

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

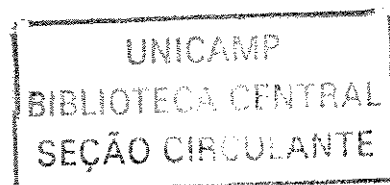
**Estudo Experimental e Modelagem Termodinâmica do
Equilíbrio de Fases (Líquido–Líquido e Líquido–Vapor)
de Sistemas de Interesse da Indústria de Fenol**

Autor: Marcos Rogério Mafra

Orientadora: Profa. Dra. Maria Alvina Krähenbühl

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

Campinas - SP
Abril de 2005



UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	T/UNICAMP
	M269e
V	EX
TOMBO BC/	65015
PROC.	16-P-00086-05
C	☐
D	☒
PREÇO	11,00
DATA	02/08/05
Nº CPD	20110359524

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

M269e Mafra, Marcos Rogério
Estudo experimental e modelagem termodinâmica do
equilíbrio de fases (líquido-líquido e líquido-vapor) de
sistemas de interesse da indústria de fenol / Marcos
Rogério Mafra.--Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Maria Alvina Krähenbühl.
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Equilíbrio líquido-líquido. 2. Equilíbrio líquido-
vapor. 3. Termodinâmica. 4. Modelagem de dados. 5.
Fenóis. I. Krähenbühl, Maria Alvina. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
Química. III. Título.

Título em Inglês: Experimental study and thermodynamic modeling of phase
equilibrium (liquid-liquid and liquid-vapor) of systems regarding
phenol industry

Palavras-chave em Inglês: Equilibrium liquid-liquid, Equilibrium liquid-vapor,
Thermodynamics, modeling e Phenols.

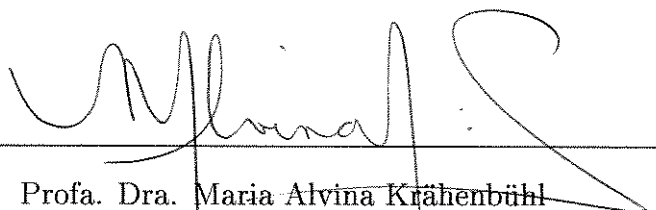
Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Ana Lúcia Morais, Lúcio Cardozo Filho, Antonio Carlos Luz
Lisbôa e Martin Aznar

Data da defesa: 29/04/2005

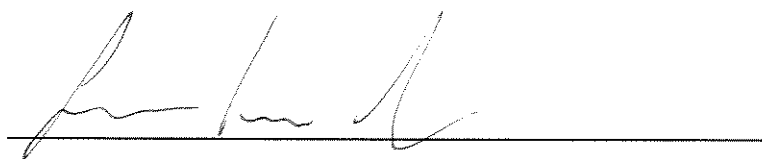
Tese de Doutorado defendida por Marcos Rogério Mafra e aprovada em 29 de abril de 2005 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



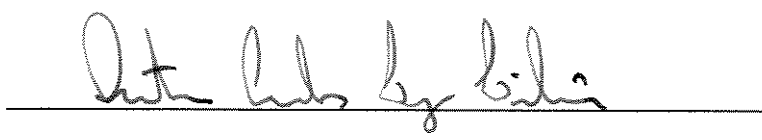
Prof. Dra. Maria Alvina Krähenbühl
Orientadora



Dra. Ana Lúcia Moraes



Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho



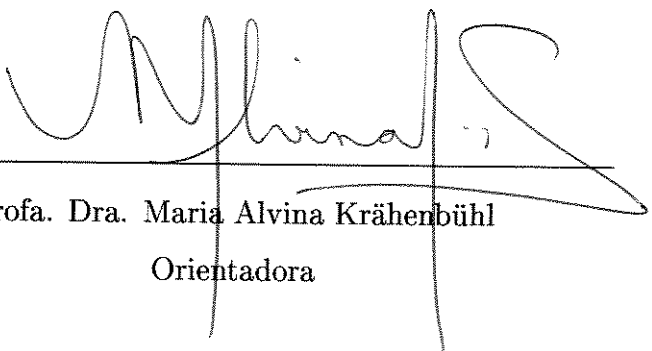
Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisboa



Prof. Dr. Martin Aznar

2005/5 8/5

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado
em Engenharia Química.



Prof. Dra. Maria Alvina Krähenbühl
Orientadora

À você, Luciana, dedico não somente este trabalho, mas todo o meu carinho, amor e admiração.

Agradecimentos

Nenhum trabalho é possível sem o apoio da instituição e de órgãos de apoio à pesquisa. Nesse sentido gostaria de agradecer à Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP pela estrutura e oportunidades oferecidas. Agradecer a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) por fomentar este trabalho por meio de concessão de bolsa (proc. no. 00/08695-8) e projetos de pesquisa, sem os quais não seria possível a realização do mesmo.

A orientação de trabalhos é uma arte dominada por profissionais diferenciados. À Professora Doutora Maria Alvina Krähenbühl dedico toda a minha admiração por ter, não só conduzido com maestria este trabalho, mas também por ter proporcionado que a minha formação fosse a mais completa possível. Por tudo isso, nutro a professora Maria Alvina laços profissionais e de sincera amizade.

Os companheiros e amigos que compartilharam comigo a realidade de um ambiente de pesquisa tornaram os anos dedicados a este trabalho mais leve e agradável. É com imenso prazer que agradeço a pessoas que romperam a relação profissional se tornando amigos de todas as horas. O meu muito obrigado a: Ana Lúcia, Consuelo, Eliane, Geormenny, Laslo, Laura, Mariana, Marlus, Nicole, Paulo, Rejane, Roberto, Vera e tantos outros que em maior ou menor escala fizeram parte desses anos.

Agradeço a Luciana Yumi pelo seu envolvimento direto com este trabalho. O seu senso de responsabilidade, dedicação e capacidade contribuíram muito para o sucesso deste trabalho.

Ao Professor Doutor Lúcio Cardozo Filho agradeço as palavras de incentivo e o apoio na reta final do trabalho. Meu mestre desde os anos de graduação, professor Lúcio sempre demonstrou grande interesse e preocupação com os rumos de minha carreira.

Durante esses anos, a vida fora da universidade foi compartilhada com os amigos da igreja Holiness. Sem citar nomes, gostaria de agradecer a cada membro por ter se tornado

um ponto de apoio fora do ambiente acadêmico. Por essas pessoas fomos recebidos e acolhidos com imenso carinho.

Agradeço ao meu querido amigo e mestre Professor Doutor Antonio Carlos Luz Lisboa, que se tornou para mim um exemplo de profissional e cidadão. A amizade cultivada desde os primeiros anos deste trabalho renderam agradáveis conversas, além de vários ensinamentos. Agradeço ao Professor Lisboa por ter inclusive aberto as portas de sua casa, permitindo que eu e Luciana compartilhássemos da agradável companhia de sua família.

Agradeço a minha amada Luciana por ter sido o meu porto seguro nesses longos anos. Agradeço às palavras de carinho e incentivo de meus pais a quem devo a formação de meu caráter.

Por fim agradeço ao Senhor Deus, detentor de todo o conhecimento e poder, que nos inspira e nos faz na vida mais do que vencedores.

“Nossa busca de descobertas alimenta nossa criatividade em todos os campos, não apenas na ciência. Se chegássemos ao fim da linha, o espírito humano definharia e morreria. Mas não creio que um dia sossegaremos: aumentaremos em complexidade, se não em profundidade, e seremos sempre o centro de um horizonte de possibilidades em expansão.”

Stephen Hawking

Resumo

O estudo dos fenômenos físico-químicos presentes nos processos químicos industriais é de extrema relevância, desde o projeto até a operação das unidades que compõem a planta. Dentre as etapas do processo, a separação e purificação costumam concentrar os maiores custos do projeto. Um importante segmento da indústria petroquímica é a produção de fenol, empregado na fabricação de resinas. Nesse processo duas colunas de destilação e um decantador são responsáveis pela purificação do fenol e recuperação da matéria-prima (cumeno). O equilíbrio de fases é um dos fenômenos mais importantes dessas unidades, havendo a possibilidade de ocorrer em alguns pratos o equilíbrio trifásico (LLV). Embora termodinamicamente possível, as tentativas de descrever essa forma de equilíbrio, utilizando dados exclusivamente bifásicos (LL e/ou LV), não apresentam bons resultados. Este trabalho teve como objetivo o estudo termodinâmico do equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor na região próxima ao equilíbrio líquido-líquido-vapor de sistemas que compõem as etapas de separação do processo de produção de fenol (água, acetona, α -metil estireno, cumeno e fenol), de forma a contribuir com o estudo do equilíbrio trifásico, presente nesse processo. Foram obtidos dados isotérmicos de equilíbrio líquido-líquido a 50 e 60 °C e dados isobáricos de equilíbrio líquido-vapor à 760 mmHg. Pelo fato das células de equilíbrio líquido-líquido, empregadas neste trabalho, serem fechadas, não foi possível obter dados nas regiões ricas em acetona, devido ao aumento da pressão interna provocada pela formação do vapor. Nas demais regiões, os resultados foram satisfatórios. A modelagem termodinâmica apresentou excelente concordância com os dados experimentais, à exceção do sistema água + acetona + fenol, devido ao efeito associativo presente. A utilização do ebuliômetro para o levantamento da curva de equilíbrio líquido-vapor não apresentou bons resultados devido às dificuldades experimentais referentes à amostragem da fase líquida e recirculação das fases. Além dos bons resultados de equilíbrio líquido-líquido, este trabalho contribuiu para a consolidação das metodologias experimentais empregadas no equilíbrio LL e LV de sistemas com tendência a apresentar equilíbrio LLV, contribuindo com trabalhos futuros interessados na modelagem do equilíbrio trifásico.

Palavras-Chave: Equilíbrio de fases, Dados experimentais, Termodinâmica, Modelagem, Fenol.

Abstract

Studies concerning physical and chemical phenomena are very important for the chemical industry, from the early stages of design up to full plant operation. Among the many units that make up a chemical plant, the last steps of separation and purification stands as the most expensive. Phenol, used to produce resins as well as other products, is an important feedstock to petrochemical industries. Two distillations columns and one decanter are used to purify phenol and separate cumene in the phenol production process, in which phase equilibrium plays an important role. In a tray distillation tower, one may find two liquid phases and one vapor phase in equilibrium (VLLE). Although possible, attempts to describe this equilibrium condition from two phase equilibrium conditions, either liquid-liquid (LLE) or vapor-liquid (VLE), haven't succeed. The objective of this work was to study the LLE and VLE of systems comprising components of the phenol production process, i.e., water, acetone, cumene, phenol and α -methyl styrene, at conditions close to the liquid-liquid-vapor equilibrium. Equilibrium data were successfully obtained at 50 °C and 60 °C and at 760 mmHg for a variety of compositions. Unfortunately data at high acetone contents could not be obtained due to the high pressure generated in the experimental apparatus. The thermodynamic modelling showed good agreement with all experimental results but the water-acetone-phenol due to the associative effect. The use of an ebulliometer to obtain phase equilibrium data exhibited problems to collect liquid samples and to recirculate the phases. Besides the good experimental data obtained, this investigation contributed to consolidate the experimental methodology used in the LLE and VLE regarding systems in which VLLE occurs, and contributed to model it.

Key-Words: phase equilibrium, Experimental data, Thermodynamic, Modeling, Phenol.

Sumário

Resumo	ix
Abstract	x
Nomenclatura	xiii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	5
2.1 Fundamentação Teórica do Equilíbrio de Fases	5
2.2 Metodologias Experimentais	15
2.2.1 Equilíbrio líquido-líquido	15
2.2.2 Equilíbrio líquido-vapor	15
2.2.3 Equilíbrio líquido-líquido-vapor	18
2.3 Dados Experimentais	21
2.4 Ajuste de Parâmetros	22
2.5 Técnicas Analíticas	25
3 Descrição Experimental	30
3.1 Componentes	30
3.2 Equilíbrio Líquido-Líquido	31
3.3 Equilíbrio Líquido-Vapor	33
3.4 Cromatografia Gasosa	38

3.4.1	Condições de Operação	38
3.4.2	Calibração da Curva Padrão	39
3.4.3	Análise Quantitativa	40
4	Resultados e discussão	41
4.1	Padronização cromatográfica	41
4.2	Equilíbrio líquido-líquido	44
4.2.1	Sistema água + acetona + cumeno	45
4.2.2	Sistema água + acetona + α -metil estireno	52
4.2.3	Sistema água + acetona + fenol	56
4.2.4	Considerações finais sobre equilíbrio líquido-líquido	63
4.3	Equilíbrio líquido-vapor	64
4.3.1	Sistemas Binários	64
4.3.2	Sistemas ternários	67
4.3.3	Considerações finais sobre equilíbrio líquido-vapor	69
5	Conclusões e Sugestões	70
5.1	Metodologia analítica	70
5.2	Equilíbrio líquido-líquido	71
5.3	Equilíbrio líquido-vapor	73
5.4	Sugestões para trabalhos futuros	74
	Referências Bibliográficas	75
	Anexo A: Propriedades das Substâncias Puras	81
	Anexo B: Parâmetros UNIQUAC/UNIFAC	82
	Anexo C: Parâmetros ajustados de ELL	83
	Anexo D: Parâmetros ajustados de ELV	86

Nomenclatura

Letras Latinas

B - segundo coeficiente virial

C_p - capacidade calorífica à pressão constante

C_v - capacidade calorífica à volume constante

f - fugacidade

FA - fator resposta

FO - função objetivo

G - energia livre de Gibbs

G^E - energia livre de Gibbs de excesso

g_{ij} - parâmetro da equação de Wilson

g_{ji} - parâmetro da equação de Wilson

m - número de componentes da equação do virial

P - pressão

R - constante dos gases ideais

T - temperatura

V - volume

$\underline{V}$ - volume molar da mistura

y - composição molar do componente na fase vapor

x - composição molar do componente na fase líquida

Z - fator de compressibilidade

Letras Gregas

α - identifica as fases

β - identifica as fases

ϕ - coeficiente de fugacidade

γ - coeficiente de atividade

μ - potencial químico

δ - desvio padrão

λ_{ij} , λ_{ji} - parâmetro da equação de Wilson

Siglas

AMES - α -metil estireno

CG - cromatografia gasosa

CLAE - cromatografia líquida de alta eficiência

ddp - diferença de potencial

DPM - desvio padrão médio

FID - do inglês "flame ionization detector"

LL - líquido-líquido

LLV - líquido-líquido-vapor

LV - líquido-vapor

NRTL - do inglês "nonrandom, two-liquid"

TCD - do inglês "thermal conductivity detector"

UNIQUAC - do inglês "quasi-chemical approximation"

Capítulo 1

Introdução

Unidades de processamento químico têm sido projetadas a cada dia com mais eficiência e segurança, graças ao empenho de cientistas e engenheiros responsáveis pela compreensão dos fenômenos físico-químicos, presentes em todas as etapas do processo, e pela modelagem das operações. Soma-se a isso o grande desenvolvimento computacional das últimas décadas que vem permeando tanto as etapas de projeto quanto de operação, reduzindo custos e riscos.

No projeto de uma indústria química, cerca de 70% dos custos estão relacionados com as unidades de separação e purificação. O princípio de operação destas unidades, de forma geral, está fundamentado no particionamento diferenciado de cada componente entre as fases em equilíbrio. O comportamento do estado de equilíbrio é objeto de estudo da termodinâmica, a qual visa estabelecer a dependência dos estados de equilíbrio de fases com variáveis mensuráveis como temperatura, pressão e composição.

Na indústria petroquímica, a produção de fenol representa um segmento importante, principalmente para a produção de resinas. O fenol é produzido através da oxidação do cumeno em fase líquida gerando hidroperóxido de cumeno. O agente oxidante é o próprio ar. Na sequência, o hidroperóxido de cumeno sofre uma decomposição catalítica produzindo fenol e acetona. A água e o α -metil estireno são subprodutos desse

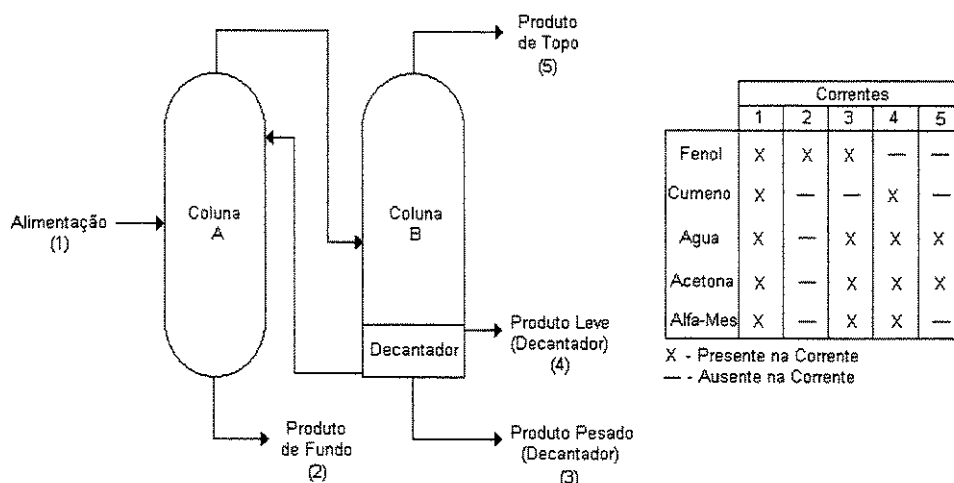


Figura 1.1: Indústria de fenol - unidades de separação.

processo. O α -metil estireno pode ser convertido em cumeno através de um processo de hidrogenação. Após o processo reativo, a mistura de água, acetona, cumeno, fenol e α -metil estireno passam por um processo de separação composto por duas torres de destilação e um decantador localizado na base da segunda torre (Fig. 1.1). Estas unidades são caracterizadas pela presença do equilíbrio líquido-líquido (LL), líquido-vapor (LV) e líquido-líquido-vapor (LLV). Estas formas de equilíbrio de fases são decorrentes da alta volatilidade da acetona e da miscibilidade parcial entre a água e os demais orgânicos (α -metil estireno, cumeno e fenol). Conhecer o comportamento das fases em equilíbrio nas colunas de destilação é essencial para evitar o transbordamento da coluna. Além disso, a formação de equilíbrio trifásico no interior das colunas dificulta a transferência de massa entre as fases.

É desejável nesse tipo de processo a representação de todas as formas de equilíbrio de fases através de um único conjunto de dados experimentais. Embora termodinamicamente isso seja possível, na prática os resultados não são bons, quer pela deficiência dos modelos termodinâmicos, quer pela qualidade dos dados experimentais. Quando da utilização de um único conjunto de dados, a preferência é por dados de equilíbrio líquido-

líquido, uma vez que este tipo de informação possui menor fonte de erros e menor custo de obtenção.

No sentido de contribuir para a solução deste problema, alguns trabalhos vêm sendo realizados no campo da modelagem termodinâmica e na proposição de novos algoritmos de ajuste de parâmetros, a fim de possibilitar a utilização de um único conjunto de dados.

No campo experimental, novos dados de equilíbrio de fases vêm sendo obtido, de forma a fornecer maiores informações sobre esse fenômeno, melhorando com isso a capacidade de representação dos processos.

Neste trabalho foram obtidos os comportamentos de sistemas exclusivamente bifásicos (LL e LV) e próximo à região trifásica (LLV). Tradicionalmente os dados de equilíbrio líquido-líquido são obtidos em condições de temperaturas muito distantes do equilíbrio líquido-líquido-vapor, enquanto que o equilíbrio líquido-vapor é estudado exclusivamente com substâncias completamente miscíveis. Por essa razão, é comum que esses dados apresentem desvios elevados, quando empregados na modelagem do equilíbrio líquido-líquido-vapor. Desta forma, pretende-se que os dados obtidos possam fomentar trabalhos interessados no estudo do equilíbrio trifásico e na simulação de processos com essa característica.

A abordagem do problema envolveu três sistemas ternários, formados pelos componentes presentes na unidade de separação e purificação da indústria de produção de fenol:

- água + acetona + α -metil estireno;
- água + acetona + cumeno;
- água + acetona + fenol.

As temperaturas escolhidas para o estudo do equilíbrio líquido-líquido (50 e 60 °C) são suficientes para garantir a proximidade do equilíbrio trifásico. Já para o equilíbrio

líquido-vapor, pelo fato dos ternários serem formados pela água + acetona + orgânicos (α -metil estireno, cumeno e fenol) existe a tendência de o sistema sofrer particionamento das fases líquidas, o que caracterizaria o equilíbrio líquido-líquido-vapor.

O trabalho foi composto por duas etapas distintas:

- Determinação experimental e modelagem termodinâmica de dados de equilíbrio líquido-líquido;
- Determinação experimental e modelagem termodinâmica de dados de equilíbrio líquido-vapor.

Este trabalho apresentou particularidades inerentes às condições dos sistemas estudados. Os detalhes experimentais e teóricos estão apresentados e discutidos ao longo dos próximos capítulos.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

A revisão de literatura deste trabalho aborda os seguintes tópicos relacionados com o tema do trabalho:

- Fundamentação teórica do equilíbrio de fases;
- Métodos de obtenção de dados de equilíbrio de fases;
- Dados disponíveis na literatura dos sistemas estudados;
- Metodologias analíticas;
- Métodos numéricos e algoritmos empregados nos ajustes de parâmetros.

2.1 Fundamentação Teórica do Equilíbrio de Fases

A modelagem termodinâmica dos problemas envolvendo equilíbrio de fases, aqui apresentada, está baseada em SANDLER (1999) [1], SMITH *et. al.* (2000) [2] e PRAUSNITZ *et. al.* (1999) [3], embora várias outras referências tratem do assunto com maior ou menor detalhe. Estas obras foram adotadas por se tratarem de clássicos da área.

Processos tais como: destilação, extração e adsorção, são caracterizados pelo contato entre duas ou mais fases que inicialmente estão deslocadas do equilíbrio. O estado de equilíbrio é definido como sendo o estado no qual todos os potenciais capazes de provocarem algum tipo de fluxo são nulos. Nos processos convencionais das indústrias químicas, três são os potenciais possíveis de provocarem algum tipo de fluxo:

1. Potencial térmico: Surge devido à diferença de temperatura (T) e origina o fluxo de calor;
2. Potencial mecânico: Surge devido à diferença de pressão (P) e é responsável pelo fluxo de trabalho de expansão ou compressão;
3. Potencial químico (μ): Responsável pelo trabalho exigido para que ocorra a transferência de massa.

Por envolver propriedades mensuráveis (T e P), o equilíbrio térmico e mecânico de um sistema é facilmente detectado quando a temperatura e pressão das fases são iguais, isto é:

$$T^{(\alpha)} = T^{(\beta)} = \dots = T^{(\pi)} \quad (2.1)$$

$$P^{(\alpha)} = P^{(\beta)} = \dots = P^{(\pi)} \quad (2.2)$$

$\alpha, \beta \dots \pi$ - identificam as fases.

Entretanto, para que se garanta o equilíbrio termodinâmico de um sistema, o equilíbrio químico também deve ser atingido, ou seja, o potencial químico de um componente em uma fase deve ser igual ao potencial deste mesmo componente em quaisquer das demais fases presentes, para todos os componentes do sistema:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (2.3)$$

Não é possível averiguar facilmente o equilíbrio químico de um sistema, uma vez que o potencial químico é uma propriedade abstrata, ou seja, não mensurável. O desafio da termodinâmica nesta área é estabelecer relações que permitam determinar o potencial químico de uma substância em função de propriedades possíveis de serem medidas como por exemplo: $P, T, V, C_v, \dots$. Da equação fundamental da termodinâmica em termos da energia livre de Gibbs (Eq. 2.4) [3], tem-se que, para sistemas aberto onde a pressão e a temperatura são constantes, o potencial químico é igual à energia livre de Gibbs parcial molar (Eq.2.5).

