

# *Monografia de Graduação*

**Equilíbrio líquido-vapor, densidade e volume de excesso para sistemas hidrocarbonetos**

**Francisco Wendell Bezerra Lopes**

**Natal, julho de 2001**

# ÍNDICE

---

<b>I. INTRODUÇÃO</b>	<b>01</b>
<b>II. ASPÉCTOS TEÓRICOS</b>	<b>03</b>
II.1. O PETRÓLEO	03
II.2. O EQUILÍBRIO LÍQUIDO VAPOR	04
<b>III. METODOLOGIA EXPERIMENTAL E COMPUTACIONAL</b>	<b>10</b>
III.1. MATERIAIS	10
III.2. EBULIÔMETRO DE FISHER	10
III.3. DENSÍMETRO DMA 60	16
III.4. FERRAMENTAS COMPUTACIONAIS	19
III.5. DENSIDADE E VOLUME DE EXCESSO	25
<b>IV. RESULTADOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>26</b>
IV.1. PUREZA DOS REAGENTES	26
IV.2. PRESSÕES DE VAPOR	26
IV.3. DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO VAPOR	27
<b>V. CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b>	<b>33</b>
<b>VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>34</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

<b>FIGURA I.</b> Descrição do ebulliômetro de Fischer.	11
<b>FIGURA II.</b> controlador do ebulliômetro “Fischer”	14
<b>FIGURA III.</b> Menu principal do controlador	15
<b>FIGURA IV.</b> Menu da manta de aquecimento	16
<b>FIGURA V.</b> Menu da leitura de equilíbrio	16
<b>FIGURA VI.</b> Densímetro DMA60	20

## ÍNDICE DE GRÁFICOS

---

<b>GRÁFICO I.</b> Pressões de Vapor vs Temperatura para Pentano.	26
<b>GRÁFICO II.</b> Diagrama P-x,y para Pentano + Dodecano para pressão de 400 kPa.	29
<b>GRÁFICO III.</b> Densidades para Pentano(1) vs Fração Molar X, à várias Temperatura T, para Pressão ambiente.	30
<b>GRÁFICO IV.</b> Volumes de Excesso para Pentano(1) vs Fração Molar.	30
<b>GRÁFICO V.</b> Densidades em função da Temperatura e Composição do Pentano(1) para Pressão ambiente.	31
<b>GRÁFICO VI.</b> Volumes de Excesso para Heptano(1) vs Fração Molar.	32

## ÍNDICE DE TABELAS

---

<b>TABELA I.</b> Fornecedor, pureza e densidade $\rho_i$ para os compostos em estudo.	26
<b>TABELA II.</b> Pressões de Vapor Experimental $P^S$ do Pentano em Função da Temperatura T.	26
<b>TABELA III.</b> Pressões de Vapor Experimental $P^S$ do Heptano em Função da Temperatura T.	27
<b>TABELA IV.</b> Pressões de Vapor Experimental $P^S$ do Dodecano em Função da Temperatura T.	27
<b>TABELA V.</b> Parâmetros da regressão.	27
<b>TABELA VI.</b> Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor para Pentano(1) + Dodecano(2).	28
<b>TABELA VII.</b> Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor para Heptano(1) + Dodecano(2).	28
<b>TABELA VIII.</b> Desvios Médios e Parâmetros Binários do UNIQUAC.	28
<b>TABELA IX.</b> Densidades para Pentano(1)+Dodecano(2).	29
<b>TABELA X.</b> Volumes de Excesso para Pentano(1)+Dodecano(2).	29
<b>TABELA XI.</b> Densidades para Heptano(1)+Dodecano(2).	31
<b>TABELA XII.</b> Volumes de Excesso para Heptano(1)+Dodecano(2).	31

# AGRADECIMENTOS

À Deus por sua infinita bondade que sempre me iluminou e deu-me força em todos os momentos de minha vida.

Aos meus queridos pais, Cariolano e Anísia, e meus irmãos Eduardo e Karlinha, mesmo que ainda tão envolvidos com os nossos próprios caminhos, sei que sem vocês não teria chegado aqui, que por amor dedicaram da vida os melhores momentos, por todos os ensinamentos transmitidos, minha eterna gratidão.

Aos professores Eduardo, Edson, Eledir, Carlson, Gilson, Josette, Hênio e Pannir pelo grande contribuição acadêmica. E em especial aos meus orientadores Afonso Avelino, Osvaldo Chiavone e Humberto Neves que dedicaram seu tempo e compartilharam suas experiências para que minha formação fosse também um aprendizado de vida.

A “Minha Flor” que muito me incentivou a caminhar, pela calma, atenção e carinho. Você, Porto Seguro dos meus medos, de minhas dúvidas e de minhas buscas. Estamos novamente “juntos”, lhe agradeço, e digo que meu amor não se perdeu. Ao contrário, foi renovado.

Aos meus grandes amigos Jansen, Marcílio, Douglas, Wellington, Harlen, Dine, Vivianne e Juliana pelo carinho, calma e apoio.

À PETROBRAS, pelo apoio científico dando-me valiosa oportunidade de participar de suas atividades, especialmente ao Químico de Petróleo, Avelino de Queiroga Cavalcanti Neto, o Eng de processamento Cícero Sena e ao Dr. Carlos Eugênio que tiveram participação decisiva para o desenvolvimento do meu estágio.

Agradeço a Agência Nacional de Petróleo – ANP, por incentivar os estudos na área de Petróleo e Gás Natural

Aos engenheiros de petróleo Domingos Fernandes, Faria Lima e Romualdo Vidal pelo incentivo e orientação profissional.

Agradeço a todos os colegas e amigos da Graduação, que durante cinco anos se fizeram em todos os momentos contribuindo de forma decisiva na minha vida.

À todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste estágio.

---

---

# Capítulo I

## *INTRODUÇÃO*

---

---

## ***I. INTRODUÇÃO***

O estudo do equilíbrio de fases trata-se de um assunto de interesse tanto no campo industrial como no científico. O equilíbrio líquido vapor - ELV tornou-se uma propriedade clássica para o engenheiro químico devido à sua formulação termodinâmica bem definida e suas aplicações na destilação, operação industrial freqüente e relevante. As misturas reais que se deve conhecer o ELV, tratam-se normalmente de sistemas complexos, e por isto informação experimental é a melhor alternativa, e até às vezes, a única forma de se resolver um problema de projeto e operação de um processo. Apesar da literatura apresentar dados de ELV para uma grande série de sistemas através de compilações específicas (Gmehling et al., 1995; Ciparis, 1996), ainda existem classes de misturas, como multicomponentes ou soluções com eletrólitos/polímeros/tensoativos, que precisam ser cuidadosamente analisadas, tanto por motivos de aplicação industrial como para efeito de desenvolvimento de modelos termodinâmicos.

O cálculo dos dados de ELV para sistemas complexos requer modelos termodinâmicos precisos e flexíveis. Com a ajuda de um tratamento termodinâmico pode-se correlacionar e calcular os dados de equilíbrio de fases, gerando desta maneira a requerida ferramenta para os processos de separação em termos de projeto e operação.

O petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e de cor variando entre o negro e o castanho escuro. Embora objeto de muitas discussões no passado, hoje tem-se como certa a sua origem orgânica, sendo uma combinação de moléculas de carbono e hidrogênio. Admite-se que esta origem esteja ligada à decomposição dos seres que compõem o plâncton - organismos em suspensão nas águas doces ou salgadas tais como protozoários, celenterados e outros - causada pela pouca oxigenação e pela ação de bactérias.

Estes seres decompostos foram, ao longo de milhões de anos, se acumulando no fundo dos mares e dos lagos, sendo pressionados pelos movimentos da crosta terrestre e transformaram-se na substância oleosa que é o petróleo. Ao contrário do que se pensa, o petróleo não permanece na rocha que foi gerado - a rocha matriz - mas desloca-se até encontrar um terreno apropriado para se concentrar.

Estes terrenos são denominados bacias sedimentares, formadas por camadas ou lençóis porosos de areia, arenitos ou calcários. O petróleo aloja-se ali, ocupando os poros rochosos formando "lagos". Ele acumula-se,

formando jazidas. Ali são encontrados o gás natural, na parte mais alta, e petróleo e água nas mais baixas.

Os hidrocarbonetos leves ( $C_1$ - $C_2$ ), usados para fins combustíveis em geral. Devido às propriedades físicas de seus componentes, são exigidas condições severas para a sua liquefação, o que eleva o custo de armazenamento destes produtos

O Gás Natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves gasosos (metano e etano, principalmente), obtida da extração de jazidas. É utilizado como combustível industrial, automotivo e doméstico. Os Gases Liquefeitos são misturas de hidrocarbonetos gasosos mais pesados ( $C_3$ - $C_4$ ) que, por não exigirem condições severas para sua liquefação, podem ser liquefeito por compressão em condições de temperatura ambiente, ou por resfriamento, mantendo-se a pressão normal. Sua maior aplicação é na cocção dos alimentos. Também é utilizado em empilhadeiras, soldagem, esterilização industrial, teste de fogões, maçaricos e outras aplicações industriais.

Tendo em vista a importância dos processos de separação e sua otimização através de ferramentas de termodinâmica do equilíbrio, que baseia-se em dados experimentais precisos de equilíbrio de fases, este projeto contribui ao desenvolvimento da pesquisa na área de engenharia química. Além disso este projeto esta programado para medir e representar matematicamente os dados de equilíbrio líquido-vapor.

A presente monografia tem como finalidade enumerar as atividades realizadas durante o período de agosto de 1999 a julho de 2001, assim como as perspectivas para trabalhos futuros.

Os objetivos principais deste projeto foram:

- Medição de dados de equilíbrio líquido-vapor e densidade para dois sistemas de hidrocarbonetos utilizando o ebuliômetro recirculação das fases de Fischer e o densímetro digital ANTON PAAR;
- Correlação de dados de equilíbrio e densidade utilizando para isto EDE cúbicas e modelos de coeficiente de atividade, bem como teste de consistência dos dados de ELV obtidos utilizando ferramentas computacionais.



---

---

## Capítulo II

### *ASPECTOS TEÓRICOS*

---

---

## **II.1. O PETRÓLEO**

Petróleo (do latim *petra* = rocha e *oleum*=óleo) é o nome dado às misturas naturais de hidrocarbonetos que podem ser encontradas nos estados sólido, líquido e gasoso, a depender das condições de pressão e temperatura a que estejam submetidas. Tanto pode aparecer em uma única fase como pode apresentar mais de uma fase em equilíbrio. Geograficamente também pode ser encontrado nos mais diversos pontos do globo, tanto em acumulações em terra como em jazidas submarinas.

