

Monografia de Graduação

AUTOMAÇÃO DO EBULIÔMETRO DE OTHMER MODIFICADO E SUA UTILIZAÇÃO NA DETERMINAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (ELV)

Ruthinéia Jéssica Alves do Nascimento

Natal, fevereiro de 2010

Ruthinéia Jéssica Alves do Nascimento

***AUTOMAÇÃO DO EBULIÔMETRO DE OTHMER
MODIFICADO E SUA UTILIZAÇÃO NA DETERMINAÇÃO DE
DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (ELV)***

Monografia apresentada à
Universidade Federal do Rio Grande
do Norte para conclusão do Curso de
Graduação em Engenharia Química
sob a orientação dos Profs.: Prof.º
PhD. Osvaldo Chiavone Filho e
Prof.º Dr. Jackson Araújo de Oliveira.

Natal, Fevereiro de 2010

***AUTOMAÇÃO DO EBULIÔMETRO DE OTHMER
MODIFICADO E SUA UTILIZAÇÃO NA DETERMINAÇÃO DE
DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (ELV)***

Ruthinéia Jéssica Alves do Nascimento

Aprovada em ____ / ____ / ____

BANCA EXAMINADORA

Profº PhD. Osvaldo Chiavone Filho
Universidade Federal Do Rio Grande do Norte

Profº Dr. Jackson Araújo de Oliveira
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Profº Dr. Eduardo Lins de Barros Neto
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

AGRADECIMENTOS

Á Deus, que me deu forças para seguir em frente diante das dificuldades e sabedoria para saber que é preciso continuar a trabalhar duro quando diante das vitórias.

A meus pais, que me apoiaram durante toda a minha vida e me ensinaram a sempre seguir em frente, mesmo quando os obstáculos são muitos.

Aos amigos, que sempre sonharam junto comigo, me ensinando tanto quanto os professores que tive até aqui e por isso tudo, fizeram desta árdua jornada do aprendizado uma caminhada para a felicidade.

Aos meus colegas de classe e demais formandos pela amizade e companheirismo que recebi e momentos de alegria que vivenciei.

Aos Profs. Osvaldo Chiavone Filho, Jackson Araújo de Oliveira e Eduardo Lins de Barros Neto, que me acompanharam transmitindo-me tranquilidade e o conhecimento necessário a realização desta pesquisa.

RESUMO

Sabendo-se que os processos químicos são, por natureza, processos dinâmicos que variam com o tempo, faz-se necessário monitorar e ter também a habilidade de induzir mudanças nas variáveis chaves de um processo; para que possamos garantir que o mesmo ocorra nas condições de estudo. Tendo em mente a importância do estudo do Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) de sistemas diluídos e a necessidade de se monitorar e induzir mudanças nas variáveis adequadas do processo optou-se por implementar um sistema de controle para fazer o controle da temperatura e da pressão no Ebulliômetro de Othmer afim de que os dados medidos sejam mais seguros. Logo este projeto visa à automação do Ebulliômetro de Othmer para utilizá-lo na determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor da água de produção e de outros sistemas termodinâmicos a baixas concentrações.

Palavras Chaves: Termodinâmica, Equilíbrio Líquido-Vapor, Automação.

ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 16 |
| 2. ASPECTOS TEÓRICOS..... | 19 |
| 2.1. O EQUILÍBRIO DE FASES..... | 19 |
| 2.1.1. CARACTERIZAÇÃO DO EQUILÍBRIO | 19 |
| 2.1.2 CRITÉRIOS PARA A OCORRÊNCIA DO EQUILÍBRIO DE FASES | 20 |
| 2.1.3 A RELAÇÃO FUNDAMENTAL DO EQUILÍBRIO DE FASES | 20 |
| 2.1.4 EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO | 21 |
| 2.1.4 VISÃO TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR..... | 22 |
| 2.2. CONTROLE DE PROCESSOS QUÍMICOS | 25 |
| 2.2.1. O SISTEMA DE CONTROLE..... | 25 |
| 2.2.2. VARIÁVEIS DE PROCESSO..... | 26 |
| 2.2.3. COMPONENTES DE SISTEMAS DE CONTROLE | 26 |
| 2.2.4 CONFIGURAÇÕES DE SISTEMAS DE CONTROLE | 28 |
| 2.2.4.1 CONFIGURAÇÃO FEEDBACK | 28 |
| 2.2.4.2 CONFIGURAÇÃO FEEDFORWARD..... | 29 |
| 2.2.4.3 CONFIGURAÇÃO MALHA ABERTA | 30 |
| 2.2.5 ANÁLISE DINÂMICA DE PROCESSOS | 31 |
| 2.2.5.1 REPRESENTAÇÃO DO MODELO DE PROCESSO | 32 |
| 2.2.5.1 COMPORTAMENTO DINÂMICO DE SISTEMAS DE PRIMEIRA ORDEM .. | 33 |
| 2.2.5.2 COMPORTAMENTO DINÂMICO DE SISTEMAS DE PRIMEIRA ORDEM COM ATRASO | 35 |
| 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL..... | 41 |
| 3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS | 41 |
| 3.1.1 MATERIAIS UTILIZADOS NO ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR | 41 |
| 3.1.2 MATERIAIS UTILIZADOS NA CURVA DE CALIBRAÇÃO DOS SENSORES DE TEMPERATURA. | 41 |
| 3.1.3 MATERIAIS UTILIZADOS NA ANÁLISE DINÂMICA DO PROCESSO. | 41 |
| 3.1.4 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NO ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR. | 41 |
| 3.1.5 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA OBTENÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DOS SENSORES DE TEMPERATURA. | 43 |
| 3.1.6 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA ANÁLISE DINÂMICA DO PROCESSO..... | 43 |
| 3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL..... | 44 |
| 3.2.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DO ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR..... | 44 |
| 3.2.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA OBTENÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DOS SENSORES DE TEMPERATURA..... | 44 |
| 3.2.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DA ANÁLISE DINÂMICA DO PROCESSO..... | 44 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 47 |
| 4.1. RESULTADOS PRELIMINARES – ÁGUA DE PRODUÇÃO E SISTEMA ÁGUA/N-DECANO | 47 |
| 4.2. CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS SENSORES DE TEMPERATURA..... | 48 |
| 4.3. ANÁLISE DINÂMICA DO PROCESSO..... | 50 |
| 4.4. IDENTIFICAÇÃO DO PROCESSO | 55 |
| 4.5 RESULTADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR – SISTEMA ÁGUA/XILENO..... | 61 |
| 5. CONCLUSÕES..... | 64 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| FIGURA 1 - ESQUEMA DE CONTROLE FEEDBACK..... | 29 |
| FIGURA 2 – ESQUEMA DE CONTROLE FEEDFORWARD | 30 |
| FIGURA 3 – ESQUEMA DE CONTROLE EM MALHA ABERTA | 30 |
| FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DE UM SISTEMA DE PRIMEIRA ORDEM COM ATRASO..... | 35 |
| FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO DE UMA FUNÇÃO COM TEMPO DE ATRASO | 36 |
| FIGURA 6 – EBULIÔMETRO DE OTHMER..... | 42 |
| FIGURA 7 - APARATO DESENVOLVIDO PARA A CÉLULA OTHMER AUTOMATIZADA E PARA BAIXAS CONCENTRAÇÕES. | 42 |
| FIGURA 8 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO SENSOR 1. | 48 |
| FIGURA 9 – CURVA DE CALIBRAÇÃO 2 | 49 |
| FIGURA 10 – CURVA DE REAÇÃO DO PROCESSO QUANDO SUBMETIDO A UMA PERTURBAÇÃO DEGRAU DE 30% DE MAGNITUDE NO AQUECIMENTO..... | 51 |
| FIGURA 11 – CURVA DE REAÇÃO DO PROCESSO QUANDO SUBMETIDO A UMA PERTURBAÇÃO DEGRAU DE 60% DE MAGNITUDE NO AQUECIMENTO..... | 51 |
| FIGURA 12 – CURVA DE REAÇÃO DO PROCESSO QUANDO SUBMETIDO A UMA PERTURBAÇÃO DEGRAU DE 40% DE MAGNITUDE NO AQUECIMENTO..... | 52 |
| FIGURA 13 – CURVA DE REAÇÃO DO PROCESSO QUANDO SUBMETIDO A UMA PERTURBAÇÃO DEGRAU DE 30% DE MAGNITUDE NO AQUECIMENTO..... | 52 |
| FIGURA 14 - CURVA DE REAÇÃO DO PROCESSO QUANDO SUBMETIDO A UMA PERTURBAÇÃO PULSO RETANGULAR 50% DE MAGNITUDE NO AQUECIMENTO. | 53 |
| FIGURA 15 - CURVA DE REAÇÃO DO PROCESSO QUANDO SUBMETIDO A UMA PERTURBAÇÃO COM DOIS PULSOS RETANGULARES DE 40% E 80% DE MAGNITUDE NO AQUECIMENTO, RESPECTIVAMENTE. | 53 |
| FIGURA 16 - CURVA DE REAÇÃO DO PROCESSO QUANDO SUBMETIDO A UMA PERTURBAÇÃO COM DOIS PULSOS RETANGULARES DE 30% E 50% DE MAGNITUDE NO AQUECIMENTO, RESPECTIVAMENTE. | 54 |
| FIGURA 17 – GRÁFICO EXPERIMENTAL E TEÓRICO DE REAÇÃO DO PROCESSO FRENTE A UMA PERTURBAÇÃO DEGRAU DE 30% DE MAGNITUDE NO AQUECIMENTO. | 56 |
| FIGURA 18 – GRÁFICO EXPERIMENTAL E TEÓRICO DE REAÇÃO DO PROCESSO FRENTE A UMA PERTURBAÇÃO DEGRAU DE 60% DE MAGNITUDE NO AQUECIMENTO. | 56 |
| FIGURA 19 – GRÁFICO EXPERIMENTAL E TEÓRICO DE REAÇÃO DO PROCESSO FRENTE A UM PULSO RETANGULAR DE 50% DE MAGNITUDE NO AQUECIMENTO, RESPECTIVAMENTE. | 58 |
| FIGURA 20 – GRÁFICO EXPERIMENTAL E TEÓRICO DE REAÇÃO DO PROCESSO FRENTE A DOIS PULSOS RETANGULARES DE 30% E 60% DE MAGNITUDE NO AQUECIMENTO, RESPECTIVAMENTE..... | 60 |
| FIGURA 21 - GRÁFICO EXPERIMENTAL E TEÓRICO DE REAÇÃO DO PROCESSO A DOIS PULSOS RETANGULARES DE 40% E 60% DE MAGNITUDE NO AQUECIMENTO, RESPECTIVAMENTE..... | 60 |
| FIGURA 22 – GRÁFICO “TEMPERATURA X TEMPO” NA OBTENÇÃO DE DADOS DE VLE DO SISTEMA XILENO/ÁGUA. | 62 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 1 – RESULTADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO – VAPOR DE ÁGUA DE PRODUÇÃO..... | 47 |
| TABELA 2 – RESULTADOS PRELIMINARES DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA BINÁRIO ÁGUA / XILENO..... | 61 |
| TABELA 3 – RESULTADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO – VAPOR DO SISTEMA BINÁRIO ÁGUA / XILENO À PRESSÃO ATMOSFÉRICA..... | 62 |

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

O mundo em que vivemos é um mundo onde as misturas possuem grande importância. Para qualquer lugar que voltemos nossa atenção, podemos perceber que as nossas vidas estão conectadas com materiais compostos de uma incrível variedade de substâncias químicas. Muitas das coisas que fazemos corriqueiramente estão relacionadas com a transferência de substâncias de uma mistura para outra, ou seja, ocorre a transferência de uma substância de uma fase para outra. Isto ocorre devido ao fato de que quando duas fases entram em contato uma com a outra, elas tendem a trocar seus constituintes até que a composição de cada uma das fases se mantém em um valor constante, quando isto ocorre diz-se que as fases estão em equilíbrio.

As taxas de troca dos constituintes das fases dependem do afastamento do sistema em estudo do estado de equilíbrio e para quantificar estas taxas de trocas entre as fases é necessário ter conhecimento do estado de equilíbrio, ou seja, conhecer as variáveis que determinam o equilíbrio, que são elas: temperatura, pressão e composições das fases (Van Ness *et al.*, 2000).

As composições de equilíbrio das fases, na maioria das vezes, são bastante diferentes umas das outras e é especificamente esta diferença que permite que a separação destas misturas através de operações unitárias, tais como: destilação, extração e absorção.

Os dados de equilíbrio líquido-vapor são medidos através de células de equilíbrio líquido-vapor, o equipamento utilizado na determinação dos dados apresentados neste trabalho foi um Ebulliômetro de Othmer modificado, que é uma célula de equilíbrio líquido-vapor com recirculação apenas da fase vapor e é uma modificação do Ebulliômetro de Othmer convencional para o estudo de soluções diluídas.

Um processo químico pode ser definido como sendo toda e qualquer unidade de processamento ou a combinação de várias unidades de processamento que são utilizadas para converter matéria-prima em um produto acabado qualquer através de mudanças químicas, físicas, mecânicas ou térmicas.

Todo e qualquer processo químico é, por natureza, um processo dinâmico que varia com o tempo, seja por interferências do meio externo seja por mudanças na operação dos equipamentos no qual é realizado, faz-se necessário monitorar e ter também a habilidade de

induzir mudanças nas variáveis chaves do processo para que possamos garantir que o mesmo ocorra nas condições de estudo estipuladas pelo operador do equipamento.

Tanto na indústria quanto no laboratório existem fatores que interferem nas medições das variáveis que regem um processo podendo gerar erros o que dificulta a compreensão do fenômeno químico ou físico inerente ao processo.

Mudanças estão sempre acontecendo e se nenhuma ação for tomada, então, variáveis importantes relacionadas com a segurança, qualidade de medida, qualidade e vazão de produto não conseguem manter-se no valor pretendido. Logo, surge a necessidade de se intervir no processo afim de manter a qualidade do produto bem como a segurança do operador do equipamento.

Os chamados Sistemas de Controle possuem a função de manter variáveis de processo, tais como: temperatura, pressão e composição em um valor fixo desejado.

Tendo em vista a necessidade manter as variáveis do processo em valores determinados e dessa forma garantir a ocorrência do equilíbrio líquido-vapor foi implementado a automação do Ebulliômetro de Othmer com a finalidade de tornar o equipamento mais preciso na determinação de dados de equilíbrio Líquido-vapor de sistemas termodinâmicos diluídos.

