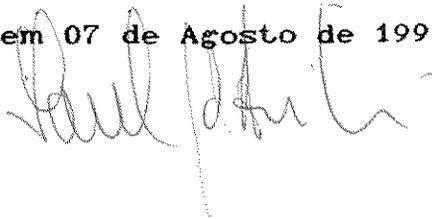


**EFEITOS DA ADIÇÃO DE ELETRÓLITO NO
EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO**

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Mestrado defendida pela Enga. Regina Ferreira Vianna e aprovada pela Comissão Julgadora em 07 de Agosto de 1991.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'Paulo A. C.', is written over the bottom portion of the text block.

UNICAMP - UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

EFEITOS DA ADIÇÃO DE ELETRÓLITO NO
EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

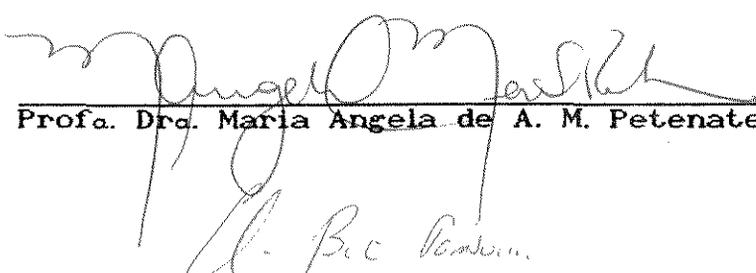
Autora : Enga. REGINA FERREIRA VIANNA

Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação da
Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP como
parte dos requisitos necessários para a obtenção
do grau de "Mestre em Engenharia Química".

Aprovada por :



Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila
(Orientador)



Prof. Dra. Maria Angela de A. M. Petenate



Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi

Campinas - SP - Brasil
07 de Agosto de 1991

232/10

*"Que os nossos esforços desafiem
as impossibilidades. Lembrai-vos
de que as grandes proezas da
História foram conquistas do
que parecia impossível."
(Charlie Chaplin)*

*Aos meus pais, Elzira e Guilherme,
que com muito amor, vencendo os
obstáculos que a vida lhes impôs,
plantaram as sementes que hoje
frutificam.*

*Ao meu querido marido, Paulo,
verdadeiro amigo, companheiro e
cúmplice em todos os momentos, que
com todo o amor, compreensão e
carinho vem, ao meu lado,
trilhando os caminhos da vida.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila, mestre e orientador dedicado e, sobretudo, amigo no convívio diário,

Aos professores da FEQ pela dedicação e apoio,

À colega Vânia Maria Wendhausen pelas valiosas sugestões,

Aos meus irmãos e sogros pelo carinhoso apoio e estímulo,

Aos colegas da FEQ e, em especial, do LPT pelos bons momentos e pela solidariedade,

Ao CNPq e à FAPESP pelo suporte financeiro,

Aos funcionários da FEQ e a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foram estudados os efeitos provocados pela adição de eletrólito no equilíbrio líquido-líquido de um sistema não-eletrolítico, e procurou-se, também, estabelecer uma metodologia para determinação, tratamento e interpretação de dados experimentais de sistemas eletrolíticos.

Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema Acetato de Etila - Etanol - Água - Acetato de Sódio a 30, 40 e 50°C, e concentrações de sal iguais a 0%, 2%, 5% e 10% em peso, foram determinados experimentalmente e, numa etapa posterior, foram correlacionados através dos modelos NRTL e Chen, e de uma modificação proposta para o modelo de Hála. O ajuste de parâmetros destes modelos foi efetuado através de um programa desenvolvido neste trabalho, que usa o Princípio da Máxima Verossimilhança Aplicado a Restrições Implícitas. Os desvios médios percentuais entre as frações molares calculadas e experimentais foram sempre inferiores a 2%.

Os seguintes efeitos decorrentes da adição do sal foram observados : aumento na região de imiscibilidade parcial do sistema, alteração na inclinação das linhas de amarração, redução no coeficiente de distribuição do Etanol e acentuação do fenômeno do solutropismo. Tais efeitos evidenciaram o *salting-out* do Etanol em relação a fase aquosa.

Dentre as consequências práticas advindas destes efeitos, pode-se citar a obtenção de um éster mais seco e menores perdas de produto na fase aquosa, que são aspectos de interesse industrial.

ABSTRACT

The effects of Sodium Acetate at concentrations of 2%, 5% and 10% by weight on the liquid-liquid equilibrium data of the ternary system Ethyl Acetate - Ethanol - Water were investigated at 30, 40 and 50°C. The experimental data were correlated using the NRTL and the Chen models. A computer program was developed to estimate the parameters of the models. The program uses the Maximum Likelihood Method Applied to Implicit Constraints. The observed mean percent deviations between the experimental and calculated mole fractions were always below 2% .

The following phenomena caused by salt addition were observed : increase in the region of partial immiscibility, shift in the slope of the tie lines, decrease of Ethanol distribution coefficient and enhancement of the phenomenon of solutropy. These effects evidence the *salting-out* of Ethanol from the aqueous phase.

SUMARIO

	<u>Pág.</u>
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
NOMENCLATURA	x
CAPITULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPITULO II - FUNDAMENTOS TERMODINAMICOS	
II. 1 - Critérios de Equilíbrio	5
II. 2 - Relações entre Energia Livre de Gibbs Excedente e Coeficiente de Atividade	9
CAPITULO III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
III.1 - Introdução	12
III.2 - Efeitos dos Eletrólitos no Equilíbrio Líquido-Líquido	13
III.3 - Sistemas Acetato de Etila - Etanol - Água - Acetato de Sódio e Acetato de Etila - Etanol - Água	17
III.4 - Modelos Termodinâmicos para Cálculo do Coeficiente de Atividade em Soluções Eletrolíticas	18
III.5 - Correlação de Linhas de Amarração	28
III.5.1 - Sistemas Não-Eletrolíticos	29
III.5.2 - Sistemas Eletrolíticos	30

CAPITULO IV - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

IV.1 -	Introdução	32
IV.2 -	Metodologia Experimental	33
IV.2.1 -	Condições Operacionais do Cromatógrafo e Fatores de Área	35
IV.2.2 -	Desvio-Padrão Característico das Análises Cromatográficas	38
IV.2.3 -	Determinação dos Tempos de Agitação e Decantação	38
IV.2.4 -	Calibração da Célula de Equilíbrio	39
IV.2.5 -	Cromatografia Gasosa na Presença de Sal	40
IV.2.6 -	Procedimento Experimental para os Sistemas Eletrolíticos	46
IV.3 -	Resultados Analíticos	51

CAPÍTULO V - CORRELAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

V.1 -	Introdução	64
V.2 -	Determinação das Concentrações de Acetato de Sódio nas Fases em Equilíbrio	65
V.3 -	Correlação de Linhas de Amarração Através dos Modelos Empíricos de Othmer e Tobias (1942) e de Eisen e Joffe (1966)	73
V.4 -	Tratamento de Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido através de Modelos para Cálculo de Coeficiente de Atividade (γ)	82

	<u>Pág.</u>
V.4.1 - Ajuste de Parâmetros	83
V.4.2 - Modificação do Modelo de Håla (1983) para o Equilíbrio Líquido-Líquido	87
V.5 - Programa de Computador para Tratamento de Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido - <i>ELLMXV</i>	91
V.6 - Princípio da Máxima Verossimilhança Aplicado a Restrições Implícitas	96
V.6.1 - Descrição do Método	97
V.6.2 - Subrotina <i>MAXVELL</i>	111
V.6.3 - Ajuste de Parâmetros Via Subrotina <i>MAXVELL</i> - Metodologia e Testes	116
V.7 - Resultados dos Ajustes de Parâmetros e da Correlação dos Dados Experimentais	120
V.7.1 - Sistema Não-Eletrolítico	121
V.7.2 - Sistema Eletrolítico	123
 CAPITULO VI - ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	
VI.1 - Técnica e Aparato Experimentais	132
VI.2 - Modelos Termodinâmicos e Ajuste de Parâmetros	134
VI.3 - Efeitos da Adição do Acetato de Sódio no Equilíbrio Líquido-Líquido do Sistema Acetato de Etila - Etanol - Água	135
 CAPITULO VII - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	 142
 CAPITULO VIII - REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 145

APÊNDICES

Apêndice I	- Especificação de Equipamentos	151
Apêndice II	- Cálculo do Desvio-Padrão	152
Apêndice III	- Cargas Utilizadas para Obtenção das Linhas de Amarração dos Sistemas Eletrolíticos	153
Apêndice IV	- Linhas de Amarração Experimentais, em Fração Molar, para os Sistemas Quaternários	155
Apêndice V	- Exemplos de Arquivos de Saída do Programa <i>ELLMXV</i>	160
Apêndice VI	- Parâmetros <i>Específicos</i>	166
Apêndice VII	- Linhas de Amarração Calculadas	168

NOMENCLATURA

A	coeficiente linear da correlação de Othmer e Tobias
A_{ij}	parâmetros energéticos dos modelos (K)
	$A_{ij} = (g_{ij} - g_{jj})/R$, para os modelos de NRTL e Chen
	$A_{ij} = -(\lambda_{ij} - \lambda_{jj})/R$, para os modelos de T-K-W e Hála
A_0	coeficiente linear da correlação de Eisen e Joffe
A^*	coeficiente linear da correlação de Hand
a	constante da correlação de Eisen e Joffe
a^I, a^{II}	atividade nas fases I, II
a_0	fração mássica de etanol na fase orgânica
a_1	fração mássica de acetato de etila na fase orgânica
B	coeficiente angular da correlação de Othmer e Tobias
B_0	coeficiente angular da correlação de Eisen e Joffe
b	constante da correlação de Eisen e Joffe
b_0	fração mássica de acetato de etila na fase orgânica
b_1	fração mássica de água na fase aquosa
c	constante da correlação de Eisen e Joffe
c_0	fração mássica de etanol na fase aquosa
d	constante da correlação de Eisen e Joffe
d_0	fração mássica de água na fase aquosa
E_{ij}	parâmetros de interação binária do modelo de Hála
Fa	função-objetivo em termos de atividades
Fx	função-objetivo em termos de concentrações
F	função (restrição) F do método de Niesen e Yesavage
F_V	derivada da função F em relação à variável V
F_W	derivada da função F em relação à variável W
F_Y	derivada da função F em relação à variável Y
F_Z	derivada da função F em relação à variável Z
F_x	derivada da função F em relação às variáveis indep. x
F_θ	derivada da função F em relação aos parâmetros θ

f	fugacidade
f^0	fugacidade no estado padrão
G	função (restrição) G do método de Niesen e Yesavage
G^E	energia livre de Gibbs excedente
G^t	energia livre de Gibbs
G_{ij}	parâmetro do modelo de Chen
G_V	derivada da função G em relação à variável V
G_W	derivada da função G em relação à variável W
G_Y	derivada da função G em relação à variável Y
G_Z	derivada da função G em relação à variável Z
G_x	derivada da função G em relação às variáveis indep. x
G_θ	derivada da função G em relação aos parâmetros θ
g_{ij}	parâmetro energético dos modelos de NRTL e Chen
H	função (restrição) H do método de Niesen e Yesavage
H_V	derivada da função H em relação à variável V
H_W	derivada da função H em relação à variável W
H_Y	derivada da função H em relação à variável Y
H_Z	derivada da função H em relação à variável Z
H_x	derivada da função H em relação às variáveis indep. x
H_θ	derivada da função H em relação aos parâmetros θ
I	função (restrição) I do método de Niesen e Yesavage
I_V	derivada da função I em relação à variável V
I_W	derivada da função I em relação à variável W
I_Y	derivada da função I em relação à variável Y
I_Z	derivada da função I em relação à variável Z
I_x	derivada da função I em relação às variáveis indep. x
I_θ	derivada da função I em relação aos parâmetros θ
M	número total de linhas de amarração
N	número total de componentes
n	número de moles
Q	energia livre de Gibbs excedente, segundo o modelo de Hála
R	constante universal dos gases
S	função-objetivo
T	temperatura (K)
V	vetor de variáveis dependentes (Niesen e Yesavage)
V^r	valor da variável V na iteração anterior
v	volume molar

W	vetor de variáveis dependentes (Niesen e Yesavage)
W^r	valor da variável W na iteração anterior
X	fração molar ou mássica
X_{so}	gramas de sal / 100 gramas (sal + água)
x	fração molar verdadeira do modelo de Chen, levando em consideração todas as espécies (moleculares e iônicas)
Y	vetor de variáveis dependentes (Niesen e Yesavage)
Y^r	valor da variável Y na iteração anterior
Z	vetor de variáveis dependentes do método de Niesen e
Z^r	valor da variável Z na iteração anterior
z	carga dos íons (valor absoluto)

LETRAS GREGAS

α	fator de não-aleatoriedade dos modelos NRTL e Chen
χ	vetor de variáveis independentes (Niesen e Yesavage)
χ^r	valor da variável χ na iteração anterior
Δ	variação
δ	inverso da variância (método de Niesen e Yesavage)
γ	coeficiente de atividade
ψ	inverso da variância (método de Niesen e Yesavage)
Λ_{ij}	parâmetro energético do modelo de Hála (adimensional)
λ	inverso da variância (método de Niesen e Yesavage)
λ_{ij}	parâmetro energético do modelo de Hála
μ	potencial químico
ν	número de íons (coeficiente estequiométrico da equação de dissociação do eletrólito)
Π	fase Π
θ	vetor de parâmetros ajustáveis (Niesen e Yesavage)
θ^r	valor da variável θ na iteração anterior
σ	desvio-padrão
τ_{ij}	parâmetro energético do modelo de Chen (adimensional)
φ	inverso da variância (método de Niesen e Yesavage)
ξ	inverso da variância (método de Niesen e Yesavage)

SUBSCRITOS

ac	acetato de etila
ag	água
a, a', a''	ânions
c, c', c''	cátions
et	etanol
i, j, k	componentes da solução
i ₊	cátion
i ₋	ânion
m, m'	qualquer espécie (molecular ou iônica)
P	pressão
s	sal
T	temperatura
x	fração molar
±	iônico médio

SUPERSCRITOS

c	calculado
E	grandeza termodinâmica excedente
e	experimental
m	valor medido
o	valor de referência
r	iteração anterior (Niesen e Yesavage)
T	sinal para calcular a transposta de uma matriz
t	total
+	cátion
-	ânion
-1	sinal para inversão de uma matriz
I, II, π	fases I, II, π

CAPITULO I

INTRODUÇÃO

A importância dos processos de extração líquido-líquido na indústria química é incontestável, sendo, ao lado da destilação, uma das técnicas de separação mais largamente empregadas.

Quando se avalia o comportamento de um solvente para uso num processo de extração líquido-líquido, procura-se conhecer a distribuição, entre as fases líquidas coexistentes, do material a ser extraído. A partir desta informação, pode-se determinar a quantidade de solvente e o número de estágios requeridos para se alcançar a separação desejada, e por fim, concluir sobre a viabilidade técnico-econômica do solvente.

Procedimentos que aumentem a solubilidade do soluto no solvente, são extremamente interessantes para o desenvolvimento de processos de extração mais econômicos. A adição de determinados eletrólitos, em concentrações adequadas, em sistemas não-eletrolíticos, pode desempenhar este papel, sendo esta uma técnica conhecida desde o início do século, e que vem ganhando grande impulso nas últimas décadas.

O eletrólito altera as atividades dos componentes envolvidos no processo de extração, modificando as composições de equilíbrio, podendo favorecer a separação das fases e incrementar a recuperação do soluto através do aumento da solubilidade deste no solvente. Entretanto, quando o eletrólito é um sal, algumas desvantagens advêm do seu estado físico, quais sejam, acentuação do processo de corrosão e dificuldade de transporte através do sistema e, em alguns casos, dificuldade de solubilização do sal.

São encontradas na literatura referências a respeito de processos industriais de extração que utilizam eletrólitos para

melhorar a separação dos componentes do sistema. Apesar disto, o que se constata ao se fazer uma revisão bibliográfica mais extensa é :

- pouca atenção dedicada ao desenvolvimento de teorias bem fundamentadas e difundidas, que auxiliem na compreensão dos diversos fenômenos observados em estudos de sistemas eletrolíticos,
- falta de metodologia, bem estabelecida, para determinação e tratamento de dados experimentais de sistemas eletrolíticos,
- relativamente poucos modelos termodinâmicos adequados à descrição dos mesmos,
- escassez de dados de boa qualidade, numa vasta gama de concentrações e temperaturas.

Diante deste quadro, verifica-se que a situação não é muito favorável ao desenvolvimento de novos processos, dificultando a realização de simulações e estudos de avaliação.

Este trabalho procura contribuir para o avanço do conhecimento na área através dos seus objetivos principais, quais sejam, estudar os efeitos provocados pela adição de um eletrólito num sistema não-eletrolítico, e estabelecer uma metodologia para determinação, tratamento e interpretação dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido destes sistemas. O trabalho traz ainda como contribuições adicionais, a determinação de dados experimentais para um sistema eletrolítico pouco estudado, Acetato de Etila - Etanol - Água - Acetato de Sódio, a diversas temperaturas e concentrações de sal, além do teste de modelos termodinâmicos para interpretação destes dados (NRTL, Chen e Hala Modificado).

Escolheu-se estudar os efeitos provocados pela adição do Acetato de Sódio no equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário Acetato de Etila - Etanol - Água , tendo-se em mente, não apenas a escassez de dados na literatura, mas também o interesse industrial que o mesmo apresenta.

O Acetato de Etila é um produto químico de grande importância industrial, sendo amplamente utilizado como solvente na indústria de tintas e têxteis, além de ser empregado na fabricação de remédios e produção de alimentos, dentre diversos outros usos. No processo de produção deste éster obtém-se uma mistura azeotrópica do mesmo, com Etanol e Água. Para proceder à purificação do éster, usa-se um processo de extração do Etanol com Água. Assim, a maximização desta extração, aliada a minimização da perda de Acetato de Etila na fase aquosa, e a viabilização da produção de um éster mais seco, é de grande interesse industrial. Segundo Pai e Rao (1966), estes resultados podem ser alcançados através da adição de Acetato de Sódio ou de Acetato de Potássio ao ternário básico. Entretanto, estes autores estudaram os referidos sistemas usando soluções saturadas com sal, apresentando, portanto, pouco interesse prático para a Engenharia. Este fato motivou o estudo, neste trabalho, do sistema Acetato de Etila - Etanol - Água - Acetato de Sódio, utilizando concentrações de sal mais baixas.

Este trabalho envolve diversas etapas, que encontram-se resumidas a seguir :

1. Revisão bibliográfica focalizando, dentre outros aspectos, os efeitos provocados pela adição de eletrólitos em sistemas multicomponentes, e os modelos termodinâmicos disponíveis para a representação dos dados experimentais destes sistemas,
2. Determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema escolhido, Acetato de Etila - Etanol - Água - Acetato de Sódio a 30, 40 e 50°C e concentrações de sal iguais a 0%, 2%, 5% e 10% em peso,
3. Desenvolvimento de um programa para computador, em linguagem FORTRAN, que permite o ajuste de parâmetros dos modelos termodinâmicos para cálculo de coeficiente de atividade (γ) e a correlação dos dados, usando os modelos escolhidos (NRTL, Chen e Hála Modificado), obtendo-se linhas de amarração e curvas binodais,

4. Análise dos efeitos provocados pela adição do sal no equilíbrio líquido-líquido do sistema Acetato de Etila - Etanol - Água, à luz dos resultados obtidos nos itens anteriores.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TERMODINAMICOS

Os processos de separação, que envolvem o contato entre fases, encontram-se largamente difundidos na indústria química, a exemplo da extração, da destilação e da absorção. Estes processos estão fundamentados no fenômeno da transferência de massa que ocorre quando duas fases, de composições distintas, são colocadas em contato, tendendo a trocar massa até que as suas composições deixem de variar. Quando este estado é alcançado, diz-se que as fases estão em equilíbrio.

As composições das fases de um sistema em equilíbrio dependem de diversas variáveis, tais como, a temperatura e a pressão, além da natureza química e da concentração das substâncias que constituem a mistura inicial.

A Termodinâmica do Equilíbrio de Fases procura estabelecer relações entre estas diversas propriedades, em particular, entre a temperatura, a pressão e a composição, utilizando as equações fundamentais da Termodinâmica e os critérios de equilíbrio.

II.1 - CRITÉRIOS DE EQUILÍBRIO

O estado de equilíbrio termodinâmico é definido como uma condição limite, em direção à qual todos os sistemas tendem a evoluir. Neste estado, nenhuma propriedade do sistema varia com o tempo (Modell e Reid, 1983).

Na realidade, é possível que nunca se atinja um verdadeiro estado de equilíbrio, em virtude das incessantes modificações que ocorrem nas vizinhanças do sistema. O equilíbrio exige a anulação de todos os potenciais que possam provocar modificações no sistema. Para efeitos práticos, entretanto,

considera-se que haja equilíbrio nas investigações científicas, quando as alterações não são detectadas por meio dos dispositivos usuais de medição.

Deduz-se das relações fundamentais da Termodinâmica para sistemas fechados, que todos os processos irreversíveis, que ocorrem a temperatura e pressão constantes, avançam numa direção que provoca a diminuição da energia livre de Gibbs do sistema, ou seja :

$$(dG^t)_{T,P} \leq 0 \quad (\text{II.1})$$

Assim sendo, é condição necessária e suficiente para que um sistema esteja em equilíbrio, que a energia livre de Gibbs seja um mínimo em relação a todas as modificações possíveis do sistema, a determinada temperatura e pressão (Smith e Van Ness, 1975).

Existem sistemas líquidos cujo valor mínimo da energia livre de Gibbs é atingido mediante a formação de duas ou mais fases. Isto ocorre em virtude desses sistemas apresentarem grandes desvios da idealidade.

Quando um sistema está em equilíbrio, ocorrem variações diferenciais, a temperatura e pressão constantes, sem que haja modificações significativas na energia livre de Gibbs total do sistema (G^t), valendo a igualdade na equação (II.1), isto é :

$$(dG^t)_{T,P} = 0 \quad (\text{II.2})$$

Este critério é condição necessária, mas não suficiente, para que haja equilíbrio num sistema, pois não distingue entre pontos de máximo, mínimo ou inflexão, podendo causar problemas quando a curva hipotética para a energia livre de Gibbs (predita através de um modelo), possuir vários pontos de derivada nula (Sørensen et al., 1979).

Restringindo-se a atenção ao equilíbrio de fases, pode-se utilizar a equação (II.2) no sentido de se obter critérios de equilíbrio mais especializados e diretamente aplicáveis. Assim, partindo-se da expressão (II.2) e utilizando-se a relação fundamental que expressa a energia livre de Gibbs (G) como uma função da temperatura, da pressão e do número de moles, pode-se demonstrar (Smith e Van Ness, 1975) que, para um sistema fechado com π fases e N componentes, a temperatura e pressão constantes :

$$\mu_i^{(I)} = \mu_i^{(II)} = \dots = \mu_i^{(\pi)} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (II.3)$$

A equação (II.3) é um critério geral de equilíbrio de fases, e afirma que duas ou mais fases, na mesma temperatura e pressão, estão em equilíbrio quando o potencial químico (μ) de cada espécie presente no sistema é o mesmo em todas as fases.

Aplicando-se, na equação (II.3), a definição de fugacidade (Smith e Van Ness, 1975), obtém-se a seguinte igualdade :

$$f_i^{(I)} = f_i^{(II)} = \dots = f_i^{(\pi)} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (II.4)$$

A equação (II.4) também é um critério de equilíbrio, sendo de maior utilidade prática que a relação (II.3), em virtude de existirem expressões matemáticas que relacionam diretamente a fugacidade com as variáveis medidas, temperatura, pressão e composição (Smith e Van Ness, 1975).

Quando duas fases líquidas estão em equilíbrio, a equação (II.4) reduz-se a seguinte expressão :

$$f_i^{(I)} = f_i^{(II)}, \quad (II.5)$$

que pode ainda ser escrita como (Smith e Van Ness, 1975) :

$$(\gamma_i X_i f_i^o)^I = (\gamma_i X_i f_i^o)^{II} \quad (\text{II.6})$$

onde, γ_i = coeficiente de atividade do componente i
 X_i = fração molar do componente i
 $i = 1, 2, \dots, N.$

A fugacidade no estado padrão (f_i^o) é uma propriedade do componente i puro. Normalmente utiliza-se o mesmo estado padrão para as fases líquidas em equilíbrio, e assim a equação (II.6) pode ser reescrita de modo a obter-se a seguinte relação :

$$(X_i \gamma_i)^I = (X_i \gamma_i)^{II}, \quad (\text{II.7})$$

ou ainda :

$$a_i^I = a_i^{II} \quad (\text{II.8})$$

onde, a_i = atividade
 $i = 1, 2, \dots, N.$

As N equações (II.7), juntamente com as duas restrições $\sum X_i^I = 1$ e $\sum X_i^{II} = 1$, constituem o sistema básico de equações para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido.

Aplicando-se a regra das fases ($F=2-\pi+N$), verifica-se ser necessário fixar N variáveis, de modo a descrever completamente as duas fases em equilíbrio. Assim, além da temperatura e da pressão, fixam-se $N-2$ frações molares, calculando-se as restantes.

Assumindo-se que, a baixas e moderadas pressões, o equilíbrio líquido-líquido é insensível ao efeito da pressão, o coeficiente de atividade que aparece na equação (II.7) é apenas função da temperatura e da composição de ambas as fases.

O fato da pressão não estar incluída nos modelos que descrevem a não-idealidade da fase líquida, inviabiliza os testes de consistência termodinâmica, tão comumente usados no equilíbrio líquido-vapor (Sørensen e Arlt, 1979).

As relações termodinâmicas (modelos) para o coeficiente de atividade (γ), em função da temperatura e da composição, constituem-se no ponto chave para a resolução dos problemas de equilíbrio líquido-líquido. A adequabilidade destes modelos ao sistema em estudo é evidenciada pela fidelidade com que os mesmos reproduzem as curvas binodais e as linhas de amarração experimentais do sistema.

II.2 - RELAÇÕES ENTRE ENERGIA LIVRE DE GIBBS EXCEDENTE E COEFICIENTE DE ATIVIDADE

As propriedades termodinâmicas das soluções são frequentemente expressas por meio das "Funções Excedentes". Estas funções quantificam o afastamento de uma dada solução em relação a uma outra, ideal e hipotética, de mesma composição e as mesmas temperatura e pressão.

Para as espécies moleculares (não-iônicas), a energia livre de Gibbs excedente (G^E) está intimamente relacionada ao coeficiente de atividade (γ) através da expressão :

$$\left[\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j \neq i} = R.T. \ln \gamma_i \quad (\text{II.9})$$

A relação (II.9) é facilmente deduzida a partir das definições de potencial químico (μ), coeficiente de atividade (γ), funções excedentes (M^E) e grandeza parcial molar (\bar{M}) (Smith e Van Ness, 1975).

Assim, conhecendo-se uma expressão teórica ou empírica para a energia livre de Gibbs excedente (G^E) em função da temperatura e da composição, os coeficientes de atividade das várias espécies moleculares constituintes da solução podem ser

determinados por diferenciação da expressão de G^E em relação ao número de moles de cada substância (i).

A relação (II.9) é válida para qualquer componente molecular da solução. Entretanto, para os componentes eletrolíticos surgem relações ligeiramente diferentes.

Seja um eletrólito $C_{\nu_+}A_{\nu_-}$ que se dissocia segundo a equação :



onde, ν_+ = número de cátions,

ν_- = número de ânions,

z_+ = carga do cátion,

z_- = carga do ânion.

Aplicando o critério intensivo de equilíbrio em torno do eletrólito que se dissocia, tem-se :

$$\mu_i = \nu_{i+}\mu_{i+} + \nu_{i-}\mu_{i-} \quad (\text{II.11})$$

e, segundo a definição de potencial químico (Denbigh, 1981) :

$$\mu_{i+} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{i+}} \right) \quad (\text{II.12})$$

$$\mu_{i-} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{i-}} \right) \quad (\text{II.13})$$

As expressões (II.11) a (II.13) estão formalmente corretas, porém as grandezas μ_{i+} e μ_{i-} não têm significado físico, uma vez que é impossível variar o número de moles do cátion sem ocorrer variação no número de moles do ânion.

Com o intuito de contornar este problema, foram propostas as propriedades iônicas médias (M_{\pm}), que possuem significado físico.

Assim, o coeficiente de atividade iônico médio é definido como (Denbigh, 1981) :

$$\gamma_{i\pm} = (\gamma_{i+}^{\nu_{i+}} \cdot \gamma_{i-}^{\nu_{i-}})^{1/\nu_i} \quad (\text{II.14})$$

onde, $\nu_i = \nu_{i+} + \nu_{i-}$ (II.15)

Um outro enfoque é proposto por Hála (1967) que, utilizando as definições de propriedades iônicas médias e as relações fundamentais da Termodinâmica, chegou à expressão abaixo, específica para os componentes eletrolíticos da solução :

$$\left[\frac{\partial G_{\pm}^E}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} = \nu_i \cdot R \cdot T \cdot \ln \gamma_{i\pm} \quad (\text{II.16})$$

onde, i é um eletrólito.

A equação (II.16) é bastante semelhante à expressão (II.9), diferindo apenas da constante ν_i . Esta equação indica que a derivada de uma expressão proposta para G^E , que leve em consideração o efeito da presença do eletrólito, em relação ao número total de moles do eletrólito, fornece diretamente o coeficiente de atividade iônico médio ($\gamma_{i\pm}$).

Assim sendo, o tratamento mais usual dado ao equilíbrio líquido-líquido em soluções eletrolíticas é bastante semelhante àquele empregado para as soluções não-eletrolíticas.

A seguir se fará uma revisão bibliográfica, versando sobre o estudo de sistemas salinos e os modelos termodinâmicos para cálculo de coeficiente de atividade (γ) em soluções eletrolíticas.

CAPITULO III

REVISÃO BIBLIOGRAFICA

III.1 - INTRODUÇÃO

Os efeitos dos eletrólitos no equilíbrio de fases, embora sejam conhecidos há bastante tempo, ainda se constituem num campo muito fértil para o desenvolvimento de pesquisas. Nesta área, nas últimas décadas, têm surgido publicações que versam sobre os mais variados assuntos, abrangendo desde a teoria das soluções eletrolíticas, até os processos industriais que utilizam sistemas eletrolíticos.

Embora diversas pesquisas tenham sido publicadas desde o início do século, o grande impulso para o estudo das soluções eletrolíticas aconteceu a partir dos anos 70, quando os meios científicos e tecnológicos despertaram para as aplicações potenciais dos sistemas eletrolíticos no controle da poluição ambiental e em diversas outras áreas da indústria química e metalúrgica. Diante disto, e baseados no fato de que só a partir da década de 60 são encontrados dados experimentais de melhor qualidade, devido ao aprimoramento das técnicas experimentais e analíticas, resolveu-se concentrar a revisão bibliográfica no período compreendido entre 1960 e 1991.

A pesquisa bibliográfica foi desenvolvida visando o levantamento de informações, tanto sobre os efeitos provocados pela adição de sais nos sistemas multicomponentes, como sobre os modelos termodinâmicos disponíveis para a representação dos dados experimentais dos sistemas eletrolíticos. Procurou-se também obter informações sobre o sistema escolhido para estudo, Acetato de Etila-Etanol-Água-Acetato de Sódio, e sobre o ternário básico que o constitui, Acetato de Etila-Etanol-Água.

III.2 - EFEITOS DOS ELETRÓLITOS NO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

A adição de determinados eletrólitos, em concentrações adequadas, num sistema não-eletrolítico com duas ou mais fases, pode afetar consideravelmente o equilíbrio termodinâmico deste sistema, levando à obtenção de uma separação mais efetiva dos componentes constituintes da solução. Este é um fenômeno de grande relevância, visto que, a eficiência é uma variável de importância primordial no projeto de equipamentos que envolvem separação de fases. Além disso, a presença dos sais pode provocar o abaixamento na pressão de vapor dos sistemas eletrólito-solvente e, no equilíbrio líquido-vapor, alterar a volatilidade relativa de sistemas contendo mais de um solvente.

Estes efeitos provocados pela adição dos sais, estão relacionados com os fenômenos denominados de *salting-in* e *salting-out* que são, respectivamente, o aumento e a diminuição da solubilidade, no solvente, de componentes não-eletrolíticos da solução. Diversas teorias procuram explicar estes fenômenos, encontrando-se na literatura algumas discussões sobre o assunto, a exemplo dos trabalhos publicados por Gross (1933) e Long e McDevit (1952). Dentre elas destacam-se a Teoria da Hidratação, as Teorias Eletrostáticas e o Conceito da Pressão Interna.

A Teoria da Hidratação assume que cada íon proveniente do sal atrai um número constante de moléculas de água. A interação íon-dipolo é forte o suficiente para aglomerar a água em torno dos íons, reduzindo a quantidade de água disponível para solubilizar os outros componentes da solução, dando origem ao *salting-out* do soluto em relação à fase aquosa. Esta teoria porém, não explica o efeito *salting-in*, que é o inverso do *salting-out*, ou seja, é o aumento da solubilidade de um não-eletrólito no solvente, após a adição do eletrólito.

As Teorias Eletrostáticas procuram explicar os efeitos dos sais com base nas alterações da constante dielétrica da solução. Debye e McAulay em 1925, Debye em 1927 e Butler em 1929, derivaram equações para o coeficiente de atividade (γ) de não-eletrólitos em soluções diluídas de sais. Essas equações predizem que o *salting-out* ocorrerá se a constante dielétrica da

solução não-eletrolítica for menor que a da água, e o *salting-in* ocorrerá se o inverso for verdadeiro.

O Conceito da Pressão Interna proposto por Tamman em 1926 e aplicado por McDevit e Long em 1952, relaciona o efeito *salting-out* com o decréscimo do volume da solução, após a adição do sal. A compressão devida ao decréscimo no volume do solvente, torna mais difícil a introdução de moléculas de não-eletrólitos na solução, resultando no fenômeno de *salting-out*. Um aumento no volume produziria o efeito contrário, conhecido como *salting-in*. De acordo com esta teoria, o grau de *salting-out* ou de *salting-in* de um soluto é determinado pela extensão na qual um solvente é comprimido ou expandido, quando os íons são adicionados ao sistema.

Estas teorias, entretanto, foram desenvolvidas para soluções aquosas, além disso, aquelas quantitativas não encontram aplicação prática na Engenharia, motivos pelos quais são pouco estudadas na atualidade.

A alteração do equilíbrio termodinâmico em sistemas líquidos, após a adição do sal, é evidenciada, graficamente, pela variação do tamanho da região de duas fases e por mudanças na inclinação das linhas de amarração, podendo inclusive, provocar solutropismo nos sistemas originalmente não-solutrópicos, ou eliminar este fenômeno nos sistemas tipicamente solutrópicos. Entende-se por solutropismo a inversão da seletividade do solvente com o aumento da concentração do soluto. Isto provoca inversão na inclinação das linhas de amarração, podendo passar de positiva a negativa ou vice-versa. A linha de amarração que apresenta inclinação nula é denominada solutrópica.

Quantitativamente, os efeitos provocados pela adição de sais em sistemas líquidos podem ser evidenciados pela variação no coeficiente de distribuição do soluto e pela alteração na seletividade dos solventes.

Apesar da evidente importância do estudo do equilíbrio líquido-líquido na presença de eletrólitos, relativamente poucos trabalhos têm sido publicados sobre o assunto, embora, nos últimos anos, a tendência seja de crescimento. A seguir serão

destacadas as principais publicações encontradas nesta área, a partir de 1960.

Pai e Rao (1966) estudaram o efeito do Acetato de Sódio e do Acetato de Potássio no equilíbrio líquido-líquido do sistema Acetato de Etila - Etanol - Água a 30°C, e nas condições de saturação dos sais. Neste trabalho foram publicadas linhas de amarração e curvas binodais (curvas de solubilidade) para os dois sistemas eletrolíticos e para o ternário na ausência de sal. Os autores observaram que a adição de ambos os sais provocou um aumento na região de duas fases e *salting-out* do Etanol em relação à fase aquosa.

Eisen e Joffe (1966) investigaram o efeito dos Cloretos de Lítio, Sódio e Potássio na distribuição dos ácidos Acético, Propiônico e Butírico, no sistema Benzeno-Água a 25 °C. Os autores modificaram a equação de Hand de 1930, originalmente desenvolvida para sistemas ternários, visando correlacionar as linhas de amarração de sistemas quaternários com sal. Classificaram, também, os três sais em ordem decrescente de efeito *salting-out* dos ácidos carboxílicos em relação à fase aquosa : $\text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{KCl}$.

Desai e Eisen (1971) estudaram o efeito de Cloreto de Magnésio sobre os mesmos sistemas estudados por Eisen e Joffe (1966), acrescentando este sal na escala decrescente de efeito *salting-out* : $\text{MgCl}_2 > \text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{KCl}$.

Shah e Tiwari (1981) pesquisaram o efeito do Sulfato de Sódio sobre a distribuição do Ácido Acético nos sistemas Água - Acetato de Etila, Água - 2-Etil-hexanol e Água - Metil-etil-cetona a 30°C. Como resultado, constataram que a adição do sal provocou um aumento no coeficiente de distribuição do Ácido Acético em todos os sistemas, evidenciando o efeito *salting-out*.

Saravanan e Srinivasan (1985) investigaram o comportamento do sistema ternário solutrópico, Acetato de Etila-Ácido Acético - Água a 30°C, na presença dos sais, Cloreto de potássio, Sulfato de Sódio ou Cloreto de Sódio. Os autores publicaram curvas binodais e linhas de amarração para três

concentrações diferentes de cada sal (5, 10 e 15 % em peso). Em todos os casos a adição do eletrólito provocou distribuição preferencial do Ácido Acético na fase orgânica e desaparecimento da tendência ao solutropismo. As linhas de amarração foram correlacionadas pela equação de Eisen-Joffe (1966).

Rajendran e Srinivasan (1988) mostraram que a adição de Cloreto de Sódio, Cloreto de Cálcio ou Cloreto de Zinco, na faixa de concentração de 5 a 20 % em peso, afeta significativamente o equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário Acetato de Etila - Metanol - Água a 30 °C, provocando aumento da região de duas fases e variação nos valores da seletividade. Observaram também a tendência ao solutropismo nos sistemas com 10 % de NaCl, 20 % de CaCl_2 e saturado em ZnCl_2 . Os autores correlacionaram as linhas de amarração pela equação de Eisen-Joffe e introduziram uma pequena modificação nesta equação, para melhorar a representação dos dados experimentais dos sistemas estudados. As curvas binodais foram preditas através do modelo NRTL, utilizando-se dados binários de equilíbrio líquido-vapor.

Marco et al. (1988) publicaram dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C para o sistema Água - Ácido Fosfórico - 1-Hexanol-ciclohexanona, na presença de Cloreto de Sódio, nas condições de saturação. Concluíram que o Cloreto de Sódio aumenta o coeficiente de distribuição do Ácido Fosfórico, tanto entre solventes puros e Água, quanto entre misturas de solventes e Água, evidenciando o efeito *salting-out*.

Rajendran et al. (1989) estudaram o efeito do Cloreto de Sódio, Cloreto de Cálcio e Cloreto de Zinco sobre o equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário solutropico Benzeno - 2-Propanol -Água e no equilíbrio líquido-vapor (ELV) dos sistemas binários azeotrópicos que o constituem. Usaram concentrações de sal na faixa de 5 a 30 % em peso, e temperatura igual a 30°C, sendo os dados de ELV determinados a uma pressão igual a $101,3 \pm 0,4$ KPa. As linhas de amarração foram correlacionadas pela equação de Eisen-Joffe e os dados binários de ELV foram representados pelos modelos de Wilson e NRTL. Concluíram que a adição dos sais altera a distribuição do 2-Propanol entre os solventes. Observaram também, que o NaCl e o CaCl_2 quebram o

solotropismo característico do sistema ternário básico e alteram a composição do azeótropo no ELV dos sistemas binários. Todas essas observações evidenciaram o efeito *salting-out* provocado pela adição dos sais no sistema não-eletrolítico.

