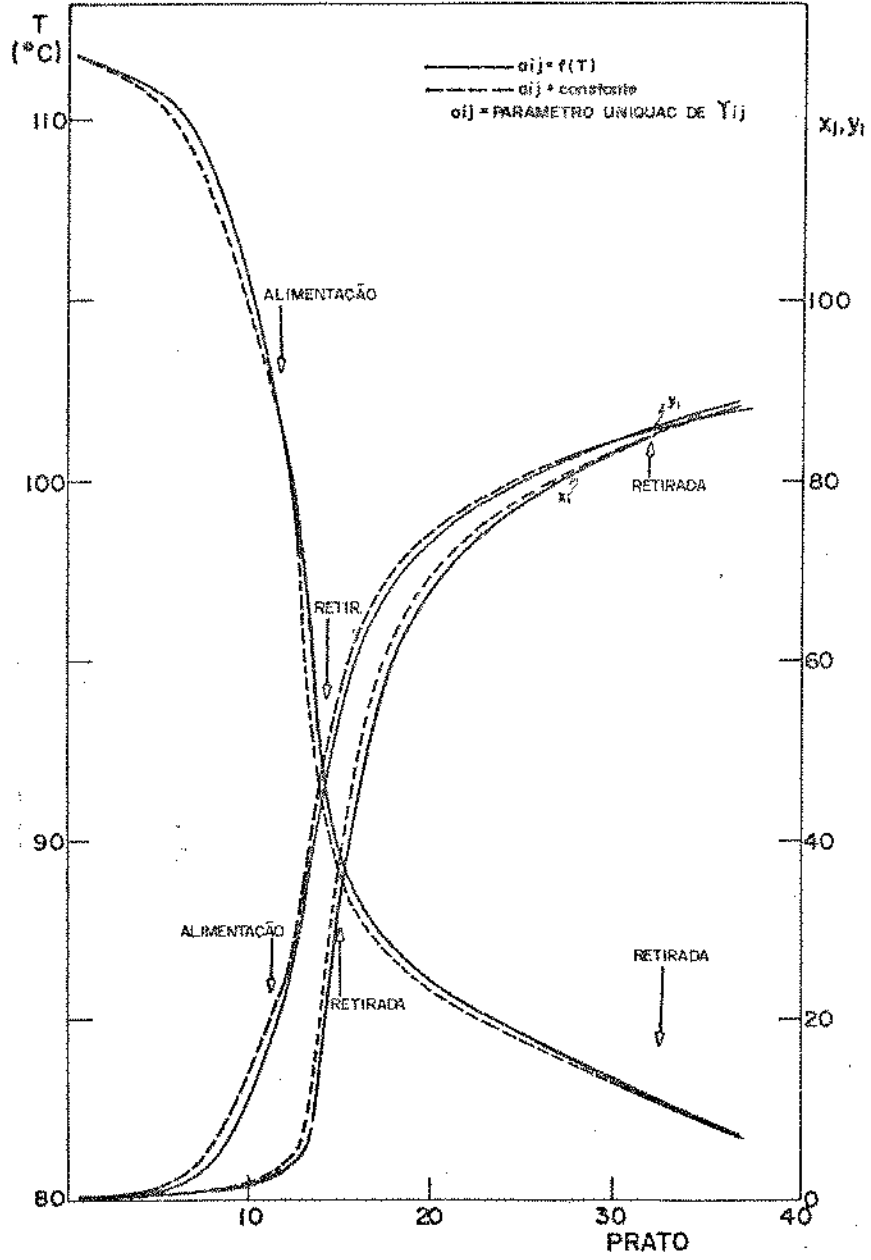


FIGURA 4.8 - Influência da variação dos parâmetros UNIQUAC com a temperatura

putação (o número de iterações necessárias cai de 38 para 5), devido à grande diminuição do caráter não-linear do sistema de equações que compõe o modelo da coluna. Além disso, o calor trocado no condensador e refeedor não se mostra muito sensível ao valor de γ_i .

A observação da figura 4.9, entretanto, deixa claro que esta hipótese ($\gamma_i=1$) não pode ser feita para este sistema, sob pena de se incorrer em sérios erros.

4.4.2.5. Eficiências de prato

Na figura 4.10 e tabela 4.2 — casos 1, 8 e 9 — comparam-se os perfis obtidos admitindo eficiência de Murphree baseadas na fase vapor (equação (4.8)) constantes ao longo da torre e iguais a 70%, 50% e 100%, respectivamente.

Fica clara a importância destas eficiências para o cálculo realista das temperaturas e composição da torre.

Note-se que, ao contrário das composições, as temperaturas dos pratos de topo não se mostram muito sensíveis a variações nas eficiências de Murphree. O mesmo ocorre com o calor trocado no refeedor e condensador.

4.5. CONCLUSÕES

As conclusões a que se chega neste capítulo estão resumidas na tabela 4.3.

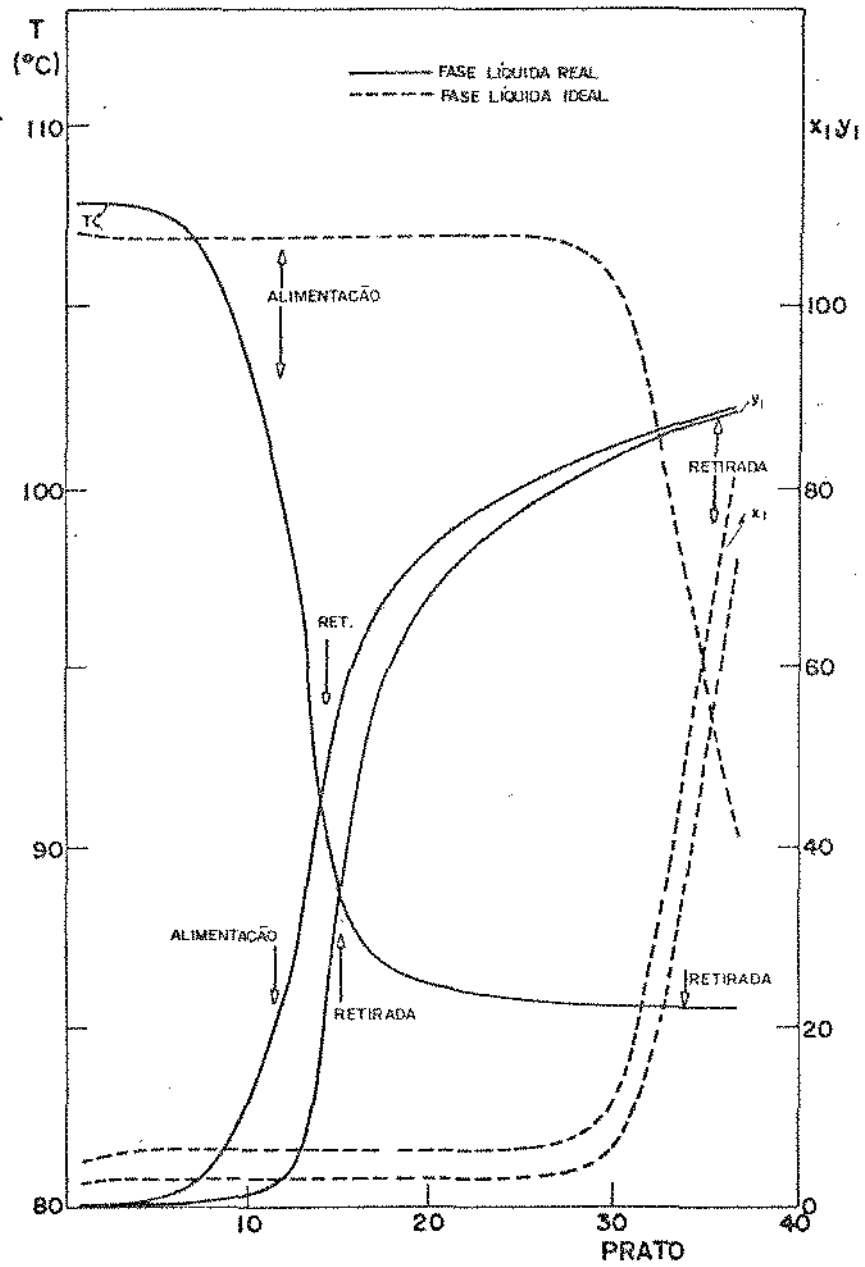


FIGURA 4.9 - Influência do desvio da idealidade da fase líquida

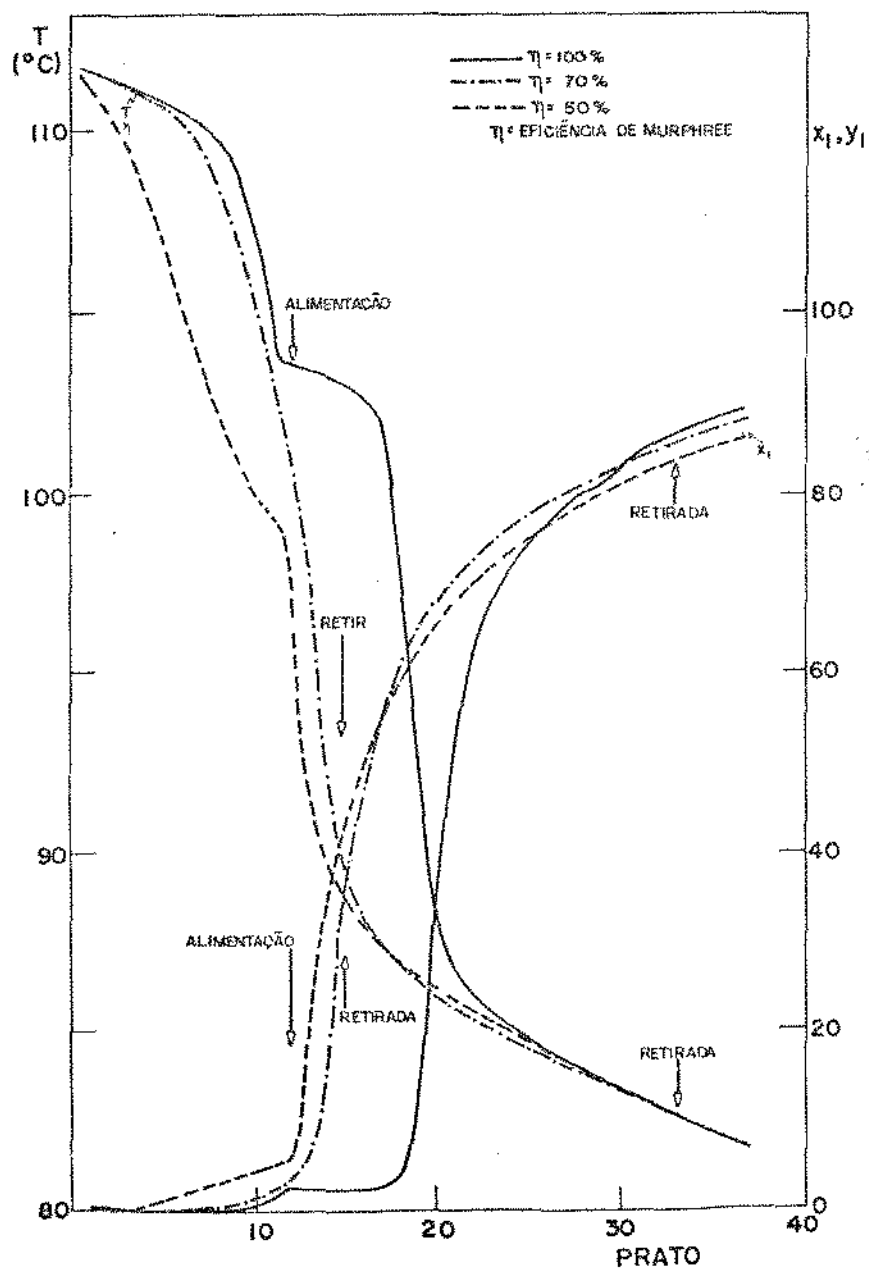


FIGURA 4.10 - Influência das eficiências de prato de Murphree

TABELA 4.3. Simulação da destilação etanol-água em coluna de pratos — Análise da sensibilidade do modelo a simplificações

Hipótese simplificadora	Alterações nos resultados da simulação	Recomendações
pressão constante na torre	alteração sensível apenas no perfil de T e no fluxo de calor calculado para o refeedor	considerar um perfil de pressões invariantes na coluna
cálculo de entalpias por: $H_i = \sum H_{ij} x_{ij}$ (ou y_{ij}) e $H_{ij} = C_{p_j} T_i + H_j^0$ (i=prato; j=componente)	pequena alteração nos perfis de T, x e y alteração sensível nos fluxos de calor calculados (condensador e refeedor)	só adotar esta hipótese quando não houver necessidade de grande precisão nos cálculos dos fluxos de calor
calor de mistura da fase líquida desprezível ($\Delta H^L = 0$)	não há alterações sensíveis nos resultados	desprezar ΔH^L
fase vapor: gases ideais	alteração sensível nos perfis de T, x e y	não adotar esta hipótese
fase líquida: parâmetros de γ independentes de T	alteração sensível nos perfis de T, x e y.	é patente a importância de cálculos precisos de γ (é o termo de maior influência nos resultados, dentre todos os analisados); considerar parâmetros dependentes de T
fase líquida: mistura ideal ($\gamma = 1$)	distorção completa dos perfis de T, x e y	não adotar esta simplificação em hipótese alguma

Além das conclusões da tabela 4.3, verifica-se também

que o modelo apresenta grande sensibilidade face a alterações nas eficiências de Murphree adotadas. Fica clara a importância de se terem valores adequados desta eficiência para que os perfis obtidos na simulação sejam satisfatórios.

