

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ANDRESSA AZIZ DINIZ ARAÚJO

**DESENVOLVIMENTO DE PLANILHAS EXCEL PARA ESTIMATIVAS DOS
COEFICIENTES DE ATIVIDADE E CÁLCULOS DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-
VAPOR DE MISTURAS BINÁRIAS EM BAIXAS PRESSÕES**

JOÃO PESSOA

2019

ANDRESSA AZIZ DINIZ ARAÚJO

**DESENVOLVIMENTO DE PLANILHAS EXCEL PARA ESTIMATIVAS DOS
COEFICIENTES DE ATIVIDADE E CÁLCULOS DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-
VAPOR DE MISTURAS BINÁRIAS EM BAIXAS PRESSÕES**

Trabalho Final de Curso apresentado ao Centro de
Tecnologia, da Universidade Federal da Paraíba,
como requisito parcial para a obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Nagel Alves Costa.

JOÃO PESSOA

2019

**Catalogação na publicação
Seção de Catalogação e Classificação**

A663d Araujo, Andressa Aziz Diniz.

Desenvolvimento de planilhas Excel para estimativas dos coeficientes de atividade e cálculos do equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias em baixas pressões / Andressa Aziz Diniz Araujo. - João Pessoa, 2019.

58 f. : il.

Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. Equilíbrio de Fases. 2. Sistemas Binários. 3. Líquido-vapor. 4. Baixa Pressão. 5. Modelos de Atividade. 6. Margules. 7. van Laar. 8. Wilson. 9. NRTL. 10. UNIQUAC. I. Título

UFPB/BC

Ac
Co

ANDRESSA AZIZ DINIZ ARAÚJO

**DESENVOLVIMENTO DE PLANILHAS EXCEL PARA ESTIMATIVAS DOS
COEFICIENTES DE ATIVIDADE E CÁLCULOS DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-
VAPOR DE MISTURAS BINÁRIAS EM BAIXAS PRESSÕES**

Monografia de graduação apresentada ao Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

RESULTADO: Aprovado NOTA: 10,0

João Pessoa, 08 de MAI de 2019

BANCA EXAMINADORA

Nagel Alves Costa

Prof. Dr. Nagel Alves Costa (orientador)
Universidade Federal da Paraíba

Sanierly da Paz do Nascimento

M.^a Sanierly da Paz do Nascimento (examinadora)
Universidade Federal da Paraíba

Levi Gomes de Oliveira

M.e Levi Gomes de Oliveira (examinador)
Universidade Federal da Paraíba

AGRADECIMENTOS

Sou imensamente grata a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, com a minha caminhada durante a graduação, especialmente:

Aos meus pais, Ana Lúcia e Alexandre, que, mesmo de longe, souberam me educar e sempre me incentivaram e apoiaram meus estudos. Aos meus irmãos, por todos os momentos compartilhados. A minha avó Munira, que é um exemplo de empoderamento, força e garra. A minha avó Marize, que foi quem me criou com todo o amor e carinho e me ensinou a ser tudo o que eu sou hoje; a ela devo minha retidão de caráter, e mesmo que hoje ela não saiba quem sou, eu nunca a esquecerei.

Agradeço também aos meus amigos do início do curso: André Chaves, Séfora Pereira, Ana Cláudia, Marcos Moraes e Victória Mochizuki. Os estudos, as provas e as paradas de ônibus teriam sido muito mais entediantes sem vocês para me fazerem dar umas risadas.

As irmãs que eu ganhei da vida: Dalila Fernandes, Fernanda Pazin, Gabrielle Figueiredo, Natália Fontoura e Gláucia Pereira por me darem morada durante o intercâmbio, por todas as experiências divididas longe de casa e pelo suporte que me deram em todos os momentos.

Agradeço aos amigos Matheus de Caldas, Nayara Barbosa, Winícius Raniere, Maria Helena, Rayanne Barros e Daniel Arnóbio por toda a ajuda na reta final, por todos os desafios que enfrentamos juntos e por todos os bons momentos que me proporcionaram. Tudo teria sido muito mais difícil sem vocês.

A Lucas Gonçalves, por todo o amor e compreensão, e por nunca me deixar desistir ou ser vencida pelo cansaço.

Agradeço a Cheng Lu por me aceitar em sua empresa e a Mingshan e Richard Loo por me ensinarem o que eu precisava saber. Agradeço a Arlindo Nunes pela oportunidade de estágio e por todas as vezes em que me chamou à sua sala para explicar o processo de produção de álcool conduzido pela *Japungu Agroindustrial S/A*.

Finalmente, agradeço a Prof.^a Vívian Stumpf por acreditar em mim desde o início e me orientar nas pesquisas científicas do LACAM desde a fundação do laboratório, ao Prof. Nagel Alves Costa por todos os ensinamentos e por toda a sua paciência durante a orientação desse trabalho e a Prof.^a Sharline Florentino por toda sua empatia e suporte que dá aos alunos do curso de Engenharia Química.

*“Não deixaremos de explorar
E o fim de toda a nossa exploração
Será chegar onde começamos
E conhecer este lugar pela primeira vez”*

T. S. Eliot

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo fornecer planilhas Excel para a resolução de problemas envolvendo o equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias. Inicialmente discutimos a natureza do equilíbrio, e então consideramos a regra das fases de Gibbs que fornece o número de variáveis independentes que é necessário para determinar estados de equilíbrio. Segue-se então uma discussão sobre os conceitos de idealidade e atividade. Na seção 3.6, é introduzida uma simples formulação que permite o cálculo de temperaturas, pressões e composições das fases para sistemas no equilíbrio líquido-vapor, conhecida como lei de Raoult, válida para sistemas em pressões baixas e moderadas e compostas por espécies quimicamente semelhantes. Em seguida, é tratada uma modificação da lei de Raoult que remove a restrição de espécies quimicamente similares a partir da introdução de um coeficiente que mede o grau de afastamento do comportamento ideal de uma solução, o coeficiente de atividade. Finalmente, há uma discussão sobre desvios da lei de Raoult e a possibilidade de formação de azeótropos. O último tópico da revisão teórica apresenta as equações dos modelos utilizados para a estimativa dos coeficientes de atividade. Seguindo para a metodologia, são descritas através de roteiros as construções de cada planilha de cálculo e funções do Excel utilizadas para tanto. Os resultados apresentam de forma sucinta os principais comportamentos apresentados pelos mais de 200 sistemas analisados.

Palavras-chave: Equilíbrio de Fases; Sistemas Binários; ELV; Baixa Pressão; Modelos de Atividade; Margules; van Laar; Wilson; NTRL; UNIQUAC.

ABSTRACT

This work aims to provide Excel spreadsheets for solving problems related to the liquid-vapor equilibrium of two-component mixtures. We first discussed the nature of equilibrium, and then considered the Gibbs phase rule that gives the number of independent variables that is required to determine steady state. Then, follows a discussion on the concepts of ideality and activity. In section 3.6, a simple formulation is introduced that allows the calculation of temperatures, pressures and compositions of the phases for systems in the liquid-vapor equilibrium, known as Raoult's law, valid for systems with low and moderate pressures and generally composed by chemically similar species. Then, a modification of Raoult's law is used, which removes the restriction of chemically similar species due to the introduction of a coefficient that measures the degree of deviation from the ideal behavior of a solution (the activity coefficient). Finally, there is a discussion of these deviations from Raoult's law and the possibility of formation of azeotropes. The last topic of the theoretical review presents the equations of the models used to estimate the activity coefficients. In the methodology section, the constructions of each spreadsheet and Excel functions used for both are described through scripts. The results summarize the main behaviors presented by more than 200 analyzed systems.

Key-words: Phase Equilibrium; Binary Systems; VLE; Low Pressure; Activity Models; Margules; van Laar; Wilson; NTRL; UNIQUAC.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Variáveis da regra das fases de um sistema multicomponente em ELV..... | 17 |
| Figura 2 – Desvios de composição efetiva que as soluções reais apresentam em relação a composição prevista pelo comportamento ideal | 20 |
| Figura 3 – Diagrama de fases para uma mistura binária ideal | 23 |
| Figura 4 – Diagrama Pxy a T constante: tetrahidrofurano (1)/1-propanol (2), a 60°C | 25 |
| Figura 5 – Diagrama Pxy a T constante: propanol (1)/piridina (2), a 60°C | 26 |
| Figura 6 – Diagrama Txy a P constante de um azeótropo de ponto de ebulição mínimo (como etanol e benzeno) | 27 |
| Figura 7 – O diagrama Txy a P constante de um azeótropo de ponto de ebulição máximo (como acetona e clorofórmio) | 27 |
| Figura 8 – Primeiros passos para a criação de listas no Excel | 30 |
| Figura 9 – Caixa de diálogo de criação de listas | 31 |
| Figura 10 – Caixa de diálogo de validação de dados | 32 |
| Figura 11 – Caixa de diálogo de validação de dados: inserir a lista de interesse | 32 |
| Figura 12 – Aparência da planilha após a validação da lista | 33 |
| Figura 13 – Caixa de diálogo de criação de matrizes | 33 |
| Figura 14 – Primeiros passos para inserção da função PROCV | 34 |
| Figura 15 – Caixa de diálogo que apresenta funções do Excel | 34 |
| Figura 16 – Caixa de diálogo da função PROCV | 35 |
| Figura 17 – Localização do Atingir Meta | 36 |
| Figura 18 – Caixa de diálogo do Atingir Meta | 36 |
| Figura 19 – Localização do Solver | 37 |
| Figura 20 – Caixa de diálogo do Solver | 37 |
| Figura 21 – Caixa de diálogo de restrições do Solver | 38 |
| Figura 22 – Dados do sistema metanol (1) – etanol (2) que apresenta comportamento aproximadamente ideal | 45 |
| Figura 23 – Diagrama que representa as etapas de uma destilação fracionada de dois líquidos voláteis..... | 47 |
| Figura 24 – Diagrama xy indicando estágios na destilação com refluxo total | 48 |
| Figura 25 – Dados do sistema metanol (1) – água (2) que apresenta desvio positivo em relação à lei de Raoult | 49 |

| | |
|--|----|
| Figura 26 – Dados do sistema clorofórmio (1) – metanol (2) que apresenta azeótropo de desvio positivo | 51 |
| Figura 27 – Dados do sistema 2-propanol (1) – ácido acético (2) que apresenta desvio negativo em relação à lei de Raoult | 54 |
| Figura 28 – Dados do sistema piridina (1) – ácido acético (2) que apresenta azeótropo de desvio negativo | 55 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Modelos para a correção da fase líquida | 28 |
| Tabela 2 – Dados experimentais do sistema binário metanol (1) – 1,4-dioxano (2) à 50°C | 43 |
| Tabela 3 – Sistemas binários que apresentam comportamento ideal | 48 |
| Tabela 4 – Sistemas binários que apresentam desvio positivo em relação à idealidade | 50 |
| Tabela 5 – Sistemas binários que formam azeótropos de máxima pressão e mínima temperatura | 52 |
| Tabela 6 – Sistemas binários que apresentam desvio negativo em relação à idealidade..... | 55 |
| Tabela 7 – Sistemas binários que formam azeótropos de mínima pressão e máxima temperatura | 56 |
| Tabela 8 – Estimativas dos parâmetros dos modelos de atividade | 56 |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 13 |
| 2. OBJETIVOS | 14 |
| 2.1 Objetivo geral | 14 |
| 2.2 Objetivos específicos | 14 |
| 3. REVISÃO TEÓRICA | 15 |
| 3.1 Equilíbrio líquido-vapor (ELV) | 15 |
| 3.2 Regra das fases de Gibbs para o ELV | 15 |
| 3.3 Pressão de vapor | 18 |
| 3.4 Solução ideal e solução real | 19 |
| 3.5 Atividade | 19 |
| 3.6 A Lei de Raoult e Dalton | 20 |
| 3.6.1 Lei de Raoult modificada | 22 |
| 3.7 Diagrama de fases | 23 |
| 3.8 Desvios da lei de Raoult e azeotropia | 25 |
| 3.9 Modelos de atividade | 28 |
| 4. METODOLOGIA | 30 |
| 4.1 Criação de listas e matrizes | 30 |
| 4.1.1 Criação e validação da lista | 30 |
| 4.1.2 Criação de matrizes | 33 |
| 4.2 PROCV | 34 |
| 4.3 Atingir Meta | 35 |
| 4.4 Solver | 36 |
| 4.5 Roteiros de cálculo | 38 |
| 4.5.1 Cálculo do Bolha T (P e x_1 conhecidos)..... | 38 |
| 4.5.2 Cálculo do Bolha P (T e x_1 conhecidos)..... | 40 |
| 4.5.3 Cálculo do Orvalho T (P e y_1 conhecidos) | 41 |
| 4.5.4 Cálculo do Orvalho P (T e y_1 conhecidos) | 42 |
| 4.5.5 Estimativa dos parâmetros dos modelos a partir de dados experimentais..... | 43 |
| 5. RESULTADOS | 45 |
| 5.1 Sistemas ideais | 45 |
| 5.2 Desvios positivos da idealidade | 49 |
| 5.3 Desvios negativos da idealidade | 54 |

| | |
|--|-----------|
| 5.4 Estimativa dos parâmetros a partir de dados experimentais | 56 |
| 6. CONCLUSÃO | 57 |
| REFERÊNCIAS | 58 |

1. INTRODUÇÃO

Na prática industrial, engenheiros lidam com misturas cujas mudanças de composição são o resultado esperado não apenas de reações químicas, mas de boa parte das operações industriais de transferência de massa. Desse modo, a composição se torna a principal variável em processos como destilação, absorção e extração, nos quais fases com diferentes composições são postas em contato, alterando-se essas composições através da transferência de massa até que as fases atinjam o equilíbrio. Na indústria, as fases coexistentes mais comuns são a líquida e a vapor, e, assim, o estudo do equilíbrio líquido-vapor torna-se essencial para o dimensionamento e projetos de equipamentos como torres de destilação e *flash*.

Um sistema isolado, constituído de fases líquida e vapor em contato direto, após um certo tempo atinge um estado final no qual não há tendência para ocorrerem mudanças em seu interior. A temperatura, a pressão e a composição das fases atingem valores finais que a partir daí permanecem fixos. O sistema está em equilíbrio. No entanto, no nível microscópico, as condições não são estáticas. As moléculas que constituem uma fase em um dado instante não são as mesmas que mais tarde ocuparão essa mesma fase. Moléculas com velocidades suficientemente altas posicionadas na proximidade da interface superaram as forças superficiais e passam para a outra fase. Contudo, a taxa média de passagem das moléculas é a mesma nas duas direções, não havendo então transferência líquida de matéria entre as fases (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2016, p. 252).

A termodinâmica do equilíbrio de fases trata de estabelecer as relações entre as várias propriedades intensivas (temperatura, pressão e composição) que predominam quando duas ou mais fases alcançam um estado de equilíbrio. O critério de equilíbrio permite escrever modelos matemáticos que descrevem o comportamento dessas fases. Em seguida, são elaborados procedimentos para solucionar o modelo matemático estabelecido. Para os casos que não permitem hipóteses simplificadoras, os cálculos exigem esquemas iterativos em virtude da complexa dependência funcional entre as propriedades do modelo estabelecido (COSTA, 2010). Nesse ponto, o Excel é uma planilha eletrônica com recursos poderosos, sendo bastante usado em engenharia devido às seguintes características: a) ampla disponibilidade; b) funções predefinidas (matemáticas e estatísticas); c) importação de dados (arquivos de dados, instrumentos de laboratórios e placa de aquisição de dados); d) ferramentas de análise (transformada rápida de Fourier: convolução, deconvolução, correlação e identificação de sistemas).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver planilhas de Excel capazes de fornecer resultados para os problemas envolvendo o equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias, sendo a fase líquida uma solução ideal ou real.

2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver planilhas para predição de coeficientes de atividade de misturas binárias utilizando os seguintes modelos de atividade para correção da não idealidade da fase líquida: Margules, van Laar, Wilson, NRTL (*Non-random two-liquid model*) e UNIQUAC (*Universal Quasi-chemical*).
- Verificar se há azeotropia nos sistemas analisados e se há predominância de forças atrativas ou repulsivas;
- Desenvolver planilhas para os problemas ELV (Bolha T, Bolha P, Orvalho T e Orvalho P) binário;
- Estimar os parâmetros A_{ij} (e α no caso de NRTL) de cada modelo a partir de dados experimentais.