Sob o nome de hidrocarbonetos existe uma grande variedade de compostos de carbono e hidrogênio que quimicamente, de acordo com certas características, são agrupadas em série. Mais de 15 séries já foram identificadas, sendo que umas são encontradas com maior frequência que outras. As mais comumente encontradas são as parafinas ou alcanos, as olefinas ou acenos, os alcinos e os aromáticos. Dentro de uma mesma série podem ser encontrados desde compostos mais leves e quimicamente simples como, por exemplo o metano da série das parafinas, a compostos bem mais pesados e quimicamente complexos. Portanto é de se esperar que os petróleos, de uma maneira geral, tenham constituições bastante variadas.

Junto com a mistura de hidrocarbonetos vem sempre agregada uma certa quantidade de impurezas, sendo as mais comuns o  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{He}$ .

Dá-se à mistura de hidrocarbonetos no estado gasoso o nome de “gás natural”. Predominam nessas misturas os hidrocarbonetos mais leves da série das parafinas, sendo o metano o mais abundante. A densidade do gás natural é medida em relação ao ar e varia entre 0,6 e 1,1.

Quando no estado líquido, o petróleo é chamado de “óleo cru” ou simplesmente de “óleo”. Além de hidrocarbonetos líquidos, constam da sua composição, gases dissolvidos e impurezas.

Se na mistura líquida houver predominância de hidrocarbonetos da série dos alcanos ou parafinas, o óleo é classificado como “base parafínica”. Se a predominância for de compostos da série das olefinas ou acenos, diz-se que o óleo é de “base asfáltica”. Quando as duas séries aparecem em proporções aproximadamente iguais, o óleo é classificado como de “base mista”. Esta classificação é útil apenas para efeito de refino.

## **II.1.1. GÁS NATURAL**

**O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves, que, à temperatura ambiente e pressão atmosférica, permanece no estado gasoso.**

Na natureza, ele é encontrado acumulado em rochas porosas no subsolo, freqüentemente acompanhado por petróleo, constituindo um reservatório.

O gás natural é dividido em duas categorias: associado e não-associado. Gás associado é aquele que, no reservatório, está dissolvido no óleo ou sob a forma de capa de gás. Neste caso, a produção de gás é determinada basicamente pela produção de óleo. Gás não-associado é aquele que, no reservatório, está livre ou em presença de quantidades muito pequenas de óleo. Nesse caso só se justifica comercialmente produzir o gás.

**A composição do gás natural pode variar de campo para campo pelo fato de ele estar associado ou não ao óleo e também de ter sido ou não processado em unidades industriais. Ele é composto predominantemente de metano, etano, propano e, em menores proporções, de outros hidrocarbonetos de maior peso molecular. Normalmente, apresenta baixos teores de contaminantes, como nitrogênio, dióxido de carbono, água e compostos de enxofre.**

## ***II.2. O EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR***

### ***II.2.1. INTRODUÇÃO***

Dentre os processos de separação empregados na indústria química, a destilação é considerado como um dos mais importantes. A separação dos componentes de uma mistura nestes processos requer um íntimo conhecimento do comportamento das fases líquida e vapor em equilíbrio. Uma etapa cada vez mais necessária aos processos se refere à modelagem e simulação dos mesmos, eliminando operações onerosas no desenvolvimento industrial.

A modelagem e simulação, bem como o projeto de uma planta, requerem propriedades termodinâmicas, como coeficientes de atividade, 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, onde podemos citar os dados obtidos através do Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV).

A obtenção deste tipo de informação é, na maioria das vezes, demorada e bastante onerosa. Ainda assim, a aquisição de grandezas termodinâmicas obtidas à partir de dados de equilíbrio líquido-vapor torna-se um processo necessário e, por mais dados catalogados que se obtenham, dificilmente será um tarefa considerada dispensável.

Os equipamentos necessários para a coleta destes dados são denominados ebuliômetros que podem tanto operar a temperatura como pressão constantes. As técnicas de ebuliometria datam deste início de século. Vários métodos e equipamentos foram desenvolvidos, cada qual com suas vantagens e desvantagens. No experimento realizado foi empregado o ebuliômetro “Fischer”, que trabalha à pressão constante.

## **II.2.2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **II.2.2.1. POTENCIAL QUÍMICO**

Em 1875, J.W.Gibbs (Prausnitz et al., 1986) definiu uma função chamada potencial químico que pode expressar matematicamente o problema de equilíbrio de fases.

O potencial químico de um componente  $i$  ( $\mu_i$ ) é uma grandeza intensiva que em termos da energia de Gibbs ( $G$ ) é definido como uma função das variáveis usualmente medidas: temperatura ( $T$ ), pressão ( $P$ ) e composição ou número de moles ( $n$ ).

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \quad (01)$$

A temperatura e pressão constantes a equação (01) pode ser obtida a partir da diferencial total em termos de  $G$ , ou

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \rightarrow dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (02)$$

por integração a T e P constantes, ou a partir do teorema de Euler, pois  $\mu_i$  é uma propriedade parcial molar de G, resultando assim a propriedade aditiva:

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (03)$$

### II.2.2.2. EQUILÍBRIO DE FASES E FUGACIDADE

O estado estável de um sistema fechado é estabelecido pela minimização de G a T e P constantes. Se o sistema contém duas fases “ $\alpha$ ” e “ $\beta$ ” podemos obter um critério alternativo que é necessário mas, não suficiente.

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (04)$$

$\mu_i^\alpha$  é o potencial químico do componente “i” na fase “ $\alpha$ ”, e  $\mu_i^\beta$  é o potencial químico do componente “i” na fase “ $\beta$ ”.

Para o número de moles tem-se:

$$dn_i = dn_i^\alpha + dn_i^\beta \quad (05)$$

Se G é mínimo, temos:

$$dG = 0 \quad (06)$$

Se o sistema é fechado, temos:

$$dn_i = 0 \text{ e assim } dn_i^\beta = -dn_i^\alpha \quad (07)$$

Substituindo as equações (02) e (03) na equação (04), temos:

$$0 = \sum_i \left( \mu_i^\alpha - \mu_i^\beta \right) dn_i^\alpha \quad (08)$$

como  $dn_i^\alpha \neq 0$ , obtém-se o critério de equilíbrio, ou seja,  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$  ( $i=1,..,N$ ), onde  $N$  é o número de componentes da mistura. Este critério de equilíbrio é utilizado, por exemplo, diretamente para o equilíbrio sólido-líquido

### II.2.2.3. POTENCIAL QUÍMICO NA FASE VAPOR

Para uma fase vapor com somente um componente “i” pode ser demonstrado da termodinâmica clássica que:

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = \bar{V} \quad (09)$$

onde  $\bar{V}$  é o volume molar.

Para um gás ideal puro temos  $P\bar{V} = nRT$  ou  $\bar{V} = RT / P$ , assim sendo:

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = \frac{RT}{P} \quad (10)$$

Integrando a equação (10) de  $P_0$  a  $P$  para uma temperatura  $T$  constante, resulta:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (11)$$

Para um gás ideal puro a pressão  $P$  e temperatura  $T$ , pode-se calcular  $\mu_i$  como:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P \quad (12)$$

onde  $\mu_i^0$  é o potencial químico a uma pressão padrão ou de referência de 1 atm e na temperatura  $T$  do sistema.

Para uma mistura de gases ideais, tem-se que o potencial químico do componente  $i$  ( $\mu_i$ ) na mistura é dado por:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln (P \cdot y_i) \quad (13)$$

onde  $\mu_i^0$  é o potencial químico do componente “i” puro a 1 atm e na temperatura  $T$ .  $y_i$  é a fração molar do componente  $i$ .

Para uma mistura de gases reais, tem-se que o potencial químico do componente  $i$  ( $\mu_i$ ) na mistura é dado por:

$$\mu_i^V = \mu_i^O + RT \ln(P \cdot y_i \cdot \varphi_i) \quad (14)$$

onde  $\varphi_i$  é o coeficiente de fugacidade do componente “i” na mistura.  $\varphi_i$  é uma função de  $P$ ,  $T$  e da composição, e corrige o afastamento da mistura em relação ao comportamento ideal.

#### II.2.2.4. FUGACIDADE

A fugacidade trata-se de uma importante propriedade necessária para descrever o critério de equilíbrio de um sistema. Sua definição parte da equação termodinâmica descrita para um componente puro na fase vapor equação (09).

A fugacidade foi definida por Lewis 1901 (Lewis e Randall, 1961), com o objetivo de expressar o potencial químico de forma generalizada (não só para gás ideal), mas também para uma mistura fluida qualquer, através de uma variável concreta, i.e, uma pseudo-pressão, que foi chamada de fugacidade.

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^O(T, P) + RT \ln(f_i / f_i^O) \quad (15)$$

onde  $\mu_i^O$  é potencial químico padrão, i.e. no estado de referência,  $f_i$  é a fugacidade do componente “i”.

A razão das fugacidades  $f_i / f_i^O$ , da equação (15) foi definida como atividade (Lewis, 1961). Ela expressa o quão ativa a substância está em relação ao estado de referência.

$$a_i \equiv \frac{f_i}{f_i^O}; f_i = a_i \cdot f_i^O \quad (16)$$

A fugacidade de referência pode ser escolhida independentemente para cada componente “i” da solução. De acordo com o comportamento da lei de Raoult, i.e.  $f_i^O = f_i(T, P, i \text{ puro})$ . Para baixas pressões



e componentes não associáveis  $f_i^O$  pode ser aproximado à  $P_i^{\text{sat}}$ , i.e. fazendo  $\varphi_i^{\text{sat}}$  igual a 1 e desprezando a correção de Poyinting (Prausnitz et al., 1986). Usando a lei de Henry como referência ( $f_i^O = H_{i,\text{solvente}}$ ) da espécie “i” no solvente, neste estado de referência,  $f_i^O$  depende de i (soluto) e do solvente.

O critério de isofugacidade é comumente aplicado para o equilíbrio de fases, pois é mais facilmente expresso pelas propriedades mensuráveis do sistema.

Se um sistema contém somente uma fase vapor e uma fase líquida é costume usar o mesmo estado de referência para as duas fases (Sørensen, 1989). Se o vapor do componente “i” puro a 1 atm e na temperatura T do sistema é o estado de referência, obtém-se:

$$\mu_i^V = \mu_i^{VO} + RT \ln(P_i y_i \cdot \varphi_i) \quad (17)$$

$$\mu_i^L = \mu_i^{LO} + RT \ln(f_i^O \cdot x_i \cdot \gamma_i) \quad (18)$$

onde  $f_i^O$  é chamado a fugacidade do componente puro “i” na pressão e temperatura do sistema. Se a pressão é menor que aproximadamente 10 atm e se o componente não for associável (i.e. ácido acético que dimeriza)  $f_i^O$  pode ser substituído por  $P_i^{\text{Sat}}$ .

$$\mu_i^L = \mu_i^{LO} + RT \ln(P_i^{\text{Sat}} \cdot x_i \cdot \gamma_i) \quad (19)$$

No equilíbrio de fases  $\mu_i^L = \mu_i^V$ , lembrando que  $\mu_i^{LO} = \mu_i^{VO}$ , tem-se:

$$P_i y_i \cdot \varphi_i = P_i^{\text{Sat}} \cdot x_i \cdot \gamma_i, \text{ ou } f_i^L = f_i^V \quad (20)$$

Esta equação é chamada de critério de isofugacidade ou equação de equilíbrio, onde os dois lados da equação são as fugacidades do componente “i” na fase vapor e na fase líquida, respectivamente.