Uma observação final que deve ser feita neste capítulo é que o modelo de coluna utilizado neste trabalho (com dois componentes e 37 pratos) pode ser implementado em microcomputador de 64 Kb. Já um programa para misturas com até cinco componentes em colunas de até 40 pratos, ocupa cerca de 90 Kb de memória, necessitando-se, neste caso, de microcomputador de maior porte. De qualquer forma, o uso deste tipo de equipamento na simulação digital de colunas é perfeitamente viável, o que reduz o custo de processamento praticamente ao custo homem-hora do operador. Isto amplia consideravelmente as possibilidades de utilização rotineira de técnicas de modelagem e simulação visando o projeto e otimização de equipamentos (neste caso específico, a torre de destilação do etanol) e processos.

CAPÍTULO V

SUGESTÕES

São listadas a seguir algumas recomendações para o prosseguimento deste trabalho:

No que diz respeito ao método da equação da coexistência (para o teste da consistência termodinâmica ou para o cálculo da composição da fase vapor, quando esta não é medida experimentalmente), deve-se analisar a possibilidade do uso de método numérico de integração que permita a utilização simultânea de todos os dados experimentais. Sayegh e Vera(45) afirmam que, para esta equação, tais métodos conduzem a dificuldades de convergência. De qualquer forma, esta questão merece ser estudada com maior profundidade.

No ajuste dos parâmetros do coeficiente de atividade do par etanol-água em função da temperatura, podem ser testadas outras correlações além das oito aqui analisadas, pois neste enfoque empírico são infinitas as possibilidades de correlação. Note-se, por outro lado, que a carência de dados experimentais acima de 90°C certamente prejudica o ajuste. Trabalhos experimentais de levantamento de dados de equilíbrio (principalmente nesta faixa) seriam certamente muito bem vindos.

No que se refere à simulação da torre de destilação, ficam várias recomendações. Em primeiro lugar, é fundamental a comparação dos resultados do modelo com dados de planta. O

ajuste dos perfis obtidos na simulação aos dados reais permitirá certamente conclusões de interesse a respeito das eficiências de prato da coluna industrial.

Como já foi visto, a influência do coeficiente de atividade nos cálculos do equilíbrio desta mistura é muito grande. Assim, não se recomenda a adoção de aproximações lineares ou polinomiais da volatilidade ($K_{ij}=y_{ij}/x_{ij}$) em função da temperatura na simulação do regime estacionário da coluna. Entretanto, no caso transiente, os tempos de processamento são muito mais elevados, o que torna imprescindível alguma simplificação na termodinâmica do modelo. Neste caso, cabe um estudo mais detido de algum tipo de simplificação que não afete de forma definitiva os resultados obtidos e que, por outro lado, reduza o tempo de processamento.

Por fim, fica a sugestão de se utilizar a metodologia seguida neste trabalho na análise de outros pares, além do etanol-água, presentes no processo de destilação do álcool. Para a simulação da primeira coluna de destilarias convencionais (alimentada com o vinho) é de grande importância a disponibilidade de correlações termodinâmicas confiáveis para todos os pares que tenham dados de equilíbrio levantados. Para os demais, resta a alternativa de utilização do modelo UNIFAC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GIBBS, R.E. & VAN NESS, H.C. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 11, 410 (1972).
2. McGLASHAN, M.L. & WILLIAMSON, A.G. *Trans. Faraday Soc.*, 57, 588 (1951).
3. MARSH, K.N. *Trans. Faraday Soc.*, 64, 883 (1968).
4. PEMBERTON, R.C. & MASH, C.J. *J. Chem. Thermodynamics*, 10, 867 (1978).
5. d'ÁVILA, S.G. & SILVA, R.S.F. *J. Chem. Eng. Data*, 15, 421 (1970).
6. VAN NESS, H.C.; BYER, S.M.; GIBBS, R.E. *AIChE J.*, 19, 238 (1973).
7. CARIOCA, J.O.B. & d'ÁVILA, S.G. "Análise do Método da Pressão Total", trabalho apresentado na XXVII Reunião Anual da SBPC (1975).
8. HÁLA, E.; PICK, J.; FRIED, V.; VILIM, O. "Vapour-Liquid Equilibrium", Pergamon Press, 2^a ed. (1967).
9. LJUNGLIN, J. & VAN NESS, H.C. *Chem. Eng. Sci.* 17, 531 (1962).
10. PRAUSNITZ, J.M. "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", Prentice-Hall, 1^a ed. (1969).
11. REDLICH, O. & KISTER, A.J. *Ind. Eng. Chem.*, 40, 345 (1948).
12. HERINGTON, E.F.G. *Nature*, 160, 610 (1947).

13. HERINGTON, E.F.G. J. Inst. Petrol., 37, 457 (1951).
14. SAMUELS, M.R.; ULRICHSON, D.L.; STEVENSON, F.D. AIChE J., 18, 1004 (1972).
15. BOURNE, J.R. Chem. Eng. Sci., 19, 508 (1964).
16. ULRICHSON, D.L. & STEVENSON, F.D. Ind. Eng. Chem. Fundam., 11, 287 (1972).
17. STEVENSON, F.D. & SATER, V.E. AIChE J., 12, 586 (1966).
18. VAN NESS, H.C. & MRAZEK, R.V. AIChE J., 5, 209 (1959).
19. LIEBERMANN, E. & FRIED, V. Ind. Eng. Chem. Fundam., 11, 280 (1972).
20. FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASSMUSSEN, P. "Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC", Elsevier, 1^a ed. (1977).
21. BARKER, J.A. Australian J. Chem., 6, 207 (1953).
22. CHRISTIANSEN, L.J. & FREDENSLUND, A. AIChE J., 21, 49 (1975).
23. TECHO, R. Chem. Eng. Sci., 18, 27 (1963).
24. VAN NESS, H.C. AIChE J., 16, 18 (1970).
25. MODELL, M. & REID, R.C. "Thermodynamics and its Applications", Prentice-Hall, 1^a ed. (1974).
26. AMARANTE, J.C.A. Tese M.Sc., COPPE/UFRJ (1974).
27. VAN NESS, H.C. "Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions", Pergamon Press, 1^a ed. (1965).

28. WHITE, N. & LAWSON, F. Chem. Eng. Sci., 25, 225 (1970).
29. NAGATA, I. & OHTA, T. J. Chem. Eng. Japan, 5, 232 (1972).
30. SCATCHARD, G.; RAYMOND, C.L.; GILMANN, H.H. J. Am. Chem. Soc., 60, 1275 (1938).
31. d'ÁVILA, S.G. & AMARANTE, J.C.A. "Aplicação da Equação da Coexistência à Região de Altas Pressões", trabalho apresentado na XXVI Reunião Anual da SBPC (1974).
32. TSONOPOULOS, C. AIChE J., 20, 263 (1974).
33. HAYDEN, J.G. & O'CONNELL, J.P. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 14, 221 (1975).
34. PRAUSNITZ, J.M.; ANDERSON, J.F.; GRENS, E.A.; ECKERT, C.A.; O'CONNELL, J.P. "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria", Prentice-Hall, 1^a ed. (1980).
35. SPENCER, C.F. & DANNER, R.P. J. Chem. Eng. Data, 17, 236 (1972).
36. RAVAGNANI, S.P. & d'ÁVILA, S.G. "Termodinâmica da Mistura Etanol-Água", trabalho apresentado no V Congresso Brasileiro de Engenharia Química (1982).
37. RAVAGNANI, S.P. Tese M.Sc., DEQ/UNICAMP (1983).
38. SOAVE, G. Chem. Eng. Sci., 27, 1197 (1972).
39. SOAVE, G. Ind.Chem.Eng.Symposium Series, 1211, nº 56 (1979).

40. BAAR-DAVID, F. & DODGE, B.F. J. Chem. Eng. Data, 4, 107 (1959).
41. GRISWOLD, J.; HANEY, J.D.; KLEIN, V.A. Ind. Eng. Chem., 35, 701 (1943).
42. REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; SHERWOOD, T.K. "The Properties of Gases and Liquids", McGraw Hill, 1st ed. (1977).
43. SILVERBERG, P.M. & WENZEL, L.A. J. Chem. Eng. Data, 10, 363 (1965).
44. GMEHLING, J. & ONKEN, U. "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", DECHEMA Chemistry Data Series (1977).
45. SAYEGH, S.G. & VERA, J.H. Chem. Eng. Sci., 35, 2247 (1980).
46. HO, J.C.K.; BOSHKO, O.; LU, B.C.-Y. Can. J. Chem. Engng, 39, 205 (1961).
47. KLAUS, R.L. & VAN NESS, H.C. AIChE J., 13, 1132 (1967).
48. KLAUS, R.L. Tese PhD, Rensselaer Polytechnic Institute (1967).
49. TURKEY, J.W. "Exploratory Data Analysis", Addison-Wesley, 1st ed. (1977).
50. LARKIN, J.A. J. Chem. Therm., 7, 137 (1975).
51. CHRISTENSEN, J.J.; HANKS, R.W.; IGATT, R.M. "Handbook of Heats of Mixing", John Wiley and Sons (1982).
52. DUNLOP, J.G. Tese M.Sc., Brooklyn Polytechn. Inst. (1948).

53. HUDSON, J.W. & VAN WINKLE, M. J. Chem. Eng. Data, 4, 310
(1969).
54. MARINICHEV, A.N. & SUSAREV, M.P. Zh. Prikl. Khim., 38, 378
(1965).
55. DELZENNE, A.O. Ind. Eng. Chem., Chem. Eng. Data Ser., 3,
224 (1958).
56. JONES, C.A.; SCHOENBORN, E.M.; COLBURN, A.P. Ind. Eng. Chem.,
35, 666 (1943).
57. ELLIS, S.R.M. & CLARK, M.B. Chem. Age India, 12, 377 (1961).
58. AMER, H.H.; PAXTON, R.R.; VAN WINKLE, M. Ind. Eng. Chem.,
48, 142 (1956).
59. TONBERG, C.O. & JOHNSTON, F. Ind. Eng. Chem., 25, 733
(1933).
60. MEEBORER, B. "Recommended Test for Distillation Columns",
Inst. of Chem. Eng. (1969).
61. ERNST, P. Diplomarbeit Dortmund Univ. (1975).
62. SKJOLD-JØRGENSEN, S.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Chem.
Eng. Sci., 35, 2389 (1980).
63. SMIRNOVA, N.A. Vestn. Leningrad. Univ. Fiz. Khim., 81
(1959).
64. OTSUKI, H. & WILLIAMS, F.C. Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.,
49, 55 (1953).

65. VERHOEYE, L. & de SCHEPPER, H. J. Appl. Chem. Biotechn., 23, 607 (1973).
66. DONALD, M.B. & RIDGWAY, K. J. Appl. Chem., 8, 403 (1958).
67. RAO, V.N.K.; SWAMI, D.R.; RAO, M.N. J.Sci. Ind. Research, 16B, 195 (1957).
68. MICHISHITA, J.; ARAY, U.; SAITO, S. Kagaku Kogaku, 35, 111 (1971).
69. BROUL, M.; HLAVATY, K.; LINEK, J. Collect. Czech. Chem. Commun., 34, 3428 (1969).
70. GRISWOLD, J. & WONG, S.Y. Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. n^o 3, 48, 18 (1952).
71. STRUBL, K.; SVOBODA, V.; HOLUB, R. Collec. Czech. Chem. Commun., 37, 3522 (1972).
72. SCATCHARD, G.; WOOD, S.E.; MOCHEL, J.M. J. Amer.Chem. Soc., 68, 1957 (1946).
73. FRESHWATER, D.C. & PIKE, K.A. J. Chem. Eng. Data, 12, 179 (1967).
74. GORDON, A.R. & HINES, W.G. Can. J. Res., 24B, 254 (1946).
75. VINICHENKO, I.G. & SUSAREV, M.P. Zh. Prikl. Khim., 39, 1583 (1966).
76. MERTL, F. Collect. Czech. Chem. Commun., 37, 366 (1972).
77. RATCLIFF, G.A. & CHAO, K.C. Can. J. Chem. Eng., 47, 148 (1969).

78. UDOVENKO, V.V. & MAZANKO, T.F. Izv. Vyssh. Necheb. Zaved. Khim. Khim. Technol., 15, 1654 (1972).
79. VREVSKI, M.S. Zh. Russ. Fiz. Khim. Obshch., 42, 1 (1910).
80. SADA, E. & MORISUE, T. J. Chem. Eng. Jap., 8, 191 (1975).
81. UDOVENKO, V.V. & MAZANKO, T.F. Zh. Fiz. Khim., 41, 1615 (1967).
82. BROWN, I. & SMITH, F. Austr. J. Chem., 7, 264 (1954).
83. ZHAROV, V.T. & MORACHEVSKY, A.G. Zh. Prikl. Khim., 36, 2397 (1963).
84. STRUBL, K.; SVOBODA, V.; HOLUB, R.; PICK, J. Collect. Czech. Chem. Commun., 35, 3004 (1970).
85. HÁLA, E.; FRIED, V.; PICK, J.; VILIM, O. Chem. Listy, 47, 1423 (1953).
86. SMITH, V.C. & ROBINSON, R.L. J. Chem. Eng. Data, 15, 391 (1970).
87. MORISUE, T.; NODA, K.; ISHIDA, K. J. Chem. Eng. Jap., 6, 355 (1973).
88. KUDRYAVTSEVA, L.S. & SUSAREV, M.P. Zh. Prikl. Khim., 36, 1231 (1963).
89. HIRATA, M.; OHE, S.; NAGAHAMA, K. "Computer Aided Data Book of Vapor-Liquid Equilibria", Elsevier (1975).