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1} \mu_i dn_i \quad (2.4)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \quad (2.5)$$

Uma função auxiliar denominada fugacidade (f) é proposta em termos do potencial químico, ou da energia livre de Gibbs. A relação entre G e a fugacidade (f) é dada pela Equação 2.6 [2].

$$dG = RTd(\ln f_i) \quad (2.6)$$

na qual:

R - Constante universal dos gases;

T - Temperatura absoluta;

f_i - fugacidade do componente i .

Desta forma, chega-se ao critério de equilíbrio químico para um sistema fechado, baseado na isofugacidade de cada componente, ou seja:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\pi \quad (2.7)$$

Portanto, a modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases é representada pela Equações (2.1, 2.2 e 2.7). Do critério de isofugacidade (Eq. 2.7) os equilíbrios térmicos e mecânicos são caracterizados pela uniformidade da temperatura (Eq. 2.1) e da pressão (Eq. 2.2) do sistema, respectivamente.

Embora a fugacidade seja uma propriedade abstrata na grande maioria dos casos, duas funções auxiliares surgem para relacioná-la com propriedades mensuráveis (PVT): o coeficiente de fugacidade (ϕ) e o coeficiente de atividade (γ), definidos pelas Equações (2.8) e (2.9), respectivamente.

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i^V}{y_i P} \quad (2.8)$$

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^L}{y_i f_i^o} \quad (2.9)$$

nas quais:

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

γ_i - coeficiente de atividade do componente i na fase líquida;

$\hat{f}_i^V, \hat{f}_i^L$ - fugacidade do componente i na fase vapor e na fase líquida, respectivamente;

f_i^o - fugacidade do componente i puro no estado de referência;

y_i - fração molar do componente i na fase vapor;

x_i - fração molar do componente i na fase líquida;

P - pressão do sistema.

O coeficiente de fugacidade ($\hat{\phi}_i$) representa o distanciamento do componente na mistura real da fase gasosa em relação ao gás ideal, o que é caracterizado pela Equação (2.10), enquanto que o coeficiente de atividade (γ_i), mede a não-idealidade em relação à solução ideal, é relacionado com modelos de energia livre de Gibbs de excesso (G^E) através da Equação (2.11) [3].

$$\ln \hat{\phi}_i = RT \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (2.10)$$

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (2.11)$$

Sendo que $\bar{V}_i = (\partial V / \partial n_i)_{T,P,n_j}$ é o volume parcial molar do componente i e $\bar{G}^E$ é a energia livre de Gibbs de excesso parcial molar, a qual é definida como a diferença entre a energia livre de Gibbs do componente i na solução real ($\bar{G}_i$) e na solução ideal ($\bar{G}_i^{ideal}$), ou seja:

$$\bar{G}_i^E = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{ideal} \quad (2.12)$$

Por definição, um gás ideal é aquele em que a distância entre as suas moléculas é suficientemente grande de forma que não exista interação entre elas, fazendo com que a energia interna deste gás seja função apenas da temperatura. E em uma solução ideal as propriedades de cada substância são iguais tanto no estado puro quanto em solução, ou seja, as interações entre moléculas iguais e diferentes são todas iguais [2].

Para sistemas de baixa e média pressão costuma-se utilizar o coeficiente de fugacidade para expressar as não-idealidades da fase vapor e o coeficiente de atividade para as não-idealidades da fase líquida. Essa abordagem é também conhecida como "gama-fi".

Desta forma, aplicando-se as Equações (2.8) e (2.9) à solução de problemas de equilíbrio de fase trifásico (LLV), por exemplo, tem-se as seguintes relações:

Equilíbrio L^I-V:

$$\hat{\phi}_i^V y_i P = (\gamma_i x_i)^{L^I} f_i^{oL^I} \quad (2.13)$$

Equilíbrio L^{II}-V:

$$\hat{\phi}_i^V y_i P = (\gamma_i x_i)^{L^{II}} f_i^{oL^{II}} \quad (2.14)$$

Equilíbrio L^I-L^{II}:

$$(\gamma_i x_i f_i^{oL})^I = (\gamma_i x_i f_i^{oL})^{II} \quad (2.15)$$

A modelagem termodinâmica de fases líquidas requer que se determine dentre os modelos termodinâmicos existentes o mais adequado para representar a energia livre de Gibbs de excesso (G^E) e, assim, determinar o coeficiente de atividade de cada componente (Eq. 2.11).

Para a fase vapor necessita-se de uma equação de estado que seja capaz de representar o comportamento volumétrico desta e que, conseqüentemente, permita calcular o coeficiente de fugacidade ($\hat{\phi}$) da fase vapor com o máximo de exatidão possível (Eq. 2.10).

Sistemas a baixa pressão não apresentam dificuldades na representação da fase vapor, podendo estes, em alguns casos, ser considerados ideais (gás ideal). A equação virial (Eq. 2.16) vem ao longo dos anos se tornando uma alternativa eficiente na descrição de fases vapor. Fundamentada nos conceitos da termodinâmica estatística, a equação virial tem a forma de uma série de potência em termos da densidade ou do volume, expandida a partir da hipótese do gás ideal. Com um número suficiente de coeficientes, esta equação consegue excelentes resultados na representação da fase vapor. A equação virial tem como limitação o fato de não ser aplicável a líquidos. Quando truncada no segundo termo (B), como ocorre na maiorias das vezes, esta equação consegue representar fases vapor com densidades baixas, normalmente limitadas a pressões menores que 10 bar [1]. A Equação 2.17 expressa o coeficiente de fugacidade em termos da equação virial, aplicada na determinação do coeficiente de fugacidade (ϕ_i).

EQUAÇÃO VIRIAL

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{\underline{V}} + \frac{C(T)}{\underline{V}^2} + \dots \quad (2.16)$$

$$\ln \phi_i \cong \frac{2}{v} \sum_{j=1}^m y_j B_{ij} - \ln Z \cong \left[2 \sum_{j=1}^m y_j B_{ij} + B \right] \frac{P}{RT} \quad (2.17)$$

na qual:

Z - fator de compressibilidade;

B - segundo coeficiente virial;

$\underline{V}$ - volume molar da mistura;

m - número de componentes.

Os coeficientes da equação virial expressam as energias de interação entre as moléculas. Para sistemas nos quais as moléculas não apresentam efeito associativo, uma boa alternativa pra expressar o segundo coeficiente da equação virial (B_{ij}) é o modelo proposto por TSONOPOULOS (1974) [4]. Já o modelo de HAYDEN e O'CONNELL (1975) [5], baseado na *teoria química* desenvolvida por LAMBERT e colaboradores em 1953 [6], representa melhor sistemas gasosos com efeito associativo entre as moléculas. Uma excelente discussão sobre o assunto pode ser encontrada em PRAUSNITZ *et. al.* (1975) [3].

Se no caso do vapor o fato de se trabalhar a baixas pressões implica em idealizações, no líquido isso não é verdade, pois a pressão pouco influi nas propriedades dos líquidos, exceto em faixas muito elevadas, como pressões supercríticas [2]. As não-idealidades das fases líquidas são consequência da complexidade do sistema quanto à distribuição de formas, natureza química e tamanho das moléculas. Assim sendo, um sistema composto

por elementos semelhantes tanto na natureza quanto na forma e tamanho pode ser considerado um sistema de baixa complexidade.

Nesse caso, modelos de G^E mais simples, como Van Laar e Margules [7], podem representar com boa precisão as não-idealidades das fases líquidas. Já sistemas mais complexos requerem modelos como Wilson, NRTL, UNIQUAC, entre outros, que possuem uma fundamentação teórica baseada em considerações moleculares. Dentre estes, o modelo de Wilson foi o primeiro a surgir [8].

Na equação de Wilson (Eq. 2.18), a energia livre de Gibbs de excesso tem como referência uma solução ideal segundo a lei de Raoult e nos extremos de composição (componentes puros) G_{sol}^E tende a zero. Esse modelo foi proposto tendo como conceito básico a composição local, ou seja, a hipótese de que as moléculas não se acomodam aleatoriamente e sim são ordenadas devido às forças intermoleculares. A desvantagem da equação de Wilson é o fato de não possuir capacidade de prever imiscibilidades da fase líquida, ou seja, não pode ser aplicada em problemas de equilíbrio líquido-líquido visto que este modelo falha no teste de estabilidade [3].

WILSON

$$\begin{aligned}\frac{\overline{G}^E}{RT} &= -\sum_{i=1}^m x_i \ln \left(\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij} \right) \\ \Lambda_{ij} &= \frac{V_j}{V_i} \exp \left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right) \\ \Lambda_{ji} &= \frac{V_i}{V_j} \exp \left(-\frac{\lambda_{ji} - \lambda_{jj}}{RT} \right)\end{aligned}\tag{2.18}$$

O modelo NRTL (do inglês "*nonrandom, two-liquid*") proposto por RENON e PRAUSNITZ (1968) [9], assim como o modelo de Wilson, também está fundamentado no conceito de composição local (Eq. 2.19). Entretanto, esse modelo pode ser aplicado a sistemas parcialmente miscíveis, o que não é possível para a equação de Wilson. Outra característica desse modelo é o fato de possuir três parâmetros ($g_{ij} - g_{ii}$, $g_{ji} - g_{jj}$ e

α_{ij}), enquanto o modelo de Wilson só possui dois (λ_{ij} e λ_{ji}). Os parâmetros g_{ij} e λ_{ij} se equivalem. Já o parâmetro α_{ij} está relacionado com a aleatoriedade da mistura. Desta forma, quando α_{ij} é igual a zero a mistura é completamente randômica e o modelo NRTL se reduz ao modelo de Margules com dois sufixos [3].

Se por um lado o modelo proposto por RENON e PRAUSNITZ (1968) [9] consegue representar bem diversos sistemas (simples e complexos), por outro lado exige que os dados experimentais utilizados nos ajustes dos parâmetros possuam grande precisão devido à existência de três parâmetros a serem ajustados. Da mesma forma que a equação de Wilson, o modelo UNIQUAC (Eq. 2.20), proposto por ABRAMS e PRAUSNITZ em 1975 [10], está baseado na não randomicidade das misturas. Além disso, esse modelo tem a capacidade de representar sistemas parcialmente miscíveis, como o modelo NRTL, porém possui somente dois parâmetros. O modelo UNIQUAC deriva da teoria de GUGGENHEIM (1952) [11] denominada "*quasi-chemical approximation*". Originalmente essa teoria foi aplicada a sistemas com moléculas de tamanhos iguais. ABRAMS e PRAUSNITZ modificaram a teoria de GUGGENHEIM a fim de empregá-las a todos os sistemas, inclusive sistemas com moléculas de tamanhos muito diferentes. Essa nova teoria ficou conhecida como "*universal quasi-chemical*", ou simplesmente, UNIQUAC. Por essa teoria a equação da energia livre de Gibbs de excesso possui duas partes:

- Termo *combinatorial*: relacionado a contribuição entrópica, ou seja, da forma e tamanho das moléculas.
- Termo *residual*: relacionado a contribuição entálpica, ou seja, das forças intermoleculares.

Enquanto o termo combinatorial depende tão somente das composições e das propriedades dos componentes puros relacionadas a forma e tamanho da molécula, o termo residual depende também das forças intermoleculares, ou seja, depende do nível de interação entre as moléculas. Os dois parâmetros do modelo UNIQUAC aparecem somente no termo residual.

NRTL

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{n=1}^m x_n \tau_{nj} G_{nj}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \right) \quad (2.19)$$

$$\tau_{ji} = \frac{(g_{ji} - g_{ii})}{RT}$$

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

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$$

$$G_{ii} = G_{jj} = 1$$

UNIQUAC

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2.20)$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\vartheta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j x_j l - j$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^m \vartheta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^m \frac{\vartheta_j \tau_{ij}}{\sum_k \vartheta_k \tau_{kj}} \right]$$

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j}$$

$$\vartheta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j}$$

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

$$\tau_{ji} = \exp \left(-\frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT} \right)$$

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1$$

2.2 Metodologias Experimentais

Nesta seção são apresentados algumas das metodologias existentes para a determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-líquido, líquido-vapor e líquido-líquido-vapor.

2.2.1 Equilíbrio líquido-líquido

Para o levantamento de dados de equilíbrio líquido-líquido uma metodologia muito utilizada são as células de equilíbrio estático. Geralmente o controle de temperatura é realizado pelo encamisamento das células, possibilitando a retirada de alíquotas das fases líquidas através de pontos de amostragem protegidos por septos.

Para sistemas não voláteis, STRAGEVITCH (1997a) [12] detalha o projeto de uma célula elaborada a partir do aprimoramento de células empregadas em diversos trabalhos anteriores. Dentre as modificações realizadas destaca-se a adaptação da célula para receber um termopar e a ampliação do encamisamento a fim de melhorar o controle de temperatura (Fig. 2.1). Para sistemas voláteis, STRAGEVITCH em 1992 [13] apresenta uma célula na qual um sistema de resfriamento por circulação de água acoplado a parte superior da célula impede a perda de material por volatilização (ponto 8 da Fig. 2.2). Posteriormente, BROGLIO, em 1995 [14], utilizou também esta célula para obter dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema água + acetona + cumeno. O procedimento experimental de ambas é praticamente o mesmo e será detalhado no próximo capítulo.

2.2.2 Equilíbrio líquido-vapor

O estudo do equilíbrio líquido-vapor é normalmente realizado em equipamentos mantidos a pressão ou temperatura constante nos quais se verifica o ponto de ebulição do líquido (puro ou mistura). Esta técnica é conhecida por *ebuliometria*. HÁLA *et. al.* (1967) [15] cita a escola de SWIETOSLAWSKI como a precursora dos métodos de medidas do

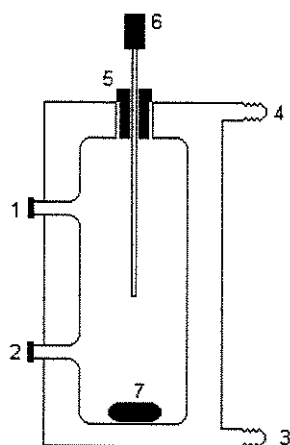


Figura 2.1: Vista frontal de uma célula de ELL para sistemas não voláteis. 1-ponto de amostragem da fase leve; 2-ponto de amostragem da fase pesada; 3-entrada do encamisamento; 4-saída do encamisamento; 5-rolha de vedação vazada; 6-termoresistência e 7-agitador

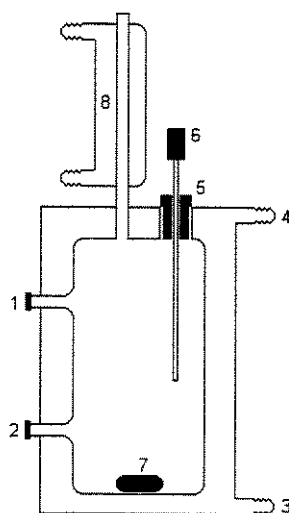


Figura 2.2: Célula de ELL para sistemas voláteis

ponto de ebulição de líquidos. De acordo com esses autores, os métodos de ebulliometria podem ser divididos em estáticos e dinâmicos.

Nos métodos estáticos mede-se a pressão na qual o vapor é formado sobre o líquido a uma dada temperatura. O *isoteniscópio* é um exemplo de ebuliometria estática (Fig. 2.3). Neste equipamento, uma amostra previamente desgaseificada é colocada em um banho termostático e, através de uma válvula, a célula é aberta para um sistema de manômetros que registra a pressão de equilíbrio. Esta técnica é utilizada principalmente para sistemas puros, uma vez que não permite a amostragem de nenhuma das fases em equilíbrio.

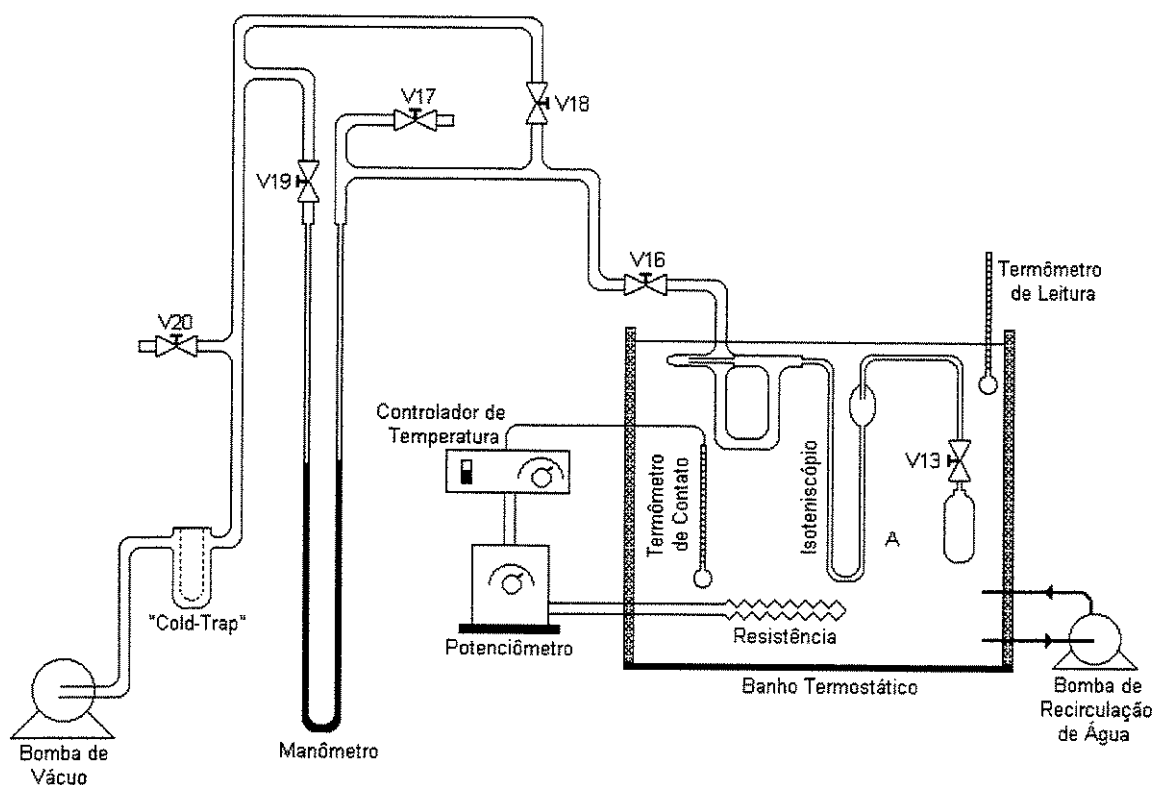


Figura 2.3: Bancada do Isoteniscópio

Métodos dinâmicos são aqueles nos quais o equilíbrio líquido-vapor ocorre em equipamentos denominados *ebuliômetros*, que podem ser de recirculação ou de fluxo. Ebuliômetros de recirculação são aqueles nos quais pelo menos uma das fases (vapor) recircula pelo sistema. Já nos ebuliômetros de fluxo, o equilíbrio ocorre durante o escoamento da mistura líquido-vapor sendo que, na sequência, as fases são coletadas separadamente em

tubos anexados ao equipamento. Os ebulliômetros de fluxo são adequados para sistemas reativos nos quais os componentes não podem permanecer em contato por muito tempo, a fim de evitar a reação. Entretanto, apresentam resultados menos precisos em relação aos de recirculação, devido à maior dificuldade em se garantir que o sistema esteja em equilíbrio térmico. A grande vantagem dos ebulliômetros é a facilidade da amostragem das fases em equilíbrio tanto nos de recirculação quanto nos de fluxo. HÁLA, *et. al.* (1967) [15] trazem uma minuciosa revisão dos vários equipamentos utilizados na ebulliometria, tanto estática quanto dinâmica. ABBOTT (1986) [16] e MARSH (1989) [17] complementaram o trabalho de HÁLA a respeito de novos métodos de medida de ELV surgidos na literatura. Entretanto, nos últimos anos praticamente não houve inovações significativas nos processos de obtenção de dados de ELV que trouxessem grande mudança nos princípios e equipamentos utilizados até então, apenas automação na aquisição de dados.

2.2.3 Equilíbrio líquido-líquido-vapor

Os equipamentos encontrados na literatura para viabilizar o estudo de sistemas com equilíbrio trifásico (líquido-líquido-vapor) são, na sua maioria, destinados para altas pressões. Um dos primeiros equipamentos desse tipo encontrado na literatura é de FLECK e PRAUSNITZ (1968) [18]. Construído para suportar pressões maiores que 1000 psi (68 atm) este equipamento possuía as seguintes características: pequeno volume, alta resistência à corrosão, controle de temperatura, bomba magnética para recircular as três fases, poucos pontos de estagnação, amostragem durante o fluxo das correntes e análise cromatográfica acoplada.

WEBER e colaboradores desenvolveram em 1984 [19] um equipamento destinado, a princípio, a determinar a solubilidade de gases em líquidos (equilíbrio líquido-vapor) a altas pressões e baixas temperaturas. Este equipamento visava atender principalmente as necessidades de indústrias interessadas em remover CO_2 e H_2S de misturas gaso-

sas provenientes da oxidação parcial de óleos combustíveis e da gaseificação do carvão. O equipamento possuía recirculação somente da fase vapor. Posteriormente ZECK e KNAPP em 1986a [20] e 1986b [21] utilizaram esse equipamento para o estudo experimental de equilíbrio trifásico de sistemas em altas pressões.

CONNEMANN *et. al.* (1990) utilizaram um método estático para estudar sistemas trifásicos em pressões abaixo da atmosférica. Em uma célula, na qual se tem uma coluna de retificação operando com refluxo total, promove-se o equilíbrio de fases. A fase vapor é coletada diminuindo-se o refluxo por um curto período de tempo. As fases líquidas são separadas aparentemente por decantação. Após serem separadas e pesadas, as fases líquidas são dissolvidas em um solvente puro (isopropanol) para prevenir a separação de fases durante as análises.

YOON *et. al.* (1993a) [22] projetaram um equipamento para o estudo de equilíbrio líquido-vapor a altas pressões com recirculação tanto do vapor quanto do líquido. Neste mesmo ano, YOON e colaboradores [23] modificaram esse equipamento a fim de realizar o estudo do equilíbrio trifásico (líquido-líquido-vapor), promovendo, para tanto, a recirculação do vapor e da fase líquida leve.

GREGOROWICZ *et. al.* (1993a,b) [24, 25] determinaram o comportamento de fases a pressões moderadas (5.0 e 6.4 MPa) em um equipamento com temperatura controlada no qual media-se tão somente a pressão do sistema.

SEVER e colaboradores, em 1998 [26], propuseram um novo método para o estudo do equilíbrio líquido-líquido-vapor. Amostras previamente degaseificadas foram colocadas em uma célula. Embora possua um sistema de instrumentação automatizado, controle do nível de turbilhonamento e de detector de turbidez, este equipamento não permite a amostragem das fases, sendo útil tão somente na determinação das regiões de equilíbrio e não das linhas de amarração. Assim como no isoteniscópio, este equipamento considera que, devido a pressão ser baixa, a concentração global das fases líquidas permanece aproximadamente constante, mesmo após a formação da fase vapor.