CAPÍTULO 2

ASPECTOS TEÓRICOS

2. ASPECTOS TEÓRICOS

2.1. O Equilíbrio de Fases

O mundo em que vivemos é um mundo onde as misturas possuem grande importância. Para qualquer lugar que voltemos nossa atenção, podemos perceber que as nossas vidas estão conectadas com materiais compostos de uma incrível variedade de substâncias químicas. Muitas das coisas que fazemos corriqueiramente estão relacionadas com a transferência de substâncias de uma mistura para outra, ou seja, ocorre a transferência de uma substância de uma fase para outra. Isto ocorre devido ao fato de que quando duas fases entram em contato uma com a outra, elas tendem a trocar seus constituintes até que a composição de cada uma das fases se mantém em um valor constante, quando isto ocorre diz-se que as fases estão em equilíbrio. As composições de equilíbrio das duas fases, na maioria das vezes, são bastantes diferentes uma da outra e é especificamente esta diferença que permite a nós, engenheiros químicos, separar estas misturas através de destilações, extração e outras operações unitárias.

2.1.1. Caracterização do Equilíbrio

A composição de equilíbrio de uma mistura depende de muitas variáveis, tais como: temperatura, pressão, natureza química e a concentração de cada um dos componentes da mistura em estudo.

O equilíbrio é uma condição estática na qual não ocorrem variações nas propriedades macroscópicas de um sistema com o tempo. Isto implica uma igualdade de todos os potenciais que podem causar mudanças. Na prática da engenharia, a hipótese de equilíbrio é aceitável quando leva a resultados com precisão satisfatória.

Se um sistema contendo quantidades fixas de espécies químicas e este for constituído por fases, líquida e vapor, em íntimo contato e estiver completamente isolado, então, ao longo do tempo, não há tendência para a ocorrência de qualquer variação no seu interior. A temperatura, a pressão e a composição das fases atingem os valores finais e então permanecem fixas. O sistema está em equilíbrio. No entanto, em nível microscópico, as condições não são estáticas. Em um dado instante, as moléculas que constituem uma fase não são as mesmas que a formavam em um instante anterior. As moléculas com velocidades suficientemente altas posicionadas na proximidade da interface superam as

forças superficiais e passam para a outra fase. Contudo, a taxa média de passagem das moléculas é a mesma nas duas direções, e não há transferência líquida de matéria entre as fases.

2.1.2 Critérios para a ocorrência do Equilíbrio de fases

Para que duas ou mais fases estejam em equilíbrio alguns pré-requisitos devem ser atendidos:

- As pressões das fases devem ser iguais. Têm-se o Equilíbrio mecânico.
- As temperaturas das fases devem ser iguais. Têm-se o Equilíbrio térmico.
- Os potenciais químicos devem ser iguais. Têm-se o Equilíbrio termodinâmico.

2.1.3 A Relação fundamental do equilíbrio de fases

A Energia de Gibbs relaciona-se diretamente com as propriedades termodinâmicas primárias, Temperatura e Pressão, através da seguinte equação para qualquer sistema fechado. Este sistema é constituído de um fluido monofásico de composição constante e onde não ocorre reação química.

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT \quad (01)$$

Para o caso do sistema aberto temos que a Energia de Gibbs ainda é uma propriedade dependente da temperatura e pressão, mas como a matéria pode ser retirada ou adicionada ao sistema temos que a energia de Gibbs também será dependente da quantidade de moles das espécies químicas inerentes ao sistema. Portanto, para sistemas abertos a Energia total de Gibbs será uma função dependente da temperatura e da pressão, mas também dependente do número de moles (n) das espécies químicas presentes no sistema. Dessa maneira:

$$nG = f(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i) \quad (02)$$

O diferencial total da Energia de Gibbs, é:

$$d(nG) = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i \quad (03)$$

onde o somatório é realizado sobre todas as espécies químicas presentes.

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i \quad (04)$$

A derivada da Energia de Gibbs em relação ao número de moles presentes no sistema possui um significado diferenciado.

O potencial químico da espécie química i é uma grandeza intensiva que por definição apresenta-se como sendo:

$$\mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (05)$$

Escrevendo a equação (04) em termos do potencial químico temos:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (06)$$

A equação acima representada é a relação fundamental entre propriedades para sistemas de fluidos monofásicos com massa constante ou variável e com composição também constante ou variável (Van Ness *et al.*, 2000).

2.1.4 Equilíbrio Termodinâmico

Considerando-se um sistema fechado constituído por duas fases em equilíbrio. No interior do sistema fechado, cada uma das fases é um sistema aberto, livre para transferir massa para outra fase, logo temos que a equação (06) pode ser descrita para cada fase da seguinte maneira:

$$d(nG)^\alpha = (nV)^\alpha dP - (nS)^\alpha dT + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (07)$$

$$d(nG)^\beta = (nV)^\beta dP - (nS)^\beta dT + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (08)$$

onde os símbolos α e β identificam as fases e admiti-se que no equilíbrio T e P são constantes ao longo de todo o sistema.

A variação total da energia de Gibbs total do sistema bifásico é a soma destas equações.

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (09)$$

Como o sistema bifásico é fechado, a equação (01) também é válida. No equilíbrio, a comparação entre as duas equações mostra que :

$$\sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0 \quad (10)$$

As variações dn_i^α e dn_i^β resultam da transferência de massa entre as fases, e a conservação da massa requer que $dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$, logo temos:

$$\sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0 \quad (11)$$

Os dn_i^α são independentes, a única forma de o lado esquerdo desta equação ser nulo é através da imposição de que cada termo entre parênteses seja zero (Van Ness *et al.*, 2000). Sendo assim, $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ onde $(i=1,2,3,\dots,N)$ e N é o número de espécies presentes no sistema.

Generalizando para um valor π de fases temos: $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi$.

Desse modo, várias fases nas mesmas T e P estão em equilíbrio quando o potencial químico de cada espécie é o mesmo em todas as fases.

2.1.4 Visão termodinâmica do Equilíbrio líquido-vapor

O potencial químico de uma espécie i em uma mistura é definido pela relação matemática que se segue (Van Ness *et al.*, 2000):

$$\mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (05)$$

Onde G é energia livre de Gibbs e n é o número de moles. O subscrito fora do colchete especifica as propriedades mantidas constantes, nesse caso, a temperatura, a pressão, e o número de moles de todas as espécies exceto a espécie i .

Porém, costuma-se trabalhar com a fugacidade ao invés do potencial químico para a resolução dos problemas de ELV, por ter uma equivalência física de pseudo-pressão.

Como explicitado pela equação anterior, o potencial químico é função da energia livre de Gibbs, que por sua vez é definida em relação à energia interna e à entropia, duas grandezas fundamentais para as quais valores mensuráveis diretos são desconhecidos. Logo, não há valores mensuráveis diretos para o potencial químico.

A origem do conceito de fugacidade vem da seguinte equação, válida somente para espécies puras no estado de gás ideal:

$$G_i^{gi} = \Gamma_i(T) + RT \ln(P) \quad (12)$$

Para um fluido real, pode-se escrever a equação análoga:

$$G_i^{gi} \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln f_i \quad (13)$$

Na Equação acima a pressão é substituída pela fugacidade, termo corretivo para pressão devido a não idealidade do sistema, e que possui unidades de pressão.

A fugacidade no estado de gás ideal da espécie pura i é igual à sua pressão:

$$f_i^{gi} = P \quad (14)$$

As fugacidades podem ser determinadas através de coeficientes de fugacidade (ϕ), preferencialmente para a fase vapor com uma equação de estado, ou de coeficientes de atividade (γ), usado para a fase líquida.

O coeficiente de atividade de uma espécie em solução é definido como sendo a razão, nas mesmas temperatura e pressão, entre a sua fugacidade real e o valor dado pela regra de Lewis/Randall, que explicita o comportamento de soluções ideais, fornecendo dessa forma o modelo mais simples existente para a dependência de composição de fugacidade (f_i). Sendo assim, a regra de Lewis/Randall representa um padrão com o qual o comportamento real de soluções pode ser comparado.

Regra de Lewis/Randall:

$$\hat{f}_i^{id} = x_i f_i \quad (15)$$

O coeficiente de atividade é definido pela equação matemática abaixo:

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{id}} \quad (16)$$

\hat{f}_i^{id} : É a fugacidade da espécie i em uma solução ideal.

\hat{f}_i : É a fugacidade da espécie i em solução.

Em uma abordagem gama-phi, a equação de isofugacidade para o ELV, pode ser escrita como:

$$y_i \phi_i^v P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp \left[- \frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (15)$$

Onde:

y_i : É a fração molar do componente i na fase vapor.

x_i : É a fração molar do componente i na fase líquida.

P_i^{sat} : É a pressão de vapor do componente i puro.

ϕ_i^{sat} : É o coeficiente de fugacidade do vapor do componente i puro.

ϕ_i^v : É o coeficiente de fugacidade na fase vapor do componente i .

γ_i : É o coeficiente de atividade na fase líquida do componente i .

V_i^l : É o volume do líquido saturado do componente i puro.

R : É a constante universal dos gases.

O termo exponencial é chamado fator de Poynting, e expressa os desvios da fase líquida devido ao efeito da pressão, onde o líquido apresenta-se na forma de líquido comprimido. Para pressões baixas, ou próximas à pressão de vapor, esse termo pode ser desprezado.

O coeficiente de fugacidade do componente puro ou de misturas pode ser calculado por equações de estado. Quanto ao coeficiente de atividade da fase líquida, a prática usualmente empregada para o seu cálculo faz uso de modelos derivados de expressões dadas para a energia livre de Gibbs em excesso GE , que relacionam-se com a composição e a temperatura através da expressão:

$$\bar{G}_i^E = RT \ln(\gamma_i) \quad (16)$$

Existem vários modelos para a energia livre de Gibbs em excesso na literatura. A certa temperatura, a energia livre de Gibbs em excesso é função da composição do sistema, e em menor grau, da pressão, sendo que para pressões baixas e moderadas, a dependência da pressão pode ser desprezada. Assim, os modelos adotados para a representação do coeficiente de atividade da fase líquida ficam em função da temperatura e composição do sistema. Esses modelos levam em conta a energia de interação entre as moléculas, expressa na forma de parâmetros binários, bem como a organização das mesmas na mistura. Alguns exemplos de modelos são Wilson, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC.

2.2. Controle de Processos Químicos

Um processo químico pode ser considerado como sendo toda e qualquer unidade de processamento ou a combinação de várias unidades de processamento que são utilizadas para converter matéria-prima em um produto acabado qualquer através de mudanças químicas, físicas, mecânicas ou térmicas.

O estudo do processo químico inclui conhecimentos necessários para realização da reação, tanto em escala laboratorial quanto industrial, tais como: Balanço de massa, balanço de energia, estudo cinético e das propriedades físicas e químicas dos intervenientes da reação e por isso concluímos que o processo químico é um processo dinâmico e que varia continuamente com o tempo tanto devido à interferências externas quanto por mudanças ,voluntárias ou não, na sua operação. Desta forma, para alcançar os objetivos básicos da operação de um processo químico faz-se necessário monitorar, e ter habilidade em induzir mudanças em variáveis chaves do processo que estão intrinsecamente ligadas à segurança, às taxas de produção e qualidade dos produtos.

As duas tarefas, monitorar certas variáveis do processo e induzir mudanças em variáveis adequadas do processo, são as principais funções de um Sistema de Controle.

2.2.1. O Sistema de Controle

Como explicitado em (Corripio et al., 1997) o sistema de controle tem por função manter as variáveis do processo, tais como: Temperaturas, pressões e composições, fixas em um patamar estipulado pelo gerenciador do processo.

Todo sistema de controle apresenta três componentes principais, que são:

- Sensor
- Controlador
- Elemento final de controle

Os três componentes citados acima realizam três operações básicas ao funcionamento de um sistema de controle.

- Tomada de medidas
- Tomada de decisões
- Implementação de ação

Estas três operações básicas estão sempre presentes em um sistema de controle e fazem parte de um *loop*, ou seja, cada etapa afeta e é necessária à realização da operação seguinte, pois a partir da medida das variáveis monitoradas o controlador toma uma decisão e posterior a isso implementa uma ação que pode afetar ou não a tomada de medidas. Quando a ação implementada não afeta a tomada de medidas diz-se que o *loop* está aberto e a situação de controle não é alcançada.

2.2.2. Variáveis de Processo

De acordo com o fluxo de informação, classifica-se as variáveis de processo em:

- Variáveis de entrada: Variáveis que estimulam o sistema e podem induzir mudanças nas condições internas do processo. As variáveis de entrada se subdividem em variáveis manipuladas e variáveis distúrbio. As variáveis manipuladas são aquelas que estão dispostas para serem manipuladas livremente e as variáveis distúrbio são aquelas que interferem nas condições do sistema, mas não estão disponíveis para serem manipuladas.
- Variáveis de Saída: São as variáveis através das quais são obtidas informações sobre o estado interno do processo.
- Variáveis de Estado: São variáveis que podem ser definidas como o conjunto mínimo de variáveis essenciais para descrever completamente a condição interna de um processo.
- As variáveis de entrada e de saída podem ser ainda classificadas como variáveis medidas e não medidas.

2.2.3. Componentes de Sistemas de Controle

O Sistema de Controle de processos é a entidade que tem a responsabilidade de monitorar as variáveis de saída, fazer decisões sobre como melhor manipular as variáveis de entrada para obter o comportamento de saída desejado e efetivamente implementar tais decisões no processo.

Quando tais tarefas são realizadas por um operador, tem-se um sistema de controle manual. No entanto, quando tais tarefas são realizadas por uma máquina, tem-se um sistema de controle automático.

Tendo-se um Sistema de Controle automático, este é composto por quatro elementos essenciais:

- **Sensores** : São os dispositivos usados para adquirir informações das variáveis do processo, principalmente das variáveis de saída. Na maioria das aplicações de controle de processos os sensores são para medir pressão (transdutores de pressão), temperatura (termopares e termorresistências), nível (sensores de nível por pressão diferencial), vazão (fluxímetro, rotâmetros), composição (cromatografia, espectrofotometria, densimetria) etc.
- **Controladores** : São os dispositivos responsáveis pela tomada de decisão de em quanto mudar as variáveis manipuladas. São geralmente equipamentos eletrônicos com rotinas de decisão implementadas. Podem ser computadores ou equipamentos similares com capacidade de processamento.
- **Transmissores** : São dispositivos que transmitem os sinais dos sensores e dos controladores. Podem ser eletrônicos (quando transmitem sinais padrões de 4 a 20 mA ou 1 a 5 Vcc) ou pneumáticos (quando o sinal transmitido é um fluxo de ar com pressão padrão de 3 a 15 psi).
- **Elementos Finais de Controle** : São os dispositivos com a tarefa de implementar no processo o comando de mudança enviado pelo controlador. Podem ser válvulas de controle, relés, bombas, ventiladores, resistências elétricas, alarmes, etc.