90. OCON, J. & TABOADA, C. An. Real. Soc. Espan. de Fis. y Quim., 55B, 3 (1959).
91. FURNAS, O.O. & LEIGHTON, W.B. Ind. Eng. Chem., 29, 709 (1937).
92. GRISWOLD, J.; CHU, P.L.; WINSAUER, W.O. Ind. Eng. Chem., 41, 2352 (1949).
93. CHU, J.C.; GETTY, R.J.; BRENNECKE, L.F.; PAUL, R. "Distillation Equilibrium Data", New York (1950).
94. KOJIMA, K.; OCHI, K.; NAKAZAWA, Y. Int. Chem. Eng., 9, 342 (1969).
95. MORACHEVSKY, A.G. & CHEN, C.T. Zh, Fiz. Khim., 35, 2335 (1961).
96. KIRSHBAUM, E. & GERSTNER, H. Z. VDI Beih. Verfahrenstechnik 10 (1939).
97. DRICKAMER, H.G.; BROWN, G.G.; WHITE, R.R. Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 41, 555 (1945).
98. KARR, A.E.; SCHEIBEL, E.G.; BOWES, W.M.; OTHMER, D.F. Ind. Eng. Chem., 43, 961 (1951).
99. KOJIMA, K.; KATO, M.; SUNAGA, H.; HASHIMOTO, G. Kagaku Kogaku, 32, 337 (1968).
100. NAKANISHI, K.; SHIRAI, H.; MINAMIYAMA, T. J. Chem. Eng. Data, 12, 591 (1967).
101. DOBSON, H.J.E. J. Chem. Soc., 127, 2866 (1925).

102. DULITSKAYA, K.A. Zh. Obshch. Khim., 15, 9 (1945).
103. UDOVENKO, V.V. & FATKULINA, L.G. Zh. Fiz. Khim., 26, 1438 (1952).
104. d'ÁVILA, S.G. & COTRIM, M.L. Rev. UNIMAR, 1, 59 (1974).
105. BEEBE, A.H.; COULTER, K.E.; LINDSAY, R.A.; BAKER, E.M. Ind. Eng. Chem., 34, 1501 (1942).
106. BLOOM, C.H.; CLUMP., C.W.; KOECKERT, A.H. Ind.Eng. Chem., 53, 829 (1961).
107. CAREY, J.S. & LEWIS, W.K. Ind. Eng. Chem., 24, 882 (1932).
108. DALAGER, P. J. Chem. Eng. Data, 14, 298 (1969).
109. JOHNSON, A.I. & FURTER, W.F. Can. J. Technol., 34, 413 (1957).
110. OTHMER, D.F.; MOELLER, W.P.; ENGLUND, S.W.; CHRISTOPHER, R. G. Ind. Eng. Chem., 43, 707 (1951).
111. OTSUKI, H. & WILLIAMS, F.C. Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. 49, 55 (1953).
112. PAUL, R.N. J. Chem. Eng. Data, 21, 165 (1976).
113. RIEDER, R.M. & THOMPSON, A.R. Ind. Eng. Chem., 41, 2905 (1949).
114. RIUS, A.; OTERO, J.L.; MACARRON, A. Chem. Eng. Sci., 10, 208 (1959).
115. STABNIKOV, V.N.; PROTSYUK, T.B.; YUSHENKO, M. Izv. Vyssh. Uche. Zaved. Pishch. Tecknol., 149 (1972).

116. STABNIKOV, V.N.; MATYUSHEV, B.Z.; PROTSYUK, T.B.; YUSHCHENKO, N.M. Pishch. Prom. (Kiev), 15, 49 (1972).
117. SVOBODA, V.; HYNEK, V.; PICK, J. Collect. Czech. Chem. Commun., 33, 2584 (1968).
118. VAN ZANDIJCKE, F. & VERHOEYE, L. J. Appl. Chem. Biotechnol., 24, 709 (1974).
119. CALLEN, H.B. "Thermodynamics", John Wiley and Sons (1966).
120. SMITH, J.M. & VAN NESS, H.C. "Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química", Guanabara Dois (1980)
121. BENEDICT, M.; WEBB, G.B. e Rubin, L.C. J. Chem. Phys., 8, 334 (1940).
122. STARLING, K.E. "Fluid Thermodynamic Properties for Light Petroleum Systems", Gulf Publishing Co. (1973).
123. REDLICH, O. & KWONG, J.N.S. Chem. Rev., 44, 233 (1949).
124. PENG, D.Y. & ROBINSON, D.B. Ind. Eng. Chem. Fund., 15, 59 (1976).
125. MAURER, G. & PRAUSNITZ, J.M. Fluid Phase Equilibria, 2, 91 (1978).
126. HILDEBRAND, J.H. J. Am. Chem. Soc., 51, 66 (1929).
127. WILSON, G.M. J. Am. Chem. Soc., 86, 127 (1964).
128. SCOTT, R.L. J. Chem. Phys., 25, 193 (1956).
129. RENON, J.; ASSELINEAU, L.; COHEN, G.; RAIMBAULT, C. "Calcul sur Ordinateur des Équilibres Liquede-Vapeur e Liquid -

Liquid", Ed. Technip (1971).

130. RENON, H. & PRAUSNITZ, J.M. AICHE J., 14, 135 (1968).
131. ABRAMS, D.S. & PRAUSNITZ, J.M. AICHE J., 21, 116 (1975)
132. GUGGENHEIM, E.A. "Mixtures", Oxford University Press(1952).
133. ANDERSON, T.F. & PRAUSNITZ, J.M. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17, 552, 561 (1978).
134. HILDEBRAND, J.H. & SCOTT, R.L. "The Solubility of Non Electrolytes", Reinhold Publishing Corp., 3^a ed. (1950).
135. FREDENSLUND, A.; JONES, R.L.; PRAUSNITZ, J.M. AICHE J.,21, 1086 (1975).
136. DOLEZALEK, F. Z. Physik. Chem., 64, 727 (1908).
137. ANDERSON, T.F.; ABRAMS, D.S.; GRENS II, E.A. AICHE J., 24, 20 (1978).
138. AKHNAZAROVA, S. & KAFAROV, V. "Experiment Optimization in Chemistry and Chemical Engineering", Mir Publishers(1982).
139. ABRAMS, D.S.; MASSALDI, H.A.; PRAUSNITZ, J.M. Ind. Eng. Chem. Fund., 13, 259 (1974).
140. TOFIK, C.S. Tese M. Sc., DEQ-UNICAMP (1984).
141. MERRIMAN, R.W. J. Chem. Soc., 103, 628 (1913).
142. ROEKENS, E.J.L. & VERHOEYE, L.A.J. J. Appl. Chem. Biotechnol., 26, 595 (1976).
143. WADE, J. & MERRIMAN, R.W. J.Chem.Soc., 99,997 (1911).

144. YOUNG, S. & FORTEY, E.C. J. Chem. Soc. Trans., 81, 717
(1902).
145. RICKER, N.L. & GRENS II, E.A. AIChE J., 20, 238 (1974).
146. CHANG, H.-Y. Hydrocarbon Processing, 79 (1980).
147. FRIDAY, J.R. & SMITH, B.D. AIChE J., 10, 698 (1964).
148. HOLLAND, C.D. "Multicomponent Distillation", Prentice-
Hall (1963).
149. LYSTER, W.N.; SULLIVAN JR., S.L.; BILLINGSLEY, D.S.; HOL-
LAND, C.D. Petrol. Refiner, 38, n° 6, 221; n° 7, 156;
n° 10, 139 (1959).
150. LEWIS, W.K. & MATHESON, G.L. Ind. Eng. Chem., 24, 496
(1932).
151. SMITH, B.D. "Design of Equilibrium Stage Processes", Mc-
Graw-Hill (1963).
152. THIELE, E.W. & GEDDES, R.L. Ind. Eng. Chem., 25, 290 (1933).
153. GREENSTADT, J.; BARD, Y.; MORSE, B. Ind. Eng. Chem., 50,
1644 (1958).
154. BONNER, J.S. Proc. API Refining, III, 36, 238 (1956).
155. BONNER, J.S. Chem. Eng. Prog. Symp. Series, 55, n° 21, 87
(1959).
156. MCINTIRE, R.L. Chem. Eng. Prog. Symp. Series, 55, n° 21,
59 (1959).

157. SHELTON, R.O. & MCINTIRE, R.L. Chem. Eng. Prog. Symp. Series, 55, n^o 21, 69 (1959).
158. HOPPER, M.O. & BAILEY, A. AIChE 57th Annual Mtg., 34C (1964).
159. FRIDAY, J.R. Tese Ph. D., Purdue University (1963).
160. GRABBE, E.M.; RAMO, S.; WOOLDRIDGE, D.E. "Handbook of Automation, Computation and Control", John Wiley and Sons (1958).
161. BALL, W.E. AIChE 44th Annual Mtg. (1961).
162. McNEESE, C.R. Chem. Eng. Progr. Symp. Series, 58, n^o 37, 43 (1962).
163. AMUNDSON, N.R. & PONTINEN, A.J. Ind. Eng. Chem., 50, 730 (1958).
164. WANG, J.C. & HENKE, G.E. Hydrocarbon Processing, 45, 155 (1966).
165. CANIK, L.J.; HARDY, B.W.; HOLLAND, C.D. Petrol. Refiner, 40, n^o 12, 161 (1961).
166. HOLLAND, C.D. "Fundamentals and Modeling of Separation Processes", Prentice-Hall (1975).
167. TOMICH, J.F. AIChE J., 16, 229 (1970).
168. NAPHTALI, L.M. & SANDHOLM, D.P. AIChE J., 17, 148 (1971).
169. HUBER JR., W.F. Hydrocarbon Processing, 121 (1977).

170. LLAMES, H.P. "Fabricacion de Alcohol" (1950).
171. LUYBEN, W.L. "Process Modeling, Simulation and Control
for Chemical Engineers", McGraw-Hill (1973).

APÊNDICE 1

DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO GERAL DA COEXISTÊNCIA

Conforme o procedimento indicado na referência (25), é deduzida inicialmente a equação da coexistência para um sistema binário bifásico. A seguir, esta equação é estendida para sistemas multifásicos, multicomponentes.

Os critérios de equilíbrio para um sistema constituído dos componentes (1) e (2) com duas fases (α) e (β) são:

$$T^\alpha = T^\beta = T \quad (\text{A.1})$$

$$P^\alpha = P^\beta = P \quad (\text{A.2})$$

$$\hat{f}_1^\alpha = \hat{f}_1^\beta \quad (\text{A.3})$$

$$\hat{f}_2^\alpha = \hat{f}_2^\beta \quad (\text{A.4})$$

Se considerarmos cada fase isoladamente da outra, podemos expandir as fugacidades em função de três variáveis independentes; escolhendo T , P e a concentração do componente (1), teremos:

$$\begin{aligned} d \ln \hat{f}_1^\alpha &= \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^\alpha}{\partial T} \right)_{P, x} dT + \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^\alpha}{\partial P} \right)_{T, x} dP + \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^\alpha}{\partial x_1} \right)_{T, P} dx_1 = \\ &= - \left(\frac{\bar{H}_1^\alpha - H_1^0}{RT^2} \right) dT + \left(\frac{\bar{V}_1^\alpha}{RT} \right) dP + \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^\alpha}{\partial x_1} \right) dx_1 \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

$$d \ln \hat{f}_1^\beta = - \left(\frac{\bar{H}_1^\beta - H_1^0}{RT^2} \right) dT + \left(\frac{\bar{V}_1^\beta}{RT} \right) dP + \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^\beta}{\partial y_1} \right)_{T,P} dy_1 \quad (\text{A.6})$$

$$d \ln \hat{f}_2^\alpha = - \left(\frac{\bar{H}_2^\alpha - H_2^0}{RT^2} \right) dT + \left(\frac{\bar{V}_2^\alpha}{RT} \right) dP + \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^\alpha}{\partial x_1} \right)_{T,P} dx_1 \quad (\text{A.7})$$

$$d \ln \hat{f}_2^\beta = - \left(\frac{\bar{H}_2^\beta - H_2^0}{RT^2} \right) dT + \left(\frac{\bar{V}_2^\beta}{RT} \right) dP + \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^\beta}{\partial y_1} \right)_{T,P} dy_1 \quad (\text{A.8})$$

Onde \underline{H}_i^0 = entalpia molar de (i) a T e no estado de gás ideal. É importante salientar que as equações (A.5) a (A.8) são válidas para cada fase, independentemente de estar ou não em equilíbrio com outras. Se tivermos duas fases em equilíbrio, então serão apenas duas as variáveis independentes (conforme a regra das fases de Gibbs), ou seja, conseguiremos relacionar y_1 e x_1 , com P e T.