---

---

## Capítulo III

# *METODOLOGIA EXPERIMENTAL E COMPUTACIONAL*

---

---

## III.1. MATERIAIS

Os reagentes utilizados para a preparação das misturas de hidrocarbonetos foram de grau de pureza P.A. (Merck). Estes reagentes apresentam um elevado grau de pureza, cujas descrições estão apresentadas na Tabela I(Capítulo IV), e não necessitam de purificação.

## III.2. EBULIÔMETRO DE FISCHER

O ebulliômetro de Fischer apresentado na Figura I, trata-se de uma célula dinâmica de medição de dados de ELV, onde ambas fases líquida e vapor são circuladas. Ele é adequado para sistemas não eletrólitos e permite o estudo de substâncias de alto ponto de ebulição.

O dispositivo possui um sistema para amostragem das fases líquida e vapor, as quais posteriormente podem ser analisadas preferencialmente por cromatografia, densimetria ou refratometria. Este dispositivo será aplicado para estudar misturas de hidrocarbonetos alifáticos saturados de interesse.

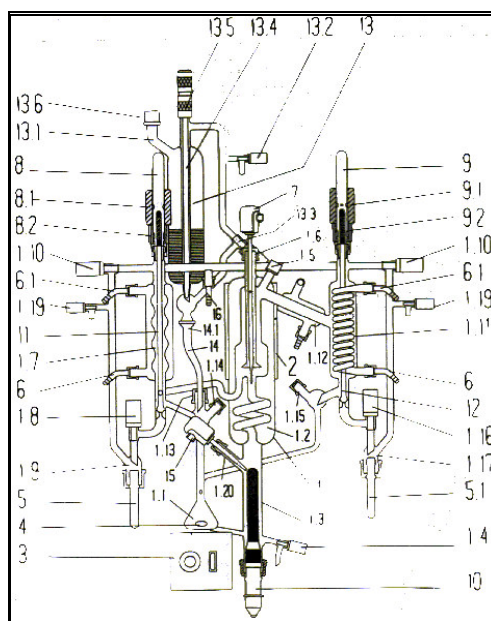
### III.2.1. PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO EBULIÔMETRO DE FISCHER

O ebulliômetro tipo Fischer encontra-se devidamente montado, testado trabalhou-se as análises das misturas de hidrocarbonetos alifáticos saturados, com os sistemas pentano + dodecano e heptano + dodecano.

Após o ebulliômetro tipo Fischer ter sido acoplado ao banho termostático (TE-184 TECNAL) e ligado à rede de energia elétrica, com a vazão de água de refrigeração controlada ajusta-se os “set points” para trabalho. Adiciona-se gelo no trap do ebulliômetro, para condensar os vapores provenientes do ebulliômetro. Os condensadores tem por objetivo evitar perda de solvente e o “trap” protege a bomba redutora de pressão contra eventuais vapores corrosivos quando o sistema é submetido a redução de pressão.

O ebulliômetro Fischer tem como princípio a recirculação das fase líquida e vapor em contato, até que se atinja o estado de equilíbrio (estacionário). A mistura líquida é colocada no frasco (1.1). Ela é aquecida até entrar em ebulição na câmara (1.3). O vapor desprendido, juntamente com gotículas que são carreadas da fase líquida, sobem através do tubo (1.2), denominado de “bomba Cottrell”. Durante o percurso pelo tubo, se dá o

íntimo contato entre o vapor e as gotículas de líquido, promovendo as trocas de energia e massa, necessárias para a caracterização do estado de equilíbrio. A mistura, ao chegar ao final da “bomba Cottrell”, entra em contato com um termopar (7) para registrar a temperatura de equilíbrio naquele momento. O vapor continua a subir e, posteriormente, atravessa os condensadores e retorna ao frasco da mistura. As gotículas de líquido retornam ao frasco de mistura através do tubo (1.14).



**FIGURA I.** Descrição do ebuliômetro de Fischer (602). 1. parte principal em vidro da célula de equilíbrio líquido-vapor; 1.1 câmara de mistura; 1.2 bomba Cottrell e célula com jaqueta evacuada e espelhada; 1.3 aquecedor; 1.4 válvula de descarga; 1.5 bocal para amostragem da fase vapor; 1.6 bocal do sensor de medição da temperatura; 1.7 condensador da fase líquida; 1.8 válvula de parada para assimilar mudança sob vácuo e pressão positiva para amostragem da fase líquida; 1.9 bocal de saída para a fase líquida; 1.10 válvulas de parada do experimento; 1.11 espirais do condensador; 1.12 condensador principal; 1.13 bocal para preenchimento (fase líquida); 1.14 bocal de amostragem (fase vapor); 1.15 bocal de amostragem (fase líquida); 1.16 válvula de parada para assimilar mudança sob vácuo e pressão positiva para amostragem da fase vapor; 1.17 bocal de amostragem (fase vapor); 1.18 linha de compensação de pressão ou de vácuo; 1.19 válvulas de aeração; 1.20 bocal para medição da temperatura; 2. jaqueta de compensação de calor para sistemas de altos pontos de ebulição; 3. agitador magnético; 4. Barra magnética; 5. tubo de vidro para receber a amostra da fase líquida; 5.1 tubo de vidro para receber a amostra da fase vapor; 6. conexões do condensador para colocar as mangueiras de água GL 14 (entrada); 6.1 conexões do condensador para colocar as mangueiras de água GL 14 (saída); 7. sensor de temperatura Pt-100 (comprimento 170 mm); 8. tampa da válvula de controle de amostragem (fase líquida); 8.1 solenóide; 8.2 espaçador; 9. tampa da válvula de controle de amostragem (fase vapor); 9.1 solenóide; 9.2 espaçador; 10. vareta de imersão para aquecimento; 11. vareta para amostragem – fase líquida; 12. vareta para amostragem – fase vapor; 13. bureta de alimentação (opção de operação com pressão ou à vácuo); 13.1 bocal de enchimento para alimentação da bureta; 13.2 válvula de parada para alimentação da bureta; 13.3 válvula de aeração para alimentação da bureta; 13.4 vareta para controle da precisão da válvula; 13.5 válvula de controle de precisão; 13.6 tampa fixadora; 14. linha de entrada no dispositivo; 14.1 junta esférica; 15. sensor de temperatura Pt-100 (50mm); 16. conexão de vidro capaz de suportar o vácuo ou pressão positiva.

Após algum tempo, quando ambas as fases estiverem recirculando continuamente e não houver mais variação sensível na temperatura de equilíbrio, são retiradas amostras da fase líquida (frasco 5) e vapor (frasco 5.1) simultaneamente, através do acionamento das válvulas (11) e (12). Essas amostras serão analisadas através de um cromatógrafo para que sejam determinadas suas composições. Dessa maneira teremos obtidas todas as propriedades necessárias para a caracterização do sistema: a pressão (mantida constante) temperatura de equilíbrio - dada pelo termopar (7), e as composições das fases líquida e vapor.

### **III.2.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DO EBULIÔMETRO DE FISCHER**

O equipamento Fischer System possui um sistema automático de controle de pressão, que pode ser operado a pressões pré-determinadas, onde esta é considerada constante durante todo o experimento, dentro de uma pressão de  $\pm 10$  kPa.

O equipamento já estando preparado com a substância pura ou mistura no frasco de mistura (1.1), a água de recirculação nos condensadores fluindo regularmente e as válvulas (1.10), (1.19), (1.8) e (1.16) devidamente fechadas toda vez que se iniciar uma corrida no experimento para que o interior do equipamento fique “isolado” das variações atmosféricas. Isso é feito para que a pressão no interior do equipamento se equilibre com a pressão pré-determinada no set point durante os estágios iniciais de vaporização e recirculação das fases. Assim, garante-se que a pressão no interior do equipamento permanecer “constante” e igual a pressão do set point.

Verificado estes itens, o controlador pode ser ligado. Deve-se também ligar o agitador magnético (3) para que a mistura no frasco aqueça de maneira uniforme. Para se obter uma boa recirculação das fases, principalmente da líquida, deve-se regular o agitador magnético (3) de forma a criar um pequeno vórtice na mistura. A agitação deve ser suave e contínua. Uma agitação muito lenta pode dificultar a recirculação da fase líquida. Caso a agitação seja muito forte, provoca um vórtice muito grande que funcionará como um bomba, ou seja, faz com que a mistura (líquida) suba rapidamente pelo tubo “Cottrell”, sem provocar um contato entre as fases por tempo suficiente para estabelecer o equilíbrio. Depois de se observar todos estes fatos, inicia-se a seguinte seqüência para a aquisição dos dados:

1. No controlador, escolher uma temperatura ideal para o aquecimento da mistura, através da manta de aquecimento (1.3). Geralmente ela deverá

- ficar em torno de 10°C acima da temperatura de ebulição. Caso inicie o experimento com uma substância pura ou mistura com ponto de ebulição ( $T_{eb} \approx 80^\circ\text{C}$ ), colocar a temperatura da manta em torno de 90°C. Se a substância ou mistura tiver um ponto de ebulição acima de 100°C ( $T_{eb} \approx 108^\circ\text{C}$ ), manter a temperatura da manta em torno de 115°C.
- Apertar a tecla “start” no controlador e aguardar até que a mistura entre em ebulição. Iniciada a ebulição, esperar até observar uma contínua recirculação da fase vapor no equipamento. Fechar as válvulas (1.10) e (1.19) para isolar o sistema e evitar oscilações atmosféricas. Regular o agitador magnético, se necessário.
  - Observar, no controlador, a temperatura indicada pelo termopar (7) (referido como “head” no controlador), que é a temperatura no ponto de equilíbrio entre as fases dentro da câmara. Quando a temperatura estabilizar e houver uma constante recirculação das fases líquida e vapor, com fluxo uniforme durante 20 à 30 minutos, anota-se a temperatura de equilíbrio.
  - Apertar a tecla “stop” no controlador e esperar que a mistura pare de “ferver” no frasco de aquecimento (1.3).
  - Observar o nível em que se encontra a mistura no frasco de aquecimento (o nível deverá estar sempre acima da resistência situada no interior do frasco de aquecimento (1.3) e abaixo da câmara de equilíbrio (1.2). Nota: antes de observar o nível da mistura é importante desligar o agitador magnético (3). Abrir a válvula (1.4) e retirar uma pequena quantidade da mistura (~3 ml).
  - Abrir novamente as válvulas (1.10) e (1.19), ligar o agitador magnético e apertar a tecla “start” para que seja novamente iniciado o aquecimento da mistura.
  - Após o início da recirculação do vapor, fechar as válvulas (1.10) e (1.19) e regular o agitador magnético, se necessário.
  - Esperar novamente que se estabeleça um fluxo das fases líquida e vapor, e que a temperatura no termopar (7) se estabilize. Anotar a temperatura de equilíbrio.
  - Retirar, simultaneamente, amostras da fase líquida e vapor apertando os controles das válvulas (11) e (12). Nota: ao se acionar as válvulas para amostragem, o sistema que está em equilíbrio sofre uma perturbação. Para que não se retire amostras do sistema perturbado, deve-se tentar obter, o mais rápido possível, amostras de ambas as fases ao mesmo tempo. Para tanto, é extremamente necessário que a fase vapor e, principalmente a fase líquida, estejam recirculando com um fluxo constante.
  - Apertar a tecla “stop” no controlador, e despressurizar o sistema abrindo as válvulas (1.10) e (1.19).
  - Retirar os frascos de amostras (5) e (5.1) e analisar suas composições através de cromatografia ou densimetria.