3. REVISÃO TEÓRICA

3.1 Equilíbrio líquido-vapor (ELV)

Um sistema em equilíbrio não tende a mudar em nenhuma direção e permanecerá nesse estado até ser perturbado por mudanças de condições. O estado de equilíbrio importante é o equilíbrio dinâmico, em que os processos direto e inverso continuam a ocorrer, porém, suas velocidades são as mesmas (ATKINS JONES, 2012, p. 314). No equilíbrio líquido-vapor, em que as fases líquida e vapor estão em contato direto em um sistema fechado, isso significa que a velocidade de transferência de moléculas da fase líquida para a fase vapor é a mesma que a velocidade de transferência de moléculas da fase vapor para a fase líquida. Em outras palavras, os processos no nível microscópico continuam a ocorrer sem que haja percepção macroscópica de que há mudanças ocorrendo no sistema.

A pressão é a força motriz da transferência de energia com trabalho, a temperatura é a força motriz da transferência de calor e o potencial químico é a força motriz da transferência de massa entre fases e das reações químicas. Para que as fases estejam em equilíbrio, as pressões das fases devem ser iguais (equilíbrio mecânico), assim como as temperaturas (equilíbrio térmico) e os potenciais químicos (equilíbrio composicional) (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2016, p. 283).

O foco deste trabalho é a utilização dos modelos de atividade que serão apresentados mais à frente para a modelagem do equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias, cuja fase líquida pode ser uma solução ideal ou não.

3.2 Regra das fases de Gibbs para o ELV

Considerando um sistema constituído por π fases e contendo N componentes que não reagem, o número de variáveis que devem ser especificadas para que o sistema possa ser caracterizado é a diferença entre o número total de variáveis necessárias para caracterizar o estado intensivo e o número de equações independentes que podem ser escritas com estas variáveis. Em outros termos,

$$F = NI - NE \quad (1)$$

Em que NI é o número de variáveis intensivas, NE é o número de equações independentes e F é o número de graus de liberdade do sistema, ou seja, o número de variáveis que devem ser especificadas para que o sistema possa ser caracterizado. As variáveis da regra das fases de Gibbs são: composições, temperatura e pressão. Como o equilíbrio mecânico e térmico estabelecem que as pressões e temperaturas de todas as fases devem ser iguais, temos como variáveis uma temperatura e uma pressão. Sendo N o número total de componentes para cada fase, $N-1$ é a quantidade de variáveis independentes de composição de cada fase, pois a soma de todas as composições é um. Assim, o número total de variáveis intensivas é igual a:

$$NI = (N - 1)\pi + 1 + 1 \quad (2)$$

ou

$$NI = 2 + N\pi - \pi \quad (3)$$

O critério para o equilíbrio de fases estabelece que os potenciais químicos de cada componente em todas as fases devem ser iguais. Assim, o potencial de i em uma dada fase A deve ser igual ao potencial da fase B e da fase C em um sistema ternário, por exemplo. Por conseguinte, o potencial de i nas fases B e C são iguais, em virtude da dependência de que ambos são iguais a A. Consequentemente, para N componentes e π fases, o número de equações independentes é:

$$NE = (\pi - 1)N = \pi N - N \quad (4)$$

Em certas situações, restrições especiais podem ser impostas ao sistema de forma que permitam que equações adicionais sejam escritas, como, por exemplo, as equações de balanço de massa que são necessárias para calcular o número de pratos de uma coluna de destilação, devido ao fato de que há retirada de uma fração do vapor no topo da coluna e de uma fração de líquido ao fundo. Assim:

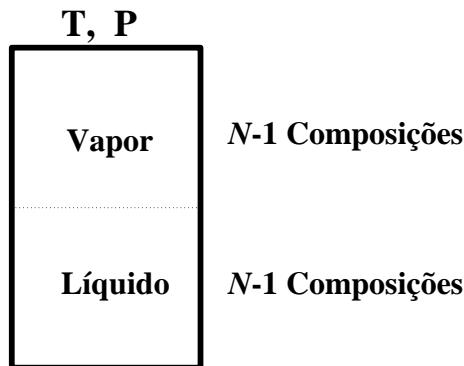
$$NE = \pi N - N + s \quad (5)$$

Em que s são as equações adicionais (a existência de restrições adicionais é equivalente a ter equações adicionais entre as variáveis). Substituindo as equações (3) e (5) na equação (1), obtemos:

$$F = 2 - \pi + N - s \quad (6)$$

Em que F é o grau de liberdade do sistema, ou seja, o número de variáveis que devem ser especificadas para que o sistema possa ser caracterizado, π é o número de fases, N é o número de componentes presentes e s é o número de restrições. O problema de ELV aborda um sistema multicomponentes sem reação, cujas variáveis da regra das fases são:

Figura 1 – Variáveis da regra das fases de um sistema multicomponente em ELV.



Fonte: Nagel Costa, 2010.

| | |
|----------------------------------|-------|
| Temperatura..... | 1 |
| Pressão..... | 1 |
| Composições na fase vapor..... | $N-1$ |
| Composições na fase líquida..... | $N-1$ |

O número total de variáveis intensivas no ELV é igual a $2N$.

Para o equilíbrio líquido-vapor em sistemas multicomponente, a regra das fases afirma que o grau de liberdade é $F = N$ se não houver nenhuma restrição. Portanto, apenas N entre as $2N$ variáveis são independentes. A especificação de N variáveis da regra das fases permite determinar as N variáveis restantes resolvendo o sistema de N equações de equilíbrio. No caso de um sistema binário, que será aqui abordado, 2 variáveis devem ser especificadas para que se possa determinar as outras 2 variáveis restantes.

3.3 Pressão de vapor

Em um sistema fechado, o líquido evapora-se até que seu vapor fique saturado de moléculas, ou seja, até que a transferência líquida de moléculas da fase líquida para a fase vapor não seja mais possível. Nesse ponto, o equilíbrio é atingido e a quantidade de líquido que evapora é a mesma que se condensa. A pressão exercida pelo vapor que está saturado sobre o líquido que lhe deu origem é chamada de pressão de vapor ou de pressão saturada. Essa pressão mede a tendência que um líquido tem de se evaporar. Quanto maior for sua pressão de vapor, mais volátil será o líquido e menor será sua temperatura de ebulição em comparação a outros líquidos com menor pressão de vapor na mesma temperatura de referência.

Neste trabalho, utilizou-se a equação de Antoine para o cálculo das pressões de vapor de substâncias puras, que fornece excelentes resultados em pressões baixas, próximas a 101,325 kPa.

$$\ln P^{sat}(kPa) = A - \frac{B}{T(K) + C} \quad (7)$$

Em que P^{sat} é a pressão de vapor ou pressão saturada e T é a temperatura. A equação (7) foi utilizada neste trabalho utilizando dados de pressão em kPa e temperatura em K. Outra forma da mesma equação utiliza o logaritmo na base 10.

$$\log_{10} P^{sat}(mmHg) = A - \frac{B}{T(^{\circ}C) + C} \quad (8)$$

Vale ressaltar que devido a mudança de base no logaritmo, é necessário converter as constantes A , B e C para a nova base. A equação (8) neste trabalho foi utilizada com dados de pressão em mmHg e temperatura em $^{\circ}C$. A equação de Antoine também pode ser expressa com a temperatura explícita a partir de simples manipulações algébricas:

$$T(K) = \frac{B}{A - \ln P^{sat}(kPa)} - C \quad (9)$$

Os parâmetros A , B e C da equação de Antoine são obtidos através da regressão de dados experimentais de pressões de vapor. As constantes utilizadas neste trabalho para os cálculos de pressão saturada ou de temperatura de ebulação foram fornecidas por Reid *et al.* (1977).

3.4 Solução ideal e solução real

Solução ideal é aquela em que as interações entre as moléculas de componentes diferentes em mistura são iguais às interações entre as moléculas dos componentes no estado puro. Em outras palavras, define-se uma solução como ideal ou perfeita quando os potenciais intermoleculares são os mesmos entre todos os componentes da mistura. Assim, em uma solução ideal dos componentes A e B , as forças intermoleculares são todas iguais, isto é, $u_{AA}(r) = u_{AB}(r) = u_{BB}(r)$, onde u_{ij} é o potencial intermolecular entre duas moléculas i e j .

As soluções apenas se aproximam da idealidade, portanto, quando são compostas por moléculas de componentes que são extremamente semelhantes, em composição e estrutura. Por exemplo, o tolueno, $C_6H_5CH_3$, forma soluções quase ideais com o benzeno, C_6H_6 . Logo, na solução ideal uma molécula rodeia-se indistintamente por moléculas do mesmo tipo ou de tipo diferente e as propriedades parciais de cada componente na solução são iguais as propriedades do componente puro na mesma temperatura e na mesma pressão.

As soluções reais são compostas por diferentes moléculas que não estão em perfeita interação entre si. Entretanto, quando a composição de um dos componentes da mistura tende a um, a solução real se aproxima do comportamento ideal.

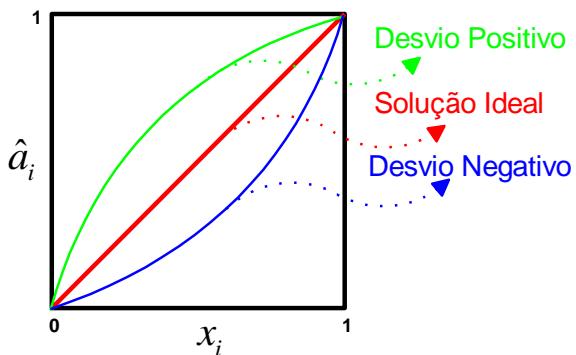
3.5 Atividade

A atividade de um componente i , a_i , é uma função termodinâmica que pode ser considerada como uma composição efetiva ou concentração efetiva. Seu coeficiente, chamado de coeficiente de atividade γ_i , mede o quanto as interações entre as moléculas em uma mistura real desviam da idealidade. Esse desvio é resultado de forças eletrostáticas e covalentes nas interações intermoleculares, como já mencionado anteriormente, que causam uma diferença na interação entre as moléculas, causando, assim, o distanciamento da idealidade da mistura. Assim, a atividade é dada por:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (10)$$

Em que a_i , x_i e γ_i são, respectivamente, a atividade, a fração molar e o coeficiente de atividade do componente i . Se γ_i é igual a 1, $a_i = x_i$, e a solução é ideal, pois a composição efetiva, ou real, é igual a composição global da fase líquida. Se γ_i é maior que a unidade, então $a_i > x_i$, e, portanto, a composição efetiva é maior que a composição global, ocorrendo predominância de forças repulsivas entre as moléculas dos líquidos da mistura. Por fim, se γ_i é menor do que 1, então $a_i < x_i$, e a composição efetiva é menor do que a composição global, ocorrendo predominância de forças atrativas entre as moléculas da mistura. A representação gráfica é apresentada a seguir.

Figura 2 – Desvios de composição efetiva que as soluções reais apresentam em relação a composição prevista pelo comportamento ideal.



Fonte: Nagel Costa, 2010.

3.6 A Lei de Raoult e Dalton

O cientista francês François-Marie Raoult passou grande parte de sua vida medindo pressões de vapor e descobriu que a pressão de vapor de um solvente é proporcional a sua fração molar em uma solução. Esta declaração é a lei de Raoult, e é escrita como:

$$P_i = x_i P_i^{sat} \quad (11)$$

Em que P_i é a pressão de vapor que o componente i exerce em uma mistura, x_i é a fração molar de i na fase líquida e P_i^{sat} é a pressão de vapor de i puro. Assim, para uma mistura binária em equilíbrio, a pressão de vapor da solução será:

$$P = x_1 P_1^{sat} + x_2 P_2^{sat} \quad (12)$$

Esta lei só é válida para soluções ideais. Portanto, a comparação entre valores de pressões de vapor reais e valores preditos pela lei de Raoult permite obter informações sobre a força relativa da ligação entre os líquidos presentes na mistura estudada. Por exemplo, se o valor real for maior que o valor esperado, é porque mais moléculas escaparam para a fase vapor; o motivo para isto é que a força de ligação entre as moléculas dos diferentes líquidos é mais fraca do que a ligação das moléculas dos líquidos puros. Por outro lado, se o valor real de pressão é menor que o valor predito pela lei, é porque menos moléculas escaparam para a fase vapor devido à ligação mais forte entre as moléculas dos diferentes líquidos do que a força de ligação entre as moléculas dos líquidos puros, e, assim, menos moléculas têm energia suficiente para escapar para a fase vapor.

O cientista britânico John Dalton estabeleceu a lei das pressões parciais para gases ideais: “A pressão total de uma mistura de gases é a soma das pressões parciais de seus componentes” (ATKINS; JONES, 2012, p. 149).

$$P = \sum_{i=1}^n P_i \quad (13)$$

Uma forma mais simples de relacionar a pressão total de uma mistura gasosa e a pressão parcial de seus componentes é usar a fração molar de cada componente (1, 2...). De acordo com a lei dos gases ideais: $P = nRT/V$. Para um componente i :

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} \quad (14)$$

Como $n_i = y_i \cdot n$, (em que n é a quantidade de moles total de todos os gases e y_i é a fração molar do componente i na fase gasosa) e $P = nRT/V$,

$$P_i = \frac{ny_i RT}{V} = y_i \frac{nRT}{V} = y_i P \quad (15)$$

Logo, a lei das pressões parciais pode ser escrita como:

$$P = \sum_{i=1}^n y_i P = P \sum_{i=1}^n y_i \quad (16)$$

Unindo as leis de Raoult e Danton temos:

$$P = P \sum_{i=1}^n y_i = \sum_{i=1}^n x_i P_i^{sat} \quad (17)$$

Portanto, para a análise do equilíbrio líquido-vapor de uma mistura binária,

$$y_1 P + y_2 P = P = x_1 P_i^{sat} + x_2 P_2^{sat} \quad (18)$$

Sendo que a soma das frações molares é 1:

$$y_1 P + (1 - y_1) P = P = x_1 P_i^{sat} + (1 - x_1) P_2^{sat} \quad (19)$$

Para o componente 1:

$$y_1 P = x_1 P_1^{sat} \quad (20)$$

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat}}{x_1 P_1^{sat} + (1 - x_1) P_2^{sat}} \quad (21)$$

3.6.1 Lei de Raoult modificada

Uma equação que descreve o equilíbrio líquido-vapor para pressões baixas e moderadas de forma mais realista é obtida quando se levam em conta os desvios da idealidade de soluções na fase líquida. A lei de Raoult modificada é obtida quando se utiliza a composição efetiva, a atividade, no lugar da fração molar da fase líquida (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2016, p. 268):

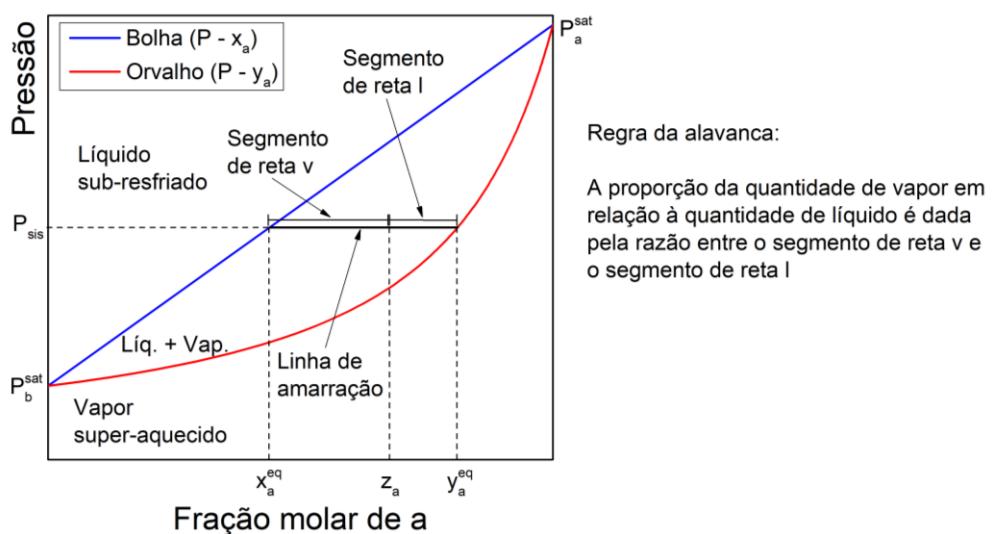
$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (22)$$

Os coeficientes de atividade são funções da temperatura e da composição da fase líquida, e são baseadas em experimentos (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2016, p. 268).