2.2.4 Configurações de Sistemas de Controle

Dependendo da estrutura do processo de tomada de decisão em relação à reunião de informação e da implementação das decisões, um sistema de controle de processo pode ser configurado de diferentes formas, dentre as quais as que mais se destacam são o *Loop FeedBack* e o *Loop Feedforward* que são as estruturas de controle mais utilizadas na indústria. Existem também estruturas de controle mais complexas que são utilizadas quando a estrutura *feedback* ou *feedforward* não são adequadas ao processo ou não são eficientes o suficiente para produzir os resultados esperados, mas na maioria dos casos as estruturas *feedback* ou *feedforward* são eficientes, produzem ótimos resultados e apresentam certa simplicidade e por esses motivos ainda hoje continuam sendo as estruturas de controle mais utilizadas.

2.2.4.1 CONFIGURAÇÃO FEEDBACK

O controlador *feedback* opera da seguinte maneira, um sensor/transmissor mede a saída da variável controlada; gera um sinal proporcional a essa leitura e manda esta informação para o controlador onde a mesma é comparada com o *setpoint*. O controlador então calcula o sinal a ser implementado na variável manipulada, tendo por base o erro que é a diferença entre a medida e o *setpoint*. A informação que deixa o controlador é enviada para o atuador ou elemento final de controle que implementa a mudança no processo afim de manter o Processo sempre no *setpoint*. Abaixo segue o diagrama de blocos de um controlador *feedback* genérico.

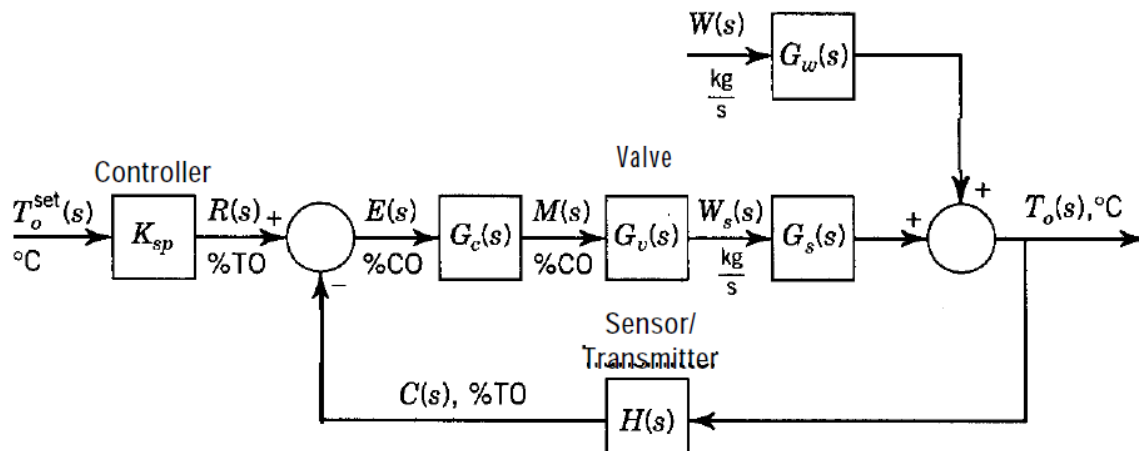


Figura 1 - Esquema de Controle FeedBack

2.2.4.2 CONFIGURAÇÃO FEEDFORWARD

Na estrutura de Controle *Feedforward*, como mostra a figura a seguir, a informação da variável de entrada distúrbio é obtida e enviada para o controlador, tal que a decisão do controlador é tomada com base na informação de entrada, antes do processo ser afetado pelo distúrbio. A principal característica desta configuração é a escolha de medir a variável de distúrbio em vez da variável de saída que se deseja controlar. Apesar das vantagens deste controlador em relação à ação antecipatória, um inconveniente nesta configuração é o fato de que o controlador não tem informação sobre as condições de saída do processo e, portanto, não é hábil para determinar a precisão da compensação aos distúrbios pelo processo.

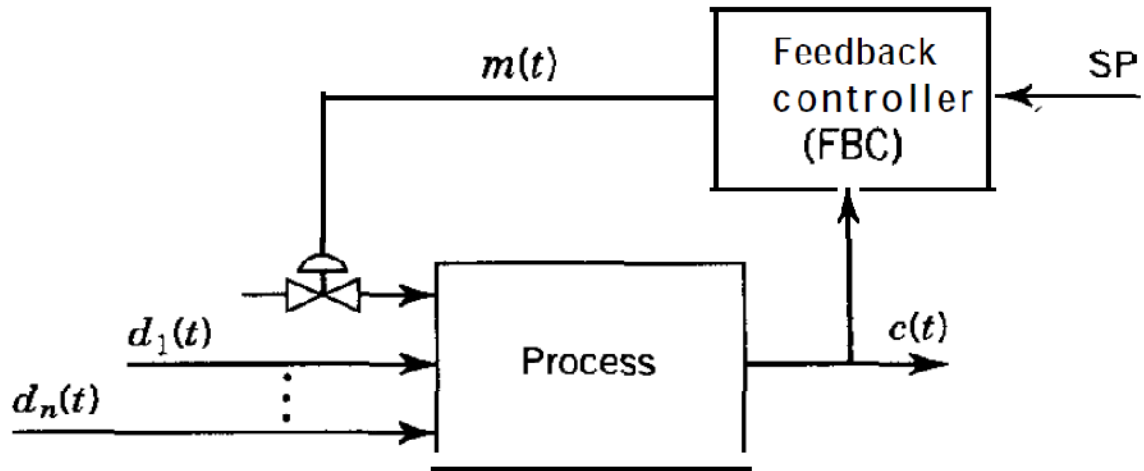


Figura 2 – Esquema de Controle FeedForward

2.2.4.3 CONFIGURAÇÃO MALHA ABERTA

Na estrutura de Controle em Malha Aberta, a decisão do controlador não está baseada em qualquer informação (medida) do processo. A ação é implementada a partir de situações predefinidas.

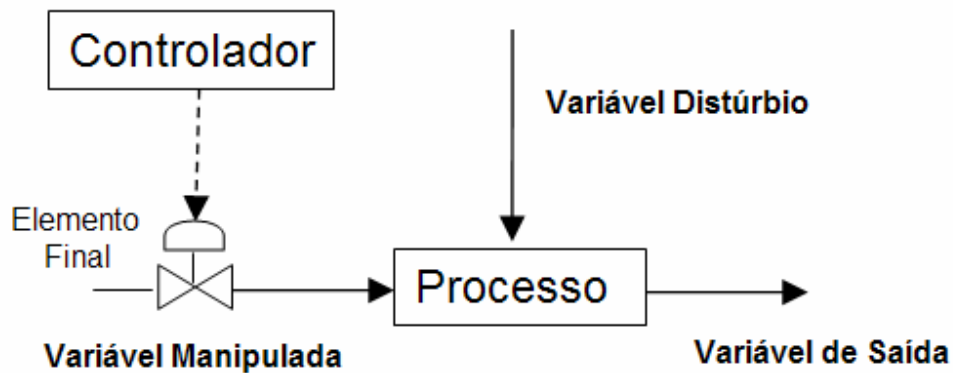


Figura 3 – Esquema de Controle em Malha Aberta

2.2.5 ANÁLISE DINÂMICA DE PROCESSOS

È fato que as variações nas condições internas do Processo podem ser visualizadas através das mudanças observadas nas variáveis de saída, o que nos revela que a maneira de um processo responder à uma mudança na variável de entrada depende da natureza da mudança, mas também depende da natureza intrínseca do processo.

Para qualquer mudança na entrada, a resposta do processo apresenta informação sobre a natureza intrínseca do processo em questão. Nesta mesma linha, se a natureza intrínseca do processo é conhecida e caracterizada de forma adequada, então a resposta do processo a qualquer tipo de mudança na variável de entrada pode ser predita e é através da análise dinâmica de processos que se busca caracterizar a natureza intrínseca dos processos.

A Análise Dinâmica de Processos consiste na análise do comportamento dinâmico (dependente do tempo) de um processo em resposta a vários tipos de entradas e é através de tais estudos que uma ampla variedade de processos reais podem ser caracterizados em um número relativamente pequeno de categorias, bem definidas. Portanto, o principal objetivo da análise dinâmica é investigar e caracterizar o comportamento do sistema quando um processo é submetido a vários tipos de mudanças na entrada. Esta investigação pode ser realizada de duas formas: Experimentalmente ou teoricamente.

A Análise Dinâmica de Processo é feita experimentalmente quando é possível implementar mudanças na variável de entrada de um processo real e gravar as respostas à essas mudanças para uma análise posterior.

Na Análise Dinâmica feita teoricamente é feita com o auxílio de alguma ferramenta matemática que nos permita representar o processo real. A abordagem teórica necessita de três requisitos básicos para ser utilizada: O modelo matemático do processo, funções bem caracterizadas que representem as perturbações das variáveis de entrada e finalmente técnicas de resolução das equações matemáticas e ferramentas de análise.

2.2.5.1 REPRESENTAÇÃO DO MODELO DE PROCESSO

Os modelos matemáticos que relacionam apenas as variáveis de entrada e saída podem ocorrer na forma de uma relação de função de transferência nos domínios da transformada de Laplace e da transformada Z, diferentemente dos modelos no estado estacionário que ocorrem no domínio do tempo ou no domínio do tempo e do espaço.

A representação no domínio da transformada relaciona as entradas do processo (variáveis manipulada e de distúrbio) com as saídas, segundo uma equação algébrica no domínio da transformada de Laplace:

$$y(s) = G(s).u(s) + G_d(s).d(s) \quad (17)$$

Onde $G(s)$ e $G_d(s)$ são as funções de transferência do processo e do distúrbio, respectivamente, no domínio da transformada de Laplace.

Uma função de transferência $G(s)$, geralmente é uma razão de dois polinômios.

$$G(s) = \frac{N(s)}{D(s)} \quad (18)$$

Onde o polinômio do numerador $N(s)$ é de ordem “r” e o polinômio do denominador $D(s)$ é de ordem “n”. Para processos reais, é uma condição necessária que $r < n$.

Fatorando tais polinômios, a função de transferência fica:

$$G(s) = \frac{(s - z_1) \cdot (s - z_2) \cdot \dots \cdot (s - z_r)}{(s - p_1) \cdot (s - p_2) \cdot \dots \cdot (s - p_n)} \quad (19)$$

Sendo as raízes (z_1, z_2, \dots, z_r) do numerador $N(s)$ chamadas de “zeros” e as raízes (p_1, p_2, \dots, p_n) do denominador $D(s)$ chamadas de “pólos”.

Os pólos e zeros de uma função de transferência são muito úteis na caracterização do comportamento dinâmico de um processo.

2.2.5.1 COMPORTAMENTO DINÂMICO DE SISTEMAS DE PRIMEIRA ORDEM

Muitos processos e sistemas de controle podem ser representados dinamicamente por equações diferenciais lineares de 1ª ordem. Tais processos são comumente chamados de “sistemas de primeira ordem” e sua representação geral (padrão) é dada pela equação abaixo: onde K e τ são os parâmetros característicos de um sistema de 1ª ordem chamados de “ganho do estado estacionário” e de “constante de tempo”, respectivamente.

$$\tau \cdot \frac{dy(t)}{dt} + y(t) = K \cdot u(t) \quad (20)$$

Aplicando a transformada de Laplace na equação (20) dada temos:

$$\begin{aligned} \tau \cdot L\left\{\frac{dy(t)}{dt}\right\} + L\{y(t)\} &= K \cdot L\{u(t)\} \\ \tau \cdot \left[S \cdot \hat{y}(s) - y(0) \right] + y(s) &= K \cdot \hat{u}(s) \\ \hat{y}(s) \cdot [\tau \cdot s + 1] &= K \cdot \hat{u}(s) \\ \hat{y}(s) &= \frac{K}{(\tau \cdot s + 1)} \cdot \hat{u}(s) \end{aligned} \quad (21)$$

Avaliando a equação anterior pode-se perceber que a função de transferência do sistema de primeira ordem é dada pelo termo entre parênteses.

$$\frac{y(s)}{u(s)} = G(s) = \left(\frac{K}{\tau \cdot s + 1} \right) \quad (22)$$

A análise dinâmica de um sistema de primeira ordem, bem como dos outros sistemas também, é feita submetendo o sistema a diversas perturbações ou entradas ideais.

→ **Resposta de um sistema de primeira ordem a uma perturbação degrau.**

A função perturbação degrau de magnitude A é dada por:

$$u(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ A, & t \geq 0 \end{cases} \quad \text{ou} \quad u(s) = \frac{A}{s} \quad (23)$$

Substituindo a função degrau no sistema de primeira ordem temos:

$$y(s) = \left(\frac{K}{\tau \cdot s + 1} \right) \cdot \frac{A}{s}$$

$$y(s) = \left(\frac{K}{\tau \cdot s + 1} \right) \cdot \frac{A}{s} = \frac{a}{s} + \frac{b}{\tau \cdot s + 1}$$

$$y(s) = K \cdot A \left(\frac{1}{s} - \frac{\tau}{\tau \cdot s + 1} \right) \quad (24)$$

Aplicando-se a transformada inversa de Laplace:

$$y(t) = K \cdot A \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (25)$$

→ **Resposta de um sistema de primeira ordem a uma perturbação pulso retangular.**

A função perturbação tipo pulso retangular de magnitude A e duração b é dada por:

$$u(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ A, & 0 < t \leq b \\ 0, & t > b \end{cases} \quad \text{ou} \quad u(s) = \frac{A}{s} \cdot (1 - e^{-b \cdot s}) \quad (26)$$

Substituindo a função pulso retangular no sistema de 1ª ordem temos:

$$y(s) = \left(\frac{K}{\tau \cdot s + 1} \right) \cdot \frac{A}{s} \cdot (1 - e^{-b \cdot s}) \Leftrightarrow y(s) = \frac{K \cdot A}{(\tau \cdot s + 1) \cdot s} - \frac{K \cdot A}{(\tau \cdot s + 1) \cdot s} \cdot e^{-b \cdot s} \quad (27)$$

Aplicando a transformada inversa de Laplace:

$$y(t) = \begin{cases} K \cdot A \cdot (1 - e^{-\frac{1}{\tau}t}), & t \leq b \\ K \cdot A \cdot (1 - e^{-\frac{1}{\tau}t}) - K \cdot A \cdot (1 - e^{-\frac{-(t-b)}{\tau}}), & t > b \end{cases} \quad (28)$$

2.2.5.2 COMPORTAMENTO DINÂMICO DE SISTEMAS DE PRIMEIRA ORDEM COM ATRASO

Na dinâmica de processos é muito comum encontrar sistemas onde ocorre um atraso perceptível entre o instante em que a perturbação é implementada na entrada do sistema e o instante que o efeito esperado é observado, ou seja, temos um período que o sistema não apresenta manifestações a perturbação implementada. Estes sistemas são chamados de sistemas com atraso de tempo ou sistemas com tempo morto.