Marinho (1991) estudou o efeito do Sulfato de Amônio no equilíbrio líquido-líquido do sistema Caprolactama - Benzeno - Água a 45°C e concentrações de sal iguais a 0,82 % e 1,5 % em peso. Neste trabalho foram publicadas linhas de amarração experimentais para os dois sistemas quaternários e para o sistema ternário básico na ausência de sal a 35, 45 e 55°C. Os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido foram interpretados através dos modelos NRTL e UNIQUAC para o sistema sem sal, e do modelo de Chen para o sistema eletrolítico. Os ajustes de parâmetros dos modelos termodinâmicos apresentaram um desvio médio percentual entre as frações molares calculadas e experimentais inferior a 2%. Como efeito decorrente da adição do sal observou-se um aumento na concentração da Caprolactama na camada orgânica e, a conseqüente, mudança na inclinação das linhas de amarração, evidenciando o efeito *salting-out*.

III.3 - SISTEMAS ACETATO DE ETILA - ETANOL - ÁGUA - ACETATO DE SÓDIO E ACETATO DE ETILA - ETANOL - ÁGUA

O equilíbrio líquido-líquido do sistema Acetato de Etila - Etanol - Água - Acetato de Sódio foi estudado por Pai e Rao (1966) nas condições de saturação do sal e a 30°C.

Neste estudo, os autores procuraram evidenciar a importância industrial da utilização de eletrólitos no sistema Acetato de Etila - Etanol - Água, conduzindo à obtenção de um éster mais puro e seco.

Através de curvas binodais, linhas de amarração e curvas de distribuição do Etanol entre as fases éster e aquosa, os autores fizeram um estudo comparativo entre os efeitos provocados pela adição dos sais Acetato de Sódio e Acetato de Potássio, no sistema ternário Acetato de Etila - Etanol - Água. Observaram, que a adição de Acetato de Potássio leva à obtenção de um éster

mais seco, enquanto o Acetato de Sódio diminui a solubilidade do éster na fase aquosa, minimizando perdas de produto. Em ambos os casos, os autores constataram *salting-out* do Etanol da fase aquosa e *salting-in* na fase éster. Entretanto, quando o sal é o Acetato de Potássio este fenômeno é bem menos intenso.

Posteriormente, Mock et al. (1986) ajustaram parâmetros de interação binária para ambos os sistemas salinos estudados por Pai e Rao (1986), utilizando o modelo de Chen.

O sistema Acetato de Etila - Etanol - Água foi estudado por Mertl (1972a, b) a 40, 55 e 70°C. O autor publicou linhas de amarração e curvas de solubilidade (binodais) experimentais. Usou o modelo NRTL para ajustar os dados experimentais obtendo bons resultados na região de baixa concentração de Etanol. Porém, com o aumento na concentração desta substância, e com a aproximação do ponto crítico, não obteve bom ajuste dos dados experimentais. Dados deste sistema, nas diversas temperaturas, e parâmetros de interação binária para os modelos NRTL e UNIQUAC encontram-se em Sørensen e Arlt, 1980.

III.4 - MODELOS TERMODINÂMICOS PARA CÁLCULO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE EM SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

O projeto de equipamentos de processo da indústria química que envolvem separação de fases, bem como a simulação por computador de plantas químicas, requer uma descrição precisa do equilíbrio de fases. Assim sendo, tem sido crescente o incentivo ao desenvolvimento de modelos termodinâmicos, para representação da energia livre de Gibbs excedente (G^E) e do coeficiente de atividade (γ), adequados a estes objetivos. No que se refere a modelos específicos para os sistemas eletrolíticos, a maioria começou a surgir a partir da década de 70, e muito progresso já foi alcançado desde então.

Os diversos modelos existentes para calcular o coeficiente de atividade em soluções eletrolíticas podem ser classificados, apenas para efeitos acadêmicos, em três grandes

grupos, de acordo com a metodologia empregada em sua formulação : modelos empíricos, modelos semi-empíricos e modelos baseados na Mecânica Estatística (Cardoso et al., 1989).

Os modelos empíricos são aqueles, na sua maioria, baseados em modificações empíricas da fórmula de Debye-Hückel de 1923, com o objetivo de adaptá-la a regiões com elevadas concentrações de eletrólitos.

No segundo grupo, encontram-se aqueles modelos que combinam a teoria de Debye-Hückel com modificações das teorias usadas para sistemas não-eletrolíticos. O desenvolvimento deste tipo de modelo considera que as propriedades termodinâmicas das soluções eletrolíticas são o resultado da soma de duas contribuições. Uma contribuição de longo alcance que leva em consideração as interações eletrostáticas entre os íons, sendo representada pela expressão de Debye-Hückel ou modificações da mesma; e uma contribuição de curto alcance relativa às forças de interação íons-solventes e solventes-solventes. Estas forças de curto alcance são equivalentes àquelas existentes nos sistemas não-eletrolíticos, podendo portanto ser representadas por modelos semelhantes aos usados para estes sistemas.

O último grupo é constituído por modelos elaborados a partir de hipóteses sobre as interações intermoleculares. Estes modelos partem de expressões para os potenciais intermoleculares e calculam as propriedades estruturais e termodinâmicas da solução, usando as ferramentas da Termodinâmica Estatística.

Extensas revisões bibliográficas sobre os mais variados modelos para representação do coeficiente de atividade das soluções eletrolíticas foram elaboradas por Maurer (1983), Horvath (1985), Renon (1986), Zemaitis et al. (1986) e Cardoso et al. (1989). Tais revisões mostram que os modelos baseados na Mecânica Estatística, atualmente disponíveis, ou são muito complexos ou muito simples para serem usados na Engenharia Química, de modo que a atenção tem sido voltada para os modelos empíricos e semi-empíricos.

Deve ser ressaltado que as expressões para o coeficiente de atividade desenvolvidas antes de 1960 têm apenas interesse histórico, não encontrando uso prático nos dias atuais. Em geral, estas equações são adequadas, apenas, à representação de soluções aquosas muito diluídas. A partir dos anos 70, entretanto, um grande número de novas expressões foram publicadas na literatura, superando em suas aplicações todos os modelos anteriores.

Do ponto de vista industrial, as soluções eletrolíticas usadas nos processos químicos são, na sua maioria, multicomponentes, motivo pelo qual, cada vez mais, tem-se direcionado a atenção à equações que representem estes sistemas.

Segundo Horvath (1985), a equação de Bromley desenvolvida em 1973, pode ser usada para o cálculo do coeficiente de atividade em soluções com um (1) eletrólito e onde a força iônica seja menor ou igual a 6 mol. Kg⁻¹. Esta equação é uma modificação da equação original de Pitzer, de 1973.

A equação original de Pitzer, 1973, foi modificada por Pitzer et al. em 1973 e em 1974, que a tornaram adequada a misturas de eletrólitos fortes em soluções aquosas, com molalidade até 6 mol.Kg⁻¹. A elevadas concentrações essa equação não contém parâmetros suficientes para levar em consideração as interações entre íons de mesmo sinal. Além disso, é incapaz de representar misturas de solventes (Horvath,1985). Ainda de acordo com Horvath (1985), Pytkowicz em 1980 afirmou que o procedimento descrito por Pitzer em 1973 é bastante adequado para predição do coeficiente de atividade iônico em soluções complexas, a partir de dados de soluções simples.

Horvath (1985), ainda em sua revisão bibliográfica, cita o trabalho de Edwards et al., que em 1978 estenderam a correlação de Pitzer para concentrações até 20 mol.Kg⁻¹.

Além do modelo de Pitzer e suas modificações, merecem destaque o modelo de Chen, e os diversos outros modelos desenvolvidos a partir deste; além do modelo de Hála.

Chen et al. (1982) desenvolveram um modelo para a energia livre de Gibbs excedente (G^E) de sistemas eletrolíticos baseado no conceito da composição local, inicialmente proposto por Wilson

em 1964. O modelo é específico para soluções eletrolíticas aquosas com um (1) eletrólito.

Hála (1983) desenvolveu uma expressão para o cálculo da energia livre de Gibbs excedente (G^E), visando representar o equilíbrio líquido-vapor (ELV) em sistemas eletrolíticos com mistura de solventes. Essa expressão é constituída de dois termos, sendo um empírico, função de $(x_{\text{eletrólito}}^{3/2} \cdot X_{\text{solvente}})$, e o outro uma equação usualmente empregada para o ELV não-eletrolítico. Hála testou o modelo usando como contribuição de curto alcance a expressão de Wilson, reproduzindo bem os dados de ELV dos sistemas binários Cloreto de Lítio - Metanol e Cloreto de Lítio - Água, e do sistema ternário Cloreto de Lítio - Metanol - Água a 60°C. Os parâmetros de interação binária para o sistema ternário foram obtidos a partir dos dados experimentais dos sistemas binários, à mesma temperatura.

Chen e Evans (1986) publicaram uma modificação do modelo anterior (Chen et al., 1982), de modo a permitir o uso em sistemas aquosos com mais de um (1) eletrólito. O modelo foi muito bem sucedido.

Mock et al. (1986) estenderam a aplicação do modelo de Chen para o equilíbrio de fases em sistemas com vários solventes. Na atualidade, essa equação é uma das mais largamente utilizadas, apresentando bons resultados. Mock et al. (1986) testaram o modelo, com sucesso, para diversas soluções eletrolíticas, incluindo o sistema estudado neste trabalho, usando os dados levantados por Pai e Rao (1966), nas condições de saturação do sal e a 30°C. O modelo de Chen também foi testado por Marinho (1991), para o sistema Caprolactama - Benzeno - Água - Sulfato de Amônio, obtendo bons ajustes.

Song e Larson (1990) modificaram a equação de Chen, de modo a levar em consideração as forças de longo alcance. Além disso, não usaram o conceito da eletroneutralidade local, usado na dedução da expressão original. Testaram a expressão para vários sistemas eletrolíticos e concluíram que os resultados foram bons, não fizeram, porém, comparações com aqueles obtidos por Mock et al (1986).

A seguir serão descritos os modelos escolhidos para a correlação dos dados experimentais dos sistemas eletrolíticos deste trabalho. Tais modelos foram o de Chen (Mock et al., 1986), escolhido por sua performance comprovadamente positiva, e o de Hála (1983) por sua potencial aplicação no ajuste de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido em soluções eletrolíticas.

i) MODELO DE CHEN (Mock et al., 1986)

O modelo eletrolítico NRTL (*Nonrandom Two Liquid*), inicialmente proposto para representar a energia livre de Gibbs excedente (G^E) de sistemas eletrolíticos aquosos (Chen et al., 1982, e Chen e Evans, 1986), está fundamentado em duas considerações:

1. A composição local dos cátions (ânions) ao redor do cátion (ânion) central é zero;
2. A distribuição de cátions e ânions ao redor da molécula central é tal que a carga iônica local é nula (conceito da eletroneutralidade local).

A energia livre de Gibbs excedente foi inicialmente proposta como a soma de duas expressões. Uma expressão era derivada da equação NRTL de Renon e Prausnitz, 1968, que considerava as contribuições locais resultantes de interações de longo e curto alcance entre todas as moléculas vizinhas. A outra expressão era a equação Pitzer-Debye-Hückel, desenvolvida por Pitzer em 1980, que levava em consideração as forças de longo alcance, resultantes das interações eletrostáticas entre o íon central e aqueles localizados além da vizinhança imediata do mesmo.

Na adaptação do modelo eletrolítico NRTL para misturas de solventes, Mock et al. (1986) desprezaram as contribuições das forças de longo alcance, usando apenas o termo relativo às interações de curto alcance (composição local). Para tanto, os autores alegaram que as contribuições de longo alcance têm pouco efeito sobre o equilíbrio de fases.

As expressões para os coeficientes de atividade (γ) do modelo de Chen, adaptado aos sistemas eletrolíticos com mistura de solventes, estão descritas a seguir :

a) Para as espécies moleculares :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_m = & \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} + \sum_{m'} \frac{X_{m'} G_{mm'}}{\sum_k X_k G_{km'}} \left[\tau_{mm'} - \frac{\sum_k X_k G_{km'} \tau_{km'}}{\sum_k X_k G_{km'}} \right] \\ & + \sum_c \sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{X_c G_{mc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \left[\tau_{mc,a'c} - \frac{\sum_k X_k G_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \right] \\ & + \sum_a \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{X_a G_{ma,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \left[\tau_{ma,c'a} - \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \right] \end{aligned} \quad \text{(CIII.1)}$$

b) Para os cátions :

$$\begin{aligned} \frac{1}{z_c} \ln \gamma_c = & \sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{\sum_k X_k G_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \\ & + \sum_m \frac{X_m G_{cm}}{\sum_k X_k G_{km}} \left[\tau_{cm} - \frac{\sum_k X_k G_{km} \tau_{km}}{\sum_k X_k G_{km}} \right] \\ & + \sum_a \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{X_a G_{ca,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \left[\tau_{ca,c'a} - \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \right] \end{aligned} \quad \text{(CIII.2)}$$

c) Para os ânions :

$$\begin{aligned} \frac{1}{z_a} \ln \gamma_a &= \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \\ &+ \sum_m \frac{X_m G_{am}}{\sum_k X_k G_{km}} \left[\tau_{am} - \frac{\sum_k X_k G_{km} \tau_{km}}{\sum_k X_k G_{km}} \right] \\ &+ \sum_c \sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{X_c G_{ac,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \left[\tau_{ac,a'c} - \frac{\sum_k X_k G_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \right] \end{aligned} \quad \text{(III.3)}$$

Para as três expressões anteriores valem as seguintes definições:

$$X_j = x_j C_j \quad \text{(III.4)}$$

$$\text{onde, } C_j = \begin{cases} z_j \text{ (carga) , para os íons} \\ 1 \text{ , para as espécies moleculares} \end{cases}$$

x_j \equiv fração molar verdadeira da fase líquida baseada em todas as espécies (moleculares e iônicas).

$m, m' \equiv$ espécies moleculares,

$j, k \equiv$ qualquer espécie,

$a, a', a'' \equiv$ ânion,

$c, c', c'' \equiv$ cátion

$$G_{ji} = \exp (- \alpha_{ji} \cdot \tau_{ji}) \quad (\text{III.5})$$

$$\tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ii}) / RT \quad (\text{III.6})$$

onde, $g_{ji} = g_{ij}$ e $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$

$$G_{ji,ki} = \exp (- \alpha_{ji,ki} \cdot \tau_{ji,ki}) \quad (\text{III.7})$$

$$\tau_{ji,ki} = (g_{ji} - g_{ki}) / RT \quad (\text{III.8})$$

$$\alpha_{cm} = \frac{\sum_a X_a \alpha_{ca,m}}{\sum_{a'} X_{a'}} \quad (\text{III.9})$$

$$\alpha_{am} = \frac{\sum_c X_c \alpha_{ca,m}}{\sum_{c'} X_{c'}} \quad (\text{III.10})$$

$$G_{cm} = \frac{\sum_a X_a G_{ca,m}}{\sum_{a'} X_{a'}} \quad (\text{III.11})$$

$$G_{am} = \frac{\sum_c X_c G_{ca,m}}{\sum_{c'} X_{c'}} \quad (\text{III.12})$$

$$\tau_{ma,ca} = \tau_{am} - \tau_{ca,m} + \tau_{m,ca} \quad (\text{III.13})$$

$$\tau_{mc,ac} = \tau_{cm} - \tau_{ca,m} + \tau_{m,ca} \quad (\text{III.14})$$

$$\tau_{ca,c'a} = - \tau_{c'a,ca} \quad (\text{III.15})$$

$$\tau_{ca,ca'} = -\tau_{ca',ca} \quad (\text{III.16})$$

A relação $(g_{ji} - g_{ii})/R$ pode ser denominada parâmetro energético de interação binária (A_{ji}), cuja unidade é Kelvin (K).

Para os eletrólitos valem as expressões (II.14) e (II.15), ou seja,

$$\gamma_{i\pm} = (\gamma_a^{\nu_a} \cdot \gamma_c^{\nu_c})^{1/\nu_i} \quad (\text{II.14})$$

$$\nu_i = \nu_a + \nu_c \quad (\text{II.15})$$

Observa-se que na ausência de sal, ($X_a = X_c = 0$), as equações (III.1) a (III.3) reduzem-se à expressão original NRTL para sistemas não-eletrolíticos.

Para um sistema quaternário com apenas um (1) eletrólito, como é o caso estudado neste trabalho, são necessários 18 parâmetros ajustáveis, a saber: $\tau_{12}, \tau_{13}, \tau_{14}, \tau_{21}, \tau_{23}, \tau_{24}, \tau_{31}, \tau_{32}, \tau_{34}, \tau_{41}, \tau_{42}, \tau_{43}, \alpha_{12}, \alpha_{13}, \alpha_{14}, \alpha_{23}, \alpha_{24}, \alpha_{34}$.

ii) MODELO DE HALA (Hála, E., 1983)

Hála (1983) propôs uma expressão semi-empírica para a energia livre de Gibbs excedente (G^E), com o objetivo de descrever quantitativamente o equilíbrio líquido-vapor (ELV).

Esta expressão é composta por dois termos, apresentando a seguinte forma :

$$Q = Q_a + Q_b \quad (\text{III.17})$$

$$\text{onde, } Q = G^E / (nRT) \quad (\text{III.18})$$

Q_a é uma expressão empírica :

$$Q_a = \sum_{ij} E_{ij} \cdot X_i^{3/2} \cdot X_j \quad (\text{III.19})$$

onde, $i \equiv$ eletrólitos

$j \equiv$ não-eletrólitos

Q_b é função das frações molares dos componentes, podendo ser uma das expressões comumente usadas para soluções não-eletrolíticas, como por exemplo, Wilson, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, etc.

Hála (1983) usou a equação de Wilson para testar o modelo, obtendo a seguinte expressão para G^E :

$$\frac{G^E}{nRT} = \sum_{ij} E_{ij} \cdot X_i^{3/2} \cdot X_j - \sum_k X_k \ln \left[\sum_l X_l \Lambda_{kl} \right] \quad (\text{III.20})$$

$$\text{onde, } \Lambda_{kl} = \frac{v_l}{v_k} \exp \left[-(\lambda_{kl} - \lambda_{kk}) / RT \right]$$

$$(\text{III.21})$$

$i \equiv$ eletrólitos

$j \equiv$ não-eletrólitos

$k, l, m \equiv$ todas as espécies (moleculares e iônicas)

$v \equiv$ volume molar

Para a obtenção das expressões dos coeficientes de atividade, basta derivar a expressão (III.20) em relação ao número de moles de cada componente, usando as relações (II.9) e (II.16) para as espécies moleculares e iônicas, respectivamente.

Deve ser observado que Hála desconsiderou o parâmetro energético (Λ) cruzado, quando um dos componentes do par é um eletrólito, ou seja, considerou que :

$$\Lambda_{kl} = \Lambda_{lk} \quad , \quad \text{quando } k \text{ ou } l \text{ é um eletrólito.}$$

A fração molar (X), usada neste modelo, é definida levando-se em consideração a dissociação total do eletrólito, isto é :

$$X_j = \frac{\nu_j n_j}{\sum_i \nu_i n_i + \sum_k n_k} \quad \text{(III.22)}$$

$$X_l = \frac{n_l}{\sum_i \nu_i n_i + \sum_k n_k} \quad \text{(III.23)}$$

onde, $i, j \equiv$ eletrólitos

$l, k \equiv$ não-eletrólitos

III.5 - CORRELAÇÃO DE LINHAS DE AMARRAÇÃO

As linhas de amarração, obtidas a temperatura e pressão constante, são os dados de equilíbrio líquido-líquido mais comumente encontrados na literatura. Este tipo de dado experimental apresenta como principal vantagem a facilidade de, conhecendo-se a composição global da mistura inicial (carga), obtém-se imediatamente a composição das fases conjugadas. Entretanto, este procedimento apresenta a desvantagem de requerer o conhecimento de um número muito grande de dados em toda a faixa de concentração, e a menos que a composição global da mistura, cuja distribuição se deseja conhecer, coincida exatamente com

alguma das linhas de amarração experimentais, interpolações entre linhas adjacentes serão necessárias.

Interpolações em diagramas ternários normalmente levam a resultados errôneos. Assim sendo, correlações lineares entre as linhas de amarração são de grande utilidade, uma vez que, permitem extrapolações com boa margem de segurança, além de fornecem uma indicação da qualidade dos dados experimentais.

Estas correlações entre linhas de amarração de um mesmo sistema são diferentes para as soluções eletrolíticas e não-eletrolíticas, e são inteiramente empíricas, ou seja, não apresentam nenhum fundamento teórico.

III.5.1 - SISTEMAS NÃO-ELETROLÍTICOS

Na literatura são encontradas diversas expressões que correlacionam linearmente os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido em sistemas não-eletrolíticos. Porém, segundo Alders (1955), o método proposto por Othmer e Tobias (1942) é o mais amplamente utilizado em virtude de fornecer os melhores resultados.

Segundo Othmer e Tobias (1942), existe uma dependência linear entre $\log((1-a_1)/a_1)$ e $\log((1-b_1)/b_1)$, onde " a_1 " é a fração mássica do solvente 1 na fase rica em solvente 1 e " b_1 " é a fração mássica do solvente 2 na fase rica em solvente 2, ou seja :

$$\log \left[\frac{1 - a_1}{a_1} \right] = A + B \log \left[\frac{1 - b_1}{b_1} \right]$$

(CIII.24)

Para o caso particular deste trabalho,

$a_1 \equiv$ fração mássica de Acetato de Etila na fase orgânica;

$b_1 \equiv$ fração mássica de Água na fase aquosa.

Uma vez obtidos os coeficientes angular (B) e linear (A) da equação (III.24), através do ajuste de dados experimentais, pode-se, conhecendo-se um valor qualquer de a_1 ou b_1 , obter-se o valor de b_1 ou a_1 correspondente e, com o auxílio da curva binodal do sistema, determinar as frações molares dos outros constituintes das fases conjugadas.

III.5.2 - SISTEMAS ELETROLÍTICOS

Eisen e Joffe (1966) modificaram a equação de Hand, originalmente desenvolvida para sistemas ternários, de modo a poder representar sistemas quaternários, contendo 1 (um) eletrólito.

Eisen e Joffe expressaram os coeficientes linear e angular da correlação original de Hand, dada por,

$$\log \frac{a_0}{b_0} = \log A^* + B_0 \log \frac{c_0}{d_0} \quad (\text{III.25})$$

como funções lineares da concentração do sal (X_{sa}), isto é :

$$\log \frac{a_0}{b_0} = A_0 + B_0 \log \frac{c_0}{d_0} \quad (\text{III.26})$$

$$\text{onde, } A_0 = a + b X_{sa} \quad (\text{III.27})$$

$$B_0 = c + d X_{sa} \quad (\text{III.28})$$

Para o sistema estudado neste trabalho :

$a_0 \equiv$ fração mássica do etanol na fase orgânica,

$b_0 \equiv$ fração mássica do Acetato de Etila na fase orgânica,

$c_0 \equiv$ fração mássica do Etanol na fase aquosa,

$d_0 \equiv$ fração mássica da Água na fase aquosa,

$X_{s0} \equiv$ concentração de sal na carga (gramas de sal / 100 gramas de (sal + Água)),

a, b, c, d \equiv constantes a serem determinadas.

As constantes a, b, c, d foram consideradas, originalmente, dependentes da natureza das espécies químicas presentes na solução e da temperatura, porém independentes da concentração do sal. Posteriormente, Rajendran e Srinivasan (1988) constataram que, em determinados sistemas, as constantes b e d podem variar, embora pouco, com a concentração do sal (X_{s0}).

CAPÍTULO IV

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

IV.1 - INTRODUÇÃO

O equilíbrio líquido-líquido pode ser completamente descrito através do conhecimento da temperatura e da composição das fases coexistentes. A pressão, como já visto, tem pouca influência no comportamento dos líquidos não sendo, portanto, considerada uma variável a ser medida.

A obtenção de dados experimentais, composições e temperaturas, de boa qualidade, torna possível a estimativa dos parâmetros de interação binária dos modelos para cálculo do coeficiente de atividade (γ) ou da energia livre de Gibbs excedente (G^E). A determinação destes parâmetros permite o uso dos modelos no projeto de equipamentos e na otimização dos processos de separação.

As técnicas experimentais usadas para a obtenção de dados de equilíbrio líquido-líquido são, em geral, muito simples se comparadas àquelas empregadas para o estudo do equilíbrio líquido-vapor.

Dentre as diversas metodologias utilizadas para a determinação do equilíbrio líquido-líquido, as mais comuns, para os sistemas multicomponentes, são os métodos Analítico e da Titulação (Turbidimetria). No Método Analítico obtém-se, simultaneamente, linhas de amarração e pontos da curva binodal, enquanto no método da titulação determina-se, apenas, a curva binodal do sistema. Ambos os métodos são conduzidos a uma temperatura constante.

Descrições detalhadas destes dois métodos, e de alguns outros, podem ser encontradas em Othmer et al. (1941), Alders (1955), Novák et al. (1987) e Bueno (1990).

A escolha do método a ser utilizado no trabalho experimental é função, basicamente, do sistema estudado e das experiências anteriores de outros pesquisadores.

Para o desenvolvimento deste trabalho escolheu-se o Método Analítico.

IV.2 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste trabalho foram determinados dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário não-eletrolítico Acetato de Etila - Etanol - Água a 30, 40 e 50°C, e para o sistema eletrolítico Acetato de Etila - Etanol - Água - Acetato de Sódio às mesmas temperaturas. As concentrações de sal usadas na mistura inicial (carga) foram iguais a 2%, 5% e 10% em peso.

Para a obtenção dos dados experimentais dos sistemas não-eletrolíticos usou-se, sem modificações, o procedimento descrito no trabalho de Bueno (1990). Para os sistemas eletrolíticos, entretanto, foram feitas algumas pequenas adaptações neste procedimento. Apesar das diferenças, ambas as técnicas experimentais estão fundamentadas no método Analítico, que será descrito a seguir.

DESCRIÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

A mistura heterogênea é inicialmente colocada num recipiente fechado e agitada vigorosamente por um determinado tempo, a temperatura constante. Posteriormente, a mistura é posta para decantar até que ocorra completa separação das fases e a mistura atinja o equilíbrio. Em seguida, coletam-se amostras de ambas as fases, individualmente, e procede-se à análise, obtendo-se então uma linha de amarração. A determinação analítica pode ser feita por Cromatografia Gasosa ou por métodos físicos,

tais como, medidas de densidade e de índice de refração. Escolheu-se, para este trabalho, o uso da Cromatografia Gasosa.

Este procedimento é repetido diversas vezes, para misturas iniciais com diferentes composições, obtendo-se então várias linhas de amarração.

O aparato experimental necessário à utilização deste método é bastante simples, constituindo-se basicamente de um agitador magnético, um banho termostático, um recipiente fechado transparente, também denominado célula de equilíbrio, e um cromatógrafo à gás, caso a Cromatografia seja o método de análise escolhido.

A utilização deste procedimento, incluindo o uso da Cromatografia, exige a realização de diversas etapas preliminares que objetivam não apenas a viabilização do trabalho, como também a garantia da qualidade dos dados obtidos. Estas etapas são as seguintes :

1. Determinação das condições operacionais do cromatógrafo e obtenção dos fatores de área (método da Padronização Externa);
2. Cálculo do desvio-padrão característico das análises cromatográficas;
3. Determinação dos tempos ótimos de agitação e decantação;
4. Calibração (teste) do equipamento;
5. Determinação da influência da presença do sal na Cromatografia Gasosa (exclusivo para os sistemas salinos).

Nos próximos itens se fará a análise de cada uma destas etapas, seguida de uma descrição detalhada do procedimento utilizado na determinação experimental dos dados de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas eletrolíticos.

IV.2.1 - CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO CROMATÓGRAFO E FATORES DE ÁREA

A determinação das condições operacionais do cromatógrafo, incluindo a escolha da coluna cromatográfica e a obtenção dos fatores de área, são procedimentos básicos da técnica cromatográfica, sendo encontradas descrições detalhadas nas diversas publicações que versam sobre o assunto, a exemplo dos livros de McNair e Bonelli (1969) e de Ciola (1973), não sendo necessário portanto, descrevê-los neste trabalho.

Após os testes pertinentes, obteve-se as seguintes condições operacionais para o cromatógrafo :

Coluna Cromatográfica	- Porapak Q, 80/100 mesh
	comprimento = 1,8 m
	diâmetro = 3,2 mm
Gás de Arraste	- H ₂ ultra puro
	vazão = 60 ml/min
Temperatura da Coluna	= 160°C
Temperatura do Vaporizador	= 180°C
Temperatura do Detetor	= 200°C
Corrente dos Filamentos	= 150 mA
Volume de Amostra Injetado	= 2 µl.

As especificações do equipamento encontram-se no Apêndice I.

O método cromatográfico com Padronização Externa, usado neste trabalho, requer o conhecimento dos fatores de área para o cálculo da composição da solução. Estes fatores nem sempre são constantes, podendo variar com a concentração da substância.

Neste trabalho, encontrou-se um valor constante para o fator de área da Água, enquanto o fator do Etanol variou muito pouco com a concentração, podendo ser considerado constante na faixa de trabalho adotada, que varia de 0% a 35% em mol, já considerando o possível aumento decorrente da adição do sal. Esta faixa restrita de concentrações deve-se ao fato do sistema Acetato de Etila - Etanol - Água possuir uma região de imiscibilidade parcial relativamente pequena.

Para o Acetato de Etila, cuja faixa de concentrações de trabalho é bastante ampla, encontrou-se uma variação linear do fator de área com a concentração, conforme pode ser visto na Figura IV.1. Obteve-se uma expressão para esta reta, cujo coeficiente de correlação (r^2) foi igual a 0,997, revelando um ótimo ajuste.

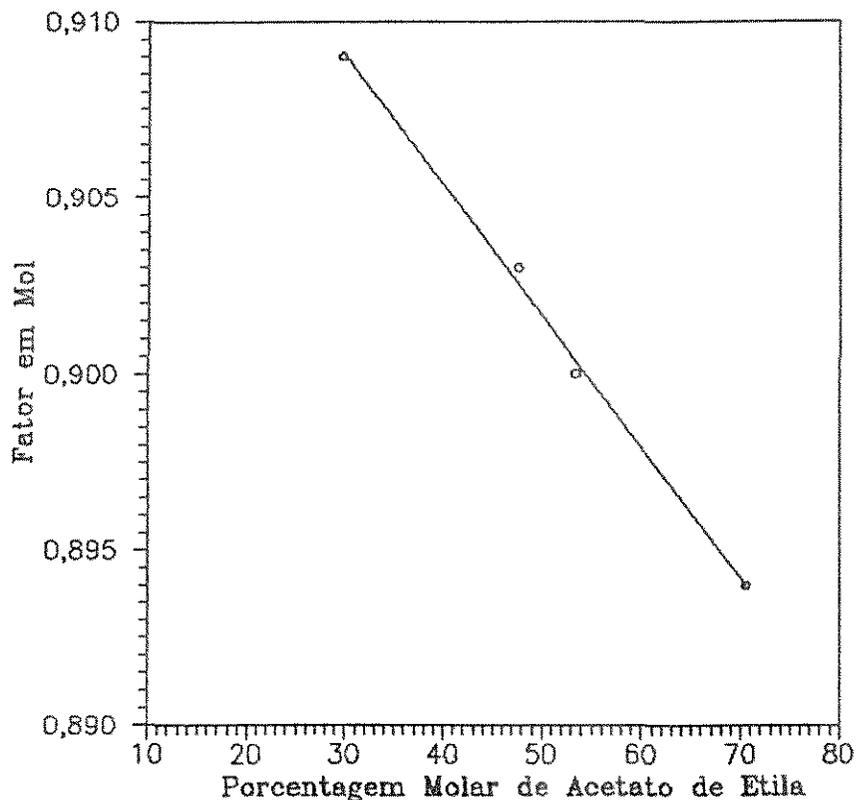


Fig. IV.1 - Fator de Área do Acetato de Etila

Os fatores obtidos (em mol) encontram-se discriminados a seguir :

Substância	Fator de Área - F^n (mol)
Água	2,640
Etanol	1,358
Acetato de Etila	- 0,03706 * X_{ac} + 0,9201

(IV.1)

onde, $X_{ac} \equiv$ fração molar do Acetato de Etila.

Devido à variação do fator do Acetato de Etila com a concentração, foi necessário adotar um procedimento iterativo para determinar a composição da amostra. Este procedimento pode ser resumido nos seguintes passos :

1. Arbitra-se um valor para o fator do Acetato de Etila (F_{ac}^n),
2. Calcula-se uma composição para a amostra usando o fator arbitrado, e o procedimento normal usado para fatores constantes,
3. Com a concentração calculada para o Acetato de Etila no item (2), utiliza-se a equação (IV.1), obtendo-se um novo fator para o Acetato de Etila, que é comparado com aquele do item (1).

O método converge quando a diferença entre os fatores calculados, para o Acetato de Etila, em duas iterações consecutivas for menor que uma dada tolerância.

No teste dos fatores, a diferença máxima entre as composições reais e as calculadas, usando os fatores, foi de $\pm 0,005$.

IV.2.2 - DESVIO-PADRÃO CARACTERÍSTICO DAS ANÁLISES CROMATOGRAFICAS

A determinação do desvio-padrão associado às frações molares obtidas por Cromatografia é uma etapa essencial, visto que, o mesmo pode ser utilizado como critério para eliminação de dados experimentais ruins, além de ser necessário ao método da Máxima Verossimilhança, usado para ajuste de parâmetros dos modelos.

O desvio-padrão foi calculado através dos dados do Apêndice II, obtendo-se um valor igual a 0,005, em fração molar.

IV.2.3 - DETERMINAÇÃO DOS TEMPOS DE AGITAÇÃO E DECANTAÇÃO

Os tempos de agitação e decantação, fatores determinantes para que um sistema líquido atinja o equilíbrio, dependem das características físicas e químicas do sistema estudado. O tempo requerido para a completa separação das fases depende, por exemplo, das diferenças entre as densidades dos solventes e da tensão interfacial. Estes tempos podem variar de algumas horas até 2 dias, como é o caso de algumas misturas contendo Hidrocarbonetos e Água. A maioria das soluções, entretanto, atinge o equilíbrio num curto espaço de tempo, apresentando-se transparentes e visivelmente separadas por uma interface após poucas horas de decantação.

Os tempos de agitação e decantação são determinados por tentativa e erro através de variações arbitrárias dos mesmos, iniciando-se com 1 hora para cada. Após a agitação e a decantação, analisam-se as fases e incrementa-se em mais 1 hora um dos dois tempos, repetindo-se o procedimento. Os tempos considerados ótimos são aqueles, a partir dos quais, qualquer

incremento não produz alteração significativa na composição das fases do sistema. Diz-se, então, que estes são os tempos mínimos necessários para que o sistema atinja o equilíbrio.

Os resultados obtidos para o sistema Acetato de Etila - Etanol - Água, a 40 °C, foram :

Tempo de Agitação = 3 horas,

Tempo de Decantação = 3 horas.

Escolheu-se a temperatura de 40°C, por ser esta a única, dentre aquelas selecionadas para trabalho (30, 40 e 50°C), para a qual existiam dados na literatura, a partir de 1960, que pudessem ser usados para efeitos de comparação.

IV.2.4 - CALIBRAÇÃO DA CÉLULA DE EQUILÍBRIO

A calibração da célula de equilíbrio faz-se necessária, não apenas para comprovar o bom desempenho da mesma em relação ao sistema estudado, como também para verificar a adequabilidade da técnica experimental utilizada.

O procedimento de calibração da célula encontra-se descrito em Bueno (1990) e consiste, basicamente, em se tentar reproduzir dados publicados na literatura. Escolheu-se, para tanto, a reprodução dos dados de Mertl (1972a) para o sistema Acetato de Etila - Etanol - Água a 40°C.

Para efeitos de comparação, construiu-se um gráfico da distribuição do Etanol entre as fases aquosa e orgânica (Figura IV.2), contendo os dados de Mertl (1972a) e os dados experimentais determinados neste trabalho, que encontram-se na Tabela IV.5.

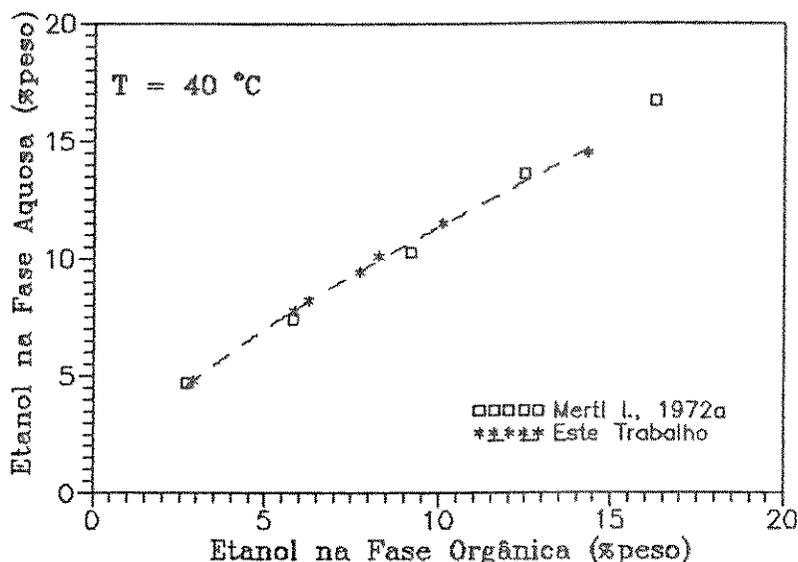


Fig. IV.2 - Distribuição do Etanol entre a Fase Aquosa e a Fase Orgânica para o Sistema Acetato de Etila - Etanol - Água a 40 °C.

Observa-se na Figura IV.2 que existe uma concordância bastante satisfatória entre os dados obtidos neste trabalho e aqueles publicados por Mertl, evidenciando, portanto, o bom desempenho da célula e a adequabilidade do procedimento experimental utilizado.

IV.2.5 - CROMATOGRAFIA GASOSA NA PRESENÇA DE SAL

O Acetato de Sódio trihidratado ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), usado neste trabalho, funde-se a 58°C e perde as três (3) moléculas de Água a 120°C, voltando a se cristalizar, passando então à condição de Acetato de Sódio anidro cujo ponto de fusão é 324°C. Com base nestas informações, concluiu-se que o Acetato de Sódio presente na solução, ao ser injetado no cromatógrafo, onde as temperaturas do vaporizador e da coluna eram de 180 e 160°C, respectivamente, deveria perder as moléculas de Água e recrystalizar, depositando-se na coluna cromatográfica.

As concentrações obtidas para os outros componentes da solução seriam, então, em base livre de sal.

Com o intuito de confirmar estas conclusões, e de verificar se haveria a necessidade de modificações, cuidados, ou proteção adicional do sistema, realizou-se uma pesquisa bibliográfica. Encontraram-se, porém, apenas algumas publicações que citavam o uso da análise cromatográfica para sistemas contendo sais sem, no entanto, tecerem maiores comentários à respeito. Como exemplo, pode-se citar o trabalho de Hashitani e Hirata (1969), que usaram uma coluna recheada com Porapak Q para analisar a fase líquida e a fase vapor dos sistemas Acetato de Metila - Metanol e Acetato de Etila - Etanol, ambos na presença de Acetato de Potássio. E, também, o trabalho de Rajendran e Srinivasan (1988), que usaram uma coluna Chromosorb 104 para analisar Metanol no sistema Acetato de Etila - Metanol - Água na presença dos sais NaCl, CaCl₂ e ZnCl₂.

Recorreu-se então a uma pesquisa de campo, visando obter informações sobre experiências práticas de outros pesquisadores que trabalhassem com sistemas salinos. Os resultados foram muito bons, revelando a existência de duas linhas de trabalho, descritas a seguir :

1) COLUNA DE SACRIFÍCIO -

Este procedimento foi usado por Marinho (1991) e consiste em adaptar, no início da coluna cromatográfica, por meio de conexões, um trecho de coluna recheado com o mesmo enchimento da coluna principal. Neste trecho, com aproximadamente 10 cm de comprimento, ocorre o depósito do sal recristalizado. Após um determinado tempo, quando os desvios-padrão obtidos nos resultados das análises começam a exceder o desvio-padrão característico do sistema, este pequeno trecho é retirado para troca do recheio.

ii) TRECHO DE COLUNA SEM RECHEIO -

Aqui o procedimento é semelhante ao descrito no item (i), porém o trecho de coluna não contém recheio. O sal deposita-se nas paredes deste tubo vazio, cujo comprimento é fator determinante para que o sal não contamine o recheio da coluna cromatográfica.