3.7 Diagrama de fases

Usando a lei de Raoult, é possível construir um diagrama de fases para uma mistura binária a temperatura constante ou a pressão constante. Por exemplo, a figura a seguir mostra um diagrama de fases para uma mistura binária dos componentes a e b , que é ideal, e, portanto, segue a lei de Raoult. As frações molares das fases líquida e gasosa estão no eixo x contra a pressão total no eixo y, enquanto a temperatura do sistema é mantida constante. A pressão pode ser calculada dadas a fração molar da fase líquida e a temperatura, utilizando a equação de Antoine. A equação (21), então, fornece o cálculo para a fração molar da fase vapor. A relação linear entre a pressão e a composição da fase líquida, indicada pela equação (19), corresponde a linha $P - x_a$ na Figura 3 (KORETSKY, 2004, p. 330). Também é possível construir um diagrama de fases binário a pressão constante. Nesse caso, a temperatura varia com as frações molares e é ela que ocupa o eixo y. O cálculo é um pouco mais complexo, pois é necessário fazer um cálculo iterativo para cada ponto, variando T para que a soma das frações calculadas seja 1.

Figura 3 – Diagrama de fases para uma mistura binária ideal.



Fonte: Arquivo pessoal.

Os diagramas de fase são úteis para identificar se temos somente uma fase líquida, somente uma fase vapor ou ambas em equilíbrio, e, na região bifásica (em que ambas as fases coexistem em equilíbrio), a composição das fases líquida e vapor. Por convenção, geralmente designa-se o componente mais leve, o que entra em ebulição mais facilmente e que tem maior

pressão de vapor, como componente a ou 1 e o componente mais pesado, que entra em ebulação com menos facilidade e tem menor pressão de vapor, como componente b ou 2.

À pressão alta, tem-se o líquido sub-resfriado, como indica a parte superior do diagrama. À pressão baixa, tem-se o vapor superaquecido, conforme indica a parte inferior do diagrama. Entre essas duas regiões, existe a região bifásica na qual a mistura está em equilíbrio líquido-vapor, ou seja, em que as duas fases coexistem em equilíbrio. Nessa região, a composição de cada fase é determinada da seguinte maneira: num sistema com uma dada pressão P_{sis} e composição global z_a , desenhamos uma linha de amarração como indica a Figura 3. A linha de amarração tem esse nome porque “amarra” a composição das fases líquidas e vapor. É horizontal porque as pressões do líquido e do vapor são as mesmas. A fração molar do líquido em equilíbrio, x_a^{eq} é obtida pela interseção da reta de amarração com a reta da fase líquida na esquerda, denominada de curva de ponto de bolha. Esta denominação é usada porque, se começamos a pressão alta e diminuimos a pressão do sistema, a uma temperatura constante, esta curva indica a pressão na qual a primeira bolha de vapor é formada. A fração molar do vapor em equilíbrio, y_a^{eq} , é obtida da interseção da reta de amarração com a curva na direita. Esta curva é denominada de ponto de orvalho pois indica quando a primeira gota de líquido se forma quando uma mistura de vapor superaquecido é comprimida isotermicamente (KORETSKY, 2004, p. 331).

Em um diagrama de fases em que a pressão do sistema é mantida constante e varia-se a temperatura, é a temperatura que ocupa o eixo y. Nesse caso, a interpretação do diagrama é a mesma que antes. A diferença é que a temperaturas baixas tem-se o líquido sub-resfriado e a temperaturas altas tem-se o vapor superaquecido. Portanto, ao desenhar-se a linha de amarração na região bifásica, a curva que faz intercessão com a linha de amarração à direita é a curva do ponto de bolha, pois ao aumentar-se a temperatura de um líquido sub-resfriado a pressão constante, essa curva indica quando se forma a primeira bolha de vapor. E a curva que faz intercessão com a linha de amarração à esquerda é a curva do ponto de orvalho, pois ao diminuir-se a temperatura de um vapor superaquecido, à pressão constante, essa curva indica quando a primeira gota de líquido se forma.

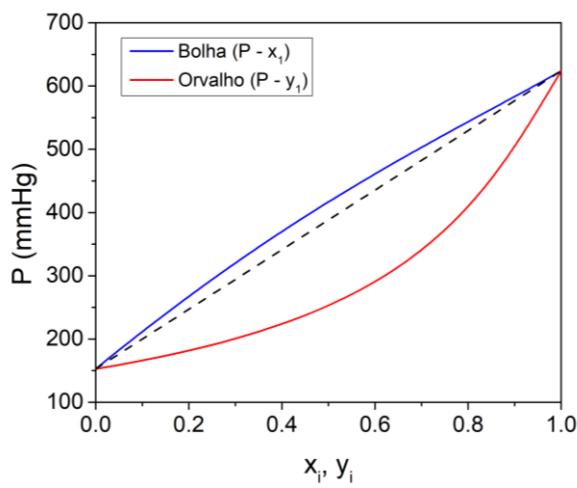
De acordo com a regra das fases de Gibbs: $F = 2 - \pi + N$, sendo π o número de fases e N o número de componentes. Para uma mistura binária, portanto, $F = 2 - 2 + 2 = 2$. Assim, é preciso especificar duas variáveis independentes para que se possa fixar os valores das variáveis restantes. Logo, é possível calcular as curvas do diagrama de fases para o equilíbrio líquido-vapor de uma mistura binária de quatro formas diferentes. No cálculo que será chamado daqui

em diante de bolha T, a pressão do sistema e a fração molar dos componentes na fase líquida são especificadas, e, a partir delas, é possível calcular a temperatura do sistema e as frações molares da fase vapor. Já no cálculo que chamaremos de bolha P, são especificadas a temperatura do sistema e a fração molar dos componentes na fase líquida, e a partir delas é possível calcular a pressão do sistema e as frações molares da fase vapor. No cálculo que chamaremos daqui em diante de orvalho T, a pressão do sistema e a fração molar dos componentes na fase vapor são especificadas, e a partir delas é possível obter a temperatura do sistema e a fração molar dos componentes na fase líquida. Por fim, no cálculo chamado de orvalho P, são especificadas a temperatura do sistema e a fração molar dos componentes na fase vapor e é possível calcular a pressão e a fração molar dos componentes da fase líquida.

3.8 Desvios da lei de Raoult e azeotropia

Como já mencionado anteriormente, para se obter uma equação que represente melhor o equilíbrio líquido-vapor de misturas à baixas pressões é preciso levar em conta a não idealidade da fase líquida utilizando-se o coeficiente de atividade (a lei de Raoult modificada). Também já foi mencionado anteriormente que quando γ_1 é maior do que 1, forças repulsivas predominam nas interações das moléculas da mistura. Assim, quando misturados, os dois componentes não são tão fortemente mantidos em fase líquida e mais moléculas escapam para o vapor do que no caso de uma solução ideal, e consequentemente, a pressão do sistema é maior. Portanto, temos um desvio positivo em relação à lei de Raoult, ou seja, a pressão do sistema é maior do que seria, caso o sistema fosse ideal, como mostra a Figura 4.

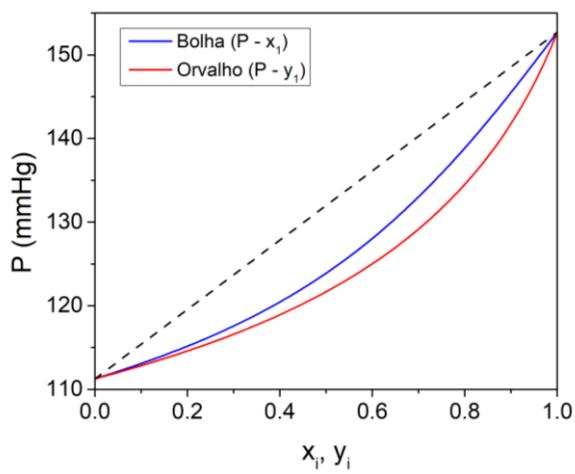
Figura 4 – Diagrama Pxy a T constante: tetrahidrofuran (1)/1-propanol (2), a 60°C.



Fonte: Arquivo pessoal.

Quando γ_1 é menor do que 1, forças atrativas predominam nas interações das moléculas da mistura. Assim, quando misturados, os dois componentes são mais fortemente mantidos em fase líquida e menos moléculas escapam para a fase vapor do que se a mistura formasse uma solução ideal. Neste caso, a fração molar do líquido corresponde a uma pressão menor do que a prevista pela lei de Raoult (KORETSKY, 2004, p. 337). Portanto, sistemas que possuem γ_1 menor do que 1 exibem desvios negativos da lei de Raoult.

Figura 5 – Diagrama P_{xy} a T constante: propanol (1)/piridina (2), a 60°C.



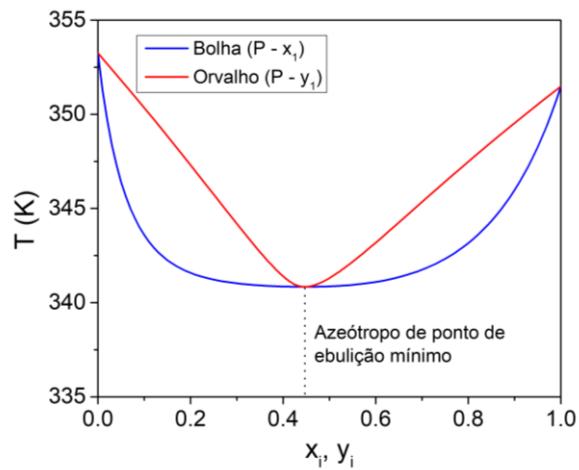
Fonte: Arquivo pessoal.

Quando desvios da lei de Raoult são suficientemente grandes, as curvas Px e Py podem exibir pontos de extremo, em que as curvas apresentam um ponto de intercessão, como ilustram as figuras a seguir. Nesse ponto de intercessão, temos um azeótropo, ou mistura azeotrópica, e as composições da fase líquida e vapor são as mesmas ($x_1 = y_1$). Um líquido que evapora estando no ponto de azeotropia produz um vapor com exatamente a mesma composição, e, consequentemente, o líquido não muda de composição na medida em que se evapora. Assim, não é possível separar uma mistura azeotrópica através do ponto de ebulição (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2016, p. 260).

Vejamos o caso de um azeótropo com desvio positivo da lei de Raoult. Dessa vez, analisaremos os casos em um diagrama de fases com variação de temperatura. Um desvio positivo da lei de Raoult significa que as forças repulsivas predominam nas interações intermoleculares das moléculas da mistura, e, como resultado, o ponto de ebulição da mistura é menor do que o predito pela lei de Raoult (e a pressão de vapor, maior). Para alguns pares de componentes, o ponto de ebulição da mistura é mais baixo do que o ponto de ebulição dos

componentes puros. Nesse caso, temos um azeótropo de ponto de ebulação mínimo, e, em uma destilação fracionada, a mistura com a composição do azeótropo ferve primeiro (ATKINS; JONES, 2012, p. 369).

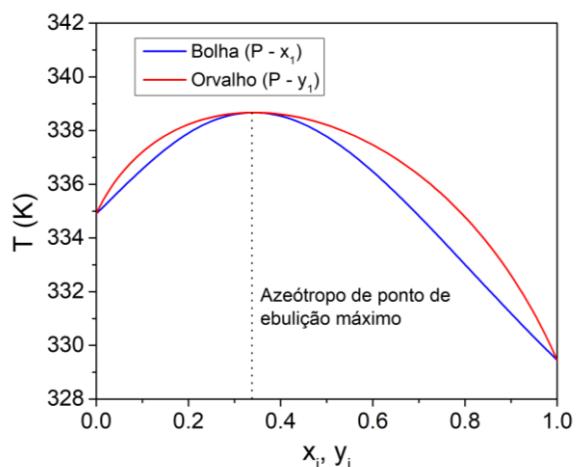
Figura 6 – Diagrama Txy a P constante de um azeótropo de ponto de ebulação mínimo (como etanol e benzeno).



Fonte: Arquivo pessoal.

O comportamento oposto ocorre para os desvios negativos da lei de Raoult. Um desvio negativo da lei de Raoult significa que as forças atrativas predominam nas interações intermoleculares das moléculas da mistura, e, como resultado, o ponto de ebulação da mistura é maior do que o predito pela lei de Raoult (e a pressão de vapor, menor). O azeótropo de ponto de ebulação máximo ferve em temperatura mais alta do que qualquer constituinte, e é a última a evaporar, não o líquido puro menos volátil (ATKINS; JONES, 2012, p. 369).

Figura 7 – O diagrama Txy a P constante de um azeótropo de ponto de ebulação máximo (como acetona e clorofórmio).



Fonte: Arquivo pessoal.

3.9 Modelos de atividade

A finalidade de um modelo de atividade é expressar as propriedades de uma mistura de dois ou mais líquidos em termos das forças intermoleculares e propriedades estruturais (tamanho, forma e orientação molecular) desses líquidos, dispondo de informações experimentais dos líquidos puros presentes na mistura (COSTA, 2010). Nestes modelos, a energia de interação entre as moléculas é considerada na forma de parâmetros de interação binários, que são obtidos a partir do ajuste de dados experimentais. Existem diversos modelos para a estimativa do coeficiente de atividade, mas aqui, utilizaremos os modelos de: a) Margules 3 sufixos; b) van Laar; c) Wilson; d) NRTL; e) UNIQUAC. Estes modelos contêm parâmetros obtidos do ajuste de dados experimentais de equilíbrio do sistema em estudo, sendo aqui fornecidos por Gmehling *et al.* (1980). A seguir, x_1 e x_2 são as frações molares dos componentes 1 e 2 na fase líquida da mistura.

Os modelos Wilson, NRTL e UNIQUAC se baseiam também no conceito de composição local. No interior de uma solução líquida, composições locais, diferentes da composição global da mistura, são supostamente responsáveis pelas orientações moleculares não aleatórias e interações de curto alcance, que resultam de diferenças no tamanho molecular e nas forças intermoleculares (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2016, p. 335). A Tabela 1 apresenta as equações de cada modelo utilizadas para a aproximação do comportamento real da fase líquida.

Tabela 1 – Modelos para a correção da fase líquida.

| Modelo | Equação |
|----------|---|
| Margules | $\ln \gamma_1 = [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]x_2^2$ e $\ln \gamma_2 = [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]x_1^2$ |
| van Laar | $\ln \gamma_1 = A_{12} \left(\frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2$ e $\ln \gamma_2 = A_{21} \left(\frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2$ |
| Wilson | $\ln \gamma_1 = -\ln(S_1) + x_2 S$, $\ln \gamma_2 = -\ln(S_2) - x_1 S$, $S_1 = x_1 + \Lambda_{12}x_2$ e $S_2 = \Lambda_{21}x_1 + x_2$ $S = \frac{\Lambda_{12}}{S_1} - \frac{\Lambda_{21}}{S_2}$, $\Lambda_{12} = \frac{V_2^L}{V_1^L} \exp\left(-\frac{A_{12}}{RT}\right)$ e $\Lambda_{21} = \frac{V_1^L}{V_2^L} \exp\left(-\frac{A_{21}}{RT}\right)$ |
| NRTL | $\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{S_1} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{12}G_{12}}{S_2^2} \right) \right]$, $\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{S_2} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{21}G_{21}}{S_1^2} \right) \right]$, $\tau_{12} = \frac{A_{12}}{RT}$ |

$$\tau_{21} = \frac{A_{21}}{RT}, \quad G_{12} = \exp(-\alpha\tau_{12}), \quad G_{21} = \exp(-\alpha\tau_{21}), \quad S_1 = x_1 + x_2 G_{21} \text{ e}$$

$$S_2 = x_2 + x_1 G_{12}$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R, \quad \ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i} \right) + L_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j L_j$$

UNIQUAC

$$\ln \gamma_i^R = -q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right], \quad \phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}, \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}$$

$$\tau_{ji} = \exp(-A_{ji}/T), \quad \tau_{ij} = \exp(-A_{ij}/T), \quad L_j = \frac{Z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \text{ e } Z = 10$$

Fonte: Oliveira *et al.*, 2015. Constante universal dos gases: $R = 1,98721 \text{ cal/mol.K}$. V_1^L e V_2^L são os volumes molares das espécies 1 e 2, aqui fornecidos por Reid *et al.* (1977). r_1 e r_2 são as constantes de volume e q_1 e q_2 são as constantes de área, ambos dos componentes 1 e 2, respectivamente, determinadas através da estrutura molecular dos componentes puros; estas constantes foram fornecidas por Gmehling *et al.* (1980). Z é o número de moléculas vizinhas considerada (número de coordenação). Abrams *et al.* (1975) utilizam $Z = 10$.