O processo de puro atraso apresenta a seguinte função de transferência $G(s) = e^{-\alpha s}$, logo um sistema com atraso deve possuir este termo na sua função de transferência e deve-se perceber que o tempo de atraso é um parâmetro que nos ajuda a definir as características do processo estudado.

Um sistema de primeira ordem com atraso pode ser representado pelo diagrama de blocos mostrado a seguir.

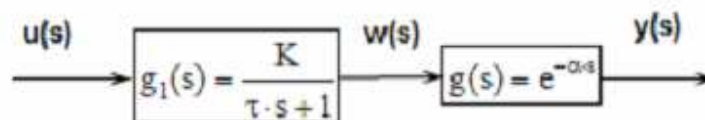


Figura 4 - Representação de um sistema de primeira ordem com atraso.

→ **Teorema da Translação**

O teorema da Translação trata da translação de uma função no eixo do tempo.

A função que sofreu a translação é a função original acrescida de um tempo de atraso que é causado por um retardo no transporte e que é conhecido como Tempo Morto.

O teorema da translação diz que:

$$\mathcal{L} [f(t-t_0)] = e^{-st_0} F(s) \tag{29}$$

A Laplace não possui informação sobre a função original para tempo negativo, logo a função com atraso deve ser zero para qualquer tempo menor que o tempo de atraso como está exemplificado na figura apresentada a seguir.

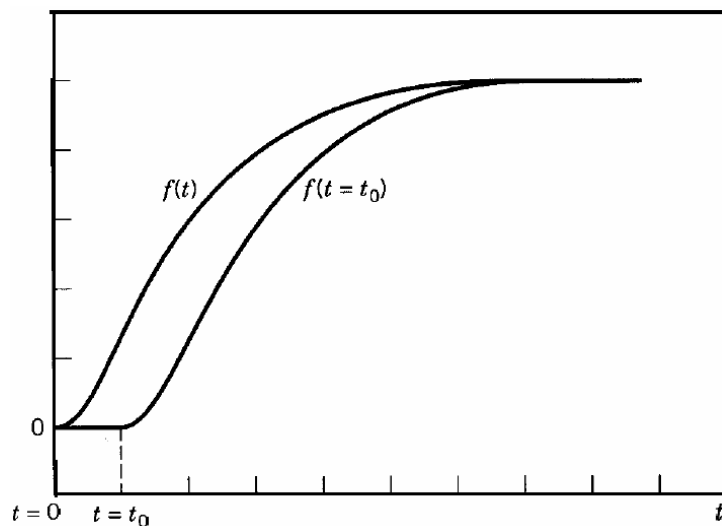


Figura 5 – Representação de uma função com Tempo de atraso

Para $\tau = t - t_0$ ou $t = t_0 + \tau$

$$\begin{aligned} \mathcal{L} [f(t-t_0)] &= \int_{\tau=-t_0}^{\infty} f(\tau) \cdot e^{-s(t_0+\tau)} \cdot d(t_0 + \tau) \\ &= \int_{\tau}^{\infty} f(\tau) \cdot e^{-st_0} \cdot e^{-s\tau} \cdot d\tau \end{aligned} \tag{30}$$

$$\begin{aligned} &= e^{-st_0} \int_{\tau}^{\infty} f(\tau) \cdot e^{-s\tau} \cdot d\tau \\ &= e^{-st_0} \cdot F(s) \end{aligned} \tag{31}$$

→ **Função de transferência do sistema de primeira ordem com atraso**

O tempo morto é uma característica inerente ao sistema, logo deve ser inserido na função de transferência. O teorema da translação demonstra que a transformada de Laplace de uma função com tempo morto é igual à transformada de Laplace da função original vezes o termo e^{-st_0} , o que pode ser observado a partir do desenvolvimento da equação (30) a qual originou a equação (31).

Então temos que a função de transferência do sistema de primeira ordem com atraso se fica na seguinte forma:

$$y(s) = \frac{K}{\tau \cdot s + 1} \cdot e^{-s t_0} \cdot u(s) \tag{32}$$

→ **Resposta de um sistema de primeira ordem com atraso a uma perturbação degrau.**

A função perturbação degrau de magnitude A é dada pela equação (23), mostrada anteriormente.

Substituindo a função degrau no sistema de primeira ordem temos:

$$y(s) = \frac{K}{(\tau \cdot s + 1)} \cdot e^{-s t_0} \cdot \frac{A}{S} \tag{33}$$

Sendo: $\hat{f}(s) = \frac{K}{(\tau \cdot s + 1)} \cdot \frac{A}{S}$

Observa-se que a função acima se apresenta da mesma maneira que a função de um sistema de primeira ordem com a uma perturbação degrau a resolução mostrada anteriormente demonstra que a inversa de Laplace da função anterior é:

$$y(t) = K \cdot A \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$

Sabendo que: $L^{-1} \left\{ \hat{f}(s) \cdot e^{-b \cdot s} \right\} = L^{-1} \left\{ \hat{f}(s) \right\} = f(t)$; onde $t = t - b$ e $t - b \geq 0$, temos que:

$$L^{-1} \left\{ \left[\frac{K}{(\tau \cdot s + 1)} \cdot \frac{A}{S} \right] \cdot e^{-t_0 \cdot s} \right\} = y(t - t_0) = K \cdot A \cdot \left(1 - e^{-\frac{-(t-t_0)}{\tau}} \right) \quad (34)$$

$$y(t) \begin{cases} 0; t < t_0 \\ K \cdot A \cdot \left(1 - e^{-\frac{-(t-t_0)}{\tau}} \right); t > t_0 \end{cases} \quad (35)$$

→ **Resposta de um sistema de primeira ordem a uma perturbação pulso retangular.**

A função pulso retangular é dada pela equação (26).

Substituindo a função pulso retangular no sistema de 1ª ordem com atraso temos:

$$y(s) = \frac{K}{(\tau \cdot s + 1)} \cdot e^{-s \cdot t_0} \cdot \frac{A}{S} \cdot (1 - e^{-b \cdot s}) \quad (36)$$

$$y(s) = \frac{K}{(\tau \cdot s + 1)} \cdot e^{-s \cdot t_0} \cdot \frac{A}{S} - \frac{K}{(\tau \cdot s + 1)} \cdot \frac{A}{S} \cdot e^{-s \cdot t_0} \cdot e^{-b \cdot s} \quad (37)$$

Sabendo que: $L^{-1} \left\{ \hat{f}(s) \cdot e^{-b \cdot s} \right\} = L^{-1} \left\{ \hat{f}(s) \right\} = f(t)$; onde $t = t - b$ e $t - b \geq 0$, temos que:

$$y(t) \begin{cases} 0; t < t_0 \\ K \cdot A \cdot \left(1 - e^{\frac{-(t-t_0)}{\tau}}\right); t_0 < t < (t_0 + a) \\ K \cdot A \cdot \left(1 - e^{\frac{-(t-t_0)}{\tau}}\right) - K \cdot A \cdot \left(1 - e^{\frac{-(t-(t_0+a))}{\tau}}\right) \end{cases} \quad (38)$$

Onde “a” representa a duração do pulso retangular.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e equipamentos

3.1.1 Materiais utilizados no estudo do Equilíbrio Líquido-Vapor

Foram estudados dois tipos de sistemas termodinâmicos:

- Água de produção – um sistema real e de grande complexidade por possuir muitas substâncias em solução, dentre elas destacando-se os sais e hidrocarbonetos
- Sistema água/n-Decano a 100, 200 e 500 ppm.
- Sistema água/xileno no ponto de saturação e diluída de 1:1.

3.1.2 Materiais utilizados na Curva de Calibração dos Sensores de Temperatura.

- Água destilada que foi adicionada às células de vidro.
- Água utilizada pelo banho para manter constante a temperatura da amostra.

3.1.3 Materiais utilizados na Análise dinâmica do processo.

- Água destilada.

3.1.4 Equipamentos utilizados no estudo do Equilíbrio Líquido-Vapor.

Os experimentos de equilíbrio líquido-vapor foram realizados em um Ebuliômetro de Othmer de baixa pressão que recircula apenas a fase vapor, cujo diagrama esquemático está disposto abaixo.

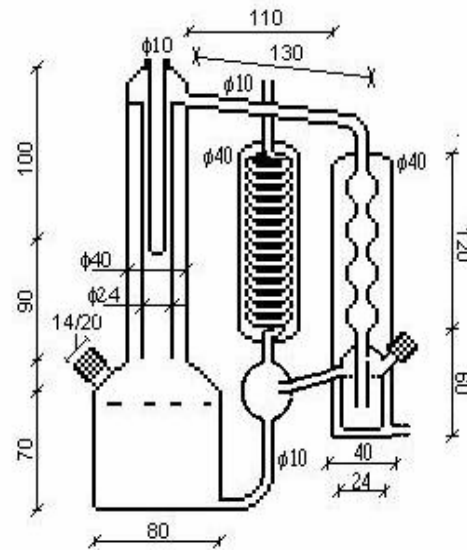


Figura 6 – Ebulliômetro de Othmer

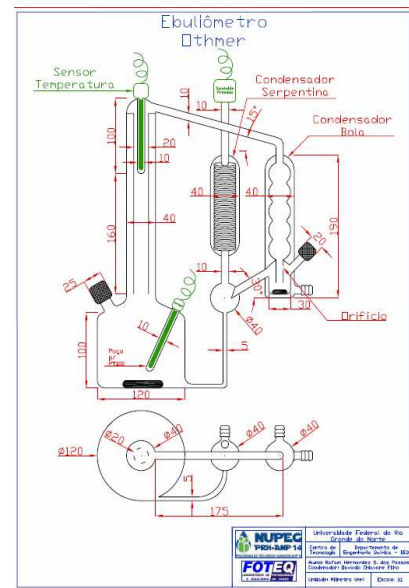


Figura 7 - Aparato desenvolvido para a Célula Othmer automatizada e para baixas concentrações.

O Ebulliômetro de Othmer modificado é basicamente constituído de uma célula de circulação com dispositivos de medição de temperatura e dispositivos auxiliares, tais como agitador magnético e banho termostático.

3.1.5 Equipamentos utilizados na Obtenção da Curva de Calibração dos Sensores de Temperatura.

A curva de calibração, Tensão(V) *versus* Temperatura(°C), foi realizada com a utilização de um banho termostático (TE - TECNAL) que tinha por função manter constante a temperatura desejada e com o auxílio de um termopar () previamente calibrado para medir a temperatura que estava sendo medida pelos sensores de temperatura.

3.1.6 Equipamentos utilizados na Análise dinâmica do Processo.

Programa desenvolvido para a aquisição dos dados de temperatura e pressão do Ebulliômetro de Othmer.

3.2 Procedimento experimental

3.2.1 Procedimento experimental do estudo do Equilíbrio Líquido-Vapor.

No Ebulliômetro Othmer modificado coloca-se a emulsão de estudo. Um agitador magnético Fisatom (100x100 mm, Mod. 752 A, Pot. 650 W_{máx}, 230) foi usado no refervedor do ebulliômetro, para misturar a fase líquida e a fase vapor condensada retornada do amostrador, e na fase vapor condensada. O monitoramento visual da ebulição, realizado para controlar a condensação parcial ou eventual superaquecimento do sistema, requer um controle da porcentagem, entre 0 e 100%, de aquecimento que deve ser desenvolvida pela manta de aquecimento. O banho termostático (TE-184 TECNAL) após estar devidamente ligado a temperatura estabiliza-se em 5°C para a água de circulação.

Após os condensadores do Ebulliômetro de Othmer estarem sob refrigeração, introduz-se a mistura em torno de 500 mL em sua câmara de mistura para se adquirir um nível adequado e os experimentos foram realizados à pressão atmosférica.

3.2.2 Procedimento Experimental para obtenção da Curva de Calibração dos sensores de temperatura.

O banho termostático foi utilizado para manter constante a temperatura nos dois frascos de vidro utilizados no experimento. Foi feita a leitura da voltagem correspondente a uma dada temperatura fixa e conhecida em graus Celsius.

As medidas foram realizadas através da utilização de um software desenvolvido para este fim.

Partindo-se de uma temperatura de 5°C foram realizadas medidas de 5°C em 5°C até 90°C. Ao atingir a temperatura desejada efetuava-se 3 medidas afim de se obter uma média das medidas.

3.2.3 Procedimento Experimental da Análise dinâmica do Processo

No Ebulliômetro de Othmer colocou-se 500mL de água destilada. Um agitador magnético Fisatom (100x100 mm, Mod. 752 A, Pot. 650 W_{máx}, 230) foi utilizado afim de manter a mesma temperatura em todo o líquido.

As perturbações no processo foram feitas no aquecimento.

Foram implementadas perturbações degrau de 20%, 30%, 40% e 50% de magnitude no aquecimento na manta, partindo da temperatura ambiente até que a temperatura da amostra se estabilizasse.

O processo anteriormente citado foi repetido também para as perturbações do tipo pulso retangular, foi implementado dois tipos de perturbação pulso retangular: Pulso único com 50% de aquecimento na manta e Pulso duplo com 30% e 50%, 40% e 80% de aquecimento na manta.

Após cada perturbação esperou-se a estabilização da temperatura para poder implementar o próximo pulso até que se procedeu a segunda estabilização de temperatura.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Resultados preliminares – Água de produção e sistema água/n-Decano

Abaixo estão listados alguns resultados preliminares obtidos com água de produção e o sistema água/n-Decano à 100ppm, que mostrou ser o mais estável com relação às outras concentrações 200 e 500ppm.

