



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
Curso de Graduação em Engenharia Química



ISABELA ACHILES

**ESTUDO E MELHORIA DO APARATO EXPERIMENTAL  
DESTINADO À DETERMINAÇÃO DE DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO  
LÍQUIDO-VAPOR**

UBERLÂNDIA - MG

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
Curso de Graduação em Engenharia Química



ISABELA ACHILES

**ESTUDO E MELHORIA DO APARATO EXPERIMENTAL  
DESTINADO À DETERMINAÇÃO DE DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO  
LÍQUIDO-VAPOR**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para a aprovação na disciplina Trabalho de Conclusão de Curso, do curso de Engenharia Química.

**Orientadora:** Marina Seixas Pereira

UBERLÂNDIA – MG

2019

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA MONOGRAFIA DA DISCIPLINA TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE ISABELA ACHILES APRESENTADA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM 12/02/2019.

## **BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>a</sup>. Marina Seixas Pereira  
Orientadora – FEQUI/UFU

---

Prof. Carlos Henrique Ataíde  
FEQUI/UFU

---

Prof. Claudio Roberto Duarte  
FEQUI/UFU

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por me proporcionar perseverança e sabedoria e por me guiar em todas minhas decisões realizadas até aqui.

Aos meus pais, Eunice e Carlos, por todos os ensinamentos, apoio e proteção em todos os momentos que necessitei e pela confiança depositada.

A toda minha família, que me proporcionou momentos de alegria e amor para que eu pudesse encarar essa jornada.

Aos meus amigos e colegas de curso, por compartilhar experiências que contribuíram para o sucesso desta caminhada.

À minha orientadora, Marina Seixas, pela orientação, apoio e disponibilidade para sanar todas as minhas dúvidas referentes ao trabalho.

Às meninas responsáveis pelo Laboratório Didático da FEQUI, por todo o auxílio com a utilização dos equipamentos e ajustes necessários para a realização dos experimentos.

Ao corpo docente da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, que contribuiu de forma direta e indireta para a conclusão deste trabalho.

## RESUMO

Devido à necessidade de otimização dos processos químicos industriais e de suas condições operacionais visando à redução de custos e aumento de sua eficiência e segurança, torna-se imprescindível a análise e a caracterização das propriedades físicas e termodinâmicas das substâncias envolvidas em todas as etapas dos processos. Em uma indústria química, possuem muitas unidades de separação e purificação, e dentre os processos de separação, a destilação é o mais empregado. E para que se obtenham resultados satisfatórios no processo de destilação, é indispensável o conhecimento do comportamento do equilíbrio existente entre as fases envolvidas. O estudo do equilíbrio pode ser realizado em equipamentos através de vários métodos presentes na literatura, e com o intuito de contribuir para o aperfeiçoamento dos métodos empregados atualmente, o presente trabalho irá apresentar um método de medição de dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV), a pressão constante, por meio de um aparato experimental obtido no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. O sistema estudado em questão foi água – etanol, e foram avaliados três métodos para obtenção de dados de equilíbrio, utilizando vidrarias para destilação, as quais passaram por modificações ao longo do trabalho com o intuito de aumentar a eficiência dos métodos estudados. Misturas com concentrações conhecidas foram adicionadas ao aparato experimental, onde, após entrar em ebulição e atingir o equilíbrio, foram obtidas amostras de vapor condensado e líquido residual. Para a obtenção de suas frações molares, utilizou-se o método da refratometria para medidas de concentrações em função do índice de refração. Foram aferidos dados de frações molares de etanol no líquido, no vapor, temperaturas de equilíbrio e também foi feita uma avaliação aplicando a Lei de Raoult nos resultados obtidos. Os dados foram comparados com a literatura através do cálculo do erro experimental. Apesar do aparato experimental utilizado não permitir o alcance do equilíbrio, ou seja, foi atingida somente uma aproximação deste, os dados de frações molares do líquido foram condizentes com a literatura em alguns casos. Porém, as frações molares de vapor não foram conclusivas. As modificações realizadas na vidraria de destilação utilizada proporcionaram uma melhora no alcance dos dados da fase líquida.

## SUMÁRIO

<b>Banca Examinadora.....</b>	<b>i</b>
<b>Agradecimentos.....</b>	<b>ii</b>
<b>Resumo.....</b>	<b>iii</b>
<b>Lista de Figuras.....</b>	<b>vi</b>
<b>Lista de Tabelas.....</b>	<b>vii</b>
<b>Nomenclatura.....</b>	<b>viii</b>
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Objetivos e Motivação.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Equilíbrio Termodinâmico .....	3
2.2. Fugacidade.....	4
2.3. Modelos simples para o equilíbrio líquido/vapor.....	5
2.3.1. Lei de Raoult .....	5
2.3.2. Lei de Henry.....	6
2.4. Consistência Termodinâmica .....	7
2.5. Métodos de determinação de dados de Equilíbrio Líquido-Vapor.....	8
2.5.1. Método de Destilação.....	9
2.5.2. Método Estático.....	10
2.5.3. Método de Circulação .....	10
2.5.4. Método Isopiéstico .....	13
2.5.5. Método do Ponto de Bolha e Orvalho.....	14
2.5.6. Método de Fluxo .....	15
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	17
3.1. Reagentes.....	17
3.2. Unidade Experimental .....	17
3.2.1. Aparato Experimental .....	17
3.2.2. Refratômetro de Abbe.....	19
3.2.3. Banho Termostatizado .....	19
3.2.4. Vidrarias.....	20
3.3. Alterações na Unidade Experimental .....	21
3.3.1. Método de Aquecimento da Mistura .....	21

3.3.2.Leitura da Temperatura.....	21
3.3.3.Mudanças nas Vidrarias .....	22
3.4. Procedimentos Experimentais .....	22
3.4.1.Método 1 .....	22
3.4.2.Método 2 .....	23
3.4.3.Método 3 .....	23
3.5. Erros Experimentais .....	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	24
4.1. Curvas de Calibração.....	24
4.2. Dados experimentais e Diagramas de Equilíbrio .....	25
4.2.1.Método 1 .....	26
4.2.2.Método 2 .....	27
4.2.3.Método 3 .....	28
4.2.4.Erros Experimentais.....	29
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....	31
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	32

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Método de Destilação.....	9
Figura 2.2: Método Estático.....	10
Figura 2.3: Método de Circulação.....	11
Figura 2.4: Ebuliômetro de “Fischer”.....	12
Figura 2.5: Diagrama T-x,y para o sistema heptano (1) e dodecano (2) a 40 kPa.....	13
Figura 2.6: Curva de equilíbrio à temperatura constante para ilustrar o método do ponto de bolha e orvalho.....	14
Figura 2.7: Instrumento de determinação de pontos de bolha e orvalho.....	15
Figura 2.8: Ebuliômetro dinâmico de Fluxo de Cathala.....	16
Figura 3.1: Unidade Experimental inicial utilizada no trabalho.....	18
Figura 3.2: Refratômetro de Abbe.....	19
Figura 3.3: Banho Termostatizado TE-184.....	20
Figura 3.4 (a) e (b): Vidrarias utilizadas nos experimentos.....	20
Figura 4.1: Curva de calibração água-etanol com fração molar de 0-1 de etanol.....	24
Figura 4.2: Curva de calibração água-etanol com fração molar de 0-0,5 de etanol.....	25
Figura 4.3: Diagrama de Equilíbrio Método 1 – 1ª Etapa.....	26
Figura 4.4: Diagrama de Equilíbrio Método 1 – 2ª Etapa.....	27
Figura 4.5: Diagrama de Equilíbrio Método 2 – 1ª Etapa.....	28
Figura 4.6: Diagrama de Equilíbrio Método 2 – 2ª Etapa.....	28
Figura 4.7: Diagrama de Equilíbrio Método 3.....	29



**LISTA DE TABELAS**

Tabela 3.1: Propriedades físicas Etanol.....	17
Tabela 4.1: Constantes da Equação de Antoine para cálculo da pressão de vapor do etanol...	25
Tabela 4.2: Resultados Método 1.....	26
Tabela 4.3 (a): Resultados Método 2 – 1ª Etapa.....	27
Tabela 4.3 (b): Resultados Método 2 – 2ª Etapa.....	27
Tabela 4.4: Resultados Método 3.....	29
Tabela 4.5: Erros associados ao método 1.....	29
Tabela 4.6: Erros associados ao método 2.....	30
Tabela 4.7: Erros associados ao método 3.....	30

## NOMENCLATURA

- $\alpha, \beta, \pi$  - Sobrescrito que identifica as fases
- $\mu_i$  - Potencial Químico de um componente  $i$
- $\gamma$  - Coeficiente de atividade
- $\phi$  - Coeficiente de Fugacidade
- E** - Sobrescrito Excesso
- $f$  - Fugacidade
- G** - Energia Livre de Gibbs
- H** - Constante de Henry
- $h$  - Entalpia Molar
- $i$  - Subscrito que identifica a espécie “ $i$ ”
- id** - Sobrescrito que indica condições ideais
- $l$  - Sobrescrito que indica fase líquida
- $n_i$  - Número de moles do componente  $i$
- P, p** - Pressão
- R** - Constante dos Gases
- sat** - Sobrescrito saturação
- T** - Temperatura
- $t$  - Subscrito que indica total
- V** - Volume Molar
- $v$  - Sobrescrito que indica fase vapor
- $x$  - Fração Molar na fase líquida
- $y$  - Fração Molar na fase gasosa
- ELV** - Equilíbrio Líquido-Vapor
- NRTL** - Do inglês “Non Random, Two-Liquid”
- UNIQUAC** - Do inglês “Universal Quase Chemical”

## 1. INTRODUÇÃO

Devido à necessidade crescente da otimização dos processos químicos industriais e conseqüentemente de suas condições operacionais visando à redução de custos e aumento de sua eficiência e segurança, a análise e a caracterização das propriedades físicas e termodinâmicas das substâncias envolvidas em todas as etapas dos processos tornam-se indispensáveis para o estudo do comportamento do processo analisado.

No projeto de uma indústria química, cerca de 70% dos custos estão relacionados com as unidades de separação e purificação (Mafra, 2005), e dentre os processos de separação, a destilação é o mais largamente empregado e um dos mais importantes. Para que se obtenham resultados satisfatórios com essa operação é essencial o conhecimento do comportamento do equilíbrio existente entre a fase líquida e vapor.