12. Esperar que a mistura para de “ferver” no frasco de aquecimento (1.3) e repetir os itens 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11 até que se obtenha praticamente a substância pura no frasco de mistura.

### III.2.3. OPERAÇÃO DO CONTROLADOR.

O controlador “M101” do ebuliômetro “Fischer” foi utilizado para regular o aquecimento da mistura e ler as temperaturas de equilíbrio do sistema. O aparelho controlador (Figura II) consiste de uma chave geral on/off (O ou I), um visor de cristal líquido e teclas funcionais e numéricas. Quando o aparelho necessitar de valores numéricos, as teclas numéricas (canto inferior direito das teclas) são habilitadas automaticamente. Caso contrário elas passam a se utilizar das funções descritas nas mesmas.

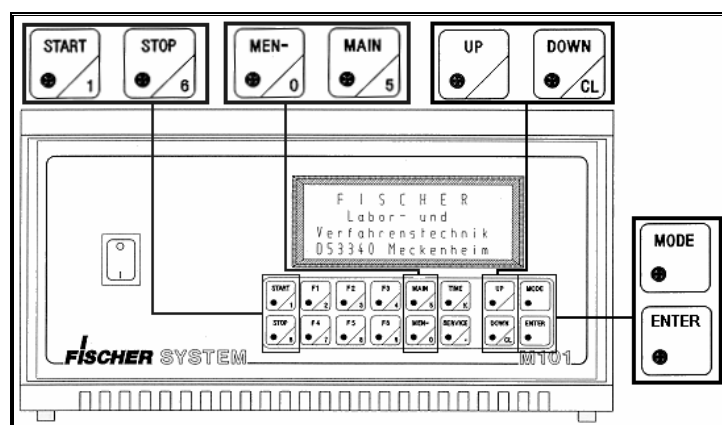


FIGURA II. controlador do ebuliômetro “Fischer”

Ao se ligar o controlador, acionando a tecla (O/I), aparecerá inicialmente no visor a tela. Após alguns instantes irá surgir a tela com o menu principal (Figura II). As opções do menu principal, bem como as dos menus subsequentes, podem ser selecionadas utilizando-se as tecla UP e DOWN. Entretanto, a única opção a ser empregada durante o experimento será a primeira. Neste item poderá ser regulada a temperatura da manta de aquecimento da mistura, além de se obter a temperatura de equilíbrio do sistema. Para selecionar esta opção, deve-se deixar a seta sobre o item desejado e teclar ENTER.

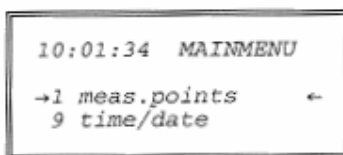


FIGURA III. Menu principal do controlador

Um segundo menu aparece como duas opções:

1. temperatures;
2. vácuum / pressures.

Deixando a seta sobre o item 1 e teclando ENTER novamente, deverá surgir o menu com três opções. A primeira é utilizada para o controle da temperatura de ebulição da mistura (2 mantle); esta temperatura é fornecida pelo termopar que está em contato com a mistura (vide Figura I, item 15). A segunda opção é empregada para o registro da temperatura de equilíbrio (4 head), indicado pela termopar no topo da câmara de equilíbrio (Figura I, item 7). A terceira opção (C contr. Temp.) não nos interessa.

Ao se entrar no item 2 (mantle) irá surgir uma tela como a da Figura IV. A opção preset é o valor de set-point da manta de aquecimento, ou seja, a temperatura máxima que a manta deverá atingir. O item act.value é a temperatura da mistura registrada pelo termopar (Figura I, item 15). Para que a mistura entre em ebulição é necessário que o valor escolhido como set-point seja SEMPRE maior que o valor registrado pelo “act.value”. O ideal é que eles possuam uma diferença em torno de  $10^{\circ}\text{C}$ . Para modificar o valor do set-point, deixe as setas sobre a opção preset e aperte a tecla MODE. Depois, entre com o novo valor da temperatura e tecla ENTER. Para voltar ao menu anterior, aperte a tecla MEN-.

*OBS: Nunca deixe a temperatura do set-point (preset) com uma diferença muito maior do que a de ebulição da mistura (por exemplo  $20^{\circ}\text{C}$  de diferença). Caso isso ocorra, a mistura poderá ficar superaquecida e indicar valores de temperatura de equilíbrio mais elevados do que os verdadeiros.*

Após regulada a temperatura da manta de aquecimento, o controlador já estará pronto para aquecer a mistura e registrar a temperatura de equilíbrio. Ao se pressionar a tecla START inicia-se o aquecimento da manta.. Ao escolher a opção 4 (head) do menu das temperaturas, aparece um tela como a da Figura III. Nesta tela você pode observar a temperatura de equilíbrio, indicada no item “act.value”. . Esta temperatura deve ser observada até que se estabilize (pelo menos por 10 minutos), sendo posteriormente anotada como a temperatura de equilíbrio do sistema. O item “limit” que



aparece neste menu, apenas indica um valor escolhido como temperatura máxima aceita para segurança do aparelho.

*OBS: nunca tomar a temperatura indicada no menu da manta (2 mantle) como sendo a de equilíbrio. Ela indica apenas a temperatura de ebulição da mistura.*

Após registrada a temperatura de equilíbrio, pode-se desligar o aquecimento através da tecla STOP, para que a mistura resfrie e se possa mudar a composição da mesma. Então repete-se todo o processo descrito acima para um novo ponto ou mudar a pressão do sistema.

```
MANTLE      1/1/3/-  
>preset    r    78,3°C  
act.value   78,1°C
```

FIGURA IV. Menu da manta de aquecimento

```
HEAD        1/1/4/-  
>act.value  78,3°C  
limit       85,0°C
```

FIGURA V. Menu da leitura de equilíbrio

#### NOTAS:

- Sempre que se “perder” nos menus, basta apertar a tecla MAIN para voltar ao menu principal
- Para voltar a um nível anterior de menus, aperte a tecla MEN-.

### III.3. DENSIMETRO DMA 60

#### III.3.1. DESCRIÇÃO DO INSTRUMENTO E SUA OPERAÇÃO

O densímetro possui uma célula remota gera um sinal de onda de frequência quadrática em sincronismo com as posições de amplitude zero do tubo de oscilação da amostra. Através de conectores denominados “cell 1” e “cell 2”, estes sinais são transmitidos para o DMA60. O sinal passa por um acoplador óptico para isolação elétrica (entre DMA60 e célula remota) e então passa por um filtro de ruído. De acordo com a posição da chave “mode of operation”, o sinal de uma ou da outra célula passará pelo medidor de período. Os “LED’s”, “cell 1” ou “cell 2” acende somente quando a frequência estiver entre 100 e 850 Hz.

Todas as células remotas do tipo DMA602 podem ser controladas deste modo. A base de tempo embutida dá pulsos de clock a cada  $10^{-5}$  s. O medidor de período mede o tempo para o número de oscilações de períodos pré-selecionados pela contagem de número de pulsos de clock para o número de oscilações selecionadas pela chave “period select”. Deste modo, é possível fazer medições de período de alta resolução em pouco tempo. Se o período do oscilador é  $3.4 \times 10^{-3}$  s (DMA602 com água) e se a chave seletora, “period select”, está em (2K), a leitura digital mostra depois de um tempo de medição de 6.8 s o valor de 680000. Isto corresponde a uma resolução melhor que  $2 \times 10^{-6}$ . A posição da chave seletora determina o meio-termo entre resolução e tempo de medição. Uma medição de período dá seqüência a próxima automaticamente. O valor medido permanecerá no display durante a próxima medição. Isto também está disponível no conector denominado “BCD Output”. A operação da chave “period select”, ou a mudança de uma célula remota a outra, interrompe o ciclo de medição contínuo.

Um novo ciclo de medição é iniciado apertando o botão “start” (ex.: após enchimento do tubo de amostra). Os dois dígitos denominados “K”, no canto direito do equipamento, indica em porcentagem quanto tempo se passou no presente ciclo de medição. A chave seletora de impressão também deve estar numa posição de “man”. Um segundo comando de impressão não é atendido por um período de um segundo. Se a impressora é ativada por um segundo sinal e se a chave seletora de impressão está em uma posição de 1 a 16, uma impressão somente ocorre depois de um ciclo completo de cada 1., 2., etc. 8. ciclos de medições completas se iniciam. Para se diferenciar a célula de referência quando PLL é utilizado, um sinal está disponível na saída BCD que pode ser usada para uma mudança de cor ou código na impressora.

Se continuamente mudanças de densidade devem ser monitoradas, em particular para amostras flutuantes, o instrumento dispõe um conversor digital analógico que converte os 2 ou 3 últimos dígitos do valor indicado em um range de tensão de 0 a 5 V. Se a chave denominada “analog” está na posição “2 LSD”, isto significa que uma mudança de dígito na última casa corresponde a uma saída analógica de 50mV. Se a chave estiver na posição “3 LSD”, isto corresponde a 5mV. No primeiro caso, a resolução é 1% e o segundo, de 0.1%. Se a leitura exceder o valor máximo do range (ex.: 05213999 → 05214000), então o sinal analógico na posição “2 LSD” pulará de 4.95V para 0.00V. Na posição “3 LSD”, pulará de 4.995 a 0.000V. Neste modo um range de qualquer tamanho pode ser monitorado sem mudar a chave. A saída analógica é especificamente designada para uso com gravadores de base de tempo. Pela seleção de um número contador de números de períodos seguro, a saída analógica pode ser ajustada para corresponder a um intervalo de densidade seguro.