Igualando (A.5) a (A.6) e (A.7) a (A.8), temos:

$$- \left(\frac{\bar{H}_1^\alpha - \bar{H}_1^\beta}{RT^2} \right) dT + \left(\frac{\bar{V}_1^\alpha - \bar{V}_1^\beta}{RT} \right) dP + \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^\alpha}{\partial x_1} \right)_{T,P} dx_1 - \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^\beta}{\partial y_1} \right)_{T,P} dy_1 = 0 \quad (\text{A.9})$$

e

$$- \left(\frac{\bar{H}_2^\alpha - \bar{H}_2^\beta}{RT^2} \right) dT + \left(\frac{\bar{V}_2^\alpha - \bar{V}_2^\beta}{RT} \right) dP + \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^\alpha}{\partial x_1} \right)_{T,P} dx_1 - \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^\beta}{\partial y_1} \right)_{T,P} dy_1 = 0 \quad (\text{A.10})$$

Onde \bar{H}_i^α e \bar{V}_i^α são calculados para x_1 , T e P e \bar{H}_i^β e \bar{V}_i^β para y_1 , T e P.

(A.9) e (A.10) são duas equações diferenciais que de vem ser satisfeitas simultaneamente. Assim, podemos combiná-las de forma a obter uma equação diferencial com três variáveis. Lembrando que para cada uma das fases do sistema em consideração é válida a relação de Duhem:

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^\alpha}{\partial x_1} \right)_{T,P} + x_2 \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^\alpha}{\partial x_1} \right)_{T,P} = 0 \quad (\text{A.11})$$

e

$$y_1 \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^\beta}{\partial y_1} \right)_{T,P} + y_2 \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^\beta}{\partial y_1} \right)_{T,P} = 0 \quad (\text{A.12})$$

Multiplicando (A.9) por x_1 , (A.10) por x_2 , somando as duas equações e substituindo as relações (A.11) e (A.12), con clui-se que:

$$\begin{aligned} & - \left[\frac{x_1 (\bar{H}_1^\alpha - \bar{H}_1^\beta) + x_2 (\bar{H}_2^\alpha - \bar{H}_2^\beta)}{RT^2} \right] dT + \left[\frac{x_1 (\bar{V}_1^\alpha - \bar{V}_1^\beta) + x_2 (\bar{V}_2^\alpha - \bar{V}_2^\beta)}{RT} \right] dP \\ & - \left[\left(x_1 - \frac{y_1 x_2}{y_2} \right) \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^\beta}{\partial y_1} \right)_{T,P} \right] dy_1 = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

A equação (A.13) é denominada equação geral da coe xistência, para sistemas binários, bifásicos. Colocando dP em forma explícita:

$$dP = \frac{1}{T} \left[\frac{x_1 (\bar{H}_1^\alpha - \bar{H}_1^\beta) + x_2 (\bar{H}_2^\alpha - \bar{H}_2^\beta)}{x_1 (\bar{V}_1^\alpha - \bar{V}_1^\beta) + x_2 (\bar{V}_2^\alpha - \bar{V}_2^\beta)} \right] dT + \left[\frac{RT \left(x_1 - \frac{y_1 x_2}{y_2} \right) \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^\beta}{\partial y_1} \right)_{T,P}}{x_1 (\bar{V}_1^\alpha - \bar{V}_1^\beta) + x_2 (\bar{V}_2^\alpha - \bar{V}_2^\beta)} \right] dy_1 \quad (\text{A.14})$$

Uma vez que, para o equilíbrio binário bifásico a va riância do sistema é dois, podemos escrever $P=P(y_1, T)$, pois T e

y_1 são independentes; desta forma, a equação (A.14) é uma diferencial exata (função de ponto), e portanto:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{Y_1, (\alpha-\beta)} = \frac{1}{T} \left[\frac{x_1 (\bar{H}_1^\alpha - \bar{H}_1^\beta) + x_2 (\bar{H}_2^\alpha - \bar{H}_2^\beta)}{x_1 (\bar{V}_1^\alpha - \bar{V}_1^\beta) + x_2 (\bar{V}_2^\alpha - \bar{V}_2^\beta)} \right] \quad (\text{A.15})$$

e

$$\left(\frac{\partial P}{\partial Y_1}\right)_{T, (\alpha-\beta)} = \frac{RT \left(x_1 - \frac{y_1 x_2}{y_2} \right) \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^\beta}{\partial y_1} \right)_{T,P}}{x_1 (\bar{V}_1^\alpha - \bar{V}_1^\beta) + x_2 (\bar{V}_2^\alpha - \bar{V}_2^\beta)} \quad (\text{A.16})$$

onde o subscrito $(\alpha-\beta)$ indica que as duas fases coexistem em equilíbrio.

$$\text{Uma vez que } \left(\frac{\partial T}{\partial Y_1}\right)_{P, (\alpha-\beta)} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{Y_1, (\alpha-\beta)} \cdot \left(\frac{\partial Y_1}{\partial P}\right)_{T, (\alpha-\beta)} = -1 \quad (\text{A.17})$$

Temos, substituindo (A.15) e (A.16) em (A.17):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial Y_1}\right)_{P, (\alpha-\beta)} = -RT^2 \left[\frac{\left(x_1 - \frac{y_1 x_2}{y_2} \right) \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^\beta}{\partial y_1} \right)_{T,P}}{x_1 (\bar{H}_1^\alpha - \bar{H}_1^\beta) + x_2 (\bar{H}_2^\alpha - \bar{H}_2^\beta)} \right] \quad (\text{A.18})$$

A equação (A.16) é denominada equação isotérmica da coexistência, enquanto que a (A.18) é a equação isobárica da coexistência, para sistemas binários.

No caso do equilíbrio líquido-vapor, toma-se α como a fase líquida e β como a fase vapor. A equação (A.16) pode ser reescrita como:

$$\left(\frac{\partial Y_1}{\partial P}\right)_T = \frac{y_1 (1-y_1) \left[z^V - z^L + (x_1 - y_1) \left(\frac{\partial z^V}{\partial Y_1} \right)_{T,P} \right]}{(y_1 - x_1) P \left[1 + y_1 \left(\frac{\partial \ln \phi_{Y_1}}{\partial Y_1} \right)_{T,P} \right]} \quad (\text{A.19})$$

Onde Z^V e Z^L são os fatores de compressibilidade das fases vapor e líquida, respectivamente. A equação (A.18) pode ser reescrita como:

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial T}\right)_P = \frac{y_1(y_1-1) \left[x_1 \bar{H}_1^V + (1-x_1) \bar{H}_2^V - \bar{H}^L \right]}{RT^2(y_1-x_1) \left[1 + y_1 \left(\frac{\partial \ln \phi_1}{\partial y_1} \right)_{T,P} \right]} \quad (\text{A.20})$$

Desta forma, para se obter y dados P e x (T=cte), basta integrar a equação (A.19), e para se obter y dados T e x (P=cte), basta integrar a equação (A.20).

Cumpre salientar que o raciocínio desenvolvido acima pode ser generalizado para o caso de n componentes distribuídos por \mathcal{F} fases. Igualando para cada componente i as fugacidades entre as \mathcal{F} fases, obtemos $\mathcal{F}-1$ equações do tipo da equação (A.13):

$$\left(\frac{\bar{H}_i^\alpha - \bar{H}_i^\beta}{RT^2} \right) dT + \left(\frac{\bar{V}_i^\alpha - \bar{V}_i^\beta}{RT} \right) dP + \sum_{j \neq k} \left[\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i^\alpha}{\partial x_j} \right)_{T,P, x_i(x_j, x_k)} dx_j - \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i^\beta}{\partial x_j} \right)_{T,P, y_i(y_j, y_k)} dy_j \right] = 0 \quad (\text{A.21})$$

Onde α e β são duas fases quaisquer, x_i e y_i as frações molares de (i) em cada uma delas e o subscrito $x_i(x_j, x_k)$ significa que todos os x_i são constantes, exceto x_j e x_k , onde k é o componente eliminado (ou seja, já se utilizou a relação $x_k = 1 - \sum_{i=1}^n x_i$, $i \neq k$); analogamente para y .

Assim, tem-se $n(\mathcal{F}-1)$ equações como (A.21) relacionando $(n-1)\mathcal{F} + 2$ variáveis, quais sejam, T, P e $x_{i \neq k}$. Resolvendo

estas equações simultaneamente, podem-se eliminar $n(\varphi-1) - 1$ variáveis, resultando uma equação diferencial envolvendo $n+3-\varphi$ variáveis. A partir desta equação, a diferencial de qualquer uma das variáveis pode ser expressa como função das $n+2-\varphi$ variáveis remanescentes. Por exemplo, se tivermos um sistema ternário ($n=3$), bifásico ($\varphi=2$), poderemos estabelecer relações tais como:

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = f(y_1, y_2, x_1, x_2, T, P) \text{ e}$$

$$\left(\frac{\partial y_2}{\partial y_1} \right)_{T,P} = f(y_1, y_2, x_1, x_2, T, P)$$

A resolução do sistema de equações diferenciais parciais acopladas (A.22) permitiria o cálculo de y_1 e y_2 (e y_3) a partir de valores medidos de x_1 , x_2 (e x_3), a T e P constantes.

APÊNDICE 2

ANÁLISE DA ESTABILIDADE DA INTEGRAÇÃO
DA EQUAÇÃO ISOBÁRICA DA COEXISTÊNCIA

Neste estudo segue-se o procedimento matemático descrito nas referências (26) e (28), onde é abordada extensivamente a equação isotérmica da coexistência.

Neste ítem será enfocada a equação isobárica da coexistência (equação (2.13)), para sistemas sub-críticos.

O objetivo desta análise é a determinação do sentido a ser adotado na integração de (2.13), uma vez que os pontos de inicialização $x_1=y_1=0$, $x_1=y_1=1$ e $x_1^{az} = y_1^{az}$ são singularidades do tipo $\frac{0}{0}$. Neste caso, conforme as referências citadas, a integração deve proceder de um ponto instável para um estável, para que haja convergência.

A equação em questão é a seguinte:

$$\frac{dy_1}{dT} = \frac{1}{RT^2} \frac{y_1(y_1-1) [x_1\bar{H}_1^V + (1-x_1)\bar{H}_2^V - \bar{H}^L]}{(y_1-x_1) [1+y_1(\partial \ln \hat{\phi}_1^V / \partial y_1)_{T,P}]}, \quad (P) \text{ cte.} \quad (2.13)$$

Por conveniência matemática, transforma-se a equação (2.13) em:

$$\frac{dy_1}{dx_1} = \frac{dy_1}{dT} \frac{dT}{dx_1} = \frac{1}{RT^2} \frac{y_1(y_1-1) [x_1\bar{H}_1^V + (1-x_1)\bar{H}_2^V - \bar{H}^L]}{(y_1-x_1) [1+y_1(\partial \ln \hat{\phi}_1^V / \partial y_1)_{T,P}]} \frac{dT}{dx_1} \quad (A.23)$$

Portanto:

$$\frac{dy_1}{dx_1} = \frac{Y_1(Y_1-1) \left[x_1 \bar{H}_1^V + (1-x_1) \bar{H}_2^V - \bar{H}^L \right]}{R(y_1-x_1) \left[1+y_1 \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial Y_1} \right)_{T,P} \right]} \frac{d(-1/T)}{dx_1}, \quad (P) \quad (A.24)$$

A equação (A.24) é diferencial não-linear, da forma:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{M(x,y)}{N(x,y)} \quad (A.25)$$

$$\text{com:} \quad M = Y_1(Y_1-1) \left[x_1 \bar{H}_1^V + (1-x_1) \bar{H}_2^V - \bar{H}^L \right] \frac{d(-1/T)}{dx_1} \quad (A.26)$$

$$N = R(y_1-x_1) \left[1+y_1 \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial Y_1} \right)_{T,P} \right] \quad (A.27)$$

Na singularidade $x=x_s$, $y=y_s$, temos $M=N=0$.

Para se estudar a natureza da singularidade, deve-se transformar a equação (A.25) em um sistema linear, analisando-se então a estabilidade deste sistema. Assim, verifica-se qual o comportamento de (A.25) frente a pequenas perturbações do tipo:

$$\begin{cases} y = y_s + v \\ x = x_s + u \end{cases} \quad (A.28)$$

com $u, v \rightarrow 0$ para $x \rightarrow x_s$ e $y \rightarrow y_s$.

Isto é feito expandindo M e N em série de Taylor, ao redor da singularidade:

$$M = 0 + \frac{\partial M}{\partial x}(x-x_s) + \frac{\partial M}{\partial y}(y-y_s) + \frac{1}{2!} \left[\frac{\partial^2 M}{\partial x^2}(x-x_s)^2 + 2 \frac{\partial^2 M}{\partial x \partial y}(x-x_s)(y-y_s) + \frac{\partial^2 M}{\partial y^2}(y-y_s)^2 \right] + O(3) \quad (A.29)$$

Ou seja, substituindo (A.28):

$$M = \frac{\partial M}{\partial x} u + \frac{\partial M}{\partial y} v + \frac{1}{2!} \left[\frac{\partial^2 M}{\partial x^2} u^2 + \frac{\partial^2 M}{\partial x \partial y} uv + \frac{\partial^2 M}{\partial y^2} v^2 \right] + O(3) \quad (\text{A.30})$$

A expansão de N é análoga.