O equilíbrio químico é uma condição fundamental para prever o comportamento de fases nos processos de separação, e para isso, é necessário o conhecimento de propriedades termodinâmicas que permitam caracterizar e descrever o comportamento do sistema como um todo. Para que essa etapa ocorra de modo satisfatório é de suma importância que todas as suas análises e decisões se baseiem em dados da maior confiança, podendo-se citar os obtidos através do Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) (Amorim, 2007).

O estudo do equilíbrio entre fases é normalmente realizado em equipamentos mantidos a pressão ou temperatura constante, através de diversos métodos descritos na literatura para a obtenção destes dados, cada qual com suas vantagens e desvantagens, e através de testes de consistência termodinâmica é possível determinar se o método atende os resultados requeridos para cada aplicação.

Com o intuito de contribuir para o aperfeiçoamento dos métodos empregados atualmente, neste trabalho será apresentada uma técnica de medição de dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV), a pressão constante, em um aparato experimental obtido no Laboratório de Engenharia Química do curso de graduação de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

### 1.1. Objetivos e Motivação

A importância de se medir dados de equilíbrio líquido-vapor confiáveis é essencial para a confecção de diagramas de fases dos sistemas envolvidos, contribuindo diretamente com informações ao engenheiro para o projeto e operação de unidades de separação, e

também para o desenvolvimento de novos métodos de correlação, bem como a avaliação da teoria de misturas (Oliveira, 2003).

Portanto, destacando-se os objetivos principais do presente trabalho:

I. Propor melhorias para o aparato experimental e ao método empregado atualmente para obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor.

II. Determinação e representação dos dados de equilíbrio líquido-vapor (pressão, temperatura e composição das fases líquida e vapor) para o sistema água – etanol utilizando o aparato experimental existente no laboratório didático da Faculdade de Engenharia Química, com as devidas modificações posteriormente apresentadas.

A importância do requerimento desses dados de equilíbrio é a melhoria contínua do aparato experimental destinado à obtenção desses dados, que por sua vez, complementa os conteúdos desenvolvidos nas disciplinas do curso de engenharia química, uma vez que estas são essenciais para uma boa aprendizagem das operações unitárias envolvidas nos processos químicos e suas particularidades.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Equilíbrio Termodinâmico

Na termodinâmica, equilíbrio significa uma condição estática, ou seja, ausência de qualquer modificação de estado, onde todas as forças que agem em um determinado sistema estão perfeitamente equilibradas, isto implica um estado no qual todos os potenciais capazes de provocar algum tipo de fluxo sejam nulos (Smith *et al.*, 2007).

Nos processos convencionais das indústrias químicas, como destilação, absorção e extração há fases com diferentes composições em contato, e a transferência de massa entre essas fases altera a sua composição, quando não estão em equilíbrio. Para a análise dos processos e tratamento das condições da transferência de massa, a temperatura (T), pressão (P) e composição das fases no equilíbrio têm que ser conhecidas.

Nos processos convencionais das indústrias químicas, são três os possíveis potenciais a provocarem algum tipo de fluxo no sistema: I. Potencial Térmico, II. Potencial Mecânico. III. Potencial Químico. O equilíbrio termodinâmico entre as fases presentes em um sistema somente é alcançado quando se atinge o equilíbrio térmico, mecânico e químico.

O equilíbrio mecânico e térmico são facilmente identificados quando a temperatura e a pressão das fases envolvidas no sistema forem iguais. Porém, para se alcançar o equilíbrio químico, o potencial químico de um componente  $i$  ( $\mu_i$ ) em uma fase deve ser igual ao seu potencial químico para todas as fases do sistema (Veneral, 2010). Ou seja:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad 2.1$$

O potencial químico é definido para expressar matematicamente o equilíbrio de fases em termos de composição. É uma grandeza dependente da definição de energia de Gibbs (G), da temperatura, pressão e composição ou número de moles de cada componente ( $n_i$ ), portanto, é uma propriedade parcial molar da energia livre de Gibbs ( $\bar{G}_i$ ):

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \bar{G}_i \quad 2.2$$

## 2.2. Fugacidade

A aplicação de critério de equilíbrio é facilitada pela introdução do conceito de fugacidade, Lewis demonstrou que se trata de uma variável concreta e equivalente ao potencial químico, e possui unidades de pressão. A equação do critério de equilíbrio para cada componente para as fases líquida e vapor em uma mistura, na mesma temperatura em função da fugacidade é definida como:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad 2.3$$

O coeficiente de fugacidade ( $\hat{\phi}$ ) e o coeficiente de atividade ( $\gamma$ ) são funções auxiliares que surgem para relacionar a fugacidade com as propriedades mensuráveis *Pressão*, *Volume* e *Temperatura*. O coeficiente de fugacidade ( $\hat{\phi}$ ) está relacionado com a fugacidade da fase vapor, enquanto que o coeficiente de atividade ( $\gamma$ ) está relacionado com a fase líquida e são definidas respectivamente pelas equações 2.4 e 2.5 a seguir.

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i^v}{y_i P} \quad 2.4$$

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^l}{x_i f_i} \quad 2.5$$

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

$\gamma_i$  – coeficiente de atividade do componente  $i$  na fase líquida;

$\hat{f}_i^v$  e  $\hat{f}_i^l$  – fugacidade do componente  $i$  na fase vapor e na fase líquida, respectivamente;

$y_i$  – fração molar do componente  $i$  na fase vapor;

$x_i$  – fração molar do componente  $i$  na fase líquida;

$P$  – pressão;

$f_i$  – fugacidade do componente  $i$  puro no estado padrão;

O coeficiente de atividade expressa o afastamento da solução ideal em relação ao comportamento da solução real. Da mesma forma, o coeficiente de fugacidade expressa o

afastamento do gás ideal em relação ao comportamento do gás real. O termo  $f_i$  representa a fugacidade do estado padrão (referência) e é expresso por:

$$f_i = P_i^{sat} \cdot \phi_i^{sat} \cdot \exp \left[ \frac{V_i^l \cdot (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad 2.6$$

O termo exponencial é conhecido como *fator* ou *correção de Poynting*, o qual é responsável pelo aumento da fugacidade devido ao fato de que a pressão do sistema é maior que a pressão de vapor do líquido. Uma vez que o volume molar de um líquido é geralmente muito menor do que o de um gás, o *fator de Poynting* se torna importante somente em altas pressões (Sandler, 1989).

Substituindo-se as equações 2.4, 2.5 e 2.6 na equação 2.3, tem-se:

$$\hat{\phi}_i \cdot y_i \cdot P = \gamma_i \cdot x_i \cdot P_i^{sat} \cdot \phi_i^{sat} \cdot \exp \left[ \frac{V_i^l \cdot (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad 2.7$$

Esta é a equação utilizada para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor que pode ser aplicada a uma ampla variedade de misturas, a condições não ideais, e a sistemas com pressões baixas ou moderadas (Falleiro, 2009).

## 2.3. Modelos simples para o equilíbrio líquido/vapor

### 2.3.1. Lei de Raoult

As três hipóteses principais para os cálculos do equilíbrio líquido-vapor para a Lei de Raoult são:

- A fase líquida é uma solução ideal;
- A fase gasosa é uma mistura de gases ideais;
- A fugacidade do líquido independe da pressão.

Isso significa que a Lei de Raoult somente pode ser usada em pressões baixas a moderadas, e ela pode ter validade somente quando as espécies do sistema são quimicamente similares (Smith *et al.*, 2007).

A expressão que reflete as duas hipóteses citadas e fornece a expressão quantitativa para a Lei de Raoult é:

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad 2.8$$

O produto do lado esquerdo da equação é a pressão parcial da espécie  $i$  na fase vapor. O modelo fornece uma descrição real do comportamento de uma classe de sistemas pequena, porém, ela é útil para cálculos do ELV de forma mais simplificada, e como padrão de comparação para sistemas mais complexos.

Para uma mistura ou solução ser considerada ideal esta deve seguir a Lei de Raoult. Substituindo-se o termo do lado esquerdo da equação 2.8 pela pressão parcial da espécie  $i$ , temos:

$$p_i = x_i P_i^v \quad 2.9$$

O termo  $P_i^v$  representa a pressão de vapor do componente  $i$ . Para pressões baixas e moderadas, uma equação para o ELV mais realista é obtida quando a primeira hipótese é desprezada, ou seja, levam-se em conta os desvios da idealidade de soluções na fase líquida. Assim, insere-se um coeficiente de atividade ( $\gamma_i$ ), visto na sessão 2.2 na Lei de Raoult, obtendo-se a Lei de Raoult modificada:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad 2.10$$

### 2.3.2. Lei de Henry

O uso da Lei de Raoult requer um valor de  $P_i^{sat}$  na temperatura de sua utilização, assim, não é indicado para uma espécie que possui a temperatura crítica inferior à temperatura de utilização. Para pressões baixas, onde a fase vapor é considerada um gás ideal, e para uma espécie presente na fase líquida como um soluto muito diluído, a Lei de Henry é dada pela equação 2.11.

$$y_i P = x_i H_i \quad 2.11$$

Onde a pressão parcial da espécie  $i$  na fase vapor é diretamente proporcional à sua fração molar na fase líquida ( $x_i$ ).  $H_i$  é a constante de Henry.



## 2.4. Consistência Termodinâmica

As soluções líquidas são mais facilmente tratadas através de propriedades que medem o seu afastamento, não do comportamento de gás ideal, mas sim do comportamento de solução ideal, às mesmas condições de pressão, temperatura e composição, por meio das funções de excesso. Para uma solução ideal, todas as propriedades de excesso são zero. Para a termodinâmica do equilíbrio de fases, a função de excesso mais útil é a energia de Gibbs de excesso. A energia de Gibbs em excesso, é definida como:

$$G^E = G - G^{id} \quad 2.12$$

As funções de excesso podem ser negativas ou positivas, representando desvios negativos ou positivos do comportamento da solução ideal. A expressão para energia de Gibbs para excesso total, relacionando os coeficientes de atividade com a função de Gibbs em excesso é:

$$G^E = RT \sum_i n_i \ln \gamma_i \quad 2.13$$

A equação de Gibbs-Duhem aplicada a função de Gibbs em excesso determina que:

$$\sum_{i=1}^N x_i d \ln \gamma_i = \frac{V^E}{RT} dP - \frac{h^E}{RT^2} dT \quad 2.14$$

Em que  $V^E$  e  $h^E$  são respectivamente, o volume molar em excesso e a entalpia molar em excesso. A equação 2.14 compõe a base do desenvolvimento de teses para avaliação da consistência termodinâmica de dados experimentais. Para temperatura e pressão constante, a equação 2.14 pode ser simplificada:

$$\left( \sum_{i=1}^N x_i d \ln \gamma_i = 0 \right)_{T,P} \quad 2.15$$

Diferenciando-se a Equação 2.13 a temperatura e pressão constantes, obtemos uma relação que possibilita o cálculo dos coeficientes de atividade individuais  $\gamma_i$  a partir de  $G^E$ :

$$RT \ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial (n_t G^E)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n \neq i} \quad 2.16$$

Sendo  $n_t$  o número total de moles da mistura líquida.