O ebulliômetro comercial Labodest modelo 602 fabricado por Fischer Labor und Verfahrenstechnik foi modificado por GOMIS e colaboradores em 2000 [27] para que pudesse ser aplicado no estudo de sistemas com equilíbrio líquido-líquido-vapor. GOMIS incorporou uma sonda de ultrassom na câmara de ebulição do equipamento a fim de promover a emulsificação das fases líquidas, permitindo uma recirculação eficiente de todas as fases presentes.

Alguns trabalhos como TIKHONOV e TOIKKA (1996) [28] e TOIKKA *et. al.* (1997) [29] utilizaram um equipamento para o estudo do equilíbrio líquido-vapor e outro para o equilíbrio líquido-líquido.

Os aparatos eficientes e práticos para o estudo do equilíbrio trifásico (líquido-líquido-vapor) são equipamentos complexos e dispendiosos. Equipamentos mais simples e barato são normalmente caracterizados por procedimentos complexos e em alguns casos de eficiência questionável, devido à grande manipulação das amostras que estes métodos requerem e também por causa de hipóteses simplificadoras. Desta forma, a obtenção de bons dados de equilíbrio líquido-líquido e/ou líquido-vapor para o estudo dos sistemas trifásicos, destaca-se como uma metodologia mais confiável e simples. O desafio, neste caso, passa a ser o aprimoramento dos algoritmos e modelos para os cálculos envolvidos. Neste sentido destaca-se o trabalho de ANDRADE (1997) [30] que estudou a modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido-vapor e a simulação de colunas de destilação trifásicas.

2.3 Dados Experimentais

Água + Acetona + Cumeno

Este sistema foi estudado unicamente por BROGLIO (1995) [14]. Nesse trabalho foram obtidos dados de equilíbrio líquido-líquido à 50 e 60 °C e líquido-vapor entre 50 e 70 °C. BROGLIO empregou uma célula com condensador, que embora tenha sido desenvolvida para sistemas voláteis, apresenta problemas de retorno do vapor condensado, o que provoca perturbações no estado de equilíbrio.

Água + Acetona + Fenol

GUTTMAN e WILCZURA obtiveram em 1997 [31] dados de equilíbrio líquido-líquido a 50, 60, 70 e 80 °C. Entretanto, nesse trabalho os dados descrevem tão somente as regiões de equilíbrio, ou seja, foram obtidas curvas binodais desse sistema, mas não suas linhas de amarração. A técnica empregada nesse caso é a titulação com observação visual do ponto de turvação.

Água + Acetona + α -Metil-Estireno

A literatura não traz qualquer tipo de dados de equilíbrio de fases sobre esse sistema.

Misturas Binárias

Alguns dados de misturas binárias são encontrados na literatura. Para o sistema água + acetona, por exemplo, são encontrados vários dados de equilíbrio líquido-vapor [32, 33, 34]. GONZALES *et. al.* (1986) [35] apresentaram dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema água + fenol entre 25 e 45 °C.

2.4 Ajuste de Parâmetros

Um dos propósitos do estudo de equilíbrio de fases é o ajuste de parâmetros de modelos termodinâmicos, de forma que possam ser utilizados no projeto, simulação, controle e operação de unidades nas quais esse fenômeno ocorra. É desejável que o ajuste permita extrapolar sua aplicação para além das condições experimentais. Entretanto, esse procedimento nem sempre produz bons resultados, visto que os parâmetros quase sempre são funções das condições experimentais (pressão, temperatura e composição).

De uma forma geral, o ajuste dos parâmetros é realizado através da utilização de uma função objetivo (FO) que deverá ser minimizada. Segundo GMEHLING *et. al.* [7], no caso de ELV, existem duas funções objetivo possíveis. Quando se tem dados completos de equilíbrio líquido-vapor (T-P-x-y) utiliza-se o quadrado do desvio do coeficiente de atividade (γ) em relação ao seu valor experimental como função objetivo (Eq. 2.21). Para o caso em que os dados experimentais são isotérmicos (P-x) ou isobáricos (T-x) a função objetivo deverá ser expressa em termos da pressão calculada e da pressão experimental (Eq. 2.22).

$$FO = \sum_n \sum_i (\Delta \gamma_{i,n})^2 = \sum_n \sum_i \left(\frac{\gamma_{exp} - \gamma_{calc}}{\gamma_{exp}} \right)_{i,n}^2 \quad (2.21)$$

$$FO = \sum_n (\Delta P)^2 = \sum_n (P_{exp} - P_{calc})^2 \quad (2.22)$$

nas quais:

i - componentes;

n - conjunto de dados;

rel - relativo a;

exp - experimental;

calc - calculado.

Para o equilíbrio líquido-líquido a função objetivo pode ser expressa em termos da atividade dos componentes a_i , ou seja, utilizando-se da própria condição de equilíbrio (Eq. 2.23). Também é possível que a função objetivo seja formada pelas diferenças entre as concentrações experimentais e calculadas pelo modelo (Eq. 2.24) [36].

$$FO = \sum_l \sum_k \sum_i (a_{ikl}^I - a_{ikl}^{II})^2 \quad (2.23)$$

$$FO = \sum_l \sum_k \min_i \sum_j (x_{ijkl} - \hat{x}_{ijkl})^2 \quad (2.24)$$

na qual:

a - atividade calculada através do modelo;

x - concentração experimental;

$\hat{x}$ - concentração obtida das linhas de amarração teóricas mais próximas da linha de amarração experimental;

i - 1, 2, 3 (componentes);

j - I, II (fases);

k - 1, 2, ..., M (linhas de amarração);

l - 1, 2, ..., ND (conjuntos de dados).

A desvantagem desses métodos está no fato de não considerarem o peso dos desvios experimentais, além de não se utilizar diretamente as variáveis medidas, o que pode conduzir a uma compensação de erros. Ao se levar em consideração os desvios experimentais de cada variável durante o ajuste, facilita-se o trabalho de convergência, uma vez que a

exigência requerida será no máximo da mesma ordem de grandeza desses desvios e não superior.

ANDERSON *et. al.* (1978) [37] desenvolveram uma nova metodologia baseada no método da máxima verossimilhança, a qual pode ser considerada mais eficiente do que as relações apresentadas nos métodos anteriores [38]. O método da máxima verossimilhança busca minimizar uma função objetivo composta de todas as variáveis experimentais medidas, bem como de seus respectivos desvios. A Equação 2.25 apresenta a função objetivo para o caso do equilíbrio líquido-vapor com dados completos (*TPxy*). Para dados de equilíbrio líquido-líquido a pressão normalmente não é considerada e as composições x e y são substituídas por x^α e x^β , respectivamente.

$$FO = \sum_{k=1}^d \sum_{j=1}^{N_k} \left\{ \left(\frac{P_{jk} - P_{jk}^{exp}}{\delta_{P_{jk}}} \right)^2 + \left(\frac{T_{jk} - T_{jk}^{exp}}{\delta_{T_{jk}}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{C_k-1} \left[\left(\frac{x_{ijk} - x_{ijk}^{exp}}{\delta_{x_{ijk}}} \right)^2 + \left(\frac{y_{ijk} - y_{ijk}^{exp}}{\delta_{y_{ijk}}} \right)^2 \right] \right\} \quad (2.25)$$

na qual:

d - número de conjuntos de dados;

N_k - número de dados experimentais em cada conjunto k ;

C_k - número de componentes em cada conjunto k ;

δ - desvios padrão.

Uma maior discussão sobre a utilização do método da máxima verossimilhança no ajuste de dados de equilíbrio líquido-líquido pode ser encontrada em STRAGEVITCH (1997a) [39].

No que se refere aos algoritmos utilizados na implementação destas funções, GMEHLING *et. al.* (1979) [7] sugerem o uso do método simplex [40]. O método de mínimos

quadrados, desenvolvido por BARKER em 1953 [41], também pode ser utilizado para este fim.

2.5 Técnicas Analíticas

As técnicas analíticas mais utilizadas nos trabalhos de equilíbrio de fases são a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) [42] e a cromatografia gasosa (CG) [43, 44, 45].

Em ambas modalidades, o princípio de operação está relacionado à distribuição das substâncias da amostra entre uma fase móvel, que pode ser líquida (CLAE) ou gasosa (CG), e uma fase estacionária. A fase estacionária, independentemente da fase móvel, pode ser líquida ou sólida. Quando líquida, esta deve ser espalhada ou imobilizada sobre um suporte. O contato entre esse líquido e o suporte pode ou não envolver ligações químicas [46].

Na cromatografia líquida de alta eficiência, ou simplesmente cromatografia líquida, a fase móvel (líquida) passa por uma coluna recheada com a fase estacionária e seu suporte. As interações entre os componentes da amostra e a fase estacionária causam uma distribuição dos componentes no interior da coluna. Aqueles que têm pouca afinidade com a fase estacionária passarão mais rapidamente, enquanto que os componentes com maior afinidade ficarão mais tempo retidos na coluna. Substâncias que apresentam níveis de interação semelhantes com a fase estacionária podem eluir ao mesmo tempo, provocando a sobreposição dos picos. Uma vez que os componentes foram separados, basta um método de detecção posicionado no final da coluna para que se possa identificar e quantificar cada elemento da amostra. A CLAE é uma técnica ideal para componentes não voláteis ou termodegradáveis. GUIMARÃES (1997) [42] apresenta maiores detalhes sobre a cromatografia líquida de alta eficiência.

A cromatografia gasosa é uma das técnicas analíticas mais utilizadas devido à sua alta sensibilidade, podendo quantificar até mesmo traços de substâncias (ppm e ppb),

e também por causa da sua grande capacidade, o que torna possível analisar dezenas de substâncias em uma mesma amostra. Outro fator que torna a cromatografia, tanto líquida quanto gasosa, uma técnica analítica muito utilizada é o fato de se necessitar pequenas alíquotas de amostras, característica essa ligada à sua alta capacidade de detecção.

Assim como na CLAE, o princípio de funcionamento da cromatografia em fase gasosa está relacionado à distribuição das substâncias da amostra entre uma fase móvel, nesse caso gasosa, e uma fase estacionária. O gás de arraste carrega a amostra previamente vaporizada. Dentro da coluna o princípio é o mesmo da cromatografia líquida. Parâmetros operacionais como: vazão do gás de arraste e temperatura da coluna podem ser empregadas a fim de provocar eluições em tempos diferentes, caso haja sobreposição de picos.

A coluna utilizada é um dos fatores mais importante para uma boa separação dos componentes e qualidade dos picos. As colunas são classificadas segundo o seu diâmetro interno, em empacotadas (2 a 4 mm) ou capilares (0,1 a 0,5 mm). Nas colunas empacotadas, a fase estacionária é depositada sobre um suporte granular e em seguida acomodada no interior da coluna. Já nas colunas capilares a fase estacionária é espalhada na própria parede interna do tubo. Os tubos das colunas empacotadas podem ser de aço inox, vidro, sílica e teflon, enquanto que, para as capilares, esses devem ser vidro ou sílica fundida. As colunas empacotadas possuem picos mais largos do que as colunas capilares. Por esse motivo as colunas capilares tendem a ter picos quase sem caudas, o que as tornam mais precisas. A porcentagem da fase estacionária é outro fator que contribui sensivelmente para a separação dos componentes. Desta forma, picos sobrepostos podem ser separados utilizando uma maior porcentagem da fase estacionária. Entretanto, o aspecto mais importante das colunas é a sua polaridade. Isso se deve ao fato do tempo de retenção de cada componente estar relacionado com as forças de interação entre esses e a fase estacionária. Segundo CIOLA (1985) [44] quando uma mistura de componentes não polares passa por uma coluna com fase estacionária não polar, as interações serão

todas da mesma ordem e nesse caso os componentes eluirão na ordem de volatilidade, ou seja, os componentes mais voláteis tenderão a sair primeiro. Já no caso de uma fase estacionária não polar ser utilizada para separar uma mistura polar, esses componentes terão tempos de residência no interior da coluna menores do que os dos componentes não polares com mesmo ponto de ebulição. Desta forma, para misturas polares a separação tende a ser mais eficiente quanto mais polar for a fase estacionária.

Quanto ao método de detecção do cromatógrafo a gás, os mais utilizados são os de ionização de chama (do inglês "FID – Flame Ionization Detector") e os por condutividade térmica (do inglês "TCD – Thermal Conductivity Detector").

No detector FID, o componente é queimado numa chama mantida através de gás hidrogênio e ar sintético. A queima do componente provoca sua ionização, sendo então esses íons coletados em um eletrodo. Essa deposição iônica gera uma corrente elétrica que é convertida em voltagem, sendo ampliada e registrada.

Em um detector por condutividade térmica, a eluição de uma substância provoca alterações na condutividade térmica de um sistema de filamentos e resistores por onde passa uma corrente elétrica. Essa alteração na condutividade térmica desequilibra o sistema, gerando uma diferença de potencial (*ddp*). Essa voltagem é então ampliada e registrada. A *ddp* gerada é proporcional à quantidade do componente que passa pelos filamentos. Um sistema de integração registra esses sinais graficamente na forma de picos. A qualidade dos picos, quanto a sua simetria e espalhamento, atestam a adequação da técnica empregada.

A análise quantitativa em cromatografia gasosa deve ser realizada tomando-se cuidado com todas as etapas envolvidas. A amostra deve ser representativa e não pode sofrer perdas e contaminação ao longo das análises. Algumas substâncias podem ainda ser adsorvidas na fase estacionária ou no suporte, o que pode causar comprometimento das análises e do equipamento.

A integração dos sinais pode ser realizada através dos seguintes métodos: altura do pico e área do pico. O método onde se mede a altura do pico só é conveniente quando os picos apresentam boa simetria. Na medição das áreas dos picos um triângulo é formado ao se traçar uma tangente de cada lado do pico. A área do pico é dada pela área desse triângulo. Atualmente, existem equipamentos eletrônicos para a realização de tais cálculos instantaneamente.

O desafio da análise quantitativa é converter as áreas dos picos em concentrações de componentes. Neste sentido alguns métodos são utilizados:

1. Normalização: esse é com certeza o método mais simples. As áreas de cada um dos componentes são medidas e a fração em área de um componente é tida como sendo sua composição na amostra. Esse método requer que a resposta do detector a todos os componentes seja a mesma, o que freqüentemente não ocorre.
2. Fator resposta: algumas amostras de composição conhecida são preparadas e injetadas no cromatógrafo. É então calculado um fator para cada um dos componentes da amostra, definido como a razão entre a concentração conhecida e a porcentagem em área do componente (normalização), ou seja:

$$F_A = \frac{\% \text{ de A conhecida}}{\% \text{ de A observada}} \quad (2.26)$$

3. Fator externo: nessa técnica várias amostras de composições conhecidas são preparadas e analisadas no cromatógrafo de forma a se ter uma relação área do componente versus concentração. Essa relação é então utilizada no cálculo das composições das amostras analisadas. A desvantagem dessa técnica é o fato de ser muito sensível a variações no volume injetado.
4. Fator interno: no fator interno, uma massa conhecida de um padrão é adicionada à amostra. Na fase de padronização, amostras de composições conhecidas são preparadas e, a essas, adicionada uma massa conhecida de padrão, que deve ser uma

substância inerte na amostra. É possível e desejável que esse padrão seja um solvente, evitando com isso a necessidade de um terceiro componente para solubilizar a amostra. Analisam-se então tais misturas no cromatógrafo, construindo-se gráficos relacionando-se a razão entre as áreas (área da substância a ser a quantificada / área do padrão interno) e a concentração da substância (ou relação massa da substância / massa do padrão). Esse método não sofre grande influência quanto ao volume injetado.

Neste trabalho foi adotada a cromatografia gasosa, por ser adequada aos sistemas estudados. Maiores detalhes sobre cromatografia gasosa podem ser encontrados em McNAIR e BONELLI (1968) [43], CIOLA (1985) [44] e BONATO (1997) [45].

Além da cromatografia, a titulação através do *Karl-Fischer* também tem sido utilizado para analisar especificamente a água presente nas amostras. Entretanto esse equipamento requer uma grande quantidade de amostras, o que nem sempre é possível em estudos de equilíbrio de fases devido as perturbações que esse procedimento provoca no equilíbrio do sistema. Outras formas de titulação são empregadas em trabalhos mais antigos. Entretanto, devido a sua baixa precisão, tem sido abandonada atualmente.

A cromatografia gasosa foi a técnica empregada neste trabalho, tendo o fator interno como método quantitativo.

Capítulo 3

Descrição Experimental

Este trabalho possui duas etapas experimentais: estudo do equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor. Os procedimentos aqui apresentados foram desenvolvidos a partir de informações da literatura e de pesquisadores da área. Entretanto, devido às peculiaridades dos sistemas e das condições operacionais, os procedimentos tiveram que ser testados e revistos várias vezes, compreendendo a etapa de desenvolvimento do procedimento experimental. No caso do equilíbrio líquido-líquido, por exemplo, duas tentativas foram realizadas antes de se chegar a metodologia final. Os detalhes de cada etapa são descritos a seguir.

3.1 Componentes

O etanol e a acetona utilizados eram da marca Merk com no mínimo grau analítico (99,5%). O α -metil-estireno, o cumeno e o fenol foram cedidos pela empresa Rhodia, a qual forneceu também parte da acetona utilizada. Esses vinham com certificado de análise que atestavam purezas superiores a 99,5%. Já a água utilizada foi obtida por destilação seguida de um processo de deionização, para garantir a sua máxima pureza. As propriedades dos componentes se encontram no anexo A.

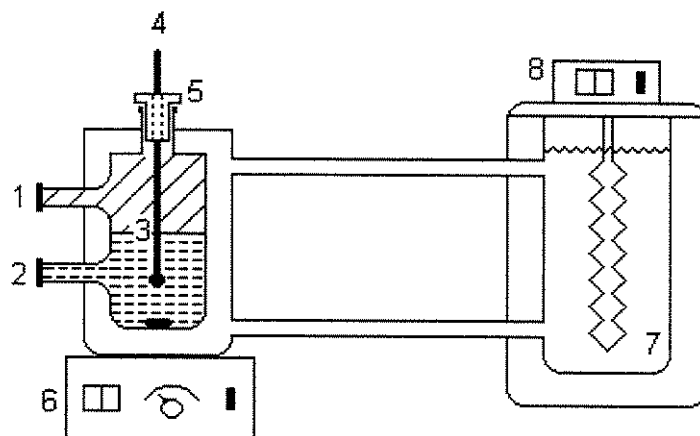


Figura 3.1: Esquema do equipamento utilizado para aquisição de dados de ELL. 1-ponto de amostragem da fase leve; 2-ponto de amostragem da fase pesada; 3-célula de equilíbrio; 4-termoresistência; 5-rolha de teflon vazada; 6-agitador magnético; 7-banho termostático e 8-controlador de temperatura do banho.

3.2 Equilíbrio Líquido-Líquido

O equilíbrio líquido-líquido foi o primeiro procedimento desenvolvido, juntamente com a metodologia analítica, descrita no final desse capítulo. Optou-se por iniciar os trabalhos por esta etapa devido à simplicidade aparente que representava tais experimentos. Inicialmente planejou-se utilizar uma célula aberta com condensador como descrita em STRAGEVITCH (1992) [13], adequada justamente para sistemas voláteis, como os estudados neste trabalho. Entretanto, as experiências anteriores de outros pesquisadores mostraram que essa célula possuía o inconveniente de apresentar refluxo do condensado para o interior da célula, o que visivelmente prejudicava o equilíbrio. Desta forma optou-se por utilizar uma célula fechada, como as empregadas por STRAGEVITCH (1997a) [12] em sistemas não voláteis (Fig. 3.1).

As células foram construídas em vidro pirex com encamisamento para controle da temperatura. O volume interior de cada célula variava de 61 a 68 ml. As células possuíam também dois pontos estrategicamente posicionados e vedados com septos de

silicone, por onde era realizada a amostragem das fases. A temperatura do sistema foi medida através de termoresistores do tipo PT-100, com precisão da ordem de $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, que foram inseridos na célula por meio de uma rolha vazada confeccionada em teflon. Para a leitura da temperatura utilizou-se um indicador/controlador da marca Encil. O conjunto termoresistor e indicador foi calibrado com o auxílio de termômetros de referência, nos quais a precisão era de $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para o controle de temperatura utilizou-se um banho termostático da marca MLW, modelo MK 70, que fornecia uma vazão regulável de até 20 litros por minuto. Devido essa vazão ser relativamente alta, foi possível montar até quatro células em série sem que houvesse gradiente de temperatura significativo (menor que $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$) entre a primeira e a última célula.

O procedimento experimental era composto de cinco etapas: preparação das amostras, agitação, decantação, amostragem das fases leve e pesada e análise. Na primeira etapa (*preparação*), as células de equilíbrio líquido-líquido eram preenchidas com com concentrações conhecidas dos sistemas a serem estudados. Essas células eram conectadas em série ao banho termostático com recirculação da água após a última célula. Durante esse procedimento ligava-se o banho para que a temperatura atingisse o valor desejado. Devido a alta volatilidade da acetona não foi possível preparar sistemas com concentrações precisas, pois durante a própria preparação já observava-se sua evaporação.

Quando as células estavam preparadas e o banho na temperatura desejada, iniciava-se a etapa de *agitação* por agitadores magnéticos. Para evitar a volatilização de parte do sistema, preenchia-se ao máximo cada célula. Entretanto, esse procedimento frequentemente provocava transbordamento no início do processo de agitação. Essas perdas, somadas a volatilização durante a preparação, inviabilizavam qualquer tentativa de se determinar uma concentração global do sistema. Durante a agitação observava-se um aumento na temperatura em torno de $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. O processo de agitação durava em torno de oito horas.

Após esse período, a agitação era desligada e iniciava-se a etapa de *decantação*. A decantação durava 12 horas, a fim de garantir a completa separação das fases. Esses tempos eram superiores aos indicados por BROGLIO (1995) [14], para o sistema água + acetona + cumeno. Além disso, testes preliminares indicaram que esses tempos eram suficientes. Esses testes consistiam em se retirar amostras em tempos diferentes de decantação, a fim de verificar o estabelecimento do estado de equilíbrio. Também foi levada em consideração a adequação dos experimentos a uma jornada de 24 horas.

Ao final da decantação era realizada a *amostragem* das fases em equilíbrio. Uma alíquota em torno de 200 μl era retirada de cada fase utilizando-se seringas Hamilton (série gastight), adequadas para a amostragem de gases e/ou substâncias voláteis. As amostras coletadas eram então instantaneamente injetadas em frascos do tipo *vial* (empregados em analisadores automáticos), preenchidos previamente com 250 μl de etanol. Os vials tinham tampas vazadas e vedadas com septos de silicone e teflon por onde as amostras eram injetadas, evitando a perda de amostra e de etanol. A preparação dos vials e as justificativas para esse procedimento estão apresentadas na seção cromatografia gasosa (Seção 3.4).

Após a amostragem as amostras passavam para a etapa *analítica*. Detalhes sobre a metodologia analítica são apresentados no final desse capítulo.

Cada bateria de células foi submetida a duas temperaturas: 50 e 60 °C. Em seguida, as células eram esvaziadas para a formação de uma nova bateria.