As posições 1 a 9 da chave “mode of operation” são usadas no modo PLL. Neste modo, a célula remota 2 será usada com base de tempo ao invés de oscilador de frequência. Medições são feitas na célula remota 1. Operando o sistema deste modo, variações na temperatura ou pressão serão compensadas automaticamente. Portanto, diferenças de densidade podem ser medidas com mais pressão do que a estabilidade do termostato para operações normais permitiriam. A frequência da célula remota 2 é multiplicada, em um PLL, possibilitando usar isto como referência correspondente a normalmente usada com base de tempo. A chave “mode of operation” ajusta este fator multiplicativo em nove passos, de modo a permitir para frequências de diferentes células de medições no range de 100 a 850 Hz e convertê-las para uma frequência de referência de aproximadamente 80 a 120 kHz. A luz indicadora vermelha no display, denominada “lock” acenderá se um sincronismo de fase entre célula remota e frequência multiplicadora for atingido; se não, a chave “mode of operation” deve ser girada na direção indicada pela seta para que uma das outras duas luzes acendam. Para ficar no meio do range de sincronismo, a chave modo de operação deve ser posicionada de modo que somente a luz denominada “lock” fique acesa. Isto assegura que a frequência da célula número 2 permaneça em sincronismo, mesmo se mudanças de frequência ocorrerem durante a operação.

1. O PLL no DMA60 é feito com a mais alta precisão. Isto é para garantir pureza spectral do sinal de referência comparado a base de tempo para que isto não cause erros de medições adicionais. O uso de uma frequência e detector de fase faz a indicação “lock” completamente definida e previne o PLL de travar-se em frequências harmônicas da segunda célula de medição.



FIGURA VI. Densímetro DMA60

## III.4. FERRAMENTAS COMPUTACIONAIS

### III.4.1. TESTE DE CONSISTÊNCIA DE GIBBS-DUHEM

Para qualquer propriedade extensiva  $M^t$ , como  $G^t$  e  $(G^E/RT)$ , podemos escrever:

$$M^t = f(P, T, n_1, n_2, \dots, n_n) \quad (21)$$

$$\begin{aligned} dM^t &= (\partial M^t / \partial P)_{T,n} dP + (\partial M^t / \partial T)_{P,n} dT + \sum (\partial M^t / \partial n_i)_{T,P,n_j} dn_i \\ dM^t &= (\partial M^t / \partial P)_{T,n} dP + (\partial M^t / \partial T)_{P,n} dT + \sum m_i dn_i \end{aligned} \quad (22)$$

Onde  $m_i$  é a propriedade molar correspondente a  $M$ .

Para  $M^t = (G^E/RT)^t$ , substituindo em (22)

$$d\left(\frac{G^E}{RT}\right) = \frac{nV^E}{RT} dP - \frac{nh^E}{RT^2} dT + \sum_i \ln \gamma_i dn_i \quad (23)$$

Para 1 mol de uma mistura binária, a equação (23) se torna em:

$$d\left(\frac{G^E}{RT}\right) = \frac{V^E}{RT} dP - \frac{h^E}{RT^2} dT + (\ln \gamma_1 - \ln \gamma_2) dx_1 \quad (24)$$

Ao mesmo tempo sabemos que:

$$G^E/RT = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \quad (25)$$

Resolvendo as equações (24) e (25) para  $\ln \gamma_1$  e  $\ln \gamma_2$ , encontra-se as equações abaixo:

$$\ln \gamma_1 = \frac{G^E}{RT} + x_2 \left( \frac{\partial G^E/RT}{\partial x_1} \right)_\zeta + x_2 \cdot \frac{h^E}{RT^2} \left( \frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_\zeta - x_2 \cdot \frac{V^E}{RT} \left( \frac{\partial P}{\partial x_1} \right)_\zeta \quad (26)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{G^E}{RT} - x_1 \left( \frac{\partial G^E/RT}{\partial x_1} \right)_\zeta + x_1 \cdot \frac{h^E}{RT^2} \left( \frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_\zeta + x_1 \cdot \frac{V^E}{RT} \left( \frac{\partial P}{\partial x_1} \right)_\zeta \quad (27)$$

O termo subscripto  $\zeta$  foi adicionado as equações para indicar, que estamos interessados nos problemas de equilíbrio de fase, e consequentemente as derivativas devem ser calculadas ao longo do limite das fases.

### Equação de Gibbs-Duhem

Para  $M = G^E/RT$ , podemos escrever a equação de Gibbs-Duhem da seguinte maneira:

$$\frac{nV^E}{RT} dP - \frac{nh^E}{RT^2} dT = \sum_i x_i d \ln \gamma_i \quad (28)$$

### Coefficiente de atividade experimental

Das medidas de  $P$ ,  $T$ ,  $x_1$  e  $y_1$  podemos calcular o coeficiente de atividade da seguinte equação:

$$\gamma_i = \frac{\gamma_i^V \hat{\phi}_i^V P}{x_i P_i^S \phi_i^S POY_i} \quad (29)$$

Onde:

- $\hat{\phi}_i^V$ : Coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na mistura, fase vapor avaliado por uma equação estado em função de  $P$ ,  $T$ ,  $y$ ;
- $\phi_i^S$ : Coeficiente de fugacidade vapor puro saturado para o componente  $i$  na pressão de saturação  $P_i^S$ .  $\phi_i^S$  é calculado a partir de uma equação de estado em função de  $P_i^S$  e  $T$ ;

- $POY_i$ : Correção de Poyinting =  $\exp \int_{P_i^S}^P \frac{V_i}{RT} dP$ . Correção da pressão sobre

a fugacidade do componente  $i$  líquido. Utiliza volume molar do componente  $i$   $V_i$  e pode freqüentemente ser considerado constante. Normalmente pode-se desprezar  $POY_i$  (isto é,  $POY_i \approx 1,0$ ) para baixas pressões e condições remotas da crítica.

## Teste de consistência

Se medirmos  $P$ ,  $T$ ,  $x_1$  e  $y_1$  para uma mistura binária informação suficiente para estimar os parâmetros em um modelo de  $G^E$ . A regra das fases de Gibbs nos dará dois graus de liberdade para um sistema com dois componentes e duas fases. Isto significa, por exemplo, que podemos calcular  $y_1$  e  $P$  a partir de  $x_1$  e  $T$  se tivermos um modelo com os parâmetros fornecidos. Isso também significa que podemos usar  $x_1$ ,  $P$  e  $T$  para estimar parâmetros em um modelo e então calcular  $y_1$ . Assim o valor de  $y_1$  pode ser calculado e então comparado com o valor experimental de  $y_1$ . Se a comparação for aceitável podemos dizer que os dados são consistentes. Outras combinações de  $x_1$ ,  $y_1$ ,  $P$  e  $T$  são possíveis e serão demonstradas a seguir.

### 1. Teste de declive (Slopetest)

Para uma medida isotérmica, assumindo  $V^E/RT \sim 0$  e substituindo na equação (29), temos:

$$x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} = 0 \quad (30)$$

O declive do coeficiente de atividade experimental  $\gamma_i$  com respeito a  $x_1$  tem que obedecer a equação (30) para ser considerado consistente.

### 2. Teste da área

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$$

Derivando esta equação, temos

$$\frac{d\left(\frac{G^E}{RT}\right)}{dx_1} = x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + \ln \gamma_1 + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} + \ln \gamma_2$$

Substituindo na equação (30) para dados isotérmicos:

$$\frac{d\left(G^E/RT\right)}{dx_1} = \ln\gamma_1/\gamma_2 \quad (31)$$

Por integração, temos:

$$\frac{G^E}{RT} \Big|_{x_1=0}^{x_1=1} = \int_0^1 \ln\gamma_1/\gamma_2 dx_1 \rightarrow \int_0^1 \ln\gamma_1/\gamma_2 dx_1 = 0 \quad (32-a)$$

Para dados isobáricos podemos escrever:

$$\int_0^1 \ln\gamma_1/\gamma_2 dx_1 = \int_{x_1=0}^{x_1=1} \frac{h^E}{RT} dT \quad (32-b)$$

Este método tem sido muito usado na literatura. Seu princípio é de que a sua área de  $x_1=0$  até  $x_1=1$  para esboçar  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$  é zero de acordo com a equação (31) e  $\int \frac{h^E}{RT} dT$  de acordo com a equação (32-b).

Este não deve ser usado. Nota-se que a influência da pressão tem sido quase abandonada (exceto pelos valores de  $\hat{\phi}$ ,  $\hat{\phi}_i^S$  e  $POY_i$ ). Isto significa que não há importância se os próprios valores de  $P$  são precisos ou não.

### 3. Método de Barker

Para medidas isotérmicas e desprezando  $V^E/RT$ , das equações (25) e (26) temos:

$$\gamma_1 = \exp \left[ \frac{G^E}{RT} + x_2 \frac{d\left(G^E/RT\right)}{dx_1} \right] \quad (33)$$

$$\gamma_2 = \exp \left[ \frac{G^E}{RT} - x_1 \frac{d(G^E/RT)}{dx_1} \right] \quad (34)$$

Para a pressão podemos escrever:

$$P = \frac{x_1 P_1 \phi_1^S \text{POY}_1}{\hat{V}} \gamma_1 + \frac{x_2 P_2 \phi_2^S \text{POY}_2}{\hat{V}} \gamma_2$$

$$\phi_1 \quad \phi_2$$

O procedimento do método de Baker é descrito logo abaixo:

1. Escolher uma expressão para  $G^E/RT$  e derivar a expressão em função de  $Y_1$  e  $Y_2$  como nas equações (33) e (34);
2. Calcular  $P_i^S$ ,  $\phi_i^S$  e  $\text{POY}_i$  correspondentes a  $P$  e  $T$  experimentais;
3. Calcular  $\phi_i^V$  correspondente aos valores experimentais de  $T$ ,  $P$  e  $y_i$ ;
4. Estimar parâmetros em  $G^E/RT$  para minimizar  $\Sigma (P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}})$ , onde a soma tem que ser maior que todos os pontos de dados;

5. Calcular  $y_i = \frac{x_i \gamma_i \phi_i^S P_i^S \text{POY}_i}{P \hat{\phi}_i^V}$

6. Recalcular  $\hat{\phi}_i^V$  com novos valores de  $P_{\text{calc}}$  e  $y_i$ , Voltar ao passo 4 e continuar até convergir.

Agora temos uma série de  $y_i$  calculados, os quais podem ser comparados com os valores experimentais.

Se  $|\Delta y| < 0,01$ , podemos dizer que os dados são consistentes.

$$P, x, T \rightarrow T$$

É importante lembrar que usamos o mesmo procedimento para dados isobáricos apesar de  $h^E \neq 0$ .

Para uma finalidade geral, aplicamos as polinomiais de Legendre para  $G^E/RT$ .