O conhecimento do comportamento de  $G^E$  permite calcular diversas propriedades dos sistemas através de relações termodinâmicas. Os modelos de  $G^E$  são utilizados para os cálculos de equilíbrio do sistema. Existem diversos modelos presentes na literatura envolvendo diversos parâmetros de ajuste, e também outros sendo propostos. Esses modelos expressam a relação entre  $G^E$  e a composição do sistema (Figueredo, 2013).

Modelos simples de  $G^E$  como Margules e Van Laar podem ser precisos para representar as não-idealidades das fases líquidas. Para sistemas mais complexos podem se utilizar modelos como Wilson, NRTL, UNIQUAC, entre outros. Tais modelos levam em consideração a interação entre as moléculas, que é expressa em parâmetros de interação binários, porém, não são fornecidos dados adequados em regiões próximas a diluição infinita (Coelho, 2011).

## 2.5. Métodos de determinação de dados de Equilíbrio Líquido-Vapor

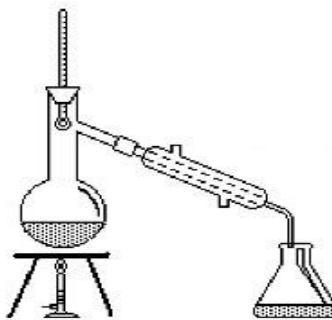
A escolha de uma técnica apropriada para a determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor deve-se levar em conta, a natureza química das substâncias presentes no sistema e a rapidez com que se deseja obter os dados (Falleiro, 2012), além de outros aspectos como as condições de temperatura e pressão que serão utilizadas. Assim, torna-se inviável e impossível obter um único equipamento capaz de determinar tais dados para todas as misturas possíveis e assim, atender suas particularidades e condições necessárias (Macedo, 1984). Cada técnica possui suas vantagens e desvantagens, e o que prevalece é o objetivo para o qual se destinam os dados.

Na literatura há vários trabalhos que apresentam algumas dessas técnicas, alguns estudados por Abbott (1986), Hála *et al.*(1967) e Chiavone Filho (1988) listam diversos métodos experimentais para a obtenção de dados de ELV. Neste trabalho serão apresentados alguns métodos dinâmicos e estáticos que foram desenvolvidos para pressões baixas e moderadas, uma vez que os experimentos apresentados serão conduzidos nessas condições, com as devidas melhorias e avanços alcançados nas últimas décadas.

- 1) Método de Destilação;
- 2) Método Estático;
- 3) Método de Circulação;
- 4) Método Isopiéstico;
- 5) Método do Ponto de Bolha e Orvalho;
- 6) Método de Fluxo;

### 2.5.1. Método de Destilação

É um dos métodos mais antigos de determinação de dados de ELV. Consiste na destilação de uma mistura líquida em um equipamento de destilação, em pressão constante por meio de uma bomba de vácuo (Venerai, 2010). Mede-se a temperatura em que o equilíbrio foi alcançado, nesse ponto, a temperatura da destilação permanece constante em um intervalo de tempo satisfatório. Então, coleta-se uma amostra do líquido residual e do vapor condensado nesse tempo. O aparato experimental utilizado no presente trabalho utiliza essa técnica de obtenção de dados de equilíbrio. A figura 2.1 abaixo exemplifica o esquema do método de Destilação.

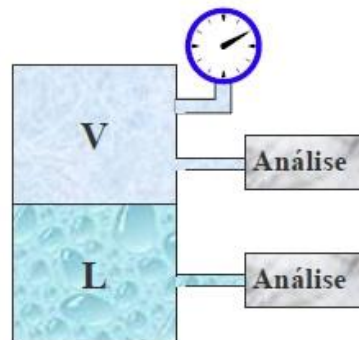


**Figura 2.1: Método de Destilação (Fonte: mundoeducacao.bol.uol.com.br).**

Apesar de uma facilidade na implementação da técnica, ela acarreta muitos erros devido à condensação de vapor nas paredes do equipamento durante o experimento e devido ao fato de não ter um contato entre a fase líquida e vapor, impossibilitando a formação do equilíbrio propriamente dito entre elas.

### 2.5.2. Método Estático

No sistema estático para obtenção de dados de equilíbrio, não há a recirculação de fases, o sistema com a mistura líquida e vapor, que deve ser anteriormente desgaseificada, para se evitar erros na medida de pressão, é deixado em equilíbrio em uma célula hermética selada conectada a um medidor de pressão e imersa em um ambiente isotérmico. O sistema é agitado até o equilíbrio ser atingido. O controle da temperatura nada mais é do que a própria técnica de operação para obter o equilíbrio, uma vez estabilizada a temperatura do sistema, a pressão também se estabiliza e o equilíbrio é então avaliado nessas condições (Chiavone-Filho, 1988).

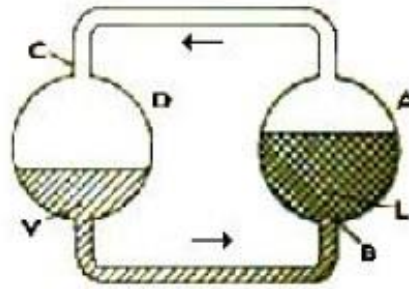


**Figura 2.2: Método Estático (Fonte: Amorim, 2007).**

É um método de execução simples, pois ocorre a obtenção do real equilíbrio entre a fase líquida e vapor, porém é limitado pela necessidade da degaseificação completa das substâncias envolvidas, o que se torna desejável um procedimento eficaz de remoção de gases voláteis.

### 2.5.3. Método de Circulação

As células de equilíbrio utilizando a recirculação de fases são responsáveis pela maioria dos dados de ELV a baixas pressões obtidos na literatura. Nesse método, há a recirculação de uma fase (líquida ou vapor) ou ambas, dependendo da configuração do equipamento utilizado. A célula é carregada com uma mistura líquida e esta é levada à ebulição à pressão constante. O esquema apresentado na figura 2.3 abaixo representa o método com a recirculação da fase vapor.



**Figura 2.3: Método de Circulação (Fonte: Oliveira, 2003).**

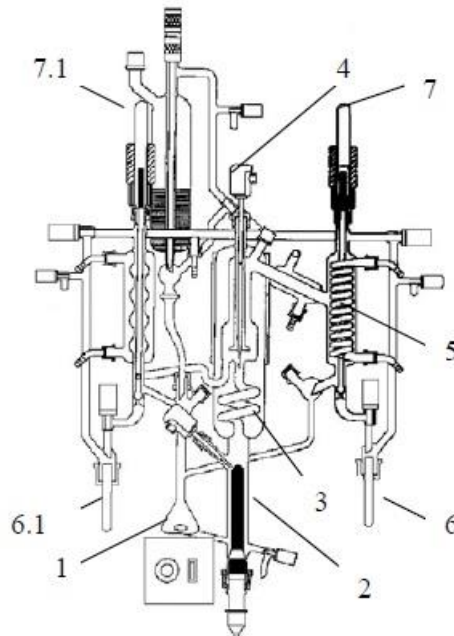
Os vapores provenientes da mistura fervente do frasco A atravessam o canal de vapor diretamente para o coletor D, onde é condensado. Ao atingir certo nível no coletor, o vapor condensado retorna ao frasco A de aquecimento por meio do canal de líquido. O equilíbrio é atingido após a recirculação contínua, assim, as composições dos frascos A e D permanecem invariantes. Amostras do vapor condensado e do líquido são coletadas e analisadas.

De acordo com Hála *et al.*,(1967), para que ocorra o verdadeiro equilíbrio nesse esquema, muitas condições devem ser satisfeitas, (1) não poderá haver gradientes de concentração no líquido em A, ou seja, há a necessidade de uma mistura perfeita, (2) o retorno do condensado deve ser perfeitamente misturado com o líquido no frasco A, e o líquido deve ser transportado de modo satisfatório a D, ou seja, sem condensação deste nas paredes do tubo de transporte, (3) as paredes do frasco A não deverão sofrer superaquecimento para que se evite a evaporação das bolhas que entram em contato com as paredes; e (4) o contato entre o líquido e o condensado que retorna deverá ocorrer sem parar a circulação.

Essas condições são muito difíceis de serem aplicados em um equipamento, há muitos trabalhos na literatura que apresentam aparelhos que foram propostos e posteriormente reformulados para correção de incertezas de dados de ELV. Os aspectos importantes desses equipamentos são o estabelecimento distinto de um estado estacionário, a redução de flutuações de pressão e a determinação de valores consistentes de equilíbrio. As temperaturas de equilíbrio e as composições da fase vapor são mais difíceis de serem estabilizadas, tornando-as variáveis mais sensíveis que as outras envolvidas. Entretanto, equipamentos que tiverem um bom projeto podem prever dados consistentes de equilíbrio líquido-vapor com relativa rapidez e baixo custo quando comparados ao método estático (Malanowski, 1982a).

Muitos aparelhos que aplicam esse método para obtenção de dados de equilíbrio foram desenvolvidos e apresentados nas literaturas, um exemplo de avanço obtido nos projetos desses aparelhos foi com o ebuliômetro de Fischer.

O ebuliômetro de Fischer é um equipamento onde há a recirculação das fases líquida e vapor em contato, até que o estado de equilíbrio seja alcançado. Um exemplo desse aparelho é mostrado na figura 2.4 a seguir.