3.3 Equilíbrio Líquido-Vapor

No início do trabalho pretendia-se utilizar um isoteniscópio no estudo do equilíbrio líquido-vapor. Entretanto, após uma análise criteriosa dos problemas experimentais e da qualidade dos dados obtidos optou-se por um ebuliômetro de recirculação total (fase líquida e vapor) da marca *NORMAG*. O isoteniscópio foi preterido devido às com-

plicações na etapa de degaseificação, uma vez que o equipamento apresentava sérios problemas de vazamentos, e por não permitir a amostragem de nenhuma das fases em equilíbrio, o que limitava a quantidade de informação obtidas.

A descrição do ebuliômetro e sua operação são baseados no trabalho de ROLEMBERG (1998) [38]. O ebuliômetro NORMAG é totalmente construído em vidro e possui quatro câmaras: uma câmara principal, ou câmara de ebulição, onde era depositada a solução, uma câmara de equilíbrio entre as fases líquida e vapor, e duas câmaras de coleta para cada uma das fases. O ebuliômetro possuía ainda dois pontos de medidas de temperatura, ambos utilizando termômetros de mercúrio da marca "NORMAG", fornecidos junto com o equipamento. Em um dos pontos empregava-se um termômetro com precisão de 0,5 °C, que indicava a temperatura do fluido termostático utilizado para isolar a câmara de equilíbrio do ambiente. O segundo ponto de tomada de temperatura era no interior da câmara de equilíbrio. Neste ponto encontrava-se um termômetro com precisão de 0,05 °C. O equipamento suportava pressões entre 100 a 1000 mmHg. Um esquema do ebuliômetro NORMAG é mostrado na Fig. 3.2.

A bancada experimental do ebuliômetro consistia em conectá-lo ao sistema de controle de pressão através da conexão 17. A partir deste ponto a linha passava por um vaso estabilizador de pressão constituído de um kitassato de 2 litros, utilizado para evitar oscilações abruptas na pressão do sistema quando ligava-se o compressor e/ou a bomba de vácuo. O frasco continha sílica-gel, para desumidificar o ar e evitar contaminações no sistema.

Em seguida a linha se dividia entre o manômetro de mercúrio e o manostato do tipo cartesiano. O manostato era o equipamento regulador da pressão que controlava a passagem do ar no sistema. O manômetro de mercúrio, utilizado para medir a pressão no equipamento era composto de um tubo de vidro em "U", contendo mercúrio limpo e isento de ar, com 125 cm de altura e 0,8 cm de diâmetro interno. Uma das extremidades era fechada e evacuada, enquanto a outra encontrava-se conectada ao sistema. A leitura

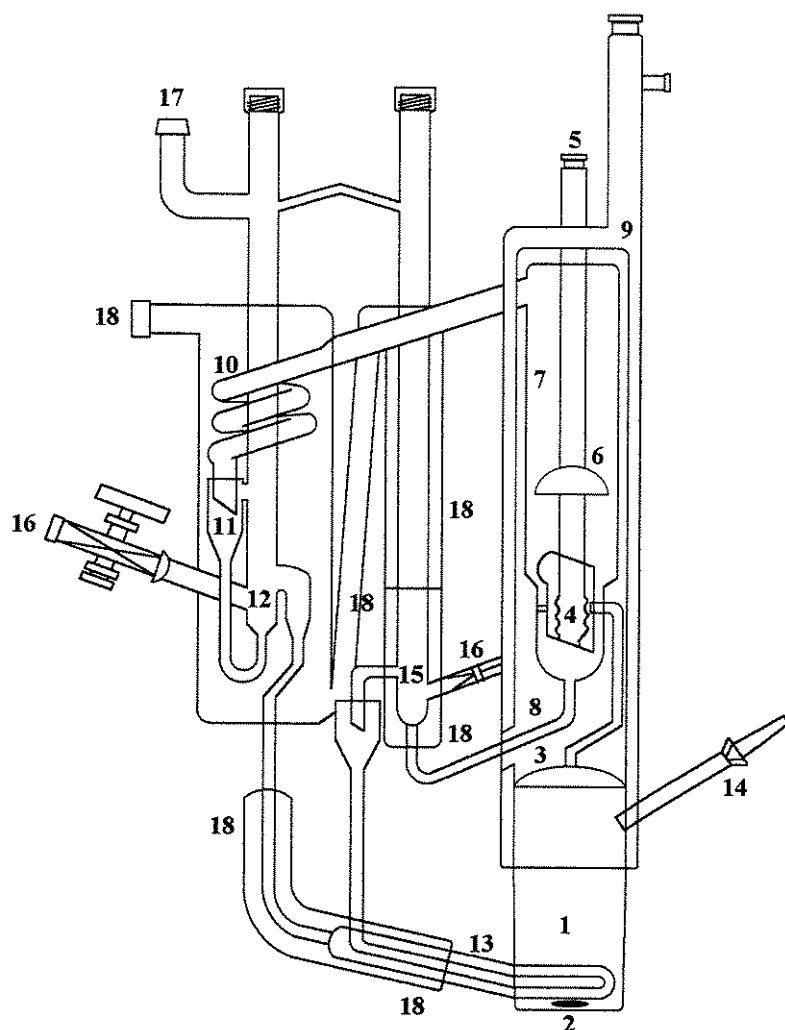


Figura 3.2: Ebuliômetro NORMAG. 1-câmara de ebulição; 2-agitador; 3-tubo COTTRELL; 4-poço do termômetro (ponto de separação das fases em equilíbrio); 5-junta esmerilhada para fixação do termômetro de precisão; 6-anteparo; 8-câmara de vapor; 8-jaqueta encamisada para circulação de fluido termostático; 9-conexão para circulação do fluido termostático; 10-condensador da fase vapor; 11-conta-gotas da fase vapor; 12-ponto para amostragem da fase vapor condensado; 13-sistema de tubos concêntricos para troca térmica entre as fases antes do retorno ao frasco de ebulição; 14-ponto de alimentação da câmara de ebulição; 15-ponto para amostragem da fase líquida; 16-válvulas para remoção das amostras das fases; 17-conexão com a linha de pressão e 18-conexões para a água de refrigeração.

da pressão foi realizada através de um catetômetro com precisão de 0,5 mmHg. A linha da pressão era então conectada a uma bomba de vácuo, utilizada quando se desejava operar em pressões abaixo da ambiente, e com um compressor de ar, responsável por pressurizar o sistema.

O ebuliômetro possuía também um agitador magnético, que além de garantir uma mistura perfeita na câmara principal, evitava o superaquecimento da solução. Uma manta de aquecimento era responsável pelo aquecimento da câmara de ebulição.

A câmara de equilíbrio era isolada do meio através de uma jaqueta externa pela qual recirculava trietilenoglicol (TEG), que suporta temperaturas acima de 180 °C.

Um esquema de toda a aparelhagem auxiliar é mostrado na Figura 3.3. Para amostragem das fases foram utilizadas seringas de vidro com agulhas de aproximadamente 10 cm de comprimento. Amostras de aproximadamente 1 ml eram retiradas e em seguida injetadas em frascos com tampas de borracha. Desse volume retirava-se com seringas de insulina cerca de 200 μ l para ser injetado em um "vial" com etanol, preparados assim como nos experimentos de equilíbrio líquido-líquido. Estas amostras, por fim, eram analisadas em um cromatógrafo a gás.

Após a realização de cada experimento abria-se a câmara principal para a retirada de parte do sistema e em seguida adicionava-se um dos componentes a fim de promover a variação na concentração global. Normalmente iniciava-se com uma quantidade do componente orgânico (α -metil-estireno, cumeno e fenol), ou de água, para em seguida adicionar-se acetona e o terceiro componente. Os sistemas eram preparados conforme a necessidade de se cobrir certa região ou para fugir da região trifásica (LLV). Entretanto, ao final atingia-se inevitavelmente a região de equilíbrio líquido-líquido-vapor. Foram realizadas tentativas de se obter dados nessa região, porém, a recirculação não era representativa, devido à separação de fases que ocorria no ponto de amostragem da fase líquida.

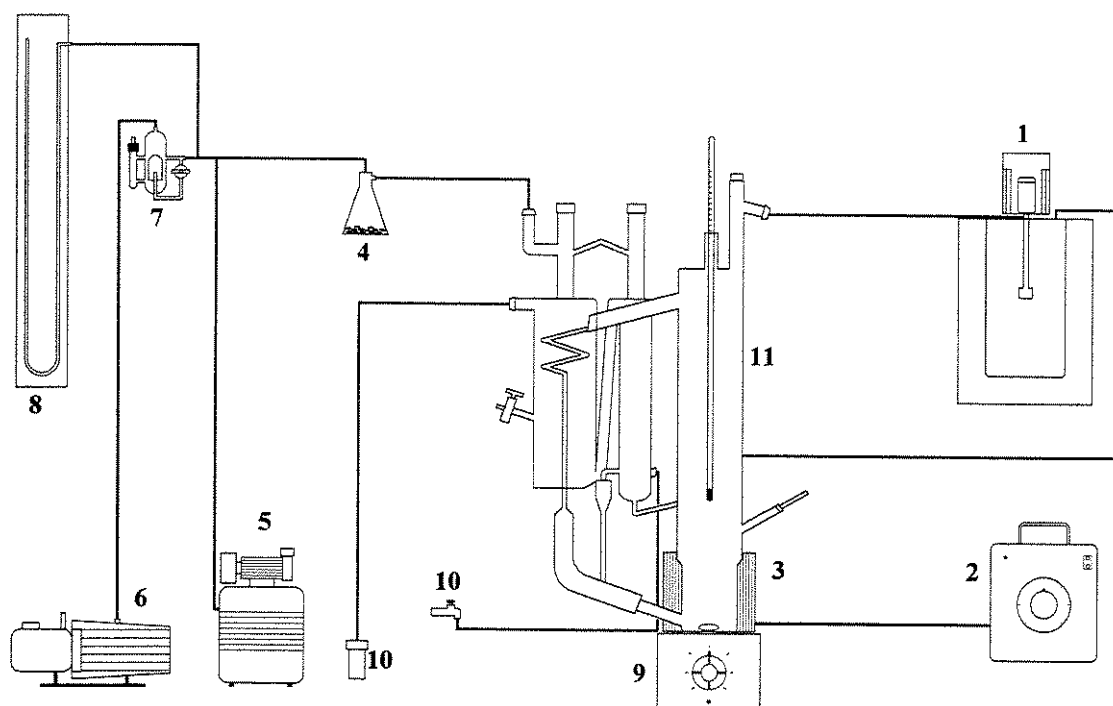


Figura 3.3: Esquema da aparelhagem. 1-banho termostático para a jaqueta da câmara de equilíbrio; 2-potenciômetro para controle do aquecimento; 3-manta de aquecimento; 4-vaso estabilizador de pressão; 5-compressor de ar tipo odontológico; 6-bomba de vácuo; 7-manostato de mercúrio; 8-manômetro de mercúrio; 9-agitador magnético e 10-água de refrigeração para o condensador.

A operação do ebuliômetro era claramente sensível aos níveis de agitação, taxa de aquecimento da manta e tensão superficial dos componentes. A tensão superficial, provocada pela presença da água, gerava recirculações desuniformes, que eram corrigidas através da agitação do sistema e da taxa de aquecimento.

3.4 Cromatografia Gasosa

3.4.1 Condições de Operação

Foi utilizado um cromatógrafo gasoso da marca Varian modelo 3400 cx com integrador embutido no próprio equipamento. A análise quantitativa foi realizada através da padronização interna, visto que essa metodologia não sofre influência das possíveis variações do volume injetado. Empregou-se uma coluna Carbowax 20M, que possui polaridade intermediária, a qual se mostrou adequada a todos os componentes, exceto a água. Um detector de ionização de chama (FID) foi utilizado, após o comprometimento do detector por condutividade térmica (TCD), que sofreu entupimento irreversível de um dos seus canais. Como o FID não consegue analisar a água, foi necessário determiná-la por balanço de massa.

Para se obter picos bem resolvidos (simétricos) e não sobrepostos, foi necessário uma programação da temperatura da coluna (rampa de aquecimento). O sistema era mantido por cerca de dois minutos a 110 °C e em seguida a temperatura era elevada. A taxa de aquecimento e a temperatura final eram diferentes para cada sistema. O sistema com fenol foi o que exigiu maior temperatura, chegando a 220 °C.

Para a escolha do padrão interno, procurou-se um elemento que, além de não ser reativo e apresentar picos bem resolvidos (simétricos) e não sobrepostos aos dos outros elementos, tivesse a capacidade de solubilizar as amostras em todas as suas faixas de concentrações, fosse o menos tóxico possível e tivesse um baixo custo. Após se testar alguns álcoois como etanol, propanol, n-butanol e isopropanol, o que melhor atendeu a todas essas exigências foi o etanol.

A preparação das amostras com composições conhecidas exigiram alguns cuidados especiais para evitar a perda por evaporação, principalmente da acetona, devido a sua alta volatilidade. Desta forma, as amostradas foram preparadas em vials, composto por tampa vazada e septo, garantindo assim a vedação.

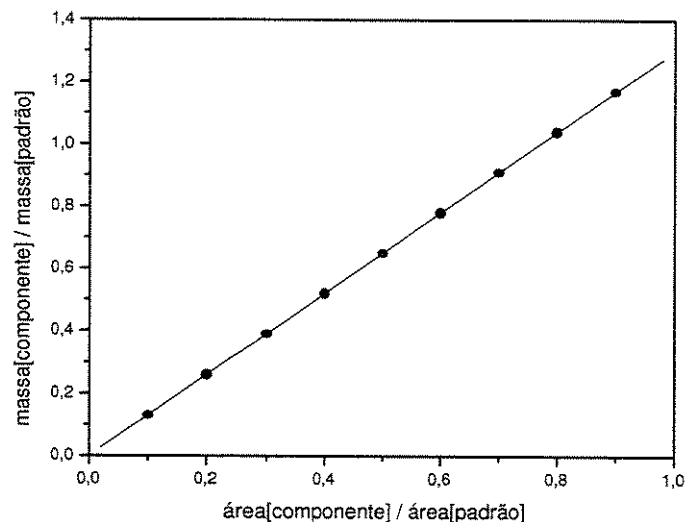


Figura 3.4: Curva do padrão interno.

As medidas em volume são muito mais sujeitas a erros do que em massa. Portanto, embora todo o procedimento de preparação das amostras seja realizado em volume, estes foram expressos em massa através de pesagens antes e depois de qualquer adição de padrão ou amostra.

A metodologia analítica foi dividida em duas etapas: calibração da curva do padrão cromatográfico e análise das amostras. As próximas seções descrevem cada uma dessas etapas.

3.4.2 Calibração da Curva Padrão

A padronização interna requer que se construa, para cada elemento, uma curva relacionando a razão entre as áreas do componente e do padrão, pela razão entre a concentração dos mesmos, como mostra a Fig. 3.4.

Amostras com alíquotas conhecidas de cada componente e com quantidade fixa de padrão (etanol) foram preparadas de acordo com uma sequência de volatilidade, de

forma tal que o componente mais volátil era adicionado por último para evitar perdas de componente ao abrir o "vial". Alguns dos constituintes eram adicionados ao vial através de seringas de agulhas muito finas, como seringas de insulina, de forma a evitar a necessidade de abrir o vial toda vez que um componente era adicionado. As agulhas finas ajudavam a preservar a integridade dos septos. O volume de padrão (etanol) utilizado foi fixado em 250 μl e de amostra em 200 μl . Não era possível se retirar muito mais amostra, sem que com isso houvesse comprometimento do estado de equilíbrio. Já o volume do padrão foi estimado como sendo um valor no qual o etanol conseguiria solubilizar qualquer composição de amostra. Tendo a amostra sido preparada, seguindo um planejamento que visava cobrir toda a faixa de concentração, essas eram injetadas no cromatógrafo para análise. Cada amostra de padrão foi injetada cinco vezes, sendo considerada a média destas. Foram então construídas as curvas de calibração do padrão cromatográfico para cada componente em relação ao padrão.

3.4.3 Análise Quantitativa

As amostras das fases eram coletas e injetadas nos "vials" somente após esse ser pesado vazio e com o padrão cromatográfico. Desta forma era possível determinar as massas de etanol e amostra presente em cada vial. Em seguida injetava-se de 3 a 5 vezes cada amostra no cromatógrafo. Com as curvas do padrão cromatográfico de cada componente foi possível calcular a massa de cada componente, à exceção da água que não era detectada pelo FID. A massa de água foi calculada por diferença entre a massa de amostra e a soma das massas dos demais componentes.

Capítulo 4

Resultados e discussão

O levantamento dos dados experimentais obedeceu a seguinte sequência:

- Padronização cromatográfica.
- Validação e determinação experimental do equilíbrio líquido-líquido.
- Validação e determinação experimental do equilíbrio líquido-vapor.

A modelagem termodinâmica dos dados experimentais foi a última etapa deste trabalho, realizada após o término dos experimentos.

A apresentação dos resultados obedece a cronologia de execução do trabalho, acompanhada da respectiva modelagem. A padronização cromatográfica se mostrou um aspecto importante no estudo do equilíbrio de fases e, portanto, é aqui apresentada em detalhes como parte integrante dos resultados obtidos.

4.1 Padronização cromatográfica

A padronização através do padrão interno foi escolhida como metodologia cromatográfica neste trabalho, principalmente por ser uma técnica que não sofre influência do volume de

amostra injetada. Como não se dispunha de um injetor automático, variações no volume injetado poderiam causar interpretações erradas da análise cromatográfica.

Independentemente do componente analisado, a resposta do cromatógrafo deve ser sempre uma função linear da composição de cada substância. Não é aceitável que essa resposta apresente uma dependência não linear da composição. Entretanto, alguns componentes apresentam mudança no comportamento linear em função da composição. Como a resposta cromatográfica é função das interações moleculares entre os componentes da amostra e a fase estacionária, é de se esperar que, em algumas situações, essa relação interativa sofra o efeito da composição e que, portanto, altere a função resposta do cromatógrafo. Mesmo quando isso ocorre somente a dependência linear é aceita para cada região.

Para os componentes analisados neste trabalho, somente a acetona apresentou um mesmo comportamento em toda a faixa de concentração, ou seja, uma única reta foi necessária para ajustar os dados em toda a faixa de concentração estudada (Fig. 4.1).

Para os demais componentes (α -metil estireno, cumeno e fenol) duas retas foram necessárias no ajuste dos dados. Observa-se nas Figuras 4.2 e 4.3 que o α -metil estireno e o cumeno, respectivamente, apresentam mudança forte na inclinação das retas. Já para o fenol (Fig. 4.4) a variação na inclinação foi menor. A tentativa de ajustar uma única reta para o fenol apresentou um menor coeficiente de correlação quadrática (R^2), do que quando duas retas foram ajustadas.

Todos os ajustes apresentaram coeficiente de correlação quadrática maior do que 0,9986, o que revela que o comportamento linear foi perfeitamente adequado à resposta do cromatógrafo aos componentes analisados.

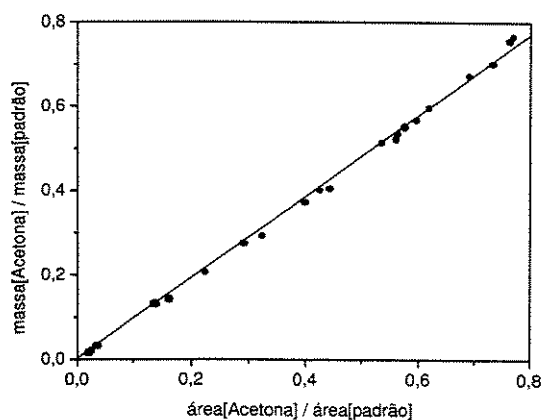


Figura 4.1: Padrão cromatográfico: Acetona.

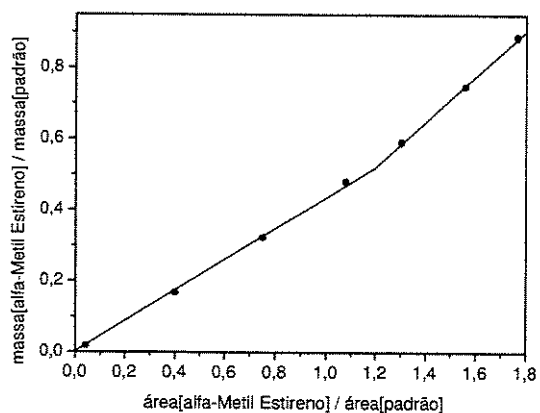


Figura 4.2: Padrão cromatográfico: α -Metil Estireno.

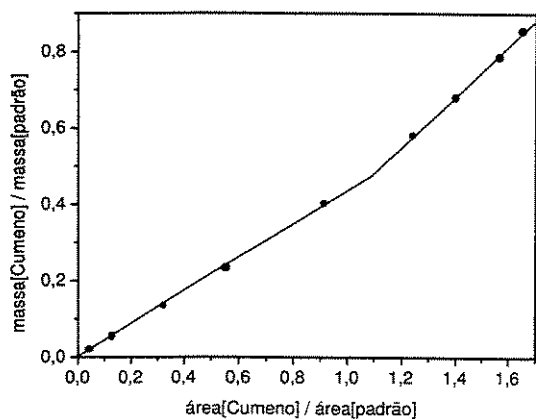


Figura 4.3: Padrão cromatográfico: Cumeno.

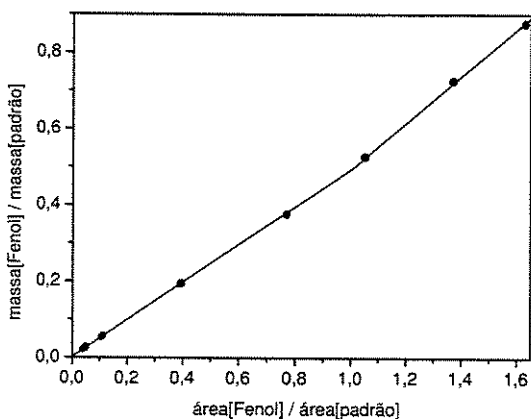


Figura 4.4: Padrão cromatográfico: Fenol.

Devido o fato de não ser possível analisar a água pela metodologia adotada, optou-se por quantificá-la através do balanço de massa das amostras, como foi mencionado na descrição experimental (Capítulo 3), o que limitou o uso dessa metodologia. Como o volume de amostra era pequeno, para não perturbar o sistema, o erro percentual na pesagem se tornou maior do que o comparado com o erro obtido em uma amostra de volume maior. Já a cromatografia possui um erro percentual muito baixo, quando comparado com o erro da pesagem. Desta forma, amostras com pequena quantidade de água não apresentaram resultados satisfatórios, o que já não ocorria quando a fração de água era alta. Essa observação fica evidente quando se analisam os resultados de equilíbrio líquido-vapor do sistema acetona + água, que são apresentados na Seção 4.3.

A metodologia analítica, embora tenha a limitação de não conseguir representar com precisão sistemas com baixa quantidade de água, teve sua validade comprovada pelos próprios resultados de equilíbrio de fases, como é mostrado nas Seções 4.2 e 4.3.

4.2 Equilíbrio líquido-líquido

A determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido foi realizada a 50 e 60 °C. Essas temperaturas foram escolhidas por representarem a região de transição entre o comportamento bifásico (LL) e o trifásico (LLV). Com isso pretende-se que os parâmetros obtidos neste trabalho sejam capazes de representar com maior precisão sistemas em equilíbrio líquido-líquido-vapor ou próximo a essa situação, visto que, até o momento, dados exclusivamente bifásicos não têm sido capazes de representar tais sistemas com rigor.