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 (1 - x_1) \sum_k a_k L_k(x_1) \quad k = 0, 1, 2, \dots, n$$



$$L_0(x_1) = 1, L_1(x_1) = 2x_1 - 1$$

$$L_k(x_1) = \frac{1}{k} \left[ (2k-1)(2x_1-1)L_{k-1}(x_1) - (k-1)L_{k-2}(x_1) \right]$$

4. Aplicação de  $\frac{d(G^E/RT)}{dx_1}$

Da equação (29), temos:

$$\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} = \ln \gamma_1 / \gamma_2 = \ln \left( \frac{y_1 x_2 P_2^S}{x_1 y_2 P_1^S} \right) \quad (35)$$

A equação (39) pode ser usada para o teste de dados isotérmicos da seguinte maneira:

1. Escolher uma expressão para  $G^E/RT$  e achar sua derivativa  $d(G^E/RT)/dx_1$ ;
2. Estimar os parâmetros em  $G^E/RT$  que irão minimizar

$$\sum \left[ \left( \ln \gamma_1 / \gamma_2 \right)_{\text{exp}} - \left( \ln \gamma_1 / \gamma_2 \right)_{\text{calc}} \right]^2;$$

3. Calcular  $Y_i$  e  $P = x_1 \gamma_1 P_1^S + x_2 \gamma_2 P_2^S$ ;
4. Comparar  $P_{\text{calc}}$  e  $P_{\text{exp}}$ .

Este método é possível mas não tem sido muito aplicado.

$$x, y, T \rightarrow P$$

#### 5. Equação coexistente

Smith e Van Ness (1996) forneceram uma equação que nos permite o cálculo de  $x_1$  a partir de  $P$ ,  $T$  e  $y_1$ .

$$x_1 = y_1 \left( 1 - \frac{y_2}{P} \frac{dP}{dy_1} \right), \text{ para um dado } T.$$

### III.5. DENSIDADE E VOLUME DE EXCESSO

A densidade de um petróleo é importante porque, sendo uma propriedade aditiva em base volumétrica, refletindo as frações pesadas e crus. Desta forma o estudo da densidade é excelente indicador do teor de frações leves do petróleo. Com valores de densidades experimentais pode-se determinar o volume de excesso da mistura, ferramenta importante para avaliação da não idealidade do sistema. Essa propriedade de excesso permite mensurar o comportamento em termo de interação e organização molecular.

As amostras para determinação da densidade foram preparadas utilizando balança de alta precisão (BOSCH SAE-200) com massas previamente calculadas a partir de balanços de massa. Posteriormente injeta-se a amostra no densímetro digital (ANTON PAAR DMA 60), devidamente calibrado, para obtenção do período  $\tau$ . Com este período utilizando a equação (36) é determinada a densidade  $\rho$  da amostra em  $\text{g.cm}^{-3}$ . As constantes A e B da equação (36) são obtidas a partir da calibração do aparelho com água e ar.

$$\rho(t) = (\tau^2 - B)/A \quad (36)$$

Com valores experimentais de  $\rho$  foram calculados os volumes de excesso molar VE para as misturas utilizando a equação (37).

$$V^E = \frac{(X_1 M_1 + X_2 M_2)}{\rho} - \left( X_1 \frac{M_1}{\rho_1} + X_2 \frac{M_2}{\rho_2} \right) \quad (37)$$

onde  $X_1$  e  $X_2$  são as frações molares,  $\rho_1$  e  $\rho_2$  são as densidades dos componente puro, e  $M_1$  e  $M_2$  as respectivas massas molares dos componentes.

---

---

## Capítulo IV

# *RESULTADOS EXPERIMENTAIS*

---

---

## IV.1. PUREZA DOS REAGENTES

O dados da Tabela I indicam a pureza, fornecedor e densidade dos reagentes utilizados nas análises.

**TABELA I.** Fornecedor, pureza e densidade  $\rho_i$  para os compostos em estudo.

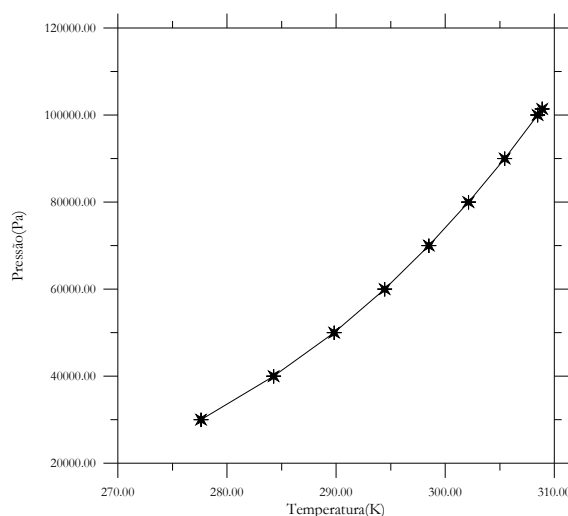
Substância	Fornecedor	Pureza (%)	$\rho_i$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\rho_{lit.}$ (g.cm <sup>-3</sup> )
			(298.15K)	(298.15K)
Heptano	Merck	≥99%	0,68152	0,621738
Pentano	Merck	≥99%	0,62174	0,681520
Dodecano	Merck	≥99%	0,74513	0,745135

## IV.2. PRESSÕES DE VAPOR

Após coleta de dados experimentais de temperatura em função da pressão para o Pentano (Tabela II e Gráfico I), Heptano (Tabela III) e para o Dodecano (Tabela IV), utilizou-se o programa em FORTRAN do ANTOINE para determinação das constantes da equação ( $\log P = A + B/(T + C)$ ), onde P em mmHg e T em Celsius) que descrevesse o comportamento dos compostos (Tabela V).

**TABELA II.** Pressões de Vapor Experimental  $P^S$  do Pentano em Função da Temperatura T.

T (K)	$P^S$ (kPa)	T (K)	$P^S$ (kPa)
277,61	30,000	302,13	80,000
284,27	40,000	305,46	90,000
289,82	50,000	308,48	100,000
294,46	60,000	308,89	101,410
298,50	70,000		



**GRÁFICO I.** Pressões de Vapor vs Temperatura para Pentano.

**TABELA III.** Pressões de Vapor Experimental  $P^S$  do Heptano em Função da Temperatura T.

T (K)	$P^S$ (kPa)	T (K)	$P^S$ (kPa)
-------	-------------	-------	-------------

325.13	20.000	359.63	70.000
335.22	30.000	363.67	80.000
343.09	40.000	367.50	90.000
349.34	50.000	371.14	100.000
354.69	60.000	371.64	101.690

**TABELA IV.** Pressões de Vapor Experimental  $P^s$  do Dodecano em Função da Temperatura  $T$ .

<b>T (K)</b>	<b>P<sup>s</sup> (kPa)</b>	<b>T (K)</b>	<b>P<sup>s</sup> (kPa)</b>
432.78	20.000	474.95	70.000
445.39	30.000	480.10	80.000
454.98	40.000	484.64	90.000
462.54	50.000	488.98	100.000
469.10	60.000	489.68	101.870

**TABELA V.** Parâmetros da regressão.  $\text{Log } P = A + B/(T + C)$ ,  
P em mmHg e T em Celsius.

<b>Substância</b>	<b>A<sub>i</sub></b>	<b>B<sub>i</sub></b>	<b>C<sub>i</sub></b>	<b>Faixa de T (K)</b>	<b><math>\Delta P</math> (kPa)*</b>
Pentano	7,2209589	1277,058	257,946	278-503	0,001
Heptano	6,9725146	1305,645	220,685	325-503	0,640
Dodecano	7,1029941	1710,535	189,042	308-537	0,804

$$* \Delta P = 1/N \sum_{i=1}^N |P_c - P_c|;$$

\*\* Dados da literatura (DIPPR + DDB + Boublick) e observados.

### IV.3. DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO VAPOR

Após realizados testes utilizando como ferramenta computacional o programa em FORTRAN PARMOD, constatou-se a consistência termodinâmica dos dados de composição da fase líquida e vapor para os sistemas: Pentano(1) + Dodecano(2) (Tabela VI) e Heptano(1) + Dodecano(2) (Tabela VII) com desvios médios absolutos de composição da fase vapor menores que 0.010, apresentado na Tabela IV.

**O Gráfico II apresenta um diagrama T-xy para o sistema a 100 kPa.**

**TABELA VI.** Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor para Pentano(1) + Dodecano(2). Fração Molar de Líquido  $x_1$ , Temperatura T, Fração Molar de Vapor  $y_1$ , e Pressão P.

$x_1$	T (K)	$y_1$	P (kPa)	$x_1$	T (K)	$y_1$	P (kPa)
0,0000	474,02	0,0000	70,00	1,0000	298,88	1,0000	70,00
0,0010	463,81	0,3069	70,00	0,0000	487,94	0,0000	100,0
0,0100	453,60	0,5425	70,00	0,0001	480,93	0,2947	100,0
0,0129	448,19	0,6173	70,00	0,0100	456,10	0,5992	100,0
0,0502	425,76	0,8274	70,00	0,0778	433,27	0,8272	100,0
0,2341	375,09	0,9891	70,00	0,2600	381,90	0,9747	100,0
0,4076	345,35	0,9972	70,00	0,3929	355,06	0,9837	100,0
0,4407	338,34	0,9989	70,00	0,4983	338,94	0,9972	100,0
0,5030	328,52	0,9997	70,00	0,7701	315,80	0,9980	100,0
0,7912	304,69	0,9998	70,00	0,9747	309,40	0,9990	100,0
0,9856	299,58	0,9999	70,00	1,0000	308,80	1,0000	100,0

**TABELA VII.** Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor para Heptano(1) + Dodecano(2). Fração Molar de Líquido  $x_1$ , Temperatura T, Fração Molar de Vapor  $y_1$ , e Pressão P.

$x_1$	T (K)	$y_1$	P (kPa)	$x_1$	T (K)	$y_1$	P (kPa)	$x_1$	T (K)	$y_1$	P (kPa)
0,0000	454,20	0,0000	40,0	0,0000	474,02	0,0000	70,0	0,0000	487,94	0,0000	100,0
0,0111	449,69	0,1709	40,0	0,0045	470,32	0,0909	70,0	0,0179	482,14	0,1866	100,0
0,0298	442,08	0,3641	40,0	0,0288	463,91	0,2182	70,0	0,0253	475,03	0,3111	100,0
0,1157	414,14	0,7714	40,0	0,1028	444,38	0,4882	70,0	0,0452	468,92	0,3984	100,0
0,2112	393,31	0,8997	40,0	0,1890	427,46	0,7239	70,0	0,0949	459,7	0,4822	100,0
0,3537	372,68	0,9391	40,0	0,2667	414,84	0,8034	70,0	0,1443	442,88	0,6659	100,0
0,5201	362,27	0,9759	40,0	0,2924	407,13	0,8894	70,0	0,2895	416,95	0,8578	100,0
0,5933	354,96	0,9797	40,0	0,5109	379,99	0,9655	70,0	0,5271	389,01	0,952	100,0
0,9163	345,25	0,9990	40,0	0,6678	371,78	0,9685	70,0	0,7374	380,59	0,9835	100,0
1,0000	343,14	1,0000	40,0	0,9053	361,97	0,9989	70,0	0,9112	373,89	0,9966	100,0
				1,0000	359,57	1,0000	70,0	1,0000	370,98	1,0000	100,0