O método ideal para a determinação do comprimento deste trecho é usar uma coluna de vidro sem recheio, e injetar diversas vezes a solução salina, observando a distância máxima, a partir dos injetores, na qual ainda ocorre deposição de sal.

A limpeza deste pequeno trecho de coluna sem recheio, pode ser feita com ar comprimido, ou lavagem com solvente adequado e secagem em estufa.

Optou-se, neste trabalho, pelo uso do trecho de coluna sem recheio (item ii), em virtude de ser mais econômico e fornecer a mesma proteção ao sistema. A seguir se fará uma descrição do procedimento utilizado, incluindo todos os testes realizados :

1. Adaptou-se, por meio de conexões, no início da coluna de 1,8 m de comprimento, recheada com Porapak Q, um trecho de coluna sem recheio com 30 cm de comprimento, que fazia um pequeno *loop*. As extremidades deste trecho foram fechadas com lã de vidro, especial para cromatografia.

2. Realizou-se testes para verificar se o espaço morto, advindo da adição deste trecho sem recheio, influenciaria o resultado das análises. Para tanto, preparou-se misturas de composições conhecidas e

injetou-se no cromatógrafo usando a coluna Porapak Q, com e, sem o trecho vazio. Não foi observada nenhuma interferência provocada pela presença do trecho sem recheio, seja nos resultados analíticos, seja no tempo de retenção da amostra.

3. Com o intuito de determinar o tempo requerido entre duas lavagens consecutivas, e de verificar se o sal ficaria, realmente, retido na parte oca da coluna, e que, uma vez retido, não se decomporia em outras substâncias, preparou-se uma solução com concentrações conhecidas de Acetato de Etila, Etanol, Água e com 10 % em peso de Acetato de Sódio (máxima concentração de trabalho) e efetuou-se cerca de 100 injeções, o que equivaleria a uma semana de trabalho. Como resultados advindos deste teste, não foram constatadas concentrações cujos desvios-padrão fossem superiores àquele calculado no item IV.2.2, e nem picos extras nos cromatogramas. Concluiu-se então, que de fato o sal havia ficado retido no trecho vazio, não contaminando a coluna de Porapak Q, nem se decompondo em outros produtos. A princípio, adotou-se a sistemática de lavagens semanais para o trabalho com soluções contendo 10 % em peso de sal, e mensais para as concentrações de sal iguais a 2 % e 5% em peso.

Posteriormente, com o decorrer do trabalho usando as soluções mais concentradas (10 % em peso), constatou-se que o sal ficava retido, preferencialmente, no trecho da coluna que se localizava dentro do vaporizador de amostras e no septo de silicone. Após cada corrida, limpava-se este trecho com uma haste fina e trocava-se o septo, conseguindo-se, deste modo, prolongar o período entre duas lavagens para 15 dias.

4. Adotou-se o seguinte procedimento para limpeza do trecho de coluna sem recheio :

- a) desconexão do trecho e remoção da lâ de vidro das extremidades,

- b) limpeza mecânica com ar comprimido,
- c) imersão em água fervente por 1 hora,
- d) imersão em acetona comercial por alguns minutos,
- e) secagem em estufa a 120 °C por 2 horas,
- f) remontagem na coluna cromatográfica.

Outras questões surgiram no decorrer do trabalho, não estando porém, relacionadas à presença do sal no cromatógrafo, mas sim ao fato de se usar um sal hidratado num sistema que contém Água, sendo esta última, uma das substâncias cuja concentração se deseja determinar. As questões eram : 1) haveria de fato liberação de todas as três moléculas de Água de hidratação do sal durante a injeção no cromatógrafo ? 2) haveria alguma diferença entre secar previamente o sal ou somar matematicamente a Água de hidratação à Água do sistema ? Com o intuito de responder a estas questões, realizou-se um teste que consistiu, basicamente, no preparo de duas soluções com composições conhecidas de Etanol, Água e Acetato de Sódio. A primeira solução foi preparada com Acetato de Sódio previamente desidratado numa estufa a 120°C, durante 3 horas. A segunda solução continha Acetato de Sódio hidratado, sendo que a composição da solução foi calculada de duas maneiras : (a) somando e (b) não somando a Água de hidratação do sal à Água do sistema. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela IV.1, a seguir :

Tabela IV.1 -Desvio Absoluto entre as Frações Mássicas Calculada e Experimental, da Água

Condição	$(X_{calc} - X_{exp})$
Sal Seco	+ 0,001
Sal hidratado, usando cálculo do tipo (a)	+ 0,001
Sal hidratado, usando cálculo do tipo (b)	+ 0,216

x_{calc} = fração mássica da Água, calculada através das massas determinadas durante o preparo da solução

x_{exp} = fração mássica da Água, obtida por cromatografia

cálculo do tipo (a) \equiv soma da Água de hidratação à Água do sistema

cálculo do tipo (b) \equiv a Água de hidratação do sal não é somada à Água do sistema.

Da Tabela IV.1 conclui-se que, de fato, as moléculas de Água presas na estrutura cristalina do sal são liberadas, nas condições operacionais do cromatógrafo, incorporando-se à massa de Água do sistema. Esta conclusão é evidenciada pela queda do desvio absoluto de + 0,216 para + 0,001 quando, para efeitos de cálculo, soma-se a Água de hidratação à Água do sistema. Ainda nesta tabela, observa-se que é indiferente secar o sal, uma vez que o desvio obtido com o sal anidro, + 0,001, é idêntico àquele obtido com o sal hidratado ao somar-se a Água de hidratação à Água do sistema, +0,001.

IV.2.6 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA OS SISTEMAS ELETROLÍTICOS

O Método Analítico para determinação de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido, aplicado aos sistemas eletrolíticos, envolve etapas de pesagem, agitação, decantação e análise, sendo semelhante àquele utilizado por Marinho (1991).

O aparato experimental utilizado constituiu-se, basicamente, dos seguintes equipamentos :

- célula de equilíbrio,
- banho termostático,
- termômetro graduado,
- agitador magnético,
- estufa,
- balança analítica,
- cromatógrafo à gás, registrador e integrador.

O desenho esquemático da montagem experimental básica encontra-se na Figura IV.3, e as especificações dos equipamentos constam do Apêndice I deste trabalho.

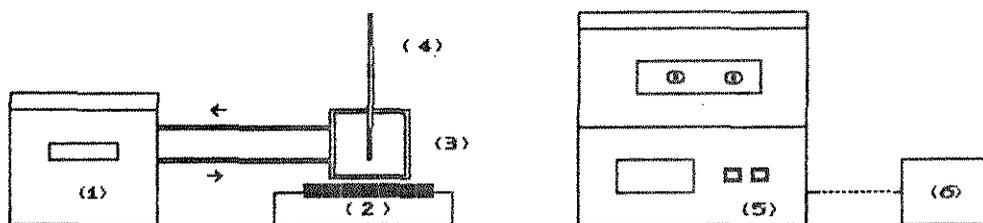
A seguir se fará uma descrição da técnica experimental utilizada.

1) PREPARAÇÃO DA MISTURA INICIAL (CARGA) PARA A ALIMENTAÇÃO DA CÉLULA DE EQUILÍBRIO -

A solução heterogênea, cuja composição das fases líquidas desejava-se determinar, era alimentada à célula de equilíbrio. Tal equipamento, projetado por Bueno (1990) e Andrade (1991), foi confeccionado em vidro pirex e possui capacidade para 200 cm³ de solução. O desenho esquemático do mesmo encontra-se na Figura IV.4.

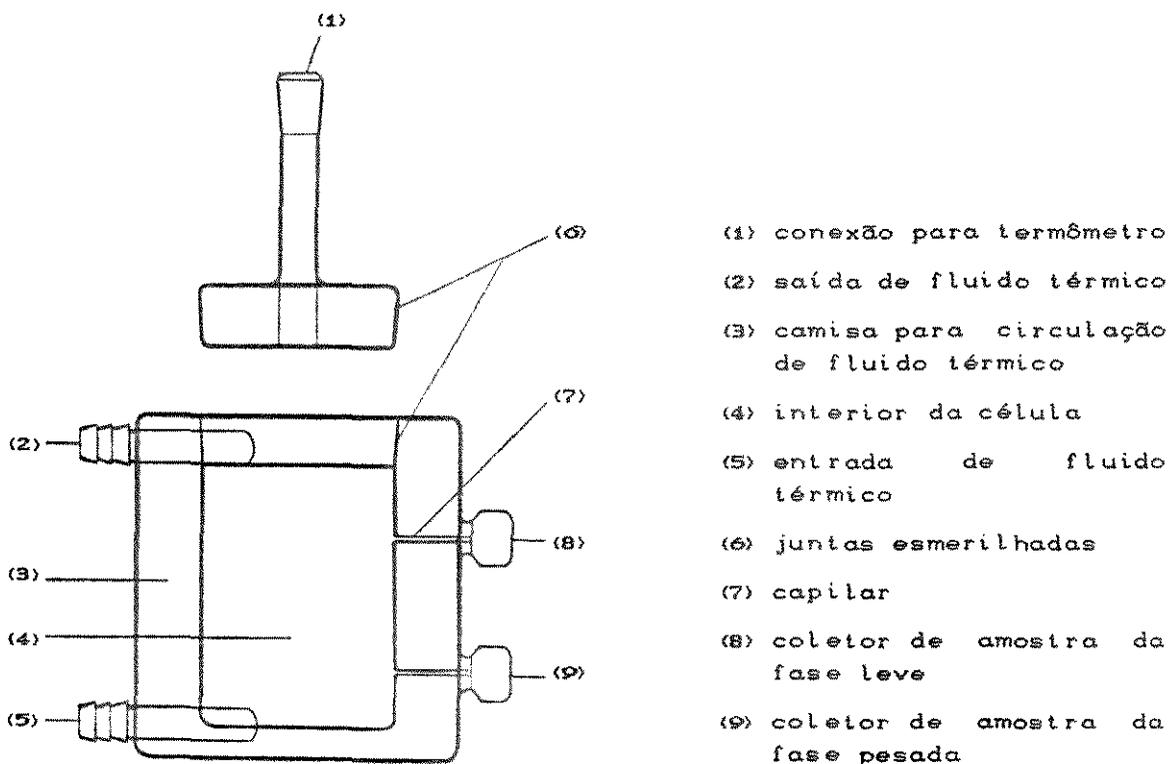
A composição global da mistura heterogênea, a ser alimentada à célula, era estimada tomando-se por base o diagrama ternário levantado por Mertl (1972a) para o sistema Acetato de Etila - Etanol - Água a 40°C, e a composição de sal desejada na mistura inicial (carga). Com base nestas informações determinava-se, aproximadamente, a massa de cada componente que deveria ser alimentada à célula. Este procedimento era repetido para cada linha de amarração, tomando-se o cuidado para que não apenas a solução ocupasse todo o volume, minimizando a formação de vapores, como também a interface entre as duas fases se localizasse à meia altura da célula, possibilitando, deste modo, a retirada de amostras, tanto pelo septo superior quanto pelo inferior, sem haver perturbação das fases em equilíbrio.

O equilíbrio líquido-líquido é, normalmente, muito sensível a pequenas impurezas dos componentes da solução, obrigando ao uso de reagentes com alto grau de pureza. Deste modo, utilizou-se Etanol e Acetato de Etila P.A. (*por analysi*) da marca Merck, Água destilada e deionizada, e Acetato de Sódio trihidratado P.A., também da marca Merck, tendo sido mantido num dessecador para evitar absorção de umidade do ambiente. Antes do preparo da carga de cada linha de amarração tomava-se o cuidado de verificar, por Cromatografia, a pureza de cada reagente. Considerava-se aceitável teores de impureza da ordem de 0,1% em área para o Etanol e 0,2% em área para o Acetato de Etila, que tinha como principal contaminante a Água.



- (1) banho termostático
- (2) agitador magnético
- (3) célula de equilíbrio
- (4) termômetro
- (5) cromatógrafo à gás
- (6) integrador e registrador

Fig. IV.3 - Esquema da Montagem Experimental



- (1) conexão para termômetro
- (2) saída de fluido térmico
- (3) camisa para circulação de fluido térmico
- (4) interior da célula
- (5) entrada de fluido térmico
- (6) juntas esmerilhadas
- (7) capilar
- (8) coletor de amostra da fase leve
- (9) coletor de amostra da fase pesada

Fig. IV.4 - Esquema da Célula de Equilíbrio Líquido - Líquido (Fonte : Bueno, 1990)

ii) PESAGEM -

Com base na estimativa inicial da quantidade de cada componente que deveria ser alimentada à célula, efetuava-se a pesagem das substâncias em uma balança analítica obtendo-se com precisão a carga da célula. No Apêndice III encontram-se tabelas contendo as cargas que geraram as linhas de amarração deste trabalho.

Esta pesagem é muito importante, visto que, as composições obtidas por Cromatografia são em base livre de sal, sendo que a concentração do sal em cada fase em equilíbrio é determinada, posteriormente, por balanço material, conforme será descrito no item V.1.

Para cada carga eram, normalmente, tirados dados nas três temperaturas de trabalho, 30, 40 e 50°C, evitando-se gastos desnecessários de tempo e de reagentes. Observa-se, porém, que os procedimentos descritos a partir do item (iii) eram repetidos para cada nova temperatura.

Antes de recarregar a célula, a mesma era lavada abundantemente com Água destilada e Acetona, e secada com ar comprimido.

iii) AJUSTE DA TEMPERATURA DA CÉLULA -

Após a alimentação da célula, vedava-se com filme de Teflon e borracha de Silicone a tampa da mesma e a conexão onde era, previamente, adaptado um termômetro. Este procedimento visava eliminar qualquer possibilidade de perda de solução durante as etapas seguintes de agitação e de decantação. O termômetro de mercúrio servia para indicar a temperatura da solução no interior da célula de equilíbrio, possuindo escala de 0 a 150°C e divisões de 1,0 em 1,0°C, tendo sido calibrado usando-se um termômetro padrão com precisão de 0,1°C.

A temperatura da solução era mantida constante através da circulação de Água pelo encamisamento da célula. O controle de temperatura da Água, bem como a sua circulação, eram efetuados através de um banho term estático, ligado, por meio de mangueiras de Silicone, à célula de equilíbrio. A precisão do controlador de temperatura era de $0,1^{\circ}\text{C}$, tanto no banho com refrigeração utilizado para as medidas a 30°C , quanto no banho sem refrigeração empregado para a obtenção dos dados a 40 e 50°C .

iv) AGITAÇÃO E DECANTAÇÃO -

Estando a temperatura da célula no valor desejado, prosseguia-se o trabalho experimental agitando-se a solução por 3 (três) horas através de um agitador magnético. Após este período, desligava-se o agitador, permitindo-se que a solução decantasse por, no mínimo, 3 (três) horas.

v) ANÁLISES -

A etapa final consistia em se retirar amostras da fase superior e da fase inferior, individualmente, usando-se os coletores capilares laterais da célula, e analisá-las no Cromatógrafo.

As amostras, no mínimo três de $2\ \mu\text{l}$ para cada fase, eram coletadas utilizando-se uma micro-seringa de $5\ \mu\text{l}$, previamente aquecida na estufa, por poucos minutos, a uma temperatura 5°C acima da temperatura do sistema. Este procedimento evitava que ocorresse separação de fases dentro da seringa, devido à diferença entre a temperatura de equilíbrio da célula e a temperatura ambiente, o que poderia acarretar resultados errôneos.

As análises eram efetuadas num cromatógrafo à gás com detetor de condutividade térmica. Cada análise levava 12 minutos para ser efetivada. Os cromatogramas

eram obtidos através de um registrador potenciométrico de um canal, e as áreas eram fornecidas por um integrador eletrônico programável. As especificações destes equipamentos encontram-se no Apêndice I.

Um cuidado todo especial era dedicado à micro-seringa, uma vez que, devido à presença do sal, havia grande tendência a entupimentos. Após cada injeção lavava-se a mesma com Água e Acetona, usando-se uma trompa de vácuo que possibilitava a circulação abundante destas substâncias pela seringa.

Foram realizadas análises gravimétricas para determinação do teor de sal em 3 (três) linhas de amarração, com o intuito de verificar se as composições de sal, em ambas as fases, calculadas por balanço material, descrito no item V.1 próximo, estavam corretas. Tais análises eram levadas a termo através da pesagem, em balança analítica, de macro-amostras (3 ml) de cada fase, e posterior secagem em estufa, inicialmente a 80°C, e posteriormente a 120°C, até que a massa de cada amostra deixasse de variar (mínimo de 3 horas). A secagem era feita em duas temperaturas diferentes para evitar a ocorrência de perdas de sal, devido à rápida evaporação que o Etanol (ponto de ebulição = 78,4°C) e o Acetato de Etila (ponto de ebulição = 77,1°C) apresentariam a 120°C, carreando sal com os seus vapores. Após a secagem, os frascos de amostras contendo apenas sal eram pesados novamente, determinando-se deste modo, a porcentagem em peso de sal em cada fase.

IV.3 - RESULTADOS ANALÍTICOS

Nas Tabelas IV.2 a IV.7 encontram-se os dados obtidos experimentalmente para o sistema ternário básico Acetato de Etila - Etanol - Água a 30, 40 e 50°C. As composições são fornecidas em fração molar e em fração mássica.

As Tabelas IV.8 a IV.25 contém os dados levantados para os três sistemas quaternários eletrolíticos (2%, 5% e 10% em peso de sal) a 30, 40 e 50°C. As composições também são apresentadas em frações molares e em frações mássicas, e estão em base livre de sal.

No próximo item se fará o tratamento destes dados experimentais, analisando-se, inclusive, a qualidade dos mesmos.

Tabela IV.2 - Linhas de Amarração Experimentais em Fração Molar

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3) TEMPERATURA : 30 °C						
No.	FASE ORGANICA			FASE AQUOSA		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1	0,675	0,077	0,248	0,020	0,036	0,944
2	0,664	0,083	0,253	0,021	0,038	0,941
3	0,618	0,095	0,287	0,022	0,044	0,934
4	0,552	0,121	0,327	0,024	0,056	0,920
5	0,517	0,125	0,358	0,026	0,058	0,916
6	0,394	0,150	0,456	0,035	0,074	0,891

Tabela IV.3 - Linhas de Amarração Experimentais em Fração Mássica

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3) TEMPERATURA : 30 °C						
No.	FASE ORGANICA			FASE AQUOSA		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1	0,882	0,052	0,066	0,085	0,081	0,834
2	0,875	0,057	0,068	0,088	0,086	0,826
3	0,851	0,068	0,081	0,093	0,098	0,809
4	0,809	0,093	0,098	0,101	0,121	0,778
5	0,789	0,099	0,112	0,106	0,125	0,769
6	0,696	0,139	0,165	0,137	0,151	0,712

Tabela IV.4 - Linhas de Amarração Experimentais em Fração Molar

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3) TEMPERATURA : 40 °C						
No.	FASE ORGANICA			FASE AQUOSA		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1	0,736	0,045	0,219	0,016	0,020	0,964
2	0,632	0,080	0,288	0,020	0,034	0,946
3	0,621	0,087	0,292	0,020	0,037	0,943
4	0,573	0,102	0,325	0,022	0,043	0,935
5	0,554	0,107	0,339	0,022	0,046	0,932
6	0,506	0,125	0,369	0,025	0,053	0,922
7	0,360	0,148	0,492	0,036	0,071	0,893

Tabela IV.5 - Linhas de Amarração Experimentais em Fração Mássica

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3) TEMPERATURA : 40 °C						
No.	FASE ORGANICA			FASE AQUOSA		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1	0,915	0,029	0,056	0,072	0,046	0,882
2	0,860	0,058	0,082	0,085	0,078	0,837
3	0,855	0,063	0,082	0,088	0,082	0,830
4	0,827	0,077	0,096	0,095	0,094	0,811
5	0,815	0,083	0,102	0,092	0,101	0,807
6	0,782	0,101	0,117	0,105	0,115	0,780
7	0,669	0,144	0,187	0,141	0,145	0,714

Tabela IV.6 - Linhas de Amarração Experimentais em Fração Molar

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- AGUA (3) TEMPERATURA : 50 °C						
No.	FASE ORGANICA			FASE AQUOSA		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1	0,597	0,086	0,317	0,019	0,034	0,947
2	0,575	0,099	0,326	0,021	0,036	0,943
3	0,512	0,108	0,380	0,023	0,042	0,935
4	0,455	0,127	0,418	0,027	0,053	0,920
5	0,328	0,144	0,528	0,038	0,069	0,893

Tabela IV.7 - Linhas de Amarração Experimentais em Fração Mássica

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- AGUA (3) TEMPERATURA : 50 °C						
No.	FASE ORGANICA			FASE AQUOSA		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1	0,844	0,064	0,092	0,084	0,076	0,840
2	0,829	0,075	0,096	0,089	0,082	0,829
3	0,792	0,088	0,120	0,096	0,092	0,812
4	0,749	0,110	0,141	0,109	0,115	0,776
5	0,641	0,147	0,212	0,147	0,141	0,711

Tabela IV.8 - Linhas de Amarração Experimentais em Fração Molar e Base Livre de Sal (Sistema com 2% em peso de Sal na Carga)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3)- ACETATO DE SÓDIO						
TEMPERATURA : 30 °C						
No.	FASE ORGÂNICA			FASE AQUOSA		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1	0,764	0,047	0,189	0,013	0,022	0,965
2	0,692	0,080	0,228	0,014	0,034	0,952
3	0,579	0,125	0,296	0,017	0,051	0,932
4	0,495	0,157	0,348	0,019	0,062	0,919
5	0,398	0,186	0,416	0,023	0,076	0,901

Tabela IV.9 - Linhas de Amarração Experimentais em Fração Mássica e Base Livre de Sal (Sistema com 2% em peso de Sal na Carga)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3)- ACETATO DE SÓDIO						
TEMPERATURA : 30 °C						
No.	FASE ORGÂNICA			FASE AQUOSA		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1	0,923	0,030	0,047	0,060	0,052	0,888
2	0,887	0,053	0,060	0,063	0,079	0,858
3	0,821	0,093	0,086	0,073	0,113	0,814
4	0,764	0,126	0,110	0,078	0,135	0,787
5	0,686	0,168	0,146	0,092	0,160	0,748

Tabela IV.10- Linhas de Amarração Experimentais em Fração Molar e Base Livre de Sal (Sistema com 2% em peso de Sal na Carga)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3)- ACETATO DE SÓDIO						
TEMPERATURA : 40 °C						
No.	FASE ORGÂNICA			FASE AQUOSA		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1	0,741	0,051	0,208	0,012	0,021	0,967
2	0,662	0,086	0,252	0,014	0,032	0,954
3	0,547	0,130	0,323	0,017	0,047	0,936
4	0,464	0,158	0,378	0,019	0,059	0,922
5	0,374	0,185	0,441	0,022	0,071	0,907

Tabela IV.11- Linhas de Amarração Experimentais em Fração Mássica e Base Livre de Sal (Sistema com 2% em peso de Sal na Carga)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3)- ACETATO DE SÓDIO						
TEMPERATURA : 40 °C						
No.	FASE ORGÂNICA			FASE AQUOSA		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1	0,915	0,033	0,052	0,056	0,050	0,894
2	0,873	0,059	0,068	0,062	0,074	0,864
3	0,803	0,010	0,097	0,073	0,106	0,821
4	0,744	0,132	0,124	0,079	0,129	0,792
5	0,667	0,172	0,161	0,090	0,152	0,758

Tabela IV.12- Linhas de Amarração Experimentais em Fração Molar e Base Livre de Sal (Sistema com 2% em peso de Sal na Carga)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- AGUA (3)- ACETATO DE SÓDIO						
TEMPERATURA : 50 °C						
No.	FASE ORGÂNICA			FASE AQUOSA		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1	0,712	0,055	0,233	0,012	0,020	0,968
2	0,629	0,091	0,279	0,014	0,030	0,956
3	0,505	0,133	0,362	0,017	0,046	0,937
4	0,440	0,159	0,401	0,019	0,056	0,925
5	0,359	0,186	0,455	0,020	0,068	0,912

Tabela IV.13- Linhas de Amarração Experimentais em Fração Mássica e Base Livre de Sal (Sistema com 2% em peso de Sal na Carga)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- AGUA (3)- ACETATO DE SÓDIO						
TEMPERATURA : 50 °C						
No.	FASE ORGÂNICA			FASE AQUOSA		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1	0,904	0,036	0,060	0,054	0,046	0,900
2	0,857	0,065	0,078	0,061	0,071	0,868
3	0,779	0,107	0,114	0,074	0,103	0,823
4	0,727	0,138	0,135	0,081	0,123	0,796
5	0,654	0,177	0,169	0,084	0,146	0,770

Tabela IV.14- Linhas de Amarração Experimentais em Fração Molar e Base Livre de Sal (Sistema com 5% em peso de Sal na Carga)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- AGUA (3)- ACETATO DE SÓDIO						
TEMPERATURA : 30 °C						
No.	FASE ORGÂNICA			FASE AQUOSA		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1	0,784	0,048	0,168	0,009	0,020	0,971
2	0,701	0,088	0,211	0,010	0,033	0,957
3	0,586	0,140	0,274	0,012	0,047	0,941
4	0,479	0,187	0,334	0,013	0,060	0,927
5	0,435	0,207	0,358	0,014	0,066	0,920

Tabela IV.15- Linhas de Amarração Experimentais em Fração Mássica e Base Livre de Sal (Sistema com 5% em peso de Sal na Carga)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- AGUA (3)- ACETATO DE SÓDIO						
TEMPERATURA : 30 °C						
No.	FASE ORGÂNICA			FASE AQUOSA		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1	0,930	0,030	0,040	0,043	0,048	0,909
2	0,887	0,058	0,055	0,046	0,078	0,876
3	0,820	0,102	0,078	0,052	0,108	0,840
4	0,743	0,151	0,106	0,056	0,135	0,809
5	0,705	0,176	0,119	0,058	0,147	0,795

Tabela IV.16- Linhas de Amarração Experimentais em Fração Molar e Base Livre de Sal (Sistema com 5% em peso de Sal na Carga)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3)- ACETATO DE SÓDIO						
TEMPERATURA : 40 °C						
No.	FASE ORGANICA			FASE AQUOSA		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1	0,763	0,050	0,187	0,009	0,018	0,973
2	0,672	0,093	0,235	0,010	0,031	0,959
3	0,557	0,145	0,298	0,012	0,046	0,942
4	0,458	0,189	0,353	0,013	0,057	0,930
5	0,411	0,206	0,383	0,014	0,063	0,923

Tabela IV.17- Linhas de Amarração Experimentais em Fração Mássica e Base Livre de Sal (Sistema com 5% em peso de Sal na Carga)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3)- ACETATO DE SÓDIO						
TEMPERATURA : 40 °C						
No.	FASE ORGANICA			FASE AQUOSA		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1	0,922	0,032	0,046	0,041	0,043	0,916
2	0,874	0,064	0,062	0,045	0,073	0,882
3	0,803	0,109	0,088	0,051	0,105	0,844
4	0,728	0,157	0,115	0,057	0,128	0,815
5	0,689	0,180	0,131	0,059	0,140	0,801

Tabela IV.18- Linhas de Amarração Experimentais em Fração Molar e Base Livre de Sal (Sistema com 5% em peso de Sal na Carga)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- AGUA (3)- ACETATO DE SÓDIO						
TEMPERATURA : 50 °C						
No.	FASE ORGANICA			FASE AQUOSA		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1	0,733	0,054	0,213	0,009	0,017	0,974
2	0,640	0,099	0,261	0,010	0,029	0,961
3	0,533	0,148	0,319	0,012	0,043	0,945
4	0,438	0,189	0,373	0,014	0,055	0,931
5	0,390	0,209	0,401	0,013	0,060	0,927

Tabela IV.19- Linhas de Amarração Experimentais em Fração Mássica e Base Livre de Sal (Sistema com 5% em peso de Sal na Carga)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- AGUA (3)- ACETATO DE SÓDIO						
TEMPERATURA : 50 °C						
No.	FASE ORGANICA			FASE AQUOSA		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1	0,911	0,035	0,054	0,039	0,042	0,919
2	0,858	0,070	0,072	0,046	0,069	0,885
3	0,788	0,115	0,097	0,052	0,099	0,849
4	0,714	0,162	0,124	0,059	0,123	0,818
5	0,671	0,188	0,141	0,054	0,134	0,812

Tabela IV.20- Linhas de Amarração Experimentais em Fração Molar e Base Livre de Sal (Sistema com 10% em peso de Sal na Carga)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3)- ACETATO DE SÓDIO						
TEMPERATURA : 30 °C						
No.	FASE ORGÂNICA			FASE AQUOSA		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1	0,798	0,055	0,147	0,005	0,017	0,978
2	0,713	0,100	0,187	0,007	0,029	0,964
3	0,605	0,157	0,238	0,007	0,040	0,953
4	0,560	0,185	0,255	0,007	0,046	0,947
5	0,467	0,232	0,301	0,008	0,056	0,936

Tabela IV.21- Linhas de Amarração Experimentais em Fração Mássica e Base Livre de Sal (Sistema com 10% em peso de Sal na Carga)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3)- ACETATO DE SÓDIO						
TEMPERATURA : 30 °C						
No.	FASE ORGÂNICA			FASE AQUOSA		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1	0,931	0,034	0,035	0,025	0,040	0,935
2	0,887	0,065	0,048	0,031	0,069	0,900
3	0,822	0,112	0,066	0,031	0,094	0,875
4	0,790	0,136	0,074	0,033	0,108	0,859
5	0,718	0,187	0,095	0,036	0,128	0,836

Tabela IV.22- Linhas de Amarração Experimentais em Fração Molar e Base Livre de Sal (Sistema com 10% em peso de Sal na Carga)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3)- ACETATO DE SÓDIO						
TEMPERATURA : 40 °C						
No.	FASE ORGÂNICA			FASE AQUOSA		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1	0,778	0,059	0,163	0,006	0,016	0,978
2	0,688	0,104	0,208	0,006	0,027	0,967
3	0,596	0,154	0,250	0,008	0,038	0,954
4	0,540	0,189	0,271	0,007	0,043	0,950
5	0,453	0,234	0,313	0,009	0,056	0,935

Tabela IV.23- Linhas de Amarração Experimentais em Fração Mássica e Base Livre de Sal (Sistema com 10% em peso de Sal na Carga)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3)- ACETATO DE SÓDIO						
TEMPERATURA : 40 °C						
No.	FASE ORGÂNICA			FASE AQUOSA		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1	0,923	0,037	0,040	0,027	0,040	0,933
2	0,877	0,069	0,054	0,030	0,064	0,906
3	0,819	0,111	0,070	0,034	0,089	0,877
4	0,778	0,142	0,080	0,032	0,101	0,867
5	0,709	0,191	0,100	0,038	0,127	0,835

Tabela IV.24- Linhas de Amarração Experimentais em Fração Molar e Base Livre de Sal (Sistema com 10% em peso de Sal na Carga)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- AGUA (3)- ACETATO DE SÓDIO						
TEMPERATURA : 50 °C						
No.	FASE ORGÂNICA			FASE AQUOSA		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1	0,753	0,063	0,184	0,006	0,015	0,979
2	0,663	0,109	0,228	0,006	0,026	0,968
3	0,572	0,158	0,270	0,008	0,037	0,955
4	0,522	0,191	0,287	0,008	0,042	0,950
5	0,459	0,228	0,313	0,009	0,052	0,939

Tabela IV.25- Linhas de Amarração Experimentais em Fração Mássica e Base Livre de Sal (Sistema com 10% em peso de Sal na Carga)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3)- ACETATO DE SÓDIO						
TEMPERATURA : 50 °C						
No.	FASE ORGÂNICA			FASE AQUOSA		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1	0,914	0,040	0,046	0,027	0,037	0,936
2	0,864	0,075	0,061	0,030	0,062	0,908
3	0,806	0,116	0,078	0,035	0,086	0,879
4	0,767	0,147	0,086	0,034	0,099	0,867
5	0,714	0,186	0,100	0,039	0,120	0,841

CAPITULO V

CORRELAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

V.1 - INTRODUÇÃO

Tradicionalmente, os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido têm sido correlacionados através do uso de duas categorias de modelos. A primeira delas é constituída por aqueles que descrevem empiricamente a razão de distribuição dos componentes em função da composição da solução, como é o caso das correlações de Othmer e Tobias para sistemas não-eletrolíticos, e de Eisen e Joffe para sistemas eletrolíticos. O caráter totalmente empírico destes modelos faz com que, atualmente, os mesmos não sejam adequados ao uso em simuladores de processo, sendo, portanto, empregados apenas para rápidas interpolações, e como um indicativo da qualidade dos dados experimentais.

Na segunda categoria encontram-se aqueles modelos fundamentados na Termodinâmica do Equilíbrio de Fases, podendo ser usados, a princípio, tanto para interpolações quanto para extrapolações de dados, revelando-se bastante adequados ao uso em projeto e simulação de processo por computador. Nesta categoria encontram-se os modelos mais largamente utilizados na atualidade, que são aqueles que expressam o coeficiente de atividade (γ) ou a energia livre de Gibbs excedente (G^E), como uma função da composição e da temperatura do sistema. Entre estes modelos, destacam-se aqueles que usam o conceito da composição local, a exemplo de NRTL, UNIQUAC, e outros. Todos estes modelos possuem parâmetros de interação binária, que devem ser ajustados matematicamente a partir de dados experimentais previamente determinados. Uma vez obtidos estes parâmetros, o modelo pode ser utilizado para o cálculo de curvas binodais e linhas de amarração do sistema, além de poder ser usado para a interpretação de dados

de equilíbrio líquido-líquido, sem a necessidade de trabalhos experimentais adicionais.

Neste trabalho se fará, inicialmente, a correlação das linhas de amarração dos sistemas estudados, utilizando-se os modelos da primeira categoria (correlações de Othmer e Tobias e de Eisen e Joffe). Em seguida, se procederá ao tratamento dos dados obtidos experimentalmente, através de modelos para cálculo do coeficiente de atividade (γ) (segunda categoria). Nesta etapa se fará o ajuste de parâmetros e, posteriormente, a correlação dos dados utilizando-se os parâmetros ajustados.

Antes porém, da realização das etapas descritas acima, faz-se necessário calcular as concentrações de sal nas fases em equilíbrio, sem o que, não se pode efetivar o tratamento dos dados dos sistemas salinos.

V.2 - DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ACETATO DE SÓDIO NAS FASES EM EQUILÍBRIO

O cálculo das concentrações de Acetato de Sódio nas fases em equilíbrio foi realizado através da resolução do sistema de equações de balanço material, descrito a seguir :

1. Balanço de Massa para o Acetato de Etila

$$X_{ac}^{*I} * (1 - X_s^I) * M^I + X_{ac}^{*II} * (1 - X_s^{II}) * M^{II} - M_{ac} = 0 \quad (V.1)$$

2. Balanço de Massa para o Etanol

$$X_{et}^{*I} * (1 - X_s^I) * M^I + X_{et}^{*II} * (1 - X_s^{II}) * M^{II} - M_{et} = 0 \quad (V.2)$$

3. Balanço de Massa para a Água

$$X_{ag}^{*I} * (1 - X_s^I) * M^I + X_{ag}^{*II} * (1 - X_s^{II}) * M^{II} - M_{ag} = 0 \quad (V.3)$$

4. Balanço Material Global

$$M^I + M^{II} = M_{ac} + M_{et} + M_{ag} + M_s \quad (V.4)$$

O sistema acima, constituído de 4 (quatro) equações, possui 4 (quatro) incógnitas : X_s^I , X_s^{II} , M^I e M^{II} , onde :

I \equiv fase orgânica,

II \equiv fase aquosa,

X_s^I e X_s^{II} \equiv fração mássica do sal nas fases I e II,

M^I e M^{II} \equiv massa total das fases I e II,

$X_i^{*\pi}$ \equiv fração mássica do componente i na fase π em base livre de sal, ou seja, aquela obtida por Cromatografia,

M_i \equiv massa total do componente i na carga alimentada à célula.

O sistema de equações (V.1) a (V.4) possui múltiplas soluções, de modo que se faz necessária a imposição de restrições que conduzam o sistema à solução mais adequada.

Usou-se, então, as seguintes restrições :

1. Como limite superior para X_s^I e X_s^{II} , usaram-se as concentrações de sal obtidas por Pai e Rao (1966) para o sistema Acetato de Etila - Etanol - Água - Acetato de Sódio, na condição de saturação e a 30°C.

2. O limite inferior para X_s^I e X_s^{II} foi tomado, arbitrariamente, como 10% do limite superior,
3. Adotou-se ainda, como restrição, a quinta equação de balanço material, que não pôde ser usada no sistema de equações, em virtude de só se possuir 4 (quatro) incógnitas. Esta quinta equação é a de balanço de massa para o sal :

$$X_s^I * M^I + X_s^{II} * M^{II} = M_s \quad (V.5a)$$

4. A última restrição foi baseada na conclusão de que a massa de sal na fase orgânica (I) deveria ser menor que aquela na fase aquosa (II), ou seja :

$$X_s^I * M^I < X_s^{II} * M^{II} \quad (V.5b)$$

Com a imposição destas restrições obteve-se, na maioria dos casos, apenas uma solução para o sistema de equações (V.1) a (V.4). Para verificar a precisão destes resultados, foram realizadas, durante o levantamento dos dados experimentais, análises gravimétricas para 3 (três) linhas de amarração, conforme está descrito no item IV.2.6. Os resultados destas análises foram então comparados com aqueles obtidos por balanço material para as mesmas linhas de amarração. A Tabela V.1 resume tais comparações :

Tabela V.1
Concentrações de Sal - Resultados Experimentais vs Calculados

Sistema		Fração Exper.	Mássica Calcul.	Desvio Absoluto
2% em peso de sal, 30°C Linha de Amarração 3	X_s^I	0,000	0,000	+ 0,000
	X_s^{II}	0,027	0,031	+ 0,004
5% em peso de sal, 40°C Linha de Amarração 1	X_s^I	0,000	0,000	+ 0,000
	X_s^{II}	0,082	0,088	+ 0,006
10% em peso de sal, 40°C Linha de Amarração 5	X_s^I	0,002	0,002	+ 0,000
	X_s^{II}	0,192	0,189	- 0,003
Média do Módulo dos Desvios				0,002

Na Tabela V.1 observa-se que, exceto para um dos resultados, todos os outros apresentaram desvios absolutos inferiores ao desvio-padrão máximo permitido para as análises cromatográficas (0,005), indicando a adequabilidade do procedimento utilizado na realização do balanço material.

Os resultados obtidos, através do balanço material, para as concentrações do sal, em fração mássica, encontram-se nas Tabelas V.2 a V.10. As concentrações em fração molar encontram-se no Apêndice IV.

Após a apresentação das tabelas se fará a correlação dos dados experimentais, utilizando-se as expressões empíricas de Othmer e Tobias e de Eisen e Joffe.