Na modelagem termodinâmica dos dados experimentais foi utilizado um programa computacional elaborado durante o trabalho de doutorado de STRAGEVITCH (1997a) [12]. Nesse programa os ajustes foram realizados em base mássica, o que facilitou o procedimento, uma vez que em base molar a limitação analítica às amostras com baixa

concentração de água é agravada, devido à baixa massa molecular da água em relação aos demais componentes. Os dados experimentais foram utilizados para ajustar os parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC. Além disso foi utilizado o modelo preditivo UNIFAC para comparação com os dados experimentais, bem como com os demais modelos ajustados. O método da máxima verossimilhança foi empregado no ajustes dos dados. Entretanto, para facilitar a convergência no ajuste, esse programa permitia que as estimativas iniciais fossem realizadas utilizando o método simplex com funções objetivo em termos da atividade ou da composição. Outra vantagem desse programa é o fato de permitir o ajuste dos parâmetros α_{ij} do modelo NRTL, o que nem sempre é possível em outros programas, sendo nesses casos fixados.

4.2.1 Sistema água + acetona + cumeno

A literatura apresenta vários trabalhos sobre o estudo experimental de equilíbrio líquido-líquido de sistemas não voláteis. Entretanto, para sistemas com pelo menos um componente volátil, os dados de literatura são escassos. Por essa razão o trabalho de BROGLIO (1995) [14] é aqui utilizado para validar a metodologia experimental adotada.

O sistema água + acetona + cumeno a 50 °C apresenta um comportamento do tipo 1, ou seja, somente um dos binários apresenta imiscibilidade. Quando comparado com os dados de BROGLIO, este sistema apresenta excelente concordância em quase toda a região do diagrama de equilíbrio líquido-líquido havendo inclusive linhas de amarração que se encontram muito próximas.

Não foi possível neste trabalho, representar a região próxima ao ponto crítico do diagrama de fases. Observa-se na Figura 4.5 que os pontos obtidos por BROGLIO se aproximam mais da região crítica do que os deste trabalho. Nessa região os pontos experimentais foram todos descartados por se desviarem da tendência da curva de equilíbrio líquido-líquido. As dificuldades de se obterem dados nessa região já são conhecidas, devido à alta instabilidade na manutenção do equilíbrio do sistema nessas condições.

Entretanto, isso não explica a razão para que os dados de BROGLIO tenham conseguido se aproximar mais do ponto crítico do que os obtidos neste trabalho. Isso se deve à diferença entre as metodologias adotadas. Enquanto BROGLIO utilizou uma célula projetada para sistemas voláteis, neste trabalho foi adotada uma célula fechada. A razão por não se ter utilizado uma célula para sistemas voláteis neste trabalho se deve ao inconveniente que essa apresentava quanto à condensação do vapor formado, como já foi mencionado na descrição experimental. Nessa região, a concentração de acetona é alta e esse fato pode ter contribuído para uma possível pressurização no interior das células, devido à formação de vapor, alterando dessa forma as condições de equilíbrio.

Ambos os modelos (NRTL e UNIQUAC) representaram satisfatoriamente a região dos pontos experimentais (Fig. 4.6). Entretanto, quando as curvas binodais previstas pelos modelos são extrapoladas além da região dos pontos experimentais, observa-se que o modelo NRTL se aproxima mais da tendência prevista por BROGLIO. O modelo NRTL tem a tendência natural de se ajustar um pouco melhor do que o UNIQUAC devido principalmente ao parâmetro adicional de não aleatoriedade α_{ij} . É comum fixar esse parâmetro seguindo recomendações da literatura. Porém, neste trabalho, o parâmetro α_{ij} foi também ajustado, contribuindo possivelmente para a melhor capacidade de extrapolação desse modelo.

É importante salientar que a presença de um parâmetro adicional a ser ajustado aumenta as exigências quanto à qualidade dos dados experimentais, além de exigir do algoritmo de ajuste uma maior capacidade de convergência. A diferença entre os valores experimentais e os preditos pelos modelos é apresentada na Figura 4.9, em que se observa que para essas condições as diferenças estão aleatoriamente dispersas. Não é possível, nesse caso, detectar qualquer erro sistemático dos dados experimentais. O modelo UNIQUAC previu miscibilidade total na última linha de amarração.

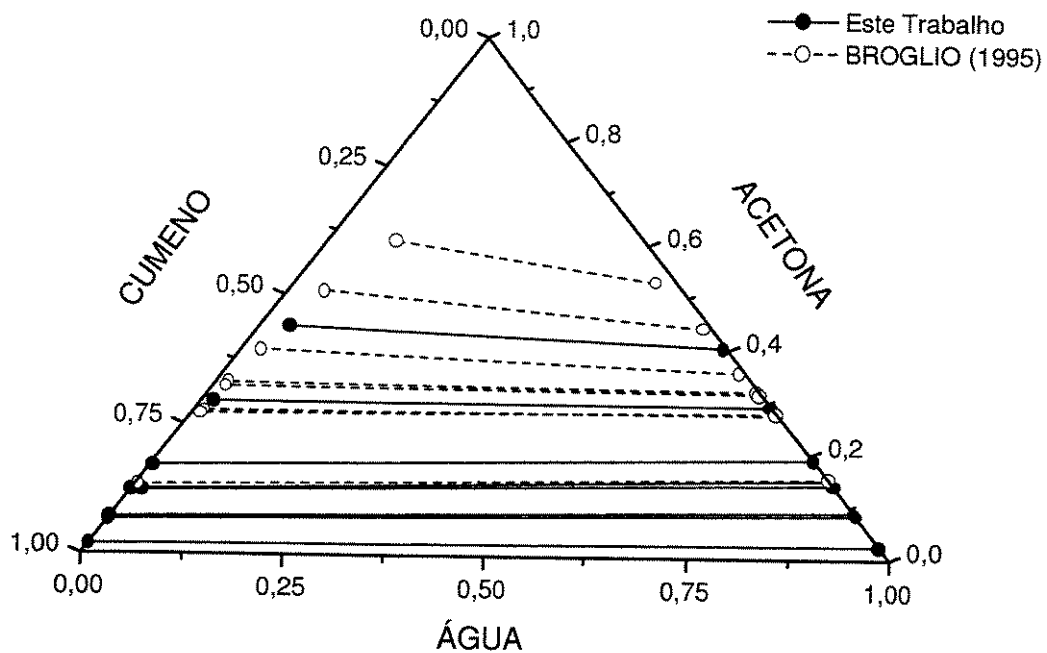


Figura 4.5: ELL: água + acetona + cumeno a 50 °C .

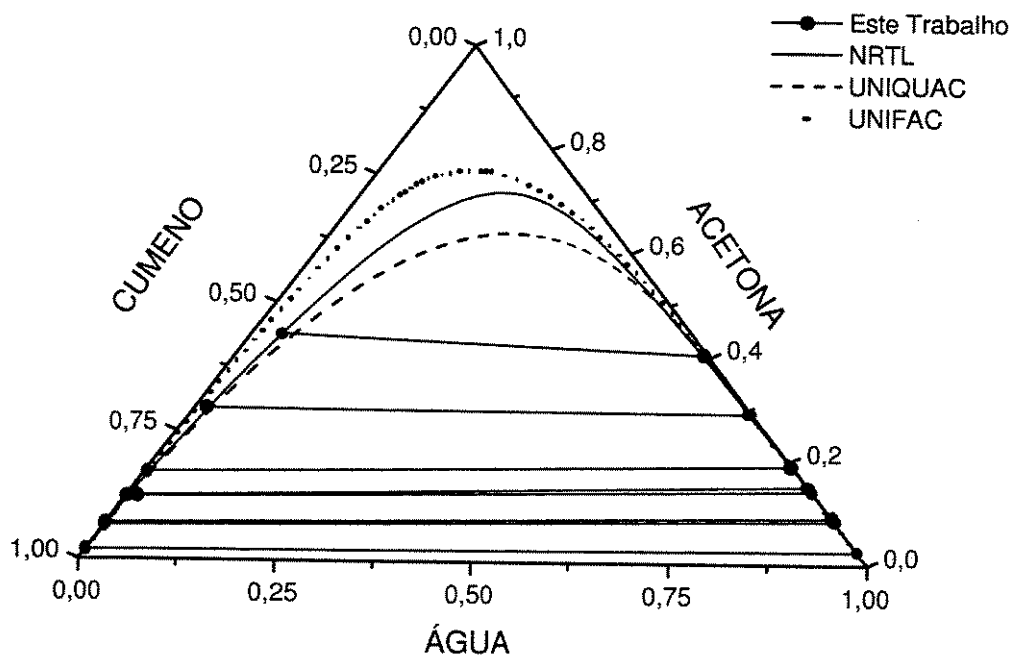


Figura 4.6: Modelagem de ELL: água + acetona + cumeno a 50 °C .

A Figura 4.6 apresenta também a curva binodal predita pelo modelo UNIFAC. Essa curva apresenta concordância com os dados experimentais somente na base do diagrama, ou seja, baixa concentração de acetona. À medida que a fração de acetona aumenta, a diferença entre a curva predita e a experimental se evidencia.

Os dados experimentais do sistema água + acetona + cumeno a 60 °C mostram também excelente concordância com os dados de BROGLIO (Fig. 4.7). Observa-se que nem toda a região de equilíbrio líquido-líquido foi coberta pelos pontos experimentais, pois um grande número de linhas de amarração foi descartado por não apresentar concordância mínima com os demais pontos. Nessa condição de temperatura a formação de vapor é mais intensa do que a 50 °C. Isso pode ter contribuído para o aumento da pressão interna da célula e consequente alteração das condições de equilíbrio, dificultando com isso o levantamento dos dados.

Os modelos ajustados a 60 °C apresentam praticamente o mesmo comportamento do sistema a 50 °C (Fig. 4.8). Entretanto, nesse caso não se pode garantir que o modelo NRTL tenha conseguido representar melhor a região crítica, como a 50 °C, pois não existem dados que permitam tal observação. O comportamento previsto pelo modelo UNIFAC a 60 °C é muito semelhante ao comportamento a 50 °C.

Os desvios padrão médio da composição ($DPM = \sum_i |x_i^{exp} - x_i^{calc}|$) para ambos os modelos foram da mesma ordem. Para o modelo NRTL os desvios a 50 e 60 °C foram 0,0031 e 0,0026, respectivamente. O modelo UNIQUAC apresentou 0,0047 a 50 °C e 0,0026 a 60 °C. A Figura 4.10 mostra que os modelos NRTL e UNIQUAC apresentam maior diferença com relação aos valores experimentais, à medida que a composição de acetona aumenta. Esse desvio é resultado do aumento da pressão devido a formação de vapor, assim como a 50 °C. Os dados experimentais do sistema água + acetona + cumeno a 50 e 60 °C são apresentados na Tabela 4.1.

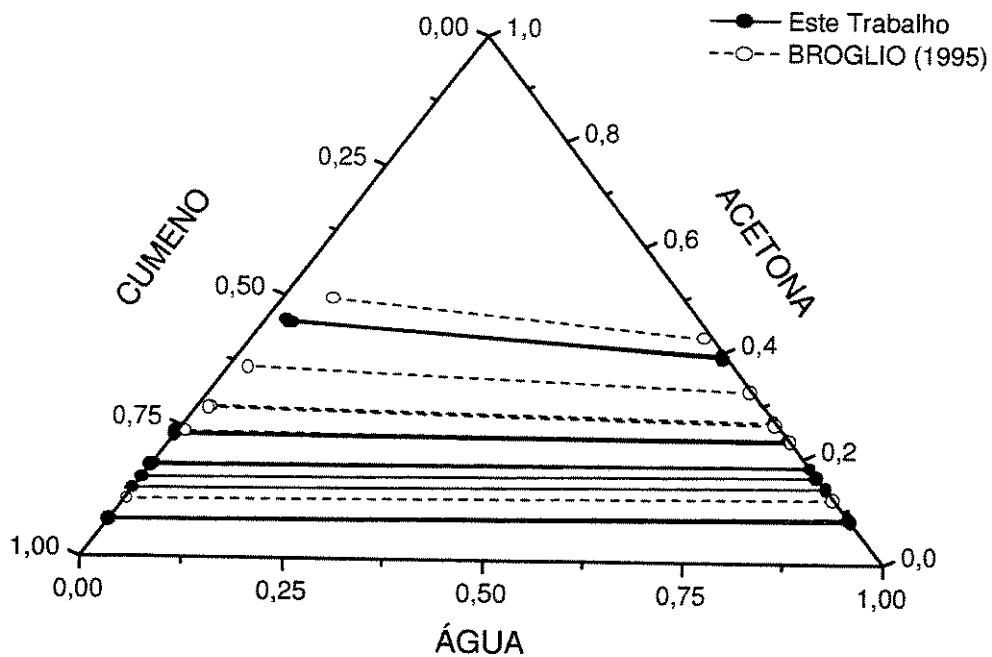


Figura 4.7: ELL: água + acetona + cumeno a 60 °C.

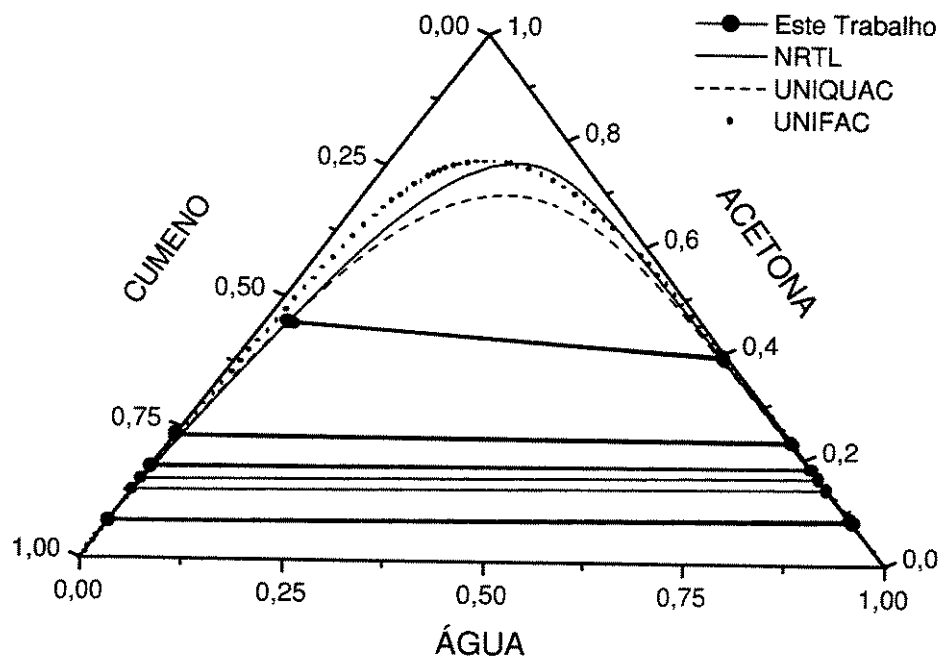


Figura 4.8: Modelagem de ELL: água + acetona + cumeno a 60 °C.

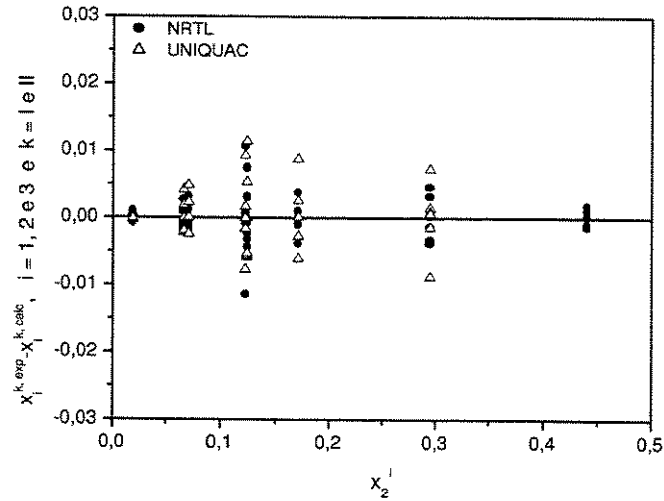


Figura 4.9: Dispersão de erros: sistema água + acetona + cumeno a 50 °C.

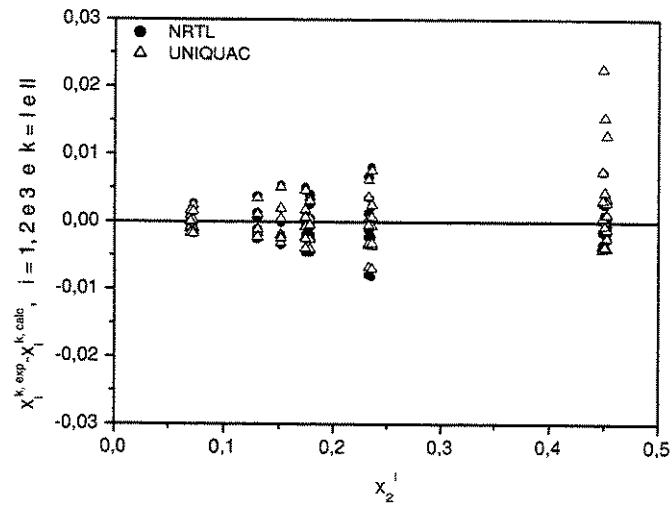


Figura 4.10: Dispersão de erros: sistema água + acetona + cumeno a 60 °C.

Os resultados experimentais do sistema água + acetona + cumeno a 50 e 60 °C e a sua concordância com os dados de BROGLIO (1995) [14] demonstram que a técnica experimental adotada, embora tenha limitações, é adequada para o estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas voláteis. O ajuste dos modelos de G^E foi satisfatório na região coberta pelos pontos experimentais.

O processo de validação da metodologia experimental comprovou sua eficácia e foi importante para a identificação das limitações inerentes da montagem. A modelagem termodinâmica revelou que os modelos empregados são adequados para os sistemas com características similares às do sistema água + acetona + cumeno.

Tabela 4.1: Equilíbrio líquido-líquido: água (1) + acetona (2) + cumeno (3).

T (°C)	FASE I			FASE II		
	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
50	0,00000	0,01890	0,98110	0,97470	0,02530	0,00000
	0,00000	0,06650	0,93350	0,91560	0,08430	0,00010
	0,00000	0,07100	0,92900	0,90970	0,09010	0,00020
	0,00000	0,12390	0,87610	0,84870	0,15110	0,00020
	0,01470	0,12250	0,86280	0,85770	0,14210	0,00020
	0,00330	0,17100	0,82570	0,80870	0,19080	0,00050
	0,01460	0,29450	0,69090	0,70660	0,29160	0,00180
	0,03770	0,43960	0,52270	0,59020	0,40440	0,00540
60	0,00000	0,06980	0,93020	0,91970	0,08010	0,00020
	0,00000	0,07250	0,92750	0,91380	0,08600	0,00020
	0,00000	0,15140	0,84860	0,83540	0,16420	0,00040
	0,00000	0,13040	0,86960	0,85670	0,14300	0,00030
	0,00000	0,17820	0,82180	0,81590	0,18360	0,00050
	0,00000	0,17400	0,82600	0,81730	0,18210	0,00060
	0,00000	0,23290	0,76710	0,76940	0,22980	0,00080
	0,00000	0,23610	0,76390	0,76460	0,23450	0,00090
	0,03620	0,44890	0,51490	0,59960	0,39470	0,00570
	0,02640	0,45250	0,52110	0,60150	0,39300	0,00550
	0,02880	0,45070	0,52050	0,60520	0,38920	0,00560

4.2.2 Sistema água + acetona + α -metil estireno

O estudo do sistema água + acetona + α -metil estireno foi realizado após a validação da metodologia. As condições são as mesmas do sistema anterior (50 e 60 °C).

Esse sistema também apresenta comportamento do tipo 1. Observa-se nas Figuras 4.11 e 4.13 que a água e o α -metil estireno são totalmente imiscíveis. Desta forma, os dados experimentais na região de baixa quantidade de acetona foram descartados por apresentarem altos desvios experimentais. Na região próxima ao ponto crítico, assim como no sistema água + acetona + cumeno, as linhas de amarração se distanciam da tendência dos dados.

As observações experimentais citadas foram reforçadas pela modelagem termodinâmica. Os modelos NRTL e UNIQUAC se ajustaram satisfatoriamente aos dados experimentais selecionados, tanto a 50 °C (Fig. 4.12) quanto a 60 °C (Fig. 4.14). Esses modelos apresentaram comportamentos praticamente iguais a 50 °C. Também a 60 °C os modelos tiveram o mesmo comportamento, à exceção de uma leve diferença na região crítica. A curva prevista pelo modelo UNIFAC coincide com os modelos NRTL e UNIQUAC na região de baixa quantidade de acetona. À medida que a quantidade de acetona aumenta, ou seja, se aproxima do ponto crítico do diagrama de fases, a curva calculada se desvia das demais. Esse comportamento foi observado em ambas as temperaturas, assim como aconteceu com o sistema água + acetona + cumeno.

O modelo UNIQUAC apresentou os menores desvios padrão médio na composição: 0,0031 a 50 °C e 0,0042 a 60 °C. Os desvios padrão do NRTL foram: 0,0066 a 50 °C e 0,0070 a 60 °C. Os gráficos de dispersão de erro revelam que a 50 °C, os desvios tendem a ser maiores, próximo à região crítica. Embora a 60 °C a dispersão tenha sido uniforme ao longo de toda a faixa dos dados experimentais, nota-se que nessa temperatura a região coberta é menor do que a 50 °C, o que explica os desvios menores.

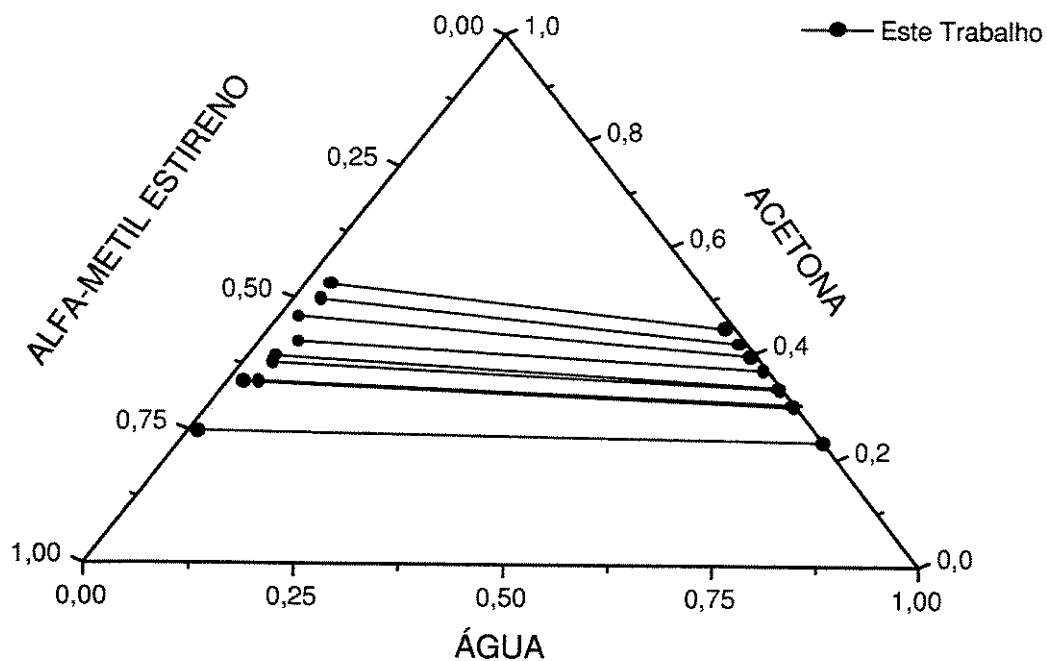


Figura 4.11: ELL: água + acetona + α -metil estireno a 50 °C.