**TABELA VIII.** Desvios Médios e Parâmetros Binários do UNIQUAC.

P(kPa)	$A_{12}^a$ (K)	$A_{21}^a$ (K)	AAD (x)	AAD(T)(K)	AAD(y)	(AAD(P)(kPa)
Pentano (1) ( $r = 3,8250$ , $q = 3,3160$ ) + Dodecano (2) ( $r = 8,5462$ , $q = 7,0906$ )						
70.000	1563.	-406.2	0,0071	4,36	0,0051	0,54
100.000	-302.4	449.7	0,0089	3,83	0,0042	0,18
Heptano (1) ( $r = 5,1740$ , $q = 4,4960$ ) + Dodecano (2) ( $r = 8,5462$ , $q = 7,0906$ )						
40.000	8.336	3.716	0,0013	1,78	0,0085	0,17
70.000	-99.29	63.66	0,0099	5,79	0,0098	0,34
100.000	46.12	-57.67	0,0099	4,59	0,0096	0,18

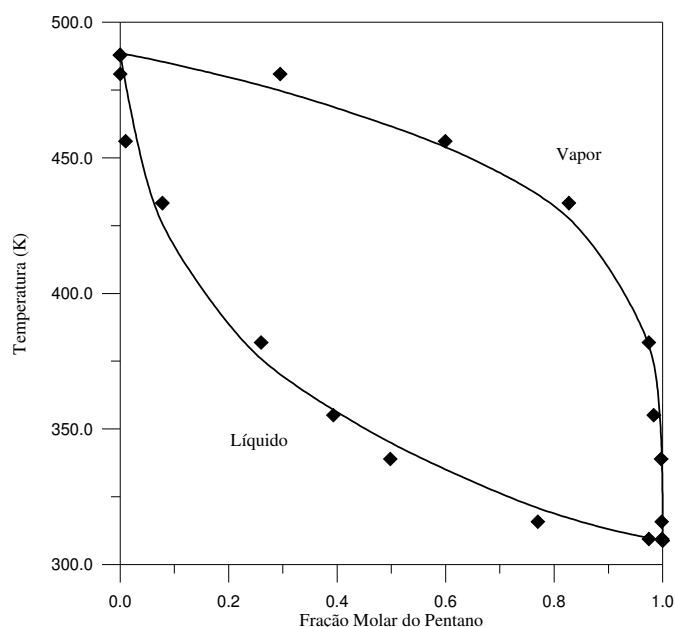


GRÁFICO II. Diagrama T-x,y para Pentano + Dodecano para pressão de 100 kPa.

#### IV.4. DENSIDADE E VOLUME DE EXCESSO

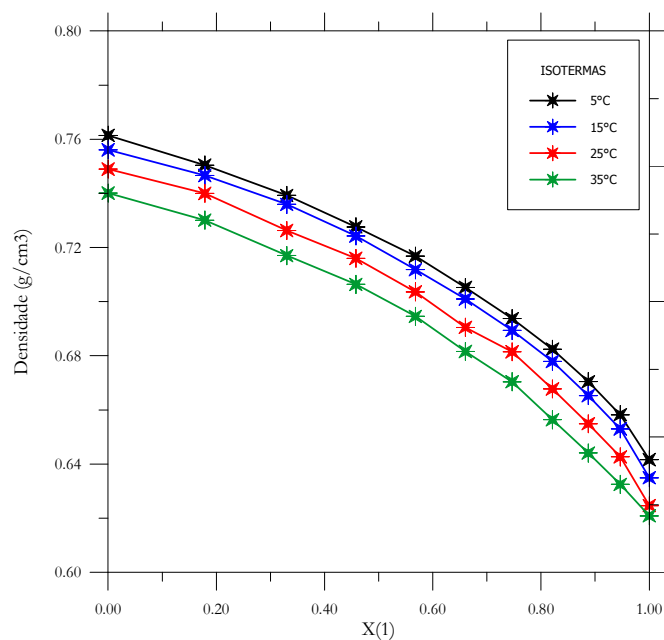
Os resultados obtidos de densidade, bem como os cálculos dos respectivos volumes de excesso para os sistemas Pentano(1) + Dodecano(2) e Heptano(1) + Dodecano(2) para as várias temperaturas estão descritos nas Tabelas IX a XII, bem como em forma de gráfico nos Gráficos III e IV.

TABELA IX. Densidades para Pentano(1) + Dodecano(2). Fração Molar  $X_1$ , Temperatura  $T$ , para Pressão ambiente.

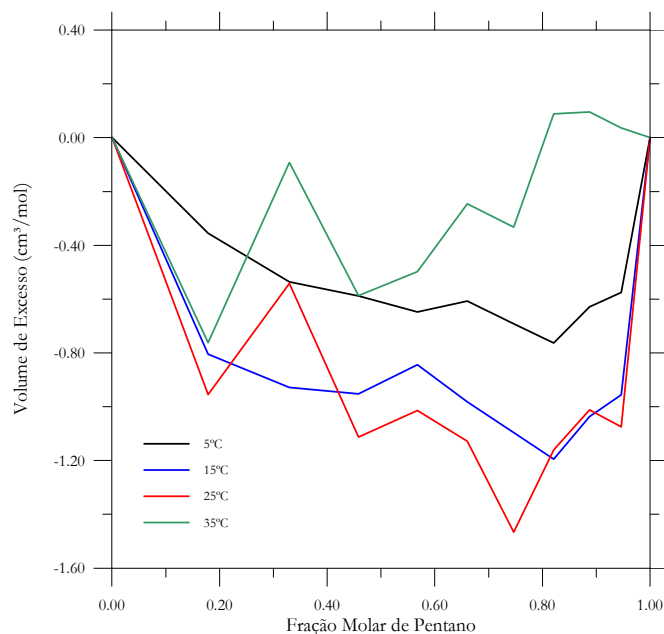
	X1										
T(°C)	1.0000	0.9464	0.8874	0.8213	0.7468	0.6604	0.5678	0.4578	0.3299	0.1786	0.0000
5	0.64293	0.65805	0.67005	0.68242	0.69373	0.70525	0.71663	0.72791	0.73922	0.75010	0.76032
15	0.63536	0.65278	0.66516	0.67789	0.68933	0.70099	0.71185	0.72416	0.73591	0.74731	0.75633
25	0.62471	0.64286	0.65475	0.66772	0.68144	0.69236	0.70366	0.71627	0.72627	0.74011	0.74907
35	0.62074	0.63262	0.64431	0.65636	0.67037	0.68223	0.69482	0.70702	0.71699	0.73130	0.74050

TABELA X. Volumes de Excesso para Pentano(1) + Dodecano(2). Fração Molar  $X_1$ , Temperatura  $T$ , para Pressão ambiente.

	X1										
T(°C)	1.0000	0.9464	0.8874	0.8213	0.7468	0.6604	0.5678	0.4578	0.3299	0.1786	0.0000
5	0.00000	-0.57510	-0.62925	-0.76295	-0.69145	-0.60776	-0.64816	-0.58889	-0.53608	-0.35504	0.00000
15	0.00000	-0.95534	-1.03650	-1.19438	-1.09577	-0.98259	-0.84460	-0.95180	-0.92908	-0.80453	0.00000
25	0.00000	-1.07523	-1.01231	-1.16063	-1.46663	-1.12886	-1.01399	-1.11353	-0.54216	-0.95509	0.00000
35	0.00000	0.03665	0.09625	0.08841	-0.33241	-0.24579	-0.49780	-0.58681	-0.09201	-0.76179	0.00000



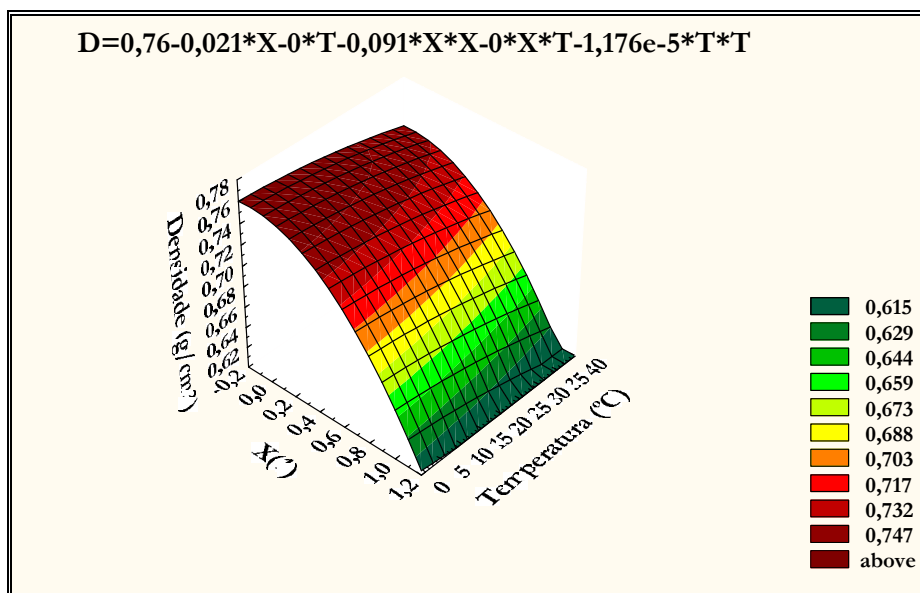
**GRÁFICO III.** Densidades para Pentano(1) vs Fração Molar X(1), à várias Temperatura T, na Pressão ambiente.



**GRÁFICO IV.** Volume de Excesso para Pentano(1) vs Fração Molar X<sub>1</sub>, à várias Temperatura T, na Pressão ambiente.

O Gráfico V representa a dependência quadrática da densidade da mistura Pentano + Dodecano com a temperatura e fração molar de Pentano.





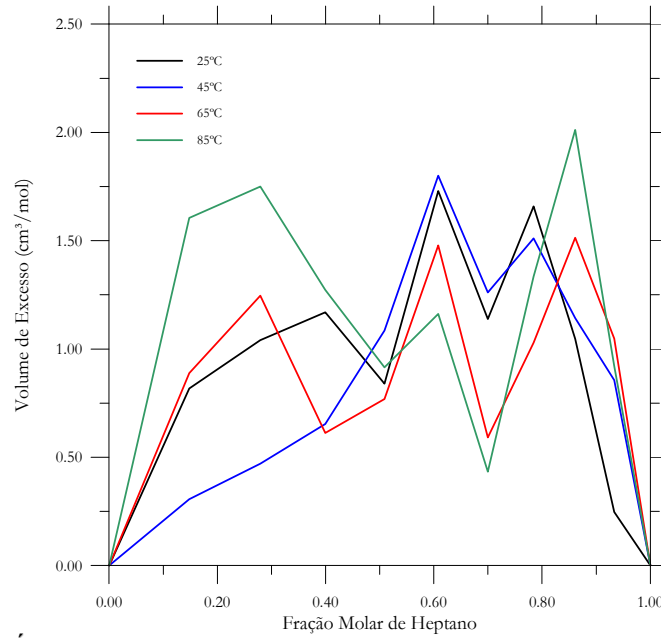
**GRÁFICO V.** Densidades em função da Temperatura e Composição do Pentano(1) na Pressão ambiente.