Tabela V.2

Linhas de Amarração Experimentais em Fração Mássica
(Sistema com 2% em peso de Sal na Carga)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3) - ACETATO DE SÓDIO (4)								
TEMPERATURA : 30 °C								
No	FASE ORGÂNICA				FASE AQUOSA			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
1	0,923	0,030	0,047	0,000	0,058	0,050	0,862	0,030
2	0,887	0,053	0,060	0,000	0,061	0,076	0,833	0,030
3	0,821	0,093	0,086	0,000	0,070	0,110	0,789	0,031
4	0,763	0,126	0,110	0,001	0,075	0,129	0,756	0,040
5	0,685	0,167	0,146	0,002	0,089	0,154	0,719	0,038

Tabela V.3

Linhas de Amarração Experimentais em Fração Mássica
(Sistema com 2% em peso de Sal na Carga)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3) - ACETATO DE SÓDIO (4)								
TEMPERATURA : 40 °C								
No	FASE ORGÂNICA				FASE AQUOSA			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
1	0,915	0,033	0,052	0,000	0,054	0,048	0,868	0,030
2	0,873	0,059	0,068	0,000	0,060	0,072	0,837	0,031
3	0,803	0,100	0,097	0,000	0,071	0,103	0,793	0,033
4	0,742	0,132	0,124	0,002	0,076	0,124	0,761	0,039
5	0,664	0,172	0,160	0,004	0,087	0,146	0,728	0,039

Tabela V.4

Linhas de Amarração Experimentais em Fração Mássica
(Sistema com 2% em peso de Sal na Carga)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3) - ACETATO DE SÓDIO (4)								
TEMPERATURA : 50 °C								
No	FASE ORGANICA				FASE AQUOSA			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
1	0,903	0,036	0,061	0,000	0,052	0,045	0,872	0,031
2	0,857	0,065	0,078	0,000	0,059	0,069	0,841	0,031
3	0,778	0,107	0,114	0,001	0,071	0,100	0,798	0,031
4	0,726	0,138	0,135	0,001	0,078	0,118	0,764	0,040
5	0,651	0,176	0,169	0,004	0,081	0,140	0,741	0,038

Tabela V.5

Linhas de Amarração Experimentais em Fração Mássica
(Sistema com 5% em peso de Sal na Carga)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3) - ACETATO DE SÓDIO (4)								
TEMPERATURA : 30 °C								
No	FASE ORGANICA				FASE AQUOSA			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
1	0,930	0,030	0,040	0,000	0,039	0,044	0,833	0,084
2	0,887	0,058	0,055	0,000	0,042	0,072	0,808	0,078
3	0,820	0,102	0,078	0,000	0,048	0,099	0,771	0,082
4	0,742	0,151	0,106	0,001	0,051	0,122	0,734	0,093
5	0,704	0,175	0,119	0,003	0,052	0,133	0,718	0,097

Tabela V.6

Linhas de Amarração Experimentais em Fração Mássica
(Sistema com 5% em peso de Sal na Carga)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3) - ACETATO DE SÓDIO (4)								
TEMPERATURA : 40 °C								
No	FASE ORGANICA				FASE AQUOSA			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
1	0,922	0,032	0,046	0,000	0,037	0,039	0,836	0,088
2	0,874	0,063	0,063	0,000	0,041	0,067	0,812	0,080
3	0,802	0,109	0,088	0,001	0,047	0,096	0,776	0,081
4	0,727	0,157	0,115	0,001	0,051	0,116	0,738	0,095
5	0,687	0,180	0,131	0,002	0,053	0,126	0,721	0,100

Tabela V.7

Linhas de Amarração Experimentais em Fração Mássica
(Sistema com 5% em peso de Sal na Carga)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3) - ACETATO DE SÓDIO (4)								
TEMPERATURA : 50 °C								
No	FASE ORGANICA				FASE AQUOSA			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
1	0,911	0,035	0,054	0,000	0,036	0,038	0,838	0,088
2	0,858	0,070	0,072	0,000	0,042	0,064	0,814	0,080
3	0,788	0,115	0,097	0,000	0,048	0,091	0,778	0,083
4	0,713	0,161	0,124	0,002	0,053	0,112	0,740	0,095
5	0,669	0,188	0,141	0,002	0,049	0,120	0,731	0,100

Tabela V.8

Linhas de Amarração Experimentais em Fração Mássica
(Sistema com 10% em peso de Sal na Carga)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- AGUA (3) - ACETATO DE SÓDIO (4)								
TEMPERATURA : 30 °C								
No	FASE ORGANICA				FASE AQUOSA			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
1	0,931	0,034	0,035	0,000	0,020	0,034	0,773	0,173
2	0,887	0,065	0,048	0,000	0,026	0,058	0,760	0,157
3	0,822	0,112	0,066	0,000	0,026	0,079	0,731	0,164
4	0,790	0,136	0,073	0,001	0,027	0,089	0,707	0,177
5	0,717	0,186	0,095	0,002	0,029	0,105	0,681	0,185

Tabela V.9

Linhas de Amarração Experimentais em Fração Mássica
(Sistema com 10% em peso de Sal na Carga)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- AGUA (3) - ACETATO DE SÓDIO (4)								
TEMPERATURA : 40 °C								
No	FASE ORGANICA				FASE AQUOSA			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
1	0,923	0,037	0,040	0,000	0,023	0,033	0,772	0,172
2	0,877	0,069	0,054	0,000	0,025	0,054	0,761	0,160
3	0,818	0,111	0,070	0,001	0,029	0,075	0,733	0,163
4	0,777	0,142	0,080	0,001	0,026	0,083	0,712	0,179
5	0,707	0,191	0,100	0,002	0,031	0,104	0,681	0,184

Tabela V.10

Linhas de Amarração Experimentais em Fração Mássica
(Sistema com 10% em peso de Sal na Carga)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3) - ACETATO DE SÓDIO (4)								
TEMPERATURA : 50 °C								
No	FASE ORGÂNICA				FASE AQUOSA			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
1	0,914	0,040	0,046	0,000	0,022	0,031	0,773	0,174
2	0,864	0,075	0,061	0,000	0,025	0,053	0,763	0,159
3	0,805	0,116	0,078	0,001	0,029	0,072	0,735	0,164
4	0,766	0,147	0,086	0,001	0,028	0,081	0,713	0,178
5	0,713	0,185	0,100	0,002	0,032	0,097	0,682	0,189

V.3 - CORRELAÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO ATRAVÉS DOS MODELOS
EMPÍRICOS DE OTHMER-TOBIAS (1942) E DE EISEN-JOFFE (1966)

Visando verificar a qualidade dos dados obtidos experimentalmente, as linhas de amarração do sistema não-eletrolítico, Acetato de Etila - Etanol - Água a 30, 40 e 50°C, foram correlacionados através da expressão empírica de Othmer e Tobias (1942), equação (III.24), repetida a seguir :

$$\log \left[\frac{1 - a_1}{a_1} \right] = A + B \log \left[\frac{1 - b_1}{b_1} \right] , \quad (\text{III.24})$$

Os dados experimentais do sistema eletrolítico Acetato de Etila - Etanol - Água - Acetato de Sódio a 30, 40 e 50°C, e concentrações de sal iguais a 2%, 5% e 10% em peso, foram correlacionados através da expressão empírica de Eisen e Joffe (1966), equações (III.26) a (III.28), repetidas a seguir :

$$\log \frac{a_0}{b_0} = A_0 + B_0 \log \frac{c_0}{d_0} \quad (\text{III.26})$$

$$A_0 = a + b X_{sa} \quad (\text{III.27})$$

$$B_0 = c + d X_{sa} \quad (\text{III.28})$$

O uso da correlação de Othmer e Tobias (III.24) para os sistemas não-eletrolíticos gerou linhas retas, como pode ser observado na Figura V.1. Os coeficientes linear (A) e angular (B), além dos coeficientes de correlação (r^2) das retas ajustadas, encontram-se na Tabela V.11.

Tabela V.11
Correlação de Othmer e Tobias - Sistema sem Sal
Acetato de Etila - Etanol - Água

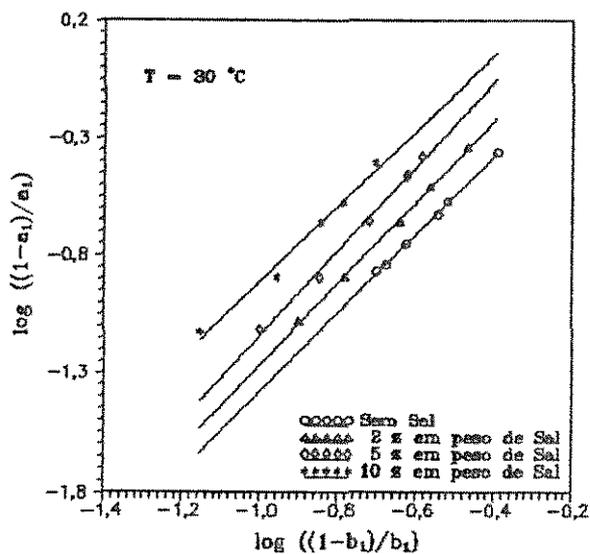
TEMP	A	B	r^2
30°C	0,295	1,674	0,999
40°C	0,270	1,499	0,997
50°C	0,316	1,452	0,997

Mesmo sabendo-se que a expressão de Othmer e Tobias foi proposta para sistemas não-eletrolíticos, resolveu-se usá-la para correlacionar os dados experimentais dos sistemas eletrolíticos, Acetato de Etila - Etanol - Água - Acetato de Sódio com 2%, 5% e 10% em peso de sal a 30, 40 e 50°C, usando-se as concentrações em base livre de sal, obtidas por Cromatografia. Os resultados dos ajustes foram bons, conforme está evidenciado nas Figuras V.2 (a, b, c) e na Tabela V.12.

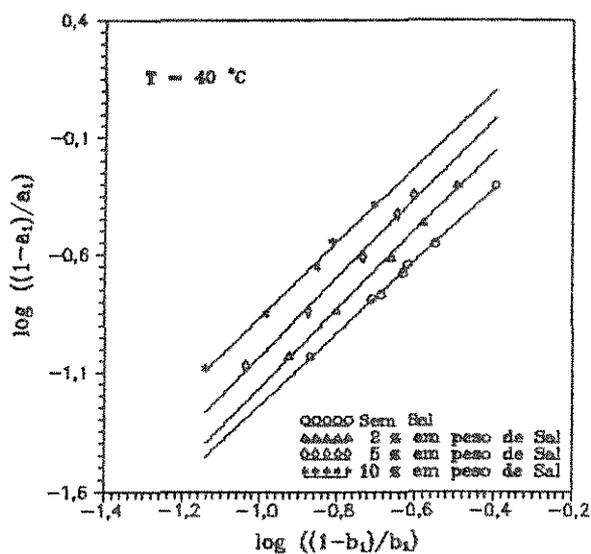
Tabela V.12

Correlação de Othmer e Tobias - Sistema em Base Livre de Sal
Acetato de Etila - Etanol - Água - Acetato de Sódio

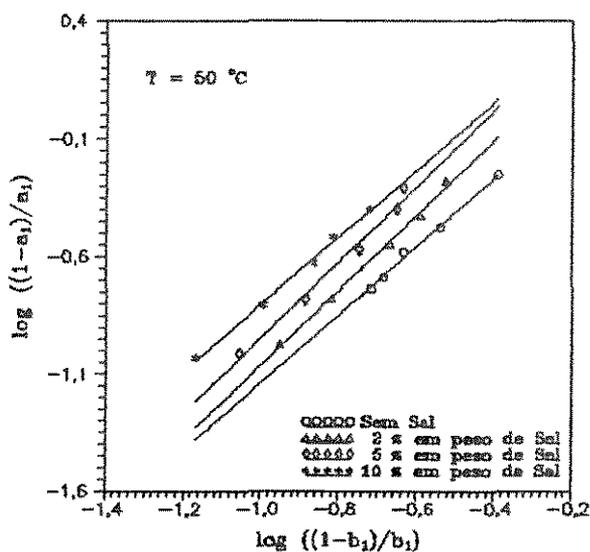
TEMP	%p SAL	A	B	r^2
30°C	2	0,471	1,738	0,998
	5	0,665	1,806	0,994
	10	0,699	1,611	0,983
40°C	2	0,511	1,672	0,998
	5	0,648	1,677	0,994
	10	0,736	1,600	0,995
50°C	2	0,535	1,595	0,996
	5	0,667	1,610	0,985
	10	0,632	1,431	0,996



(a)



(b)



(c)

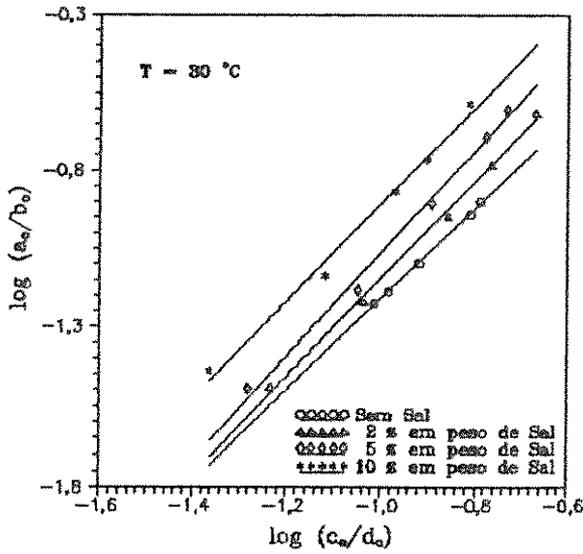
Fig. V.2 - Correlação de Othmer e Tobias para o Sistema Eletrolítico Acetato de etila - Etanol - Água - Acetato de Sódio, usando Concentrações em Base Livre de Sal - (a) $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) $50\text{ }^{\circ}\text{C}$

A correlação dos dados dos sistemas eletrolíticos quaternários (Tabelas V.2 a V.10), através da expressão de Eisen e Joffe (1966), também deu ótimos resultados, como pode ser visto na Tabela V.13, onde todos os coeficientes de correlação (r^2) das retas estão próximos à unidade. Nesta tabela encontram-se, também, os coeficientes linear (A_0) e angular (B_0) destas retas. As Figuras V.3 (a, b, c), gráficos de $(\log a_0/b_0)$ versus $(\log c_0/d_0)$, mostram que os dados assim correlacionados obedecem à função linear proposta por Eisen e Joffe (1966), evidenciando a qualidade dos mesmos.

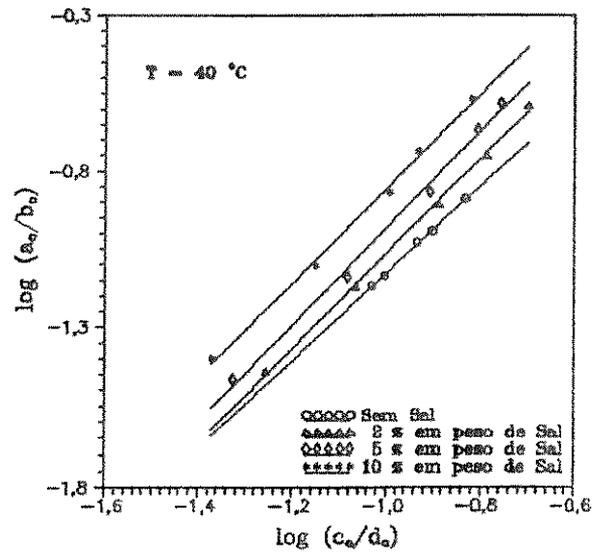
Tabela V.13

Correlação de Eisen e Joffe
Sistema Acetato de Etila - Etanol - Água - Acetato de Sódio

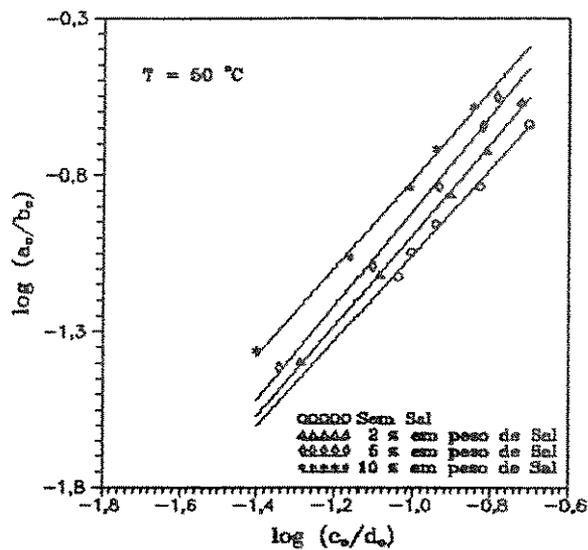
TEMP	%p SAL	X_{sa}	A_0	B_0	r^2
30°C	0	0,00	0,230	1,441	0,999
	2	4,27	0,406	1,551	0,997
	5	9,95	0,575	1,639	0,994
	10	18,55	0,642	1,549	0,990
40°C	0	0,00	0,263	1,389	0,999
	2	4,27	0,450	1,512	0,998
	5	9,95	0,566	1,547	0,994
	10	18,55	0,654	1,510	0,996
50°C	0	0,00	0,318	1,369	0,992
	2	4,27	0,463	1,450	0,999
	5	9,95	0,600	1,511	0,995
	10	18,55	0,599	1,410	0,996



(a)



(b)



(c)

Fig. V.3 - Correlação de Eisen e Joffe para o Sistema Eletrolítico Acetato de Etila - Etanol - Água - Acetato de Sódio - (a) 30 °C, (b) 40 °C, (c) 50 °C

Eisen e Joffe (1966) propuseram, também, uma dependência linear entre os coeficientes linear (A_0) e angular (B_0) destas retas e a concentração do sal (X_{sa} = massa do sal / massa de (sal+Água)). Entretanto, isto não foi constatado neste trabalho, conforme pode ser observado nas Figuras V.4 e V.5. Encontrou-se, porém, uma dependência quadrática entre A_0 e X_{sa} , e entre B_0 e X_{sa} , cujas expressões estão discriminadas a seguir :

$$30^\circ\text{C} \Rightarrow A_0 = 0,2283 + 0,0487 X_{sa} - 0,0014 X_{sa}^2 \quad (\text{V. 6a})$$

$$r^2 = 0,98$$

$$40^\circ\text{C} \Rightarrow A_0 = 0,2703 + 0,0430 X_{sa} - 0,0012 X_{sa}^2 \quad (\text{V. 6b})$$

$$r^2 = 0,94$$

$$50^\circ\text{C} \Rightarrow A_0 = 0,3148 + 0,0429 X_{sa} - 0,0015 X_{sa}^2 \quad (\text{V. 6c})$$

$$r^2 = 0,98$$

$$30^\circ\text{C} \Rightarrow B_0 = 1,4371 + 0,0354 X_{sa} - 0,0016 X_{sa}^2 \quad (\text{V. 6d})$$

$$r^2 = 0,99$$

$$40^\circ\text{C} \Rightarrow B_0 = 1,3959 + 0,0287 X_{sa} - 0,0012 X_{sa}^2 \quad (\text{V. 6e})$$

$$r^2 = 0,98$$

$$50^\circ\text{C} \Rightarrow B_0 = 1,3658 + 0,0273 X_{sa} - 0,0013 X_{sa}^2 \quad (\text{V. 6f})$$

$$r^2 = 0,99$$

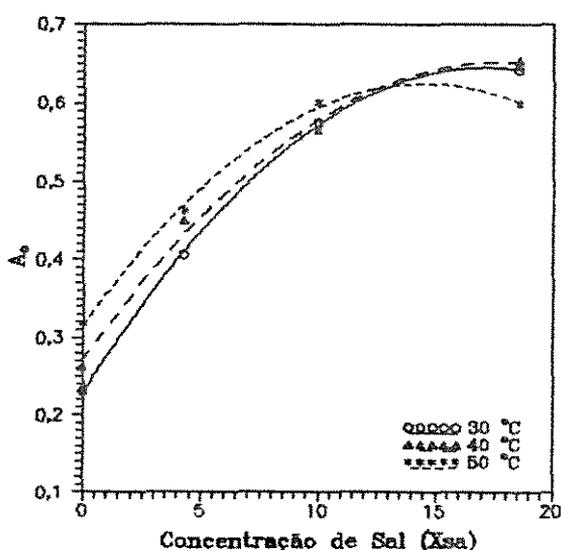


Fig. V. 4-Dependência de A_0 com a Concentração do Sal (X_{sa})

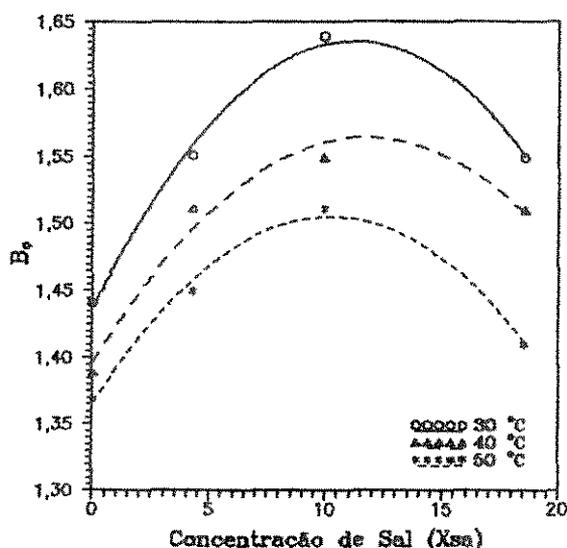


Fig. V. 5-Dependência de B_0 com a Concentração do Sal (X_{sa})

Rajendran e Srinivasan (1988) também enfrentaram o problema da não linearidade de A_0 e B_0 com X_{sa} , e propuseram que as constantes "b" e "d", das expressões (III.27) e (III.28), variassem com a concentração do sal. Seguiu-se o procedimento sugerido por estes autores gerando-se a Tabela V.14, onde encontram-se os diversos valores de "b" e "d" em função da concentração do sal (X_{sa}). As constantes "a" e "c" são assumidas iguais a A_0 e B_0 , quando X_{sa} é igual à zero.

Tabela V.14

Constantes para a Correlação de Eisen e Joffe
Sistema Acetato de Etila - Etanol - Água - Acetato de Sódio

TEMP	%p SAL	X_{sa}	a	b	c	d
30°C	0	0,00	0,230		1,441	
	2	4,27		0,0411		0,0258
	5	9,95		0,0347		0,0199
	10	18,55		0,0222		0,0058
40°C	0	0,00	0,263		1,389	
	2	4,27		0,0438		0,0287
	5	9,95		0,0305		0,0158
	10	18,55		0,0211		0,0065
50°C	0	0,00	0,318		1,369	
	2	4,27		0,0338		0,0188
	5	9,95		0,0283		0,0142
	10	18,55		0,0151		0,0022

Os resultados obtidos para as correlações, tanto de Othmer e Tobias, quanto de Eisen e Joffe, atestam a boa qualidade dos dados obtidos experimentalmente, permitindo que se prossiga à etapa seguinte de tratamento destes dados, através do uso de modelos semi-empíricos para cálculo do coeficiente de atividade (γ).

V.4 - TRATAMENTO DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO ATRAVÉS DE MODELOS PARA CÁLCULO DE COEFICIENTE DE ATIVIDADE (γ)

O tratamento de dados de equilíbrio líquido-líquido, utilizando modelos para cálculo de coeficiente de atividade (γ), envolve duas etapas: (1) ajuste de parâmetros dos modelos usando os dados experimentais, e (2) correlação dos dados experimentais através dos modelos, usando os parâmetros ajustados. Estas duas etapas, entretanto, estão interligadas, uma vez que o ajuste de parâmetros só pode ser considerado bem sucedido, quando a correlação dos dados experimentais através do cálculo de linhas de amarração e curvas binodais, utilizando os parâmetros ajustados, dá bons resultados. Assim, quando a correlação não é boa, deve-se retornar ao ajuste de parâmetros, visando encontrar um conjunto de parâmetros que represente adequadamente o equilíbrio líquido-líquido do sistema estudado. Algumas vezes, porém, não se consegue obter uma boa correlação entre os dados experimentais, devido às limitações do próprio modelo.

Os dados de equilíbrio líquido-líquido mais comumente usados para estimar parâmetros dos modelos de coeficiente de atividade (γ) são as linhas de amarração, obtidas a uma temperatura constante.

O modelo escolhido para correlacionar os dados dos sistemas não-eletrolíticos foi NRTL, e para os sistemas eletrolíticos usou-se, além do modelo NRTL, o modelo de Chen (Mock et al., 1986), e uma modificação do modelo de Hála (1983), proposta neste trabalho.

O modelo NRTL é amplamente conhecido, podendo ser encontrado em Prausnitz et al. (1986). O modelo de Chen e a expressão original do modelo de Hála foram descritos no item III.4, deste trabalho.

A seguir se fará uma descrição da metodologia utilizada no ajuste de parâmetros, e posteriormente, se descreverá a modificação proposta para o modelo de Hála (1983).

V. 4.1 - AJUSTE DE PARAMETROS

A estimativa de parâmetros de modelos empíricos e semi-empíricos a partir de dados experimentais é de fundamental importância em diversos campos da Ciência e da Engenharia. Tais modelos oferecem um meio adequado e prático de se resumir grande quantidade de dados, permitindo interpolações e, muitas vezes, extrapolações além das regiões nas quais os dados experimentais foram obtidos. Além disso, fornecem subsídios para interpretação de fenômenos físicos e químicos.

Nos processos de estimativa de parâmetros de modelos não-lineares, normalmente se conhece mais dados experimentais (linhas de amarração) que os necessários para satisfazer a relação : número de equações = número de incógnitas (parâmetros). Deste modo, o procedimento matemático exige a minimização de uma função-objetivo (Sørensen e Arlt, 1980) e, conseqüentemente, a escolha de métodos de minimização adequados, além do uso de programas de computador, devido à complexidade destes métodos e funções.

Segundo Sørensen et al. (1979), a escolha do método de minimização tem influência na taxa de convergência do sistema e no tempo computacional gasto. Além disso, a escolha da função-objetivo influencia no modo como os parâmetros representam um diagrama de fases, ou seja, qual parte do diagrama é melhor reproduzida, e quão bem as linhas de amarração calculadas representam as linhas de amarração experimentais. Deve-se acrescentar ainda que, diferentes métodos de minimização e diferentes funções-objetivo podem levar a diferentes conjuntos de parâmetros, sem prejudicar a eficácia da reprodução dos dados experimentais.

1) FUNÇÕES-OBJETIVO (FO)

Existem diversos tipos de função-objetivo que podem ser usados no tratamento de dados de equilíbrio líquido-líquido, sendo os mais comuns aqueles que envolvem o critério da isoatividade, como por exemplo :

$$F_a = \sum_k \sum_i (a_{ik}^I - a_{ik}^{II})^2 \quad (V.7)$$

onde, a = atividade,

$i = 1, \dots, N$ (componentes)

$k = 1, \dots, M$ (linhas de amarração),

e as funções-objetivo em termos de concentrações, a exemplo de :

$$F_x = \sum_k \sum_i \sum_j (X_{ijk}^e - X_{ijk}^c)^2 \quad (V.8)$$

onde, X^e = fração molar experimental,

X^c = fração molar calculada,

$i = 1, \dots, N$ (componentes),

$j = I, II$ (fases),

$k = 1, \dots, M$ (linhas de amarração).

Os dois tipos de função-objetivo (FO) apresentam vantagens. A FO em termos de atividades leva à convergência mais rápida, em virtude de não necessitar do cálculo das composições, usando sempre as experimentais. Isto também implica na não exigência de boas estimativas iniciais para os parâmetros. Já a FO em termos de concentrações conduz à uma reprodução mais fiel das linhas de amarração

experimentais, pois a sua minimização implica na obtenção de desvios mínimos entre as frações molares calculadas e as experimentais, que em última análise é o que se pretende. Entretanto, esta FO exige boas estimativas iniciais para os parâmetros, além de consumir maior tempo computacional, pois requer o cálculo das concentrações a cada estimativa de parâmetros. Deve-se ainda ter em mente que, a minimização das diferenças de atividade nem sempre garante a minimização das diferenças entre as frações molares calculadas e experimentais, pois a conjugação destes dois fatores depende do modo como o modelo representa o equilíbrio de fases do sistema estudado.

Normalmente, o procedimento adotado para se estimar parâmetros de modelos termodinâmicos envolve um ajuste inicial, usando uma FO em termos de atividades, e após a convergência, adota-se os parâmetros obtidos neste ajuste, como estimativa inicial para o algoritmo que usa a FO em termos de concentrações. Os resultados alcançados com este procedimento são, em geral, muito bons (Sørensen et al, 1979; Bueno, 1990 e Andrade, 1991).

ii) MÉTODOS DE MINIMIZAÇÃO DAS FUNÇÕES-OBJETIVO

Dentre os métodos de minimização mais utilizados na Termodinâmica, destacam-se os de Marquardt e de Nelder-Mead, e os métodos de regressão baseados nos princípios estatísticos dos Mínimos Quadrados, ou Mínimos Quadrados Ponderados, ou Máxima Verossimilhança.

Os métodos que utilizam o Princípio da Máxima Verossimilhança são os que levam à obtenção dos melhores parâmetros, pois consideram

os erros aleatórios inerentes a todas as variáveis medidas, tratando-os estatisticamente. Assim, obtém-se com este método não apenas os parâmetros, mas também uma estimativa das incertezas a eles associadas. Tal informação é de grande valia para o engenheiro, facilitando não só a escolha do melhor modelo, como também a estimativa das incertezas dos cálculos efetuados usando-se o modelo e o conjunto de parâmetros estimados.

Neste trabalho, o ajuste de parâmetros foi efetuado através do procedimento em duas etapas, escolhendo-se os seguintes métodos de minimização e funções-objetivo:

1. Estimativa inicial dos parâmetros através do Método Simplex de Nelder e Mead (1965), utilizando o programa desenvolvido por Fredenslund et al. (1977) e a FO em termos de atividades (a), como segue :

$$F_a = \sum_k^M \sum_t^N \left[\left(a_{ik}^I - a_{ik}^{II} \right) / \left(a_{ik}^I + a_{ik}^{II} \right) \right]^2, \quad (V.9)$$

onde, M é o número de linhas de amarração e N é o número de componentes.

2. Ajuste final dos parâmetros através do programa desenvolvido neste trabalho, que usa o método de minimização baseado no Princípio da Máxima Verossimilhança adaptado por Niesen e Yesavage (1989) para funções implícitas, e a FO em termos de frações molares (X) e temperaturas (T), como segue :

$$F_x = \sum_k^M \frac{(T_k^e - T_k^c)^2}{\sigma_{T_k}^2} + \sum_k^M \sum_t^N \sum_j^{\pi} \frac{(X_{ijk}^e - X_{ijk}^c)^2}{\sigma_{x_{ijk}}^2}, \quad (V.10)$$

onde, M é o número de linhas de amarração, N é o número de componentes, π é o número de fases (I ou II) e σ é o desvio-padrão de cada variável.

O método de Niesen e Yesavage (1989) e o programa desenvolvido, neste trabalho, para ajuste de parâmetros usando o Princípio da Máxima Verossimilhança, estão descritos nos itens V.5 e V.6.

Embora assim resumido, em duas etapas, pareça simples, o ajuste de parâmetros dos modelos termodinâmicos para representação do equilíbrio líquido-líquido é, na maioria das vezes, uma tarefa exaustiva e complexa. A não-linearidade dos modelos leva à existência de diversos pontos de mínimos locais, para os quais o método de minimização pode convergir, levando a um conjunto de parâmetros que não é o adequado. Assim, uma vez que se está procurando o ponto de mínimo global, onde a energia livre de Gibbs é mínima em relação a todas as modificações possíveis do sistema (capítulo II), o conjunto de parâmetros que satisfaz ao mínimo local, não deve dar bons resultados quando utilizado para gerar linhas de amarração e curvas binodais a partir das equações de equilíbrio : ($a_i^I = a_i^{II}$). Deste modo, no processo de ajuste de parâmetros só se considera que o conjunto de parâmetros obtido é o ótimo, quando obtém-se também bons resultados nas linhas de amarração geradas com os mesmos. Este processo de ajuste, e posterior correlação dos dados, pode ter que ser repetido diversas vezes até que se obtenha o conjunto de parâmetros adequado.

V.4.2 - MODIFICAÇÃO DO MODELO DE HALA (1983) PARA O EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

O modelo de Hala (1983), originalmente desenvolvido para representar o equilíbrio líquido-vapor,

foi modificado neste trabalho, com o intuito de adaptá-lo à representação de dados de equilíbrio líquido-líquido em sistemas eletrolíticos. Hála (1983) testou o modelo usando como contribuição de curto alcance a expressão de Wilson. As equações originais deste modelo, encontram-se descritas no item III.4, deste trabalho.

A modificação proposta consiste em substituir a expressão de Wilson pela equação T-K-W, desenvolvida por Tsuboka e Katayama (1975), que é uma adaptação da expressão de Wilson, com o intuito de representar o equilíbrio líquido-líquido. Segundo os autores, esta expressão é superior à equação NRTL na representação de dados ternários de equilíbrio líquido-líquido em sistemas não-eletrolíticos. Bueno (1990) testou a equação T-K-W para os sistemas Água - Etanol - Hexano e Água - Etanol - Ciclohexano, obtendo bons resultados, em geral, equivalentes aos obtidos através dos modelos NRTL e UNIQUAC. Assim, com a substituição da equação de Wilson pela T-K-W, esperava-se que o modelo reproduzisse bem os dados de equilíbrio líquido-líquido em sistemas eletrolíticos, à semelhança dos resultados obtidos por Hála (1983) para o equilíbrio líquido-vapor. Entretanto, deve-se adiantar que, para o sistema estudado, Acetato de Etila - Etanol - Água - Acetato de Sódio, não obteve-se sucesso com esta modificação, como se verá no item V.7.

A equação de Hála (1983) modificada para o equilíbrio líquido-líquido de sistemas eletrolíticos é constituída por dois termos, o primeiro, continua sendo igual ao termo empírico proposto por Hála (1983) para o equilíbrio líquido-vapor, e o segundo termo é a expressão de T-K-W. As expressões para os coeficientes de atividade (γ) tiveram que ser derivadas das expressões de G^E , advindas dos artigos de Hála (1983) e de Tsuboka e Katayama (1975), apresentando a seguinte forma final, para sistemas com um (1) eletrólito :

a) Para os componentes moleculares :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_k = & X_i^{3/2} \left[E_{ik} - \frac{3}{2} \left(\sum_j^J E_{ij} X_j \right) \right] \\ & - \ln \left(\sum_m^N X_m \Lambda_{mk} \right) - \sum_m^N \left(X_m \Lambda_{km} / \sum_{m'}^N X_{m'} \Lambda_{m'm} \right) \\ & + \ln \left(\sum_m^N X_m \rho_{mk} \right) + \sum_m^N \left(X_m \rho_{km} / \sum_{m'}^N X_{m'} \rho_{m'm} \right) \end{aligned} \quad (V.11)$$

b) Para o componente eletrolítico :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = & 3/2 X_i^{1/2} \left(1 - X_i \right) \cdot \left(\sum_j^J E_{ij} X_j \right) \\ & - \ln \left(\sum_m^N X_m \Lambda_{mi} \right) - \sum_m^N \left(X_m \Lambda_{im} / \sum_{m'}^N X_{m'} \Lambda_{m'm} \right) \\ & + \ln \left(\sum_m^N X_m \rho_{mi} \right) + \sum_m^N \left(X_m \rho_{im} / \sum_{m'}^N X_{m'} \rho_{m'm} \right) \end{aligned} \quad (V.12)$$

Para as equações acima, valem as expressões a seguir :

$$\rho_{mm'} = v_m / v_{m'} \quad (V.13)$$

$$\Lambda_{mm'} = \rho_{mm'} \exp \left[- (\lambda_{mm'} - \lambda_{m'm'}) / RT \right] \quad (V.14)$$

A relação $-(\lambda_{mm'} - \lambda_{m'm'}) / R$ pode ser denominada parâmetro energético de interação binária (A_{ij}), cuja unidade é o Kelvin (K).

$$X_i = \frac{\nu_i n_i}{\nu_i n_i + \sum_j n_j} \quad (\text{V.15})$$

$$X_k = \frac{n_k}{\nu_i n_i + \sum_j n_j} \quad (\text{V.16})$$

Deve-se ressaltar que quando um dos componentes do par binário é um eletrólito :

$$\Lambda_{ki} = \Lambda_{ik} \quad (\text{V.17})$$

quando os dois são espécies moleculares :

$$\Lambda_{kj} \neq \Lambda_{jk} \quad (\text{V.18})$$

onde, k, j = componentes não-eletrolíticos,

i = componente eletrolítico,

m e m' = qualquer componente (eletrolítico e não-eletrolítico)

J = número total de componentes não-eletrolíticos,

N = número total de componentes do sistema.

Deve-se ainda observar que, nas duas expressões para o cálculo do coeficiente de atividade (γ), os termos referentes à expressão de T-K-W são idênticos por mera coincidência, uma vez que, usaram-se expressões diferentes para a dedução dos mesmos, equação (II.9) para os componentes não-eletrolíticos e equação (II.16) para o componente eletrolítico.

O volume molar dos componentes moleculares foi calculado pela equação de Rackett. Para o sal adotou-se o volume molar aparente do Acetato de Sódio a infinita diluição na Água (Millero, 1971).

V.5 - PROGRAMA DE COMPUTADOR PARA TRATAMENTO DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO - ELLMXV

O programa *ELLMXV* foi desenvolvido com o intuito de reunir os diversos programas utilizados nas várias etapas de tratamento de dados de equilíbrio líquido-líquido. Este programa permite :

- 1 - Ajuste de Parâmetros, utilizando as seguintes opções:
 - a) Método Simplex de Nelder-Mead, com função-objetivo (FO) em termos de diferenças de atividades - Subrotina *NELMID*;
 - b) Método da Máxima Verossimilhança Aplicado a Restrições Implícitas (Niesen e Yesavage, 1989), com FO em termos de frações molares e temperaturas - Subrotina *MAXVELL*;
 - c) Ajuste inicial usando o método de Nelder-Mead e FO em termos de atividades, e ajuste final usando o método da Máxima Verossimilhança e FO em termos de frações molares e temperaturas - Subrotinas *NELMID* e *MAXVELL*;
- 2 - Cálculo de linhas de amarração, e teste de estabilidade das mesmas - Subrotina *TIELINE*;
- 3 - Cálculo de curva binodal, para sistemas ternários - Subrotina *BINODAL*.

O programa *ELLMXV* lê e cria arquivos de dados contendo variáveis de controle, dados experimentais, dados de componentes puros, estimativas iniciais de parâmetros, tipo de modelo a ser utilizado, e imprime resultados em arquivos de saída. Entretanto, possui capacidade de gerenciamento limitada, não permitindo interações entre as quatro subrotinas principais , *NELMID*, *MAXVELL*, *TIELINE* e *BINODAL*, mas apenas escolha de rumos.

Neste programa, merece destaque a subrotina *MAXVELL* por ter sido inteiramente desenvolvida neste trabalho, uma vez que, não se tem conhecimento da existência de programas que utilizem a metodologia desenvolvida por Niesen e Yesavage (1989) para o Princípio da Máxima Verossimilhança Aplicado a Restrições Implícitas. A subrotina, bem como o método, encontram-se descritos no item V.6.

A seguir se fará uma descrição sucinta das quatro subrotinas principais, e se apresentará um diagrama de blocos do programa *ELLMXV*.

Descrição sucinta das principais subrotinas de *ELLMXV* :

i) Subrotina *NELMID*

Objetivo - Ajustar parâmetros através da minimização da FO em termos de diferenças de atividades (equação V.9),

Método - Nelder e Mead (1965),

Referência - Fredenslund et al. (1977).

ii) Subrotina *MAXVELL*

Objetivo - Ajustar parâmetros através da minimização da FO em termos de diferenças entre as frações molares, e as temperaturas, calculadas e experimentais (equação V.10),

Método - Princípio da Máxima Verossimilhança Aplicado a Restrições Implícitas,

Referência - Niesen e Yesavage (1989), Prausnitz et al. (1980), este trabalho.

iii) Subrotina *TIELINE*

Objetivo - Calcular linhas de amarração e testar a estabilidade das mesmas,

Método - Flash Isotérmico,

Referência - Fredenslund et al. (1977).

iv) Subrotina *BINODAL*

Objetivo - Calcular curvas binodais para sistemas ternários.

Método - Fredenslund et al. (1980)

Referência - Sørensen e Arlt (1980).

Condições gerais de uso do programa :

- a) No. máximo de pontos experimentais = 30
- b) No. máximo de parâmetros para ajuste = 20
- c) No. máximo de componentes = 4
- d) Modelos : UNIQUAC, NRTL, T-K-W, Chen, e Hála Modificado.
- e) Os modelos de Chen e Hála só podem ser usados para sistemas onde :

$$\nu_a + \nu_c = z_a + z_c ,$$

onde, ν_a = número de ânions,

ν_c = número de cátions,

z_a = carga, em valor absoluto, do ânion,

z_c = carga, em valor absoluto, do cátion

Esta condição só é satisfeita quando os dois íons têm cargas iguais a 1 (um), ou quando têm cargas diferentes, em valor absoluto. Entretanto, quando os íons têm cargas iguais e maiores que 1 (um), em valor absoluto, isto não

acontece, a exemplo, do Sulfato de Cálcio (CaSO_4) :



onde, $\nu_a + \nu_c = 2$

$z_a + z_c = 4$,

logo, $\nu_a + \nu_c \neq z_a + z_c$.

f) Os modelos de Chen e Hála foram desenvolvidos para sistemas multicomponentes com apenas 1 (um) componente eletrolítico.