Desta forma, a linearização na singularidade é:

$$\begin{cases} M_s = c.u + d.v \\ N_s = a.u + b.v \end{cases} \quad (\text{A.31})$$

com:

$$a = \begin{pmatrix} \frac{\partial N}{\partial x} \\ \frac{\partial N}{\partial y} \end{pmatrix} \begin{matrix} s \\ y \end{matrix} \quad (\text{A.32a})$$

$$b = \begin{pmatrix} \frac{\partial N}{\partial y} \\ \frac{\partial N}{\partial x} \end{pmatrix} \begin{matrix} s \\ x \end{matrix} \quad (\text{A.32b})$$

$$c = \begin{pmatrix} \frac{\partial M}{\partial x} \\ \frac{\partial M}{\partial y} \end{pmatrix} \begin{matrix} s \\ y \end{matrix} \quad (\text{A.32c})$$

$$d = \begin{pmatrix} \frac{\partial M}{\partial y} \\ \frac{\partial M}{\partial x} \end{pmatrix} \begin{matrix} s \\ x \end{matrix} \quad (\text{A.32d})$$

A análise dos auto-valores λ_1 e λ_2 do sistema (A.31) indicará a natureza da singularidade, conforme mostra a tabela (A.1).

Os valores de a, b, c e d para a equação (A.32) são indicados a seguir:

$$a = R \left\{ - \left[1 + y_1 \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial y_1} \right) \right] + (y_1 - x_1) y_1 \left(\frac{\partial^2 \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial y_1 \partial x_1} \right) \right\} \quad (\text{A.33a})$$

$$b = R \left\{ 1 + y_1 \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial y_1} \right) + (y_1 - x_1) \left[\left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial y_1} \right) + y_1 \left(\frac{\partial^2 \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial y_1^2} \right) \right] \right\} \quad (\text{A.33b})$$

$$c = y_1 (y_1 - 1) \left\{ \left[\bar{H}_1^V u - \bar{H}_2^V + x_1 \left(\frac{\partial \bar{H}_1^V}{\partial x_1} \right) + (1 - x_1) \left(\frac{\partial \bar{H}_2^V}{\partial x_1} \right) - \left(\frac{\partial \bar{H}_L}{\partial x_1} \right) \right] \frac{\partial (-1/T)}{\partial x} + \left[x_1 \bar{H}_1^V + (1 - x_1) \bar{H}_2^V - \bar{H}_L \right] \frac{\partial^2 (-1/T)}{\partial x_1^2} \right\} \quad (\text{A.33c})$$

$$d = (2y_1 - 1) \left[x_1 \bar{H}_1^V + (1 - x_1) \bar{H}_2^V - \bar{H}_L \right] \frac{\partial (-1/T)}{\partial x_1} + y_1 (y_1 - 1) \left[x_1 \left(\frac{\partial \bar{H}_1^V}{\partial y_1} \right) + (1 - x_1) \left(\frac{\partial \bar{H}_2^V}{\partial y_1} \right) - \left(\frac{\partial \bar{H}_L}{\partial x_1} \right) \right] \frac{\partial (-1/T)}{\partial x_1} \quad (\text{A.33d})$$

Na equação (A.33d) já se substituiu a expressão $\frac{\partial}{\partial y_1} \left[\frac{\partial (-1/T)}{\partial x_1} \right]_P = 0$, válida no equilíbrio binário, bifásico, uma vez que dados x_1 e P está definido o estado do sistema, ou seja, dado P , $T = T(x_1)$, apenas.

Nas singularidades as expressões (A.33) tomam a seguinte forma:

$$19) \quad x_1 = y_1 = 0:$$

$$a = -R \quad (\text{A.34a})$$

$$b = R \quad (\text{A.34b})$$

$$c = 0 \quad (\text{A.34c})$$

$$d = (-\underline{H}_2^V + \underline{H}^L) \left[\frac{\partial (-1/T)}{\partial x_1} \right]_P^0 = -\underline{H}_2^{LV} \left[\frac{\partial (-1/T)}{\partial x_1} \right]_P^0 \quad (\text{A.34d})$$

2º) $x_1 = y_1 = 1$

$$a = -R \left[1 + \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial y_1} \right)_{T,P}^1 \right] \quad (\text{A.35a})$$

$$b = R \left[1 + \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial y_1} \right)_{T,P}^1 \right] \quad (\text{A.35b})$$

$$c = 0 \quad (\text{A.35c})$$

$$d = (\underline{H}_1^V - \underline{H}^L) \left[\frac{\partial (-1/T)}{\partial x_1} \right]_P^1 = \underline{H}_1^{LV} \left[\frac{\partial (-1/T)}{\partial x_1} \right]_P^1 \quad (\text{A.35d})$$

3º) $x_1^{az} = y_1^{az}$: neste ponto $\left(\frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_P^{az} = 0 \quad \therefore \left[\frac{\partial (-1/T)}{\partial x_1} \right]_P^{az} = 0$

$$a = -R \left[1 + y_1^{az} \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial y_1} \right)_{T,P}^{az} \right] \quad (\text{A.36a})$$

$$b = R \left[1 + y_1^{az} \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial y_1} \right)_{T,P}^{az} \right] \quad (\text{A.36b})$$

$$c = y_1^{az} (y_1^{az} - 1) \left[y_1^{az} \underline{H}_1^V + (1 - y_1^{az}) \underline{H}_2^V - \underline{H}^L \right] \left[\frac{\partial^2 (-1/T)}{\partial x_1^2} \right]_1^{az} =$$

$$y_1^{az} (y_1^{az} - 1) (\underline{H}_1^V - \underline{H}^L) \left[\frac{\partial^2 (-1/T)}{\partial x_1^2} \right]_P^{az} \quad (\text{A.36c})$$

$$d = 0 \quad (\text{A.36d})$$

muito próximo de 1. Mesmo para pressões mais elevadas, nunca se constatou que $(\partial \ln \hat{\phi}_1^V / \partial y_1)_{T,P}$ fosse sequer próximo de -1.

De qualquer forma, como esta análise é teórica, será considerada também a situação em que $I < 0$.

1º Caso: sistema não azeotrópico ou com azeótropo de máxima

$$T: \left[\frac{\partial (-1/T)}{\partial x_1} \right]_P^I < 0$$

- Se $\Delta > 0$

Quando $I > 0$ (vide equação A.39)

$ab - bc > 0$ e $a + d < 0 \rightarrow$ o ponto é um nó estável

Quando $I < 0$

$ad - bc < 0 \rightarrow$ o ponto é uma sela (sempre instável)

- Se $\Delta = 0$ (ou seja, $I > 0$)

$a + d < 0 \rightarrow$ o ponto é um nó estável

2º Caso: sistema com azeótropo de mínima $T: \left[\frac{\partial (-1/T)}{\partial x_1} \right]_P^I > 0$

- Se $\Delta > 0$

Quando $I > 0$

$ad - bc < 0 \rightarrow$ o ponto é uma sela (instável)

Quando $I < 0$

$ad - bc > 0$, $a + d > 0 \rightarrow$ o ponto é um nó instável

- Se $\Delta = 0$ (logo, $I < 0$)

$a + d > 0 \rightarrow$ o ponto é um nó instável

iii) Azeótropo: $x_1^{az} = y_1^{az}$, $\left[\frac{\partial (-1/T)}{\partial x_1} \right]_P^{az} = 0$

$$\Delta = P^{az} (P^{az} + Q^{az}) \quad (\text{A.40})$$

$$\text{onde: } P^{az} = -R \left[1 + y_1^{az} \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial y_1} \right)_{T,P}^{az} \right] = -b \quad (\text{A.41})$$

$$Q^{az} = 4y_1^{az} (1 - y_1^{az}) \underline{H}^{LV,az} \left[\frac{\partial^2 (-1/T)}{\partial x_1^2} \right]_P^{az} = -4c \quad (\text{A.42})$$

1º caso: Azeótropo de mínima T: $\left[\frac{\partial (-1/T)}{\partial x_1} \right]_P^{az} = 0$; $\left[\frac{\partial^2 (-1/T)}{\partial x_1^2} \right]_P^{az} > 0$

- Se $P_{AZ}^{az} < 0$ (ou seja, $I > 0$ - vide equação A.39):

1º) $|P_{AZ}^{az}| > |Q^{az}| \rightarrow \Delta > 0, ad - bc > 0, a + d > 0 \rightarrow$ o ponto é um nó estável

2º) $|P^{az}| < |Q^{az}| \rightarrow \Delta < 0, a + d < 0 \rightarrow$ o ponto é um foco estável

3º) $|P^{az}| = |Q^{az}| \rightarrow \Delta = 0, a + d < 0 \rightarrow$ o ponto é um nó estável

- Se $P^{az} > 0$, ou seja, $I < 0$ (vide equação A.39).

$\Delta > 0, a + d > 0$ o ponto é um nó instável

2º caso: Azeótropo de máxima T: $\left[\frac{\partial (-1/T)}{\partial x_1} \right]_P^{az} = 0$; $\left[\frac{\partial^2 (-1/T)}{\partial x_1^2} \right]_P^{az} < 0$

- Se $P^{az} < 0$ (ou seja, $I > 0$), $\Delta > 0, ad - bc < 0 \rightarrow$ o ponto é uma sela (sempre instável)

- Se $P^{az} > 0$ (ou seja, $I < 0$):

1º) $|P^{az}| > |Q^{az}|, \Delta > 0, ad - bc > 0 \rightarrow$ o ponto é um nó instável

2º) $|P^{az}| < |Q^{az}|, \Delta < 0, ad - bc > 0, a + d > 0 \rightarrow$ o ponto é um foco instável

3º) $|P^{az}| = |Q^{az}|, \Delta = 0, a + d > 0 \rightarrow$ o ponto é um nó instável

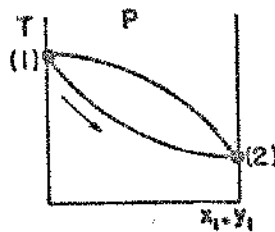
Na figura A.1 estão resumidas as conclusões obtidas acima.

Conforme já mencionado, para que haja convergência a equação da coexistência (2.13) deve ser integrada de um ponto de instabilidade, em direção a um ponto estável.

Observando-se a figura A.1, verifica-se que, quando $I=1+(\partial \ln \hat{\phi}_1^V / \partial y_1)_{T,P} > 0$, o sentido da integração é o indicado pelas setas, das temperaturas decrescentes.

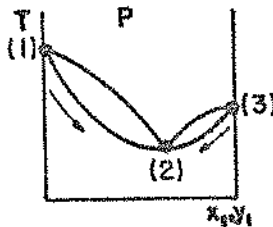
No entanto, se $I < 0$, chega-se a situações absurdas, onde dois pontos extremos da curva T-x são instáveis, o que implicaria na impossibilidade de convergência na integração de (2.13). Isto faz ver que a condição $I > 0$ é intrínseca ao equilíbrio binário, bifásico.

1º CASO) SISTEMA NÃO-AZEOTRÓPICO



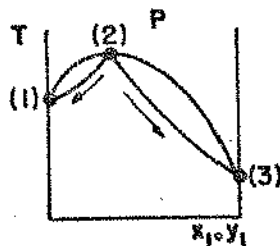
- (1) INSTÁVEL
- (2) ESTÁVEL, SE $I > 0$
INSTÁVEL, SE $I < 0$

2º CASO) SISTEMA COM AZEOTROPO DE MINIMA T.



- (1) INSTÁVEL
- (2) ESTÁVEL, SE $I > 0$
INSTÁVEL, SE $I < 0$
- (3) INSTÁVEL

3º CASO) SISTEMA COM AZEOTROPO DE MAXIMA T.



- (1) ESTÁVEL
- (2) INSTÁVEL
- (3) ESTÁVEL, SE $I > 0$
INSTÁVEL, SE $I < 0$

FIG. A.1 - OBS: AS SETAS INDICAM O SENTIDO DA INTEGRAÇÃO

APÊNDICE 3

DEDUÇÃO DAS DERIVADAS $(dy_1/dT)_P$ NAS SINGULARIDADES ONDE SE FAZ NECESSÁRIO INICIALIZAR A INTEGRAÇÃO DA EQUAÇÃO ISOBÁRICA DA COEXISTÊNCIA

i) Dedução de $(dy_1/dT)^0$ (componente 2 puro: $x_1=y_1=0$):

Da equação:

$$\frac{dy_1}{dT} = \frac{1}{RT^2} \frac{y_1(y_1-1) [x_1 \bar{H}_1^V + x_2 \bar{H}_2^V - \bar{H}^L]}{(y_1-x_1) [1+y_1 (\partial \ln \hat{\phi}_1^V / \partial y_1)_{P,T}]}, \quad P=\text{cte} \quad (2.13)$$

E utilizando a regra de l'Hospital, vem:

$$\left(\frac{dy_1}{dT}\right)^0 = \lim_{\substack{x_1 \rightarrow 0 \\ y_1 \rightarrow 0}} \frac{\left(-\frac{dy_1}{dT} + 2y_1 \frac{dy_1}{dT}\right) (x_1 \bar{H}_1^V + x_2 \bar{H}_2^V - \bar{H}^L) + y_1(y_1-1) \left[\frac{d}{dT} (x_1 \bar{H}_1^V + x_2 \bar{H}_2^V - \bar{H}^L)\right]}{\left(-\frac{dx_1}{dT} + \frac{dy_1}{dT}\right) \left[1+y_1 (\partial \ln \hat{\phi}_1^V / \partial y_1)_{P,T}\right] RT^2 + (y_1-x_1) \frac{d}{dT} \left\{ \left[1+y_1 (\partial \ln \hat{\phi}_1^V / \partial y_1)_{P,T}\right] RT^2 \right\}} \quad (A.43)$$

$$\therefore \left(\frac{dy_1}{dT}\right)^0 = \frac{\left(\frac{dy_1}{dT}\right)^0 \bar{H}_2^{LV}}{\left[\left(\frac{dx_1}{dT}\right)^0 - \left(\frac{dy_1}{dT}\right)^0\right] RT^2} \quad (A.44)$$

$$\therefore \left(\frac{dy_1}{dT}\right)^0 = \left(\frac{dx_1}{dT}\right)^0 - \frac{\bar{H}_2^{LV}}{RT^2}, \quad P=\text{cte} \quad (A.45)$$

ii) Dedução de $(dy_1/dT)^1$ (componente 1 puro: $x_1=y_1=1$).