**TABELA XI.** Densidades para Heptano(1) + Dodecano(2). Fração Molar  $X_1$ , Temperatura  $T$ , para Pressão ambiente.

		X1									
T(°C)	1.0000	0.9333	0.8615	0.7847	0.6999	0.6082	0.5088	0.3996	0.2796	0.1479	0.0000
25	0.67515	0.68174	0.68604	0.69129	0.70146	0.70711	0.71855	0.72532	0.73385	0.74265	0.75350
45	0.66075	0.66445	0.67070	0.67666	0.68527	0.69083	0.70108	0.71021	0.71842	0.72650	0.73509
65	0.64291	0.64614	0.65188	0.66129	0.67063	0.67509	0.68530	0.69355	0.69923	0.70814	0.71870
85	0.62395	0.62807	0.63179	0.64199	0.65307	0.65842	0.66715	0.67396	0.68053	0.68905	0.70188

**TABELA XII.** Volumes de Excesso para Heptano(1) + Dodecano(2). Fração Molar  $X_1$ , Temperatura  $T$ , para Pressão ambiente.

		X1									
T(°C)	1.0000	0.9333	0.8615	0.7847	0.6999	0.6082	0.5088	0.3996	0.2796	0.1479	0.0000
25	0.00000	0.24648	1.04630	1.65894	1.13756	1.73015	0.84011	1.16905	1.04098	0.81721	0.00000
45	0.00000	0.85665	1.14230	1.51018	1.26084	1.80099	1.08469	0.65407	0.47027	0.30656	0.00000
65	0.00000	1.04862	1.51457	1.02930	0.59047	1.47757	0.76854	0.61213	1.24566	0.88879	0.00000
85	0.00000	0.92127	2.01207	1.33437	0.43302	1.16219	0.91567	1.27181	1.75021	1.60589	0.00000



**GRÁFICO VI.** Volumes de Excesso para Heptano(1) vs Fração Molar X, À várias Temperatura T, para Pressão ambiente.

---

---

**Capítulo V**

***CONCLUSÕES E  
SUGESTÕES***

---

---

## V. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) e densidade para os sistemas pentano + dodecano e heptano + dodecano foram determinados com precisão e com ajuda de dispositivos e métodos apropriados.

Os dados revelaram que a diferença de tamanho entre os hidrocarbonetos produzem não idealidade significativa e que os modelos como UNIQUAC são adequados para descrição dos mesmos. Eles completam a base de dados da literatura, que surpreendentemente, ainda não haviam sido estudados para estes sistemas.

Como sugestões pode-se citar a determinação de dados de ELV multicomponentes, usando neste caso a cromatografia para encontrar as composições, e aplicar a série de dados de ELV selecionado da literatura e determinado experimentalmente dos sistemas binários para a estimação de parâmetros dos modelos UNIQUAC e também de interação da regra de mistura da equação de estado como Peng-Robinson para disponibilizá-los para aplicação nos simuladores.

---

---

## Capítulo VI

### *REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

---

---

## VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbott, M.M., 1986. Low Pressure Equilibria: Measurement of VLE; Fluid Phase Equilibria, 29, 193-207.
- Almeida, A., 1998 Diretrizes Curriculares: Delineando Novos Paradigmas – O caso da Engenharia Química, Revista de Ensino de Engenharia, ABENGE, nº 20, 12-17.
- Baumgartner, N.C., 1998. Simulação do Sistema de Absorção da Unidade de Processamento de Gás Natural de Guamaré (UPGN-GMR), dissertação de mestrado, (orientador: Osvaldo Chivone-Filho), DEQ/PPGEQ/UFRN, Setembro.
- Bolles, W.L., 1976. Multipass flow distribution and mass transfer efficiency for distillation plates; AIChE J., 22: 153-8.
- Cussler, E.L., 1995. Diffusion – Mass Transfer in fluid systems, Cambridge University Press, USA
- Cereda, R.L.D.; Maldonado, J.C., 1987. Introdução ao Fortran 77 para Microcomputadores, McGraw-Hill, SP.
- Chivone-Filho, O. e Terron, L.R., 1996. “Representation of Phase Equilibria and Densities Data for Complex Systems Using a van der Waals Volume Translated Equation of State with UNIFAC Mixing Rule”, trabalho apresentado no 5th World Congress of Chemical Engineering.
- Chivone-Filho, O., 1988. “Medição Experimental do Equilíbrio Líquido-Vapor pelo Método Estático nas Baixas Pressões” tese de mestrado, UFRJ/COPPE (orientador prof<sup>o</sup> Krishnaswamy Rajagopal)
- Chivone-Filho, O., 1993. “Phase Behavior of Aqueous Glycol Ether Mixtures: (1) Vapor-Liquid Equilibria and (2) Salt Solubility”, Ph.D. thesis, Technical University of Denmark DTU/IKT, Lyngby, Denmark (orientador prof<sup>o</sup> Peter Rasmussen).
- Chivone-Filho, O., Vidal, M.P., Baumgartner, N.C., Mônico, M.E., e Terron, L.R., 1996. “Representação de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor e Densidades Saturadas para Sistemas Complexos Usando a Equação de Estado de van der Waals com Translação em Volume e Regra de Mistura UNIFAC”; trabalho apresentado no 11º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Rio de Janeiro, Vol. II, 1375-80, setembro.

- Chiavone-Filho, O., Terron, L.R., Amaral Filho, P.G., 1999a. Constants of the Mathias and Copeman Attractive Term in the Peng-Robinson and van der Waals Equations of State: Homogeneous Hydrocarbons, artigo submetido para publicação no periódico Journal of Chemical Engineering Data.
- Chiavone-Filho, O., Terron, L.R., Amaral Filho, P.G., 1999b. Constants of the Mathias and Copeman Attractive Term in the Peng-Robinson and van der Waals Equations of State: Heterogeneous Hydrocarbons, artigo submetido para publicação no periódico Journal of Chemical Engineering Data.
- Dahl, S.; Michelsen, M.L., 1990. High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium with a UNIFAC-Based Equation of State. *AIChE J.* 36: 1829-1836.
- Daubert, T.E., 1985. *Chemical Engineering Thermodynamics*, McGraw-Hill, NY.
- DePriester, C.L., 1953. *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.nº 7*, 49, 41.
- Daubert, T.E., Danner, R.P., 1995. "DIPPR (Design Institute for Physical Property Data) Data Compilation", *AIChE: New York (DIPPR Data Bank electronic version 12.4 from 1995)*.
- Dias, F.; Chiavone-Filho, O. e Terron, L.R., 1999. "Prediction of Phase Equilibria and Densities Data Using a van der Waals Volume Translated Equation of State with UNIFAC Mixing Rule" artigo submetido para publicação no periódico *Canadian Journal of Chemical Engineering*, maio.
- Fischer Labor - und, 1997. *Operation Manual - Vapour-liquid Equilibrium. Aparatus 602*, outubro.
- Gmehling, J, 1995. "Dortmund Data Bank". ELV, ELL, ESL, EGL, etc, *DDBST Software & Separation Technology*, Oldenburg, Alemanha.
- Hála, E., Pick, J., Fried, V., Vilím, O., 1967. *Vapor-Liquid Equilibrium*, Pergamon Press.
- Hansen, H.K., Schiller, M., Fredenslund, Aa., Gmehling, J. e Rasmussen, P., 1991. "Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution, Revision and Extension 5". *I&EC Research*, 30: 2352-2355.

- Holland, C.D., 1981. Fundamentals of Multicomponent Distillation, Texas A&M University, McGraw-Hill Book Company: New York.
- Larsen, B.L., Rasmussen, P., Fredenslund, Aa., 1987. "A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing". Ind. Eng. Chem. Res., 26: 2274-2286.
- Luyben, W.L., 1990. Process Modeling, Simulation And Control for Chemical Engineers, McGraw-Hill, Singapore.
- Mani, K. C.; Matthews, M. A.; Haynes, H. W. Jr., 1993. 'Continuous' approach optimizes vapour-liquid equilibrium calculations. Oil gas journal, 91,7: 76-80.
- Mathias, P.M.; Copeman, T.W., 1983. Extension of the Peng-Robinson Equation of State to Complex Mixtures: Evaluation of the Various Forms of Local Composition Concept. Fluid Phase Equilibria, 60: 42-58.
- Manichand, R.N., 1998. Determinação de uma Função de Translação para a Equação de Van Der Waals. 9º Congresso de Iniciação Científica da UFRN, Vol. único, ET.57, p. 299, Natal/RN, 09 a 13/11/98 (Orientador: Prof. Osvaldo Chiavone filho).
- Oliveira, H.N.M., 1999. Determinação de dados de equilíbrio de fases para sistemas aquosos eletrolíticos, dissertação de mestrado (orientadores: Osvaldo Chiavone-Filho e Carlson Pereira de Souza), DEQ/PPGEQ/UFRN, junho.
- Page, C.G. ,1980. The Professional Programmers Guide to Fortran 77, Pitman Publishing, London.
- Perregaard, J., 1993. Model simplification and reduction for simulation and optimization of chemical processes. Computers and chemical engineering, 17: 5/6, 465-483.
- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N. e Azevêdo, E.G., 1986. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, Prentice-Hall, Inc..
- Raetzsch, M. T.; Kehlen, H.; Schumann, J., 1989. Computer simulation of complex multicomponent hydrocarbon distillation by continuous thermodynamics. Fluid phase equilibria 51: 133-146.



- Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Poling, B.E., 1987. *The Properties of Gases and Liquids*. MacGraw-Hill: New York.
- Rice, P.; El-Nikheli, A., 1995. Isothermal vapour-liquid equilibrium data for systems n-pentane white n-hexane, n-octane and n-decane. *Fluid phase equilibria* 107: 257-267.
- Roy, S.L.; Behar, E.; Ungerer, P., 1997. Vapour-liquid equilibrium data for synthetic hydrocarbon mixtures. *Fluid phase equilibria* 135: 63-82.
- Salford, 1996. *FTN77 Compiler: Fortran Edition, User's Guide, Library Reference*, Salford Software Ltd.
- Sandler, S.I., 1989. *Chemical and Engineering Thermodynamics*, John Wiley & Sons.
- Smith, J.M., Van Ness, H.C., Abbott, M.M., 1996. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 5ª edição, McGraw-Hill.
- Terron, L. R., 1992. A Equação de Estado de van der Waals com Translação de Volume: Obtenção de Parâmetros para Substâncias Polares. *Nono Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Salvador-Bahia, Anais*, 1: 17-26.
- Treybal, R. E. 1987, *The Mass-Transfer Operations*, MacGraw-Hill Book Company: New York.
- Vickery, D. J.; Taylor, R., 1986. Path-following approaches to the solution of multicomponent, multistage separation process problems. *AIChE J.*, 32, 4: 547-556.