Tabela 1 – Resultados de Equilíbrio Líquido – Vapor de água de produção.

| Amostra | TC (mg/L) | IC (mg/L) | TOC (mg/L) |
|---|------------------|------------------|-------------------|
| Água de produção – emulsão inicial | 111,1 mg/L | 90,21 mg/L | 20,86 mg/L |
| Equilíbrio – Fase líquida | 52,87 mg/L | 33,19 mg/L | 19,68 mg/L |
| Equilíbrio – Fase vapor (condensado) | 43,71 mg/L | 7,58 mg/L | 36,14 mg/L |
| Amostra | TC (mg/L) | IC (mg/L) | TOC (mg/L) |
| Água de produção – emulsão inicial | 97,95 | 87,63 | 10,32 |
| Equilíbrio – Fase líquida | 74,22 | 37,95 | 36,27 |
| Equilíbrio – Fase vapor (condensado) | 26,17 | 17,06 | 9,11 |
| Amostra | TC (mg/L) | IC (mg/L) | TOC (mg/L) |
| Água de produção – emulsão inicial | 107,9 mg/L | 94,50 mg/L | 13,37 mg/L |
| Equilíbrio – Fase líquida | 42,67 mg/L | 27,94 mg/L | 14,73 mg/L |
| Equilíbrio – Fase vapor (condensado) | 15,64 mg/L | 9,95 mg/L | 5,68 mg/L |
| Amostra | TC (mg/L) | IC (mg/L) | TOC (mg/L) |
| Emulsão água/n-Decano – emulsão inicial | 3,66 mg/L | 0 mg/L | 3,66 mg/L |
| Equilíbrio – Fase líquida | 34,40 mg/L | 0 mg/L | 34,40 mg/L |
| Equilíbrio – Fase vapor (condensado) | 2,55 mg/L | 0 mg/L | 2,55 mg/L |

Os resultados obtidos, a priori sugerem que a fase vapor no equilíbrio líquido-vapor é mais rica em óleos que a fase líquida.

4.2. Curvas de Calibração dos sensores de temperatura

A curva de calibração dos sensores de temperatura foi realizada afim de associar devidamente a leitura realizada pelos mesmos com a temperatura medida.

O sinal proveniente dos sensores é da ordem de μA sendo necessário a utilização de um transmissor de temperatura para amplificá-lo e transformá-lo em um sinal padrão de 4 a 20 mA que atravessa um resistor onde a tensão é medida. O transmissor de temperatura utilizado foi do tipo Txrail com saída de 4 – 20 mA a dois fios com alimentação pelo loop.

A construção da curva de calibração teve por objetivo relacionar a Tensão medida com a temperatura, pois cada valor de tensão equivale a uma temperatura específica.

As curvas obtidas apresentaram R^2 igual a 0,9999 e 0,9998, respectivamente o que demonstra que a temperatura obtida pelas equações está realmente muito próxima a real medida pelos sensores.

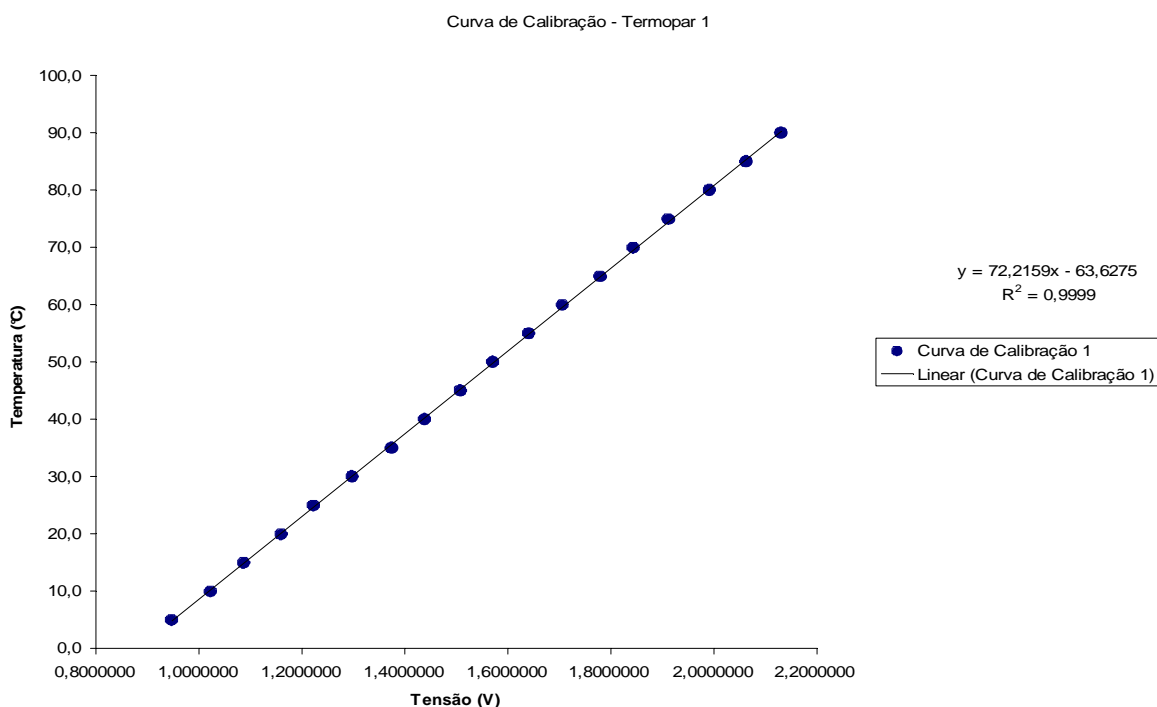


Figura 8 – Curva de Calibração do sensor 1.

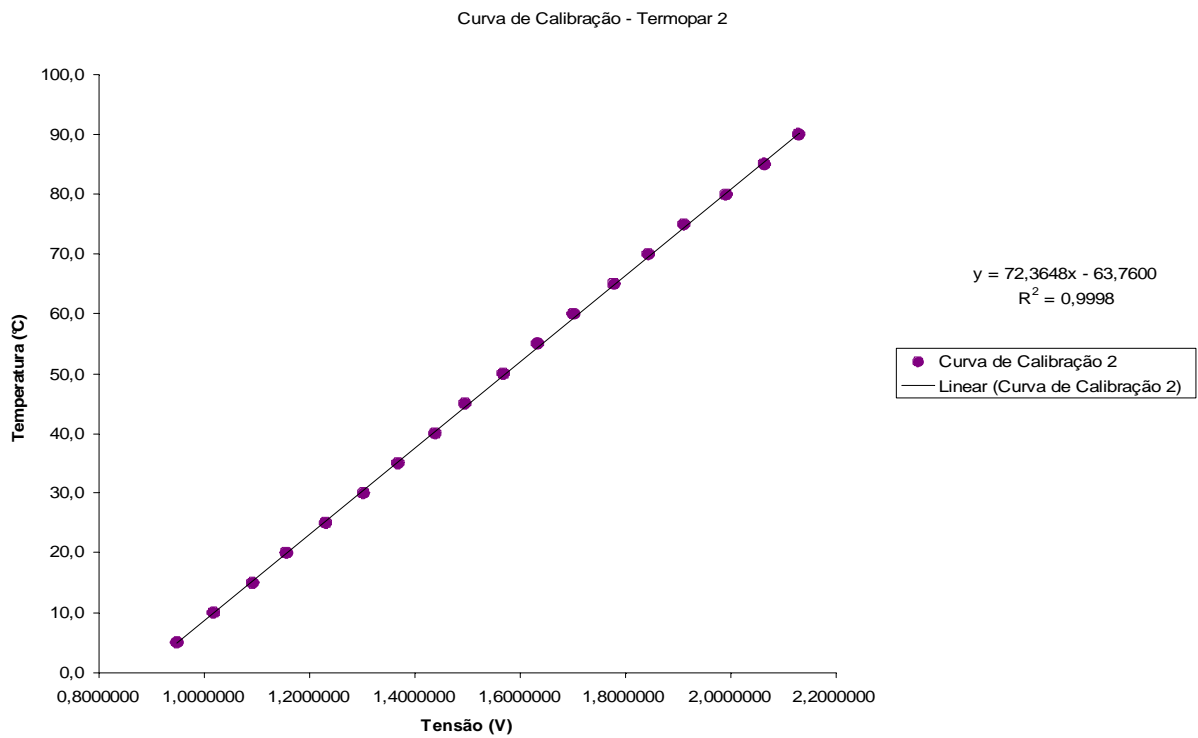


Figura 9 – Curva de Calibração 2

4.3. Análise Dinâmica do Processo

A análise dinâmica de processos é o estudo de como os sistemas respondem dinamicamente, no tempo, quando uma perturbação é realizada nas variáveis de entrada do sistema em estudo e dessa forma pode-se determinar os parâmetros desconhecidos da equação que rege o processo de estudo.

Com o intuito de se determinar a equação que identifica o processo em estudo, foram realizadas perturbações nas variáveis de entrada. De posse da resposta do sistema em estudo, o Ebuliômetro de Othmer, as perturbações implementadas foi possível determinar o modelo matemático que descreve seu comportamento, bem como os parâmetros do modelo e que são inerentes ao processo.

A seguir estão expostos os gráficos que mostram a resposta do processo estudado quando submetido a uma mudança na sua variável de entrada.

As mudanças implementadas na entrada do sistema foram:

→ Perturbação Degrau de 20% de magnitude.

→ Perturbação Degrau de 30% de magnitude.

→ Perturbação Degrau de 40% de magnitude.

→ Perturbação Degrau de 50% de magnitude.

→ Perturbação Pulso Retangular único de 50% de magnitude.

→ Perturbação Pulso Retangular duplo de 30% e 50% de magnitude, respectivamente.

→ Perturbação Pulso Retangular duplo de 40% e 80% de magnitude, respectivamente.

Os gráficos mostrados a seguir mostram que o processo apresenta comportamento semelhante a um sistema de primeira ordem com atraso. A avaliação desta suposição foi feita e a mesma confirmada de acordo com a demonstração a seguir.

Este tópico foi restrito a demonstração da análise dinâmica do processo e o tratamento dos dados será apresentado ao longo do tópico seguinte.

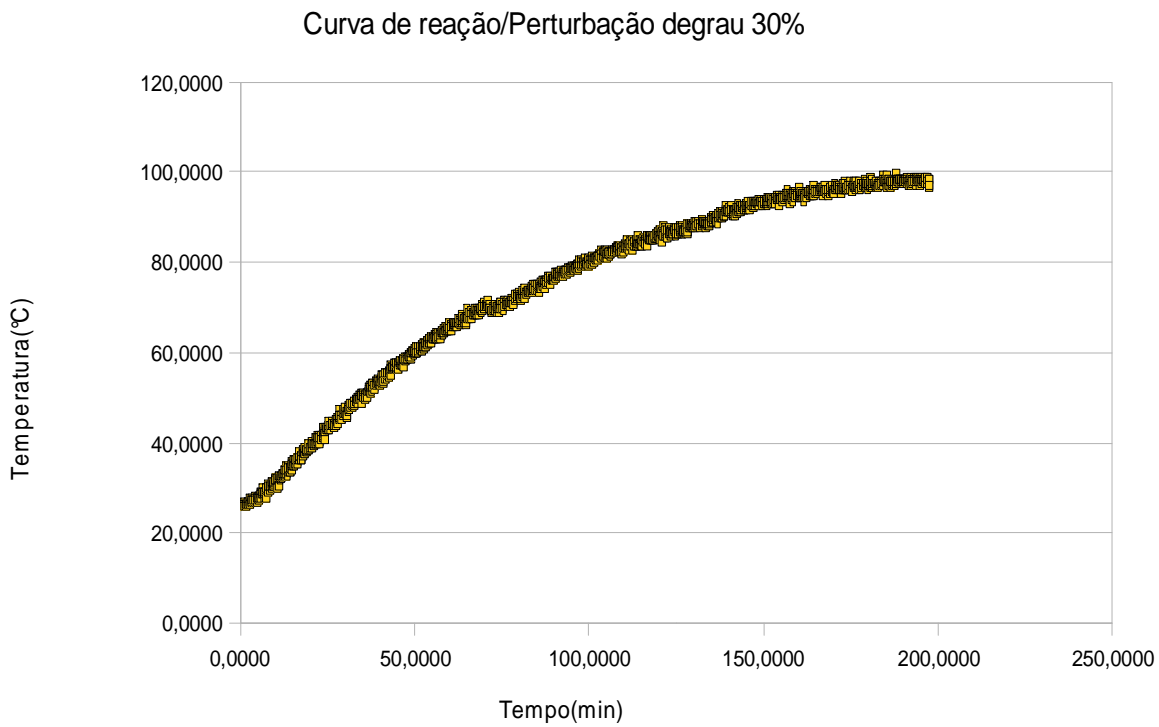


Figura 10 – Curva de reação do processo quando submetido a uma perturbação degrau de 30% de magnitude no aquecimento.

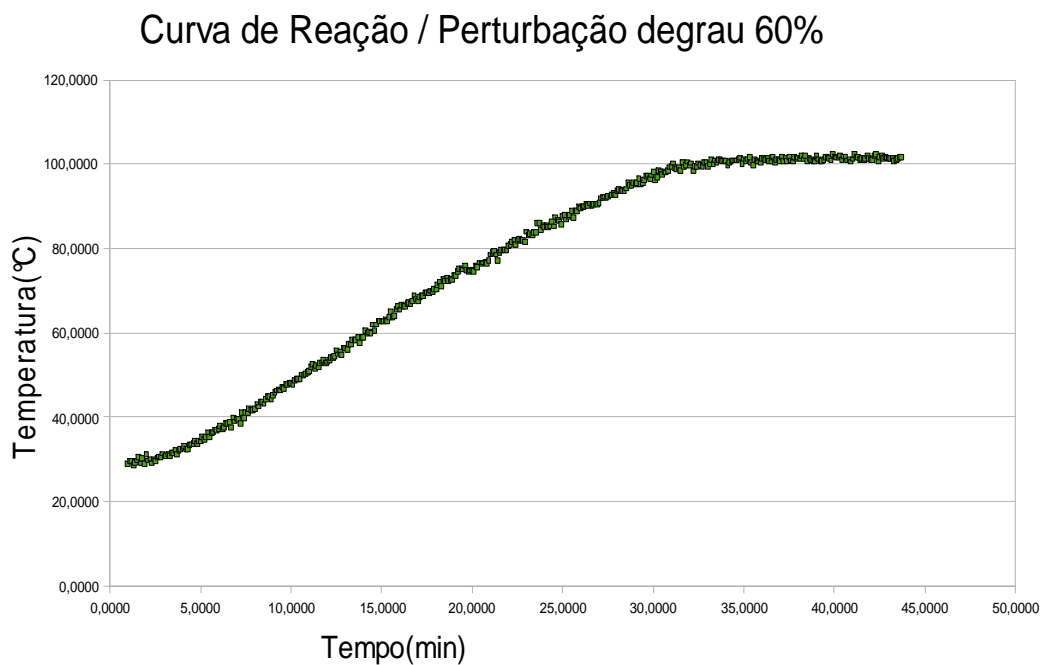


Figura 11 -- Curva de reação do processo quando submetido a uma perturbação degrau de 60% de magnitude no aquecimento.