4. METODOLOGIA

Inicialmente, dois bancos de dados foram construídos, o primeiro contendo os sistemas binários e os parâmetros dos modelos daqueles sistemas e o segundo contendo todos os componentes dos sistemas binários do primeiro banco de dados e as constantes de Antoine, volumes molares e constantes de área e volume para cada componente. Algumas funções do Excel foram utilizadas neste trabalho para tornar as planilhas de cálculo automáticas. A seguir há uma breve descrição sobre criação de listas, PROCV, atingir meta e solver. A metodologia utilizada para os cálculos do equilíbrio líquido-vapor será descrita em forma de roteiros. Cada roteiro descreve o passo-a-passo de como as planilhas Excel foram construídas. Por fim, há também a descrição da criação da planilha para obtenção dos parâmetros dos modelos a partir de dados experimentais.

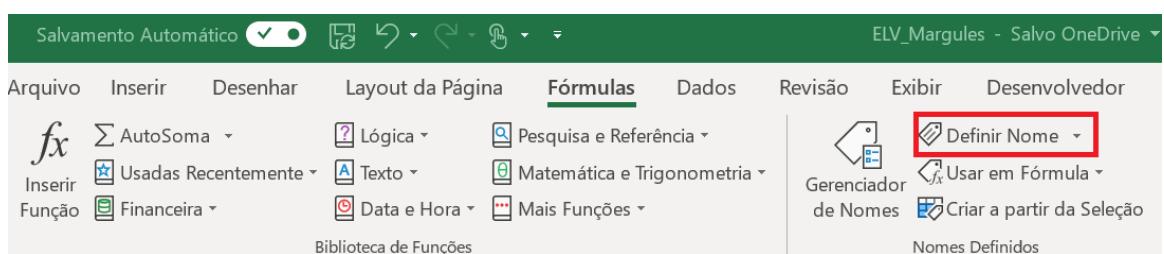
4.1 Criação de listas e matrizes

Uma lista e duas matrizes foram criadas para facilitar a automatização das planilhas: a lista de todos os sistemas binários que o primeiro banco de dados possui (que foi chamada de Lista_Sistemas), uma matriz contendo os sistemas binários, suas duas espécies e os parâmetros do modelo, também construída a partir do primeiro banco de dados (que foi chamada de Matriz_Sistemas) e uma matriz contendo todos os componentes e suas constantes de Antoine, volumes molares e constantes de área e volume, construída a partir do segundo banco de dados (que foi chamada de Matriz_Pvapor).

4.1.1 Criação e validação da lista

1. Guia Fórmulas → Definir Nome;

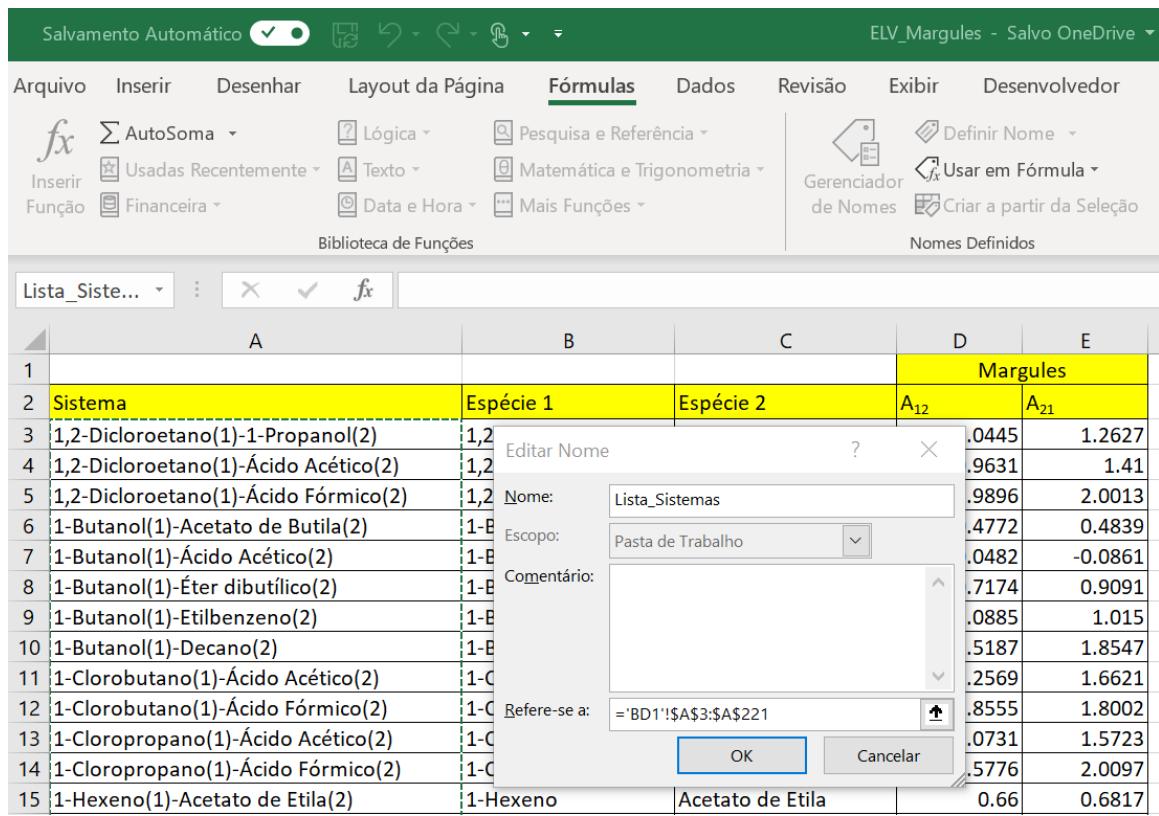
Figura 8 – Primeiros passos para a criação de listas no Excel.



Fonte: Arquivo pessoal.

Clicando em “Definir Nome”, aparecerá a seguinte caixa de diálogo:

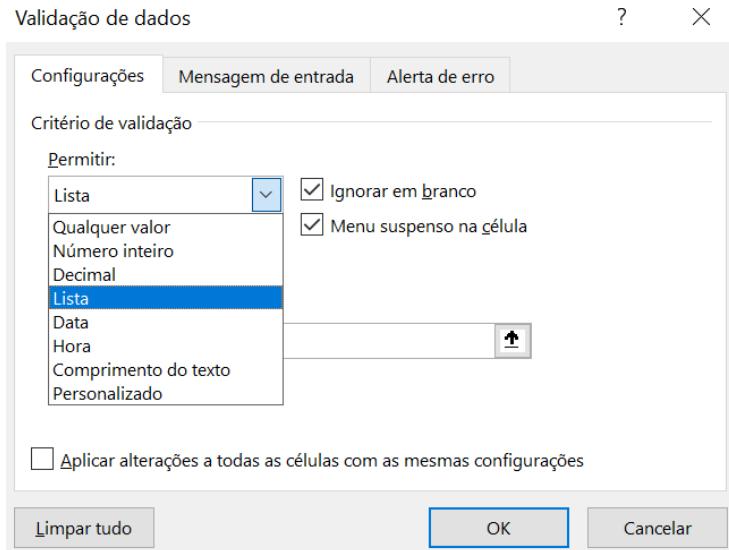
Figura 9 – Caixa de diálogo de criação de listas.



Fonte: Arquivo pessoal.

2. Escolher um nome para a lista (Lista_Sistemas);
3. Em “Refere-se a”, inserir as células (locais de memória) que contêm os nomes. Neste caso, os nomes estão armazenados nas células A3:A221 da planilha BD1 (banco de dados 1);
4. Em outra aba, escolher um local de memória (célula). Por exemplo, A2;
5. Guia Dados → Validação de Dados;

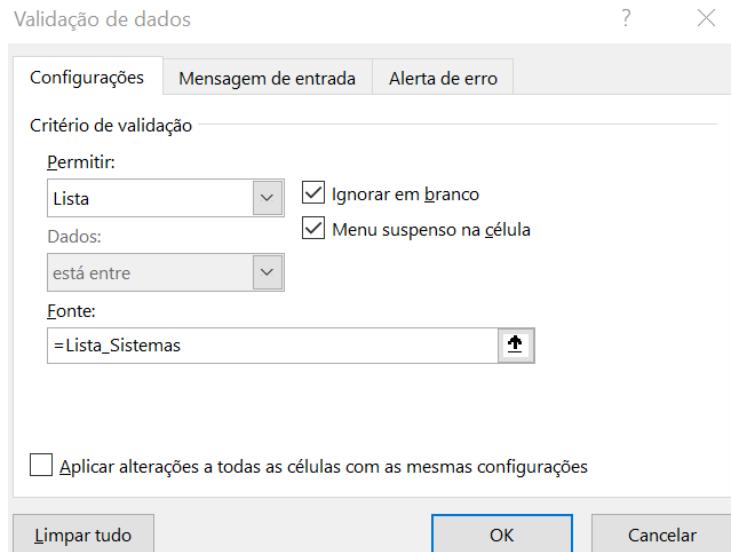
Figura 10 – Caixa de diálogo de validação de dados.



Fonte: Arquivo pessoal.

6. No Critério de validação, clicar em “Permitir” e escolher “Lista” e em “Fonte” inserir a lista de dados que foi criada: =Lista_Sistemas;

Figura 11 – Caixa de diálogo de validação de dados: inserir a lista de interesse.



Fonte: Arquivo pessoal.

7. Clicar no botão OK.

A nova aparência da planilha é a seguinte:

Figura 12 – Aparência da planilha após a validação da lista.

| | A | B | C | D |
|---|--------------------------------|---|---|-----------------------|
| 1 | | | | Escolha do Sistema |
| 2 | | | | 1-Propanol(1)-Água(2) |
| 3 | 1-Propanol(1)-Água(2) | | | |
| 4 | 1-Propanol(1)-Etilbenzeno(2) | | | |
| 5 | 1-Propanol(1)-Heptano(2) | | | |
| 6 | 1-Propanol(1)-Octano(2) | | | |
| 7 | 1-Propanol(1)-Piridina(2) | | | |
| 8 | 1-Propanol(1)-p-Xileno(2) | | | |
| | 1-Propanol(1)-Tolueno(2) | | | |
| | 2-Butanol(1)-Acetato de Butila | | | |

Fonte: Arquivo pessoal.

4.1.2 Criação de matrizes

1. Guia Fórmulas → Definir Nome;

Figura 13 – Caixa de diálogo de criação de matrizes.

| A | B | C | D | E |
|----|-------------------------------------|------------------|--------------------|-----------------|
| 1 | | | | Margules |
| 2 | Sistema | Espécie 1 | Espécie 2 | A ₁₂ |
| 3 | 1,2-Dicloroetano(1)-1-Propanol(2) | 1,2-Dicloroetano | 1-Propanol | 1.0445 |
| 4 | 1,2-Dicloroetano(1)-Ácido Acético | | | 1.2627 |
| 5 | 1,2-Dicloroetano(1)-Ácido Fórmico | | | 0.9631 |
| 6 | 1-Butanol(1)-Acetato de Butila(2) | | | 1.41 |
| 7 | 1-Butanol(1)-Ácido Acético(2) | | | 1.9896 |
| 8 | 1-Butanol(1)-Éter dibutílico(2) | | | 2.0013 |
| 9 | 1-Butanol(1)-Etilbenzeno(2) | | | 0.4772 |
| 10 | 1-Butanol(1)-Decano(2) | | | 0.4839 |
| 11 | 1-Clorobutano(1)-Ácido Acético(2) | | | -0.0482 |
| 12 | 1-Clorobutano(1)-Ácido Fórmico(2) | | | -0.0861 |
| 13 | 1-Cloropropano(1)-Ácido Acético(2) | | | 0.7174 |
| 14 | 1-Cloropropano(1)-Ácido Fórmico(2) | | | 0.9091 |
| 15 | 1-Hexeno(1)-Acetato de Etila(2) | | | 1.0885 |
| 16 | 1-Hexeno(1)-Etanol(2) | 1-Hexeno | Etanol | 1.015 |
| 17 | 1-Hexeno(1)-Metanol(2) | 1-Hexeno | Metanol | 1.5187 |
| 18 | 1-Propanol(1)-Acetato de Propila(2) | 1-Propanol | Acetato de Propila | 1.2569 |
| | | | | 1.8547 |
| | | | | 1.6621 |
| | | | | 2.8555 |
| | | | | 1.8002 |
| | | | | 1.0731 |
| | | | | 1.5723 |
| | | | | 2.5776 |
| | | | | 2.0097 |
| | | | | 0.66 |
| | | | | 0.6817 |
| | | | | 1.8172 |
| | | | | 2.1842 |
| | | | | 2.277 |
| | | | | 2.3958 |
| | | | | 0.5364 |
| | | | | 0.6062 |

Fonte: Arquivo pessoal.

2. Escolher um nome para a matriz (Matriz_Sistemas);
3. Em “Refere-se a”, inserir as células (locais de memória) que contêm os nomes e valores para a matriz de interesse, neste caso, armazenados nas células A3:E221 da planilha BD1 (banco de dados 1).

A matriz Matriz_Pvapor foi construída da mesma forma, mas utilizando os dados da planilha BD2 (banco de dados 2).

4.2 PROCV

A função PROCV procura a interseção entre o valor desejado localizado em uma linha da primeira coluna com uma coluna especificada pelo usuário em uma matriz tabela.

1. Guia Fórmulas → Inserir Função;

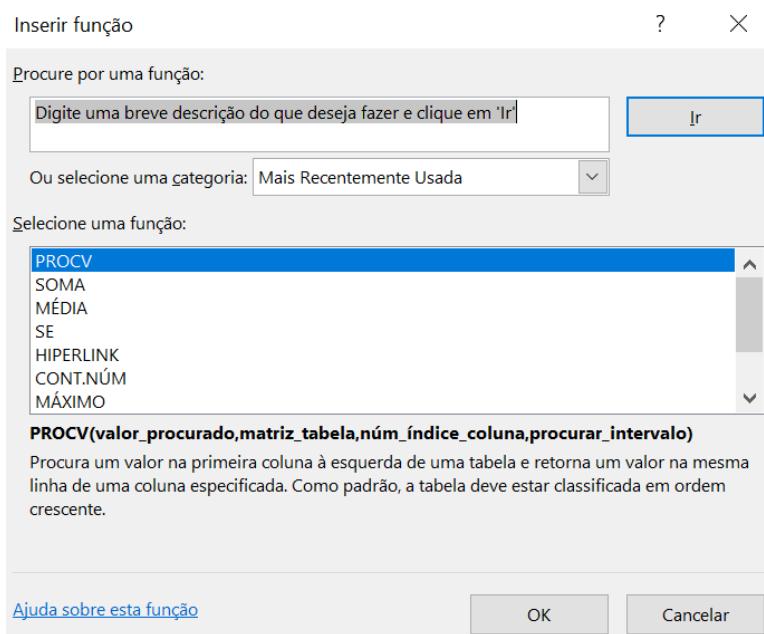
Figura 14 – Primeiros passos para inserção da função PROCV.



Fonte: Arquivo pessoal.

Ao clicar em “Inserir Função”, a seguinte caixa de diálogo irá aparecer:

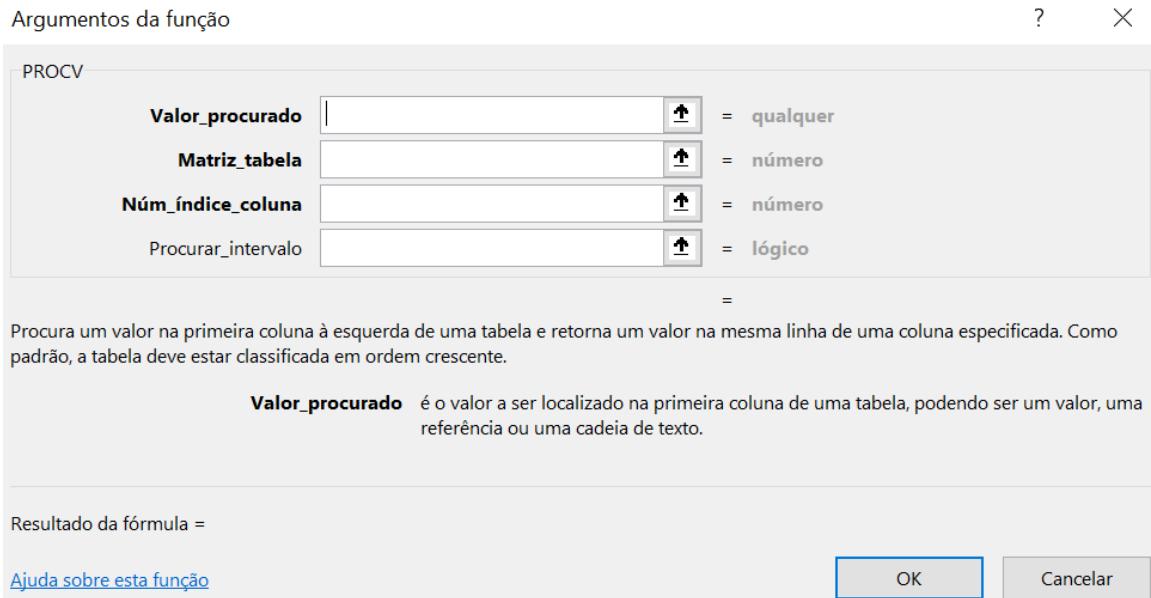
Figura 15 – Caixa de diálogo que apresenta funções do Excel.