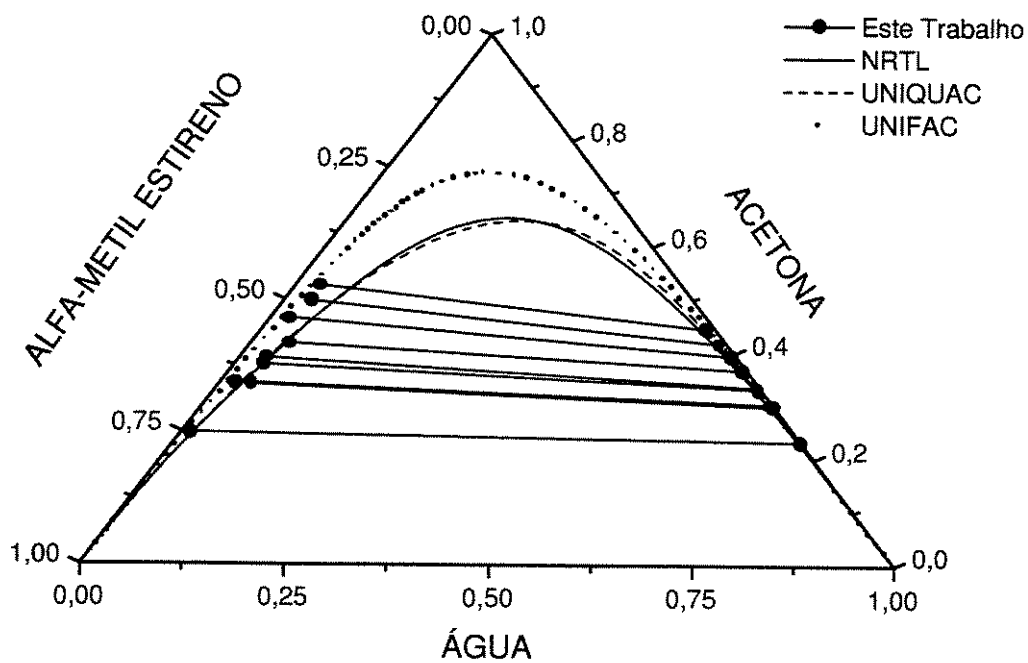


Figura 4.12: Modelagem de ELL: água + acetona + α -metil estireno a 50 °C.

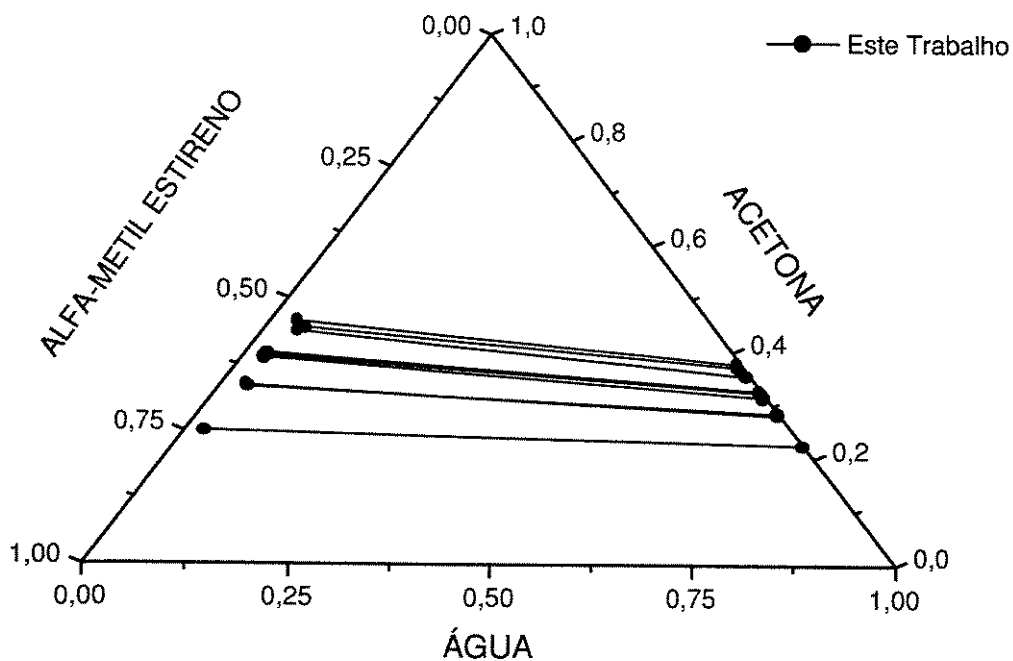


Figura 4.13: ELL: água + acetona + α -metil estireno a 60 °C.

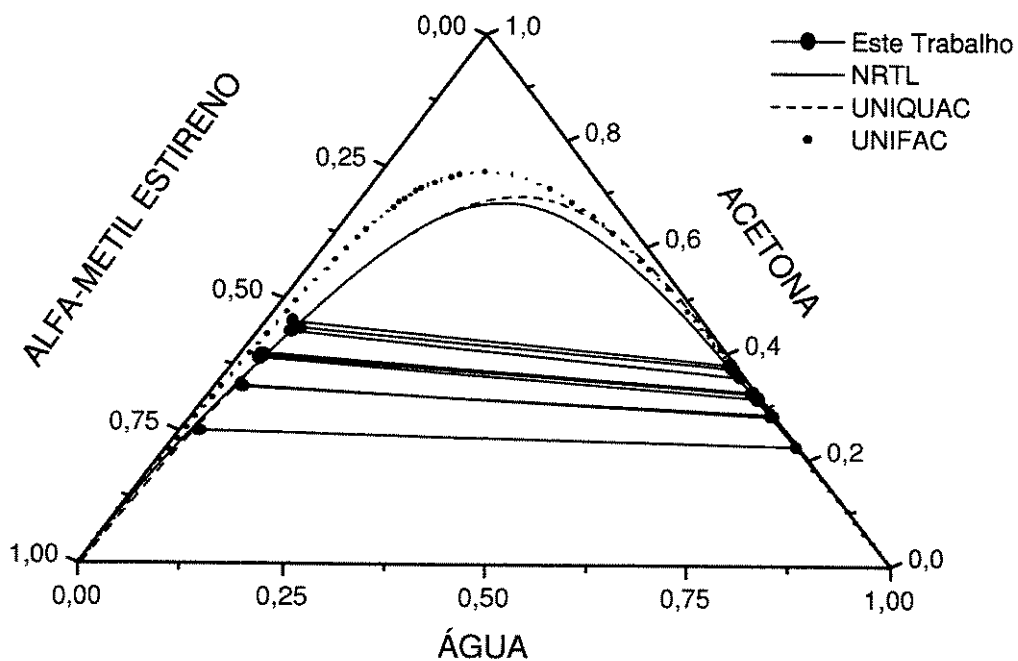


Figura 4.14: Modelagem de ELL: água + acetona + α -metil estireno a 60 °C.

Não foram utilizadas todas as linhas de amarração no ajuste dos parâmetros. Esse procedimento é necessário em algumas situações para facilitar o processo de ajuste. Os dados experimentais a 50 e 60 °C são apresentados na Tabela 4.2.

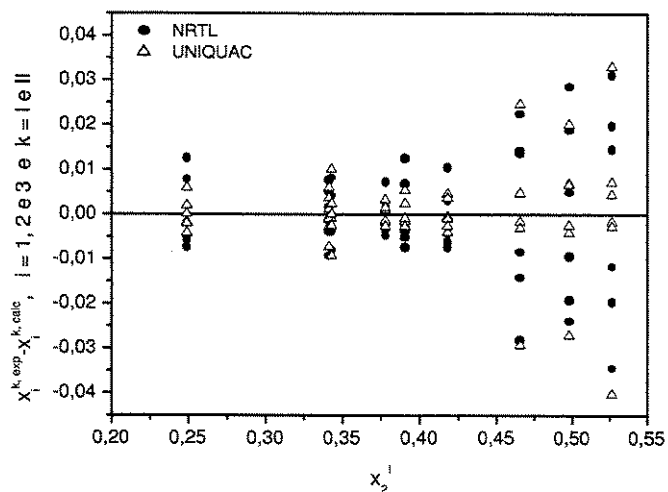


Figura 4.15: Dispersão de erros: sistema água + acetona + α -metil estireno a 50 °C

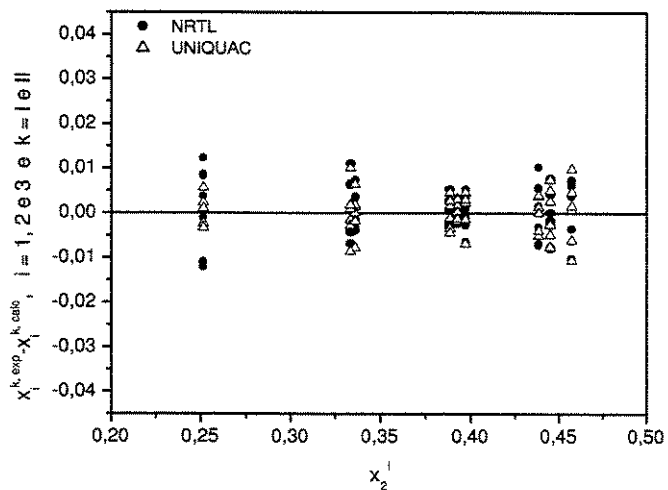


Figura 4.16: Dispersão de erros: sistema água + acetona + α -metil estireno a 60 °C

Tabela 4.2: Equilíbrio líquido-líquido: sistema água + acetona + α -metil estireno.

T (°C)	FASE I			FASE II		
	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
50	0,01070	0,24900	0,74030	0,76570	0,23310	0,00120
	0,01920	0,34130	0,63950	0,69850	0,29910	0,00240
	0,03720	0,34300	0,61980	0,69420	0,30310	0,00270
	0,03660	0,37800	0,58540	0,66400	0,33230	0,00370
	0,03340	0,39070	0,57590	0,66140	0,33470	0,00390
	0,02260	0,46550	0,51190	0,59900	0,39420	0,00680
	0,04660	0,41780	0,53560	0,62710	0,36760	0,00530
	0,03390	0,49790	0,46820	0,57300	0,41760	0,00940
	0,03080	0,52630	0,44290	0,54300	0,44540	0,01160
60	0,02310	0,25140	0,72550	0,77330	0,22530	0,00140
	0,03170	0,33580	0,63250	0,71600	0,28140	0,00260
	0,03050	0,39250	0,57700	0,67150	0,32420	0,00430
	0,02610	0,39690	0,57700	0,66890	0,32690	0,00420
	0,04910	0,44500	0,50590	0,62120	0,37190	0,00690
	0,03540	0,33330	0,63130	0,71290	0,28450	0,00260
	0,02800	0,38830	0,58370	0,68040	0,31570	0,00390
	0,03260	0,45710	0,51030	0,61560	0,37770	0,00670
	0,04060	0,43850	0,52090	0,63910	0,35520	0,00570

4.2.3 Sistema água + acetona + fenol

O procedimento empregado na determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema água + acetona + fenol foi o mesmo utilizado nos demais. A literatura apresenta um único trabalho sobre esse sistema. GUTTMAN e WILCZURA (1997) [31] obtiveram dados a 50, 60, 70 e 80 °C. Entretanto, esses autores determinaram experimentalmente

a curva binodal e não linhas de amarração. Para processos que necessitam do comportamento de fases, visando a modelagem de etapas de separação, a curva binodal contribui muito pouco. O levantamento experimental da curva binodal não requer grandes aparatos. A determinação das composições é normalmente realizada através da técnica de titulação, a qual não tem a mesma precisão da cromatografia. Além disso, a determinação do ponto de turvação é quase sempre obtida por meio de observação visual, o que confere ainda mais imprecisão. A grande vantagem dessa técnica é a sua simplicidade e rapidez na obtenção dos dados experimentais. Desta forma, é válido o levantamento da curva binodal como um trabalho preliminar aos experimentos envolvendo linha de amarração, pois na ausência de dados de literatura sobre o sistema a ser estudado, a curva binodal pode ser aplicada no processo de seleção de dados imprecisos. Quando os dados da curva binodal coincidem com a curva obtida através das linhas de amarração, pode-se atribuir a esses dados uma maior confiabilidade. Porém, no caso da curva binodal não apresentar concordância com as linhas de amarração, não é possível atestar a imprecisão das linhas, pois como já foi dito, a curva binodal pode apresentar grandes desvios.

O comportamento de fase do sistema água + acetona + fenol é um tanto diferente, dos demais. Enquanto os binários água + α -metil estireno e água + cumeno são imiscíveis, o par água + fenol apresentam miscibilidade parcial. O comportamento de fases e a comparação com GUTTMAN e WILCZURA (1997) [31] a 50 e 60 °C é apresentado nas Figuras 4.17 e 4.19, respectivamente. Observa-se que, em ambas as condições, os dados experimentais apresentam apenas concordância qualitativa com a literatura. O fato da técnica empregada por GUTTMAN e WILCZURA ser menos precisa pode ter contribuído para essa diferença. Entretanto, assim como os demais sistemas estudados neste trabalho, é possível que a pressurização no interior da célula tenha sido responsável também por tal diferença. Esse sistema foi o único para o qual não foi necessário o descarte de dados experimentais.

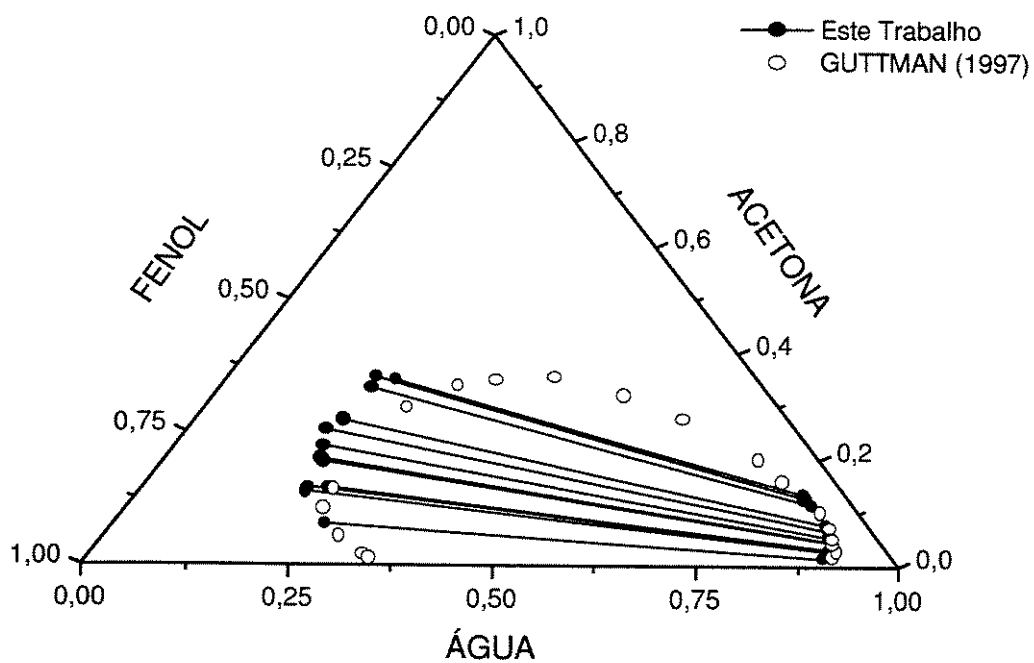


Figura 4.17: ELL: água + acetona + fenol a 50 °C.

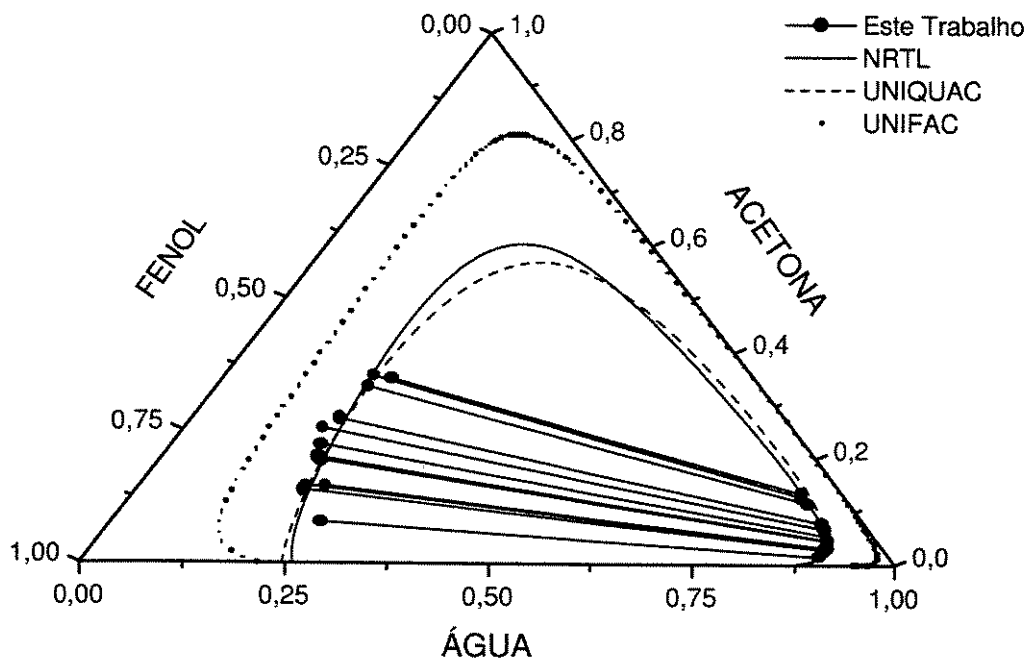


Figura 4.18: Modelagem de ELL: água + acetona + fenol a 50 °C.

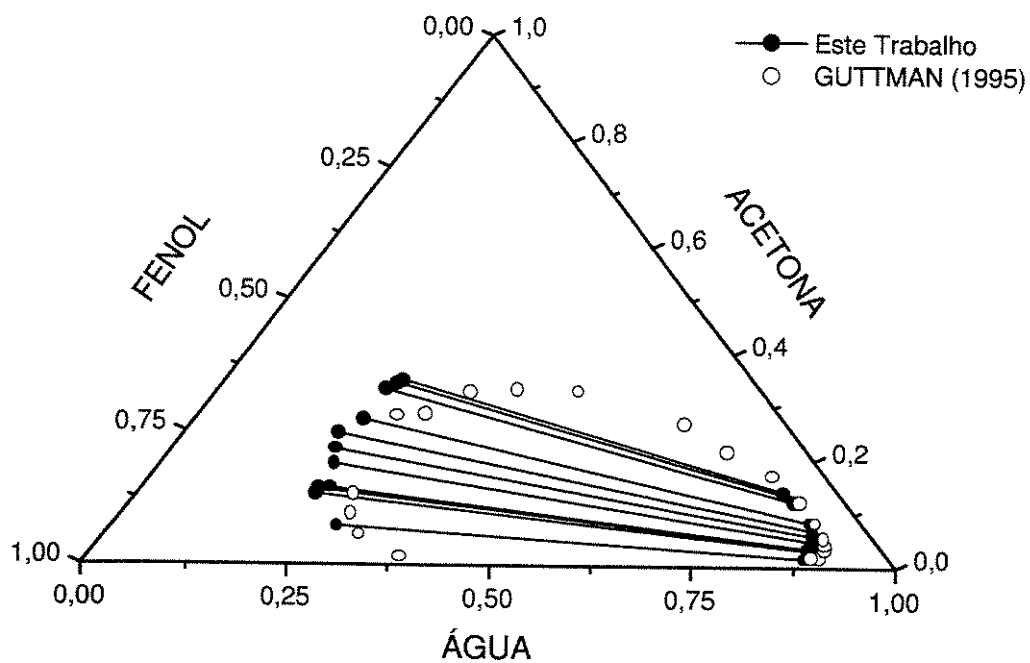


Figura 4.19: ELL: água + acetona + fenol a 60 °C.

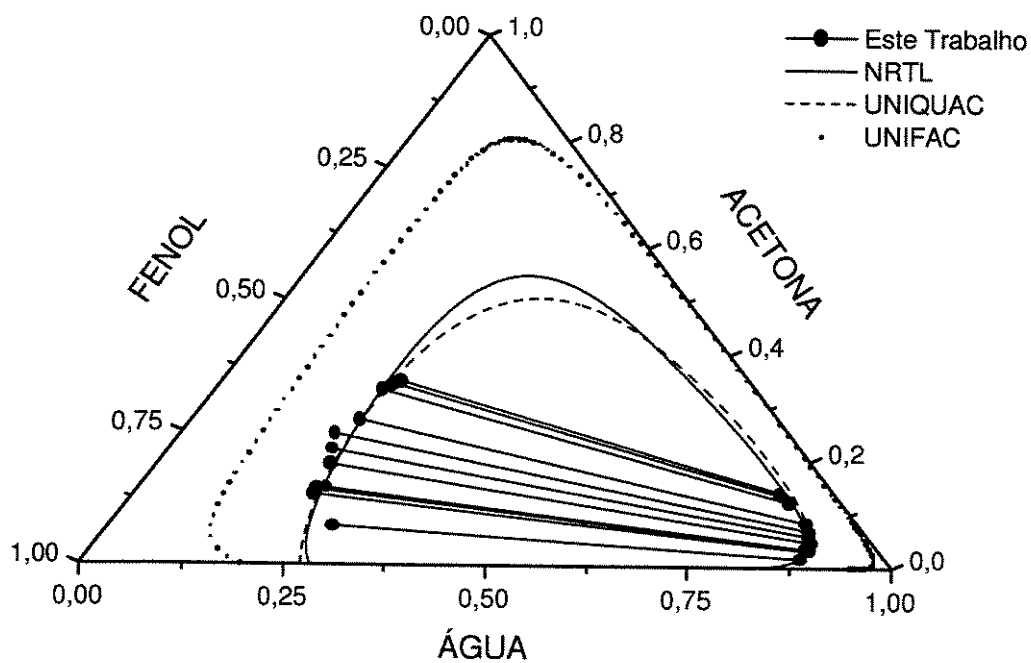


Figura 4.20: Modelagem de ELL: água + acetona + fenol a 60 °C.

A modelagem termodinâmica desse sistema mostra que ambos os modelos (NRTL e UNIQUAC), embora apresentem desvios padrão baixos com relação as linhas de amarração, não foram capazes de representar a tendência indicada por GUTTMAN e WILCUZRA (1997) [31] e pelos próprios dados experimentais. Como foi dito na revisão de literatura, os modelos NRTL e UNIQUAC são adequados para representar sistema com distribuição não aleatória das moléculas (não randômica). Entretanto, o sistema água + acetona + fenol apresenta efeito associativo devido às pontes de hidrogênio formadas pela presença do grupo funcional OH da molécula de fenol. Segundo PRAUSNITZ *et. al.* (1999) [3] a tendência do fenol formar cadeia, mesmo a baixa concentração, contribui para o forte desvio da idealidade. Outra característica importante desse sistema é a formação de diagramas de fase do tipo ilha. A 50 e 60 °C é possível observar a tendência de formação desse tipo de diagrama. Em GUTTMAN e WILCUZRA é possível observar esse comportamento a partir de 70 °C. Segundo NOVAK *et. al.* (1987) [47] a formação do diagrama tipo ilha ocorre em sistemas com desvios negativos da lei de Raoult, ou seja, em sistemas cujas moléculas diferentes apresentam forças de interação mais fortes do que entre as moléculas iguais. Essa é uma característica de sistemas com efeito associativo.