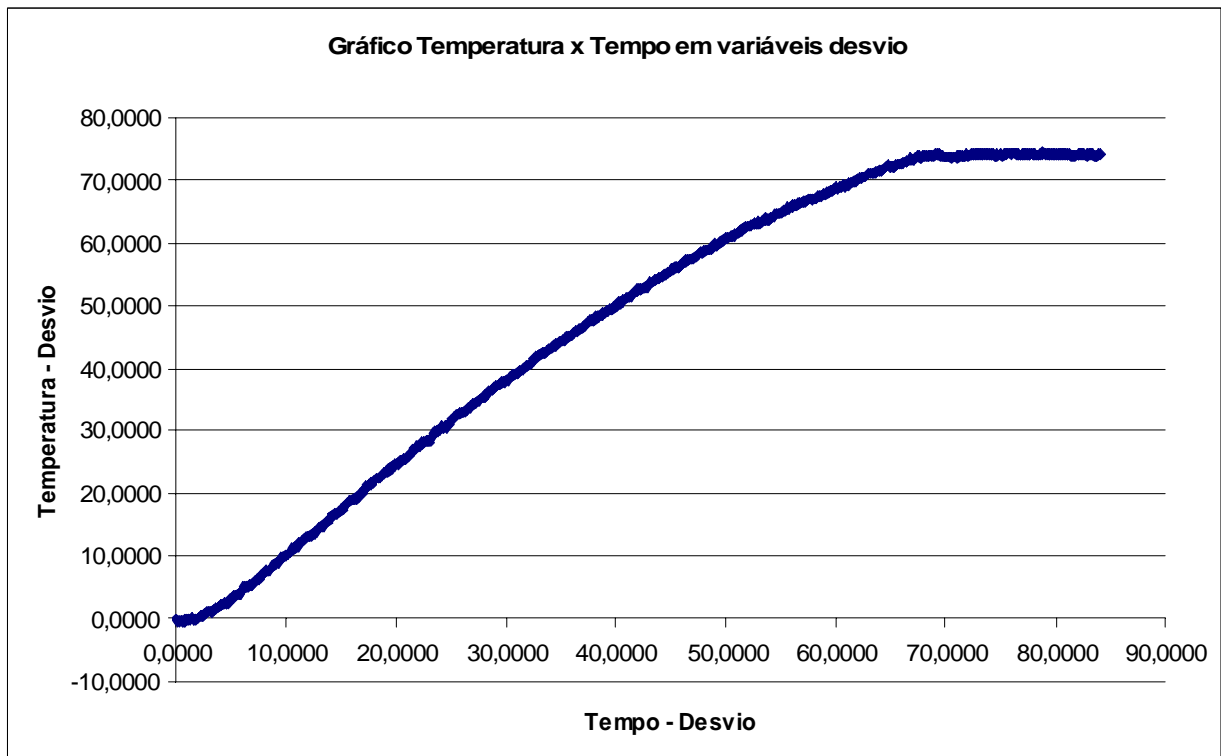


Figura 12 – Curva de reação do processo quando submetido a uma perturbação degrau de 40% de magnitude no aquecimento.

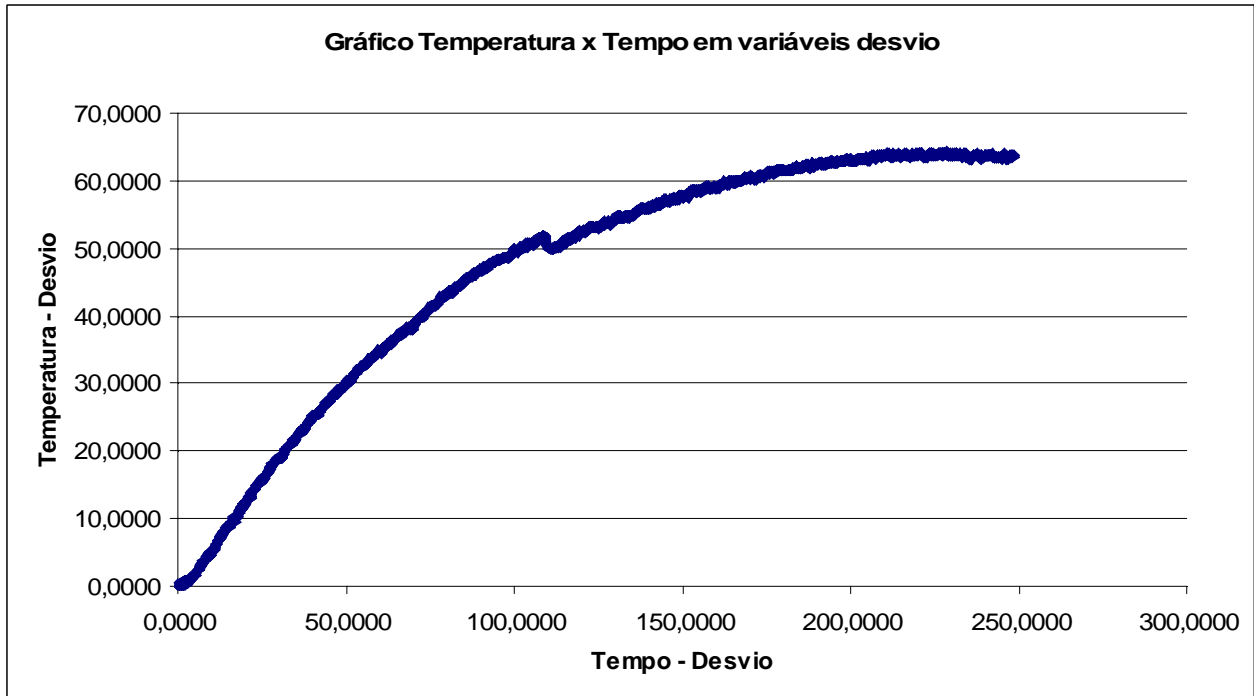


Figura 13 – Curva de reação do processo quando submetido a uma perturbação degrau de 30% de magnitude no aquecimento.

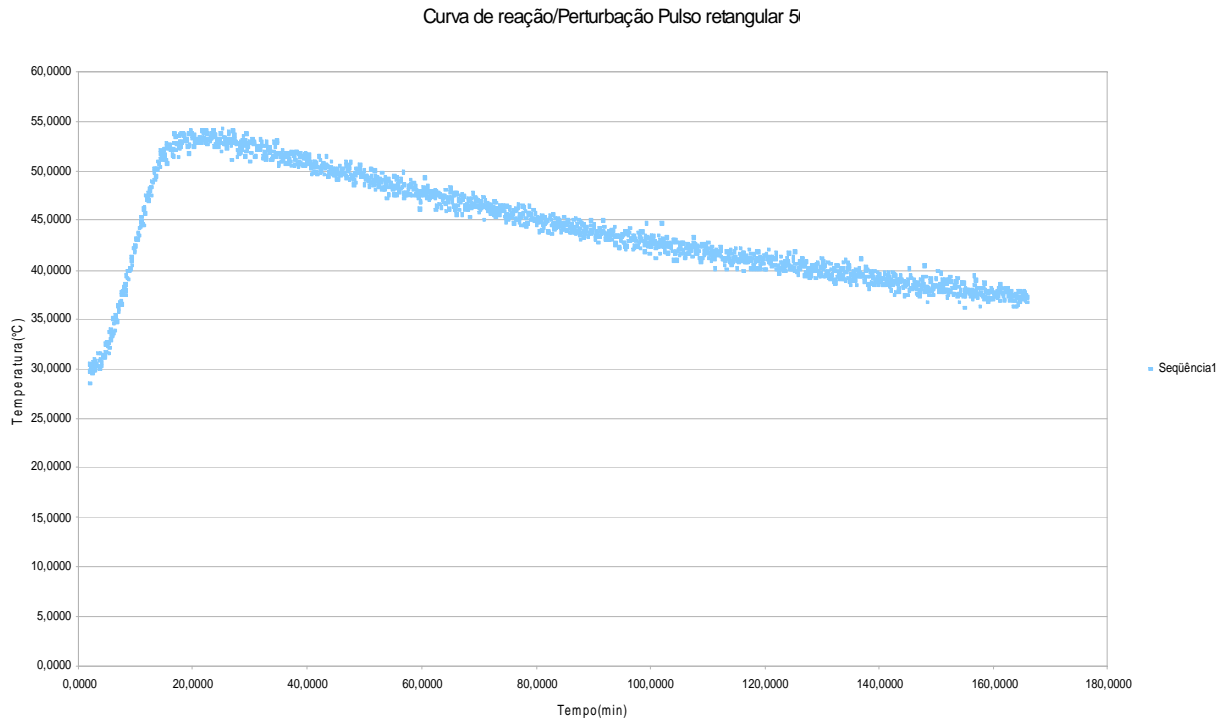


Figura 14 - Curva de reação do processo quando submetido a uma perturbação pulso retangular 50% de magnitude no aquecimento.

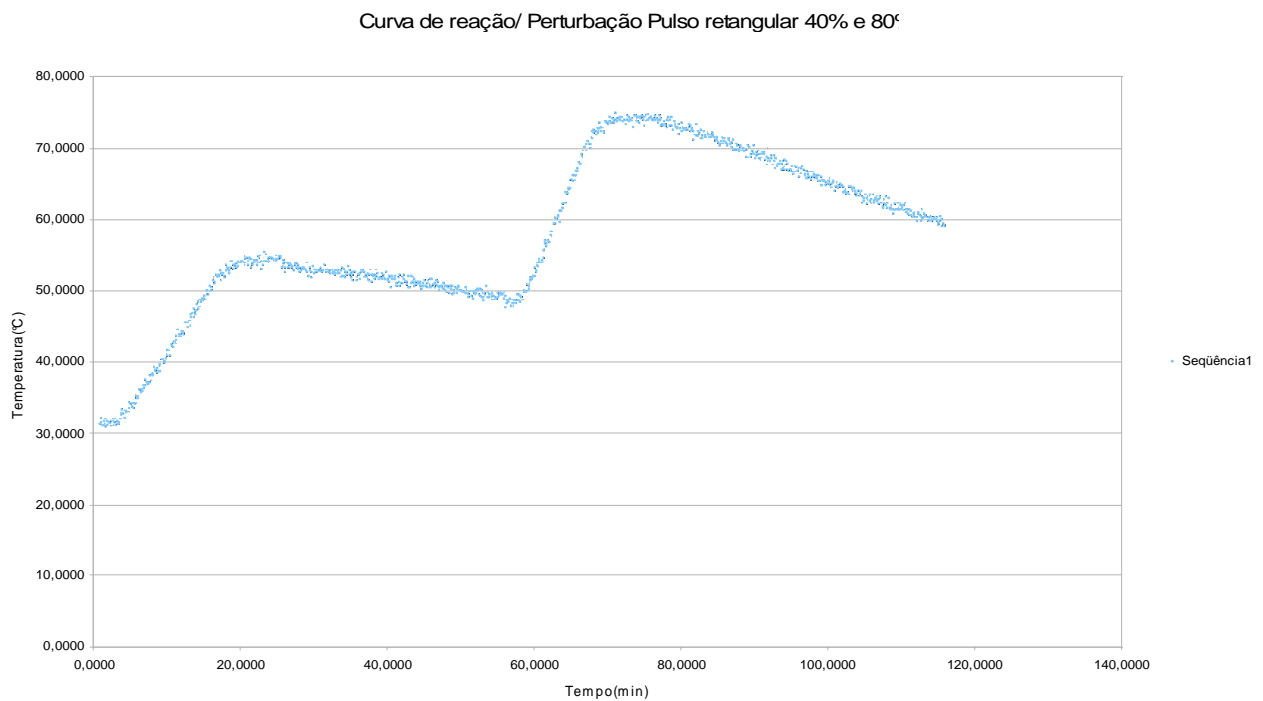


Figura 15 - Curva de reação do processo quando submetido a uma perturbação com dois pulsos retangulares de 40% e 80% de magnitude no aquecimento, respectivamente.

Curva de reação/Pulso retangular 30%/50%

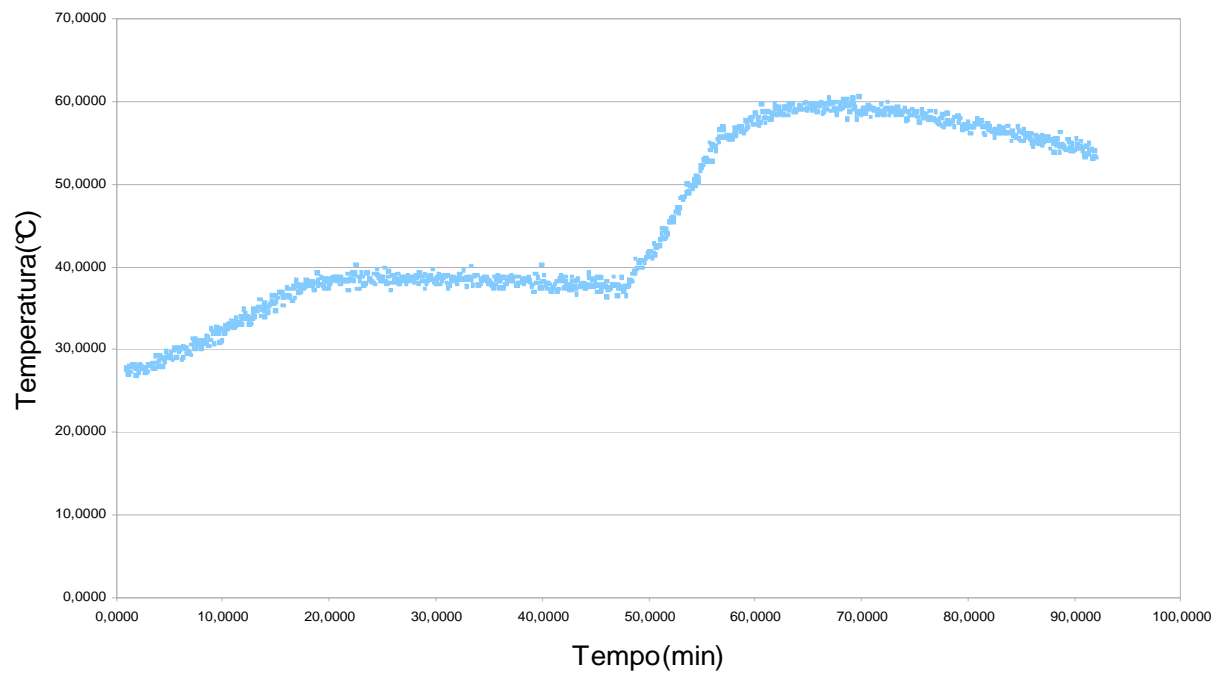


Figura 16 - Curva de reação do processo quando submetido a uma perturbação com dois pulsos retangulares de 30% e 50% de magnitude no aquecimento, respectivamente.