As quatro subrotinas principais fazem uso de várias outras, merecendo destaque a subrotina *FUNC*G. Esta subrotina calcula os coeficientes de atividade (γ), usando o modelo escolhido na entrada de dados. Com os coeficientes de atividade, a subrotina calcula as equações de equilíbrio do sistema (restrições) :

$$F = (X_i \gamma_i)^I - (X_i \gamma_i)^{II} , \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{V.19})$$

No Apêndice V encontram-se exemplos de arquivos de saída gerados pelo programa *ELLMXV*.

A seguir se descreverá o diagrama de blocos do programa, Figura V.6.

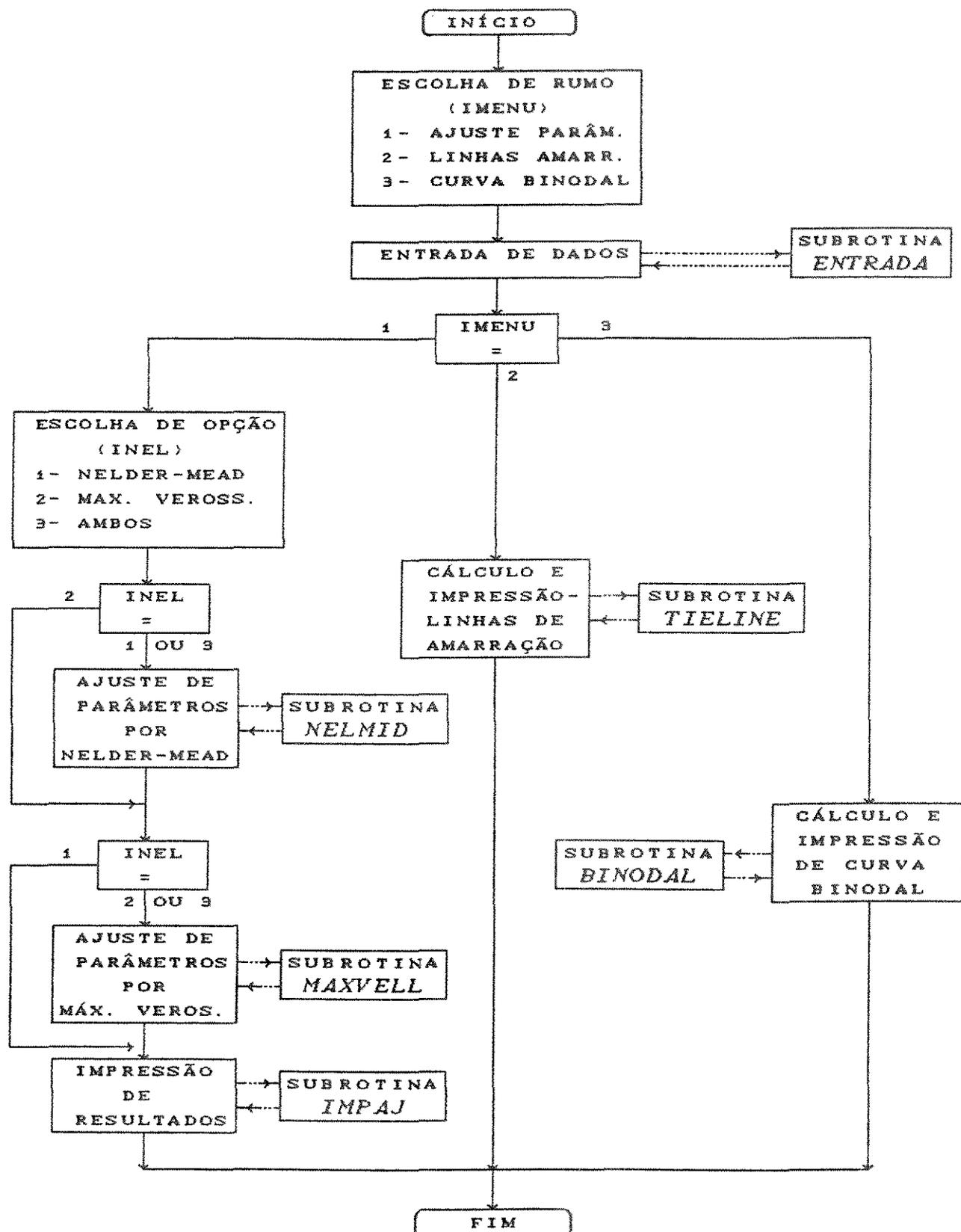


Fig. V.6 - Diagrama de Blocos do Programa ELLMXV

V.6 - PRINCÍPIO DA MÁXIMA VEROSSIMILHANÇA APLICADO A RESTRIÇÕES IMPLÍCITAS

O Princípio da Máxima Verossimilhança, originalmente formulado por Fischer em 1925, é o mais sofisticado dentre os métodos estatísticos para ajuste de parâmetros, uma vez que leva em consideração os erros associados a todas as variáveis medidas experimentalmente. Assim, obtém-se com este método os melhores ajustes para os parâmetros.

Anderson et al. (1978) desenvolveram um método para ajuste de parâmetros de modelos não-lineares, baseado no princípio da máxima verossimilhança e utilizando restrições explícitas nas variáveis dependentes (funções das variáveis independentes). Os autores ressaltam que um algoritmo baseado neste método deve convergir rapidamente, devido à semelhança com o método iterativo de Gauss-Newton e à facilidade de adaptação ao procedimento do "Passo-limite", desenvolvido por Law e Bailey (1963) para acelerar a convergência e evitar oscilações.

Prausnitz et al. (1980) publicaram um programa para computador, baseado no método de Anderson et al. (1978), obtendo excelentes resultados para o equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários.

Bueno (1990) e Andrade (1991) modificaram o programa de Prausnitz et al. (1980), adaptando-o ao equilíbrio líquido-líquido, obtendo, porém, um algoritmo muito sensível às estimativas iniciais das composições e parâmetros, e que nem sempre convergia.

Niesen e Yesavage (1989) modificaram o método de Anderson et al. (1978), adaptando-o ao uso com restrições implícitas, tornando-o adequado ao ajuste de parâmetros de modelos para representação do equilíbrio líquido-líquido. Por restrições implícitas entende-se aquelas onde não se pode explicitar as variáveis dependentes como funções das variáveis independentes.

Neste trabalho, o método originalmente desenvolvido por Niesen e Yesavage (1989) para duas restrições implícitas foi

estendido para uso com três e quatro restrições implícitas, de modo a permitir o tratamento de dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários e quaternários, respectivamente, além dos sistemas binários. Posteriormente, se desenvolveu um programa para computador (subrotina *MAXVELL*), baseado neste método, utilizando-se ainda as técnicas de aceleração de convergência e prevenção de oscilações, de Law e Bailey (1963).

O Princípio da Máxima Verossimilhança Aplicado a Restrições Implícitas, bem como as modificações introduzidas no método, e a subrotina *MAXVELL*, encontram-se descritos nos próximos itens.

V.6.1 - DESCRIÇÃO DO MÉTODO

O Princípio da Máxima Verossimilhança Aplicado a Equações Implícitas foi originalmente desenvolvido por Niesen e Yesavage (1989) para duas restrições, conforme está resumido a seguir :

i) MÉTODO DE NIESEN E YESAVAGE (1989)

"Sejam N pontos experimentais (linhas de amarração), constituídos por M variáveis medidas, sendo K variáveis independentes. χ é um vetor constituído dos valores experimentais das variáveis independentes, e tem comprimento NK . Para o caso de duas variáveis dependentes, Y e Z são vetores que contêm os valores medidos para essas variáveis e possuem comprimento N .

As duas variáveis dependentes requerem duas restrições para relacioná-las às variáveis independentes e aos parâmetros, ou seja :

$$F(\chi, Y, Z, \theta) = 0 \quad (V.20)$$

$$G(\chi, Y, Z, \theta) = 0 \quad (V.21)$$

onde θ é um vetor constituído por L parâmetros ajustáveis, e F e G são vetores de comprimento N . No equilíbrio líquido-líquido, essas restrições provém da igualdade das atividades dos componentes i nas duas fases em equilíbrio, isto é: $a_i^I = a_i^{II}$, onde $i = 1, \dots, N$. Para os sistemas binários, por exemplo, as expressões (V.20) e (V.21) representam as seguintes relações:

$$F = (X_1 \gamma_1)^I - (X_1 \gamma_1)^{II} = 0 \quad (V.22)$$

$$G = (X_2 \gamma_2)^I - (X_2 \gamma_2)^{II} = 0 \quad (V.23)$$

O critério de convergência é escolhido como a minimização da função-objetivo (S), obtida a partir da função verossimilhança do método original da máxima verossimilhança, ou seja:

$$S = (\chi - \chi^m)^T \lambda (\chi - \chi^m) + (Y - Y^m)^T \varphi (Y - Y^m) + (Z - Z^m)^T \delta (Z - Z^m) \quad (V.24)$$

onde, m = valor medido

τ = transposta da matriz

λ = matriz diagonal (NK, NK), cujos elementos são o inverso do quadrado dos desvios-padrão das variáveis independentes.

φ e δ = matrizes diagonais (N, N), cujos elementos são o inverso do quadrado dos desvios-padrão das variáveis dependentes, Y e Z , respectivamente.

O próximo passo é expressar Y e Z nas restrições (V.20) e (V.21), como funções de χ e θ , e substituí-las na equação (V.24), obtendo-se a função-objetivo (S) como função apenas das variáveis

independentes (χ) e dos parâmetros (θ), de modo a poder minimizá-la em relação a χ e a θ , como segue :

$$\delta S / \delta \chi = 0 \quad (\text{V.25})$$

$$\delta S / \delta \theta = 0 \quad (\text{V.26})$$

Para eliminar Y e Z da equação (V.24), tem-se que escrevê-los como funções de χ e θ , através das restrições (V.20) e (V.21). Porém, em virtude destas equações não serem lineares nas variáveis dependentes e independentes, tem-se que linearizá-las através de uma expansão em séries de Taylor de 1ª. ordem, em torno das estimativas mais recentes dos parâmetros e das variáveis independentes. Assim, as restrições ganham a forma :

$$\begin{aligned} F \cong F^r + F_{\chi} (\chi - \chi^r) + F_Y (Y - Y^r) + F_Z (Z - Z^r) + \\ + F_{\theta} (\theta - \theta^r) \end{aligned} \quad (\text{V.27})$$

$$\begin{aligned} G \cong G^r + G_{\chi} (\chi - \chi^r) + G_Y (Y - Y^r) + G_Z (Z - Z^r) + \\ + G_{\theta} (\theta - \theta^r) \end{aligned} \quad (\text{V.28})$$

onde, F^r , G^r = valor assumido pela função F ou G, na iteração anterior (r),

F e $G = 0$ (por definição, equações V.20 e V.21)

F_{χ} , G_{χ} = derivadas de F e G, em relação às variáveis independentes χ , sendo matrizes esparsas de tamanho (N,NK),

F_Y , G_Y , F_Z , G_Z = derivadas de F e G, em relação às variáveis dependentes Y e Z, sendo matrizes diagonais de tamanho (N,N),

F_e^r , G_e^r = derivadas de F e G, em relação a cada parâmetro, sendo matrizes (N,L),

superscrito r = iteração anterior.

O erro associado às aproximações das equações (V.27) e (V.28) tende a zero quando a convergência é alcançada.

As equações lineares, (V.27) e (V.28), podem ser resolvidas para $(Y - Y^r)$ e $(Z - Z^r)$, em termos de χ e θ , e dos valores de F e G na iteração anterior (F^r e G^r), obtendo-se :

$$\begin{aligned} \Delta Z = Z - Z^r = & - (G_Z^r - G_Y^r F_Y^{-1} F_Z^r)^{-1} ((G^r - G_Y^r F_Y^{-1} F^r) \\ & + (G_X^r - G_Y^r F_Y^{-1} F_X^r) (\chi - \chi^r) \\ & + (G_e^r - G_Y^r F_Y^{-1} F_e^r) (\theta - \theta^r)) \end{aligned} \quad (V.29)$$

$$\begin{aligned} \Delta Y = Y - Y^r = & - (G_Y^r - G_Z^r F_Z^{-1} F_Y^r)^{-1} ((G^r - G_Z^r F_Z^{-1} F^r) \\ & + (G_X^r - G_Z^r F_Z^{-1} F_X^r) (\chi - \chi^r) \\ & + (G_e^r - G_Z^r F_Z^{-1} F_e^r) (\theta - \theta^r)) \end{aligned} \quad (V.30)$$

As funções obtidas para as variáveis Y e Z através das expressões (V.29) e (V.30), podem ser substituídas na equação (V.24), obtendo-se uma expressão para a função-objetivo (S), em termos das variáveis independentes χ , dos parâmetros θ , dos valores assumidos pelas variáveis e funções na iteração anterior (F^r , G^r , Y^r , Z^r) e das variáveis medidas (χ^m , Y^m , etc.). Esta

expressão tem a seguinte forma :

$$\begin{aligned}
 S = & (\chi - \chi^m)^T \lambda (\chi - \chi^m) + [f^r - Y^m + f_x (\chi - \chi^r) + \\
 & + f_\theta (\theta - \theta^r)]^T \varphi [f^r - Y^m + f_x (\chi - \chi^r) + f_\theta (\theta - \theta^r)] + \\
 & + [g^r - Z^m + g_x (\chi - \chi^r) + g_\theta (\theta - \theta^r)]^T \delta * \\
 & * [g^r - Z^m + g_x (\chi - \chi^r) + g_\theta (\theta - \theta^r)] \quad (V. 31)
 \end{aligned}$$

onde,

$$f^r = Y^r - (G_Y - G_Z F_Z^{-1} F_Y)^{-1} (G^r - G_Z F_Z^{-1} F^r) \quad (V. 32a)$$

$$f_x = - (G_Y - G_Z F_Z^{-1} F_Y)^{-1} (G_x - G_Z F_Z^{-1} F_x) \quad (V. 32b)$$

$$f_\theta = - (G_Y - G_Z F_Z^{-1} F_Y)^{-1} (G_\theta - G_Z F_Z^{-1} F_\theta) \quad (V. 32c)$$

$$g^r = Z^r - (G_Z - G_Y F_Y^{-1} F_Z)^{-1} (G^r - G_Y F_Y^{-1} F^r) \quad (V. 32d)$$

$$g_x = - (G_Z - G_Y F_Y^{-1} F_Z)^{-1} (G_x - G_Y F_Y^{-1} F_x) \quad (V. 32e)$$

$$g_\theta = - (G_Z - G_Y F_Y^{-1} F_Z)^{-1} (G_\theta - G_Y F_Y^{-1} F_\theta) \quad (V. 32f)$$

A derivada da expressão V.31 (S) em relação a χ e θ , (equações V.25 e V.26), leva às seguintes expressões :

$$\Delta\theta = \theta - \theta^r = - [TT - R^T D^{-1} R]^{-1} [U - R^T D^{-1} Q] \quad (V. 33)$$

$$\Delta\chi = \chi - \chi^r = - D^{-1} [Q + R \Delta\theta] \quad (V. 34)$$

onde as matrizes e vetores são definidos como segue :

$$D = \lambda + f_{\chi}^T \phi f_{\chi} + g_{\chi}^T \delta g_{\chi} \quad (V. 35a)$$

$$R = f_{\chi}^T \phi f_{\theta} + g_{\chi}^T \delta g_{\theta} \quad (V. 35b)$$

$$TT = f_{\theta}^T \phi f_{\theta} + g_{\theta}^T \delta g_{\theta} \quad (V. 35c)$$

$$U = f_{\theta}^T \phi \Delta Y^m + g_{\theta}^T \delta \Delta Z^m \quad (V. 35d)$$

$$Q = \lambda \Delta \chi^m + f_{\chi}^T \phi \Delta Y^m + g_{\chi}^T \delta \Delta Z^m \quad (V. 35e)$$

$$\Delta \chi^m = \chi^r - \chi^m \quad (V. 35f)$$

$$\Delta Y^m = f^r - Y^m \quad (V. 35g)$$

$$\Delta Z^m = g^r - Z^m \quad (V. 35h)''$$

A expressão (V.31), usando as variáveis redefinidas nas expressões (V.32a) - (V.32f), e as expressões de (V.33) e (V.34) são semelhantes àquelas obtidas por Anderson et al. (1978) para restrições explícitas, e são equivalentes as equações utilizadas por Prausnitz et al. (1980) no programa para ajuste de parâmetros de modelos Termodinâmicos para representação do equilíbrio líquido-vapor.

Assim, o novo algoritmo desenvolvido neste trabalho torna-se semelhante ao de Prausnitz et al. (1980) a partir das expressões (V.33), incluindo o método de aceleração de convergência utilizado por estes autores.

As equações (V.33) e (V.34) são a base do método do Máxima Verossimilhança, sendo θ e χ as novas estimativas para as variáveis independentes, que substituídas nas expressões (V.29) e (V.30) levam à

obtenção de novas estimativas para as variáveis dependentes, Y e Z. O novo valor de S (S_n) é calculado a partir da expressão (V.31) e comparado com o valor da iteração anterior, sendo esta diferença ($S_n - S$) utilizada para verificar se o método está convergindo.

Niesen e Yesavage (1989) propuseram que o método convergiria quando $(S_n - S)/S_n$ fosse menor que uma tolerância previamente admitida. Entretanto, resolveu-se adotar como critério de convergência, a variação nos valores dos parâmetros entre duas iterações consecutivas, ou seja : $(\theta - \theta^r)/\theta < \text{tol.}$. Este novo critério de convergência foi proposto em virtude da função-objetivo (S) nem sempre ser sensível a variações relativamente grandes nos parâmetros, o que levava ao término do programa sem a real convergência destes parâmetros.

ii) EXTENSÃO DO MÉTODO DE NIESEN E YESAVAGE PARA 3 (TRÊS) E 4 (QUATRO) RESTRIÇÕES IMPLÍCITAS

Neste trabalho, em virtude de se estar estudando sistemas líquidos ternários e quaternários, foi necessário estender o método de Niesen e Yesavage para três e quatro restrições implícitas, respectivamente.

Para efetuar a extensão do método, seguiu-se o mesmo procedimento matemático utilizado pelos autores. Para o sistema com quatro restrições, onde o número de equações, matrizes e vetores é muito grande, o tratamento matemático tornou-se bastante tedioso.

As equações obtidas para os sistemas com três e quatro restrições implícitas estão discriminadas a seguir. O tratamento matemático será omitido, em virtude de ter sido descrito no item anterior (i).

ii.a) TRÊS RESTRIÇÕES IMPLÍCITAS

Restrições :

$$F(\chi, Y, Z, W, \theta) = 0 \quad (V. 36)$$

$$G(\chi, Y, Z, W, \theta) = 0 \quad (V. 37)$$

$$H(\chi, Y, Z, W, \theta) = 0 \quad (V. 38)$$

onde, χ = vetor de variáveis independentes (NK) Y, Z e W = vetores de variáveis dependentes (ND) θ = vetor de parâmetros (L)

A função-objetivo tem a forma :

$$S = (\chi - \chi^m)^T \lambda (\chi - \chi^m) + (Y - Y^m)^T \rho (Y - Y^m) + \\ + (Z - Z^m)^T \delta (Z - Z^m) + (W - W^m)^T \xi (W - W^m) \quad (V. 39)$$

As expressões para as variáveis dependentes, como funções das variáveis independentes (χ) e dos parâmetros (θ), são iguais a :

$$\Delta Y = Y - Y^r = - k^{-1} (y_1 + y_2 \Delta \chi + y_3 \Delta \theta) \quad (V. 40)$$

$$\Delta Z = Z - Z^r = - a^{-1} (z_1 + z_2 \Delta \chi + z_3 \Delta \theta) \quad (V. 41)$$

$$\Delta W = W - W^r = + w_1^{-1} (w_2 + w_3 \Delta \chi + w_4 \Delta \theta) \quad (V. 42)$$

onde,

superscrito r = iteração anterior

$$y_1 = l + u w_1^{-1} w_2, \quad y_2 = m + u w_1^{-1} w_3 \quad (V. 43a, b)$$

$$y_3 = n + u w_1^{-1} w_4, \quad z_1 = b + x w_1^{-1} w_2 \quad (V. 43c, d)$$

$$z_2 = c + x w_1^{-1} w_3, \quad z_3 = d + x w_1^{-1} w_4 \quad (V. 43e, f)$$

$$w_1 = r k^{-1} u + s a^{-1} x \quad , \quad w_2 = p - r k^{-1} l - s a^{-1} b \quad (\text{V. 43g, h})$$

$$w_3 = q - r k^{-1} m - s a^{-1} c \quad , \quad w_4 = t - r k^{-1} n - s a^{-1} d \quad (\text{V. 43i, j})$$

$$a = G_Z - G_Y F_Y^{-1} F_Z \quad , \quad b = G^r - G_Y F_Y^{-1} F^r \quad (\text{V. 43k, l})$$

$$c = G_x - G_Y F_Y^{-1} F_x \quad , \quad d = G_\theta - G_Y F_Y^{-1} F_\theta \quad (\text{V. 43m, n})$$

$$k = G_Y - G_Z F_Z^{-1} F_Y \quad , \quad l = G^r - G_Z F_Z^{-1} F^r \quad (\text{V. 43o, p})$$

$$m = G_x - G_Z F_Z^{-1} F_x \quad , \quad n = G_\theta - G_Z F_Z^{-1} F_\theta \quad (\text{V. 43q, r})$$

$$p = H^r - H_W G_W^{-1} G^r \quad , \quad q = H_x - H_W G_W^{-1} G_x \quad (\text{V. 43s, t})$$

$$r = H_Y - H_W G_W^{-1} G_Y \quad , \quad s = H_Z - H_W G_W^{-1} G_Z \quad (\text{V. 43u, v})$$

$$t = H_\theta - H_W G_W^{-1} G_\theta \quad , \quad u = G_W - G_Z F_Z^{-1} F_W \quad (\text{V. 43w, x})$$

$$x = G_W - G_Y F_Y^{-1} F_W \quad (\text{V. 43y})$$

$H_x, H_Y, H_Z, H_W =$ derivadas de H em relação à χ, Y, Z e W .

$F_W, G_W =$ derivadas de F e G em relação à W ,

As outras derivadas já foram definidas no item (i).

A substituição das expressões (V. 40), (V. 41) e (V. 42) na expressão (V. 39) leva à obtenção da função-objetivo em termos das variáveis independentes χ e dos parâmetros θ , como segue :

$$\begin{aligned} S = & (\chi - \chi^m)^T \lambda (\chi - \chi^m) + [\Delta Y^m + f_x (\chi - \chi^r) + \\ & + f_\theta (\theta - \theta^r)]^T \varphi [\Delta Y^m + f_x (\chi - \chi^r) + f_\theta (\theta - \theta^r)] + \\ & + [\Delta Z^m + g_x (\chi - \chi^r) + g_\theta (\theta - \theta^r)]^T \delta * \\ & * [\Delta Z^m + g_x (\chi - \chi^r) + g_\theta (\theta - \theta^r)] + \\ & + [\Delta W^m + h_x (\chi - \chi^r) + h_\theta (\theta - \theta^r)]^T \xi * \\ & * [\Delta W^m + h_x (\chi - \chi^r) + h_\theta (\theta - \theta^r)] \end{aligned} \quad (\text{V. 44})$$

$$\text{onde, } \Delta\chi^m = \chi^r - \chi^m \quad (\text{V. 45a})$$

$$\Delta Y^m = f^r - Y^m \quad (\text{V. 45b})$$

$$\Delta Z^m = g^r - Z^m \quad (\text{V. 45c})$$

$$\Delta W^m = h^r - W^m \quad (\text{V. 45d})$$

$$f^r = Y^r - k^{-1} y_1 \quad (\text{V. 45e})$$

$$f_x = -k^{-1} y_2 \quad (\text{V. 45f})$$

$$f_e = -k^{-1} y_3 \quad (\text{V. 45g})$$

$$g^r = Z^r - a^{-1} z_1 \quad (\text{V. 45h})$$

$$g_x = -a^{-1} z_2 \quad (\text{V. 45i})$$

$$g_e = -a^{-1} z_3 \quad (\text{V. 45j})$$

$$h^r = W^r + w_1^{-1} w_2 \quad (\text{V. 45k})$$

$$h_x = +w_1^{-1} w_3 \quad (\text{V. 45l})$$

$$h_e = +w_1^{-1} w_4 \quad (\text{V. 45m})$$

Observa-se que a expressão (V.44) é semelhante à expressão (V.31) de Niesen e Yesavage a menos do último termo, que leva em consideração a variável W , e das redefinições (V.45a) - (V.45m) para as variáveis f^r , f_x , f_e , g^r , etc.

Usando-se as duas condições de minimização (V.25) e (V.26), obtém-se :

$$\Delta\theta = \theta - \theta^r = - [TT - R^T D^{-1} R]^{-1} [U - R^T D^{-1} Q] \quad (\text{V. 46})$$

$$\Delta\chi = \chi - \chi^r = - D^{-1} [Q + R \Delta\theta] \quad (\text{V. 47})$$

As expressões (V.46) e (V.47) são idênticas às expressões (V.33) e (V.34). Entretanto os vetores e matrizes são redefinidos como segue :

$$D = \lambda + f_x^T \phi f_x + g_x^T \delta g_x + h_x^T \xi h_x \quad (\text{V.48a})$$

$$R = f_x^T \phi f_e + g_x^T \delta g_e + h_x^T \xi h_e \quad (\text{V.48b})$$

$$TT = f_e^T \phi f_e + g_e^T \delta g_e + h_e^T \xi h_e \quad (\text{V.48c})$$

$$U = f_e^T \phi \Delta Y^m + g_e^T \delta \Delta Z^m + h_e^T \xi \Delta W^m \quad (\text{V.48d})$$

$$Q = \lambda \Delta \chi^m + f_x^T \phi \Delta Y^m + g_x^T \delta \Delta Z^m + h_x^T \xi \Delta W^m \quad (\text{V.48e})$$

As expressões (V.48a) - (V.48e) diferem das expressões (V.35a) - (V.35e), de Niesen e Yesavage (1989), apenas pela presença do último termo, referente à variável W e à restrição H.

ii. b) QUATRO RESTRIÇÕES IMPLÍCITAS

Restrições :

$$F(\chi, Y, Z, W, V, \theta) = 0 \quad (\text{V.49})$$

$$G(\chi, Y, Z, W, V, \theta) = 0 \quad (\text{V.50})$$

$$H(\chi, Y, Z, W, V, \theta) = 0 \quad (\text{V.51})$$

$$I(\chi, Y, Z, W, V, \theta) = 0 \quad (\text{V.52})$$

onde, χ = vetor de variáveis independentes (NK)

Y, Z, W e V = vetores de variáveis dependentes (N)

θ = vetor de parâmetros (L)

A função-objetivo tem a forma :

$$S = (\chi - \chi^m)^T \lambda (\chi - \chi^m) + (Y - Y^m)^T \varphi (Y - Y^m) + \\ + (Z - Z^m)^T \delta (Z - Z^m) + (W - W^m)^T \xi (W - W^m) + \\ + (V - V^m)^T \psi (V - V^m) \quad (V.53)$$

As expressões para as variáveis dependentes, como funções das variáveis independentes (χ) e dos parâmetros (θ), são iguais a :

$$\Delta Y = Y - Y^r = - k^{-1} (y_4 + y_5 \Delta \chi + y_6 \Delta \theta) \quad (V.54)$$

$$\Delta Z = Z - Z^r = - a^{-1} (z_4 + z_5 \Delta \chi + z_6 \Delta \theta) \quad (V.55)$$

$$\Delta W = W - W^r = + w_1^{-1} (w_6 + w_7 \Delta \chi + w_8 \Delta \theta) \quad (V.56)$$

$$\Delta V = V - V^r = - v_1^{-1} (v_2 + v_3 \Delta \chi + v_4 \Delta \theta) \quad (V.57)$$

onde,

superscrito r = iteração anterior

$$v_1 = s' - q'a^{-1}a' - q'a^{-1}x w_1^{-1} w_5 + r'w_1^{-1}w_5 \quad (V.58a)$$

$$v_2 = d' - q'a^{-1}b - q'a^{-1}x w_1^{-1} w_2 + r'w_1^{-1}w_2 \quad (V.58b)$$

$$v_3 = l' - q'a^{-1}c - q'a^{-1}x w_1^{-1} w_3 + r'w_1^{-1}w_3 \quad (V.58c)$$

$$v_4 = t' - q'a^{-1}d - q'a^{-1}x w_1^{-1} w_4 + r'w_1^{-1}w_4 \quad (V.58d)$$

$$w_5 = c' - r k^{-1}b' - s a^{-1}a' \quad (V.58e)$$

$$w_6 = w_2 - w_5 v_1^{-1} v_2, \quad w_7 = w_3 - w_5 v_1^{-1} v_3 \quad (V.58f, g)$$

$$w_8 = w_4 - w_5 v_1^{-1} v_4 \quad (V.58h)$$

$$z_4 = b + x w_1^{-1} w_6 - a' v_1^{-1} v_2 \quad (V.58i)$$

$$z_5 = c + x w_1^{-1} w_7 - a' v_1^{-1} v_3 \quad (V.58j)$$

$$z_6 = d + x w_1^{-1} w_8 - a' v_1^{-1} v_4 \quad (\text{V. 58k})$$

$$y_4 = l + u w_1^{-1} w_6 - b' v_1^{-1} v_2 \quad (\text{V. 58l})$$

$$y_5 = m + u w_1^{-1} w_7 - b' v_1^{-1} v_3 \quad (\text{V. 58m})$$

$$y_6 = n + u w_1^{-1} w_8 - b' v_1^{-1} v_4 \quad (\text{V. 58n})$$

$$a' = G_V - G_Y F_Y^{-1} F_V, \quad b' = G_V - G_Z F_Z^{-1} F_V \quad (\text{V. 58o, p})$$

$$c' = H_V - H_W G_W^{-1} G_V, \quad d' = I^r - I_Y H_Y^{-1} H^r \quad (\text{V. 58q, r})$$

$$l' = I_X - I_Y H_Y^{-1} H_X, \quad q' = I_Z - I_Y H_Y^{-1} H_Z \quad (\text{V. 58s, t})$$

$$r' = I_W - I_Y H_Y^{-1} H_W, \quad s' = I_V - I_Y H_Y^{-1} H_V \quad (\text{V. 58u, v})$$

$$t' = I_\theta - I_Y H_Y^{-1} H_\theta \quad (\text{V. 58w})$$

As expressões para a, b, c, d, k, l, m, n, p, q, r, s, t, x, u, w_1 , w_2 , w_3 e w_4 são as mesmas usadas para três restrições (item iia).

A função-objetivo, em termos das variáveis independentes χ e dos parâmetros θ , tem a seguinte forma :

$$\begin{aligned} S = & (\chi - \chi^m)^T \lambda (\chi - \chi^m) + [\Delta Y^m + f_\chi(\chi - \chi^r) + \\ & + f_\theta(\theta - \theta^r)]^T \varphi [\Delta Y^m + f_\chi(\chi - \chi^r) + f_\theta(\theta - \theta^r)] + \\ & + [\Delta Z^m + g_\chi(\chi - \chi^r) + g_\theta(\theta - \theta^r)]^T \delta * \\ & * [\Delta Z^m + g_\chi(\chi - \chi^r) + g_\theta(\theta - \theta^r)] + \\ & + [\Delta W^m + h_\chi(\chi - \chi^r) + h_\theta(\theta - \theta^r)]^T \xi * \\ & * [\Delta W^m + h_\chi(\chi - \chi^r) + h_\theta(\theta - \theta^r)] + \\ & + [\Delta V^m + i_\chi(\chi - \chi^r) + i_\theta(\theta - \theta^r)]^T \psi * \\ & * [\Delta V^m + i_\chi(\chi - \chi^r) + i_\theta(\theta - \theta^r)] \end{aligned} \quad (\text{V. 59})$$

$$\text{onde, } \Delta V^m = i^r - V^m \quad (\text{V. 60a})$$

$$f^r = Y^r - k^{-1} y_4 \quad (\text{V. 60b})$$

$$f_x = -k^{-1} y_5 \quad (\text{V. 60c})$$

$$f_e = -k^{-1} y_6 \quad (\text{V. 60d})$$

$$g^r = Z^r - a^{-1} z_4 \quad (\text{V. 60e})$$

$$g_x = -a^{-1} z_5 \quad (\text{V. 60f})$$

$$g_e = -a^{-1} z_6 \quad (\text{V. 60g})$$

$$h^r = W^r + w_1^{-1} w_6 \quad (\text{V. 60h})$$

$$h_x = +w_1^{-1} w_7 \quad (\text{V. 60i})$$

$$h_e = +w_1^{-1} w_8 \quad (\text{V. 60j})$$

$$i^r = V^r + v_1^{-1} v_2 \quad (\text{V. 60k})$$

$$i_x = -v_1^{-1} v_3 \quad (\text{V. 60l})$$

$$i_e = -v_1^{-1} v_4 \quad (\text{V. 60m})$$

As expressões para $\Delta \chi^m$, ΔY^m , ΔZ^m , ΔW^m são as mesmas usadas para três restrições (item iia, equações V.45a, V.45b, V.45c, V.45d).

Usando-se as duas condições de minimização (V.25) e (V.26), obtém-se :

$$\Delta \theta = \theta - \theta^r = - [TT - R^T D^{-1} R]^{-1} [U - R^T D^{-1} Q] \quad (\text{V. 61})$$

$$\Delta \chi = \chi - \chi^r = - D^{-1} [Q + R \Delta \theta] \quad (\text{V. 62})$$

As expressões (V.61) e (V.62) são idênticas às expressões (V.33) e (V.34), obtidas originalmente por Niesen e Yesavage (1989). Entretanto, os vetores e matrizes são redefinidos como segue :

$$D = \lambda + f_x^T \phi f_x + g_x^T \delta g_x + h_x^T \xi h_x + i_x^T \psi i_x \quad (\text{V.63a})$$

$$R = f_x^T \phi f_e + g_x^T \delta g_e + h_x^T \xi h_e + i_x^T \psi i_e \quad (\text{V.63b})$$

$$TT = f_e^T \phi f_e + g_e^T \delta g_e + h_e^T \xi h_e + i_e^T \psi i_e \quad (\text{V.63c})$$

$$U = f_e^T \phi \Delta Y^m + g_e^T \delta \Delta Z^m + h_e^T \xi \Delta W^m + i_e^T \psi \Delta V^m \quad (\text{V.63d})$$

$$Q = \lambda \Delta \chi^m + f_x^T \phi \Delta Y^m + g_x^T \delta \Delta Z^m + h_x^T \xi \Delta W^m + i_x^T \psi \Delta V^m \quad (\text{V.63e})$$

Uma vez que as expressões para $\Delta \chi$ e $\Delta \theta$ são idênticas, independentemente do número de restrições, o algoritmo principal da subrotina *MAXVELL* é único, devendo acessar, porém, diferentes subrotinas para cálculo das variáveis : $f^r, g^r, h^r, i^r, f_x, g_x, h_x, i_x, f_y, g_y, h_y, i_y, f_z, g_z, h_z, i_z, f_w, g_w, h_w, i_w, f_v, g_v, h_v, i_v, \Delta \chi, \Delta Y, \Delta Z, \Delta W$ e ΔV , que variam de acordo com o número de restrições.

Em termos computacionais, a inversão de matrizes não oferece problemas, pois a maioria delas é diagonal ou simétrica.

O tempo computacional é função do número de restrições, do número de pontos experimentais (linhas de amarração) e do número de parâmetros ajustáveis.

V.6.2 - SUBROTINA MAXVELL

A subrotina *MAXVELL*, desenvolvida durante a realização deste trabalho, tem por objetivo estimar

parâmetros de modelos termodinâmicos para o cálculo de coeficiente de atividade (γ), através de dados de equilíbrio líquido-líquido. A subrotina utiliza o Princípio da Máxima Verossimilhança Aplicado a Restrições Implícitas, descrito no item V.6.1 deste trabalho. Além disso, utiliza também, o método de aceleração de convergência e prevenção de oscilações de Law e Bailey (1963), adaptado por Prausnitz et al. (1980) para o equilíbrio de fases.

A seguir se fará uma descrição das diversas etapas constituintes da subrotina *MAXVELL* :

- 1) Cálculo dos valores das restrições F^r , G^r , H^r e I^r , através da subrotina *FUNCG*, usando as estimativas iniciais para as frações molares, o valor experimental da temperatura, e as equações de equilíbrio (V.64) :

$$F^r(\text{ou } G^r \text{ ou } H^r \text{ ou } I^r) = (X_i \gamma_i)^I - (X_i \gamma_i)^{II}$$

$$i = 1, \dots, N$$

(V.64)

- 2) Cálculo das derivadas F_x , G_x , F_y , G_y , F_z , G_z , etc. através da subrotina *FUNDRV*, que utiliza o método numérico de derivação por diferença central,
- 3) Cálculo da função-objetivo (S), expressão (V.10), utilizando os dados experimentais e os valores arbitrados para a temperatura e as frações molares,
- 4) Cálculo das matrizes D, TT, e dos vetores Q, S, U, utilizando também a subrotina *INVSIM*, para inversão de matrizes simétricas,
- 5) Cálculos do vetores $\Delta\theta$ e $\Delta\chi$,
- 6) Cálculo dos vetores ΔY , ΔZ , ΔW , ΔV , através da subrotina *DELTAS*,

7) Aplicação da técnica do "Passo-limite" de Law e Bailey (1963), na íntegra, como usada por Prausnitz et al. (1980). Este método é um tipo de relaxação matemática aplicado primeiro à função-objetivo (FO) linearizada, e depois à função-objetivo (FO) normal. O método constitui-se, basicamente, em verificar se o valor da FO ($FO_{i+1(1)}$) está aumentando ou diminuindo em relação à FO da iteração anterior, FO_i . Se estiver aumentando, o método está tendendo a divergir, e então o programa multiplica os incrementos dos parâmetros e das variáveis por um fator (AL), menor que a unidade, e inverte os sinais dos incrementos, mudando a direção do passo, e calcula novamente a FO ($FO_{i+1(2)}$). Se esta ainda continuar maior que aquela da iteração anterior (FO_i), o valor do fator "AL" é diminuído, e o programa continua caminhando nessa nova direção até conseguir que a nova $FO_{i+1(n)}$ seja menor que a FO da iteração anterior (FO_i). Quando isto acontece, o programa prossegue para a etapa (8) fazendo $FO_{i+1}=FO_{i+1(n)}$. Gráficamente este método pode ser representado como :

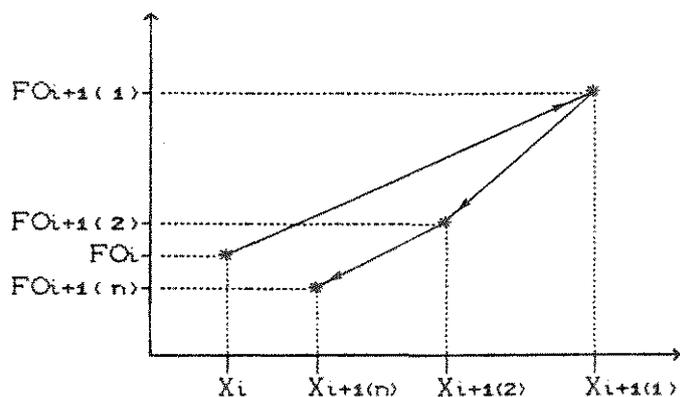


Fig. V.7 - Esquema do Método do Passo-Limite

- 8) Cálculo do desvio relativo dos parâmetros (θ), entre duas iterações consecutivas, e comparação com uma tolerância pré-estabelecida (tol):

$$\frac{\theta^{i+1} - \theta^i}{\theta^{i+1}} \leq \text{tol} , \quad (\text{V.65})$$

Se este desvio for menor ou igual à tolerância (tol) o programa segue para a etapa (11),

- 9) Se o número de iterações superar o máximo estabelecido pelo usuário, o programa segue para a etapa (11),
- 10) Retorna à etapa (1),
- 11) Cálculo da variância do ajuste (S^2):

$$S^2 = \frac{S}{N_p - L} , \quad (\text{V.66})$$

onde, S = valor da função-objetivo,
 N_p = número de pontos experimentais,
 L = número de parâmetros ajustáveis,

- 12) Fim da subrotina.