Utilizando a regra de l'Hopital, a partir de (2.13)

vem:

$$\left(\frac{dy_1}{dT}\right)^0 = \lim_{\substack{x_1 \rightarrow 1 \\ y_1 \rightarrow 1}} \frac{\left(-\frac{dy_1}{dT} + 2y_1 \frac{dy_1}{dT}\right) (x_1 \bar{H}_1^V + x_2 \bar{H}_2^V - \bar{H}^L) + y_1 (y_1 - 1) \frac{d}{dT} (x_1 \bar{H}_1^V + x_2 \bar{H}_2^V - \bar{H}^L)}{x_1 + 1 \left(\frac{dx_1}{dT} + \frac{dy_1}{dT}\right) \left[1 + y_1 \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial y_1}\right)_{T,P}\right] RT^2 + (y_1 - x_1) \left\{ \left[1 + y_1 \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial y_1}\right)_{T,P}\right] RT^2 \right\}}$$

(A.46)

Ao se adotar a equação virial série P, truncada no segundo termo, vem:

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial y_1}\right)_{T,P}^1 = \frac{2P}{RT} (1 - y_1) (B_{11} - 2B_{12} + B_{22}) = 0 \quad (A.47)$$

$$\therefore \left(\frac{dy_1}{dT}\right)^1 = \left(\frac{dx_1}{dT}\right)^1 + \frac{H_1^{LV}}{RT^2}, \quad P = \text{cte} \quad (A.48)$$

ii) Dedução de $(dy_1/dT)^{az}$, para um azeótropo de máxima $T(x_1^{az} = y_1^{az})$

Da equação (A.28) pode-se ver que:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dv}{du} \quad (A.49)$$

E para $x \rightarrow x_s$ e $y \rightarrow y_s$:

$$\left(\frac{dv}{du}\right)^s = \frac{v}{u} = \left(\frac{dy}{dx}\right)^s \quad (A.50)$$

Logo, substituindo (A.28) em (A.50):

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)^s = \frac{cu + dv}{au + bv} \quad (A.51)$$

No azeótropo, os valores de a , b , c e d são dados por (A.36); lembrando que $d^{az}=0$:

$$\frac{v}{u} = \frac{cu}{au + bv} \quad (\text{A.52})$$

$$\therefore \left(\frac{v}{u}\right)^2 + \frac{a}{b} \frac{v}{u} - \frac{c}{b} = 0 \quad (\text{A.53})$$

Lembrando ainda que, no azeótropo, $a = -b$ (vide (A.36a) e (A.36b)), temos:

$$\left(\frac{v}{u}\right)^2 - \frac{v}{u} - \frac{c}{b} = 0 \quad (\text{A.54})$$

$$\text{Ou seja: } \frac{v}{u} = \frac{1 \pm \sqrt{1 + \frac{4c}{b}}}{2} \quad (\text{A.55})$$

Substituindo (A.51) e (A.52) em (A.65), vem:

$$\left(\frac{v}{u}\right) = \left(\frac{dy}{dx}\right)^{az} = \frac{1}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{Q^{az}}{P^{az}}} \right) \quad (\text{A.56})$$

Mas, no azeótropo de máxima T , $\left[\frac{\partial^2 (-1/T)}{\partial x_1^2} \right]_P^{az} < 0$, logo:

$$Q_{az} = 4y_1^{az} (1-y_1^{az}) \underline{H}^{LV} \left[\frac{\partial^2 (-1/T)}{\partial x_1^2} \right]_P^{az} < 0 \quad (\text{A.57})$$

$$\text{e: } P_{az} = -R \left[1 + y_1^{az} \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial y_1} \right)_{T,P}^{az} \right] < 0 \quad (\text{A.58})$$

para que haja estabilidade (vide conclusões do apêndice 2).

$$\text{Portanto, } \sqrt{1 + (Q^{az}/P^{az})} > 1 \quad (\text{A.59})$$

Entretanto, para que a fase líquida seja estável, a derivada dy/dx deve ser positiva em toda a faixa de concentrações.

Assim, comparando-se (A.59) e (A.56), tendo em mente que $dy/dx > 0$, conclui-se que a única solução possível para (A.56) é:

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)^{az} = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{Q^{az}}{P^{az}}} \right), \quad P=\text{cte} \quad (\text{A.60})$$

Portanto:

$$\left(\frac{dy_1}{dT}\right)^{az} = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{Q^{az}}{P^{az}}} \right) \left(\frac{dx_1}{dT}\right)^{az} \quad (\text{A.61})$$

APÊNDICE 4

DEDUÇÃO DE TERMOS DAS EQUAÇÕES (2.12) e (2.13)
(ISOTÉRMICA E ISOBÁRICA DA COEXISTÊNCIA)

i) $\left(\frac{\partial Z^V}{\partial Y_1}\right)_{T,P} = ?$; admite-se válida a equação virial série P, trun-
cada no 2º termo:

$$Z^V = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (2.19)$$

$$\therefore \left(\frac{\partial Z^V}{\partial Y_1}\right)_{P,T} = \frac{P}{RT} \left(\frac{\partial B}{\partial Y_1}\right)_T = \frac{P}{RT} \frac{\partial}{\partial Y_1} (Y_1^2 B_{11} + 2Y_1 Y_2 B_{12} + Y_2^2 B_{22}) \quad (A.62)$$

$$\left(\frac{\partial Z^V}{\partial Y_1}\right)_{P,T} = \frac{P}{RT} \frac{\partial B}{\partial Y_1} [Y_1^2 B_{11} + 2Y_1(1-Y_1)B_{12} + (1-Y_1)^2 B_{22}] \quad (A.63)$$

$$\left(\frac{\partial Z^V}{\partial Y_1}\right)_{P,T} = \frac{2P}{RT} [Y_1(B_{11} - 2B_{12} + B_{22}) + B_{12} - B_{22}] \quad (2.21)$$

ii) $\left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial Y_1}\right)_{T,P} = ?$; válida a equação (2.19)

Na referência (120), encontra-se deduzida a expres-
são:

$$\ln \hat{\phi}_1^V = \frac{P}{RT} (B_{11} + Y_2^2 \delta_{12}) \quad (A.64)$$

$$\text{com } \delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} \quad (\text{A.65})$$

$$\therefore \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial y_1} \right)_{T,P} = \frac{P}{RT} \frac{\partial}{\partial y_1} \left[B_{11} + (1-y_1)^2 (2B_{12} - B_{11} - B_{22}) \right] \quad (\text{A.66})$$

$$\therefore \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial y_1} \right)_{T,P} = \frac{2P}{RT} (1-y_1) (B_{11} - 2B_{12} - B_{22}) \quad (2.22)$$

APÊNDICE 5

CORRELAÇÕES PARA O SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL (B)

i) Correlação de Tsonopoulos

Para os componentes puros:

$$\frac{B_i P_{C_i}}{R T_{C_i}} = f^{(0)} + \omega_i f^{(1)} + f^{(2)} \quad (\text{A.67})$$

com

$$f^{(0)} = 0,1445 - \frac{0,33}{T_{r_i}} - \frac{0,1385}{T_{r_i}^2} - \frac{0,0121}{T_{r_i}^3} - \frac{0,000607}{T_{r_i}^8} \quad (\text{A.68})$$

$$f^{(1)} = 0,0637 + \frac{0,331}{T_{r_i}^2} - \frac{0,423}{T_{r_i}^3} - \frac{0,008}{T_{r_i}^8} \quad (\text{A.69})$$

$$f^{(2)} = \frac{a_i}{T_{r_i}^6} - \frac{b_i}{T_{r_i}^8} \quad (\text{A.70})$$

Com:
$$T_{r_i} = \frac{T}{T_{C_i}} \quad (\text{A.71})$$

Para o coeficiente cruzado (B_{12}), usam-se as relações (A.67) a (A.71) com as seguintes regras de mistura:

$$T_{C_{12}} = (1 - k_{12}) \sqrt{T_{C_1} \cdot T_{C_2}} \quad (\text{A.72})$$

$$\omega_{12} = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} \quad (\text{A.73})$$

$$a_{12} = \frac{a_1 + a_2}{2} \quad (\text{A.74})$$

$$b_{12} = \frac{b_1 + b_2}{2} \quad (\text{A.75})$$

$$P_{c12} = \frac{4 T_{c12} \left(\frac{P_{c1} V_{c1}}{T_{c1}} + \frac{P_{c2} V_{c2}}{T_{c2}} \right)}{\left(V_{c1}^{1/3} + V_{c2}^{1/3} \right)^3} \quad (\text{A.76})$$

Os valores de a_i , b_i e k_{ij} podem ser encontrados, para uma série de substâncias, na referência (32).

ii) Correlação de Hayden-O'Connell

$$B_{ij} = B_{ij}^F + B_{ij}^D \quad (\text{A.77})$$

Onde B_{ij}^F é a contribuição das moléculas "livres" e B_{ij}^D daquelas "ligadas" ou "dimerizadas", e:

$$B_{ij}^F = (B_{\text{apolar}}^F)_{ij} + (B_{\text{polar}}^F)_{ij} \quad (\text{A.78})$$

$$B_{ij}^D = (B_{\text{metaestável}})_{ij} + (B_{\text{ligação}})_{ij} + (B_{\text{químico}})_{ij} \quad (\text{A.79})$$

Com:

$$(B_{\text{apolar}}^F)_{ij} = b_{o_{ij}} \left(0,94 - \frac{1,47}{T_{ij}^{*'}} - \frac{0,85}{(T_{ij}^{*'})^2} - \frac{1,015}{(T_{ij}^{*'})^3} \right) \quad (\text{A.80})$$

$$(B_{\text{polar}}^F)_{ij} = b_{o_{ij}} \mu_{ij}^{*'} \left(0,74 - \frac{3,0}{T_{ij}^{*'}} + \frac{2,1}{(T_{ij}^{*'})^2} + \frac{2,1}{(T_{ij}^{*'})^3} \right) \quad (\text{A.81})$$

$$(B_{\text{metaestável}})_{ij} + (E_{\text{ligação}})_{ij} = b_{o_{ij}} \cdot A_{ij} e^{(\Delta h_{ij}/T_{ij}^{*'})} \quad (\text{A.82})$$

$$(B_{\text{químico}})_{ij} = b_{o_{ij}} \cdot E_{ij} \left[1 - e^{(1500n_{ij}/T)} \right] \quad (\text{A.83})$$

$$\text{Onde } \frac{1}{T_{ij}^{*'}} = \frac{1}{T_{ij}^{*'}} - 1,6 \omega_{ij} \quad (\text{A.84})$$

$$e \quad T_{ij}^{*'} = \frac{T \cdot k}{E_{ij}} \quad (\text{A.85})$$

Os parâmetros das correlações (A.80) a (A.85) e suas regras de mistura podem ser encontradas nas referências (33 e 34), assim como as modificações para ácidos carboxílicos.

iii) Derivadas do segundo coeficiente virial dos componentes puros em relação a T (dB_{ii}/dT)

- Equação de Tsonopoulos

$$\frac{dB_{ii}}{dT} = (f^{(0)'}) + f^{(1)'} + f^{(2)'} \quad \frac{RT_c}{P_{c_i}} \quad (\text{A.86})$$

com

$$f(0)' = \frac{0,33T_{C_i}}{T^2} + \frac{0,277T_{C_i}^2}{T^3} + \frac{0,0363T_{C_i}^3}{T^4} + \frac{0,004856T_{C_i}^8}{T^9} \quad (\text{A.87})$$

$$f(1)' = \frac{0,662T_{C_i}^2}{T^3} + \frac{1,269T_{C_i}^3}{T^4} + \frac{0,0064T_{C_i}^8}{T^9} \quad (\text{A.88})$$

$$f(2)' = -6a \frac{T_{C_i}^6}{T^7} + 8b \frac{T_{C_i}^8}{T^9} \quad (\text{A.89})$$

- Equação de Hayden-O'Connell

$$\frac{dB_{ii}}{dT} = \frac{b_{O_{ii}} \left\{ 1,47 + \frac{1,70}{T_{ij}^{*'}} + \frac{3,045}{(T_{ij}^{*'})^2} + \left[3,0 - \frac{4,2}{T_{ij}^{*'}} - \frac{6,3}{(T_{ij}^{*'})^2} \right] \mu_{ij}^{*'} \right\}}{T \cdot T_{ij}^{*'}} \quad (\text{A.90})$$