4.4. Identificação do Processo

De acordo com os resultados da análise dinâmica do processo percebeu-se que o Processo apresenta um comportamento semelhante ao comportamento a um sistema de primeira ordem com atraso.

As equações utilizadas na identificação do processo e posterior estimação de parâmetros foi a equação de um sistema de primeira ordem com atraso, como será descrito a seguir e comprovou-se que a mesma descreve o comportamento do sistema.

$$y(s) = \frac{K}{\tau \cdot s + 1} \cdot e^{-\alpha \cdot s} \cdot u(s) \quad (32)$$

O software STATISTICA foi utilizado na determinação dos parâmetros da equação característica do processo.

1) Processo: Primeira Ordem com Atraso

Perturbação: Degrau

Equação Característica do Sistema frente a uma perturbação degrau.

$$y(t) \begin{cases} 0; t < t_0 \\ K \cdot A \cdot \left(1 - e^{-\frac{-(t-t_0)}{\tau}} \right); t > t_0 \end{cases} \quad (35)$$

$t_0 \rightarrow$ Tempo de início da Perturbação.

Equação utilizada no software STATISTICA

$$y_{-30} \text{ _ exp} = \text{iff} \left(t_{-30} < t_0; 0; Ka \cdot \left(1 - \exp \left(\frac{-(t_{-30} - t_0)}{tal} \right) \right) \right) \quad (39)$$

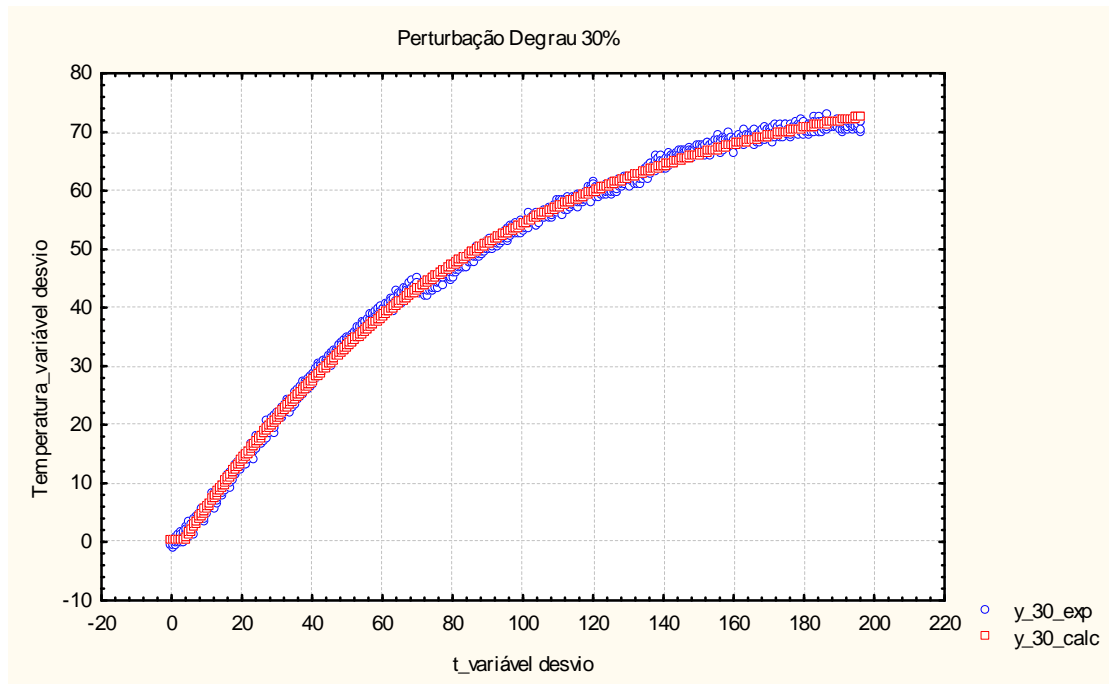


Figura 17 – Gráfico experimental e teórico de reação do processo frente a uma Perturbação Degrau de 30% de magnitude no aquecimento.

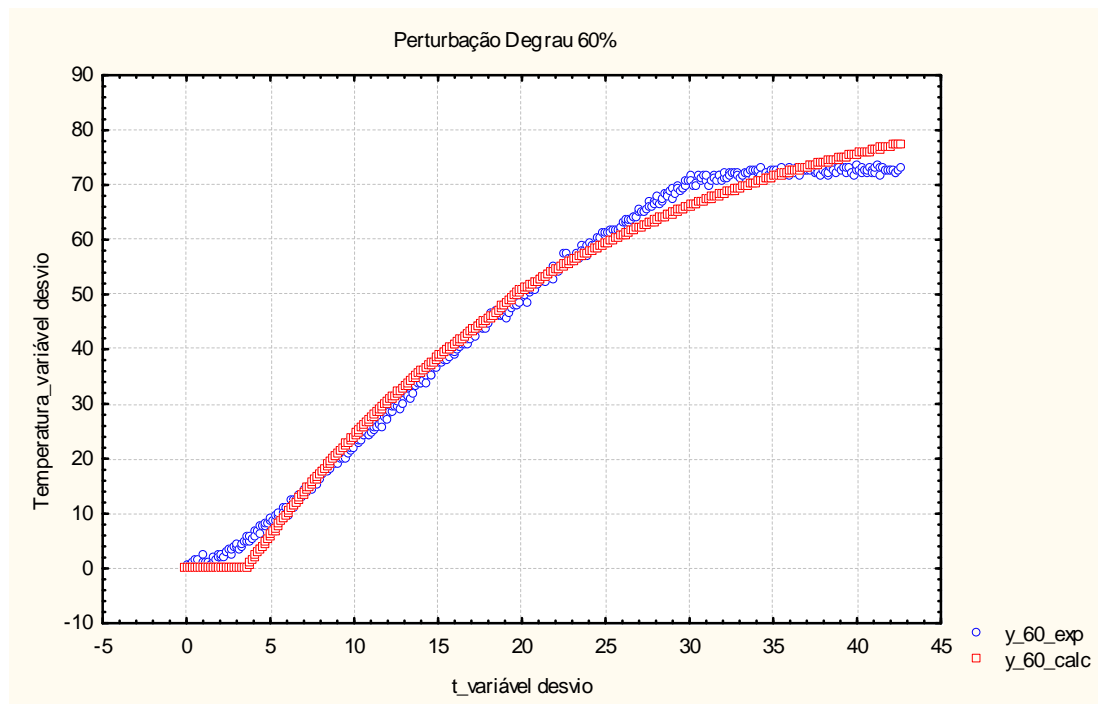


Figura 18 – Gráfico experimental e teórico de reação do processo frente a uma Perturbação Degrau de 60% de magnitude no aquecimento.

2) Processo: primeira ordem com atraso

Perturbação: Um Pulso Retangular

$$y(t) \begin{cases} 0; t < t_0 \\ K \cdot A \cdot \left(1 - e^{-\frac{-(t-t_0)}{\tau}}\right); t_0 < t < (t_0 + a) \\ K \cdot A \cdot \left(1 - e^{-\frac{-(t-t_0)}{\tau}}\right) - K \cdot A \cdot \left(1 - e^{-\frac{-(t-(t_0+a))}{\tau}}\right) \end{cases} \quad (38)$$

Equação utilizada no software STATISTICA

$$y = \left(iif \left(t < t_0; 0; Ka \cdot \left(1 - \exp \left(- \left(\frac{t - t_0}{tal} \right) \right) \right) \right) - iif \left(t < t_0 + 15; 0; Ka \cdot \left(1 - \exp \left(- \left(\frac{t - (t_0 + 15)}{tal} \right) \right) \right) \right) \right) \quad (40)$$

Onde o termo a representa a duração em minutos da perturbação implementada, desse modo temos que o termo (t_0+15) demonstra que a perturbação implementada teve duração de 15 minutos, sendo assim o seu término se deu 15 minutos após o seu início. Esta informação é de crucial importância na determinação dos parâmetros do modelo matemático do processo, logo deve estar presente no modelo fornecido ao software utilizado.

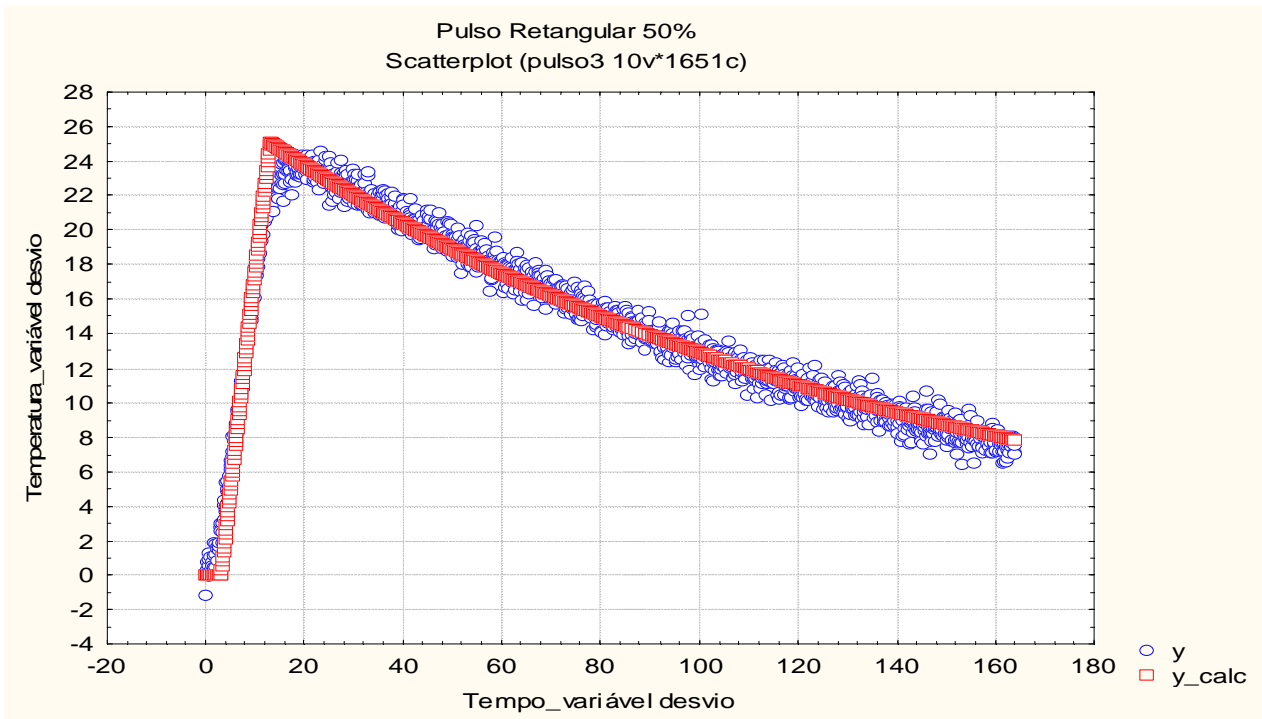


Figura 19 – Gráfico experimental e teórico de reação do processo frente a um pulso retangular de 50% de magnitude no aquecimento, respectivamente.

3) Processo: Primeira Ordem com Atraso

Perturbação: Dois Pulsos Retangulares

$$y(t) \left\{ \begin{array}{l} 0; t < t_0 \\ K \cdot A_1 \cdot \left(1 - e^{-\frac{-(t-t_0)}{\tau}} \right); t_0 < t < (t_0 + a) \\ K \cdot A_1 \cdot \left(1 - e^{-\frac{-(t-t_0)}{\tau}} \right) - K \cdot A_1 \cdot \left(1 - e^{-\frac{-(t-(t_0+a))}{\tau}} \right); t > (t_0 + a) \\ 0; t < t_{0_1} \\ K \cdot A_2 \cdot \left(1 - e^{-\frac{-(t-t_{0_1})}{\tau}} \right); t_{0_1} < t < (t_{0_1} + c) \\ K \cdot A_2 \cdot \left(1 - e^{-\frac{-(t-t_{0_1})}{\tau}} \right) - K \cdot A_2 \cdot \left(1 - e^{-\frac{-(t-(t_{0_1}+c))}{\tau}} \right); t > (t_{0_1} + c) \end{array} \right.$$

$t_0 \rightarrow$ Tempo de início da perturbação.

$a \rightarrow$ Tempo de duração do primeiro pulso retangular.

$b \rightarrow$ Tempo entre o término do primeiro pulso retangular e o início do segundo.

$t_{0_1} \rightarrow$ Tempo de Início do segundo pulso retangular, onde $t_{0_1} = t_0 + a + b$.

$C \rightarrow$ Tempo de duração do segundo pulso retangular.

Equação utilizada no software STATISTICA.

$$\begin{aligned} y = & \left(iif \left(t < t_0; 0; K \cdot A_1 \cdot \left(1 - \exp \left(\frac{-(t-t_0)}{tal} \right) \right) \right) \right) \\ & - iif \left(t < (t_0 + 15); 0; K \cdot A_1 \cdot \left(1 - \exp \left(\frac{-(t-(t_0 + 15))}{tal} \right) \right) \right) \\ & + iif \left(t < (t_0 + 45); 0; K \cdot A_2 \cdot \left(1 - \exp \left(\frac{-(t-(t_0 + 45))}{tal} \right) \right) \right) \\ & - iif \left(t < (t_0 + 55); 0; K \cdot A_2 \cdot \left(1 - \exp \left(\frac{-(t-(t_0 + 55))}{tal} \right) \right) \right) \end{aligned}$$

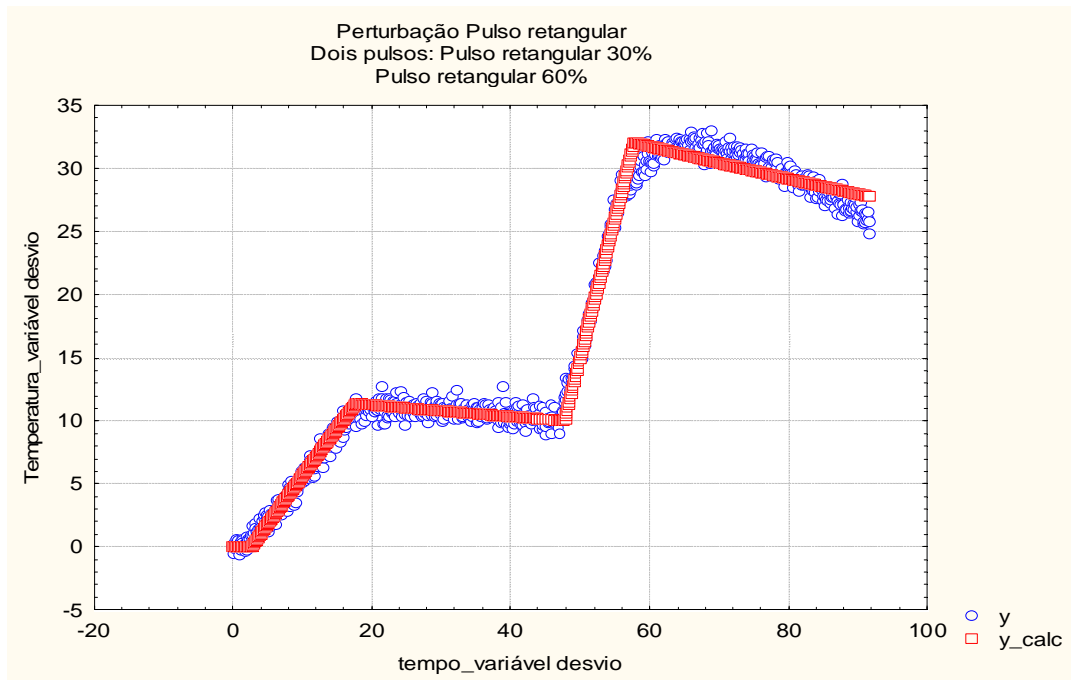


Figura 20 – Gráfico experimental e teórico de reação do processo frente a dois pulsos retangulares de 30% e 60% de magnitude no aquecimento, respectivamente.