Fonte: Arquivo pessoal.

2. Na caixa “Procure por uma função” digitar PROCV e clicar em ir;

Figura 16 – Caixa de diálogo da função PROCV.



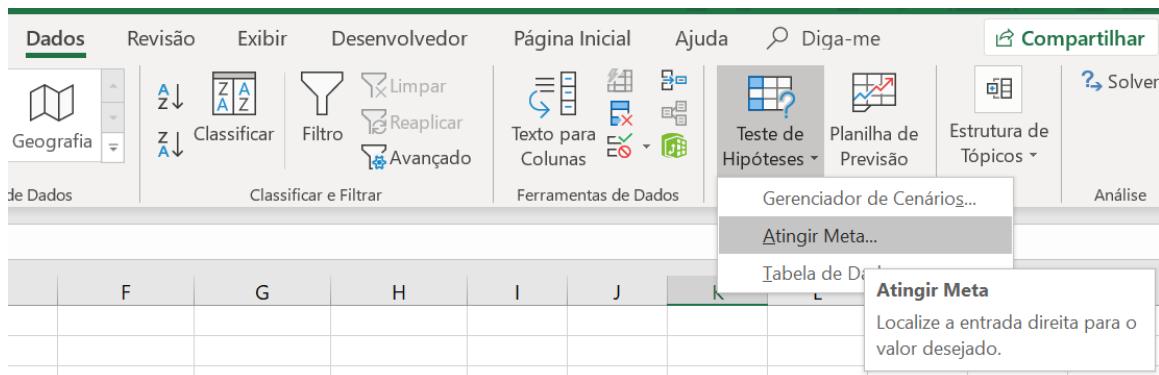
3. Inserir Valor_procurado: escolher o valor a ser procurado nas linhas da primeira coluna da matriz escolhida em Matriz_tabela;
4. Inserir Matriz_tabela: escolher uma matriz de duas ou mais coluna de dados (Matriz_Sistemas ou Matriz_Pvapor);
5. Inserir Núm_índice_coluna: escolher o número da coluna da matriz selecionada a partir da qual sua interseção com o valor procurado no passo 3 retornará o valor desejado;
6. Procurar_intervalo: um valor lógico que especifica se o PROCV localizará uma correspondência exata ou aproximada. O valor Falso localizará uma correspondência exata.

4.3 Atingir Meta

Esta ferramenta é usada para resolver problemas não lineares em uma variável. Ela opera utilizando o método numérico de Newton-Raphson.

1. Guia Dados → Teste de Hipóteses → Atingir Meta;

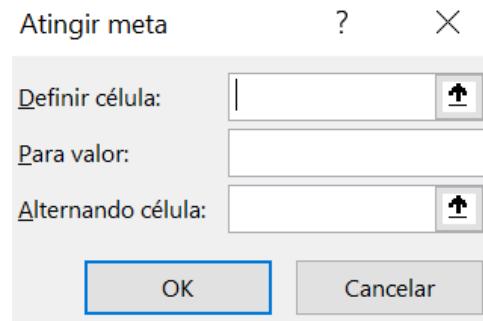
Figura 17 – Localização do Atingir Meta.



Fonte: Arquivo pessoal.

Ao clicar na opção “Atingir Meta” aparecerá a seguinte caixa de diálogo:

Figura 18 – Caixa de diálogo do Atingir Meta.



Fonte: Arquivo pessoal.

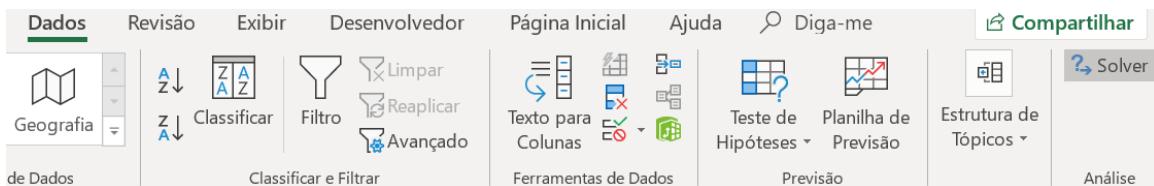
2. Caixa Definir célula: escolher a célula que conterá o valor a ser atingido (a meta a ser atingida);
3. Caixa Para valor: especifica o valor a ser atingido;
4. Caixa Alternando célula: define a célula cujo valor será alterado para atingir a meta desejada.

4.4 Solver

O Solver é uma ferramenta que encontra um valor ideal para uma fórmula em uma célula – conforme restrições, ou limites, sobre os valores de outras células de fórmula em uma planilha. O Solver trabalha com um grupo de células variáveis usadas no cálculo das fórmulas nas células de objetivo e de restrição. Os valores das células variáveis são ajustados para satisfazer os limites das restrições e produzir o resultado desejado na célula objetivo.

1. Caso o Solver não esteja habilitado: Guia Arquivo → Opções → Suplementos → Gerenciar: Suplementos do Excel → Ir → Marcar a opção Solver → OK;
2. Guia Dados → Solver;

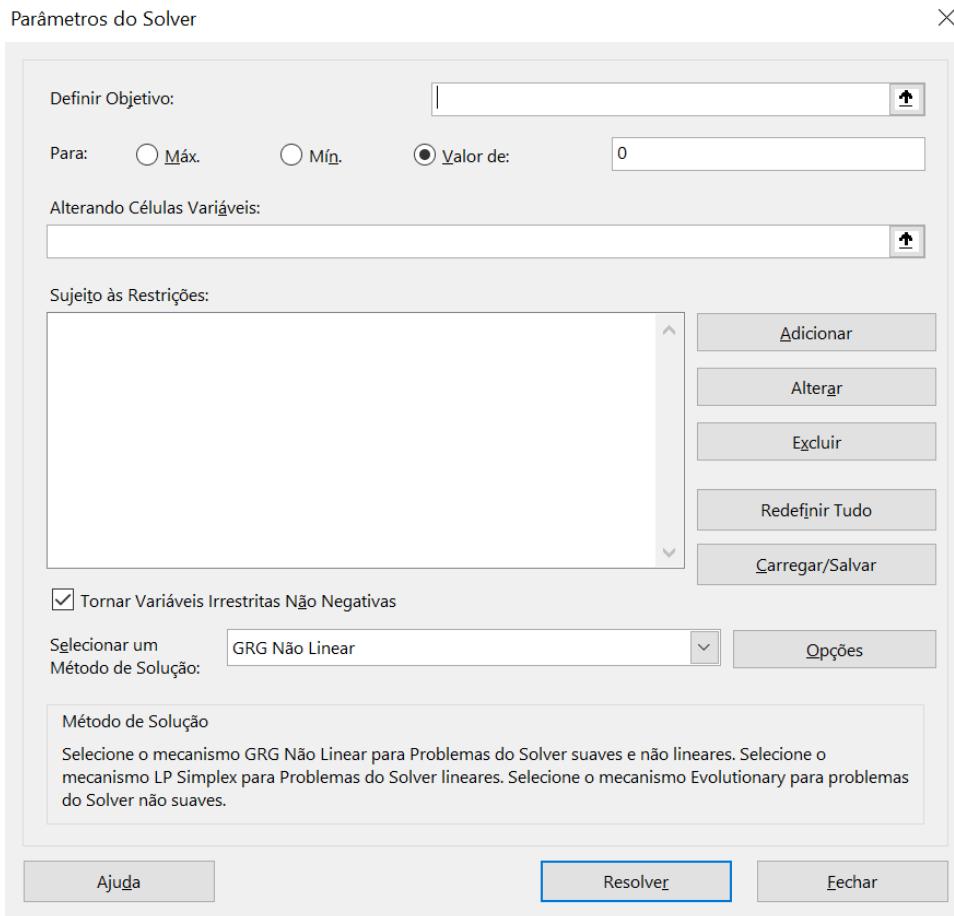
Figura 19 – Localização do Solver.



Fonte: Arquivo pessoal.

Ao clicar em Solver, a seguinte caixa de diálogo aparecerá:

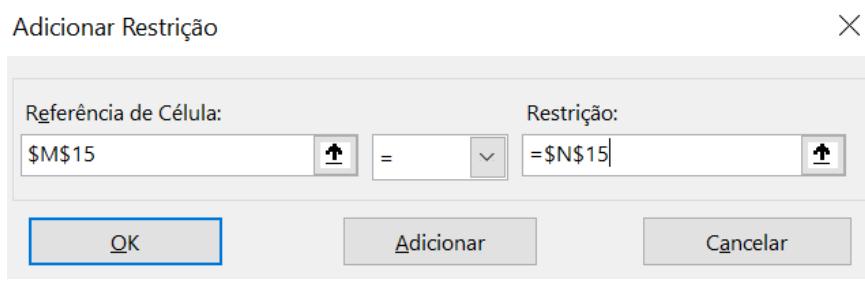
Figura 20 – Caixa de diálogo do Solver.



Fonte: Arquivo pessoal.

3. Caixa Definir objetivo: escolher a célula que conterá o valor a ser atingido, maximizado ou minimizado;
4. Para: definir se a célula objetivo será maximizada, minimizada ou definida para um valor. Caso seja definido um valor para que a célula objetivo atinja, definir que valor é esse.
5. Caso haja alguma restrição, clicar em “Adicionar”. Clicar em “Opções” e definir a precisão da restrição para 1e-12. No exemplo abaixo, a célula M15 deve ser igual a célula N15;

Figura 21 – Caixa de diálogo de restrições do Solver.



Fonte: Arquivo pessoal.

6. Clicar em “Resolver”.

4.5 Roteiros de cálculo

4.5.1 Cálculo do Bolha T (P e x_1 conhecidos)

1. Escolher o modelo de atividade empregado para o cálculo;
2. Selecionar um sistema binário. Utilizar a validação da Lista_Sistemas para selecionar automaticamente;
3. Definir quantidade máxima de iterações e tolerância (no Excel, selecionar: Arquivo → Opções → Fórmulas);
4. Selecionar os componentes do sistema escolhido. Utilizar a função PROCV para procurar o sistema selecionado na Matriz_Sistemas e retornar os nomes das espécies;
5. Selecionar as constantes de Antoine dos componentes do sistema a partir do banco de dados: (A_1, B_1, C_1) ; (A_2, B_2, C_2) . Utilizar a função PROCV para procurar o nome dos componentes na Matriz_Pvapor e retornar os valores das constantes;

6. Selecionar os parâmetros A_{12} e A_{21} do sistema binário escolhido. Se o modelo selecionado for Wilson, selecionar também os volumes molares dos componentes. Caso o modelo selecionado seja NRTL, selecionar também α . Se o modelo for UNIQUAC, selecionar também as constantes de volume e área dos componentes: $(r_1, q_1); (r_2, q_2)$. Utilizar a função PROCV para procurar o sistema selecionado na Matriz_Sistemas e retornar os parâmetros do modelo selecionado referentes ao sistema binário em questão;
7. Especificar P e x_1 do sistema;
8. Calcular a temperatura de saturação (ebulição), T_1 e T_2 , dos componentes na pressão P através da equação (9);
9. Fazer uma estimativa inicial da temperatura: $T = x_1 T_1 + x_2 T_2$;
10. Calcular as pressões saturadas de cada componente a partir da temperatura estimada utilizando a equação (9);
11. Calcular os coeficientes de atividade a partir das equações do modelo escolhido;
12. Calcular y_1 e y_2 : $y_1 = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} / P$ e $y_2 = x_2 \gamma_2 P_2^{sat} / P$;
13. Calcular a função objetivo: $F = y_1 + y_2 - 1$;
14. Definir a Macro Atingir Meta (no Excel, selecionar: guia Desenvolvedor → Gravar Macro).

Escolher um nome para a macro (ex. Macro Atingir Meta) e uma tecla de atalho (ex. Ctrl + w). Em seguida, selecionar: guia Dados → Teste de Hipótese → Atingir Meta. Definir a célula que contém o valor de F para valor zero, pois a soma das frações molares de uma mistura em qualquer fase é sempre um, alternando a célula que contém o valor de T . A solução do atingir meta fornecerá a temperatura procurada e, consequentemente, as frações molares da fase vapor na composição da fase líquida e pressão fornecidas. Finalmente, selecionar a guia Desenvolvedor e parar a gravação. Ao abrir a macro no Visual Basic, é possível ter acesso à sua programação:

```

Sub Macro Atingir Meta()
    ' Atalho do teclado: Ctrl+w
    Range("K19").GoalSeek Goal:=0, ChangingCell:=Range("A19")
End Sub

```

Neste exemplo, a temperatura ocupava a célula A19 e a função F ocupava a célula K19, e o valor contido em A19 é variado até que o valor em K19 seja zero. Para o cálculo das curvas de equilíbrio (diagrama de fases), tendo a pressão do sistema fornecida, é necessário variar x_1

de zero a um. Variando x_I e todos os cálculos subsequentes em linhas, é possível editar este programa para que o cálculo seja efetuado para cada ponto:

```

Sub Macro Atingir Meta()
' Atalho do teclado: Ctrl+w
    For i = 19 To 119 Step 1
        Cells(i, j).GoalSeek Goal:=0, ChangingCell:=Cells(i, k)
    Next i
End Sub

```

Em que i representa a linha, e j e k as colunas de F e T , respectivamente. Neste caso, as variações ocorreram da linha 19 à linha 119. Portanto, cada célula na linha i e coluna k (cada T) é variada até que cada célula na linha i e coluna j (cada F) seja zero. Assim, obtém-se T para cada ponto, e, consequentemente, os valores de coeficiente de atividade e fração molar na fase vapor para a faixa inteira de 0 a 1. O atalho Ctrl + w refaz os cálculos automaticamente caso sejam inseridos novos P e x_I .

4.5.2 Cálculo do Bolha P (T e x_I conhecidos)

1. Escolher o modelo de atividade empregado para o cálculo;
2. Selecionar um sistema binário. Utilizar a validação da Lista_Sistemas para selecionar automaticamente;
3. Definir quantidade máxima de iterações e tolerância (no Excel, selecionar: Arquivo → Opções → Fórmulas);
4. Selecionar os componentes do sistema escolhido. Utilizar a função PROCV para procurar o sistema selecionado na Matriz_Sistemas e retornar os nomes das espécies;
5. Selecionar as constantes de Antoine dos componentes do sistema a partir do banco de dados: (A_1, B_1, C_1) ; (A_2, B_2, C_2) . Utilizar a função PROCV para procurar o nome dos componentes na Matriz_Pvapor e retornar os valores das constantes;
6. Selecionar os parâmetros A_{12} e A_{21} do sistema binário escolhido. Se o modelo selecionado for Wilson, selecionar também os volumes molares dos componentes. Caso o modelo selecionado seja NRTL, selecionar também α . Se o modelo for UNIQUAC, selecionar também as constantes de volume e área dos componentes: (r_1, q_1) ; (r_2, q_2) . Utilizar a função

- PROCV para procurar o sistema selecionado na Matriz_Sistemas e retornar os parâmetros do modelo selecionado referentes ao sistema binário em questão;
7. Especificar T e x_1 do sistema;
 8. Calcular as pressões saturadas de cada componente a partir da temperatura especificada utilizando a equação (9);
 9. Calcular os coeficientes de atividade a partir das equações do modelo escolhido;
 10. Calcular a pressão do sistema: $P = x_1\gamma_1P_1^{sat} + x_2\gamma_2P_2^{sat}$;
 11. Calcular y_1 e y_2 : $y_1 = x_1\gamma_1P_1^{sat}/P$ e $y_2 = x_2\gamma_2P_2^{sat}/P$.