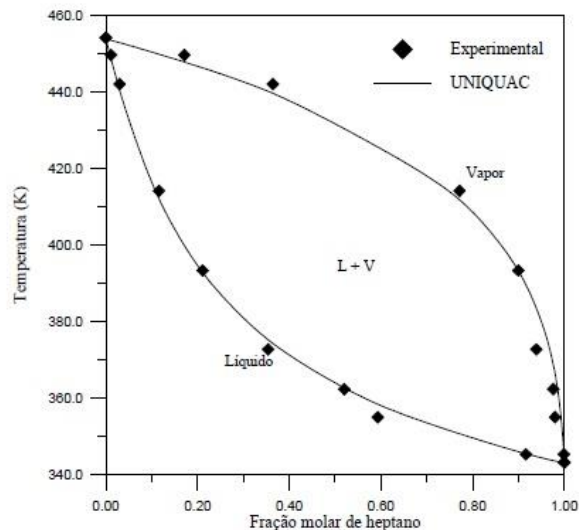
**Figura 2.4: Ebuliômetro de “Fischer” (Fonte: Oliveira, 2003).**

A mistura a ser aquecida é colocada no recipiente (1), onde é aquecida até entrar em ebulição na câmara (2). O vapor e as gotículas carregadas da fase líquida sobem através do tudo (3), que é denominado como “bomba Cottrell”. Durante esse percurso percorrido, há o contato entre o vapor e as gotículas de líquido, onde ocorre a troca de massa e energia entre as fases. Ao final da “bomba Cottrell”, a mistura entra em contato com um termopar, que registra a temperatura de equilíbrio no momento. O vapor continua subindo e atravessa o condensador (5), onde é condensado e posteriormente, retorna ao frasco da mistura inicial, onde as gotículas de líquido também retornam.

As fases vão sendo recirculadas continuamente, até que atinge o equilíbrio, ou seja, não há mais variação sensível na temperatura de equilíbrio, e então, são retiradas amostras da fase líquida (6.1) e da fase vapor (6) simultaneamente, através do acionamento das válvulas (7.1) e (7), respectivamente. As amostras podem ser posteriormente analisadas através de equipamentos como cromatógrafo, densímetro ou refratômetro para determinação das composições. Assim, obteremos todas as variáveis necessárias para a caracterização de equilíbrio do sistema, a pressão, temperatura e as composições das fases em equilíbrio.

As vantagens dessa técnica é o estabelecimento do equilíbrio de forma comparativamente rápida, com dados precisos de equilíbrio, não havendo a necessidade de degaseificação da mistura. Como desvantagens, podemos listar a necessidade de análise das fases em equilíbrio, não é indicado para sistemas com muita diferença na volatilidade relativa e uso limitado para componentes termicamente instáveis.

No trabalho de Oliveira (2003), foram apresentados resultados da obtenção de dados de equilíbrio para misturas multicomponentes de hidrocarbonetos alifáticos saturados, utilizando um Ebuliômetro de Fischer acoplado a um controlador, uma bomba de vácuo e um sistema de refrigeração. O diagrama T-x,y obtido para a mistura heptano (1) e dodecano (2) a 40 kPa é apresentado na figura 2.5.



**Figura 2.5: Diagrama T-x,y para o sistema heptano (1) e dodecano (2) a 40 kPa (Fonte: Oliveira, 2003).**

Os dados obtidos foram termodinamicamente consistentes pelo modelo UNIQAC, e apresentaram desvios médios absolutos entre as frações molares experimentais e calculadas, para o componente mais volátil na fase vapor, inferiores a 0,010.

#### 2.5.4. Método Isopiéstico

O método isopiéstico é aplicado exclusivamente a misturas que contém somente um componente volátil, que será tratado como solvente da mistura.

A solução de soluto (componente não volátil) e a solução de um soluto de referência no mesmo solvente são colocadas em recipientes herméticos separados. Os recipientes, que

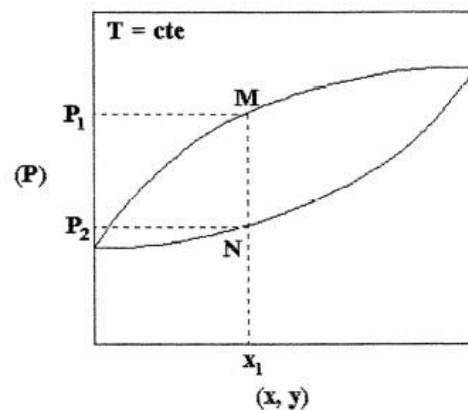
são feitos de metal normalmente e assentados em um bloco de metal perfurado para garantir condições isotérmicas entre eles. O ar é então bombeado para fora e o sistema é deixado em equilíbrio. O solvente é destilado lentamente entre as soluções, e quando as composições forem iguais em ambas, a condição de equilíbrio é alcançada. As composições são determinadas através de análises ou por pesagem das cargas (iniciais e resultantes) (Oliveira, 2003).

Uma vantagem desse método é que não são necessárias medidas de pressão, porém, o alcance do equilíbrio requer um longo tempo.

### 2.5.5. Método do Ponto de Bolha e Orvalho

O método do ponto de bolha e orvalho baseia-se na determinação de dados de pressão, temperatura e volume para misturas de composição conhecida em condições isotérmicas ou isobáricas. Um diagrama de pressão versus volume ou temperatura versus volume é construído e os pontos de bolha e orvalho são determinados a partir dos pontos de inflexão dessas curvas (Veneral, 2010).

Um esquema realizado de forma isotérmica pode ser observado esquematicamente na figura 2.6 a seguir, a partir da redução da pressão do sistema.



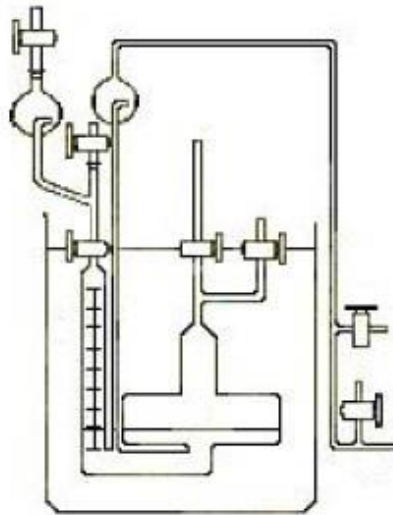
**Figura 2.6: Curva de equilíbrio à temperatura constante para ilustrar o método do ponto de bolha e orvalho (Fonte: Veneral, 2010).**

Uma amostra com composição  $x_1$  é submetida a uma pressão inicial ( $P_i$ ), superior à pressão de vapor da mistura, a pressão total é então reduzida gradualmente até que se atinja um valor ( $P_1$ ), onde se formará uma quantidade mínima de vapor, caracterizando o ‘Ponto de Bolha’ (M), nesse ponto, o vapor formado está em equilíbrio com o líquido. Reduzindo mais a pressão, chega-se a um valor de pressão ( $P_2$ ), onde praticamente todo o líquido foi vaporizado



e uma pequena quantidade está em equilíbrio com o vapor, caracterizando o ‘Ponto de Orvalho’(N).

Estudos realizados por Feller e McDonald (1950) apresentaram um aparelho destinado a operações com pressões inferiores à atmosférica e em condições isotérmicas para determinação dos pontos de bolha e orvalho. O aparelho encontra-se esquematizado na figura 2.7.



**Figura 2.7: Instrumento de determinação de pontos de bolha e orvalho (Fonte: Feller e McDonald, 1950).**

O método foi usado no estudo do comportamento de fases de hidrocarbonetos, com baixo peso molecular e em pressões elevadas. Com o desenvolvimento de aparelhos de circulação permitindo a obtenção de dados de equilíbrio consistentes e de forma rápida, fez com que o interesse por esse método diminuísse consideravelmente nos últimos anos.

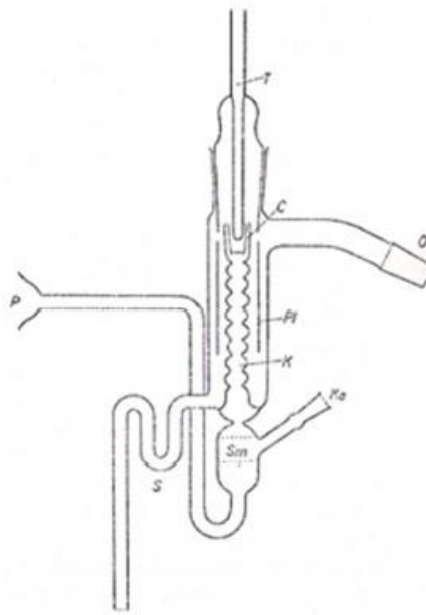
As vantagens desse método envolve a utilização para altas pressões e baixo consumo das substâncias empregadas. Porém, o método não é muito preciso e as medidas são bastante demoradas.

#### **2.5.6. Método de Fluxo**

Os métodos de fluxos foram desenvolvidos para sistemas termicamente instáveis, sistemas que apresentam miscibilidade limitada e/ou sistemas reativos. Nesse equipamento, é alimentado um fluxo uniforme de composição constante, através de um aquecedor na câmara de equilíbrio, onde a mistura está equilibrada e as fases líquida e vapor são imediatamente

separadas. Assim sendo, as substâncias envolvidas são aquecidas à temperatura de ebulição por um tempo e as amostras das fases em equilíbrio podem ser coletadas (Oliveira, 2003).

Um dispositivo baseado nesse princípio foi proposto por Cathala *et al.*, (1950), neste equipamento um dos componentes é inserido na forma de vapor superaquecido e o segundo componente inserido como líquido pré-aquecido. A câmara de mistura permite o perfeito contato entre as fases envolvidas. A mistura é impelida através da coluna até o tubo de Cottrell. Após o tubo, ocorre a separação das fases na câmara de equilíbrio e o termômetro registra a temperatura. O equipamento é representado pela figura 2.8 a seguir.



**Figura 2.8: Ebulliômetro dinâmico de Fluxo de Cathala (Fonte: Veneral, 2010).**

Onde  $S_m$  representa a câmara de mistura, K representa a coluna, C a bomba Cottrell, T representa o termômetro, P é a câmara de entrada de vapor,  $K_a$  a entrada de líquido, O é onde ocorre a saída do vapor e S a saída do líquido.

Como vantagens dessa técnica, podemos citar o rápido alcance do equilíbrio, aplicável também para sistemas de ELLV, e não é necessária a degaseificação da mistura. Porém, é limitado pelo alto consumo de substâncias puras e a introdução da alimentação e do calor deve ser realizadas em sintonia para redução de erros na realização do método.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas, inicialmente, as especificações dos materiais utilizados para determinação de dados experimentais de ELV. Em seguida, será apresentada a descrição do aparato e dos procedimentos experimentais adotados.