Os gráficos de dispersão dos erros mostram que não há uma tendência clara, revelando um comportamento aleatório (Fig. 4.21 e 4.22).

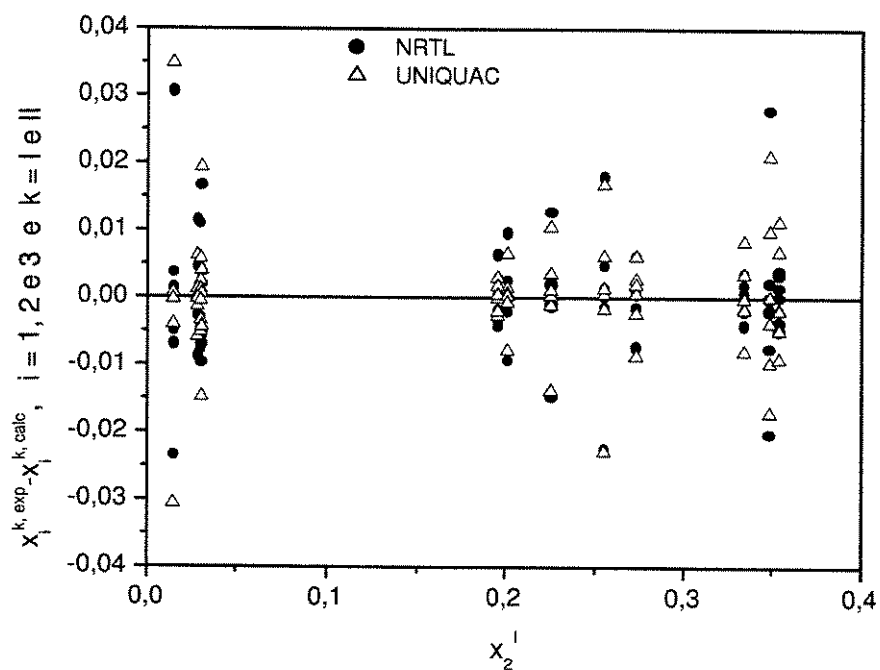


Figura 4.21: Dispersão de erros: sistema água + acetona + fenol a 50 °C

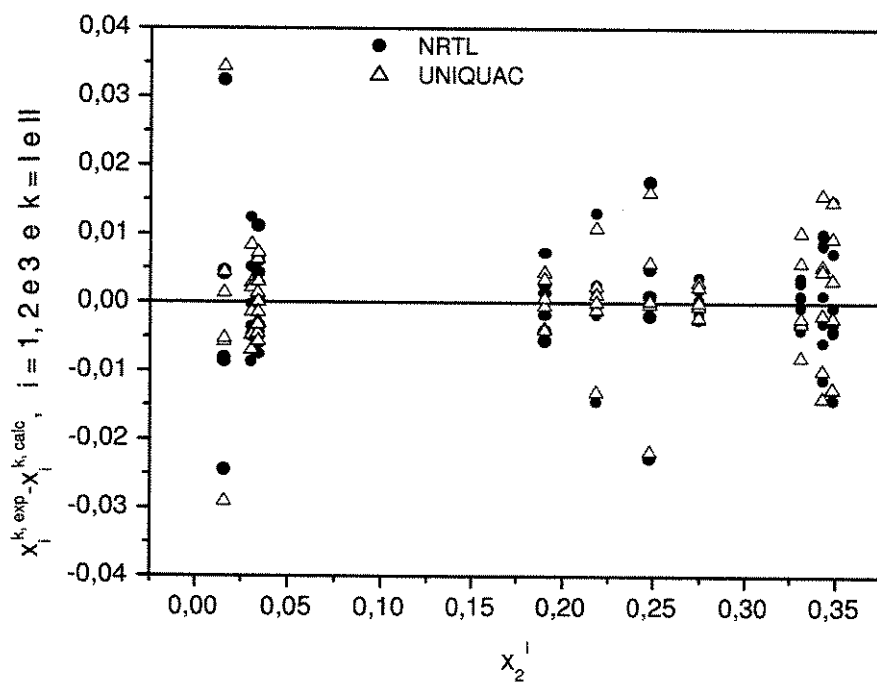


Figura 4.22: Dispersão de erros: sistema água + acetona + fenol a 60 °C

Tabela 4.3: Equilíbrio líquido-líquido: água + acetona + fenol.

T (°C)	FASE I			FASE II		
	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
50	0,89670	0,01470	0,08860	0,25530	0,07820	0,66650
	0,89740	0,02840	0,07420	0,20180	0,13920	0,65900
	0,89920	0,03050	0,07030	0,20100	0,14720	0,65180
	0,16840	0,25520	0,57640	0,87730	0,06670	0,05600
	0,90050	0,03090	0,06860	0,22480	0,14690	0,62830
	0,19530	0,19580	0,60890	0,89330	0,04480	0,06190
	0,18960	0,20120	0,60920	0,89150	0,04600	0,06250
	0,18060	0,22530	0,59410	0,88530	0,05440	0,06030
	0,18050	0,27320	0,54630	0,86910	0,07760	0,05330
	0,18390	0,33410	0,48200	0,83180	0,11600	0,05220
	0,20610	0,34870	0,44520	0,81390	0,13450	0,05160
	0,18020	0,35400	0,46580	0,81870	0,12780	0,05350
60	0,88050	0,01610	0,10340	0,27550	0,07370	0,65080
	0,88230	0,03050	0,08720	0,22040	0,13320	0,64640
	0,87650	0,03410	0,08940	0,21970	0,14270	0,63760
	0,19010	0,24780	0,56210	0,86400	0,06930	0,06670
	0,88270	0,03370	0,08360	0,23080	0,14560	0,62360
	0,21380	0,19010	0,59610	0,87930	0,04720	0,07350
	0,20130	0,21830	0,58040	0,87020	0,05800	0,07180
	0,20760	0,27430	0,51810	0,85300	0,08340	0,06360
	0,20680	0,33100	0,46220	0,81300	0,12270	0,06430
	0,21990	0,34830	0,43180	0,79190	0,14110	0,06700
	0,21540	0,34290	0,44170	0,79650	0,13500	0,06850

4.2.4 Considerações finais sobre equilíbrio líquido-líquido

É possível observar que em todos os sistemas estudados, os pontos experimentais referentes à fase aquosa apresentaram alinhamento claro, o que nem sempre ocorria na fase orgânica. Para sistemas em que a comparação com dados de literatura foi possível, a fase aquosa sempre apresentou excelente concordância, mesmo quando a fase orgânica apresentava concordância apenas qualitativa, como foi o caso do sistema água + acetona + fenol. Também a modelagem termodinâmica apresentou desvios menores para a fase aquosa. Esse comportamento se deve às limitações da técnica analítica. Como mencionado no início desse capítulo, devido às características da metodologia analítica, não era possível determinar com precisão a concentração das amostras com pouca quantidade de água, como é o caso das fases orgânicas. Observa-se que, para o caso do sistema água + acetona + fenol, cuja concentração de água na fase orgânica não é tão baixa quanto nos outros sistemas, os dados experimentais apresentaram melhor qualidade em ambas as fases, fato esse confirmando pelo aproveitamento de todas as linhas de amarração, o que não ocorreu com os outros sistemas, para os quais diversas linhas de amarração foram descartadas.

É importante salientar que as técnicas experimentais empregadas neste trabalho foram diferentes das utilizadas em trabalhos da literatura. No trabalho de BROGLIO (1995) [14], por exemplo, foram utilizadas células com condensador na obtenção de dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema água + acetona + cumeno, enquanto que neste trabalho as células empregadas eram fechadas para evitar perdas por evaporação. Já GUTTMAN e WILCUZRA (1997) [31] obteve dados de curva binodal do sistema água + acetona + fenol e não linhas de amarração, como neste trabalho.

4.3 Equilíbrio líquido-vapor

O estudo do equilíbrio líquido-vapor foi dividido em três etapas. Inicialmente foram medidos dados dos sistemas binários acetona + água e acetona + cumeno, a fim de validar o procedimento experimental. Em seguida foram obtidos dados de equilíbrio do ternário água + acetona + cumeno a 760 mmHg. Nessa mesma condição foram determinados dados do ternário água + acetona + α -metil estireno, finalizando o estudo do equilíbrio líquido-vapor. Os sistemas ternários são aqui apresentados em conjunto, para facilitar a compreensão dos fenômenos ocorridos. O sistema água + acetona + fenol não foi abordado devido alterações que foram necessárias durante os primeiros experimentos, o que acabou limitando a temperatura de operação do banho, impedindo com isso que se obtivessem as temperaturas requeridas para esse sistema. Como tradicionalmente é feito, os dados de equilíbrio líquido-vapor foram apresentados em base molar, diferentemente do equilíbrio líquido-líquido, cujos dados foram apresentados em base mássica pelas razões já mencionadas.

4.3.1 Sistemas Binários

Os binários acetona + água e acetona + cumeno foram obtidos em conjunto com um trabalho de iniciação científica, cuja orientação fez parte das atividades deste trabalho. Durante essa etapa foram definidas as condições de operação, e identificaram-se as limitações da técnica.

A pressão foi fixada em 760 mmHg. Essa condição de pressão foi escolhida por facilidades experimentais no controle dessa pressão. Além disso, dados a pressão atmosférica se aproximam mais das condições operacionais dos processos industriais.

Como o equipamento não suportava temperaturas muito elevadas (150 °C), devido, principalmente, ao comprometimento das mangueiras e à evaporação do óleo responsável pelo controle de temperatura no ebulliômetro, não foi possível obter dados em toda a faixa

de concentração para que não fosse comprometida a integridade da própria montagem. Em ambos os binários iniciou-se com acetona pura para, na sequência, ser adicionado o segundo componente (água ou cumeno). Quando o sistema atingia aproximadamente a composição equimolar esvaziava-se o ebuliômetro para preenchê-lo novamente com uma solução rica no segundo componente (água ou cumeno). A região rica em acetona apresentava uma recirculação mais uniforme do que quando o sistema estava rico em água ou cumeno. Isto se deve, principalmente, a maior tensão superficial da água, o que acaba dificultando a recirculação.

Na Figura 4.23 observa-se que o sistema acetona + água apresenta boa concordância com os dados da literatura em boa parte do diagrama. Foi utilizado para comparação o trabalho de EDULJEE (1958) [34] por apresentar dados em toda a faixa de composição. Outros trabalhos [32, 33] apresentaram o mesmo comportamento de EDULJEE. Porém, para a região com baixa concentração de acetona os dados experimentais não são capazes de representar a tendência da curva. Essa característica do sistema se deve novamente às limitações da técnica analítica para amostras com pouca quantidade de água.

Para o sistema acetona + cumeno (Fig. 4.24) observa-se que a diferença entre os pontos experimentais e os dados de literatura [48] são pequenos em quase toda a faixa de concentração. Na região onde as diferenças foram maiores não é possível afirmar que os dados experimentais sejam inconsistentes, devido a ausência de outros dados de literatura. É possível verificar ainda que, por não possuir água, esse sistema não apresenta os problemas decorrentes da técnica analítica.

Os dados obtidos confirmam a adequação dessa bancada para o estudo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas binário. Além disso, esse equipamento tem sido utilizado com sucesso há vários anos no laboratório, onde destaca-se, mais recentemente, o trabalho de ROLEMBERG (1998) [38].

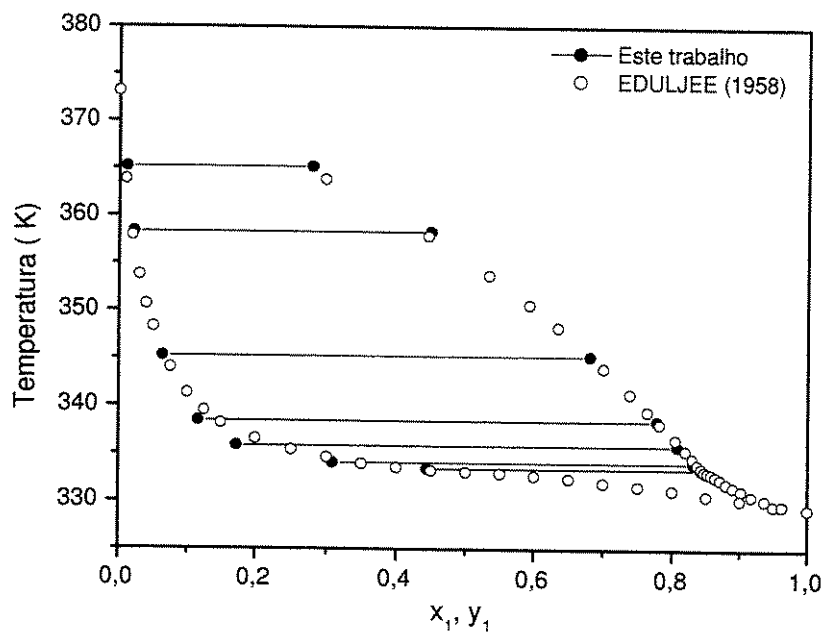


Figura 4.23: ELV: acetona (1) + água (2) a 760 mmHg.

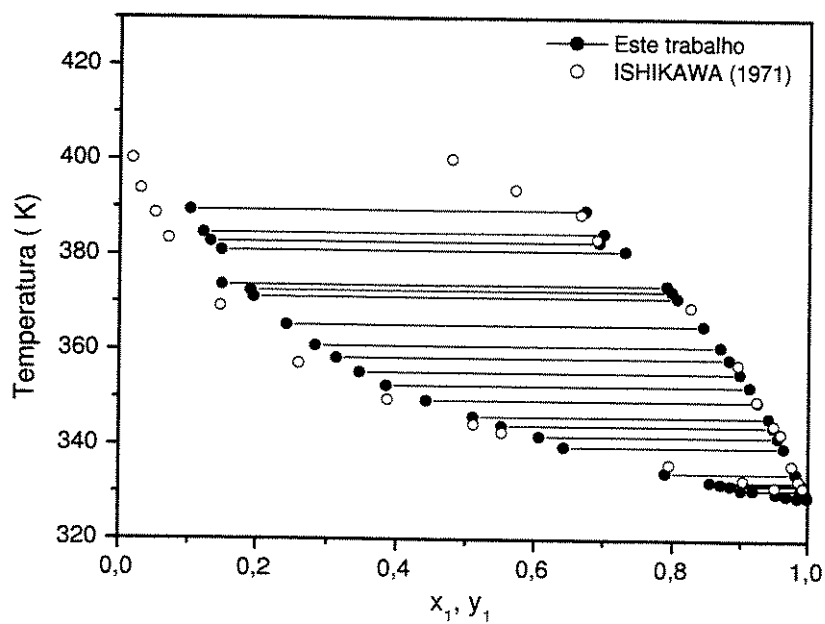


Figura 4.24: ELV: acetona (1) + cumeno (2) a 760 mmHg.

4.3.2 Sistemas ternários

O procedimento experimental utilizado para o estudo dos sistemas ternários apresentou vários inconvenientes. Além da dificuldade natural de se estabelecer uma sequência de experimentos que conseguiu-se cobrir toda a faixa do diagrama, as características particulares desses sistemas dificultou bastante o levantamento de dados representativos.

Com um grau de liberdade a mais do que os sistemas binários, os ternários foram estudados seguindo um procedimento caso a caso. Era objetivo deste trabalho que se obtivesse o máximo de linhas de amarração possível antes que o sistema migrasse para o equilíbrio trifásico (LLV). Entretanto, já nos primeiros experimentos os sistemas apresentavam essa tendência, requerendo que fosse alterada a composição dos sistemas a fim de forçar o sistema a voltar à condição de equilíbrio líquido-vapor. Esse procedimento acabou resultando em linhas de amarração muito próximas umas das outras, sem que fosse possível obter uma tendência na forma do diagrama. Por essa razão foram suprimidos deste trabalho os diagramas desses experimentos, sendo então apresentados somente os dados experimentais.

Outra grande dificuldade encontrada nessa etapa foi a turvação ocorrida no ponto de amostragem da fase líquida. Isso ocorreu devido à baixa temperatura desse ponto provocada pelo processo de condensação. Nessa condição, a fase líquida, pobre em acetona, tendia a formação de equilíbrio líquido-líquido, devido à imiscibilidade existente entre a água e os orgânicos (cumeno e α -metil estireno).

A Tabela 4.4 apresenta os desvios padrão médios. Observa-se, que para ambos os sistemas, os modelos NRTL e UNIQUAC apresentaram desvios da mesma ordem. Os desvios padrão, principalmente da composição, foram relativamente altos, revelando as dificuldades experimentais dessa etapa do trabalho.

Os dados experimentais dos sistemas água + acetona + α -metil estireno e água + acetona + cumeno são apresentados nas Tabelas 4.5 e 4.6, respectivamente.

Tabela 4.4: ELV: Desvios padrão médios.

Modelo	Temperatura °C	Pressão (mmHg)	Composição (fração molar)
Água + Acetona + α -Metil Estireno			
NRTL	0,33	9,18	0,0438
UNIQUAC	0,31	8,38	0,0421
Água + Acetona + Cumeno			
NRTL	0,21	5,77	0,0358
UNIQUAC	0,34	9,08	0,0327

Tabela 4.5: Equilíbrio líquido-vapor: água + acetona + α -metil estireno a 760 mmHg .

TEMP. (°C)	FASE LÍQUIDA			FASE VAPOR		
	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3
61,20	0,57100	0,42160	0,00740	0,30370	0,69360	0,00270
62,80	0,57600	0,40450	0,01950	0,18280	0,80730	0,00990
62,25	0,55290	0,42220	0,02490	0,27050	0,72180	0,00770
62,15	0,50600	0,46190	0,03210	0,29190	0,70020	0,00790
62,05	0,41710	0,54180	0,04110	0,16780	0,82320	0,00900
62,35	0,46820	0,48650	0,04530	0,26400	0,72720	0,00880

Tabela 4.6: Equilíbrio líquido-vapor: água + acetona + cumeno a 760 mmHg.

TEMP. (°C)	FASE LÍQUIDA			FASE VAPOR		
	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3
60,65	0,54060	0,45140	0,00800	0,22120	0,77270	0,00610
61,25	0,49780	0,48480	0,01740	0,14560	0,84190	0,01250
61,40	0,47620	0,50110	0,02270	0,11670	0,86710	0,01620
61,85	0,47600	0,49210	0,03190	0,15210	0,82880	0,01910
61,80	0,48180	0,48380	0,03440	0,23290	0,74990	0,01720
61,75	0,45490	0,50740	0,03770	0,22650	0,75640	0,01710
62,85	0,39230	0,56000	0,04770	0,24000	0,74180	0,01820
62,00	0,34480	0,58890	0,06630	0,23570	0,74620	0,01810
62,00	0,36840	0,57000	0,06160	0,21930	0,76210	0,01860
62,10	0,34490	0,58490	0,07020	0,19930	0,78090	0,01980

4.3.3 Considerações finais sobre equilíbrio líquido-vapor

Os problemas experimentais citados e os desvios padrão dos modelos mostram claramente que o estudo do equilíbrio líquido-vapor de sistema com miscibilidade parcial ou com imiscibilidade utilizando o ebuliômetro deve ser revista. A grande dificuldade na operação do ebuliômetro foi a turvação que ocorreu no ponto de amostragem da fase líquida em quase todas as amostras. Sugestões para modificações dessa etapa são apresentadas nas conclusões deste trabalho

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

O comportamento de fases de colunas azeotrópicas requer dados que sejam capazes de descrever o equilíbrio líquido-líquido, líquido-vapor e líquido-líquido-vapor. Na literatura dados de equilíbrio trifásico são raros. Mesmo quando disponíveis, a aplicação desses dados nem sempre conseguem melhorar a modelagem dos processos. Alguns trabalhos têm tratado dados de equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor, visando representar o equilíbrio trifásico (LLV). Entretanto, a modelagem de sistemas trifásicos através desses tipos de dados nem sempre é satisfatória. Este trabalho teve como objetivo o levantamento de dados de equilíbrio bifásico (LL e LV) na região próxima ao equilíbrio trifásico (LLV), de forma a poderem ser aplicados em trabalhos que estudam o equilíbrio líquido-líquido-vapor.

5.1 Metodologia analítica

A metodologia analítica empregada se mostrou adequada para quase todas substâncias deste trabalho (acetona, α -metil estireno, cumeno e fenol). Entretanto, a impossibilidade de se analisar a água por cromatografia gasosa, limitou a capacidade dessa técnica. Amostras com baixa concentração de água possuíam desvios relativamente altos, quando

comparadas com as demais. Essa limitação, embora tenha levado ao descarte de alguns pontos experimentais, não inviabilizou o estudo do equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor, como pôde ser observado no processo de validação experimental.

5.2 Equilíbrio líquido-líquido

Os dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema água + acetona + cumeno foram comparados com a literatura, a fim de validar a metodologia experimental dessa etapa do trabalho. Observou-se boa concordância em quase toda a faixa de concentração. Entretanto, em sistemas com alta concentração de acetona, os dados experimentais apresentavam desvios elevados. O fato de a célula de equilíbrio ser fechada contribuiu para a sua pressurização, o que comprometeu a determinação experimental na região rica em acetona.

O sistema água + acetona + α -metil estireno foi o que apresentou maiores dificuldades experimentais nos experimentos de equilíbrio líquido-líquido, sendo necessário, inclusive, o descarte de vários pontos experimentais, por possuírem baixa concordância com os demais pontos. Os resultados obtidos não permitiram encontrar justificativas para esse comportamento específico.

Já o sistema água + acetona + fenol apresentou o melhor comportamento no que se refere ao aproveitamento dos dados. Não foi necessário a eliminação de qualquer ponto experimental. Essa particularidade deve-se possivelmente à miscibilidade parcial entre água e fenol. Como a quantidade de água presente na fase orgânica foi maior nesse sistema do que nos demais, as limitações da técnica analítica tiveram menor influência nesse sistema.

Ficou evidente neste trabalho que, embora sejam mais imprecisos, os dados de curva binodal são simples e rápidos de serem obtidos e podem auxiliar a seleção dos dados de

linha de amarração dos sistemas, na ausência total de dados de literatura, como ocorreu com o sistema água + acetona + α -metil estireno.

Quanto à modelagem termodinâmica, observou-se que tanto o modelo NRTL quanto o UNIQUAC representaram adequadamente os sistemas água + acetona + cumeno e água + acetona + α -metil estireno. Esse comportamento comprova a hipótese de distribuição aleatória das moléculas nesses sistemas, como prevê ambos os modelos. Os desvios dos modelos foram praticamente os mesmos. Como o modelo UNIQUAC possui um parâmetro a menos, os esforços dispendidos durante os ajustes são menores do que no NRTL, o que faz do UNIQUAC um modelo mais vantajoso para os sistemas estudados. Para o sistema água + acetona + fenol, a modelagem termodinâmica utilizando o NRTL e o UNIQUAC, embora apresentando baixos desvios, não foi capaz de representar a tendência das curvas. O efeito associativo decorrente do grupo funcional OH da molécula de fenol não pode ser previsto por ambos os modelos. A tendência desse sistema apresentar diagrama do tipo ilha confirma o efeito associativo desse sistema.