A variância do ajuste serve para comparar a performance de dois modelos diferentes.

O diagrama de blocos da subrotina *MAXVELL* encontra-se na Figura V.8.

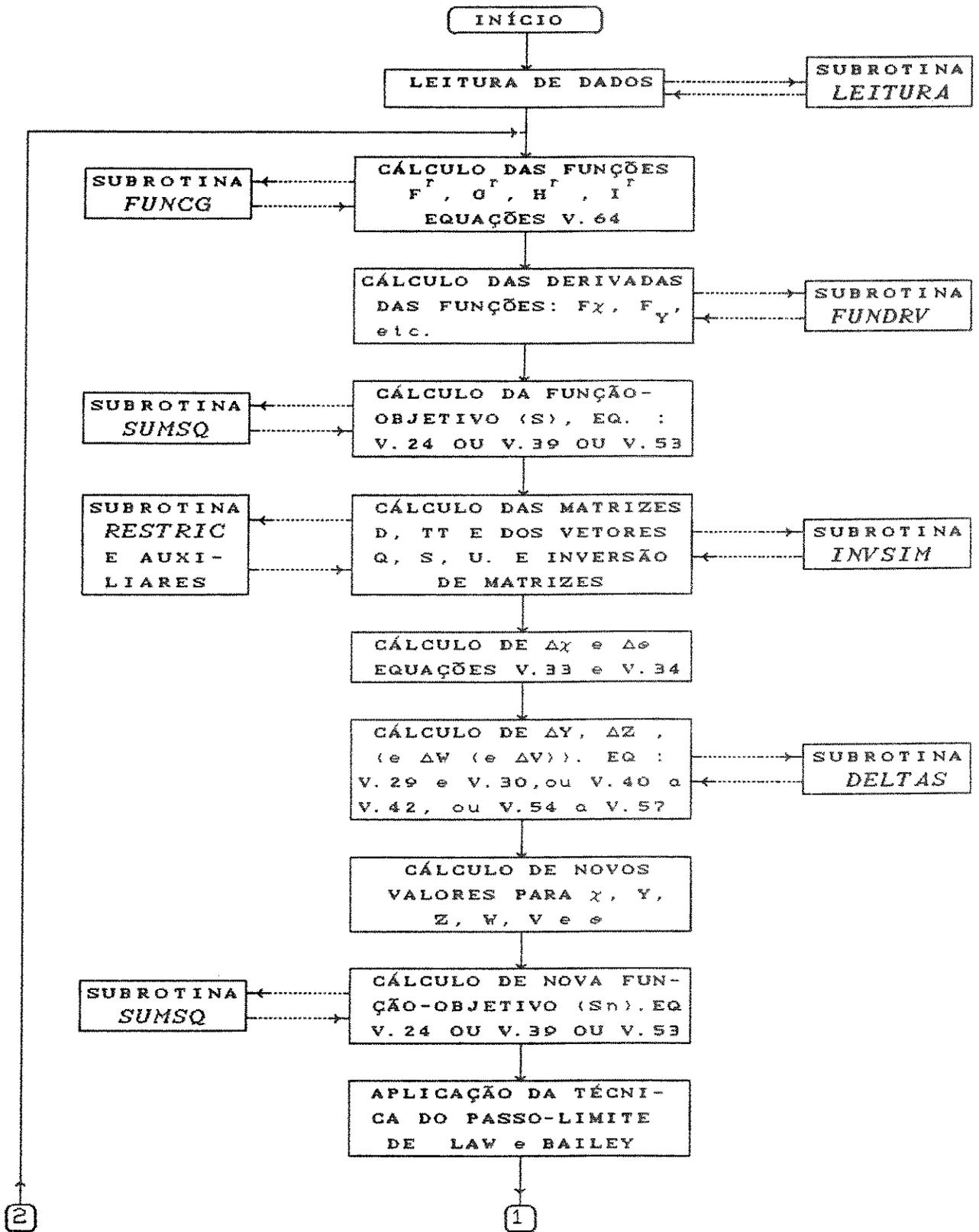


Fig. V. 8 - Diagrama de Blocos da Subrotina MAXVELL

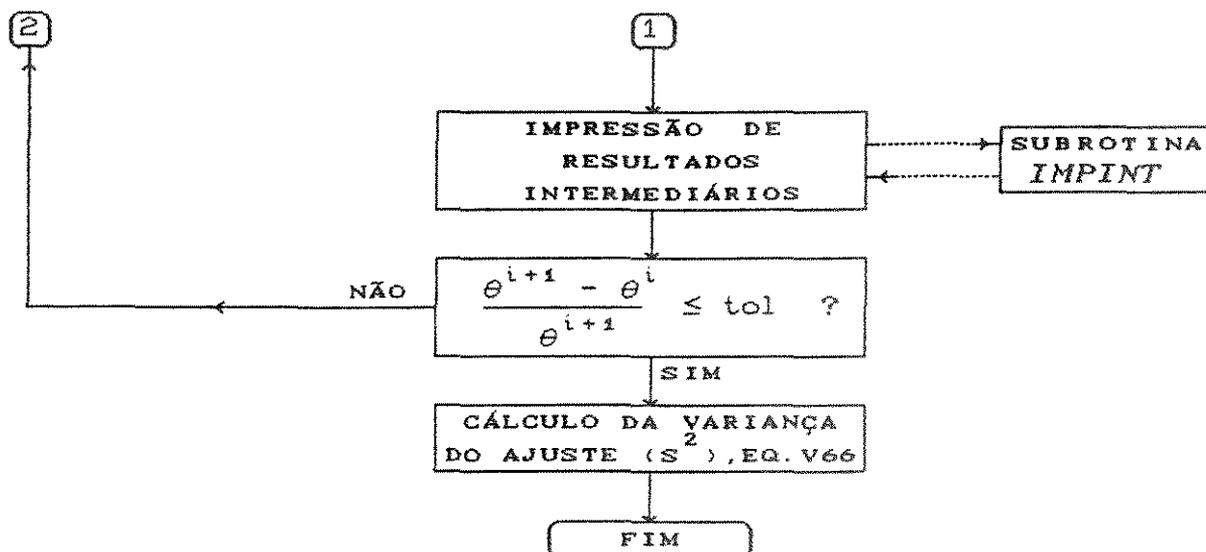


Fig.V.8 - Diagrama de Blocos da Subrotina *MAXVELL* (continuação)

V.6.3 - AJUSTE DE PARAMETROS VIA SUBROTINA *MAXVELL* - METODOLOGIA E TESTES

Realizaram-se diversos testes com o intuito de verificar, não apenas a performance da subrotina *MAXVELL*, como também a eficiência do método desenvolvido por Niesen e Yesavage (1989), quando aplicado ao ajuste de parâmetros de modelos termodinâmicos para representação do equilíbrio líquido-líquido.

Durante a realização dos testes, desenvolveu-se uma metodologia de uso do programa *ELLMXV* para o ajuste de parâmetros através da subrotina *MAXVELL*. Acredita-se que esta metodologia seja a melhor para a maioria dos casos, e pode-se resumi-la nas seguintes etapas :

- 1) Arbitram-se valores iniciais para os parâmetros,
- 2) Ajustam-se os parâmetros, utilizando o método de Nelder-Mead (subrotina *NELMID*),
- 3) Com os parâmetros ajustados na etapa (2), geram-se linhas de amarração, através da subrotina *TIELINE*. Esta subrotina fornece um desvio médio percentual entre as frações molares calculadas (X^c) e experimentais (X^e), que é estimado segundo a fórmula utilizada no Dechema (Sørensen e Arlt, 1980) :

$$D = 100 \sqrt{\frac{\sum_k \sum_i \sum_j (X_{ijk}^e - X_{ijk}^c)^2}{(2 N M)}} \quad (V.67)$$

onde, N = número de componentes,
 M = número de linhas de amarração,
 $i = 1, \dots, N$,
 $k = 1, \dots, M$,
 $j = I, II$ (fases)

Normalmente, considera-se um bom ajuste quando $D \leq 2\%$.

- 4) Os parâmetros inicialmente ajustados por Nelder-Mead e as linhas de amarração geradas com esses parâmetros são usados como valores iniciais para o método da Máxima Verossimilhança.
- 5) Ajustam-se os parâmetros (aconselha-se um máximo de três pares por vez) utilizando o princípio da Máxima Verossimilhança - subrotina *MAXVELL*.
- 6) Com os parâmetros obtidos na etapa (5), geram-se novas linhas de amarração com a

subrotina *TIELINE*. Se o desvio médio percentual nas frações molares (D) for maior do que 2%, retorna-se à etapa (5), utilizando-se as novas composições calculadas na subrotina *TIELINE* como estimativas para a subrotina *MAXVELL*, fixando-se todos os outros parâmetros, exceto um único par.

Normalmente, o procedimento mais indicado quando se necessita retornar da etapa (6) à etapa (5) é ajustar-se um par de parâmetros por vez, até que todos eles tenham sido ajustados. Quando isto acontecer, via de regra, o desvio (D) será inferior à 2% .

- 7) Quando o desvio (D) for inferior à 2%, e caso o sistema seja ternário, gera-se a Curva Binodal do mesmo.

O método de Nelder-Mead é usado para gerar as estimativas iniciais dos parâmetros para a subrotina *MAXVELL*, pois converge rapidamente, além de não exigir boas estimativas iniciais. Entretanto, os testes realizados, e os posteriores ajustes dos dados experimentais, revelaram que nem sempre a estimativa de parâmetros gerada por Nelder-Mead era boa. Isto acontecia, principalmente, quando o modelo não conseguia reproduzir muito bem a inclinação das linhas de amarração experimentais, embora algumas vezes descrevesse bem a forma da curva binodal.

A subrotina *MAXVELL* não converge para estimativas iniciais de frações molares nulas.

Todas as subrotinas apresentam um tempo de processamento relativamente elevado, em virtude das derivadas serem feitas numericamente. Uma redução de cerca de 60% neste tempo pode ser alcançada caso se inclua, na subrotina *FUNDRV*, expressões para as derivadas

analíticas dos diversos modelos utilizados para o cálculo dos coeficiente de atividade (γ), ficando a derivada numérica apenas como opção.

O teste da subrotina *MAXVELL* foi feito utilizando-se sistemas para os quais foram encontrados dados experimentais e parâmetros publicados na literatura. Assim, ajustaram-se parâmetros para estes sistemas, utilizando-se a subrotina *MAXVELL* e os dados da literatura. Em seguida, as linhas de amarração geradas com os parâmetros ajustados foram comparadas com aquelas geradas usando os parâmetros da literatura. Os resultados de um destes testes, sistema Heptano - Triclorometano - Anilina a 18°C, encontram-se na Tabela V.15.

Tabela V.15

Teste da Subrotina *MAXVELL* - Ajuste de Parâmetros
Sistema Heptano (1) - Triclorometano (2) - Anilina (3)
Temperatura = 18 °C

PARÂM. (K)	MERTL *		ESTE TRABALHO	
	UNIQUAC	NRTL ($\alpha=0,2$)	UNIQUAC	NRTL ($\alpha=0,2$)
A ₁₂	-39,35	-47,41	-40,30	-152,44
A ₁₃	277,36	520,61	267,50	502,16
A ₂₁	-21,79	-239,22	-16,41	-142,63
A ₂₃	-211,00	-293,74	-211,40	-294,16
A ₃₁	54,00	676,90	59,92	674,07
A ₃₂	220,80	32,53	221,34	31,74
DESVIO (D) %	0,29	0,25	0,37	0,33

(*) DADOS E PARÂMETROS PUBLICADOS NO DEHEMA (SORENSEN E ARTL , 1980).

Observa-se uma boa concordância entre os desvios (D) da literatura e aqueles obtidos neste trabalho, de modo que pode-se considerar tanto a subrotina *MAXVELL*, quanto o método de Niesen e Yesavage (1989), adequados ao ajuste de parâmetros de modelos termodinâmicos para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido.

V.7 - RESULTADOS DOS AJUSTES DE PARAMETROS E DA CORRELAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

A metodologia adotada para obtenção dos parâmetros dos modelos termodinâmicos foi o ajuste simultâneo de todos os parâmetros, partindo-se de valores iniciais arbitrários. Não foram utilizados parâmetros oriundos do ajuste de dados binários de equilíbrio líquido-vapor.

Utilizou-se o procedimento de ajuste de parâmetros descrito no item V.6.3, deste trabalho. Deve ser ressaltado que, exceto para o sistema não-eletrolítico, o método de Nelder-Mead não gerou boas estimativas iniciais para os parâmetros, seja para o modelo NRTL, seja para os modelos de Chen e de Hala Modificado.

Os parâmetros foram considerados ajustados quando geraram, através da subrotina *TIELINE*, linhas de amarração que comparadas com as experimentais, forneceram um desvio médio percentual (D), nas frações molares, menor que 2%.

Os parâmetros ajustados e o desvio (D) foram colocados em tabelas, que encontram-se adiante. As linhas de amarração calculadas e experimentais encontram-se no Apêndice VII.

As cargas necessárias para a geração das linhas de amarração dos sistemas eletrolíticos foram aquelas usadas experimentalmente (Apêndice III). Para os sistemas não-eletrolíticos a carga foi assumida como um ponto, arbitrário, pertencente à reta (linha de amarração) que passa pelos dois pontos que representam as composições das fases em equilíbrio.

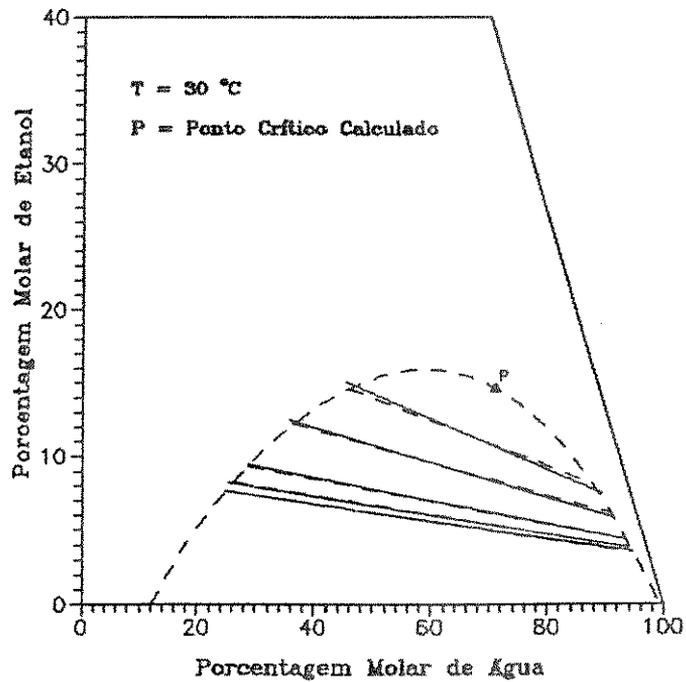
Após o ajuste, os parâmetros foram utilizados para correlacionar os dados experimentais, gerando as linhas de amarração e as curvas binodais dos respectivos sistemas. Em seguida, as linhas de amarração experimentais, juntamente com as linhas de amarração calculadas e a curva binodal gerada, foram colocadas em gráficos.

V.7.1 - SISTEMA NÃO-ELETROLÍTICO

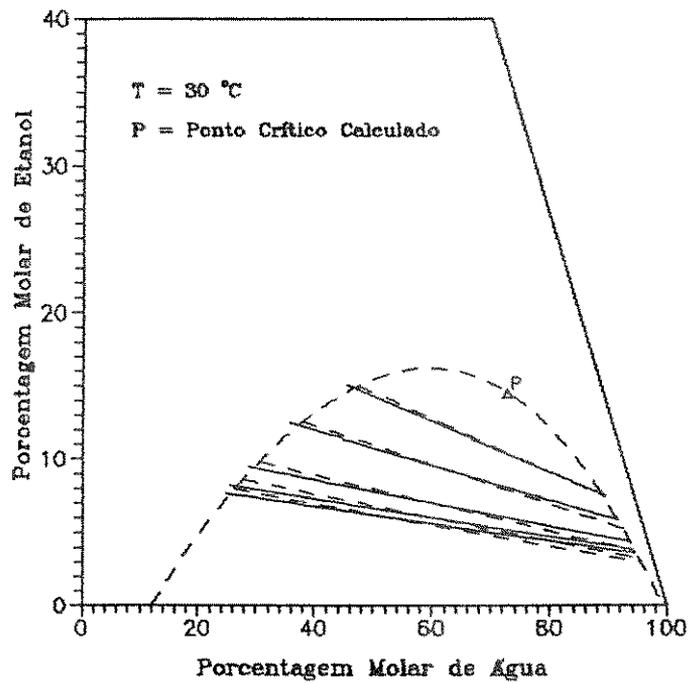
Iniciou-se o trabalho, ajustando-se os parâmetros do modelo NRTL para o sistema não-eletrolítico, Acetato de Etila - Etanol - Água, nas temperaturas de 30, 40 e 50°C. Obtiveram-se desvios médios percentuais (D) nas frações molares iguais a 0,55%, 0,53% e 0,77%, respectivamente. As tabelas contendo os parâmetros encontram-se no Apêndice VI. Verificou-se, porém, que os parâmetros eram muito semelhantes, de modo que, apenas um único conjunto de parâmetros (parâmetros *comuns*) era necessário para representar o sistema na faixa de temperatura de 30 a 50°C, obtendo-se um desvio médio global (D) igual a 1,40%. Tais parâmetros encontram-se na Tabela V.16.

Adotou-se, então, a denominação "parâmetros *comuns*", para aqueles parâmetros que são válidos para uma faixa de temperaturas e/ ou concentrações de sal, e "parâmetros *específicos*", para aqueles que ajustam um único conjunto de dados, a uma dada temperatura e concentração de sal.

As Figuras V.9 (a , b) comparam a correlação dos dados para o sistema a 30°C, usando parâmetros *específicos* e *comuns*, respectivamente. Observa-se nestas figuras que não existe perda significativa de qualidade ao se correlacionar os dados com os parâmetros *comuns*. Conclui-se também que o modelo NRTL representa muito bem o sistema ternário básico, Acetato de Etila - Etanol - Água, apesar de prever uma região de imiscibilidade ligeiramente menor que a experimental, e da qualidade do ajuste tender a cair com a aproximação do ponto crítico.



(a)



(b)

Fig. V.9

Correlação dos Dados do Sistema Acetato de Etila -
 Etanol - Água a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, usando Parâmetros
 (a) *Específicos* e (b) *Comuns*.
 (---) NRTL (—) dados experimentais

Tabela V.16

Parâmetros *Comuns* - Modelo NRTL ($\alpha_{ij} = 0,2$)
 Sistema : Acetato de Etila - Etanol - Água
 Faixa de Temperatura = 30 a 50°C

Sistema : Acetato de Etila (1)- Etanol (2) - Água (3)		
i	j	A_{ij} (K)
1	2	703,43
1	3	190,20
2	1	-697,62
2	3	153,25
3	1	1323,48
3	2	-576,84
Desvio Médio (D) % = 1,40		

V.7.2 - SISTEMA ELETROLITICO

O ajuste de parâmetros para o sistema eletrolítico, Acetato de Etila - Etanol - Água - Acetato de Sódio com 2%, 5% e 10% em peso de sal na carga, a 30, 40 e 50°C, foi efetuado através de quatro procedimentos distintos : (1) ajuste de parâmetros para o modelo NRTL, usando concentrações em base livre de sal (sistema pseudo-ternário), (2) ajuste de parâmetros para o modelo NRTL, usando as concentrações do sistema quaternário, (3) ajuste de parâmetros para o modelo de Chen, (4) ajuste de parâmetros para o modelo Hála Modificado. A seguir se descreverá cada procedimento e os resultados obtidos.

1. Ajuste de Parâmetros para o Modelo NRTL usando as Concentrações em Base Livre de Sal -

Neste procedimento, considerou-se um sistema pseudo-ternário, constituído por três componentes, Acetato de Etila, Etanol e Água.

Obteve-se um total de nove (9) conjuntos de parâmetros *específicos*, sendo um para cada sistema salino, 2%, 5% e 10% em peso de sal a 30, 40 e 50°C, discriminados no Apêndice VI. Os desvios médios percentuais nas frações molares variaram entre 0,64% e 1,28%.

Verificou-se, também, ser possível representar cada sistema salino com um único conjunto de parâmetros (parâmetros *comuns*), válido para a faixa de 30 a 50°C, Tabela V.17. Entretanto, não se conseguiram parâmetros *comuns* em termos de concentrações.

As Figuras V.10 (a, b) comparam a correlação dos dados do sistema eletrolítico com 10% em peso de sal e a 50°C, usando parâmetros *específicos* e *comuns*, respectivamente. Observa-se nestas figuras, que os parâmetros *comuns* representam os dados do sistema eletrolítico da mesma maneira que os parâmetros *específicos*, sem introduzir grandes erros. Nota-se também, que o modelo NRTL não reproduz com fidelidade a inclinação das linhas de amarração para estes sistemas. Para efeitos práticos, entretanto, este pode ser considerado um bom ajuste, visto que os desvios médios percentuais nas frações molares foram inferiores a 2%.

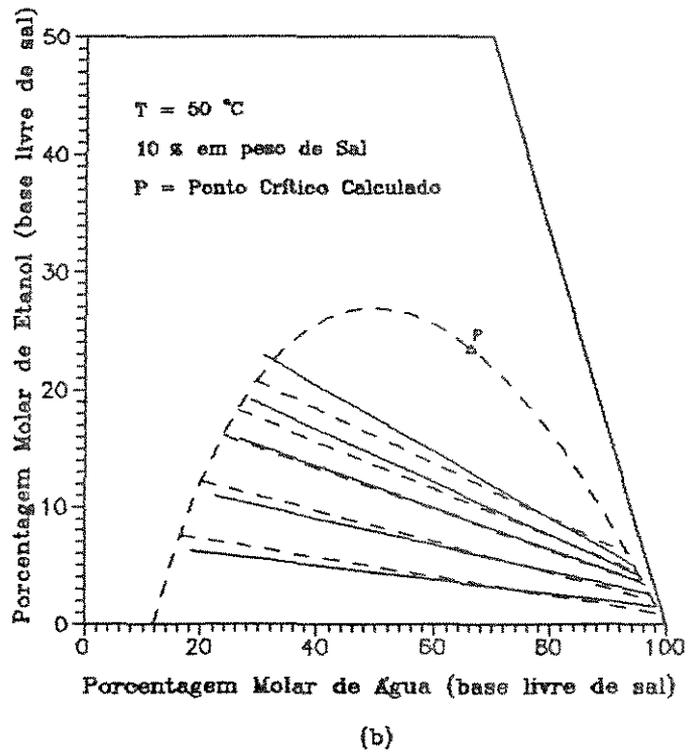
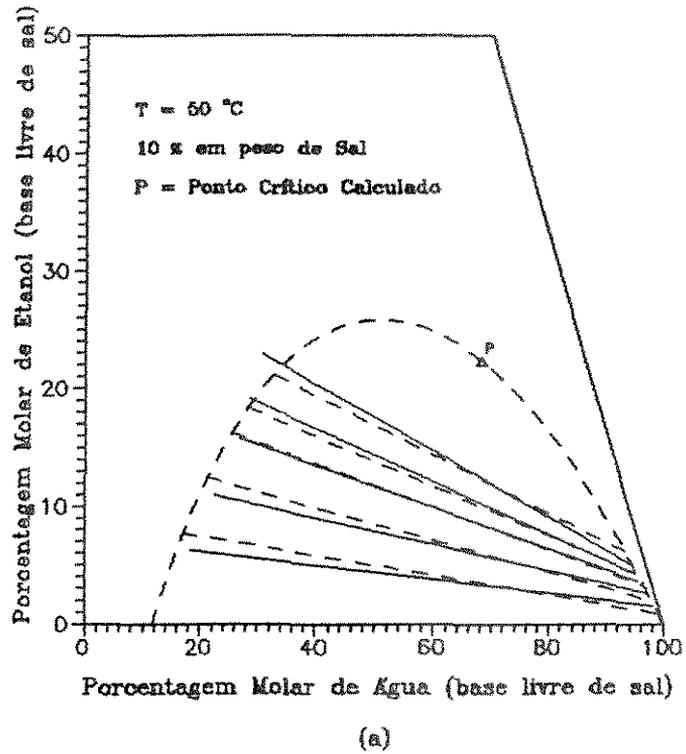


Fig. V.10

Correlação dos Dados do Sistema Acetato de Etila - Etanol - Água - Acetato de Sódio com 10% em peso de Sal, a 50°C , e Concentrações em Base Livre de Sal, usando Parâmetros (a) *Específicos* e (b) *Comuns*.

(---) NRTL

(—) dados experimentais

Tabela V.17

Parâmetros *Comuns* - Modelo NRTL ($\alpha_{ij} = 0,2$)
 Sistema : Acetato de Etila-Etanol-Água-Acetato de Sódio
 Concentrações em Base Livre de Sal

Sistema : Acetato de Etila (1) - Etanol (2) - Água (3) - Acetato de Sódio (Base Livre de Sal) Faixa de Temperatura : 30 a 50 °C				
i	j	A_{ij} (K)		
		2% de Sal	5% de Sal	10% de Sal
1	2	719,47	582,42	162,66
1	3	205,87	195,92	196,79
2	1	-692,42	-668,30	-597,59
2	3	490,44	269,22	1548,55
3	1	1393,90	1824,80	1909,66
3	2	-515,85	-241,04	-599,18
Desvio %(D)		1,72	1,68	1,46

2. Ajuste de Parâmetros para o Modelo NRTL, usando as Concentrações do Sistema Quaternário (Tabelas V.2 a V.10)

Neste procedimento, tratou-se o sal como um quarto componente molecular, e não como um eletrólito. Obteve-se um único conjunto de parâmetros, válido para toda a faixa de temperatura e concentração, com um desvio médio global percentual (D) nas frações molares igual a 1,74%. O conjunto de parâmetros encontra-se na Tabela V.18. A Figura V.11 ilustra o ajuste através da comparação entre as linhas de amarração experimentais e aquelas calculadas usando-se os parâmetros ajustados. Deve ser ressaltado que, embora o gráfico tenha sido traçado usando-se concentrações em base livre de sal, o

ajuste foi feito usando-se as concentrações do sistema quaternário. Desta figura, conclui-se que o modelo NRTL reproduz, razoavelmente bem, a inclinação das linhas de amarração e a forma da curva binodal do sistema eletrolítico estudado. Observa-se ainda que a qualidade do ajuste tende a cair com a aproximação do ponto crítico.

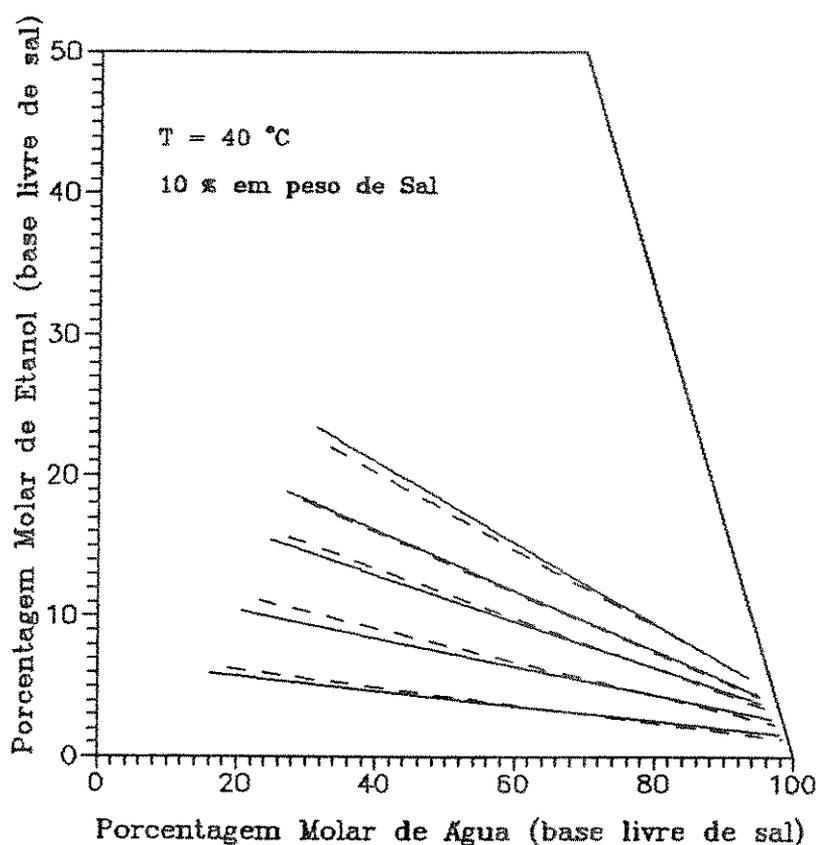


Fig. V.11

Correlação dos Dados do Sistema Quaternário Acetato de Etila - Etanol - Água - Acetato de Sódio.

(---) NRTL

(—) dados experimentais

Tabela V.18

Parâmetros *Comuns* - Modelo NRTL ($\alpha_{ij} = 0,2$)
 Sistema : Acetato de Etila-Etanol-Água-Acetato de Sódio
 Faixa de Concentração de Sal = 2% a 10% em peso
 Faixa de Temperatura = 30 a 50°C

Sistema : Acetato de Etila (1) - Etanol (2) - Água (3) - Acetato de Sódio (4)					
i	j	A_{ij} (K)	i	j	A_{ij} (K)
1	2	809,09	3	1	1820,26
1	3	104,29	3	2	311,24
1	4	325,22	3	4	-547,12
2	1	-554,47	4	1	160,61
2	3	-30,68	4	2	-65,25
2	4	-229,42	4	3	-1057,73
Desvio Médio nas Composições (D) % = 1,74					

O sistema com 2% em peso de sal é melhor representado usando-se $A_{23} = 2344,34$ e $A_{32} = -588,25$.

3. Ajuste de Parâmetros para o Modelo de Chen, usando as Concentrações do Sistema Quaternário (Tabelas V.2 a V.10)

O modelo de Chen, específico para sistemas eletrolíticos, foi utilizado adotando-se os α_{ij} do artigo de Mock et al. (1986) para o sistema Acetato de Etila - Etanol - Água - Acetato de Sódio, nas condições de saturação. Obteve-se um único conjunto de parâmetros (parâmetros *comuns*), válido para toda a faixa de temperaturas e concentrações, com um desvio médio percentual global nas frações molares (D) igual a 1,57. O conjunto de parâmetros encontra-se na Tabela V.19. A Figura V.12 ilustra o ajuste através da comparação entre

as linhas de amarração experimentais e aquelas calculadas usando-se os parâmetros ajustados. Usaram-se, para traçar o gráfico, concentrações em base livre de sal. Observa-se na Figura V.12 que o modelo de Chen é capaz de reproduzir, razoavelmente bem, a inclinação das linhas de amarração e a forma da curva binodal. Nota-se, entretanto, que a qualidade do ajuste tende a cair com a aproximação do ponto crítico.

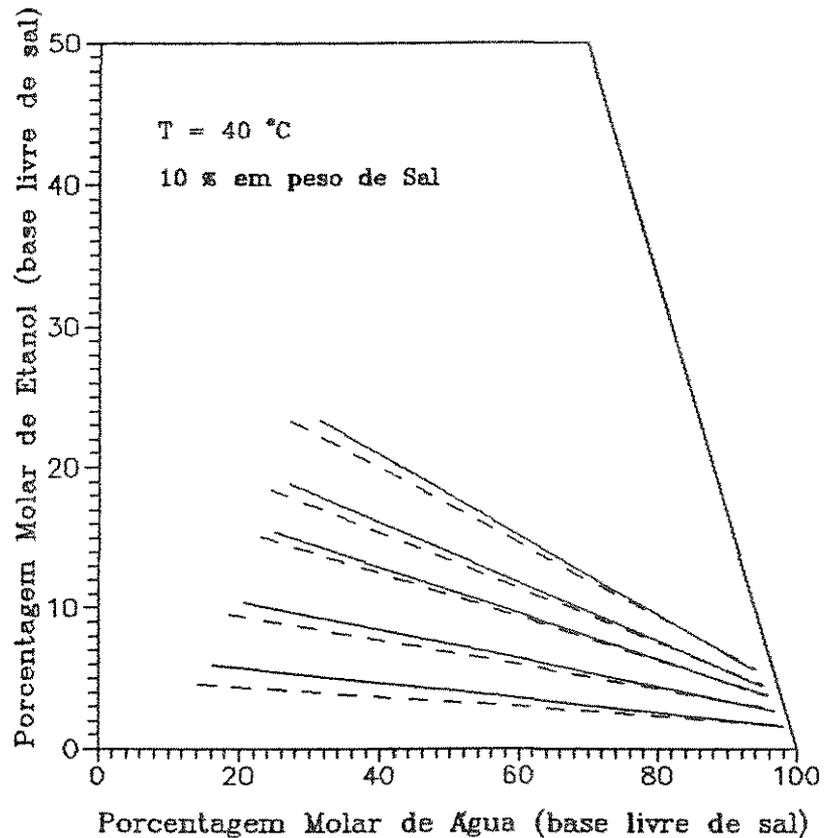


Fig. V.12

Correlação dos Dados do Sistema Acetato de Etila - Etanol - Água - Acetato de Sódio.
 Chen (---) (—) dados experimentais

Tabela V.19

Parâmetros Comuns - Modelo de CHEN

Sistema : Acetato de Etila-Etanol-Água-Acetato de Sódio

Faixa de Concentração de Sal = 2% a 10% em peso

Faixa de Temperatura = 30 a 50°C

Sistema : Acetato de Etila (1) - Etanol (2) - Água (3) - Acetato de Sódio (4)				
Faixa de Concentração : 2 a 10 % em peso de sal				
Faixa de Temperatura : 30 a 50°C				
i	j	A_{ij} (K)	A_{ji} (K)	α_{ij}^*
1	2	879,82	-317,42	0,30
1	3	429,32	1133,52	0,30
1	4	1254,19	3479,00	0,02
2	3	113,54	442,99	0,30
2	4	7905,62	-151,60	0,05
3	4	-5960,49	-815,23	0,20
Desvio Médio Percentual nas Composições =				1,57

* Mock et al. (1986)

4. Ajuste de Parâmetros para o Modelo de Hála Modificado usando as Concentrações do Sistema Quaternário (Tabelas V.2 a V.10) -

O modelo proposto (Hála Modificado) não conseguiu representar com sucesso o equilíbrio líquido-líquido do sistema Acetato de Etila - Etanol - Água - Acetato de Sódio, em toda a extensão do diagrama de fases. As tentativas de ajuste foram infrutíferas, pois quando se conseguia convergir as linhas de amarração inferiores, desvios médios percentuais nas frações molares (D) menores que 2%, as linhas de amarração superiores ficavam com desvios maiores que 20%. E quando se conseguia

desvios pequenos para as linhas de amarração superiores, o inverso acontecia, ou seja, obtinham-se desvios maiores que 20% nas linhas de amarração inferiores. Atribuiu-se este insucesso ao termo empírico, uma vez que o termo T-K-W foi testado separadamente fornecendo ótimos resultados (desvio médio percentual nas composições igual a 1,43%). Este teste foi realizado assumindo-se valores nulos para os parâmetros E_{ij} , de modo que a contribuição do termo empírico desaparecia, ficando todo o ajuste a cargo da equação T-K-W.

No Apêndice VII encontram-se, para cada sistema estudado, as linhas de amarração geradas com os parâmetros *comuns*.

Deve ser ressaltado que os parâmetros *comuns* são de grande interesse para a Engenharia, uma vez que, não são poucas as colunas de extração que trabalham com perfil de temperatura variável.

A análise da adequabilidade dos modelos utilizados para a representação dos dados experimentais dos sistemas estudados, bem como, a discussão sobre os ajustes obtidos, será feita no próximo item ("Análise e Discussão dos Resultados").

CAPITULO VI

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Considerando que os trabalhos desenvolvidos envolveram uma série de etapas distintas, embora interrelacionadas, resolveu-se dividir a discussão dos resultados em três subitens. No primeiro, analisam-se a técnica e o aparato experimental utilizados durante a obtenção dos dados de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas eletrolíticos. No segundo, discutem-se os resultados obtidos no ajuste de parâmetros, incluindo uma análise sobre a adequabilidade dos modelos utilizados e do programa desenvolvido. No terceiro item, analisam-se os efeitos provocados pela adição do sal, Acetato de Sódio, no equilíbrio líquido-líquido do sistema Acetato de Etila - Etanol - Água .

VI.1 - TÉCNICA E APARATO EXPERIMENTAIS

Durante a realização do trabalho experimental, verificou-se que o Método Analítico é bastante adequado à determinação de dados experimentais de sistemas salinos, não apresentando nenhum problema em qualquer uma das etapas; agitação, decantação, amostragem e análise. Tal adequabilidade é evidenciada pela boa qualidade dos dados obtidos, demonstrada através dos excelentes resultados alcançados ao se utilizar as correlações empíricas de Othmer e Tobias, e de Eisen e Joffe.

Quanto à operação do sistema, observou-se apenas que as análises da fase orgânica apresentavam maiores desvios-padrão que as da fase aquosa, embora sempre inferiores ao máximo esperado (0,005). Não verificou-se deposição de sal no interior da célula de equilíbrio, nem nos coletores laterais de amostras, ou na

micro-seringa utilizada para amostragem. Não observou-se, também, separação de fases na micro-seringa, concluindo-se que o procedimento adotado, de pré-aquecimento da mesma antes da coleta de amostras, é adequado e pertinente.

A célula de equilíbrio, porém, apresentou limitações quanto à temperatura máxima de trabalho, para os sistemas estudados, que foi de 50°C. Acima desta temperatura não se conseguiu manter a célula vedada, devido ao aumento na pressão interna, perdendo-se substâncias durante o processo de agitação. A propósito, uma revisão no projeto da célula, substituindo-se a tampa por uma conexão de menor diâmetro, suficiente apenas para passar o "magneto" do agitador magnético e permitir alimentação de soluções, seria bastante proveitosa. Esta modificação eliminaria, em grande parte, o trabalho tedioso de vedação da célula, além de reduzir a superfície de contato da solução com materiais estranhos ao sistema (Teflon, graxa e borracha de Silicone).

O uso da análise cromatográfica na presença de sal, bem como a adoção do trecho de coluna sem recheio, para proteção da coluna recheada e do detetor do cromatógrafo, foram muito bem sucedidos, merecendo aqui um destaque especial.

Quanto à determinação da concentração do sal nas fases em equilíbrio, conclui-se que apenas o balanço material não é o caminho mais seguro para a obtenção destes dados, pois mesmo impondo-se restrições, o sistema de equações pode apresentar múltiplas soluções para algumas linhas de amarração. O ideal é realizar, em paralelo ao balanço material, a análise gravimétrica para todas as linhas de amarração, além de determinar a massa de cada fase em equilíbrio, através da leitura, em uma escala graduada na própria célula, da quantidade de cada fase, e da medida de densidade das mesmas.

VI.2 - MODELOS TERMODINAMICOS E AJUSTE DE PARAMETROS

O ajuste de parâmetros utilizando o Princípio da Máxima Verossimilhança Aplicado a Restrições Implícitas, de Niesen e Yesavage (1989), bem como o programa desenvolvido neste trabalho e a metodologia de uso proposta, revelaram-se extremamente adequados e bem sucedidos. Isto pode ser verificado através dos desvios médios percentuais entre as frações molares calculadas e experimentais que ficaram sempre abaixo de 2%, valor considerado bom, seja para os sistemas ternários, seja para os quaternários.