#### 3.1. Reagentes

Neste trabalho foram obtidos dados de equilíbrio líquido-vapor da solução binária água – etanol. As propriedades físicas importantes e o grau de pureza do reagente utilizado foram especificados na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1: Propriedades físicas Etanol.**

<b>Reagente</b>	<b>Fornecedor</b>	<b>Teor de Pureza (%)*</b>	<b>Ponto de Ebulição (°C)**</b>	<b>Índice de Refração (20°C)**</b>	<b>Densidade (kg/l) (25°C)*</b>
Etanol	Merck	99.9	78.4	1.3610	0.79

(Fonte: \*Fornecedor; \*\* [www.sindicucar-al.com.br](http://www.sindicucar-al.com.br))

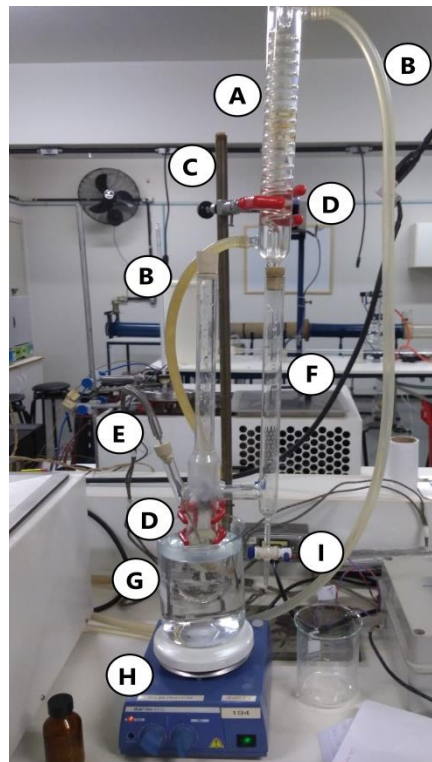
Para a preparação das soluções aquosas utilizou-se água destilada. Todos os reagentes foram utilizados sem qualquer tratamento ou purificação.

#### 3.2. Unidade Experimental

##### 3.2.1. Aparato Experimental

A unidade experimental apresentada na Figura 3.1 foi utilizada nos métodos que serão apresentados posteriormente neste trabalho, a qual era composta por uma vidraria para destilação simples acoplada a um condensador, agitador magnético, béquer e sensor de temperatura. O condensador foi conectado a um banho termostatizado a uma temperatura de 15°C para que ocorresse a condensação dos vapores formados na destilação. A função do agitador magnético é aquecer, ao banho Maria, a mistura a ser destilada contida na vidraria, assim, utilizou-se um béquer com água para que o aquecimento fosse homogêneo e pudesse ser controlado através da temperatura da água do banho Maria. Os equipamentos utilizados

foram obtidos no Laboratório Didático na Faculdade de Engenharia Química na Universidade Federal de Uberlândia.



**Figura 3.1: Unidade Experimental inicial utilizada no trabalho (Legenda: A.**

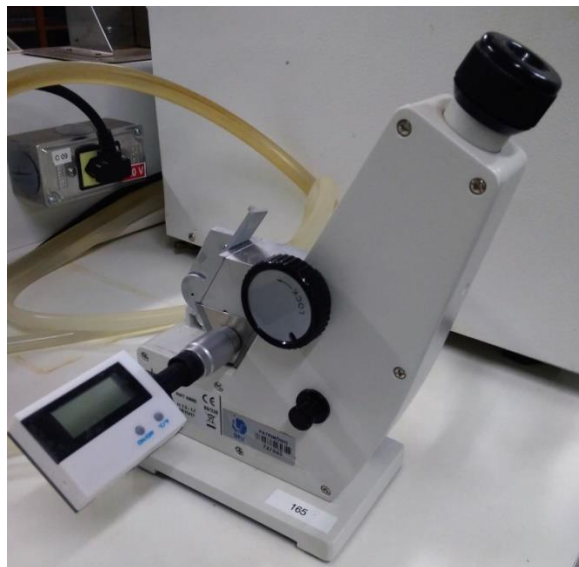
**Condensador; B. Mangueiras para o banho termostatizado; C. Suporte do aparato; D. Garras do suporte; E. Sensor de temperatura fase líquida; F. Vidraria para Destilação; G. Béquer; H. Agitador Magnético; I. Saída do vapor condensado).**

A solução binária a ser estudada é preparada com concentração conhecida e introduzida na célula através da entrada (E), onde se encontra o sensor de medição de temperatura da fase líquida. Liga-se o agitador magnético (H) para o aquecimento da água contida no béquer (G), de forma a proporcionar um aquecimento homogêneo para a mistura inicial. Quando a mistura atinge a ebulição, a fase vapor passa pelo gargalo da vidraria, e sobe até o condensador, sendo condensado, e retornando à vidraria, ficando próximo à saída (I). O ponto de equilíbrio experimental da mistura é caracterizado pela temperatura aferida pelo sensor, a qual fica invariante por um período de tempo, e a taxa de evaporação constante. A pressão na unidade experimental é a ambiente, e o experimento é conduzido à pressão constante. Após a mistura permanecer em equilíbrio, é coletada uma amostra de vapor condensado na saída (I), e uma de líquido residual na saída (E). Os métodos para obtenção das

amostras de líquido e condensado no equilíbrio serão apresentados na seção 3.4, em Procedimentos Experimentais.

### 3.2.2. Refratômetro de Abbe

Para confecção das curvas de calibração da mistura utilizada na construção dos diagramas de equilíbrio líquido-vapor, a fim de se obter as frações molares dos componentes envolvidos, foi estudado e utilizado o método de refratometria, empregando-se um refratômetro de Abbe, modelo RMT, apresentado na Figura 3.2, com entrada para conexão de banho termostático.



**Figura 3.2: Refratômetro de Abbe.**

### 3.2.3. Banho Termostatizado

Para o condensador acoplado à unidade experimental utilizou-se um banho termostatizado com água a 15°C, e no Refratômetro de Abbe utilizou-se um banho termostatizado com água a 20°C para medidas de índice de refração.

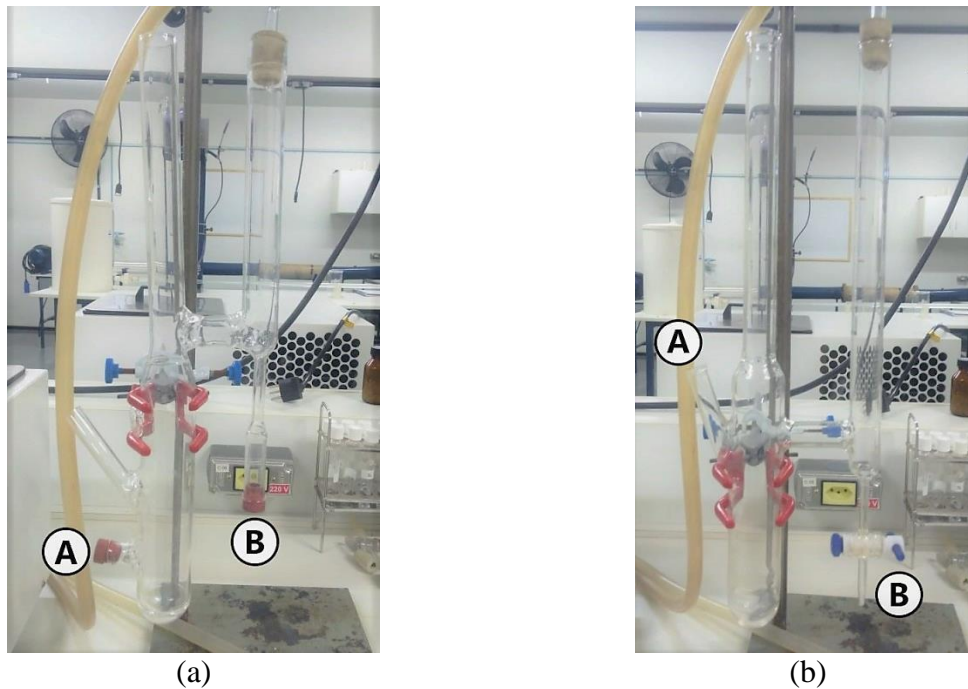
O modelo do banho utilizado em ambos os casos foi o modelo TE-184, apresentado na Figura 3.3.



**Figura 3.3: Banho Termostático TE-184.**

### 3.2.4. Vidrarias

No esquema da unidade experimental apresentada na Figura 3.1, foram utilizadas duas vidrarias para destilação ao longo do presente trabalho, a vidraria indicada na Figura em questão foi a primeira vidraria utilizada nos métodos para obtenção de dados de equilíbrio, após estudos e análises dos resultados obtidos utilizando essa vidraria, e para maior eficiência dos métodos, foi posteriormente confeccionada a segunda vidraria para a realização dos métodos. As duas vidrarias são apresentadas nas Figuras 3.4 (a) e (b).



**Figura 3.4 (a) e (b): Vidrarias utilizadas nos experimentos (Legenda: A. Saída Líquido; B. Saída Vapor Condensado).**

### **3.3. Alterações na Unidade Experimental**

O aparato experimental apresentado na Figura 3.1 foi resultante de algumas modificações que foram feitas nas unidades experimentais anteriores ao longo desse trabalho visando à otimização e maior eficiência dos métodos para obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor. Para realização de tais modificações foram realizados testes e análises para melhoria contínua da Unidade Experimental.

#### **3.3.1. Método de Aquecimento da Mistura**

Na unidade experimental anterior à unidade apresentada na Figura 3.1, o aquecimento do recipiente que continha a mistura inicial a ser destilada, era realizado primeiramente por uma manta aquecedora com regulagem eletrônica. Com esse equipamento, os testes realizados não obtiveram resultados satisfatórios, pois o tempo de aquecimento era muito alto, o controle da temperatura era difícil, e a distribuição do aquecimento não era homogênea na vidraria, prejudicando assim a estabilização da temperatura de equilíbrio da mistura aquecida.

A manta aquecedora foi substituída então por um agitador magnético, que contém uma placa de aquecimento de aço fino, com temperatura ajustável e uniforme em toda a placa. Assim, as temperaturas de equilíbrio das misturas destiladas foram alcançadas mais rapidamente e com maior eficácia no controle. A utilização no béquer com agitação e banho Maria proporcionou à mistura um aquecimento homogêneo e facilmente controlado.

#### **3.3.2. Leitura da Temperatura**

Na unidade experimental antiga, a observação da temperatura da mistura destilada era realizada através de um termômetro de vidro, com bulbo de mercúrio. Além da dificuldade na leitura da temperatura, outros aspectos fizeram com que se substituísse o termômetro pelo termopar. Podemos citar a facilidade de mobilidade do termopar dentro da vidraria; possibilitando a captação da temperatura na interface do líquido e vapor; o tempo de resposta menor comparado ao termômetro, e a facilidade da leitura, pois com o termopar, a leitura é realizada por um computador.