Para o cálculo das curvas de equilíbrio, tendo a temperatura do sistema fornecida, basta variar x_1 de zero a um e replicar os cálculos para cada ponto.

4.5.3 Cálculo do Orvalho T (P e y_1 conhecidos)

1. Escolher o modelo de atividade empregado para o cálculo;
2. Selecionar um sistema binário. Utilizar a validação da Lista_Sistemas para selecionar automaticamente;
3. Definir quantidade máxima de iterações e tolerância (no Excel, selecionar: Arquivo → Opções → Fórmulas);
4. Selecionar os componentes do sistema escolhido. Utilizar a função PROCV para procurar o sistema selecionado na Matriz_Sistemas e retornar os nomes das espécies;
5. Selecionar as constantes de Antoine dos componentes do sistema a partir do banco de dados: (A_1, B_1, C_1) ; (A_2, B_2, C_2) . Utilizar a função PROCV para procurar o nome dos componentes na Matriz_Pvapor e retornar os valores das constantes;
6. Selecionar os parâmetros A_{12} e A_{21} do sistema binário escolhido. Se o modelo selecionado for Wilson, selecionar também os volumes molares dos componentes. Caso o modelo selecionado seja NRTL, selecionar também α . Se o modelo for UNIQUAC, selecionar também as constantes de volume e área dos componentes: (r_1, q_1) ; (r_2, q_2) . Utilizar a função PROCV para procurar o sistema selecionado na Matriz_Sistemas e retornar os parâmetros do modelo selecionado referentes ao sistema binário em questão;
7. Especificar P e y_1 do sistema;
8. Calcular a temperatura de saturação (ebulição), T_1 e T_2 , dos componentes na pressão P através da equação (9);

9. Fazer uma estimativa de x_1 (x_1^{est}) e da temperatura: $T = x_1 T_1 + x_2 T_2$;
10. Calcular as pressões saturadas de cada componente a partir da temperatura estimada utilizando a equação (9);
11. Calcular os coeficientes de atividade a partir da estimativa de x_1 utilizando as equações do modelo escolhido;
12. Recalcular x_1 e x_2 em novas células: $x_1 = \frac{y_1 P}{\gamma_1 P_1^{sat}}$ e $x_2 = \frac{y_2 P}{\gamma_2 P_2^{sat}}$;
13. Calcular as funções objetivo: $F_1 = x_1 - x_1^{est}$ e $F_2 = x_2 - x_2^{est}$;
12. Utilizar o Solver para encontrar os valores de x_1 e T (no Excel, selecionar: guia Dados → Solver). Definir F_1 como objetivo para valor zero (x_1^{est} e x_1 devem ser os mesmos valores) alternando as células variáveis de x_1^{est} e T . Adicionar a restrição: $F_1 = F_2$, pois x_2 e x_2^{est} também devem ser iguais entre si e sua subtração ser zero. Definir a precisão da restrição para 1e-12 e clicar em Resolver. O resultado fornecerá os valores de T e x_1 .

4.5.4 Cálculo do Orvalho P (T e y_1 conhecidos)

1. Escolher o modelo de atividade empregado para o cálculo;
2. Selecionar um sistema binário. Utilizar a validação da Lista_Sistemas para selecionar automaticamente;
3. Definir quantidade máxima de iterações e tolerância (no Excel, selecionar: Arquivo → Opções → Fórmulas);
4. Selecionar os componentes do sistema escolhido. Utilizar a função PROCV para procurar o sistema selecionado na Matriz_Sistemas e retornar os nomes das espécies;
5. Selecionar as constantes de Antoine dos componentes do sistema a partir do banco de dados: (A_1, B_1, C_1) ; (A_2, B_2, C_2) . Utilizar a função PROCV para procurar o nome dos componentes na Matriz_Pvapor e retornar os valores das constantes;
6. Selecionar os parâmetros A_{12} e A_{21} do sistema binário escolhido. Se o modelo selecionado for Wilson, selecionar também os volumes molares dos componentes. Caso o modelo selecionado seja NRTL, selecionar também α . Se o modelo for UNIQUAC, selecionar também as constantes de volume e área dos componentes: (r_1, q_1) ; (r_2, q_2) . Utilizar a função PROCV para procurar o sistema selecionado na Matriz_Sistemas e retornar os parâmetros do modelo selecionado referentes ao sistema binário em questão;
7. Especificar T e y_1 do sistema;
8. Fazer uma estimativa de x_1 (x_1^{est});

9. Calcular as pressões saturadas de cada componente a partir da temperatura especificada utilizando a equação (9);
10. Calcular os coeficientes de atividade a partir da estimativa de x_1 utilizando as equações do modelo escolhido;
11. Calcular a pressão a partir de x_1^{est} : $P = x_1^{est} \gamma_1 P_1^{sat} + x_2^{est} \gamma_2 P_2^{sat}$;
12. Recalcular x_1 em uma nova célula: $x_1 = \frac{y_1 P}{\gamma_1 P_1^{sat}}$;
13. Calcular a função objetivo: $F = x_1 - x_1^{est}$;
15. Utilizar o Atingir Meta para encontrar os valores de x_1 (no Excel, selecionar: guia Dados → Teste de Hipótese → Atingir Meta). Definir a célula que contém o valor de F para valor zero, alterando x_1^{est} . A solução do atingir meta fornecerá as frações molares da fase líquida e a pressão. É possível gravar uma macro, assim como foi feito no cálculo Bolha T, para criar um atalho para o cálculo quando novas informações de entrada forem inseridas.

4.5.5 Estimativa dos parâmetros dos modelos a partir de dados experimentais

Dados experimentais de pressão e composição molar do sistema binário metanol/1,4-dioxano à temperatura de 50 °C foram fornecidos por Gmehling *et al.* (1980) e estão descritos na tabela a seguir.

Tabela 2 – Dados experimentais do sistema binário metanol (1) – 1,4-dioxano (2) à 50°C.

| P^{exp} (mmHg) | x₁^{exp} | y₁^{exp} |
|-------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 177.83 | 0.079 | 0.372 |
| 187.75 | 0.093 | 0.414 |
| 205.44 | 0.12 | 0.478 |
| 229.03 | 0.165 | 0.551 |
| 258.7 | 0.228 | 0.625 |
| 294.84 | 0.324 | 0.695 |
| 315.61 | 0.387 | 0.735 |
| 331.93 | 0.457 | 0.761 |
| 350.66 | 0.544 | 0.796 |
| 367.23 | 0.637 | 0.829 |
| 386.3 | 0.751 | 0.865 |
| 399.15 | 0.842 | 0.904 |
| 406.57 | 0.894 | 0.932 |

| | | |
|--------|-------|-------|
| 411.25 | 0.943 | 0.958 |
|--------|-------|-------|

Fonte: Gmehling *et al.*, 1980.

A partir dos dados experimentais, é possível estimar os parâmetros do modelo seguindo os passos:

1. Calcular a pressão de vapor de cada componente utilizando a equação (8) e as constantes de Antoine apropriadas para esta equação (os dados experimentais fornecidos por Gmehling *et al.* (1980) estão em °C, e as constantes de Antoine devem ser convertidas para o logaritmo de base 10);
2. Calcular x_2 e y_2 : $x_2 = 1 - x_1$ e $y_2 = 1 - y_1$;
3. Calcular os coeficientes de atividade experimentais:

$$\gamma_1^{exp} = \frac{y_1 P}{x_1 P_1^{sat}} \text{ e } \gamma_2^{exp} = \frac{y_2 P}{x_2 P_1^{sat}}$$

4. Escolher um modelo e fazer estimativas de seus parâmetros;
5. Calcular os coeficientes de atividade (γ_1^{calc} e γ_2^{calc}) a partir das equações do modelo escolhida e da estimativa de seus parâmetros;
6. Calcular a soma dos resíduos:

$$SR_1 = \left(\frac{\gamma_1^{exp} - \gamma_1^{calc}}{\gamma_1^{exp}} \right)^2 \text{ e } SR_2 = \left(\frac{\gamma_2^{exp} - \gamma_2^{calc}}{\gamma_2^{exp}} \right)^2$$

7. Somar SR_1 e SR_2 para obter a soma total de resíduos;
8. Utilizar o Solver para minimizar a soma total de resíduos e encontrar os valores dos parâmetros. (no Excel, selecionar: guia Dados → Solver). Definir a soma total de resíduos como objetivo para valor mínimo, alterando as células variáveis que contêm as estimativas dos parâmetros do modelo escolhido. Definir a tolerância para 1e-12 e clicar em Resolver. O resultado fornecerá os valores dos parâmetros do modelo de modo que os coeficientes de atividade experimentais e calculados sejam os mesmos.

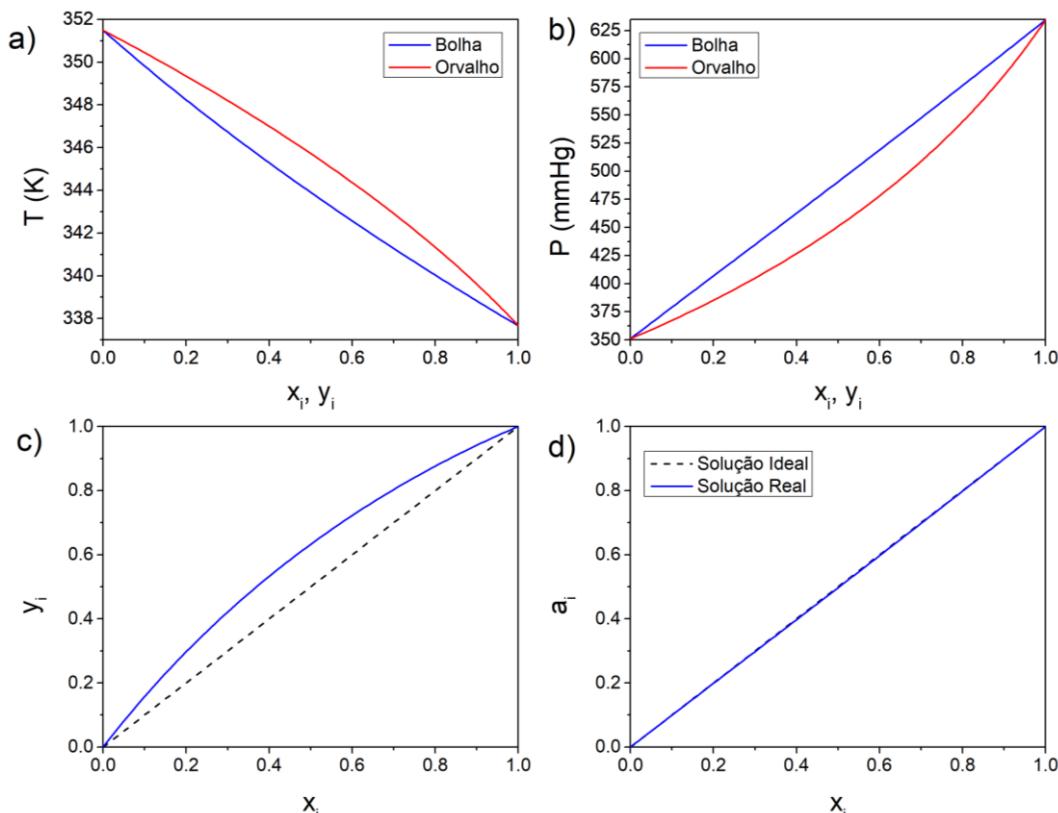
5. RESULTADOS

Todas as planilhas foram desenvolvidas com sucesso, sendo capazes de gerar uma análise do comportamento real do equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários submetidos a baixas pressões, a partir de aproximações dos coeficientes de atividades feitas com os modelos apresentados na Tabela 1. A partir dos resultados, foi possível gerar gráficos que permitem analisar em que estado a mistura se encontra (líquido, vapor ou em equilíbrio), se há azeotropia e que tipo de forças intermoleculares predominam naquele sistema. A seguir, os resultados exibem os gráficos gerados apenas pelo modelo UNIQUAC para não alongar o texto desnecessariamente.

5.1 Sistemas ideais

Como exemplo de comportamento ideal, apresentaremos os resultados para o sistema metanol (1) – etanol (2):

Figura 22 – Dados do sistema metanol (1) – etanol (2) que apresenta comportamento aproximadamente ideal.



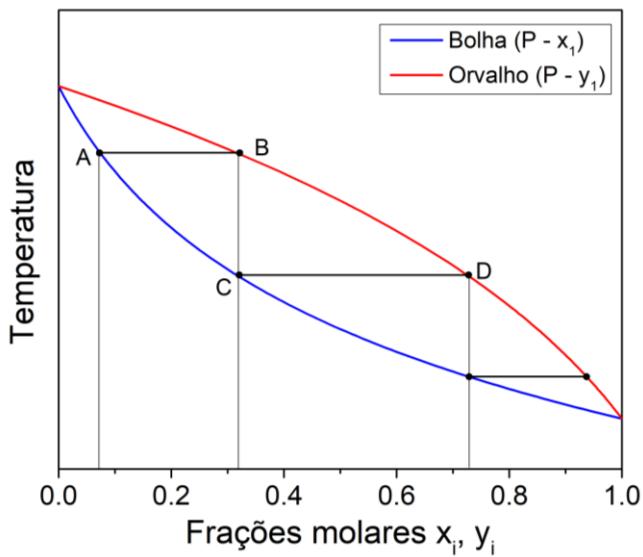
Fonte: Arquivo pessoal.

A idealidade do sistema pode ser verificada através do gráfico da Figura 22 (d). Como a atividade é aproximadamente igual a fração molar, conclui-se que as forças intermoleculares entre todas as moléculas são as mesmas, e por isso a mistura é ideal. Não é surpreendente que esta mistura seja ideal, considerando que as estruturas dos componentes metanol e etanol são similares. A idealidade também pode ser verificada na Figura 22 (b), em que a curva de bolha é uma reta.

Os diagramas das Figuras 22 (a) e (b) podem ser utilizados no projeto de equipamentos de separação como *flash* e torres de destilação. O *flash* separa uma mistura de uma determinada composição de entrada em líquido e vapor, ambos de composições diferentes da de entrada e que de preferência tenham uma maior composição da espécie de interesse na fase de interesse (ex. 80% de metanol na fase vapor). Para isso, o vaso de *flash* deve ser projetado levando em consideração uma pressão, temperatura e composição de alimentação que permita a separação bifásica; em outras palavras, um ponto entre as curvas de bolha e orvalho deve ser escolhido, pois um ponto fora das curvas fornecerá apenas líquido ou vapor.

O processo chamado de destilação fracionada usa o método de redestilação contínua para também separar misturas líquidas. Nesse processo, a mistura é aquecida e o vapor passa por uma coluna que contém pratos ou recheios com elevada área superficial. O vapor ascende através da coluna e começa a condensar ainda nos primeiros estágios ao entrar em contato com o recheio. Porém, conforme o aquecimento continua, o vapor condensa e vaporiza mais e mais, à medida que sobe na coluna. Os condensados de cada estágio formam uma corrente descendente de líquido ao longo da coluna, que ao chegar ao fundo, ferve. O vapor fica progressivamente mais rico no componente de menor ponto de ebulição, sendo o destilado final composto pelo componente mais volátil quase puro (ATKINS; JONES, 2012, p. 367). A Figura 23 é um diagrama Txy, assim como a Figura 22 (a), que ilustra o que acontece. A mistura original ferve em A e seu vapor tem composição B. Depois da condensação, o líquido resultante ferve em C e o vapor tem composição D; e assim por diante.

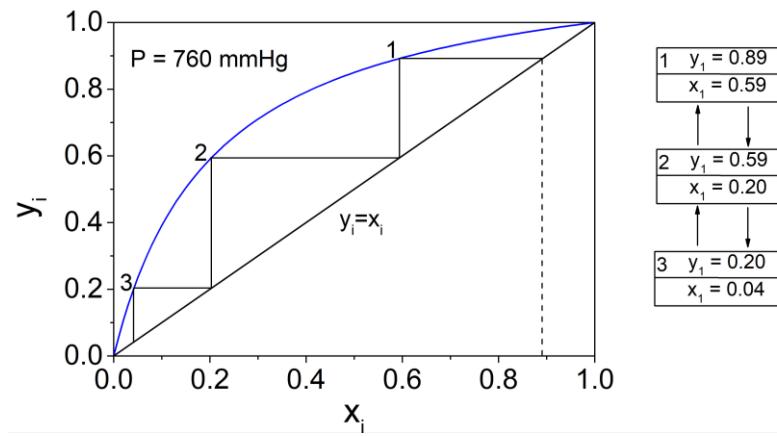
Figura 23 – Diagrama que representa as etapas de uma destilação fracionada de dois líquidos voláteis.



Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 22 (c), denominado diagrama xy , mostra a fração molar do vapor contra a fração molar do líquido e é conveniente para ilustrar o processo de destilação fracionada. A linha de 45° é traçada na figura para marcar onde $x_i = y_i$. Essencialmente, a destilação é como uma série de *flashes*. Na prática, a destilação ocorre aproximadamente a uma pressão constante. A Figura 24 mostra o caso limite de refluxo total, no qual todo o vapor do topo é condensado e retorna à coluna de destilação. Assim também, nenhum líquido é retirado do fundo da coluna de destilação (KORETSKY, 2007, p. 338). Os três estágios à direita da Figura 24 correspondem as etapas do equilíbrio traçadas na figura em questão. O estágio mais baixo, assinalado como 3, recebe um líquido contendo 4% do composto 1 em água e vaporiza-o para 20%. Esse estágio é representado pela linha vertical 3 no diagrama. Essa mistura em fase vapor se eleva na coluna e é condensada no estágio 2, gerando uma mistura líquida com agora 20% do composto 1. O processo de condensação é representado pela linha horizontal na Figura 24. O processo de vaporização é então repetido, e a mistura líquida com 20% do composto 1 gera um vapor com agora 59% dessa substância. Finalmente, outro ciclo de condensação e vaporização faz com que o vapor saia no terceiro estágio com 89% do composto mais leve.

Figura 24 – Diagrama xy indicando estágios na destilação com refluxo total.



Fonte: Arquivo pessoal.

Uma representação mais realística deve considerar a retirada de uma fração do vapor rico no componente mais leve no topo e a retirada de uma fração do líquido rico no componente mais pesado no fundo. Na resolução deste problema, devem-se considerar as equações de equilíbrio de fases líquido-vapor em cada estágio e os balanços de massa de vapor e de líquido em cada estágio. As restrições impostas pelos balanços de massa são representadas por meio de duas retas operacionais acima de 45°. Os coeficientes angulares das retas operacionais são dados pela razão entre o fluxo de líquido e o fluxo de vapor (KORETSKY, 2007, p. 339). Após traçar as retas operacionais no diagrama, os estágios de equilíbrio são determinados analogamente ao que foi feito com a reta de 45° para o caso de refluxo total. A solução desse tipo de problema pode ser abordada através de métodos gráficos, como McCabe e Thiele e Ponchon-Savarit, ou através de simulações.

Dos sistemas que foram analisados, os da Tabela 3 apresentaram comportamento aproximadamente ideal:

Tabela 3 – Sistemas binários que apresentam comportamento ideal.

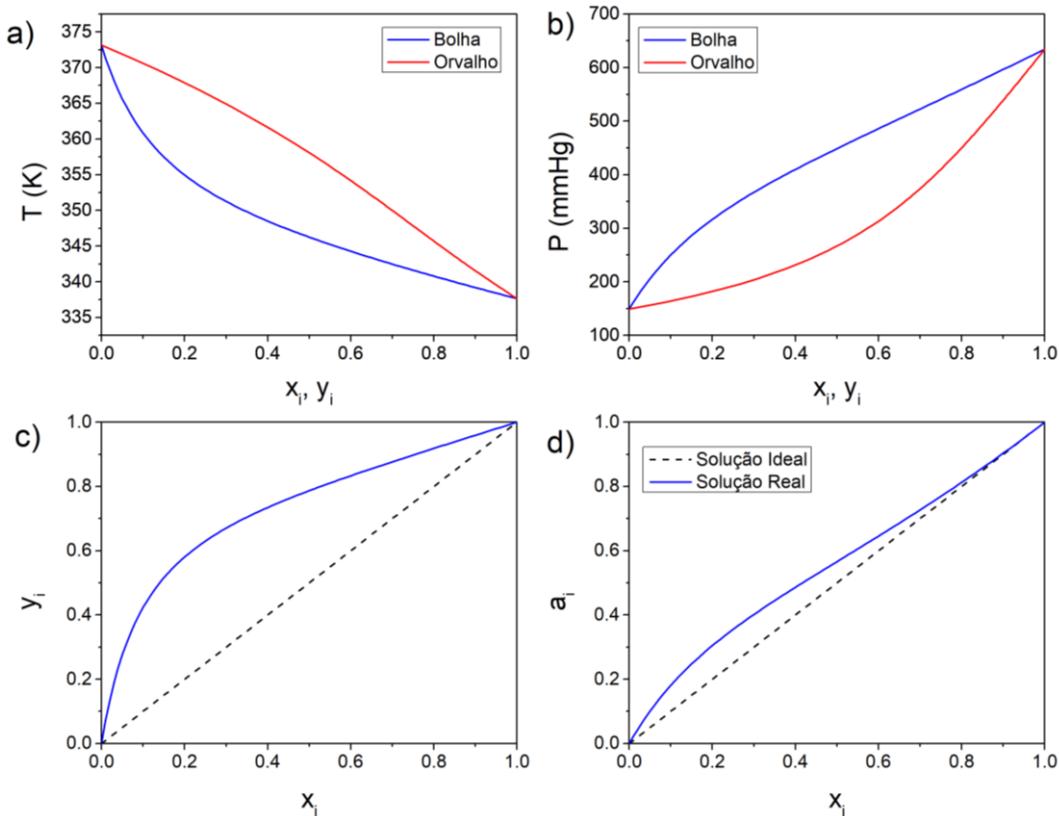
| Sistemas Ideais | |
|---------------------------------------|--------------------------|
| 1-Butanol(1)-Ácido Acético(2) | Etanol(1)-2-Butanol(2) |
| 1-Propanol(1)-Ácido Acético(2) | Etanol(1)-2-Propanol(2) |
| Acetato de Etila(1)-Tolueno(2) | Etanol(1)-Piridina(2) |
| Acetato de Metila(1)-Ácido Acético(2) | Metanol(1)-1-Propanol(2) |
| Acetona(1)-2-Butanona(2) | Metanol(1)-2-Butanol(2) |
| Ácido Fórmico(1)-Ácido Acético(2) | Metanol(1)-Etanol(2) |
| Benzeno(1)-Clorobenzeno(2) | Metanol(1)-Piridina(2) |

Fonte: Arquivo pessoal.

5.2 Desvios positivos da idealidade

Como exemplo de desvio positivo em relação a lei de Raoult, apresentaremos os resultados para o sistema metanol (1) – água (2):

Figura 25 – Dados do sistema metanol (1) – água (2) que apresenta desvio positivo em relação à lei de Raoult.



Fonte: Arquivo pessoal.

Como já mencionado na revisão teórica, sistemas deste tipo apresentam coeficientes de atividade maiores do que um (que pode ser verificado no gráfico de atividade contra fração molar da fase líquida), indicando a predominância de forças repulsivas entre as moléculas dos componentes da mistura. Desta forma, sistemas que apresentam este tipo de comportamento evaporam em uma temperatura mais baixa e apresentam maior pressão de vapor do que o previsto pela idealidade. Do banco de dados analisado neste trabalho, os sistemas da Tabela 4 apresentaram o mesmo tipo de comportamento:

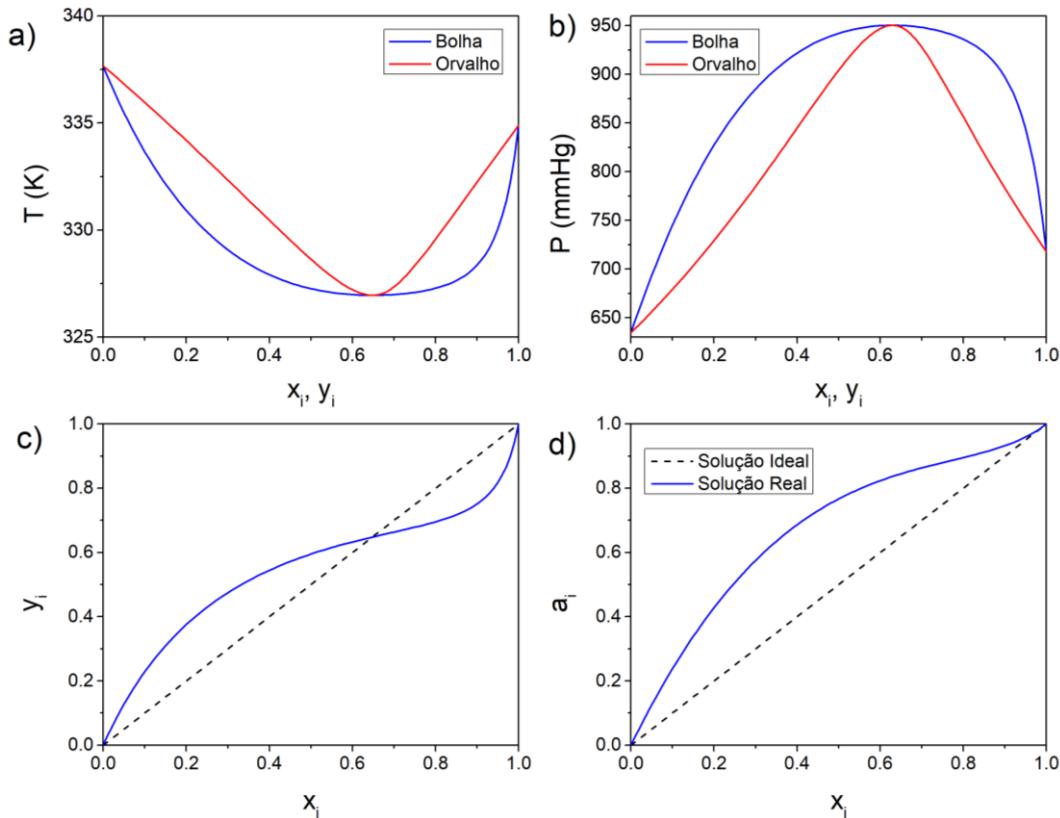
Tabela 4 – Sistemas binários que apresentam desvio positivo em relação à idealidade.

| Sistemas que desviam positivamente da lei de Raoult | |
|--|---|
| 1-Cloropropano(1)-Ácido Acético(2) | Acetona(1)-Tolueno(2) |
| 2-Butanol(1)-Decano(2) | Ácido Fórmico(1)-1-Butanol(2) |
| 2-Butanona(1)-1-Butanol(2) | Benzeno(1)-ácido Propiônico(2) |
| 2-Butanona(1)-1-Propanol(2) | CCl4(1)-Ácido Propiônico(2) |
| 2-Butanona(1)-2-Butanol(2) | Ciclohexano(1)-Ácido Propiônico(2) |
| 2-Butanona(1)-Etilbenzeno(2) | Cloreto de Isopropila(1)-Ácido Acético(2) |
| 2-Propanol(1)-Acetato de Butila(2) | Cloreto de Isopropila(1)-Ácido Fórmico(2) |
| 3-Pantanona(1)-1-Butanol(2) | Clorofórmio(1)-Ácido Acético(2) |
| Acetato de Etila(1)-1-Butanol(2) | Diclorometano(1)-Ácido Acético(2) |
| Acetato de Etila(1)-Ácido Acético(2) | Dietilamina(1)-Acetato de Etila(2) |
| Acetato de Etila(1)-Clorobenzeno(2) | Etanol(1)-Acetato de Butila(2) |
| Acetato de Etila(1)-p-Xileno(2) | Etanol(1)-Anilina(2) |
| Acetato de Metila(1)-Acetato de Etila(2) | Etilbenzeno(1)-Anilina(2) |
| Acetato de Metila(1)-Acetonitrila(2) | Heptano(1)-1-Pentanol(2) |
| Acetato de Metila(1)-Benzeno(2) | Metanol(1)-1-Butanol(2) |
| Acetato de Metila(1)-Clorobenzeno(2) | Metanol(1)-Acetato de Butila(2) |
| Acetato de Metila(1)-Etanol(2) | Metanol(1)-Anilina(2) |
| Acetona(1)-2-Propanol(2) | Metanol(1)-Água(2) |
| Acetona(1)-Benzeno(2) | Tetrahidrofurano(1)-1-Propanol(2) |
| Acetona(1)-Etanol(2) | Tetrahidrofurano(1)-2-Propanol(2) |

Fonte: Arquivo pessoal.

Quando sistemas desse tipo apresentam grande desvio em relação à lei de Raoult, a curva de bolha e de orvalho se tocam em um máximo de pressão e mínimo de temperatura, formando um azeótropo naquele ponto de intercessão. É o caso do sistema clorofórmio (1) – metanol (2):

Figura 26 – Dados do sistema clorofórmio (1) – metanol (2) que apresenta azeotropo de desvio positivo.



Fonte: Arquivo pessoal.

De acordo com Koretsky (2004, p. 344), esse comportamento ocorre porque os desvios são tão grandes que a pressão do sistema se torna maior do que a pressão de vapor do componente mais leve do sistema, visto que as moléculas da mistura tendem a evaporar. A curva P_x então deve passar por um máximo para voltar a pressão de vapor do componente mais pesado puro. Assim, pode-se concluir que quando as pressões de vapor de dois componentes têm valores próximos, é mais provável a existência de um azeotropo. Ou seja, quanto mais horizontal for a reta imaginária que representa a solução ideal (que ligaria as pressões dos extremos do gráfico P_{xy}), mais provável será que exista um máximo. Consequentemente, azeotropos são menos comuns em misturas cujos componentes apresentam grandes diferenças na pressão de vapor.

Quando azeotropos se formam, apenas é possível projetar uma coluna de destilação ou *flash* apenas em um dos lados do ponto que marca a azeotropia nos diagramas, pois naquele ponto a mistura evapora sem mudar sua composição.

Tabela 5 – Sistemas binários que formam azeótropos de máxima pressão e mínima temperatura.

| Sistemas que formam azeótropos de máxima pressão e mínima temperatura | |
|--|-------------------------------------|
| 1,2-Dicloroetano(1)-1-Propanol(2) | Clorobenzeno(1)-Ácido Propiônico(2) |
| 1,2-Dicloroetano(1)-Ácido Acético(2) | Clorofórmio(1)-2-Propanol(2) |
| 1,2-Dicloroetano(1)-Ácido Fórmico(2) | Clorofórmio(1)-Ácido Fórmico(2) |
| 1-Butanol(1)-Acetato de Butila(2) | Clorofórmio(1)-Etanol(2) |
| 1-Butanol(1)-Decano(2) | Clorofórmio(1)-Metanol(2) |
| 1-Butanol(1)-Éter dibutílico(2) | Diclorometano(1)-Etanol(2) |
| 1-Butanol(1)-Etilbenzeno(2) | Diclorometano(1)-Metanol(2) |
| 1-Clorobutano(1)-Ácido Acético(2) | Dietil Éter(1)-Metanol(2) |
| 1-Clorobutano(1)-Ácido Fórmico(2) | Etanol(1)-1,2-Dicloroetano(2) |
| 1-Cloropropano(1)-Ácido Fórmico(2) | Etanol(1)-1,4-Dioxano(2) |
| 1-Hexeno(1)-Acetato de Etila(2) | Etanol(1)-2-Butanona(2) |
| 1-Hexeno(1)-Etanol(2) | Etanol(1)-Acetonitrila(2) |
| 1-Hexeno(1)-Metanol(2) | Etanol(1)-Água(2) |
| 1-Propanol(1)-Acetato de Propila(2) | Etanol(1)-Benzeno(2) |
| 1-Propanol(1)-Água(2) | Etanol(1)-Ciclohexano(2) |
| 1-Propanol(1)-Etilbenzeno(2) | Etanol(1)-Clorobenzeno(2) |
| 1-Propanol(1)-Heptano(2) | Etanol(1)-Etilbenzeno(2) |
| 1-Propanol(1)-Octano(2) | Etanol(1)-Heptano(2) |
| 1-Propanol(1)-p-Xileno(2) | Etanol(1)-Octano(2) |
| 1-Propanol(1)-Tolueno(2) | Etanol(1)-p-Xileno(2) |
| 2-Butanol(1)-Acetato de Butila | Etanol(1)-Tiofeno(2) |
| 2-Butanol(1)-Clorobenzeno(2) | Etanol(1)-Tolueno(2) |
| 2-Butanol(1)-p-Xileno(2) | Etilbenzeno(1)-Ácido Propiônico(2) |
| 2-Butanol(1)-Tolueno(2) | Heptano(1)-1-Butanol(2) |
| 2-Butanol(1)-m-Xileno(2) | Heptano(1)-2-Butanol(2) |
| 2-Butanona(1)-Água(2) | Heptano(1)-Ácido Acético(2) |
| 2-Butanona(1)-Ciclohexano(2) | Heptano(1)-Ácido Propiônico(2) |
| 2-Propanol(1)-Água(2) | Hexafluorobenzeno(1)-1-Butanol(2) |
| 2-Propanol(1)-Clorobenzeno(2) | Hexafluorobenzeno(1)-1-Propanol(2) |
| 2-Propanol(1)-Etilbenzeno(2) | Hexano(1)-1-Butanol(2) |
| 2-Propanol(1)-Heptano(2) | Hexano(1)-1-Propanol(2) |
| 2-Propanol(1)-p-Xileno(2) | Hexano(1)-2-Butanol(2) |
| 2-Propanol(1)-Tolueno(2) | Hexano(1)-2-Butanona(2) |
| Acetato de Etila(1)-Acetonitrila(2) | Hexano(1)-2-Propanol(2) |