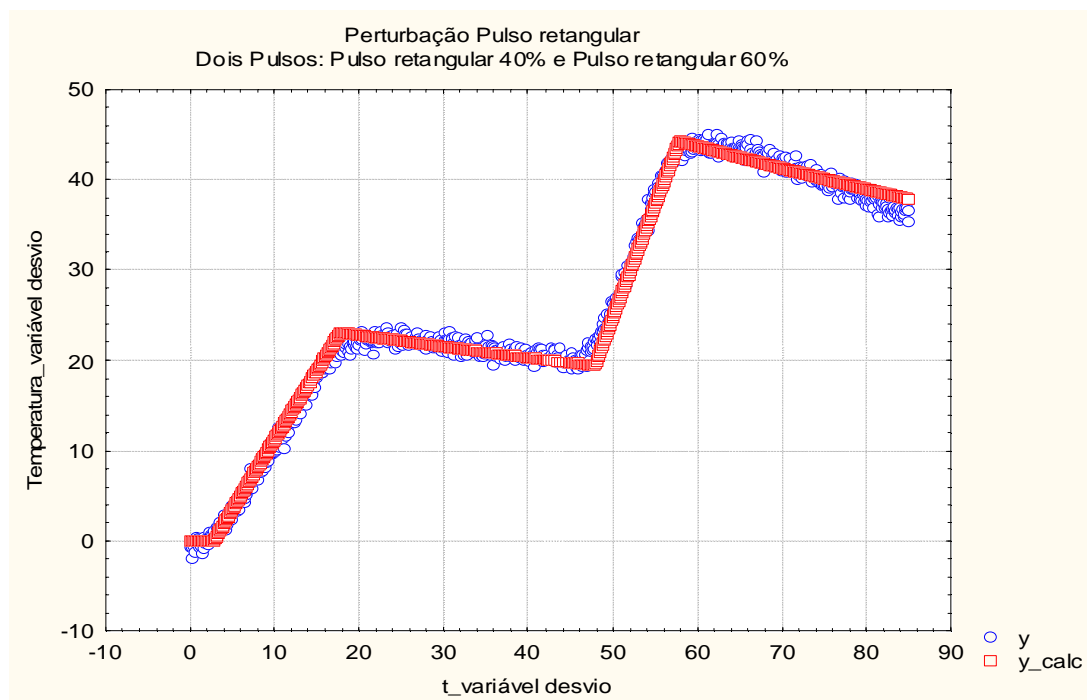


Figura 21 - Gráfico experimental e teórico de reação do processo a dois pulsos retangulares de 40% e 60% de magnitude no aquecimento, respectivamente.

Nos gráficos mostrados anteriormente, os dados em azul formam o gráfico de dados experimentais e em vermelho temos o gráfico com os valores calculados a partir do modelo matemático fornecido ao software.

Abaixo são mostrados os parâmetros estimados com a utilização do software STATISTICA a partir do modelo matemático calculado.

A estimação de parâmetros foi feita a partir do método computacional de Gauss-Newton.

| Parâmetros Estimados | | | | | | |
|----------------------|----------|----------|----------|--------|--------|---|
| Alfa | KA | KA2 | Tal | R2 | R | |
| 3,68962 | 90,89945 | | 20,78644 | 0,9913 | 0,9956 | Perturbação Degrau 60% |
| 3,84662 | 81,78777 | | 88,88768 | 0,9986 | 0,9993 | Perturbação Degrau 30% |
| 2,7302 | 184,6510 | 540,1396 | 235,6625 | 0,9930 | 0,9965 | Pulso Retangular 30% / Pulso Retangular 60% |
| 2,8334 | 277,5645 | 463,3077 | 173,1429 | 0,9944 | 0,9972 | Pulso Retangular 40% / Pulso Retangular 60% |
| 1,7693 | 226,6277 | | 126,8957 | 0,9840 | 0,9920 | Pulso retangular 50% |

4.5 Resultados de Equilíbrio Líquido-Vapor – Sistema água/Xileno

Os resultados obtidos dos experimentos de Equilíbrio Líquido – Vapor (ELV) do sistema Binário água / Xileno mostra que a fase vapor mostra-se mais concentrada nos componentes orgânicos de menor volatilidade. Este comportamento está de acordo com sistemas que formam duas fases líquidas e apresentam o fenômeno de azeotropia. No azeótropo o componente menos volátil se apresenta em maior quantidade na fase vapor.

Tabela 2 – Resultados preliminares de Equilíbrio Líquido-Vapor do sistema binário água / xileno

| P (mmHg) | T (°C) | Xileno ppm - Fase Líquida | Xileno ppm - Fase Vapor |
|----------|--------|---------------------------|-------------------------|
| 759,50 | 100,70 | 6,82 | 50,64 |

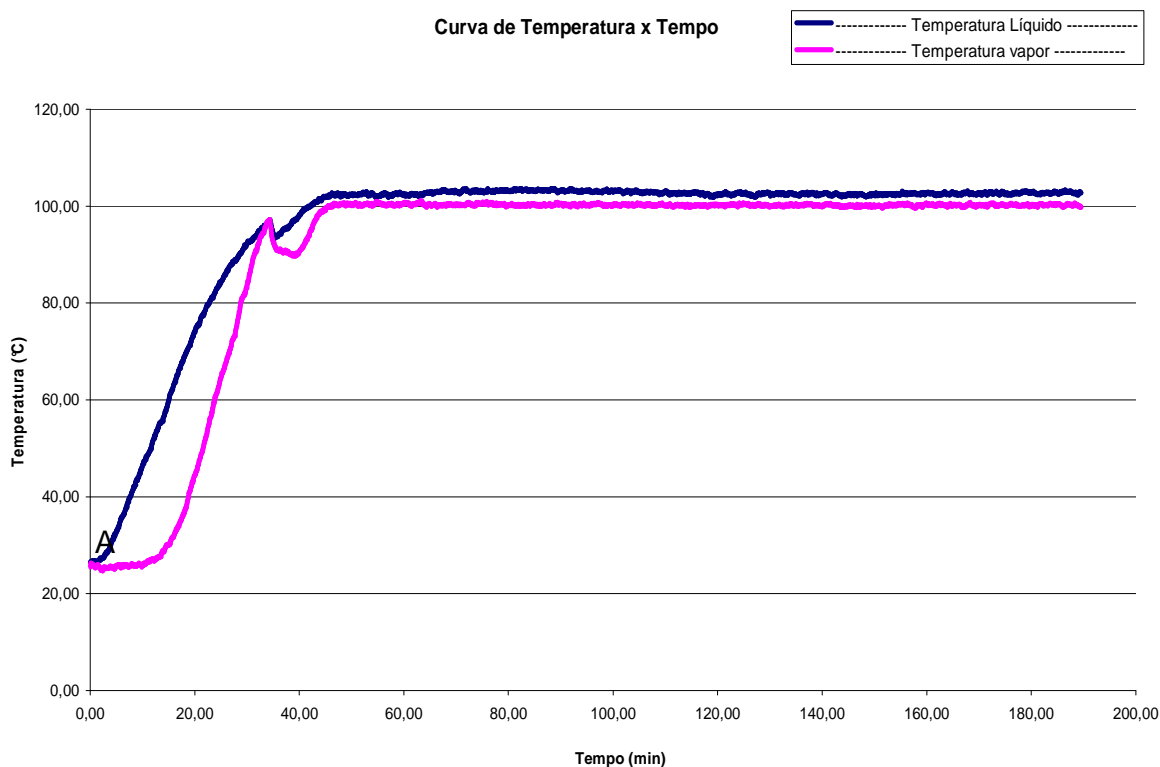


Figura 22 – Gráfico “Temperatura x Tempo” na obtenção de dados de VLE do sistema xileno/água.

Abaixo estão listados novos experimentos que confirmam o comportamento observado e descrito acima. Os experimentos foram realizados com o sistema binário água / xileno. Foram feitos experimentos o sistema na sua solubilidade máxima (pontos 1 e 2) e com o sistema diluído 1:1 (pontos 3 e 4), ou seja, apresentando 50% da solubilidade máxima.

Tabela 3 – Resultados de Equilíbrio líquido – vapor do sistema Binário água / xileno à Pressão atmosférica.

| Amostra | Absorbância ($\lambda=262\text{nm}$) | Concentração ppm | Ponto |
|-----------------------|--|------------------|-------|
| Solução Inicial | 0,1990 | 117,0588 | |
| Fase Líquida - X | 0,0060 | 3,5294 | 1 |
| Fase Vapor - Y | 0,2660 | 156,4706 | |
| Fase Líquida - X | 0,0030 | 1,7647 | 2 |
| Fase Vapor - Y | 0,2810 | 165,2941 | |
| Solução Inicial | 0,2610 | 153,5294 | |
| Solução Inicial - 50% | 0,1760 | 103,5294 | |
| Fase Líquida - X | 0,0060 | 3,5294 | 3 |
| Fase Vapor - Y | 0,2560 | 150,5882 | |
| Fase Líquida - X | 0,0000 | 0,0000 | 4 |
| Fase Vapor - Y | 0,2640 | 155,2941 | |

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5. Conclusões

As curvas de calibração dos sensores de temperatura apresentaram R^2 muito próximos da unidade o que demonstra que as medições, em volts, realizadas estão linearmente relacionadas com a temperatura; sendo assim a partir das equações das curvas de calibração pode-se estabelecer uma relação linear entre a temperatura e medida que chega a placa de aquisição de dados alocada no computador.

O modelo matemático testado foi sugerido a partir da observação dos gráficos de resposta do sistema a diversas perturbações realizadas no processo. Observando-se o perfil dos gráficos foi sugerido que o processo se caracterizava por ser um sistema de primeira ordem com uma peculiaridade, a qual constatou-se que o processo sofria um *delay*, ou seja, ao infligirmos qualquer mudança nas variáveis de entrada do processo, este leva um certo tempo para demonstrar qualquer mudança nas variáveis de saída ou variáveis medidas.

As curvas obtidas na Análise Dinâmica do processo mostram que o processo se comporta como um sistema de primeira ordem com atraso, fato este que foi comprovado e possibilitou a estimação de parâmetros da equação que rege o processo.

A estimação de parâmetros foi feita a partir do modelo matemático proposto e para tal utilizou-se o software STATISTICA e optou-se pelo método numérico de Gauss-Newton. Os método numérico utilizado apresentou um R^2 em torno de 0,9923 o que mostra que os parâmetros calculados estão condizentes com os parâmetros reais.

Os resultados de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) obtidos dos sistemas diluídos: água de produção e sistema binário água / xileno mostra que a fase vapor mostra-se mais concentrada nos componentes orgânicos de menor volatilidade, nessas condições de diluição.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- RAFAEL H.D. PASSOS, THIAGO C.P. MACEDO , ANDRIELLY K.S. MOTA, JOSINIRA A. AMORIM, JULIANA B. SCHUHLI, OSVALDO CHIAVONE FILHO. MODELAGEM TERMODINÂMICA E ESTUDO DO COMPORTAMENTO LÍQUIDOVAPOR DE SISTEMAS PRESENTES NAS ÁGUAS PRODUZIDAS EM CAMPOS DE PETRÓLEO. IN: 4º CONGRESSO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 2007.
- VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M.; SMITH, J. M. INTRODUÇÃO À TERMODINÂMICA DA ENGENHARIA QUÍMICA. 5º EDIÇÃO. RIO DE JANEIRO: LTC EDITORA, 2000. P283-452.
- HUMBERTO N.M. OLIVEIRA, CRISTIAN KELLY MORAES DE LIMA, ANDRÉ LUÍS N. MOTA, AFONSO AVELINO DANTAS NETO E OSVALDO CHIAVONE-FILHO. PROJETO DE EBULIÔMETROS DE CIRCULAÇÃO DA FASE VAPOR E TESTES COM MISTURAS DE DODECANO+TWEEN 20 E CURVA DE DESTILAÇÃO DE GASOLINA. IN: 2º CONGRESSO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 2003.
- PRAUNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. M.; AZEVEDO, E. G. MOLECULAR THERMODYNAMICS OF FLUID PHASE EQUILIBRIA. 2. ED. NEW JERSEY: PRENTICE HALL, 1986.
- CARLOS A. SMITH, PH.D., ARMANDO B. CORRIPIO. PRINCIPLES AND PRACTICE OF AUTOMATIC PROCESS CONTROL. 2. ed. NEW YORK, CHICHESTER, WEINHEIM, BRISBANE, SINGAPORE, TORONTO: IE-WILEY, 1997, 768p.
- KATSUHIKO OGATA. ENGENHARIA DE CONTROLE MODERNO – UNIVERSIDADE DE MINESSOTA.
- CONTROLE DE SISTEMAS LINEARES – AULA 4, REINALDO M. PALHARES.
- NOTAS DE AULAS DO PROF. LUÍS CARLOS PASSARINI, ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS – USP.

- NOTAS DE AULAS DO PROF. JACKSON ARAÚJO DE OLIVEIRA, DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA – UFRN.