### 3.3.3. Mudanças nas Vidrarias

As vidrarias do aparato experimental apresentadas nas Figuras 3.4 (a) e (b) foram utilizadas nos métodos que serão apresentados na sessão 3.4. A vidraria (a) foi confeccionada com a finalidade de aperfeiçoar a obtenção das amostras de líquido e vapor após a destilação em comparação à vidraria (b). Como mudanças, podemos observar as saídas A e B, de líquido e vapor, respectivamente.

A saída A (a) foi inserida com o intuito de coletar uma amostra do líquido residual após a destilação com uma seringa, de modo que a vidraria permanecesse fechada, evitando perda de líquido por evaporação. A saída B (a) foi inserida com o mesmo intuito que a saída A, porém, para a coleta de vapor condensado.

As mudanças foram necessárias pela alta quantidade de líquido que poderia ser perdida por evaporação ao entrar em contato com o ar externo na vidraria anterior, na qual a coleta de líquido residual e vapor condensado se davam pelas saídas A (b) e B (b), respectivamente, por meio de uma pipeta, para coleta do líquido, e para coleta do vapor, pela torneira localizada na saída B (b).

## 3.4. Procedimentos Experimentais

Nessa seção, serão apresentados os métodos de obtenção de amostras de líquido e vapor condensado no aparato experimental, realizados com a mistura binária água – etanol, para determinação dos dados experimentais de ELV. Vários métodos foram aplicados no presente trabalho com o intuito de posteriormente seus resultados serem analisados e discutidos.

### 3.4.1. Método 1

No primeiro método para obtenção de dados de equilíbrio, após a mistura inicial de concentração conhecida entrar em ebulição e atingir o equilíbrio, coletou-se uma amostra do líquido residual e uma amostra do vapor condensado. Tal método foi realizado na vidraria (b) apresentada na Figura 3.4. Após as amostras serem coletadas, mediu-se o índice de refração por refratometria. Esse método foi realizado em duas etapas, na primeira, usaram-se concentrações de 0,3; 0,6 e 0,8 molares de etanol, e na segunda etapa foram utilizadas concentrações de 0,1 a 0,6 molares de etanol.



### 3.4.2. Método 2

Também realizado na vidraria (b), esse método foi realizado em duas etapas, após a mistura entrar em ebulição na célula de equilíbrio, foi realizado um esgotamento do vapor condensado na saída B. Na primeira etapa, após o esgotamento, foi coletado o condensado a cada 2 minutos, até totalizar 10 minutos, ou seja, coletaram-se 5 amostra de vapor condensado.

Na segunda etapa, foi coletado o condensado nos tempos 2, 3 e 5 minutos. Depois de coletar o vapor condensado, nas duas etapas, foi coletada uma amostra do líquido residual pela saída A, através de uma pipeta graduada. Após, mediu-se o índice de refração de todas as amostras coletadas. Esse método foi realizado com as concentrações de 0,1 e 0,5 molares de etanol na primeira etapa e com 0,1 e 0,3 molares de etanol na segunda etapa.

### 3.4.3. Método 3

O método 3 foi o único método realizado com a vidraria (a) representada na Figura 3.4, e consistiu na obtenção de amostra de vapor condensado e líquido residual quando a mistura inicial atingiu o equilíbrio. Como as saídas dessa vidraria são vedadas para não haver o contato entre a mistura destilada e o ar externo à vidraria, as coletas de vapor condensado e líquido residual foram realizadas através de seringas, e as amostras foram colocadas em frascos herméticos que por sua vez, também estavam vedados. Os frascos foram levados à refrigeração, até que atingissem a mesma temperatura, e então, mediu-se o índice de refração das amostras. Foram utilizadas concentrações de 0,1 a 0,5 molares de etanol nesse método.

## 3.5. Erros Experimentais

Para o cálculo dos erros obtidos, fez-se a comparação das frações molares experimentais de etanol no vapor e no líquido, com as frações obtidas pela literatura, utilizando a equação 3.1 abaixo.

$$Erro (\%) = \left| \frac{x, y_{exp} - x, y_{lit}}{x, y_{lit}} \right| \times 100 \quad 3.1$$

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos experimentos e as análises realizadas na determinação dos dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema água – etanol, através da determinação das composições das fases líquida e vapor por refratometria.

Também serão apresentadas as curvas de calibração confeccionadas para aferição da fração molar da mistura em função do índice de refração, conforme os procedimentos experimentais descritos no Capítulo 3. A precisão e qualidade dos resultados serão discutidas, assim como as observações sobre o sistema utilizado e os métodos aplicados.

### 4.1. Curvas de Calibração

Para a determinação da fração molar da mistura binária estudada através da refratometria, preparou-se, com o auxílio de uma balança analítica, soluções binárias de concentrações conhecidas, variando-se a fração molar do etanol para todo o intervalo de composição molar entre 0 e 1, para a primeira curva de calibração, e entre 0 e 0,5 para a segunda curva de calibração. Assim, pôde-se determinar o índice de refração das misturas, permitindo a construção das curvas de calibração, que relaciona a fração mássica de um dos componentes do sistema com o índice de refração da mistura, que por sua vez, é aferido pelo refratômetro. A curva de calibração 1, representada na Figura 4.1 foi obtida à temperatura ambiente (25°C) e a curva de calibração 2, representada na Figura 4.2 foi obtida à temperatura de 20°C no banho termostatizado.

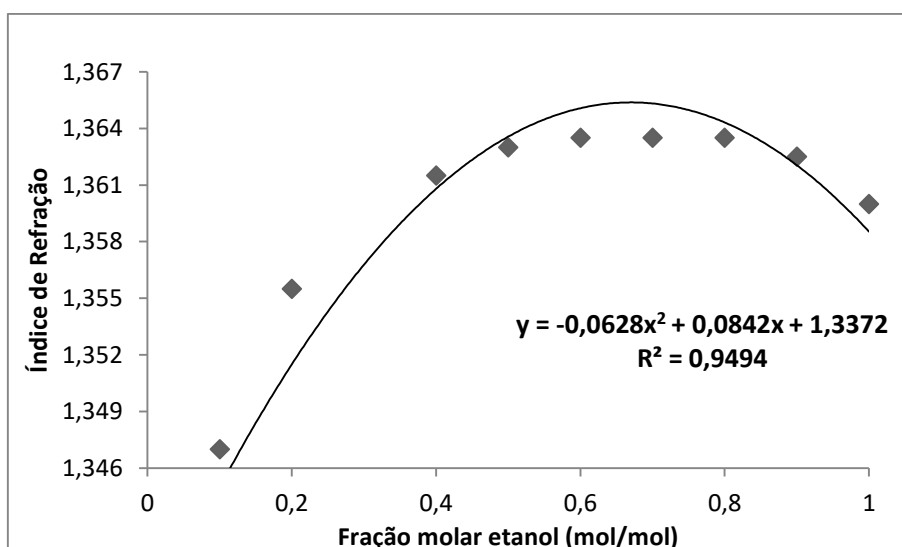
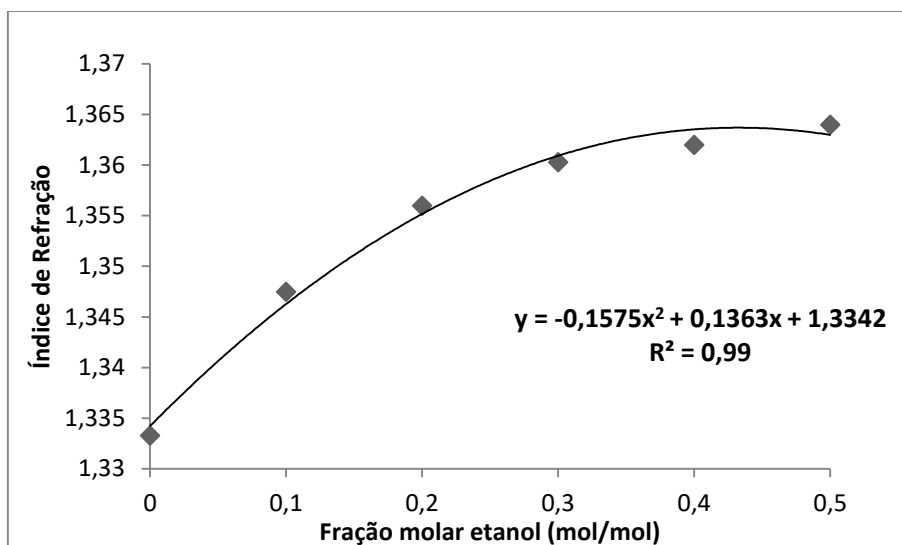


Figura 4.1: Curva de calibração água-etanol com fração molar de 0-1 de etanol.



**Figura 4.2:** Curva de calibração água-etanol com fração molar de 0-0,5 de etanol.

Através das curvas de calibração, pode-se observar que a curva contida no intervalo de 0 a 0,5 molar de etanol melhor representa o sistema em questão, pois possui um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) maior que o obtido pela curva 1. Esse comportamento também foi verificado no artigo de (Galvão *et al*, 2015) para a mistura água – etanol.

#### 4.2. Dados experimentais e Diagramas de Equilíbrio

Neste Capítulo serão apresentados os resultados dos dados de equilíbrio obtidos, os valores da fração molar de etanol no líquido, fração molar do vapor, as temperaturas de equilíbrio e a fração molar teórica de etanol no vapor, calculado pela Lei de Raoult, através da Equação 2.8 apresentada no Capítulo 2 deste trabalho.

A pressão de saturação  $P_i^{sat}$  foi calculada para o etanol através da Equação de Antoine, utilizando as temperaturas de equilíbrio dos sistemas estudados e os parâmetros utilizados são apresentados na Tabela 4.1 abaixo.