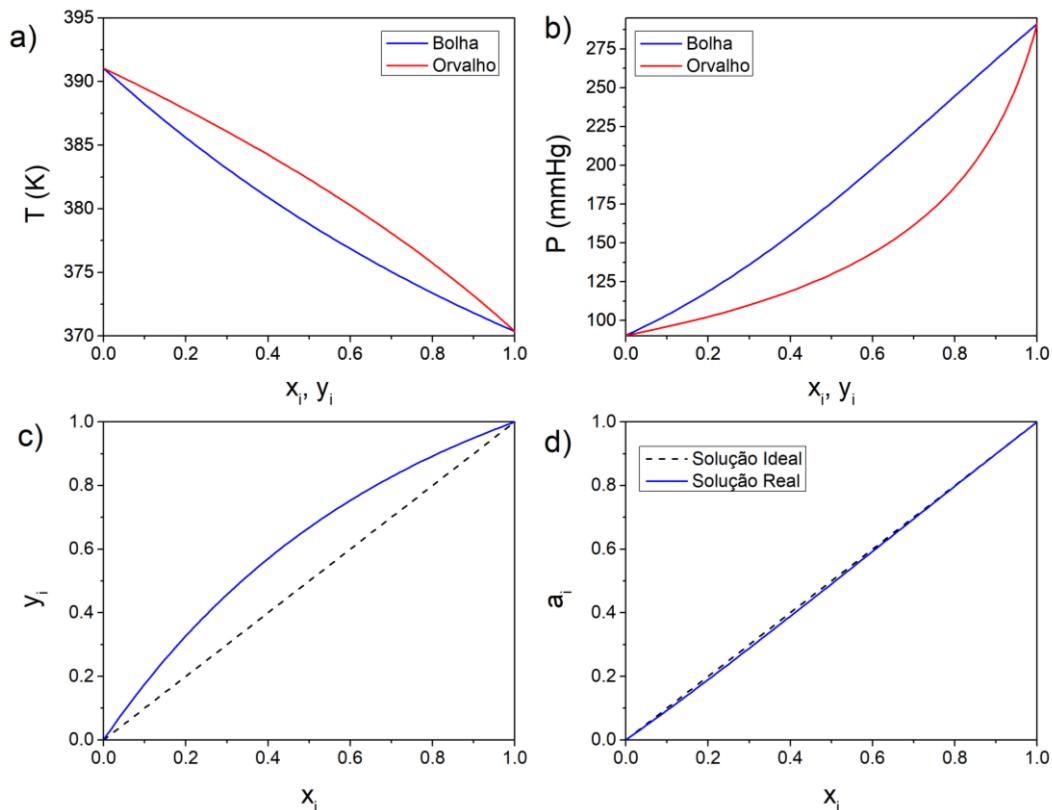
| | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Acetato de Etila(1)-Ciclohexano(2) | Hexano(1)-Acetato de Etila(2) |
| Acetato de Etila(1)-Etanol(2) | Hexano(1)-Ácido Acético(2) |
| Acetato de Metila(1)-1-Hexeno(2) | Hexano(1)-Etanol(2) |
| Acetato de Metila(1)-CCl4(2) | Metanol(1)-1,2-Dicloroetano(2) |
| Acetato de Metila(1)-CicloHexano(2) | Metanol(1)-1,4-Dioxano(2) |
| Acetato de Metila(1)-Etanol(2) | Metanol(1)-1-Octeno(2) |
| Acetato de Metila(1)-Metanol(2) | Metanol(1)-2-2-4-Trimetilpentano(2) |
| Acetato de Propila(1)-Etanol(2) | Metanol(1)-Acetonitrila(2) |
| Acetona(1)-1-Hexeno(2) | Metanol(1)-Benzeno(2) |
| Acetona(1)-Água(2) | Metanol(1)-CCl4(2) |
| Acetona(1)-CCl4(2) | Metanol(1)-Ciclohexano(2) |
| Acetona(1)-Ciclohexano(2) | Metanol(1)-Ciclohexeno(2) |
| Acetona(1)-Hexano(2) | Metanol(1)-Clorobenzeno(2) |
| Acetona(1)-Metanol(2) | Metanol(1)-Etilbenzeno(2) |
| Acetonitrila(1)-2-Butanol(2) | Metanol(1)-Heptano(2) |
| Ácido Acético(1)-Ácido Butírico(2) | Metanol(1)-Hexafluorobenzeno(2) |
| Ácido Acético(1)-Etilbenzeno(2) | Metanol(1)-Hexano(2) |
| Ácido Acético(1)-Octano(2) | Metanol(1)-Metilciclohexano(2) |
| Ácido Acético(1)-p-Xileno(2) | Metanol(1)-Metilisopropilcetona(2) |
| Água(1)-Piridina(2) | Metanol(1)-m-Xileno(2) |
| Benzeno(1)-1-Propanol(2) | Metanol(1)-Octano(2) |
| Benzeno(1)-2-Butanol(2) | Metanol(1)-p-Xileno(2) |
| Benzeno(1)-2-Propanol(2) | Metanol(1)-Tetrahidrofurano(2) |
| Benzeno(1)-Ácido Acético(2) | Metanol(1)-Tiofeno(2) |
| Benzeno(1)-Ácido Fórmico(2) | Metanol(1)-Tolueno(2) |
| Butano(1)-Metanol(2) | m-Xileno(1)-Ácido Propiônico(2) |
| CCl4(1) - Acetato de Etila(2) | Octano(1)-Ácido Propiônico(2) |
| CCl4(1)-1-Butanol(2) | o-Xileno(1)-Ácido Propiônico(2) |
| CCl4(1)-1-Propanol(2) | Pentano(1)-Etanol(2) |
| CCl4(1)-Ácido Acético(2) | p-Xileno(1)-Ácido Propiônico(2) |
| CCl4(1)-Etanol(2) | Tetrahidrofurano(1)-Água(2) |
| Ciclohexano(1)-1-Butanol(2) | Tetrahidrofurano(1)-Etanol(2) |
| Ciclohexano(1)-1-Propanol(2) | Tiofeno(1)-2-Butanol(2) |
| Ciclohexano(1)-Ácido Acético(2) | Tolueno(1)-1-Butanol(2) |
| Clorobenzeno(1)-1-Pentanol(2) | Tolueno(1)-Ácido Acético(2) |

Fonte: Arquivo pessoal.

5.3 Desvios negativos da idealidade

Como exemplo de desvio negativo em relação a lei de Raoult, apresentaremos os resultados para o sistema 2-propanol (1) – ácido acético (2):

Figura 27 – Dados do sistema 2-propanol (1) – ácido acético (2) que apresenta desvio negativo em relação à lei de Raoult.



Fonte: Arquivo pessoal.

Como mencionado anteriormente, sistemas que apresentam desvio negativo exibem coeficientes de atividade menores do que um, indicando a predominância de forças atrativas entre as moléculas dos componentes da mistura. Desta forma, sistemas que apresentam este tipo de comportamento evaporam em uma temperatura mais alta e apresentam menor pressão de vapor do que o previsto pela idealidade. Do banco de dados analisado neste trabalho, os sistemas da Tabela 6 apresentaram o mesmo tipo de comportamento:

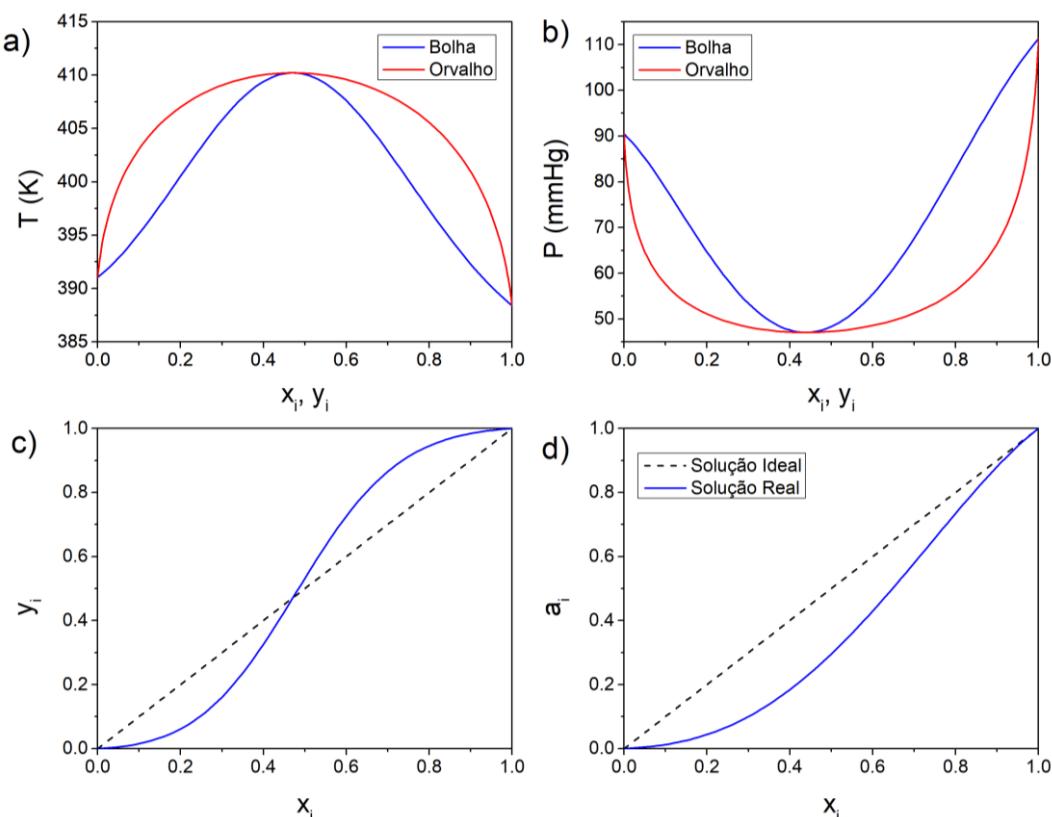
Tabela 6 – Sistemas binários que apresentam desvio negativo em relação à idealidade.

| Sistemas que desviam negativamente da lei de Raoult | |
|---|--------------------------------|
| 1-Propanol(1)-Piridina(2) | Etanol(1)-Ácido Acético(2) |
| 2-Butanol(1)-Ácido Propiônico(2) | Etanol(1)-Morfolina(2) |
| 2-Propanol(1)-Ácido Acético(2) | Metanol(1)-Ácido Acético(2) |
| Ácido Acético(1)-Ácido Propiônico(2) | Metanol(1)-Ácido Propiônico(2) |

Fonte: Arquivo pessoal.

Quando sistemas desse tipo apresentam grande desvio em relação à lei de Raoult, a curva de bolha e de orvalho se tocam em um mínimo de pressão e máximo de temperatura, formando um azeótropo naquele ponto de intercessão. É o caso do sistema piridina (1) – ácido acético (2):

Figura 28 – Dados do sistema piridina (1) – ácido acético (2) que apresenta azeótropo de desvio negativo.



Fonte: Arquivo pessoal.

Nesse caso, esse comportamento ocorre porque os desvios negativos causados pela atração entre as moléculas da mistura fazem com que a pressão do sistema se torne menor do que a pressão de vapor do componente mais pesado do sistema (KORETSKY, 2004, p. 345), uma vez que a mistura tende a permanecer na fase líquida. De todos os sistemas analisados, os sistemas da Tabela 7 apresentaram azeótropo de mínima pressão e máxima temperatura:

Tabela 7 – Sistemas binários que formam azeótropos de mínima pressão e máxima temperatura.

| Sistemas que formam azeótropos de mínima pressão e máxima temperatura | |
|---|------------------------------|
| Acetato de Metila(1)-Clorofórmio(2) | Diclorometano(1)-Acetona(2) |
| Acetona(1)-Clorofórmio(2) | Dietilamina(1)-Etanol(2) |
| Clorofórmio(1) - Acetato de Etila(2) | Piridina(1)-Ácido Acético(2) |
| Diclorometano(1)-Acetato de Metila(2) | Propinoaldeído(1)-Metanol(2) |

Fonte: Arquivo pessoal.

De acordo com Koretsky (2004, p. 345), azeótropos mostrando desvios positivos da lei de Raoult são mais comuns do que aqueles que exibem desvios negativos, e os resultados desse trabalho corroboram esse fato.

5.4 Estimativa dos parâmetros a partir de dados experimentais

A estimativa dos parâmetros dos modelos de atividade para o sistema metanol (1) – 1,4-dioxano (2) foi realizada com sucesso minimizando as somas residuais através do Solver, a partir de chutes iniciais de A_{12} , A_{21} e α no caso de NRTL. Os resultados são concordantes com os observados por Gmehling et al. (1980) e estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8 – Estimativas dos parâmetros dos modelos de atividade.

| | A_{12} | A_{21} | α | SR |
|-----------------|----------|----------|----------|----------|
| Margules | 0.816119 | 1.034961 | - | 0.004996 |
| van Laar | 0.826038 | 1.046089 | - | 0.005003 |
| Wilson | 656.1388 | 53.04922 | - | 0.005422 |
| NRTL | 597.1729 | 79.1265 | 0.298 | 0.005026 |
| UNIQUAC | -28.9618 | 461.271 | - | 0.005142 |

Fonte: Arquivo pessoal.

É importante ressaltar que o resíduo expressa o erro entre o coeficiente de atividade experimental e o calculado após obter-se os parâmetros experimentais. Assim, SR expressa a soma dos resíduos de γ_1 e γ_2 em todos os pontos coletados experimentalmente.

6. CONCLUSÃO

As planilhas Excel desenvolvidas durante este trabalho cumpriram satisfatoriamente os objetivos aqui colocados, mostrando-se eficientes para as estimativas de coeficientes de atividade de mais de 200 sistemas binários, a partir dos dados de entrada propostos (P e x_I ; T e x_I ; P e y_I ; ou T e y_I), podendo ser utilizados para o design de *flashes* e colunas de destilação. Também foi possível estimar os parâmetros dos modelos a partir de dados experimentais obtendo a soma de resíduos totais inferiores a ordem de 10^{-2} . As discussões teóricas, especialmente no tocante ao conceito de atividade, desvios da idealidade e azeotropia, foram de extremo enriquecimento educacional, pois ajudaram a visualizar conceitos que alguns podem considerar abstratos. Um estudo futuro que pode enriquecer este trabalho envolve a eliminação de hipótese de baixa pressão e utilização das equações de estado cúbicas para a predição da pressão de vapor dos componentes puros.

REFERÊNCIAS

- ABRAHMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, v. 21, n. 1, p. 117-128, 1975.
- ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- COSTA, N. A. *Equilíbrio de fases*. 01 fev. 2010, 30 jun. 2010. 22 p. Notas de Aula.
- GMEHLING, J. et al. *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection: Aqueous-Organic Systems*. Frankfurt am Main: Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, 1980. v. 1.
- KORETSKY, M. D. *Termodinâmica para Engenharia Química*. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- OLIVEIRA, L. G. et al. Planilhas Excel/VBA para problemas envolvendo o equilíbrio líquido-vapor em sistemas binárias. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 11., Campinas. *Anais...* São Paulo: Blucher Proceedings, 2015.
- REID, R. C; PRAUSNITZ, J. M; SHERWOOD, T. K. *The Properties of Gases and Liquids*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1977
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- THOMAS, E. R.; ECKERT, C. A. Prediction of limiting activity coefficients by a modified separation of cohesive energy density model and UNIFAC. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 23, p. 194-209.