APÊNDICE 6

EQUAÇÕES DE PRESSÃO DE SATURAÇÃO: P^s (mmHg), T^s (K)

i) Equação de Antoine

$$\ln P^s = A - \frac{B}{T^s + C} \quad (\text{A.91})$$

etanol (1) : $A = 18,9119$; $B = 3803,98$; $C = -41,68$

água (2) : $A = 18,3036$; $B = 3816,44$; $C = -46,13$

ii) Equação de Frost-Kalkwarf

$$\log_{10} P^s = A + \frac{B}{T} + C \log_{10} T^s + \frac{DP^s}{(T^s)^2} \quad (\text{A.92})$$

etanol (1) : $A=26,6992$; $B=-3017,6$; $C=-5,9837$; $D=0,3295$

água (2) : $A=21,9004$; $B=-2868,5$; $C=-4,4070$; $D=0,3526$

iii) Equação de Abrams-Massaldi-Prausnitz

$$\ln P^s = A + \frac{B}{T^s} + C \ln T^s + DT^s + E(T^s)^2 \quad (\text{A.93})$$

etanol (1) : $A=32,4874$; $B=-7217,00$; $C=0,9077$; $D=-0,03949$; $E=2,622 \times 10^{-5}$

água (2) : $A=26,2561$; $B=-7176,33$; $C=0,33426$; $D=-0,01753$; $E=1,071 \times 10^{-5}$

Parâmetros de Antoine: referência (42)

Parâmetros de Frost-Kalkwarf e Abrams-Massaldi-Prausnitz: referência (140)

APÊNDICE 7

AJUSTE DOS PARÂMETROS DE γ EM FUNÇÃO DE T(K): $283,15 \leq T \leq 473,15$

i) Equação UNIQUAC (3.49)

$$i.i) a_{12} = 517 - 1,66T \quad (\text{A.94})$$

$$a_{21} = -765 + 3,19T \quad (\text{A.95})$$

$$i.ii) a_{12} = -697 + 0,216 \times 10^6 T^{-1} \quad (\text{A.96})$$

$$a_{21} = 1623 - 0,432 \times 10^6 T^{-1} \quad (\text{A.97})$$

$$i.iii) a_{12} = 1127 - 63,9T^{0,5} \quad (\text{A.98})$$

$$a_{21} = -1959 + 124T^{0,5} \quad (\text{A.99})$$

$$i.iv) a_{12} = 555 - 1,87T + 2,75 \times 10^{-3} T^2 \quad (\text{A.100})$$

$$a_{21} = -2490 + 12,7T - 1,26 \times 10^{-1} T^2 \quad (\text{A.101})$$

$$i.v) a_{12} = -1318 + 0,662 \times 10^6 T^{-1} - 0,781 \times 10^8 T^{-2} \quad (\text{A.102})$$

$$a_{21} = 1165 - 0,103 \times 10^6 T^{-1} - 0,575 \times 10^8 T^{-2} \quad (\text{A.103})$$

$$i.vi) a_{12} = 765 - 1,52T - 50,6 \ln T \quad (\text{A.104})$$

$$a_{21} = -17074 - 5,83T + 3382 \ln T \quad (\text{A.105})$$

$$i.vii) a_{12} = 7488 - 0,208 \times 10^6 T^{-1} - 1188 \ln T \quad (\text{A.106})$$

$$a_{21} = 7917 - 0,757 \times 10^6 T^{-1} - 913 \ln T \quad (\text{A.107})$$

$$i.viii) a_{12} = 481 - 1,61T + 6531T^{-1} \quad (\text{A.108})$$

$$a_{21} = 2543 - 1,26T - 0,595 \times 10^6 T^{-1} \quad (\text{A.109})$$

ii) Equação de van Laar (3.15)

$$\text{ii.i)} \quad A_{12} = 1,13 + 0,138 \times 10^{-2} T \quad (\text{A.110})$$

$$A_{21} = 1,56 - 0,185 \times 10^{-2} T \quad (\text{A.111})$$

$$\text{ii.ii)} \quad A_{12} = 2,33 - 244 T^{-1} \quad (\text{A.112})$$

$$A_{21} = 0,215 + 237 T^{-1} \quad (\text{A.113})$$

$$\text{ii.iii)} \quad A_{12} = 0,537 + 0,0575 T^{0,5} \quad (\text{A.114})$$

$$A_{21} = 2,23 - 0,0711 T^{0,5} \quad (\text{A.115})$$

$$\text{ii.iv)} \quad A_{12} = -5,31 + 0,0368 T - 0,470 \times 10^{-4} T^2 \quad (\text{A.116})$$

$$A_{21} = 1,05 + 0,922 \times 10^{-3} T - 0,369 \times 10^{-5} T^2 \quad (\text{A.117})$$

$$\text{ii.v)} \quad A_{12} = -3,57 + 3995 T^{-1} - 0,742 \times 10^6 T^{-2} \quad (\text{A.118})$$

$$A_{21} = 0,865 + 1012 T^{-1} - 0,136 \times 10^6 T^{-2} \quad (\text{A.119})$$

$$\text{ii.vi)} \quad A_{12} = -60,6 - 0,328 \times 10^4 T + 12,60 \ln T \quad (\text{A.120})$$

$$A_{21} = -2,96 - 0,436 \times 10^{-2} T + 0,923 \ln T \quad (\text{A.121})$$

$$\text{ii.vii)} \quad A_{12} = 81,2 - 4324 T^{-1} - 11,4 \ln T \quad (\text{A.122})$$

$$A_{21} = 15,3 - 546 T^{-1} - 2,19 \ln T \quad (\text{A.123})$$

$$\text{ii.viii)} \quad A_{12} = 13,7 - 0,156 \times 10^{-1} T - 2267 T^{-1} \quad (\text{A.124})$$

$$A_{21} = 2,45 - 0,305 \times 10^{-2} T - 159 T^{-1} \quad (\text{A.125})$$

iii) Equação de Redlich-Kister (4 parâmetros (3.20))

$$\text{iii.i)} \quad A = 558 + 0,720 T \quad (\text{A.126})$$

$$B = -54,8 - 0,567 T \quad (\text{A.127})$$

$$C = -411 + 1,40 T \quad (\text{A.128})$$

$$D = 309 - 0,934 T^2 \quad (\text{A.129})$$

- iii.ii) $A=1152-0,118 \times 10^6 T^{-1}$ (A.130)
 $B=-510+88355 T^{-1}$ (A.131)
 $C=665-0,202 \times 10^6 T^{-1}$ (A.132)
 $D=-420+0,138 \times 10^6 T^{-1}$ (A.133)
- iii.iii) $A=264+29,6 T^{0,5}$ (A.134)
 $B=171-22,7 T^{0,5}$ (A.135)
 $C=-948+55,0 T^{0,5}$ (A.136)
 $D=671-36,9 T^{0,5}$ (A.137)
- iii.iv) $A=-1688+12,5 T-0,0150 T^2$ (A.138)
 $B=1017-6,20 T+0,0072 T^2$ (A.139)
 $C=-396+1,32 T+0,0001 T^2$ (A.140)
 $D=757-3,29 T+0,0030 T^2$ (A.141)
- iii.v) $A=-487+0,113 \times 10^7 T^{-1}-0,232 \times 10^9 T^{-2}$ (A.142)
 $B=132-0,401 \times 10^6 T^{-1}+0,909 \times 10^8 T^{-2}$ (A.143)
 $C=1171-0,587 \times 10^6 T^{-1}+0,715 \times 10^8 T^{-2}$ (A.144)
 $D=-312+55892 T^{-1}+0,153 \times 10^8 T^{-2}$ (A.145)
- iii.vi) $A=-20194-10,1 T+4198 \ln T$ (A.146)
 $B=9648+4,51 T-1963 \ln T$ (A.147)
 $C=-297+1,46 T-23,1 \ln T$ (A.148)
 $D=4649+1,34 T-878 \ln T$ (A.149)
- iii.vii) $A=24768-0,140 \times 10^7 T^{-1}-3400 \ln T$ (A.150)
 $B=-10070+0,608 \times 10^6 T^{-1}+1376 \ln T$ (A.151)
 $C=-6697+0,198 \times 10^6 T^{-1}+1060 \ln T$ (A.152)
 $D=-1598+0,202 \times 10^6 T^{-1}+170 \ln T$ (A.153)

$$\text{iii.viii) } A=4650-4,54T-0,774 \times 10^6 T^{-1} \quad (\text{A.154})$$

$$B=-1947+1,86T+0,358 \times 10^6 T^{-1} \quad (\text{A.155})$$

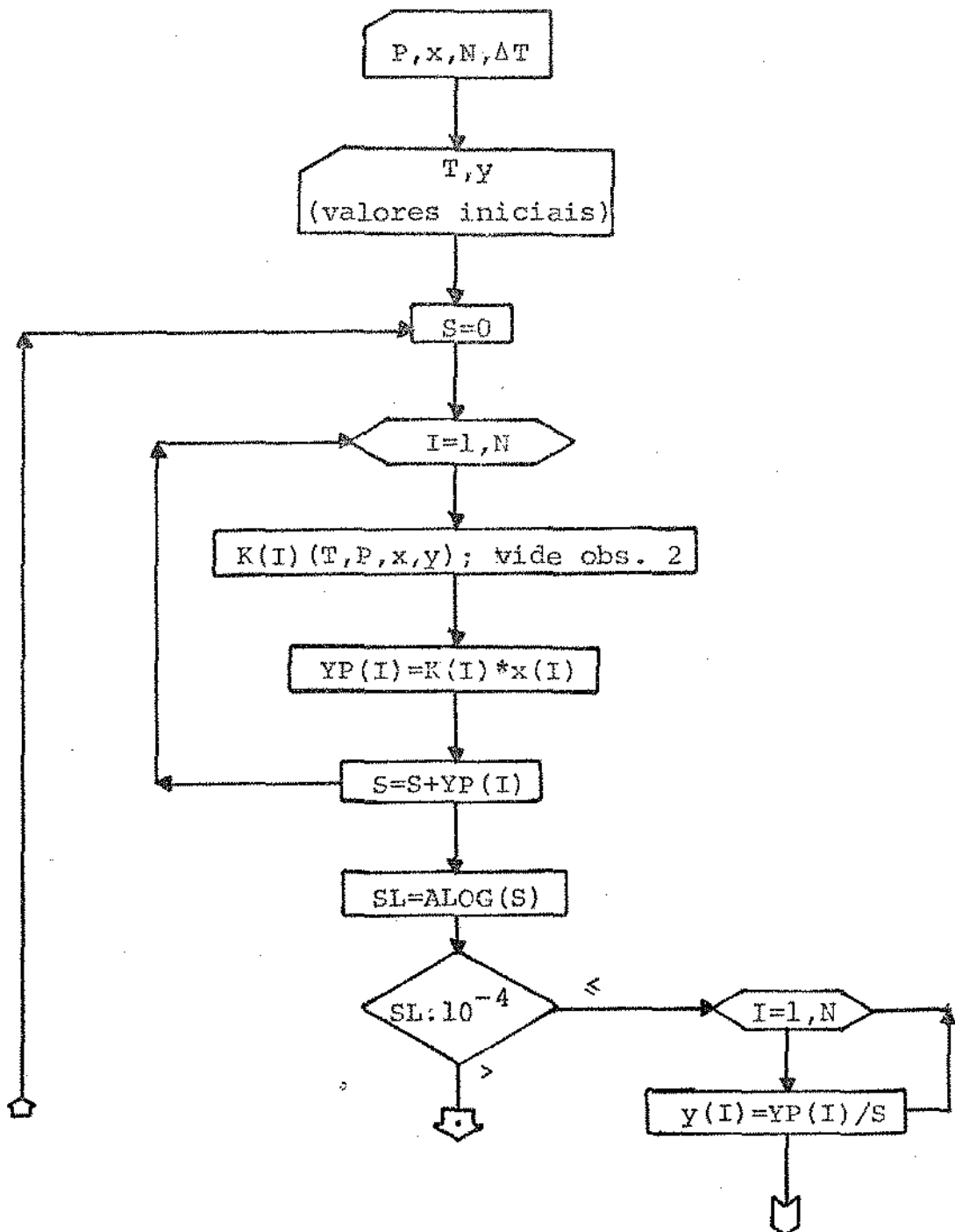
$$C=-430+1,42T+3506T^{-1} \quad (\text{A.156})$$