**Tabela 4.1:** Constantes da Equação de Antoine para cálculo da pressão de vapor do etanol.

	A	B	C
<b>Etanol</b>	16,8958	3795,17	230,918

Fonte: (Smith *et al.*, 2007)

#### 4.2.1. Método 1

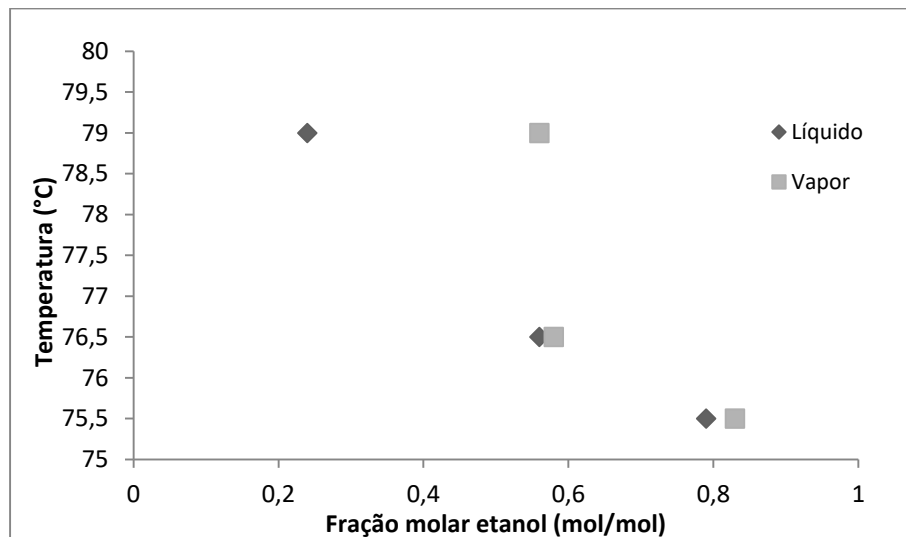
Na tabela 4.2 são apresentados os resultados obtidos aplicando o método experimental 1 mostrado na Seção 3.4.

**Tabela 4.2: Resultados Método 1.**

	Conc. etanol	x experimental	x literatura*	y experimental	y literatura*	y teórico	T equilíbrio (°C)
<b>1ª Etapa</b>	<b>0,3</b>	0,24	0,27	0,56	0,56	0,27	79
	<b>0,6</b>	0,56	0,54	0,58	0,66	0,57	76,5
	<b>0,8</b>	0,79	0,79	0,83	0,80	0,77	75,5
<b>2ª Etapa</b>	<b>0,1</b>	0,07	0,08	0,55	0,44	0,09	82,1
	<b>0,2</b>	0,19	0,17	0,59	0,53	0,22	79,5
	<b>0,3</b>	0,28	0,27	0,59	0,56	0,31	78,5
	<b>0,4</b>	0,35	0,36	0,59	0,60	0,38	77,9
	<b>0,5</b>	0,52	0,46	0,59	0,64	0,54	77
	<b>0,6</b>	0,59	0,58	0,75	0,68	0,60	76,6

\*Fonte: (Gmehling, 1988)

As figuras 4.3 e 4.4 ilustram os Diagramas de Equilíbrio obtidos com o método 1, na 1ª e 2ª etapa, respectivamente.



**Figura 4.3: Diagrama de Equilíbrio Método 1 – 1ª Etapa.**

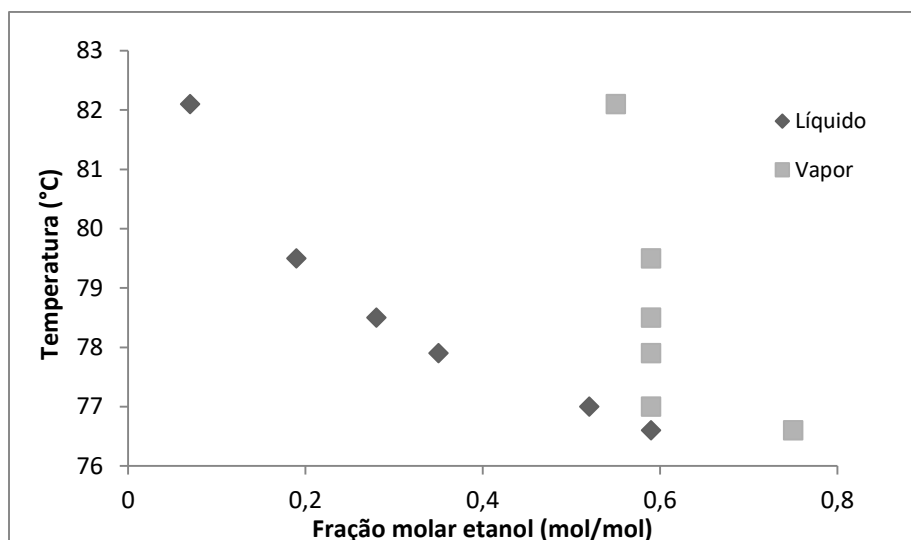


Figura 4.4: Diagrama de Equilíbrio Método 1 – 2ª Etapa.

#### 4.2.2. Método 2

Nas tabelas 4.3 (a) e (b) são apresentados os resultados obtidos aplicando o método experimental 2, mostrado na seção 3.4, na 1ª e 2ª etapa, respectivamente.

Tabela 4.3 (a): Resultados Método 2 – 1ª Etapa.

	Conc. etanol	x exp	x lit*	y <sub>1</sub> exp	y <sub>2</sub> exp	y <sub>3</sub> exp	y <sub>4</sub> exp	y <sub>5</sub> exp	y lit*	y teórico	T equil. (°C)
1ª	0,1	0,03	0,09	0,47	0,52	0,52	0,52	0,52	0,44	0,04	82,5
Etapa	0,5	0,46	0,46	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,64	0,49	77,5

\*Fonte: (Gmehling, 1988).

Os valores de  $y_i$ ,  $i=1-5$ , caracterizam os pontos que foram coletados de 2 em 2 minutos, totalizando 10 minutos no último ponto.

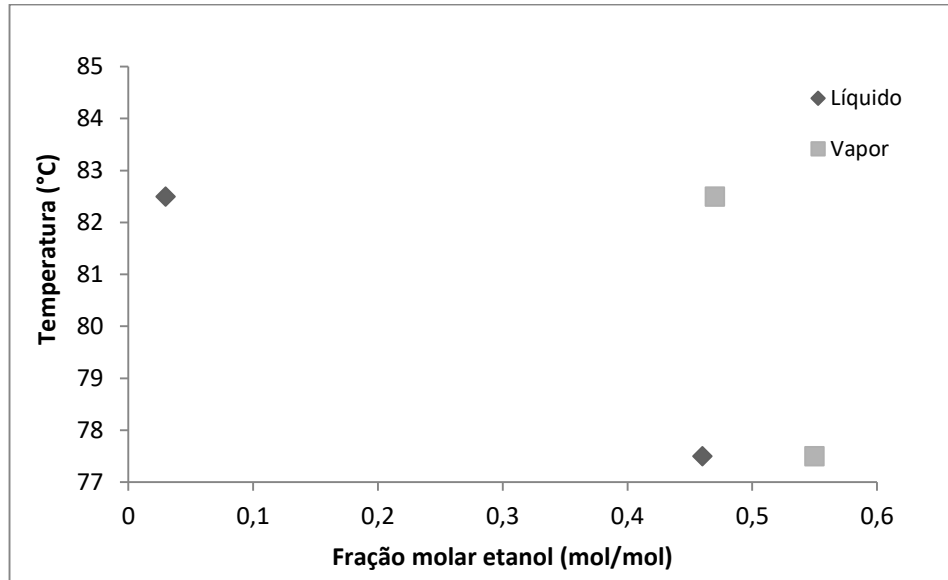
Tabela 4.3 (b): Resultados Método 2 – 2ª Etapa.

	Conc. etanol	x exp	x lit*	y <sub>1</sub> exp	y <sub>2</sub> exp	y <sub>3</sub> exp	y lit*	y teórico	T equilíbrio (°C)
2ª	0,1	0,04	0,09	0,55	0,53	0,52	0,44	0,05	83,5
Etapa	0,3	0,28	0,27	0,55	0,59	0,54	0,56	0,32	79

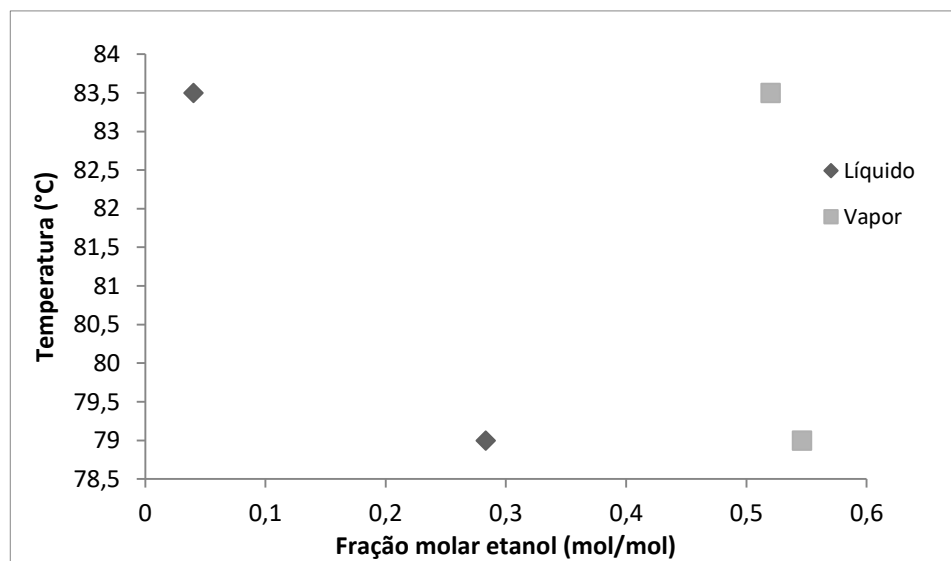
\*Fonte: (Gmehling, 1988)

Os valores de  $y_i$ ,  $i=1-3$  caracterizam os pontos coletados nos minutos 2, 3 e 5, respectivamente.

As figuras 4.5 e 4.6 apresentam os Diagramas de equilíbrio obtidos com o método 2, na 1ª e 2ª etapa, respectivamente.



**Figura 4.5: Diagrama de Equilíbrio Método 2 – 1ª Etapa.**



**Figura 4.6: Diagrama de Equilíbrio Método 2 – 2ª Etapa.**

### 4.2.3. Método 3

Na tabela 4.4 são apresentados os resultados obtidos aplicando o método experimental 3, mostrado na seção 3.4.

Tabela 4.4: Resultados Método 3.