Como observação adicional, deve ser ressaltado que o método converge rapidamente para os sistemas ternários, mesmo quando as estimativas iniciais de parâmetros não são muito boas. Para os sistemas quaternários, nestas mesmas condições, o método oscila um pouco, necessitando de um maior número de iterações, mas converge sempre.

Quanto aos modelos utilizados para interpretação dos dados de equilíbrio líquido-líquido, conclui-se que o modelo NRTL representa muito bem o sistema ternário básico Acetato de Etila - Etanol - Água. Para os sistemas eletrolíticos, observa-se que o modelo de Chen, específico para este tipo de sistema, apresenta performance semelhante a do modelo NRTL, que também foi usado para ajustar os dados dos sistemas eletrolíticos, embora tenha sido desenvolvido para sistemas não-eletrolíticos. De certo modo, este comportamento já era esperado, visto que o Acetato de Sódio encontra-se apenas parcialmente dissociado na solução. Nas condições de trabalho, o grau de dissociação deste sal é de aproximadamente 60% (Moore, 1957). Assim, o modelo NRTL deve descrever melhor a porção não dissociada do sal, enquanto o modelo de Chen, que leva em consideração a dissociação total, deve descrever melhor a porção dissociada do sal. Para ambos os modelos, porém, observou-se uma tendência de queda na qualidade do ajuste com a aproximação do ponto crítico.

Provavelmente, o ajuste de parâmetros do modelo de Chen teria sido melhor se os fatores α_{ij} tivessem sido ajustados, também. Segundo Mock et al. (1986), os valores dos parâmetros α_{ij} são críticos na representação do equilíbrio de fases dos sistemas

eletrolíticos com mistura de solventes, que é o caso ora estudado, sendo estes parâmetros bastante dependentes da natureza do solvente.

A modificação proposta para o modelo de Hála não foi bem sucedida, e levando-se em consideração que a equação de T-K-W ajustou bem os dados do sistema, conclui-se que o termo empírico é o responsável pela inadequabilidade do modelo para representação do equilíbrio líquido-líquido do sistema estudado.

VI.3 - EFEITOS DA ADIÇÃO DO ACETATO DE SÓDIO NO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA ACETATO DE ETILA- ETANOL- ÁGUA

O eletrólito, quando adicionado a uma solução não-eletrolítica, pode alterar, promover ou destruir as interações entre os componentes da solução, provocando modificações nas propriedades seletivas do soluto, aumentando ou diminuindo a solubilidade do mesmo nos solventes, fenômeno de *salting-in* ou *salting-out*, respectivamente. Pode também, afetar a solubilidade mútua dos solventes. Num sistema em equilíbrio termodinâmico estes fenômenos podem se manifestar de diversas maneiras, conforme elucidado na revisão bibliográfica (item III.2), deste trabalho.

No sistema estudado, Acetato de Etila - Etanol - Água - Acetato de Sódio, o efeito *salting-out* manifestou-se através de :

1. Alteração na inclinação das linhas de amarração e redução no coeficiente de distribuição do Etanol, consequências diretas da diminuição da concentração de etanol na fase aquosa (*salting-out*),
2. Acentuação do fenômeno do solutropismo, evidenciado pela variação do coeficiente de distribuição do Etanol, passando de valores maiores que a unidade, para valores inferiores à unidade,
3. Aumento da região de imiscibilidade parcial do sistema.

A análise qualitativa do efeito *salting-out* pode ser feita através da Figura VI.1. Observa-se, neste gráfico, que a região de imiscibilidade parcial (duas fases) aumenta consideravelmente com o aumento do teor de sal do sistema, levando à obtenção de um éster mais seco e menores perdas de produto (éster) na fase aquosa. Ainda nesta figura, traçou-se uma linha de amarração para cada sistema, com o intuito de permitir a visualização da inclinação das mesmas. Nota-se que a inclinação das linhas de amarração torna-se tanto mais negativa, quanto maior é a concentração de sal.

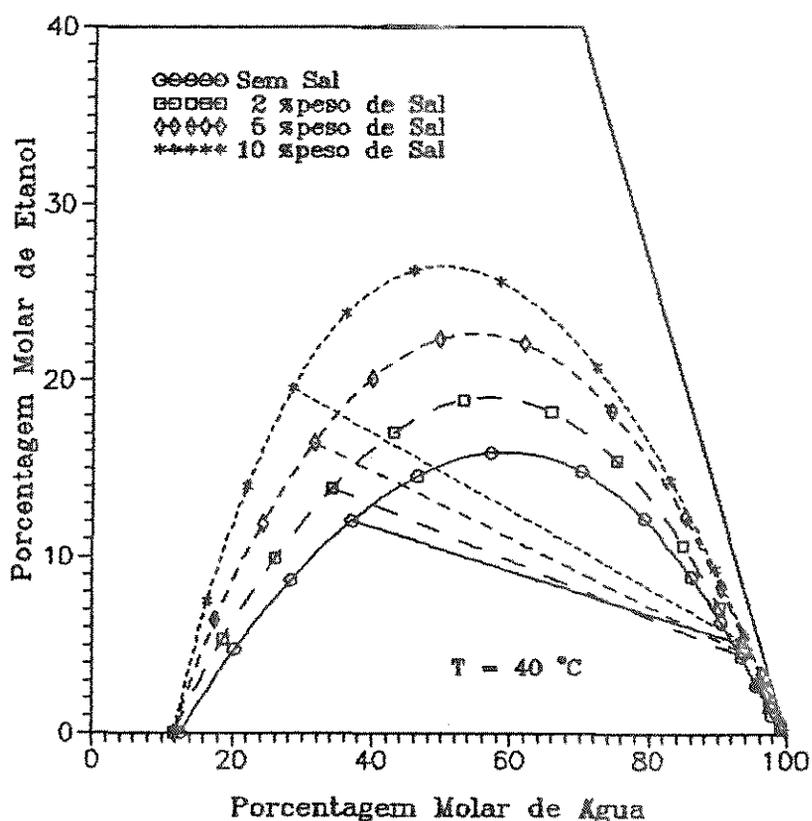
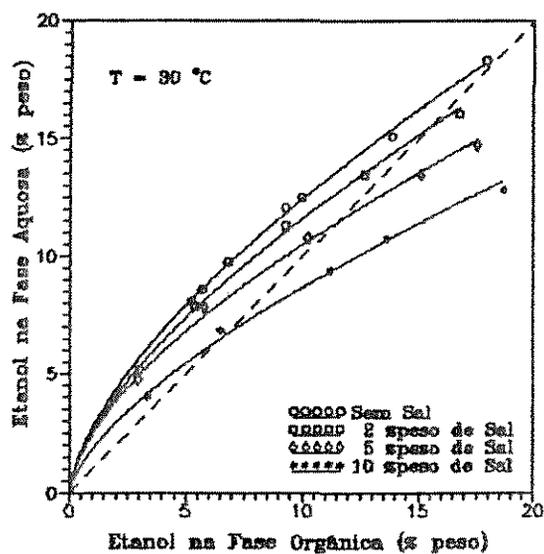


Fig. VI.1 - Efeito da Adição do Acetato de Sódio na Inclinação das Linhas de Amarração e no Tamanho da Região Heterogênea.

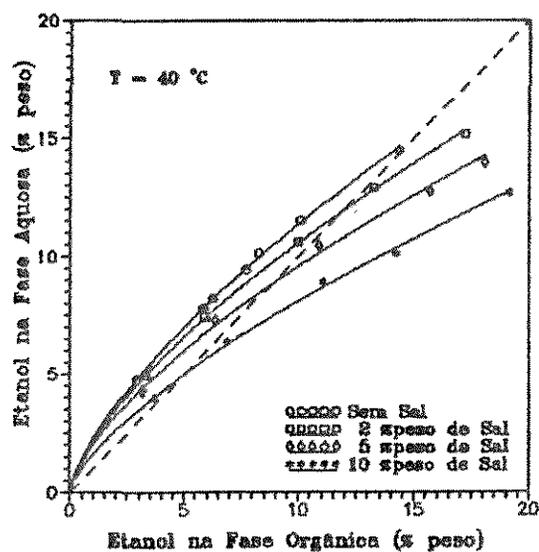
A distribuição do Etanol entre as fases aquosa e orgânica é mostrada nas Figuras VI.2 (a, b, c). Através desses diagramas pode-se avaliar, quantitativamente, a variação da distribuição do Etanol em função da concentração do sal, além de se identificar a ocorrência do solutropismo. O ponto onde as curvas cruzam a reta de 45° representa a solutrópica, linha com inclinação nula. Diagramas deste tipo são traçados usando-se frações mássicas, e não molares, pois segundo Vriens e Medcalf (1953), a diferença entre os pesos moleculares dos solventes, usados na conversão de fração molar para fração mássica, introduz a distorção necessária para se visualizar o solutropismo.

Observa-se no diagrama VI.2a, por exemplo, que o sistema sem sal apresenta tendência ao solutropismo e distribuição preferencial do Etanol na fase aquosa. Com a adição do Acetato de Sódio, e posterior aumento na concentração do mesmo, ocorre uma acentuação do fenômeno do solutropismo, e a conseqüente reorientação da distribuição do Etanol entre as fases em equilíbrio. O Etanol, a uma determinada concentração, deixa de ser mais solúvel na fase aquosa para se solubilizar mais facilmente na fase éster. Nota-se ainda, desses diagramas, que o aumento da concentração do sal faz com que a solutrópica ocorra a concentrações cada vez mais baixas de Etanol, de modo que espera-se um desaparecimento do solutropismo a concentrações mais elevadas de sal. Quando isto acontecer, o Etanol se distribuirá preferencialmente na fase orgânica em toda a faixa de concentrações do diagrama de fases. Por fim, observa-se que o aumento da temperatura afeta a distribuição do Etanol de maneira semelhante a da adição do sal, de modo que os efeitos destes dois fatores são, neste caso, cumulativos.

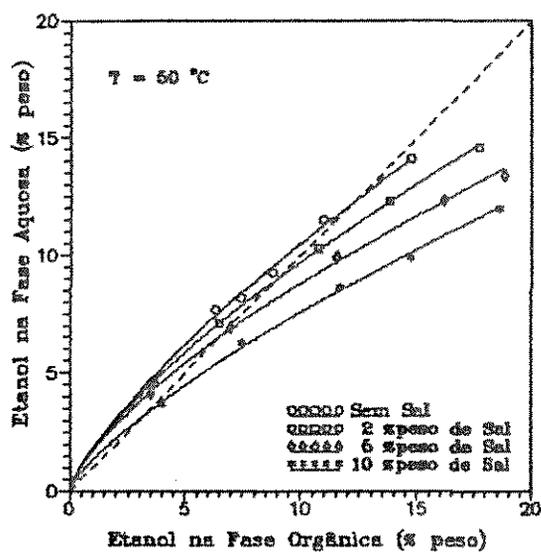
Nas Figuras VI.3 (a, b) encontram-se as curvas do coeficiente de distribuição (K) do Etanol, em função da concentração deste soluto na fase orgânica. O coeficiente de distribuição, definido como a razão entre as frações mássicas do Etanol na fase aquosa e na fase orgânica, em base livre de sal, é de extrema importância na avaliação de um solvente, para uso em operações de extração. Através deste coeficiente, conhece-se como o material a ser extraído se distribui entre as duas fases.



(a)



(b)



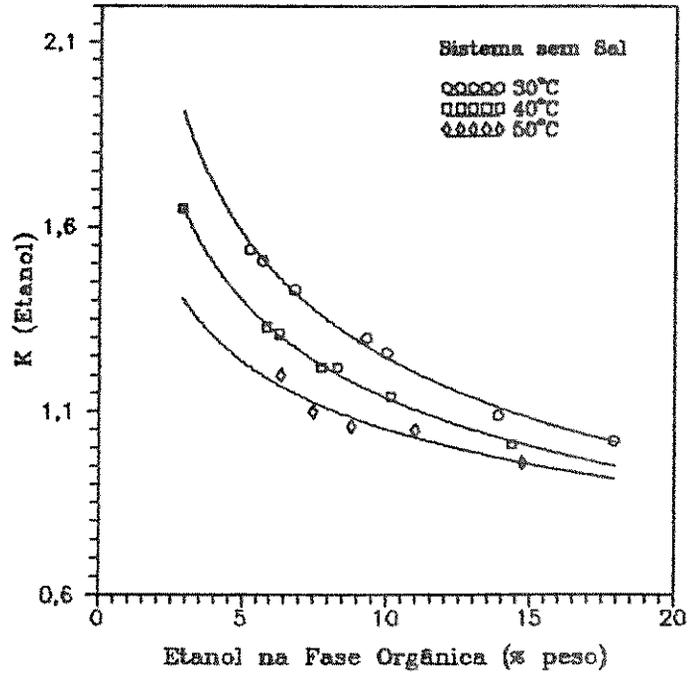
(c)

Fig. VI.2 - Distribuição do Etanol entre as Fases Aquosa e orgânica (Concentrações em Base Livre de Sal). (a) 30 °C , (b) 40 °C e (c) 50 °C.

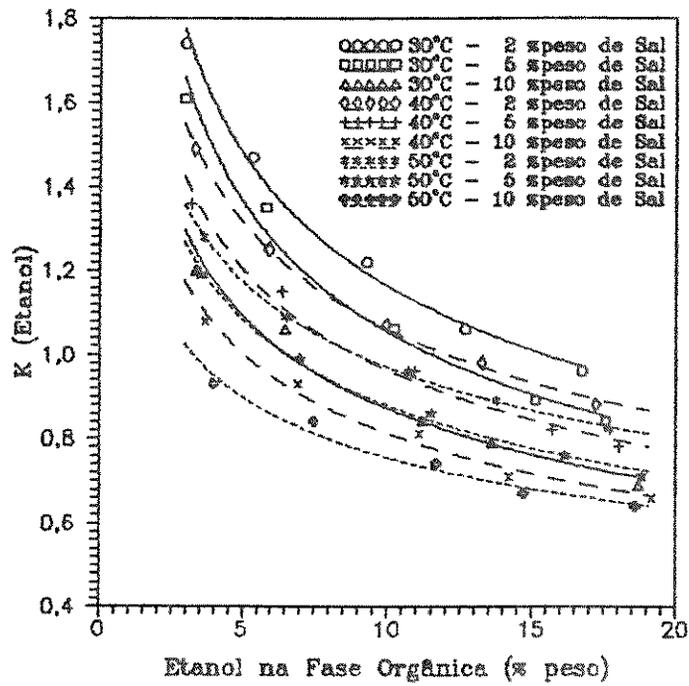
A quantidade de solvente, bem como, o número de estágios de extração requeridos para se obter a separação desejada, dependem do valor do coeficiente de distribuição do soluto, sendo, portanto, este fator essencial nas avaliações técnico-econômicas que envolvem processos de extração.

Nas Figuras VI.3 (a, b) fica evidenciada, com maior clareza, a soma dos efeitos provocados pela adição do sal e pelo aumento da temperatura. A curva mais alta, na Figura VI.3b, corresponde ao sistema com menor concentração de sal e a temperatura mais baixa; enquanto a curva mais baixa, representa os dados do sistema com maior concentração de sal e a temperatura mais alta. Nota-se ainda que para a curva mais alta, os coeficientes de distribuição são sempre maiores que a unidade, significando distribuição preferencial do Etanol na fase aquosa, enquanto, para a curva mais baixa, os coeficientes de distribuição são, na maior parte, menores que a unidade, indicando a distribuição preferencial do Etanol na fase orgânica. Fica claro, portanto, que a adição do sal provoca o efeito *salting-out* do Etanol em relação a fase aquosa, fenômeno favorecido, também, pelo aumento da temperatura.

O *salting-out*, termo usualmente empregado para denominar o decréscimo da solubilidade de um não-eletrólito com o aumento da concentração do eletrólito, é um fenômeno bastante complexo, não havendo uma regra geral que explique o comportamento das soluções na presença dos sais. Assim, diferentes sais podem afetar diferentemente o comportamento de um soluto numa mesma solução, bem como, o mesmo sal pode provocar efeitos diferentes em diferentes soluções. Esta complexidade e diversidade de comportamento advém da grande variedade de forças de interação intermolecular envolvidas na formação das soluções eletrolíticas, de modo que, a extensão dos efeitos provocados pelos sais no coeficiente de atividade de um não-eletrólito, vai depender fortemente das propriedades de ambos, eletrólito e não-eletrólito.



(a)



(b)

Fig. VI.3 - Coeficiente de Distribuição do Etanol (K).
 (a) sistema sem sal, (b) sistema com sal
 (concentrações em base livre de sal)

Como visto na revisão bibliográfica, existe um grande número de teorias desenvolvidas originalmente para sistemas aquosos, e sem aplicações práticas na Engenharia, que procuram explicar o fenômeno *salting-out*, destacando-se entre elas a Teoria da Hidratação, as Teorias Eletrostáticas e o Conceito da Pressão Interna.

Explicar os efeitos do Acetato de Sódio sobre o equilíbrio líquido-líquido do sistema Acetato de Etila - Etanol - Água, à luz de uma destas teorias, é uma tarefa que foge ao escopo deste trabalho, ficando como proposta para futuros estudos.

CAPITULO VII

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O desenvolvimento deste trabalho teve por objetivos principais estudar o equilíbrio líquido-líquido na presença de eletrólitos, e estabelecer uma metodologia para determinação, tratamento e interpretação de dados experimentais de sistemas eletrolíticos. Para a realização do mesmo escolheu-se o sistema Acetato de Etila - Etanol - Água - Acetato de Sódio, tendo-se em mente não apenas a escassez de dados na literatura, como também o interesse industrial apresentado pelo sistema ternário básico.

Dados para o sistema Acetato de Etila - Etanol - Água - Acetato de Sódio a diversas temperaturas, 30, 40 e 50°C, e a várias concentrações de sal na alimentação do sistema, 0%, 2%, 5% e 10% em peso, foram obtidos experimentalmente.

A técnica experimental escolhida revelou-se bem sucedida, obtendo-se dados de equilíbrio líquido-líquido de boa qualidade, conforme ficou evidenciado no item V.3, deste trabalho. Uma atenção especial foi dedicada à realização da análise cromatográfica na presença do sal, por não se encontrar literatura especializada sobre o assunto. Desenvolveu-se uma metodologia própria, baseada em experiências de outros pesquisadores, obtendo-se ótimos resultados.

Os dados experimentais foram correlacionados através de modelos para cálculo de coeficiente de atividade (γ), tendo sido escolhidos, para tanto, os modelos NRTL e de Chen, comumente utilizados na área técnica. Além destes, propôs-se uma modificação para o modelo de Hála, desenvolvido originalmente para o equilíbrio líquido-vapor.

O modelo NRTL, embora desenvolvido para uso em sistemas não-eletrolíticos, representou razoavelmente bem o equilíbrio de

fases do sistema eletrolítico estudado, apresentando performance equivalente a do modelo de Chen.

O modelo de Hála Modificado, entretanto, não reproduziu bem os dados experimentais em toda a extensão do diagrama de fases.

O programa desenvolvido para ajuste de parâmetros, usando o Princípio da Máxima Verossimilhança Aplicado a Restrições Implícitas, forneceu desvios médios percentuais entre as frações molares calculadas e experimentais compatíveis com aqueles normalmente encontrados na literatura, atestando a adequabilidade do método e a boa performance do programa.

Os conjuntos de parâmetros obtidos para os modelos são específicos para as condições nas quais os dados experimentais foram obtidos.

Através da interpretação dos dados de equilíbrio líquido-líquido obtidos para os sistemas estudados, concluiu-se que a adição do sal provocou *salting-out* do Etanol em relação a fase aquosa, além de diminuição na solubilidade mútua dos solventes. Como consequências decorrentes destes efeitos, foram constatadas : alteração na inclinação das linhas de amarração, redução no coeficiente de distribuição do Etanol, acentuação do fenômeno do solutropismo e aumento na região de imiscibilidade parcial do sistema. Observou-se, ainda, que o aumento da temperatura provocou diminuição da solubilidade do Etanol na fase aquosa, acentuando os efeitos do sal sobre o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas estudados.

Dentre as consequências práticas advindas da adição do sal no sistema ternário, Acetato de Etila - Etanol - Água, obtido industrialmente no processo de produção do éster, pode-se citar a obtenção de um éster mais seco e menores perdas de produto na fase aquosa. Entretanto, o aumento da solubilidade do Etanol no Acetato de Etila, após a adição do sal, é um ponto negativo, uma vez que a etapa de extração visa, justamente, remover o Etanol da fase orgânica. Deste modo, só através de um estudo de viabilidade econômica pode-se decidir se a adição do Acetato de Sódio na etapa de purificação do Acetato de Etila é vantajosa.

A fim de que se possa avançar no conhecimento dos efeitos provocados pelos eletrólitos no equilíbrio líquido-líquido de sistemas não-eletrolíticos, sugere-se que trabalhos futuros envolvam os seguintes aspectos :

1. Estabelecimento de uma metodologia adequada para determinação das massas das fases em equilíbrio, e utilização da análise gravimétrica para a obtenção das concentrações do sal em todas as linhas de amarração do sistema,
2. Avaliação, para diferentes sistemas eletrolíticos, da performance do modelo NRTL, tratando o eletrólito como um quarto componente molecular, comparando-a com a do modelo de Chen. Com este procedimento, pode-se verificar se as conclusões obtidas neste trabalho são extensivas a outros sistemas eletrolíticos,
3. Teste do modelo de Hála Modificado para outros sistemas eletrolíticos, visando obter conclusões definitivas a respeito da sua adequabilidade, ou não, para a representação do equilíbrio líquido-líquido em toda a extensão do diagrama de fases,
4. Redução do tempo de processamento do programa *ELLMXV*, usando inclusive a sugestão feita no item V.6.3, deste trabalho,
5. Alteração no projeto da célula de equilíbrio, diminuindo o seu volume e substituindo a tampa por uma conexão de menor diâmetro, visando reduzir o consumo de reagentes e melhorar as condições de operação da mesma, respectivamente.

CAPITULO VIII

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- ALDERS, L., 1955 - "Liquid-Liquid Extraction - Theory and Laboratory Experiments", *Elsevier Scientific Publishing Company*, cap. I e II.
- ANDERSON, T.F., ABRAMS, D.S., & GRENS II, E.A., 1978 - "Evaluation of Parameters for Nonlinear Thermodynamic Models", *AIChE Journal*, 24(1), 20-29
- ANDRADE, M.H.C, 1991 - "Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor de Misturas Ternários : Algoritmo de Cálculo e Aspectos Termodinâmicos", *Tese de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas - S.P. - Brasil*
- BUENO, S.M.A., 1990 - "Equilíbrio Líquido-Líquido de Misturas Ternárias Água-Etanol-Solvente", *Tese de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas - S.P. - Brasil*
- CARDOSO, M.J.E.M., FREDENSLUND, Aa., & RASMUSSEN, P., 1989 - "Modeling of Strong Electrolyte Systems", *Anais do 2o. Simpósio Latino-Americano de Propriedades de Fluido e Equilíbrio de Fases em Projetos de Processos Químicos, Salvador-Ba-Brasil*
- CHEN, C.-C., BRITT, H.I., BOSTON, J.F., & EVANS, L.B., 1979 - "Extension and Application of the Pitzer Equation for Vapor-Liquid Equilibrium of Aqueous Electrolyte Systems with Molecular Solutes" , *AIChE Journal*, 25(5), 820-831

- CHEN, C.-C., BRITT, H.I., BOSTON, J.F., & EVANS, L.B., 1982 - "Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems - Part I", *AIChE Journal*, **28**(4), 588-596
- CHEN, C.-C., & EVANS, L.B., 1986 - "A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems" , *AIChE Journal*, **32**(3), 444-454
- CIOLA, R., 1973 - "Introdução à Cromatografia em Fase Gasosa", *Edgard Blücher*, 1-231
- DENBIGH, K., 1981 - "The Principles of Chemical Equilibrium", *4th. Edition, Cambridge Univ. Press*, 270-330
- DESAI, M.L., & EISEN, E.O., 1971 - "Salt Effects in Liquid-Liquid Equilibria" , *Journal of Chem. Eng. Data*, **16**(2), 200-202
- EISEN, E.O., & JOFFE, J., 1966 - "Salt Effects in Liquid-Liquid Equilibria" , *Journal of Chem. Eng. Data*, **11**(4), 480-484
- FREDENSLUND, Aa., MICHELSEN, M.L., & SØRENSEN, J.M., 1980 - "Liquid-Liquid Equilibrium Calculations Using Activity Coefficient Models", *2nd Intern. Conf. on Phase Equil. and Fluid Prop. in the Chem. Ind., Berlin (West)* , 433-443
- FREDENSLUND, Aa., GMEHLING, J. & RASMUSSEN, P., 1977 - "Vapour-Liquid Equilibria using UNIFAC - a group contribution method", *Elsevier Scientific Publishing Company, New York*
- GROSS, P.M., 1933 - "The Salting-Out of Non-Electrolytes from Aqueous Solutions", *Chemical Reviews*, **13**, 91-101
- HALA, E., PICK, J., FRIED, V., & VILIM, O., 1967 - "Vapour-Liquid Equilibrium in Real Systems", in *Vapour-Liquid Equilibrium*, *2nd. Edition, Pergamon Press*, 142-155

- HALA, E., 1983 - "Vapor-Liquid Equilibria of Strong Electrolytes in Systems Containing Mixed Solvent" , *Fluid Phase Equilibria*, 13, 311-319
- HASHITANI, M., & HIRATA, M., 1969 - "Salt Effect in Vapor-Liquid Equilibrium Acetic Ester-Alcohol with Potassium Acetate and Zinc Chloride", *Journal of Chem. Eng. of Japan*, 2(2), 149-153
- HORVATH, A.L., 1985 - "Handbook of Aqueous Electrolyte Solutions. Physical Properties, Estimation and Correlation Methods", *Ellis Horwood Ltd.*, 206-232
- LAW, V.J., & BAILEY, R.V., 1963 - "A Method for the Determination of Approximate System Transfer Functions", *Chem. Eng. Science*, 18, 189-202
- LONG, F.A., & McDEVIT, W.F., 1952 - "Activity Coefficients of Nonelectrolyte Solutes in Aqueous Salt Solutions", *Chemical Reviews*, 51, 119-169
- MARCO, J.M., GALAN, M.I., & COSTA, J., 1988 - "Effect of Sodium Chloride on the Water- Phosphoric Acid- 1-Hexanol- Cyclohexanone Liquid-Liquid Equilibria at 25°C", *Journal of Chem. Eng. Data*, 33, 524-527
- MARINHO, R.L.A., 1991 - "Equilíbrio Líquido-Líquido na Presença de Eletrólitos", *Tese de Mestrado, EP/UFBA, Salvador - Ba - Brasil*
- MAURER, G., 1983 - "Electrolyte Solutions", *Fluid Phase Equilibria*, 13, 269-296
- McNAIR, H.M. & BONELLI, E.J., 1969 - "Basic Gas Chromatography", *5th Edition, Varian*, 1-306

- MERTL, I., 1972a - "Liquid-Vapour Equilibrium. II. - Phase Equilibria in the Ternary System Ethyl Acetate-Ethanol-Water", *Collec. Czech. Chem. Commun.*, 37, 366-374
- MERTL, I., 1972b - "Liquid-Vapour Equilibrium. I. - Prediction of Multicomponent Vapour-Liquid Equilibria from the Binary Parameters in Systems with Limited Miscibility", *Collec. Czech. Chem. Commun.*, 37, 375-411
- MILLERO, F.J., 1971 - "The Molal Volumes of Electrolytes", *Chemical Reviews*, 71, 147-176
- MOCK, B., EVANS, L.B., & CHEN, C.-C., 1986 - "Thermodynamic Representation of Phase Equilibria of Mixed-Solvent Electrolyte Systems", *AIChE Journal*, 32(10), 1655-1664
- MODELL, M., & REID, R.C., 1983 - "Thermodynamics and Its Applications", *2nd Edition, Prentice Hall*, 1-450
- MOORE, W. J., 1957 - "Physical Chemistry", *3rd Edition, Longmans Green and Co*, 437-441
- NELDER, J.A., & MEAD, R. 1965 - "A Simplex Method for Function Minimization", *Computer Journal*, 7, 308-313
- NIESEN, V.G. & YESAVAGE, V.F., 1989 - "Application of a Maximum Likelihood Method Using Implicit Constraints to Determine Equation of State Parameters from Binary Phase Behavior Data", *Fluid Phase Equilibria*, 50, 249-266
- NOVAK, J.P., MATOUŠ, J., & PICK, J., 1987 - "Liquid-Liquid Equilibria", *ELSEVIER*, 1-321
- OTHMER, D.F., & TOBIAS, P.E., 1942 - "Tie Line Correlation", *Ind. Eng. Chem.*, 34(6), 693-696
- OTHMER, D. F., WHITE, R. E. & TRUEGER, E., 1941 - "Liquid-Liquid Extraction Data", *Ind. Eng. Chem.*, 33(10), 1240-1248

- PAI, M.U., & RAO, K.M., 1966 - "Salt Effect on Liquid-Liquid Equilibria in the Ethyl Acetate-Ethyl Alcohol-Water System", *Journal of Chem. Eng. Data*, 11, 353-356
- PRAUSNITZ, J.M., ANDERSON, T.F., GRENS, E.A., ECKERT, C.A., HSIEH, R., & O'CONNELL, J.P., 1980 - "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria", *Prentice Hall Inc*, 1-353
- PRAUSNITZ, J.M., LIGHTENTHALER, R.N., & AZEVEDO, E.G., 1986 - "Molecular Thermodynamics", *2nd Edition*, *Prentice Hall Inc*, 1-600
- RAJENDRAN, M., & SRINIVASAN, D., 1988 - "Measurement and Prediction of Liquid-Liquid Equilibria of Ethyl Acetate-Methanol-Water in the Presence of Dissolved Inorganic Salts", *Fluid Phase Equilibria*, 44, 53-75
- RAJENDRAN, M., RENGANARAYANAN, S., & SRINIVASAN, D., 1989 - "Salt Effect in Phase Equilibria : Effect of Dissolved Inorganic Salts on the Liquid-Liquid Equilibria of Benzene-2-Propanol-Water System and the Vapor-Liquid Equilibria of Its Constituent Binaries", *Fluid Phase Equilibria*, 50 , 133-164
- RENON, H., 1986 - "Electrolyte Solutions", *Fluid Phase Equilibria*, 30, 181-195
- SARAVANAN, G., & SRINIVASAN, D., 1985 - "Liquid-Liquid Equilibria for the System Ethyl Acetate-Acetic Acid-Water in the Presence of Dissolved Inorganic Salts", *Journal of Chem. Eng. Data*, 30, 166-171
- SHAH, D.J., & TIWARI, K.K., 1981 - "Effect of Salt on the Distribution of Acetic Acid between Water and Organic Solvent", *Journal of Chem. Eng. Data*, 26, 375-378

- SMITH, J.M., & VAN NESS, H.C., 1975 - "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 3rd Edition, McGraw-Hill Kogakusha, 1-632
- SONG, W., & LARSON, M.A., 1990 - "Activity Coefficient Model of Concentrated Electrolyte Solutions", *AIChE Journal*, 36(12), 1896-1900
- SØRENSEN, J.M., & ARLT, W., 1979 - "Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection 1 - Binary Systems", *DECHEMA*, V, Part 1
- SØRENSEN, J.M., & ARLT, W., 1980 - "Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection 2 - Ternary Systems", *DECHEMA*, V, Part 2
- SØRENSEN, J.M., MAGNUSSEN, T., RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, Aa., 1979 - "Liquid-Liquid Equilibrium Data : Their Retrieval, Correlation and Prediction - Part II : Correlation", *Fluid Phase Equilibria*, 3, 47-82
- TSUBOKA, T. & KATAYAMA, T., 1975 - "Modified Wilson Equation for Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria", *Journal of Chem. Eng. of Japan*, 8(3), 181-187
- VRIES, G.N. & MEDCALF, E.C., 1953 - "Correlation of Ternary Liquid-Liquid Equilibria", *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1098-1104
- ZEMAITIS Jr., J.F., CLARK, D.M., RAFAL, M., & SCRIVNER, N.C., 1986 - "Handbook of Aqueous Electrolyte Solutions. Theory & Application", *AIChE*, 1-852

APENDICE IESPECIFICAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS

EQUIPAMENTO	MARCA / MODELO
Cromatógrafo à Gás	Instr. Cient. CG Ltda / CG 35
Integrador Eletrônico	Varian / CDS 111
Registrador Potenc.	Instr. Cient. CG Ltda / SRG-GC
Banho Termostático	PEMEM Ind. Metal. Ltda / BT-220-PE
Banho Termost. c/ Refr.	TECNAL-Sarge Apar. Cient. Ltda/TE-184
Agitador Magnético	PEMEM Ind. Metal. Ltda / AMA-18
Balança Analítica	METTLER Instrumente AG / H33AR
Estufa	Ética / 400.6

APENDICE IICÁLCULO DO DESVIO-PADRÃO

Injeção no.	Fração Molar			Desvio Abs. em Relação Média		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1	0,5886	0,1046	0,3068	-0,0083	0,0046	0,0037
2	0,5956	0,1003	0,3042	-0,0013	0,0003	0,0011
3	0,6059	0,0989	0,2951	0,0090	-0,0011	-0,0080
4	0,5958	0,0991	0,3051	-0,0011	-0,0009	0,0020
5	0,5986	0,0982	0,3031	0,0017	-0,0018	0,0000
6	0,5971	0,0986	0,3043	0,0002	-0,0014	0,0012
Média	0,5969	0,1000	0,3031	0,0036	0,0017	0,0027
σ				0,0050	0,0022	0,0037

(1) = Acetato de Etila

(2) = Etanol

(3) = Água

 σ = desvio-padrão

O desvio-padrão característico das análises cromatográficas foi assumido como igual a 0,005, em virtude de ser o maior valor.

APENDICE IIICARGAS UTILIZADAS PARA OBTENÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO
DOS SISTEMAS ELETROLITICOS

Tabela III.1 - SISTEMA COM 2% EM PESO DE SAL NA CARGA

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- AGUA (3) - ACETATO DE SÓDIO ANIDRO (4)				
TEMPERATURA : 30 / 40 / 50 °C				
LINHA DE AMARRAÇÃO	(1) massa (g)	(2) massa (g)	(3) massa (g)	(4) massa (g)
1	84,40	6,93	90,31	3,68
2	75,25	11,72	93,48	3,79
3	73,70	18,18	87,96	3,72
4	78,50	22,78	74,40	3,59
5	75,88	28,62	72,90	3,73

Tabela III.2 - SISTEMA COM 5% EM PESO DE SAL NA CARGA

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- AGUA (3) - ACETATO DE SÓDIO ANIDRO (4)				
TEMPERATURA : 30 / 40 / 50 °C				
LINHA DE AMARRAÇÃO	(1) massa (g)	(2) massa (g)	(3) massa (g)	(4) massa (g)
1	80,36	6,47	92,28	9,63
2	72,31	11,48	93,60	9,48
3	71,63	18,35	89,39	9,40
4	74,51	25,07	78,85	9,26
5	73,28	27,96	74,18	9,25

Tabela III.3 - SISTEMA COM 10% EM PESO DE SAL NA CARGA A 30°C

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3) - ACETATO DE SÓDIO ANIDRO (4)				
LINHA DE AMARRAÇÃO	(1) massa (g)	(2) massa (g)	(3) massa (g)	(4) massa (g)
1	75,32	6,06	91,01	20,17
2	68,99	11,38	96,04	19,59
3	66,54	17,72	90,66	19,34
4	71,11	20,78	81,58	19,18
5	68,54	27,15	77,15	19,16

Tabela III.4 - SISTEMA COM 10% EM PESO DE SAL NA CARGA A 40°C

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3) - ACETATO DE SÓDIO ANIDRO (4)				
LINHA DE AMARRAÇÃO	(1) massa (g)	(2) massa (g)	(3) massa (g)	(4) massa (g)
1	75,32	6,06	91,01	20,17
2	68,99	11,38	96,04	19,59
3	67,60	17,15	91,47	19,45
4	71,11	20,78	81,58	19,18
5	68,54	27,15	77,15	19,16

Tabela III.5 - SISTEMA COM 10% EM PESO DE SAL NA CARGA A 50°C

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3) - ACETATO DE SÓDIO ANIDRO (4)				
LINHA DE AMARRAÇÃO	(1) massa (g)	(2) massa (g)	(3) massa (g)	(4) massa (g)
1	75,32	6,06	91,01	20,17
2	68,99	11,38	96,04	19,59
3	67,60	17,15	91,47	19,45
4	71,10	21,16	82,55	19,16
5	68,42	25,84	78,10	20,07

OBS: A Água de hidratação já foi somada à Água do sistema , motivo pelo qual o sal foi denominado "anidro".