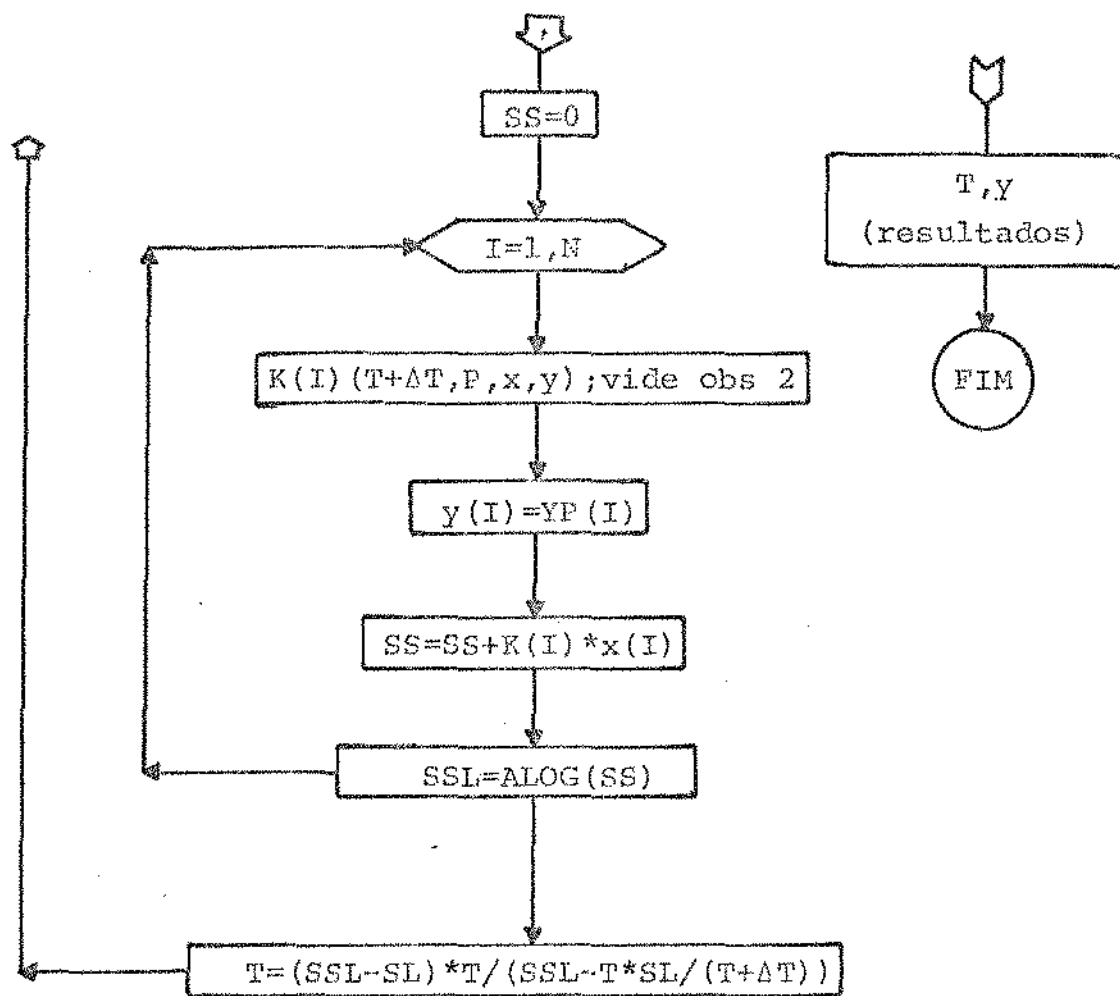
$$D=-571+0,197T+0,166 \times 10^6 T^{-1} \quad (\text{A.157})$$

APÊNDICE 8

DIAGRAMAS DE BLOCOS DE ALGORITMOS DE
CÁLCULO DE PONTO DE BOLHA

- i) Cálculo de temperatura de bolha (dados P e x, determinam-se T e y); baseado na referência (34):



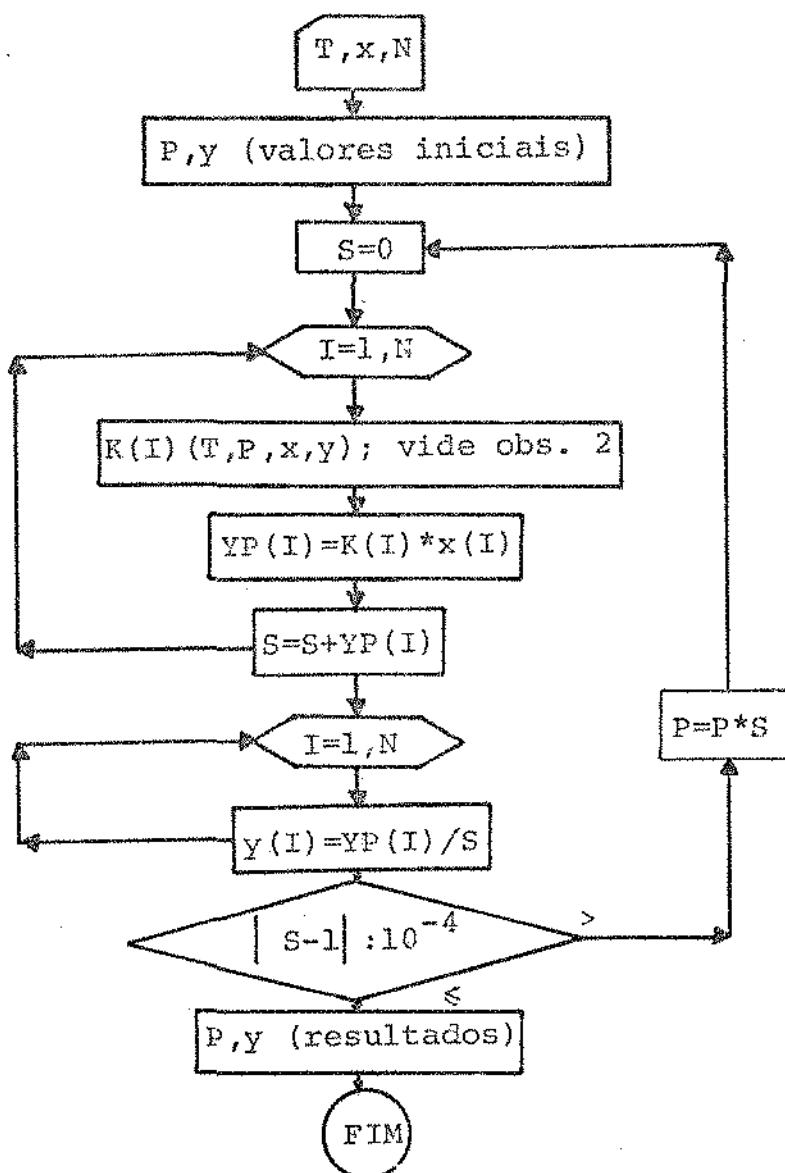


Obs: 1) N = número de componentes

2) $K(I)$ = volatilidade (equação 4.8)

3) T = intervalo de T para o cálculo de derivadas por diferenças finitas (normalmente 1°C)

ii) Cálculo de pressão de bolha (dados T e x , determinam-se P e y); baseado na referência (34):



Obs: 1) N = número de componentes

2) $K(I)$ = calculado por 4.8

APÊNDICE 9

ELEMENTOS DA MATRIZ JACOBIANA DO MODELO DE NAPHTALI

As variáveis envolvidas são: L_{ij} , V_{ij} e T_i

i) Derivadas do balanço de massa (equação (4.5)):

$$\frac{\partial M_{i,j}}{\partial L_{i,k}} = \left(1 + \frac{S_i^L}{L_i} \right) \delta_{j,k} - \frac{S_i^L L_{i,j}}{L_i^2} \quad (\text{A.158})$$

$$\text{onde } \delta_{j,k} = \begin{cases} 1, & \text{para } j=k \\ 0, & \text{para } j \neq k \end{cases}$$

i = prato

j, k = componente

$$L_i = \sum_{j=1}^{NC} L_{i,j}; \quad V_i = \sum_{j=1}^{NC} V_{i,j}$$

$$\frac{\partial M_{i,j}}{\partial T_i} = 0 \quad (\text{A.159})$$

$$\frac{\partial M_{i,j}}{\partial V_{i,k}} = \left(1 + \frac{S_i^V}{V_i} \right) \delta_{j,k} - \frac{S_i^V V_{i,j}}{V_i^2} \quad (\text{A.160})$$

$$\frac{\partial M_{i,j}}{\partial L_{i-1,k}} = 0 \quad (\text{A.161})$$

$$\frac{\partial M_{i,j}}{\partial T_{i-1}} = 0 \quad (\text{A.162})$$

$$\frac{\partial M_{i,j}}{\partial V_{i-1,k}} = -\delta_{j,k} \quad (\text{A.163})$$

$$\frac{\partial M_{i,j}}{\partial L_{i+1,k}} = -\delta_{j,k} \quad (\text{A.164})$$

$$\frac{\partial M_{i,j}}{\partial T_{i+1}} = 0 \quad (\text{A.165})$$

$$\frac{\partial M_{i,j}}{\partial V_{i+1,k}} = 0 \quad (\text{A.166})$$

ii) Derivadas do balanço de energia (equação (4.6)):

$$\frac{\partial E_i}{\partial L_{i,k}} = \left(1 + \frac{S_i^L}{L_i}\right) \frac{\partial H_i^L}{\partial L_{i,k}} - \frac{S_i^L}{L_i^2} H_i^L \quad (\text{A.167})$$

$$\frac{\partial E_i}{\partial T_i} = \left(1 + \frac{S_i^L}{L_i}\right) \frac{\partial H_i^L}{\partial T_i} + \left(1 + \frac{S_i^V}{V_i}\right) \frac{\partial H_i^V}{\partial T_i} \quad (\text{A.168})$$

$$\frac{\partial E_i}{\partial V_{i,k}} = \left(1 + \frac{S_i^V}{V_i}\right) \frac{\partial H_i^V}{\partial V_{i,k}} - \frac{S_i^V}{V_i^2} H_i^V \quad (\text{A.169})$$

$$\frac{\partial E_i}{\partial L_{i-1,k}} = 0 \quad (\text{A.170})$$

$$\frac{\partial E_i}{\partial T_{i-1}} = -\frac{\partial H_{i-1}}{\partial T_{i-1}} \quad (\text{A.171})$$

$$\frac{\partial E_i}{\partial V_{i-1,k}} = - \frac{\partial H_{i-1}^V}{\partial V_{i-1,k}} \quad (\text{A.172})$$

$$\frac{\partial E_i}{\partial L_{i+1,k}} = - \frac{\partial H_{i+1}^L}{\partial L_{i+1,k}} \quad (\text{A.173})$$

$$\frac{\partial E_i}{\partial T_{i+1}} = - \frac{\partial H_{i+1}^L}{\partial T_{i+1}} \quad (\text{A.174})$$

$$\frac{\partial E_i}{\partial V_{i+1,k}} = 0 \quad (\text{A.175})$$

As derivadas $\frac{\partial H}{\partial T}$ são calculadas por diferentes finitas (exceto quando se admite $H = H^0 + C_p T$, quando $\frac{\partial H}{\partial T} = C_p$)

As derivadas $\frac{\partial H_i^L}{\partial L_{i,k}}$ (e também $\frac{\partial H_{i+1}^L}{\partial L_{i+1,k}}$) são também

calculadas por diferenças finitas. Quando se despreza ΔH_i^L , entretanto, estas derivadas podem ser obtidas por:

$$\frac{\partial H_i^L}{\partial L_{i,k}} = \frac{\partial}{\partial L_{i,k}} \left[\sum_{j=1}^{NC} (H_{i,j}^L x_{i,j}) \right] \quad (\text{A.176})$$

$$\therefore \frac{\partial H_i^L}{\partial L_{i,k}} = \frac{H_{i,k}^L}{\partial L_i} - \sum_{j=1}^{NC} \left(\frac{L_{i,j}}{L_i^2} H_{i,j}^L \right) \quad (\text{A.177})$$

Uma vez que ΔH^V é admitida igual a zero, as derivadas $\frac{\partial H_i^V}{\partial V_{i,k}}$ e $\frac{\partial H_{i-1}^V}{\partial V_{i-1,k}}$ são dadas por:

$$\frac{\partial H_i^V}{\partial V_{i,k}} = \frac{H_{i,k}^V}{V_i} - \sum_{j=1}^{NC} \left(\frac{V_{i,j}}{V_i^2} H_{i,j}^V \right) \quad (\text{A.178})$$

iii) Derivadas das relações de equilíbrio (equação (4.6)):

$$\frac{\partial Q_{i,j}}{\partial L_{i,k}} = \frac{V_i n_i}{L_i} \left[K_{i,j} \delta_{j,k} + L_{i,j} \left(\frac{\partial K_{i,j}}{\partial L_{i,k}} \right) - \frac{K_{i,j} L_{i,j}}{L_i} \right] \quad (\text{A.179})$$

$$\frac{\partial Q_{i,j}}{\partial T_i} = \frac{n_i V_i L_{i,j}}{L_i} \left(\frac{\partial K_{i,j}}{\partial T_i} \right) \quad (\text{A.180})$$

$$\frac{\partial Q_{i,j}}{\partial V_{i,k}} = \frac{n_i L_{i,j}}{L_i} \left[K_{i,j} + V_i \left(\frac{\partial K_{i,j}}{\partial V_{i,k}} \right) \right] - \delta_{j,k} + \frac{(1-n_i) V_{i-1,j}}{V_{i-1}} \quad (\text{A.181})$$

$$\frac{\partial Q_{i,j}}{\partial L_{i-1,k}} = 0 \quad (\text{A.182})$$

$$\frac{\partial Q_{i,j}}{\partial T_{i-1}} = 0 \quad (\text{A.183})$$

$$\frac{\partial Q_{i,j}}{\partial V_{i-1,k}} = \frac{(1-n_i) V_i}{V_{i-1}} \left(\delta_{j,k} - \frac{V_{i-1,j}}{V_{i-1}} \right) \quad (\text{A.184})$$

$$\frac{\partial Q_{i,j}}{\partial L_{i+1,k}} = 0 \quad (\text{A.185})$$

$$\frac{\partial Q_{i,j}}{\partial T_{i+1}} = 0 \quad (\text{A.186})$$

$$\frac{\partial Q_{i,j}}{\partial V_{i+1,k}} = 0 \quad (\text{A.187})$$

As derivadas $\frac{\partial K_{i,j}}{\partial L_{i,k}}$, $\frac{\partial K_{i,j}}{\partial T_i}$ e $\frac{\partial K_{i,j}}{\partial V_{i,k}}$ são calculadas por diferenças finitas.