O modelo preditivo UNIFAC somente foi capaz de representar os sistemas água + acetona + cumeno e água + acetona + α -metil estireno na região de baixa concentração de acetona, ou seja, longe da região crítica do diagrama. A instabilidade do sistema em manter o equilíbrio na região crítica é um fator que contribui para as dificuldades de se representar essa região, principalmente com modelos preditivos. Já para o sistema água + acetona + fenol a curva prevista pelo UNIFAC apresentou comportamento distinto dos dados experimentais, revelando a incapacidade desse modelo em prever sistemas com efeito associativo.

As dificuldades de se levantar curvas de equilíbrio líquido-líquido para sistemas voláteis ficaram evidentes neste trabalho, principalmente devido a provável pressurização que ocorre nas células de equilíbrio. A utilização de células para sistemas voláteis possui o inconveniente do retorno de vapor condensado para o interior da célula, o que compromete o estabelecimento do estado de equilíbrio. A modelagem se mostrou adequada, à

exceção do sistema água + acetona + fenol, devido ao efeito associativo presente nesse sistema. Embora as dificuldades tenham sido críticas, os dados obtidos neste trabalho foram satisfatórios e contribuem para o desenvolvimento da técnica experimental para esse tipo de sistema.

5.3 Equilíbrio líquido-vapor

O procedimento experimental empregado no estudo do equilíbrio líquido-vapor foi validado para sistemas exclusivamente bifásicos (LV), por não haver dados de literatura para sistemas com miscibilidade parcial. Durante esse processo confirmaram-se mais uma vez as limitações cromatográficas para a região de baixa concentração de água, como fica evidente no sistema acetona + água. Para o sistema acetona + cumeno a tendência da curva é clara e apresenta baixos desvios em quase toda a região do diagrama.

As dificuldades experimentais no levantamento dos dados de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas ternários foram relevantes. Não foi possível delinear as regiões de equilíbrio para esses sistemas. Os dados se concentraram numa faixa restrita de temperatura e composição, pois havia a necessidade de se evitar a formação do equilíbrio trifásico (LLV). Os experimentos ainda apresentavam problemas de recirculação, devido à alta tensão superficial, principalmente, da água, e também turvação na ponto de amostragem da fase líquida.

A modelagem termodinâmica foi realizada através dos modelos NRTL e UNIQUAC. Os desvios, principalmente da composição, foram altos. Não foi possível avaliar o comportamento do diagrama de equilíbrio, pois os dados experimentais não apresentavam qualquer tendência, devido aos pontos estarem concentrados em uma mesma região.

Conclui-se então que o ebuliômetro não deve ser utilizado para o estudo de sistemas com miscibilidade parcial entre os componentes, devido às dificuldades experimentais citadas.

5.4 Sugestões para trabalhos futuros

As dificuldades deste trabalho permitiram avaliar vários aspectos do trabalho, identificando as deficiências da metodologia. Embora a técnica analítica tenha sido adequada, é importante a utilização de uma coluna cromatográfica adequada a todo o sistema, evitando que qualquer componente tenha que ser avaliado por balanço de massa. A utilização do Karl-Fischer também deve ser avaliada, a fim de quantificar a quantidade de água presente nas amostras.

O levantamento da curva binodal em caráter preliminar aos experimentos de equilíbrio líquido-líquido é simples e rápido, para os padrões laboratoriais, e pode auxiliar na seleção das linhas de amarração do sistema estudado.

No estudo do equilíbrio líquido-vapor sugere-se o emprego do ebuliômetro tão somente para sistemas com miscibilidade total, pois nessa situação o equipamento se mostrou adequado.

Modelos de G^E para sistemas com efeito associativo devem ser utilizados para modelar dados do sistema água + acetona + fenol, de forma a avaliar esse fenômeno.

Por fim, sugere-se que dados desse tipo sejam utilizados na simulação de processos com equilíbrio trifásico (LLV), como as colunas azeotrópicas, a fim de verificar o ganho na capacidade de simulação do processo.

Referências Bibliográficas

- [1] Sandler, S. I., *Chemical and Engineering Thermodynamics*. John Wiley & Sons, 3a. ed., 1999.
- [2] Smith, J. M., Van Ness, H. C., e Abbott, M. M., *Introdução à termodinâmica da engenharia química*. LTC, 5a. ed., 2000.
- [3] Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., e de Azevedo, E. G., *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Prentice-Hall, 3a. ed., 1999.
- [4] Tsonopoulos, C., "An empirical correlation of second virial coefficients," *AIChE Journal*, vol. 20, no. 2, pp. 263–272, 1974.
- [5] Hayden, J. G. e O'Connell, J. P., "A generalized method for predicting second virial coefficients," *Industrial and Engineering Chemistry: Process Design and Development*, vol. 14, no. 3, pp. 209–216, 1975.
- [6] Lambert, J. D., "Association in polar vapours and binary vapours mixtures," *Discussions of the faraday society*, vol. 15, pp. 226–233, 1953.
- [7] Gmehling, J., Onken, U., e Arlt, W., "Vapor-liquid equilibrium data collection," in *Chemistry data series*, Dechema, 1979.
- [8] Wilson, G. M., "Vapor-liquid equilibria. XI. A new expression for the excess energy of mixing," *Journal of American Chemical Society*, vol. 86, pp. 127–130, 1964.

- [9] Renon, H. e Prausnitz, J. M., "Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures," *AIChE journal*, vol. 14, pp. 135–144, 1968.
- [10] Abrams, D. S. e Prausnitz, J. M., "Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems," *AIChE Journal*, vol. 21, pp. 116–128, 1975.
- [11] Guggenheim, E. A., *Mixtures*. Oxford–England: Oxford University Press, 1952.
- [12] Stragevitch, L., *Equilíbrio líquido-líquido de misturas de não eletrólitos*. Universidade Estadual de Campinas: Campinas, 1997. (Dissertação de Doutorado em Engenharia Química).
- [13] Stragevitch, L., *Equilíbrio líquido-líquido em extração de aromáticos*. Universidade Estadual de Campinas: Campinas, 1992. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química).
- [14] Broglio, M. I., *Aquisição e tratamento de dados de equilíbrio líquido-líquido-vapor do sistema acetona/água/cimento*. Universidade Estadual de Campinas: Campinas, 1995. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química).
- [15] Hála, E., Pick, J., e Fried, V., *Vapor-liquid equilibrium*. Oxford: Pergamon, 1967.
- [16] Abbott, M. M., "Low-pressure phase equilibria: measurement of VLE," *fluid Phase Equilibria*, vol. 29, pp. 193–207, 1986.
- [17] Marsh, K. N., "New methods for vapour-liquid equilibria measurements," *Fluid phase equilibria*, vol. 52, pp. 169–184, 1989.
- [18] Fleck, R. N. e Prausnitz, J. M., "Apparatus for determination of liquid-liquid-gas equilibria at advanced pressures," *I&EC fundamentals*, vol. 7, no. 1, pp. 174–176, 1968.

- [19] Weber, W., Zeck, S., e Knapp, H., "Gas solubilities in liquid solvents at high pressures: apparatus and results for binary and ternary systems of N_2 , CO_2 and CH_3OH ," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 18, pp. 253–278, 1984.
- [20] Zeck, S. e Knapp, H., "Vapor-liquid and vapor-liquid-liquid phase equilibria for binary and ternary systems of nitrogen, ethane and methanol: experiment and data reduction," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 25, pp. 303–322, 1986.
- [21] Zeck, S. e Knapp, H., "Vapor-liquid and vapor-liquid-liquid phase equilibria of binary and ternary systems of nitrogen, ethene and methanol: Experiment and data evaluation," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 26, pp. 37–58, 1986.
- [22] Yoon, J.-H., Lee, H.-S., e Lee, H., "High-pressure vapor-liquid equilibria for carbon dioxide + methanol, carbon dioxide + ethanol, and carbon dioxide + methanol + ethanol," *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 38, no. 1, pp. 53–55, 1993.
- [23] Yoon, J.-H., Chun, M.-K., Hong, W.-H., e Lee, H., "High-pressure phase equilibria for carbon dioxide-methanol-water system: experimental data and critical evaluation of mixing rules," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 32, no. 11, pp. 3881–3887, 1993.
- [24] Gregorowicz, J., de Loos, T. W., e de Swaan Arons, J., "Liquid-liquid-vapour phase equilibria in the system ethane + propane + eicosane: retrograde behaviour of the heavy liquid phase," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 84, pp. 225–250, 1993.
- [25] Gregorowicz, J., Smits, P. J., Loos, T. W., e de Swaan Arons, J., "Liquid-liquid-vapour phase equilibria in the system methane + ethane + eicosane: retrograde behaviour of the heavy liquid phase," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 85, pp. 225–238, 1993.
- [26] Sever, L., Lieto, J., Boudehen, A., e Bousquet, J., "A novel technique for rapid measurement of liquid-liquid-vapour equilibrium," *Chemical Engineering Science*, vol. 53, no. 14, pp. 2587–2594, 1998.

- [27] Gomis, V., Ruiz, F., e Asensi, J. C., "The application of ultrasound in the determination of isobaric vapour-liquid-liquid equilibrium data," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 172, pp. 245–259, 2000.
- [28] Tikhonov, M. B. e Toikka, A. M., "Isothermal liquid–liquid, liquid–vapor and liquid–liquid–vapor equilibria in freon-113–acetone–water system," *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 69, no. 2, pp. 185–189, 1996.
- [29] Toikka, A. M., Gorban, Y. P., Ivanova, Z. V., e Kocherbitov, V. V., "Liquid–vapor, liquid–liquid and liquid–liquid–vapor phase equilibria in water–acetic acid–propyl acetate system at 313.15 k," *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 70, no. 1, pp. 41–43, 1997.
- [30] Andrade, M. H. C., *Modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido–líquido–vapor e simulação de colunas de destilação trifásicas*. Universidade Estadual de Campinas: Campinas, 1997. (Dissertação de Doutorado em Engenharia Química).
- [31] Kasprzycka–Guttman, T. e Wilczura, H., "Badanie równowag ciecz–ciecz dla układu fenol–woda–acetona," *Przemysł chemiczny*, vol. 76, no. 1, pp. 21–22, 1997.
- [32] Brunjes, A. S. e Bogart, M. J. P., "Vapor–liquid equilibria for commercially important systems of organic solvents," *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 35, pp. 255–260, 1943.
- [33] Othmer, D. F. e Sherman, L. L., "Binary and ternary systems of acetone, methyl ethyl ketone, and water," *Industrial and engineering chemistry*, vol. 44, no. 8, pp. 1872–1881, 1952.
- [34] Eduljee, H. E., *Industrial and engineering chemistry–chemical engineering data*. serie 3, 1958.

- [35] Gonzales, J. R., "Liquid-liquid equilibria for ternary systems of water-phenol and solvents: Data and representation with models," *Fluid phase equilibria*, vol. 26, pp. 289-302, 1986.
- [36] Sørensen, J. M. e Arlt, W., "Liquid-liquid equilibrium data collection," in *Chemistry data series*, Dechema, 1980.
- [37] Anderson, T. F., "Evaluation of parameters for non linear thermodynamic models," *A. I. Che. Journal*, vol. 24, no. 1, pp. 20-29, 1978.
- [38] Rolemberg, M. P., *Determinação experimental de dados de ELV de misturas de solventes e pesticidas*. Universidade Estadual de Campinas: Campinas, 1998. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química).
- [39] Stragevitch, L. e d'Ávila, S. G., "Application of a generalized maximum likelihood method in the reduction of multicomponent liquid-liquid equilibria data," *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 14, no. 1, pp. 41-52, 1997.
- [40] Nelder, J. A. e Mead, R. A., "A simplex method for function minimization," *Computer Journal*, vol. 7, pp. 308-313, 1965.
- [41] Barker, J. A., "Determination of activity coefficients from total pressure measurements," *Austr. J. Chem.*, vol. 6, pp. 207-210, 1953.
- [42] Guimarães, L. F. L., "Cromatografia líquida de alta eficiência," in *Introdução a métodos cromatográficos*, pp. 183-238, Editora da UNICAMP, 1997.
- [43] McNair, H. M. e Bonelli, E. J., *Basic gas chromatography*. Varian, 5a. ed., 1968.
- [44] Ciola, R., *Fundamentos da cromatografia a gás*. Editora edgar blücher ltda, 2a. ed., 1985.
- [45] Bonato, P. S., "Cromatografia gasosa," in *Introdução a métodos cromatográficos*, pp. 141-181, Editora da UNICAMP, 1997.

- [46] Collins, C. H., “Princípios básicos de cromatografia,” in *Introdução a métodos cromatográficos*, pp. 11–27, Editora da UNICAMP, 1997.
- [47] Novák, J. P., Matous, J., e Pick, J., *Liquid–liquid equilibria*. Elsevier Science publishers, 1a. ed., 1987.
- [48] Ishikawa, T., Watari, T., e M.Hirata, “Vapor–liquid equilibriums of binary systems containing acetone at 760 mmhg. acetone with aromatic hydrocarbons,” *Mem. Fac. Technol.*, vol. 21, pp. 1883–1896, 1971.
- [49] Reid, R. C., Prausnitz, J. M., e Sherwood, T. K., *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, 3a. ed., 1977.
- [50] Magnussen, T., Rasmussen, P., e Fredenslund, A., “UNIFAC parameter table for prediction of liquid–liquid equilibria,” *Industrial and Engineering Chemistry: Process Design and Development*, vol. 20, no. 2, pp. 331–339, 1981.

Anexo A: Propriedades das Substâncias Puras

	ÁGUA	ACETONA	AMES	CUMENO	FENOL
Formula Molecular	H ₂ O	C ₃ H ₆ O	C ₉ H ₁₀	C ₉ H ₁₂	C ₆ H ₆ O
CAS ¹	7732-18-5	67-64-1	98-83-9	98-82-8	108-95-2
Massa Molecular (g/gmol) ¹	18,02	58,08	118,18	120,19	94,11
Pressão Crítica (Pa) ²	22,056E+6	4,701E+6	3,360E+6	3,209E+6	6,130E+6
Temperatura Crítica (K) ²	647,13	508,20	654,00	631,00	694,25
Volume Crítico (m ³ /kmol) ²	0,056	0,209	0,399	0,434	0,229
Fator Acêntrico ²	0,3449	0,3065	0,3230	0,3274	0,4435
Z _{ra} ²	2,4317E-1	2,4548E-1	2,5626E-1	2,6190E-1	2,7777E-1
Momento Dipolar (Debye) ²	1,850	2,881	0,770	0,390	1,454
Antoine A ^{3,4}	18,3036	16,6513	16,3308	15,9722	16,4279
Antoine B ^{3,4}	3816,44	2940,46	3644,30	3363,60	3490,89
Antoine C ^{3,4}	-46,13	-35,93	-67,15	63,37	98,59
Tsonopoulos A ⁵	0,0279	-0,0309	0,0000	0,0000	-0,0136
Tsonopoulos B ⁵	0,0229	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

1 - NIST

2 - DIPPR

3 - REID *et. al.*(1977) [49]

4 - $\ln P(mmHg) = A - \frac{B}{T(K)+C}$

5 - TSONOPOULOS (1974) [4]

Anexo B: Parâmetros UNIQUAC/UNIFAC

MAGNUSSEN *et. al.*(1981) [50]

Parâmetro de área e volume

	ÁGUA	ACETONA	AMES	CUMENO	FENOL
R (base molar)	0,9200	2,5735	5,0401	5,0434	3,5517
Q (base molar)	1,4000	2,3360	3,9560	3,8160	2,6800
R (base mássica)	0,05105	0,04431	0,04265	0,04196	0,03774
Q (base mássica)	0,07770	0,04022	0,03347	0,03175	0,02850

Grupos e sub-grupos envolvidos neste trabalho

Grupo principal	Sub-grupos
1	CH ₃ ; C
2	CH ₂ =C
3	AC; ACH
8	H ₂ O
9	ACOH

Parâmetros de interação entre os grupos

Grupo	1	2	3	8	9
1	0	74,54	-114,8	1300,0	2255,0
2	292,3	0	340,7	896,0	–
3	156,5	-94,78	0	859,4	1649,0
8	342,4	220,6	378,8	0	344,5
9	-159,8	–	-473,2	-595,9	0

Anexo C: Parâmetros ajustados de ELL

Sistema água (1) + acetona (2) + α -metil estireno (3), 50 °C

Modelo	Parâmetros		
NRTL	$A_{12} = 222,99 \pm 7,5200$	$A_{21} = 297,20 \pm 18,340$	$\alpha_{12} = 0,33108 \pm 0,2003E-1$
	$A_{13} = 3000,0 \pm 1224,1$	$A_{31} = 1885,4 \pm 1797,5$	$\alpha_{13} = 0,26532 \pm 0,2980E-2$
	$A_{23} = 362,87 \pm 60,940$	$A_{32} = -388,87 \pm 23,090$	$\alpha_{23} = 0,47000 \pm 0,2120E-1$
UNIQUAC	$A_{12} = 72,988 \pm 14,680$	$A_{21} = 83,739 \pm 18,996$	
	$A_{13} = 207,97 \pm 56,309$	$A_{31} = 1238,3 \pm 645,38$	
	$A_{23} = -113,94 \pm 10,079$	$A_{32} = 214,19 \pm 22,953$	

Sistema água (1) + acetona (2) + α -metil estireno (3), 60 °C

Modelo	Parâmetros		
NRTL	$A_{12} = 278,40 \pm 7,0391$	$A_{21} = 313,28 \pm 16,005$	$\alpha_{12} = 0,33108 \pm 0,13802E-1$
	$A_{13} = 3000,0 \pm 679,37$	$A_{31} = 1885,4 \pm 1350,1$	$\alpha_{13} = 0,26532 \pm 0,27331E-2$
	$A_{23} = 390,93 \pm 52,186$	$A_{32} = -391,84 \pm 20,808$	$\alpha_{23} = 0,47000 \pm 0,17521E-1$
UNIQUAC	$A_{12} = 30,030 \pm 20,932$	$A_{21} = 157,21 \pm 31,699$	
	$A_{13} = 603,23 \pm 474,53$	$A_{31} = 523,35 \pm 173,93$	
	$A_{23} = -115,89 \pm 8,1184$	$A_{32} = 219,63 \pm 20,208$	

Sistema água (1) + acetona (2) + cumeno (3), 50 °C

Modelo	Parâmetros		
NRTL	A12 = 523,18 +/- 10,437	A21 = 253,23 +/- 17,050	$\alpha_{12} = 0,34110 \pm 0,34907E-2$
	A13 = 2818,8 +/- 144,39	A31 = 1695,7 +/- 298,30	$\alpha_{13} = 0,26551 \pm 0,16502E-2$
	A23 = 556,87 +/- 11,054	A32 = -45,153 +/- 6,9322	$\alpha_{23} = 0,46999 \pm 0,12778E-1$
UNIQUAC	A12 = -199,57 +/- 10,249	A21 = -120,69 +/- 10,832	
	A13 = 403,53 +/- 60,687	A31 = 3000,0 +/- 0,25E6	
	A23 = 676,40 +/- 1937,2	A32 = -691,31 +/- 203,53	

Sistema água (1) + acetona (2) + cumeno (3), 60 °C

Modelo	Parâmetros		
NRTL	A12 = 516,55 +/- 7,0286	A21 = 324,89 +/- 12,466	$\alpha_{12} = 0,34110 \pm 0,19551E-2$
	A13 = 2560,8 +/- 136,99	A31 = 2213,9 +/- 249,40	$\alpha_{13} = 0,26551 \pm 0,14854E-2$
	A23 = 604,08 +/- 8,7764	A32 = -79,483 +/- 5,2670	$\alpha_{23} = 0,46999 \pm 0,92056E-2$
UNIQUAC	A12 = -11,880 +/- 8,3861	A21 = 255,77 +/- 18,177	
	A13 = 136,34 +/- 27,451	A31 = 3000,0 +/- 45522	
	A23 = -59,880 +/- 4,6490	A32 = 151,39 +/- 7,5849	

Sistema água (1) + acetona (2) + fenol (3), 50 °C

Modelo	Parâmetros		
NRTL	A12 = 8,9164 +/- 28,248	A21 = 313,65 +/- 38,669	$\alpha_{12} = 0,20000 \pm 0,28274E-1$
	A13 = 1254,1 +/- 12,237	A31 = -101,14 +/- 4,9244	$\alpha_{13} = 0,34783 \pm 0,26693E-2$
	A23 = -271,63 +/- 37,081	A32 = -1079,6 +/- 14,622	$\alpha_{23} = 0,28950 \pm 0,95774E-2$
UNIQUAC	A12 = -1044,4 +/- 43,919	A21 = 3000,0 +/- 4,52E5	
	A31 = 441,63 +/- 12,224	A13 = -221,47 +/- 4,7160	
	A23 = 319,33 +/- 85,092	A32 = -1357,9 +/- 20,066	

Sistema água (1) + acetona (2) + fenol (3), 60 °C

Modelo	Parâmetros		
NRTL	A12 = 128,21 +/- 27,876	A21 = 257,78 +/- 36,136	$\alpha_{12} = 0,20000 \pm 0,29591E-1$
	A13 = 1259,8 +/- 10,701	A31 = -122,44 +/- 4,5902	$\alpha_{13} = 0,34783 \pm 0,24328E-2$
	A23 = -308,40 +/- 32,391	A32 = -990,25 +/- 13,432	$\alpha_{23} = 0,28950 \pm 0,10099E-1$
UNIQUAC	A12 = -906,73 +/- 71,686	A21 = 2999,7 +/- 5,68E5	
	A13 = 437,63 +/- 10,427	A31 = -230,21 +/- 4,0589	
	A23 = 219,98 +/- 47,810	A32 = -1187,1 +/- 13,718	

Anexo D: Parâmetros ajustados de ELV

Sistema água (1) + acetona (2) + α -metil estireno (3), 760 mmHg

Modelo	Parâmetros		
NRTL	$A_{12} = 1880,4 \pm 1929,7$	$A_{21} = 239,39 \pm 407,40$	$\alpha_{12} = 0,33108$
	$A_{13} = -2296,6 \pm 2,25E4$	$A_{31} = 3000,0 \pm 3,32E4$	$\alpha_{13} = 0,26532$
	$A_{23} = -3000,0 \pm 5,48E4$	$A_{32} = 1460,1 \pm 1,77E4$	$\alpha_{23} = 0,47000$
UNIQUAC	$A_{12} = 785,48 \pm 241,14$	$A_{21} = -60,268 \pm 45,466$	
	$A_{13} = 2805,9 \pm 3,3E10$	$A_{31} = -357,64 \pm 744,43$	
	$A_{23} = -1677,0 \pm 2,85E7$	$A_{32} = 2962,5 \pm 1,28E9$	

Sistema água (1) + acetona (2) + cumeno (3), 760 mmHg

Modelo	Parâmetros		
NRTL	$A_{12} = 666,36 \pm 151,48$	$A_{21} = 192,18 \pm 76,684$	$\alpha_{12} = 0,33108$
	$A_{13} = 1782,1 \pm 2742,5$	$A_{31} = 666,71 \pm 6991,4$	$\alpha_{13} = 0,26532$
	$A_{23} = 139,25 \pm 522,18$	$A_{32} = 3000,0 \pm 1,49E4$	$\alpha_{23} = 0,47000$
UNIQUAC	$A_{12} = -118,18 \pm 55,710$	$A_{21} = 489,76 \pm 131,79$	
	$A_{13} = 412,55 \pm 436,68$	$A_{31} = 438,26 \pm 759,47$	
	$A_{23} = 492,55 \pm 702,96$	$A_{32} = -324,70 \pm 239,95$	