Conc. Etanol	x experimental	x literatura*	y experimental	y literatura*	y teórico	T equilíbrio (°C)
0,1	0,07	0,07	0,52	0,41	0,10	84
0,2	0,18	0,20	0,52	0,53	0,24	82,6
0,3	0,34	0,30	0,71	0,59	0,40	79,7
0,4	0,52	0,33	0,71	0,60	0,56	78
0,5	0,49	0,50	0,78	0,65	0,53	77,9

\*Fonte: (Gmehling, 1988)

O diagrama de equilíbrio obtido com esse método está representado na figura 4.7 abaixo.

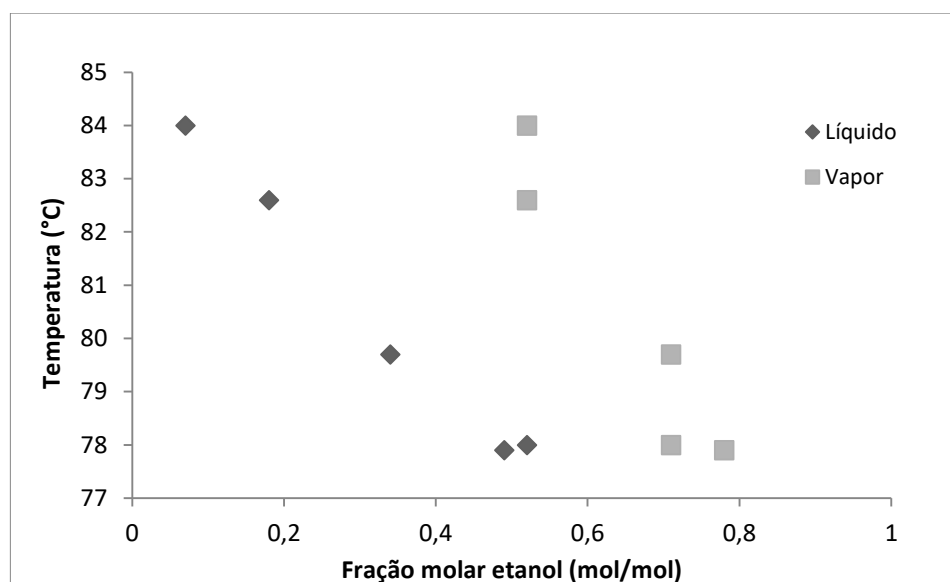


Figura 4.7: Diagrama de Equilíbrio Método 3.

#### 4.2.4. Erros Experimentais

Nas tabelas 4.5 a 4.7 a seguir são apresentados os erros obtidos comparando as frações de etanol experimentais no vapor e no líquido com as frações dadas pela literatura.

Tabela 4.5: Erros associados ao método 1.

	Concentração	x (%)	y (%)
1ª Etapa	0,3	11,11	0
	0,6	3,7	12,12
	0,8	0	3,75

<b>2ª Etapa</b>	<b>0,1</b>	12,5	25
	<b>0,2</b>	11,76	11,32
	<b>0,3</b>	3,70	5,36
	<b>0,4</b>	2,78	1,67
	<b>0,5</b>	13,04	7,81
	<b>0,6</b>	1,72	10,29

**Tabela 4.6: Erros associados ao método 2.**

	<b>Concentração</b>	<b>x (%)</b>	<b>y (%)</b>
<b>1ª Etapa</b>	<b>0,1</b>	66,67	6,82
	<b>0,5</b>	0	14,06
<b>2ª Etapa</b>	<b>0,1</b>	55,56	18,18
	<b>0,3</b>	3,70	1,79

**Tabela 4.7: Erros associados ao método 3.**

<b>Concentração</b>	<b>x (%)</b>	<b>y (%)</b>
<b>0,1</b>	0	26,83
<b>0,2</b>	10	1,89
<b>0,3</b>	13,33	20,34
<b>0,4</b>	57,57	18,33
<b>0,5</b>	2	20

De acordo com os resultados apresentados acima, podemos observar que os valores experimentais das frações molares de etanol no líquido condizem com os valores obtidos da literatura na mesma temperatura de equilíbrio em alguns casos, porém, os valores experimentais das frações de etanol no vapor não são conclusivos, uma vez que os métodos aplicados não caracterizam pontos de equilíbrio exatos, e sim, uma aproximação destes.

Podem ser inferidos nos experimentos erros ocasionados nas técnicas adotadas em relação à coleta das amostras, por exemplo, pode ter ocorrido uma possível evaporação do vapor condensado ao entrar em contato com o ar nas saídas das vidrarias, e ao serem colocadas as amostras no refratômetro para medição dos índices de refração.

Quanto aos métodos adotados, os mesmos não conseguem caracterizar pontos de equilíbrio, e sim, pontos de destilação, pois o aparato experimental, apesar das modificações implementadas, não é adequado para prever dados de equilíbrio. Portanto, foi realizada uma tentativa para a aproximação do equilíbrio, porém, foram obtidos resultados satisfatórios apenas para a fase líquida.

Os valores teóricos das frações de vapor, calculadas pela Lei de Raoult, apresentada na Equação 2.8, mostram que a fase líquida não pode ser representada como uma solução ideal.



Para a obtenção de valores consistentes, teríamos que considerar a não idealidade do líquido e incluir o coeficiente de atividade na equação, utilizando a Lei de Raoult Modificada, apresentada na Equação 2.10.

Os coeficientes de atividade podem ser calculados seguindo alguns modelos de G de excesso, como apresentados na Sessão 2.4 em Consistência Termodinâmica. Estes testes por sua vez não foram realizados, pois como os pontos obtidos não caracterizam dados de equilíbrio líquido-vapor, os resultados não seriam representativos.

Os resultados do Método 3, foram obtidos utilizando a vidraria modificada apresentada na Figura 3.4 (a), e pode-se aferir que não houve melhoras significativas nos resultados.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

No presente trabalho foram desenvolvidos métodos para obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) utilizando o aparato experimental presente no Laboratório da Faculdade de Engenharia Química na Universidade Federal de Uberlândia. O desenvolvimento desses métodos foi baseado em métodos existentes na literatura para aquisição destes dados, porém, com algumas limitações, como por exemplo, o aparato experimental, que por sua vez, não é destinado para a obtenção de dados de equilíbrio.

Os resultados obtidos retratam as dificuldades enfrentadas, tanto com os métodos empregados, quanto com o aparato experimental utilizado, pois, como os dados obtidos caracterizam linhas de destilação, não foi possível a análise complementar com os testes de consistência termodinâmica, por não se adequar ao caso estudado.

Apesar dos dados não caracterizarem pontos de equilíbrio, os métodos puderam apresentar uma aproximação, expressando a não idealidade da mistura utilizada, bem como as dificuldades de se trabalhar com esse tipo de sistema, composto por um componente muito volátil, como o etanol.

A refratometria, como método para obtenção da concentração da mistura, se mostrou um método relativamente simples de ser aplicado, porém, acarretando muitos erros devidos à evaporação do líquido quando colocado ao instrumento, além da dificuldade da leitura eficaz do índice de refração.

Como sugestões para trabalhos futuros, recomenda-se que seja realizado um estudo de outros equipamentos capazes de se obter dados precisos de equilíbrio líquido-vapor, bem como outros sistemas de misturas compatíveis. Além disso, também sugere-se um estudo de

outros métodos para obtenção da concentração das amostras, tendo em vista a identificação de possíveis erros associados à essas medidas.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBOT, M. M. *Low Pressure Equilibria: Measurement of VLE*, Fluid Phase Equilibria, v.29, p. 193-207, 1986.

AMORIM, J. A. *Obtenção e Modelagem de Propriedades Físico-químicas de Misturas de Hidrocarbonetos Visando o Processamento e a Caracterização*. Natal, Rio Grande do Norte, Brasil, 2007.

CATHALA, J.; HARDIC, D.; LECLERC, R. *Bull. Soc. Chim. France*. 17, 1129, 1950.

CHIAVONE-FILHO, O. *Medição Experimental do Equilíbrio Líquido-Vapor pelo Método Estático nas baixas pressões*. Tese de Mestrado, UFRJ/COPPE (orientador prof<sup>o</sup> Krishnaswamy Rajagopal), 1988.

COELHO, R. A. *Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Binários Envolvendo Ésteres Etílicos do Biodiesel (Glicerol ou Água) + Etanol: Dados Experimentais e Modelagem Termodinâmica*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2011.

FALLEIRO, R. M. M. *Determinação Experimental de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas Binárias de Componentes de Óleos Vegetais Através da Calorimetria Diferencial Exploratória*. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2009.

FALLEIRO, R. M. M. *Determinação Experimental de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas Binárias de Ésteres Graxos Etílicos e Ácidos Graxos Através de Calorimetria Exploratória Diferencial*. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2012.

FELLER, M.; McDONALD, H.J. *Anal. Chem.* v.22, p.338, 1950.

FIGUEREDO, A. L. *Determinação e Modelagem de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor Para o Sistema Ácido Oleico e Etanol*. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2013.

GALVÃO, A. C.; ROBAZZA, W. S.; SILVA, I. R.; ALMEIDA, C. M. *Estudo do Índice de Refração de Soluções Líquidas Binárias Formadas por Álcool e Água em diferentes temperaturas*. Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas, Santa Maria, v. 37, n. 4 set-dez, p. 641-650, 2015.

GMEHLING, J.; ONKEN, U.; RAREY-NIES, J. R. *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*. Vol 1. Frankfurt/Main: DECHEMA, 1988,

HÁLA, E.; PICK, J.; FRIED, V. e VILÍM, O. *Vapor-Liquid Equilibrium*. Pergamon Press, 1967.

MACEDO, M. E. R. *Determinação experimental, correlação e previsão de equilíbrio de fases*. Tese de Doutorado. Porto, Universidade do Porto, 1984.

MAFRA, M. R.. *Estudo Experimental e Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio de Fases (Líquido-Líquido e Líquido-Vapor) de Sistemas de Interesse da Indústria de Fenol*. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2005.

MALANOWSKI, S. *Experimental Methods for Vapour-Liquid Equilibria. Part a. Circulation Methods*. Fluid Phase Equilibria, v.8, p.197-219, 1982.

OLIVEIRA, H. N. M. *Determinação de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor para Sistemas Hidrocarbonetos e Desenvolvimento de uma nova Célula Dinâmica*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2003.

SANDLER, S. I. *Chemical and Engineering Thermodynamics*. 2 ed. Canadá: John Wiley & Sons, 1989.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2007.

VENERAL, J. G. *Equilíbrio Líquido-Vapor a Baixas Pressões de Ésteres de Ácidos Graxos e de Sistemas Relacionados à Produção de Biodiesel*. Dissertação de Mestrado. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. Rio Grande do Sul, 2010.