APENDICE IVLINHAS DE AMARRAÇÃO EXPERIMENTAIS EM FRAÇÃO MOLAR
PARA OS SISTEMAS QUATERNÁRIOSTabela IV.1 - Linhas de Amarração Experimentais em Fração Molar
(Sistema com 2% em peso de Sal na Carga e 30°C)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3) - ACETATO DE SÓDIO (4)								
TEMPERATURA : 30 °C								
N°	FASE ORGANICA				FASE AQUOSA			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
1	0,764	0,047	0,189	0,000	0,013	0,022	0,958	0,007
2	0,692	0,080	0,228	0,000	0,014	0,034	0,945	0,007
3	0,579	0,125	0,296	0,000	0,017	0,050	0,925	0,008
4	0,495	0,157	0,347	0,001	0,018	0,061	0,910	0,011
5	0,398	0,186	0,415	0,001	0,023	0,075	0,892	0,010

Tabela IV.2 - Linhas de Amarração Experimentais em Fração Molar
(Sistema com 2% em peso de Sal na Carga e 40°C)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3) - ACETATO DE SÓDIO (4)								
TEMPERATURA : 40 °C								
N°	FASE ORGANICA				FASE AQUOSA			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
1	0,741	0,051	0,208	0,000	0,012	0,021	0,950	0,007
2	0,662	0,086	0,252	0,000	0,014	0,032	0,946	0,008
3	0,547	0,130	0,323	0,000	0,017	0,047	0,927	0,009
4	0,463	0,158	0,378	0,001	0,019	0,058	0,913	0,010
5	0,374	0,184	0,440	0,002	0,022	0,070	0,898	0,010

Tabela IV.3 - Linhas de Amarração Experimentais em Fração Molar
(Sistema com 2% em peso de Sal na Carga e 50°C)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3) - ACETATO DE SÓDIO (4)								
TEMPERATURA : 50 °C								
N°	FASE ORGÂNICA				FASE AQUOSA			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
1	0,712	0,055	0,233	0,000	0,012	0,019	0,961	0,008
2	0,629	0,091	0,279	0,001	0,014	0,030	0,948	0,008
3	0,504	0,133	0,362	0,001	0,017	0,045	0,930	0,008
4	0,440	0,159	0,400	0,001	0,019	0,055	0,915	0,011
5	0,358	0,186	0,454	0,002	0,020	0,067	0,903	0,010

Tabela IV.4 - Linhas de Amarração Experimentais em Fração Molar
(Sistema com 5% em peso de Sal na Carga e 30°C)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3) - ACETATO DE SÓDIO (4)								
TEMPERATURA : 30 °C								
N°	FASE ORGÂNICA				FASE AQUOSA			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
1	0,784	0,048	0,168	0,000	0,009	0,020	0,950	0,021
2	0,701	0,088	0,211	0,000	0,010	0,033	0,937	0,020
3	0,586	0,140	0,274	0,000	0,012	0,046	0,920	0,022
4	0,479	0,187	0,334	0,000	0,013	0,059	0,903	0,025
5	0,434	0,206	0,358	0,002	0,013	0,065	0,895	0,027

Tabela IV.5 - Linhas de Amarração Experimentais em Fração Molar
(Sistema com 5% em peso de Sal na Carga e 40°C)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3) - ACETATO DE SÓDIO (4)								
TEMPERATURA : 40 °C								
N°	FASE ORGÂNICA				FASE AQUOSA			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
1	0,762	0,051	0,187	0,000	0,009	0,018	0,951	0,022
2	0,672	0,093	0,235	0,000	0,010	0,030	0,940	0,020
3	0,553	0,145	0,298	0,000	0,011	0,045	0,923	0,021
4	0,458	0,188	0,353	0,001	0,013	0,056	0,906	0,025
5	0,411	0,206	0,382	0,001	0,014	0,061	0,898	0,027

Tabela IV.6 - Linhas de Amarração Experimentais em Fração Molar
(Sistema com 5% em peso de Sal na Carga e 50°C)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3) - ACETATO DE SÓDIO (4)								
TEMPERATURA : 50 °C								
N°	FASE ORGÂNICA				FASE AQUOSA			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
1	0,733	0,054	0,213	0,000	0,008	0,017	0,953	0,022
2	0,639	0,099	0,262	0,000	0,010	0,029	0,941	0,020
3	0,533	0,148	0,319	0,000	0,012	0,042	0,924	0,022
4	0,438	0,189	0,372	0,001	0,013	0,054	0,908	0,025
5	0,389	0,209	0,401	0,001	0,012	0,058	0,903	0,027

Tabela IV.7 - Linhas de Amarração Experimentais em Fração Molar
(Sistema com 10% em peso de Sal na Carga e 30°C)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3) - ACETATO DE SÓDIO (4)								
TEMPERATURA : 30 °C								
N°	FASE ORGANICA				FASE AQUOSA			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
1	0,798	0,055	0,147	0,000	0,005	0,016	0,933	0,046
2	0,714	0,099	0,187	0,000	0,007	0,027	0,924	0,042
3	0,605	0,157	0,238	0,000	0,007	0,038	0,910	0,045
4	0,560	0,184	0,255	0,001	0,007	0,044	0,900	0,049
5	0,466	0,232	0,300	0,002	0,008	0,053	0,886	0,053

Tabela IV.8 - Linhas de Amarração Experimentais em Fração Molar
(Sistema com 10% em peso de Sal na Carga e 40°C)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3) - ACETATO DE SÓDIO (4)								
TEMPERATURA : 40 °C								
N°	FASE ORGANICA				FASE AQUOSA			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
1	0,778	0,059	0,163	0,000	0,006	0,015	0,933	0,046
2	0,688	0,104	0,208	0,000	0,006	0,025	0,926	0,043
3	0,596	0,154	0,250	0,000	0,007	0,036	0,912	0,045
4	0,539	0,189	0,271	0,001	0,007	0,041	0,902	0,050
5	0,452	0,234	0,313	0,001	0,008	0,052	0,887	0,053

Tabela IV.9 - Linhas de Amarração Experimentais em Fração Molar
(Sistema com 10% em peso de Sal na Carga e 50°C)

SISTEMA : ACETATO DE ETILA (1)- ETANOL (2)- ÁGUA (3) - ACETATO DE SÓDIO (4)								
TEMPERATURA : 50 °C								
N°	FASE ORGANICA				FASE AQUOSA			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
1	0,753	0,063	0,184	0,000	0,005	0,015	0,934	0,046
2	0,663	0,109	0,228	0,000	0,006	0,025	0,927	0,042
3	0,572	0,158	0,269	0,001	0,007	0,035	0,913	0,045
4	0,521	0,191	0,287	0,001	0,007	0,041	0,903	0,049
5	0,458	0,228	0,313	0,001	0,009	0,049	0,888	0,054

APENDICE VEXEMPLOS DE ARQUIVOS DE SAÍDA DO PROGRAMA ELLMXVI - LISTAGEM DE SAÍDA DAS SUBROTINAS DE AJUSTE DE PARAMETROS
(NM ou AJ.....LST)

PARAMETROS AJUSTADOS PELO METODO DA MAXIMA VEROSSIMILHANCA

===== EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO =====

DADOS : TERNARIO BASICO @ 40,0 oC

MODELO : NRTL

SISTEMA :

- (1) ACET. DE ETILA
- (2) ETANOL
- (3) AGUA

PROPRIEDADES DOS COMPONENTES PUROS

No.	PM	TC (K)	PC (bar)	VC (cm ³ /mol)	Zra	RO (g/cm ³)	R	Q	Q'
(1)	88.11	523.20	38.30	286.00	.2539	.90	3.4786	3.1160	3.1160
(2)	46.07	513.90	61.40	167.10	.2502	.79	2.1055	1.9720	.9200
(3)	18.02	647.30	221.20	57.10	.2338	1.00	.9200	1.4000	1.0000

INFORMACOES GERAIS

NUM. COMPONENTES = 3
 NUM. PONTOS EXP. = 5
 NUM. TOTAL DE PARAMETROS = 9
 NUM. DE PARAM. AJUSTADOS = 2

INCREMENTOS P/ CALC. DE DERIVADAS POR DIF. FINITAS

P/ PARAMETROS = .0010000000
 P/ TEMPERATURA = .0001000000
 P/ FRACOES MOLARES = .0000000010

DADOS EXPERIMENTAIS

No.	TEMP (o. C)	FASE ORGANICA			FASE AQUOSA		
		X(1)	X(2)	X(3)	X(1)	X(2)	X(3)
1	313.15	.6322	.0804	.2874	.0197	.0344	.9459
2	313.15	.6207	.0871	.2922	.0205	.0366	.9429
3	313.15	.5725	.1024	.3251	.0224	.0426	.9350
4	313.15	.5535	.1074	.3391	.0219	.0458	.9323
5	313.15	.5064	.1249	.3687	.0253	.0533	.9214

RESULTADOS DO AJUSTE

No.	TEMP (o. C)	FASE ORGANICA			FASE AQUOSA		
		X(1)	X(2)	X(3)	X(1)	X(2)	X(3)
1	313.15	.6327	.0841	.2832	.0185	.0337	.9477
2	313.15	.6217	.0879	.2904	.0193	.0356	.9450
3	313.15	.5737	.1018	.3245	.0219	.0423	.9358
4	313.15	.5544	.1072	.3384	.0231	.0451	.9318
5	313.15	.5069	.1213	.3719	.0279	.0546	.9176

DESVIOS PADRAO EXPERIMENTAIS

TEMPERATURA = .1000
FRACOES MOLARES = .0051

PARAMETROS ENERGETICOS (kelvin)

	CHUTE INICIAL	NELDER-MEAD	MAX. VEROSSIM.
A (1,2) ==>	703.426	.000	703.426
A (1,3) ==>	190.199	.000	190.199
A (2,1) ==>	-697.620	.000	-697.620
A (2,3) ==>	-58.497	.000	153.249
A (3,1) ==>	1323.479	.000	1323.479
A (3,2) ==>	-394.023	.000	-576.840

PARAMETROS ALFA

	CHUTE INICIAL	NELDER-MEAD	MAX. VEROSSIM.
A (1,2) ==>	.200	.000	.200
A (1,3) ==>	.200	.000	.200
A (2,3) ==>	.200	.000	.200

MAXIMA VEROSSIMILHANCA - RESUMO DE INFORMACOES

NUM. MAX.DE ITERACOES = 20
 NUM.DE ITER. NA CONV. = 6
 TOL. P/ CONV. DOS PARAM. = .0500000000
 FUNCAO OBJETIVO = .18E+01
 BETA = .25
 RP = 1.50
 ALST = 1.00
 PRCG = 100.0

DESVIOS PADRAO ESTIMADOS P/ OS PARAMETROS AJUSTADOS

A(2,3) = 153.25 +/- 66.79

A(3,2) = -576.84 +/- 56.82

VARIANCA ESTIMADA DO AJUSTE = .5937

DESVIO MED. QUAD. (CONC. % MOLAR) = .18

MATRIZ COVARIANCA

4461.33	-3471.00
-3471.00	3228.80

MATRIZ DE CORRELACAO DOS COEFICIENTES

1.00	-.91
-.91	1.00

II - LISTAGEM DE SAÍDA DA SUBROTINA TIELINE (TL.....LST)

COMPOSICOES DE EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO

=====

DADOS : SIST. LIVRE DE SAL / 5,0 %PESO DE SAL NA CARGA /

MODELO : NRTL

SISTEMA :

(1) ACET. DE ETILA

(2) ETANOL

(3) AGUA

PARAMETROS DE INTERACAO :

I	J	A(I,J) (Kelvin)	A(J,I) (Kelvin)	ALFACI,J)
1	2	593.906	-615.051	.200
1	3	214.471	1511.567	.200
2	3	269.220	-241.038	.200

TIE-LINE No. 1

=====

CARGA (% molar) -> Z(1)= 14.770

Z(2)= 2.270

Z(3)= 82.960

TEMPERATURA (o.C) = 30.00

NUM. DE MOLES : FASE ORGANICA : .1839
 (base = 1 mol de carga) FASE AQUOSA : .8161

TIE-LINE 1 :

	FASE ORGANICA			FASE AQUOSA		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
XCALC	.7795	.0600	.1605	.0052	.0143	.9805
X EXP	.7845	.0479	.1676	.0093	.0199	.9708
DABS.	.0050	-.0121	.0071	.0041	.0056	-.0097
GAMA	1.08	.20	6.13	161.69	.84	1.00

DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP = .778

DIFERENCA DE ATIVIDADES ENTRE AS FASES :

COMP. (1) ==> .1074E-02
 (2) ==> .2680E-04
 (3) ==> .2073E-02

DESVIO QUADR. MEDIO GLOBAL % MOLAR (Formula Dechema) = .778

III- LISTAGEM DE SAÍDA DA SUBROTINA BINODAL (BN.....LST)

CURVA BINODAL

=====

DADOS : BASE LIVRE DE SAL / 5,0 % PESO DE SAL NA CARGA / 30,0 °C

MODELO : NRTL

SISTEMA :

- 1 - ACET. DE ETILA
- 2 - ETANOL
- 3 - AGUA

PARAMETROS DE INTERACAO :

I	J	A(I,J) (Kelvin)	A(J,I) (Kelvin)	ALFA
1	2	593.906	-615.051	.200
1	3	214.471	1511.567	.200
2	3	269.220	-241.038	.200

TEMPERATURA (°C) = 30.00

PASSO UTILIZADO (%) = 2.0

ESTIMATIVA INICIAL DE SOLUBILIDADE MUTUA (%) -(1)em(3) = 0.0
(3)em(1) = 0.0

CURVA BINODAL CALCULADA :

FASE ORGANICA			FASE AQUOSA		
(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
89.328	00.000	10.672	.373	00.000	99.627
87.000	1.305	11.695	.400	.284	99.316
85.000	2.395	12.605	.424	.532	99.043
83.000	3.458	13.542	.451	.785	98.764
81.000	4.494	14.506	.479	1.042	98.479
79.000	5.504	15.496	.508	1.304	98.188
77.000	6.490	16.510	.540	1.571	97.889
75.000	7.451	17.549	.574	1.843	97.583
73.000	8.388	18.612	.610	2.122	97.268
71.000	9.301	19.699	.649	2.407	96.944
69.000	10.191	20.809	.691	2.700	96.609
67.000	11.057	21.943	.736	3.000	96.263
65.000	11.899	23.101	.785	3.310	95.905
63.000	12.718	24.282	.838	3.629	95.533
61.000	13.513	25.487	.895	3.959	95.146
59.000	14.283	26.717	.957	4.300	94.743
57.000	15.028	27.972	1.025	4.653	94.322
55.000	15.747	29.253	1.099	5.019	93.882
53.000	16.440	30.560	1.180	5.399	93.421
51.000	17.104	31.896	1.269	5.794	92.937
49.000	17.740	33.260	1.368	6.206	92.427
47.000	18.345	34.655	1.476	6.634	91.890
45.000	18.918	36.082	1.596	7.082	91.322
43.000	19.456	37.544	1.730	7.549	90.721
41.000	19.958	39.042	1.879	8.038	90.083
39.000	20.421	40.579	2.046	8.550	89.404
37.000	20.842	42.158	2.234	9.087	88.679
35.000	21.217	43.783	2.445	9.650	87.904
33.000	21.543	45.457	2.685	10.242	87.073
31.000	21.815	47.185	2.959	10.865	86.176
29.000	22.028	48.972	3.272	11.521	85.207
27.000	22.174	50.826	3.634	12.212	84.154
25.000	22.247	52.753	4.054	12.943	83.004
23.000	22.236	54.764	4.546	13.715	81.739
21.000	22.131	56.869	5.128	14.531	80.340
19.000	21.917	59.083	5.825	15.396	78.779
17.000	21.574	61.426	6.671	16.311	77.018
15.000	21.080	63.920	7.715	17.277	75.007
13.000	20.400	66.600	9.033	18.293	72.674
10.868	19.422	69.710	10.868	19.428	69.703

IV - LISTAGEM DE SAÍDA DA SUBROTINA BINODAL (BN.....DAT)

A listagem de saída .DAT da subrotina *BINODAL* é constituída apenas das composições das fases em equilíbrio, não contendo caracteres alfanuméricos, estando em formato adequado para ser utilizada por Softwares gráficos, como pode ser visto a seguir :

89.328	00.000	10.672
.373	00.000	99.627
87.000	1.305	11.695
.400	.284	99.316
85.000	2.395	12.605
.424	.532	99.043
83.000	3.458	13.542
.451	.785	98.764
81.000	4.494	14.506
.479	1.042	98.479
79.000	5.504	15.496
.508	1.304	98.188
77.000	6.490	16.510
.540	1.571	97.889
75.000	7.451	17.549
.574	1.843	97.583
73.000	8.388	18.612
.610	2.122	97.268
71.000	9.301	19.699
.649	2.407	96.944
69.000	10.191	20.809
.691	2.700	96.609
67.000	11.057	21.943
.736	3.000	96.263
65.000	11.899	23.101
.785	3.310	95.905
63.000	12.718	24.282
.838	3.629	95.533
61.000	13.513	25.487
.895	3.959	95.146
59.000	14.283	26.717
.957	4.300	94.743
57.000	15.028	27.972
1.025	4.653	94.322
55.000	15.747	29.253
1.099	5.019	93.882
53.000	16.440	30.560
1.180	5.399	93.421
51.000	17.104	31.896
1.269	5.794	92.937
49.000	17.740	33.260
1.368	6.206	92.427
47.000	18.345	34.655 , etc...

APENDICE VI

PARÂMETROS ESPECÍFICOS

Tabela VI.1
Parâmetros *Específicos* - Modelo NRTL ($\alpha = 0,2$)
Sistema : Acetato de Etila - Etanol - Água

Sistema : Acetato de Etila (1) - Etanol (2) - Água (3)				
i	j	A_{ij} (K)		
		30°C	40°C	50°C
1	2	703,43	703,43	703,43
1	3	190,20	190,20	190,20
2	1	-697,62	-697,62	-697,62
2	3	-58,50	153,25	446,22
3	1	1323,48	1323,48	1323,48
3	2	-394,02	-576,84	-825,72
Desvio %(D)		0,55	0,53	0,77

Tabela VI.2
Parâmetros *Específicos* - Modelo NRTL ($\alpha = 0,2$)
Sistema : Acetato de Etila-Etanol-Água-Acetato de Sódio
Concentrações em Base Livre de Sal - 2% em peso de Sal na Carga

Sistema : Acetato de Etila (1) - Etanol (2) - Água (3) - Acetato de Sódio (Base Livre de Sal) Concentração de Sal na Carga = 2% em peso				
i	j	A_{ij} (K)		
		30°C	40°C	50°C
1	2	719,47	720,46	703,43
1	3	211,47	205,87	185,33
2	1	-613,38	-692,42	-697,62
2	3	318,68	490,44	880,68
3	1	1324,81	1393,90	1452,58
3	2	-355,91	-515,85	-680,91
Desvio %(D)		0,64	0,91	0,68

Tabela VI.3

Parâmetros *Específicos* - Modelo NRTL ($\alpha = 0,2$)
 Sistema : Acetato de Etila-Etanol-Água-Acetato de Sódio
 Concentrações em Base Livre de Sal - 5% em peso de Sal na Carga

Sistema : Acetato de Etila (1) - Etanol (2) - Água (3)- Acetato de Sódio (Base Livre de Sal) Concentração de Sal na Carga = <u>5%</u> em peso				
i	j	A_{ij} (K)		
		30°C	40°C	50°C
1	2	593,91	582,41	763,81
1	3	214,47	195,92	196,79
2	1	-615,05	-668,30	-636,35
2	3	269,22	269,22	1548,55
3	1	1511,57	1824,80	1909,66
3	2	-241,04	-241,04	-599,18
Desvio % (D)		0,74	0,88	0,91

Tabela VI.4

Parâmetros *Específicos* - Modelo NRTL ($\alpha = 0,2$)
 Sistema : Acetato de Etila-Etanol-Água-Acetato de Sódio
 Concentrações em Base Livre de Sal - 10% em peso de Sal na Carga

Sistema : Acetato de Etila (1) - Etanol (2) - Água (3)- Acetato de Sódio (Base Livre de Sal) Concentração de Sal na Carga = <u>10%</u> em peso				
i	j	A_{ij} (K)		
		30°C	40°C	50°C
1	2	89,61	162,66	256,97
1	3	196,79	196,79	204,89
2	1	-542,75	-597,59	-646,99
2	3	1394,36	1548,55	1548,55
3	1	1909,66	1909,66	1986,43
3	2	-598,49	-599,18	-599,18
Desvio % (D)		1,28	1,06	0,91

APENDICE VIILINHAS DE AMARRAÇÃO CALCULADAS

DADOS : TERNARIO BASICO						
TEMP = 30°C		MODELO : NRTL (PARAMETROS COMUNS)				
SISTEMA : (1) ACET. DE ETILA (2) ETANOL (3) AGUA						
PARAMETROS :	I	J	ACI, J) (Kelvin)	ACJ, I) (Kelvin)	ALFACI, J)	
	1	2	703.426	-697.620	.200	
	1	3	190.199	1323.479	.200	
	2	3	153.249	-576.840	.200	
TIE LINE	FASE ORGANICA			FASE AQUOSA		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1	CARGA (% molar): Z(1)= 40.000			Z(2)= 5.950		
XCAL	.6585	.0796	.2619	.0151	.0296	.9553
XEXP	.6756	.0767	.2477	.0197	.0358	.9445
DABS	.0171	-.0029	-.0142	.0046	.0062	-.0108
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						1.061
2	CARGA (% molar): Z(1)= 35.000			Z(2)= 6.130		
XCAL	.6372	.0862	.2766	.0160	.0323	.9517
XEXP	.6639	.0826	.2535	.0205	.0383	.9412
DABS	.0267	-.0036	-.0231	.0045	.0060	-.0105
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						1.544
3	CARGA (% molar): Z(1)= 30.000			Z(2)= 6.700		
XCAL	.5974	.0981	.3044	.0177	.0374	.9448
XEXP	.6178	.0946	.2876	.0220	.0441	.9339
DABS	.0204	-.0035	-.0168	.0043	.0067	-.0109
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						1.221
4	CARGA (% molar) : Z(1)= 35.000			Z(2)= 9.500		
XCAL	.5211	.1192	.3596	.0220	.0485	.9295
XEXP	.5517	.1208	.3275	.0244	.0558	.9198
DABS	.0306	.0016	-.0321	.0024	.0073	-.0097
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						1.881
5	CARGA (% molar): Z(1)= 30.000			Z(2)= 9.550		
XCAL	.4954	.1258	.3788	.0238	.0527	.9234
XEXP	.5173	.1248	.3579	.0258	.0583	.9159
DABS	.0219	-.0010	-.0209	.0020	.0056	-.0075
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						1.298

DADOS : TERNARIO BASICO						
TEMP = 40°C		MODELO : NRTL (PARAMETROS COMUNS)				
SISTEMA : (1) ACET. DE ETILA (2) ETANOL (3) AGUA						
PARAMETROS (K)	I	J	AC(I,J)	AC(J,I)	ALFAC(I,J)	
	1	2	703.426	-697.620	.200	
	1	3	190.199	1323.479	.200	
	2	3	153.249	-576.840	.200	
TIE LINE	FASE ORGANICA			FASE AQUOSA		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
6	CARGA (% molar) : Z(1)= 30.000			Z(2)= 5.500		
XCAL	.6468	.0818	.2714	.0186	.0333	.9481
XEXP	.6322	.0804	.2874	.0197	.0344	.9459
DABS	-.0146	-.0014	.0160	.0011	.0011	-.0022
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						.892
7	CARGA (% molar) : Z(1)= 30.000			Z(2)= 6.000		
XCAL	.6268	.0879	.2853	.0196	.0360	.9443
XEXP	.6207	.0871	.2922	.0205	.0366	.9429
DABS	-.0061	-.0008	.0069	.0009	.0006	-.0014
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						.383
8	CARGA (% molar) : Z(1)= 30.000			Z(2)= 7.210		
XCAL	.5796	.1017	.3186	.0223	.0427	.9351
XEXP	.5725	.1024	.3251	.0224	.0426	.9350
DABS	-.0071	.0007	.0065	.0001	-.0001	-.0001
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						.393
9	CARGA (% molar) : Z(1)= 27.500			Z(2)= 7.500		
XCAL	.5579	.1078	.3344	.0236	.0459	.9305
XEXP	.5535	.1074	.3391	.0219	.0458	.9323
DABS	-.0044	-.0004	.0047	-.0017	-.0001	.0018
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						.283
10	CARGA (% molar) : Z(1)= 30.000			Z(2)= 9.400		
XCAL	.5011	.1227	.3762	.0281	.055	.9167
XEXP	.5064	.1249	.3687	.0253	.053	.9214
DABS	.0053	.0022	-.0075	-.0028	-.001	.0047
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						.451
TEMP = 50 °C						
11	CARGA (% molar) : Z(1)= 31.000			Z(2)= 6.000		
XCAL	.6308	.0850	.2842	.0229	.0376	.9395
XEXP	.5967	.0858	.3175	.0193	.0337	.9470
DABS	-.0341	.0008	.0333	-.0036	-.0039	.0075
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						1.981
12	CARGA (% molar) -> Z(1)= 30.000			Z(2)= 6.750		
XCAL	.5982	.0947	.3071	.0250	.0424	.9326
XEXP	.5750	.0988	.3262	.0208	.0363	.9429
DABS	-.0232	.0041	.0191	-.0042	-.0061	.0103
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						1.341

DADOS : TERNARIO BASICO						
TEMP = 50°C MODELO : NRTL (PARAMETROS COMUNS)						
SISTEMA : (1) ACET. DE ETILA (2) ETANOL (3) AGUA						
PARAMETROS (K)	I	J	ACI,J)	ACJ,I)	ALFACI,J)	
	1	2	703.426	-697.620	.200	
	1	3	190.199	1323.479	.200	
	2	3	153.249	-576.840	.200	
TIE	FASE ORGANICA			FASE AQUOSA		
LINE	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
13	CARGA (% molar) -> Z(1)= 27.000			Z(2)= 7.500		
XCAL	.5571	.1062	.3367	.0280	.0487	.9234
XEXP	.5117	.1082	.3801	.0226	.0417	.9357
DABS	-.0454	.0020	.0434	-.0054	-.0070	.0123
DESvio MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						2.640
14	CARGA (% molar) -> Z(1)= 25.000			Z(2)= 9.200		
XCAL	.4838	.1250	.3911	.0351	.0616	.9032
XEXP	.4551	.1272	.4177	.0266	.0533	.9201
DABS	-.0287	.0022	.0266	-.0085	-.0083	.0169
DESvio MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						1.808
DESvio QUADR. MEDIO GLOBAL % MOLAR (Formula Dechema) =						1.403

DADOS : BASE LIVRE DE SAL - 2% EM PESO DE SAL NA CARGA						
TEMP = 30°C MODELO : NRTL (PARAMETROS COMUNS)						
SISTEMA : (1) ACET. DE ETILA (2) ETANOL (3) AGUA (4) AC. DE SODIO						
PARAMETROS (K)	I	J	ACI,J)	ACJ,I)	ALFACI,J)	
	1	2	719.470	-692.420	.200	
	1	3	205.870	1393.900	.200	
	2	3	490.440	-515.850	.200	
TIE	FASE ORGANICA			FASE AQUOSA		
LINE	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1	CARGA (% molar) -> Z(1)= 15.640			Z(2)= 2.460		
XCALC	.7353	.0646	.2001	.0080	.0144	.9777
X EXP	.7641	.0473	.1886	.0134	.0220	.9646
DESV.	.0288	-.0173	-.0115	.0054	.0076	-.0131
DESvio MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						1.592
2	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.560			Z(2)= 4.040		
XCALC	.6349	.1021	.2630	.0099	.0249	.9652
X EXP	.6924	.0797	.2279	.0142	.0341	.9517
DESV.	.0575	-.0224	-.0351	.0043	.0092	-.0135
DESvio MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						2.979
3	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.680			Z(2)= 6.450		
XCALC	.5230	.1396	.3374	.0135	.0405	.9460
X EXP	.5794	.1250	.2956	.0170	.0506	.9324
DESV.	.0564	-.0146	-.0418	.0035	.0101	-.0136
DESvio MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						3.011

DADOS : BASE LIVRE DE SAL - 2% EM PESO DE SAL NA CARGA						
TEMP = 30 °C MODELO : NRTL (PARAMETROS COMUNS)						
SISTEMA : (1) ACET. DE ETILA (2) ETANOL (3) AGUA (4) AC. DE SODIO						
PARAMETROS (K)	I	J	ACI,J)	ACJ,I)	ALFACI,J)	
	1	2	719.470	-692.420	.200	
	1	3	205.870	1393.900	.200	
	2	3	490.440	-515.850	.200	
TIE	FASE ORGANICA			FASE AQUOSA		
LINE	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
4	CARGA (% molar) -> Z(1)= 16.160			Z(2)= 8.970		
XCALC	.4480	.1609	.3912	.0171	.0538	.9291
X EXP	.4954	.1570	.3476	.0187	.0616	.9197
DESV.	.0474	-.0039	-.0436	.0016	.0078	-.0094
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						2.682
5	CARGA (% molar) -> Z(1)= 15.580			Z(2)= 11.230		
XCALC	.3745	.1728	.4528	.0222	.0753	.9025
X EXP	.3983	.1860	.4157	.0227	.0757	.9016
DESV.	.0238	.0132	-.0371	.0005	.0004	-.0009
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						1.880
TEMP = 40 °C						
6	CARGA (% molar) -> Z(1)= 15.640			Z(2)= 2.460		
XCALC	.7379	.0621	.2000	.0095	.0151	.9754
X EXP	.7409	.0514	.2077	.0124	.0209	.9667
DESV.	.0030	-.0107	.0077	.0029	.0058	-.0087
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						.707
7	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.560			Z(2)= 4.040		
XCALC	.6404	.0988	.2608	.0118	.0261	.9621
X EXP	.6625	.0859	.2516	.0140	.0320	.9540
DESV.	.0221	-.0129	-.0092	.0022	.0059	-.0081
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						1.189
8	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.680			Z(2)= 6.450		
XCALC	.5279	.1371	.3350	.0159	.0421	.9420
X EXP	.5472	.1297	.3231	.0171	.0473	.9356
DESV.	.0193	-.0074	-.0119	.0012	.0052	-.0064
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						1.033
9	CARGA (% molar) -> Z(1)= 16.160			Z(2)= 8.970		
XCALC	.4512	.1584	.3904	.0202	.0562	.9237
X EXP	.4638	.1579	.3783	.0189	.0588	.9223
DESV.	.0126	-.0005	-.0121	-.0013	.0026	-.0014
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						.725
10	CARGA (% molar) -> Z(1)= 15.580			Z(2)= 11.230		
XCALC	.3751	.1736	.4512	.0268	.0762	.8970
X EXP	.3741	.1847	.4412	.0221	.0710	.9069
DESV.	-.0010	.0111	-.0100	-.0047	-.0052	.0099
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						.787

15 CARGA (% molar) -> Z(1)= 14.970 Z(2)= 10.930

XCAL	.4252	.1948	.3799	.0102	.0660	.9238
XEXP	.3897	.2093	.4010	.0127	.0597	.9276
DABS	-.0355	.0145	.0211	.0025	-.0063	.0038

DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. = 1.815

DESVIO QUADR. MEDIO GLOBAL % MOLAR (Formula Dechema) = 1.676

DADOS : BASE LIVRE DE SAL - 10% EM PESO DE SAL NA CARGA

TEMP = 30°C MODELO : NRTL (PARAMETROS COMUNS)

SISTEMA : (1) ACET. DE ETILA (2) ETANOL (3) AGUA (4) AC. DE SODIO

PARAMETROS (K) I J AC(I,J) AC(J,I) ALFAC(I,J)

1 2 162.660 -597.590 .200

1 3 196.787 1909.655 .200

2 3 1548.550 -599.180 .200

TIE	FASE ORGANICA			FASE AQUOSA		
LINE	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)

1 CARGA (% molar) -> Z(1)= 14.160 Z(2)= 2.190

XCAL	.7545	.0775	.1680	.0013	.0092	.9896
XEXP	.7976	.0554	.1470	.0053	.0166	.9781
DABS	.0431	-.0221	-.0210	.0040	.0074	-.0115

DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. = 2.233

2 CARGA (% molar) -> Z(1)= 12.310 Z(2)= 3.890

XCAL	.6673	.1243	.2084	.0018	.0199	.9784
XEXP	.7131	.0995	.1874	.0068	.0287	.9645
DABS	.0458	-.0248	-.0210	.0050	.0088	-.0139

DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. = 2.399

3 CARGA (% molar) -> Z(1)= 12.240 Z(2)= 6.230

XCAL	.5797	.1666	.2537	.0027	.0350	.9623
XEXP	.6047	.1571	.2382	.0069	.0401	.9530
DABS	.0250	-.0095	-.0155	.0042	.0051	-.0093

DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. = 1.345

4 CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.950 Z(2)= 7.790

XCAL	.5448	.1827	.2725	.0034	.0427	.9539
XEXP	.5605	.1846	.2549	.0074	.0463	.9463
DABS	.0157	.0019	-.0176	.0040	.0036	-.0076

DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. = 1.038

5 CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.770 Z(2)= 10.430

XCAL	.4705	.2124	.3171	.0053	.0613	.9333
XEXP	.4668	.2323	.3009	.0082	.0562	.9356
DABS	-.0037	.0199	-.0162	.0029	-.0051	.0023

DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. = 1.088

DADOS : BASE LIVRE DE SAL - 10% EM PESO DE SAL NA CARGA						
TEMP = 40 °C						
MODELO : NRTL (PARAMETROS COMUNS)						
SISTEMA : (1) ACET. DE ETILA (2) ETANOL (3) AGUA (4) AC. DE SODIO						
PARAMETROS (K)	I	J	ACI, J)	ACJ, I)	ALFACI, J)	
	1	2	162.660	-597.590	.200	
	1	3	196.787	1909.655	.200	
	2	3	1548.550	-599.180	.200	
TIE	FASE ORGANICA			FASE AQUOSA		
LINE	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
6	CARGA (% molar) -> Z(1)= 14.160			Z(2)= 2.190		
XCAL	.7567	.0766	.1667	.0016	.0094	.9890
XEXP	.7779	.0594	.1627	.0059	.0162	.9779
DABS	.0212	-.0172	-.0040	.0043	.0068	-.0111
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						1.258
7	CARGA (% molar) -> Z(1)= 12.310			Z(2)= 3.890		
XCAL	.6718	.1234	.2048	.0021	.0203	.9776
XEXP	.6883	.1036	.2081	.0065	.0267	.9668
DABS	.0165	-.0198	.0033	.0044	.0064	-.0108
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						1.191
8	CARGA (% molar) -> Z(1)= 12.340			Z(2)= 5.980		
XCAL	.5944	.1619	.2437	.0030	.0337	.9633
XEXP	.5959	.1543	.2498	.0076	.0380	.9544
DABS	.0015	-.0076	.0061	.0046	.0043	-.0089
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						.598
9	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.950			Z(2)= 7.790		
XCAL	.5510	.1829	.2662	.0039	.0433	.9528
XEXP	.5398	.1887	.2715	.0071	.0434	.9495
DABS	-.0112	.0058	.0053	.0032	.0001	-.0033
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						.589
10	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.770			Z(2)= 10.430		
XCAL	.4772	.2128	.3100	.0060	.0622	.9318
XEXP	.4526	.2339	.3135	.0087	.0556	.9357
DABS	-.0246	.0211	.0035	.0027	-.0066	.0039
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						1.371
TEMP = 50 °C						
11	CARGA (% molar) -> Z(1)= 14.160			Z(2)= 2.190		
XCAL	.7587	.0757	.1656	.0019	.0097	.9884
XEXP	.7528	.0628	.1844	.0057	.0152	.9791
DABS	-.0059	-.0129	.0188	.0038	.0055	-.0093
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						1.070
12	CARGA (% molar) -> Z(1)= 12.310			Z(2)= 3.890		
XCAL	.6751	.1224	.2025	.0025	.0207	.9768
XEXP	.6630	.1094	.2276	.0064	.0260	.9676
DABS	-.0121	-.0130	.0251	.0039	.0053	-.0092
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						1.339

DADOS : BASE LIVRE DE SAL - 10% EM PESO DE SAL NA CARGA						
TEMP = 50°C		MODELO : NRTL (PARAMETROS COMUNS)				
SISTEMA : (1) ACET. DE ETILA (2) ETANOL (3) AGUA (4) AC. DE SODIO						
PARAMETROS (K)	I	J	ACI,J)	ACJ,I)	ALFACI,J)	
	1	2	162.660	-597.590	.200	
	1	3	196.787	1909.655	.200	
	2	3	1548.550	-599.180	.200	
TIE	FASE ORGANICA			FASE AQUOSA		
LINE	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
13	CARGA (% molar) -> Z(1)= 12.340			Z(2)= 5.980		
XCAL	.5988	.1613	.2400	.0035	.0342	.9623
XEXP	.5724	.1581	.2695	.0077	.0366	.9557
DABS	-.0264	-.0032	.0295	.0042	.0024	-.0066
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						1.656
14	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.800			Z(2)= 7.850		
XCAL	.5518	.1829	.2653	.0045	.0448	.9507
XEXP	.5218	.1913	.2869	.0077	.0423	.9500
DABS	-.0300	.0084	.0216	.0032	-.0025	-.0007
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						1.556
15	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.690			Z(2)= 9.890		
XCAL	.4960	.2078	.2963	.0062	.0593	.9346
XEXP	.4587	.2283	.3130	.0090	.0522	.9388
DABS	-.0373	.0205	.0167	.0028	-.0071	.0042
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						1.899
DESVIO QUADR. MEDIO GLOBAL % MOLAR (Formula Dechema) =						1.463

DADOS : SISTEMA QUATERNARIO - 2% EM PESO DE SAL NA CARGA								
TEMP = 30°C		MODELO : NRTL (PARAMETROS COMUNS)						
SISTEMA : (1) ACET. DE ETILA (2) ETANOL (3) AGUA (4) AC. DE SODIO								
PARAMETROS (K)	I	J	ACI,J)	ACJ,I)	ALFACI,J)			
	1	2	809.091	-554.465	.200			
	1	3	104.287	1820.264	.200			
	2	3	-30.680	311.240	.200			
	1	4	325.218	160.605	.200			
	2	4	-229.416	-65.249	.200			
	3	4	-547.118	-1057.732	.200			
TIE	FASE ORGANICA			FASE AQUOSA				
LINE	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
1	CARGA (% molar) -> Z(1)= 15.530			Z(2)= 2.440		Z(3)= 81.300		
XCAL	.7226	.0660	.2114	.0000	.0027	.0132	.9749	.0093
XEXP	.7640	.0473	.1886	.0001	.0133	.0219	.9574	.0074
DABS	.0414	-.0187	-.0228	.0001	.0106	.0087	-.0175	-.0019
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =								1.964
2	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.460			Z(2)= 4.010		Z(3)= 81.800		
XCAL	.6369	.1083	.2548	.0000	.0034	.0223	.9651	.0092
XEXP	.6922	.0797	.2279	.0002	.0141	.0339	.9444	.0076
DABS	.0553	-.0286	-.0269	.0002	.0107	.0116	-.0207	-.0016
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =								2.568

DADOS : SISTEMA QUATERNARIO - 2% EM PESO DE SAL NA CARGA								
TEMP = 30°C MODELO : NRTL (PARAMETROS COMUNS NA CONC. E NA TEMP)								
SISTEMA : (1) ACET. DE ETILA (2) ETANOL (3) AGUA (4) AC. DE SODIO								
PARAMETROS (K)	I	J	ACI,J)	ACJ,I)	ALFACI,J)			
	1	2	809.091	-554.465	.200			
	1	3	104.287	1820.264	.200			
	2	3	-30.680	311.240	.200			
	1	4	325.218	160.605	.200			
	2	4	-229.416	-65.249	.200			
	3	4	-547.118	-1057.732	.200			
TIE	FASE ORGANICA				FASE AQUOSA			
LINE	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
3	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.580 Z(2)= 6.400 Z(3)= 79.280							
XCAL	.5363	.1543	.3093	.0000	.0045	.0344	.9512	.0098
XEXP	.5792	.1250	.2955	.0003	.0168	.0502	.9250	.0080
DABS	.0429	-.0293	-.0138	.0003	.0123	.0158	-.0262	-.0018
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							2.231
4	CARGA (% molar) -> Z(1)= 16.030 Z(2)= 8.900 Z(3)= 74.290							
XCAL	.4734	.1813	.3452	.0001	.0056	.0434	.9395	.0116
XEXP	.4951	.1569	.3474	.0006	.0185	.0609	.9100	.0106
DABS	.0217	-.0244	.0022	.0005	.0129	.0175	-.0295	-.0010
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.738
5	CARGA (% molar) -> Z(1)= 15.450 Z(2)= 11.140 Z(3)= 72.590							
XCAL	.4056	.2076	.3866	.0002	.0070	.0549	.9251	.0129
XEXP	.3979	.1858	.4153	.0010	.0225	.0749	.8923	.0103
DABS	-.0077	-.0218	.0287	.0008	.0155	.0200	-.0328	-.0026
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.962
TEMP = 40 °C 2% EM PESO								
6	CARGA (% molar) -> Z(1)= 15.530 Z(2)= 2.440 Z(3)= 81.300							
XCAL	.7268	.0638	.2093	.0000	.0032	.0139	.9736	.0092
XEXP	.7409	.0514	.2076	.0001	.0123	.0208	.9595	.0074
DABS	.0141	-.0124	-.0017	.0001	.0091	.0069	-.0141	-.0018
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							.927
7	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.460 Z(2)= 4.010 Z(3)= 81.800							
XCAL	.6438	.1051	.2511	.0000	.0041	.0234	.9633	.0092
XEXP	.6623	.0859	.2516	.0002	.0139	.0318	.9466	.0077
DABS	.0185	-.0192	.0005	.0002	.0098	.0084	-.0167	-.0015
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.204
8	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.580 Z(2)= 6.400 Z(3)= 79.280							
XCAL	.5438	.1511	.3050	.0001	.0055	.0362	.9486	.0097
XEXP	.5471	.1297	.3230	.0002	.0169	.0469	.9277	.0085
DABS	.0033	-.0214	.0180	.0001	.0114	.0107	-.0209	-.0012
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.359

DADOS : SISTEMA QUATERNARIO - 2% EM PESO DE SAL NA CARGA								
TEMP = 40°C MODELO : NRTL (PARAMETROS COMUNS NA CONC. E NA TEMP.)								
SISTEMA : (1) ACET. DE ETILA (2) ETANOL (3) AGUA (4) AC. DE SODIO								
PARAMETROS (K)	I	J	ACI,J)	ACJ,I)	ALFACI,J)			
	1	2	809.091	-554.465	.200			
	1	3	104.287	1820.264	.200			
	2	3	-30.680	311.240	.200			
	1	4	325.218	160.605	.200			
	2	4	-229.416	-65.249	.200			
	3	4	-547.118	-1057.732	.200			
TIE	FASE ORGANICA				FASE AQUOSA			
LINE	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
9	CARGA (% molar) -> Z(1)= 16.030 Z(2)= 8.900 Z(3)= 74.290							
XCAL	.4794	.1788	.3417	.0001	.0067	.0457	.9361	.0115
XEXP	.4633	.1578	.3779	.0010	.0187	.0583	.9126	.0104
DABS	-.0161	-.0210	.0362	.0009	.0120	.0126	-.0235	-.0011
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						1.893	
10	CARGA (% molar) => Z(1)= 15.450 Z(2)= 11.140 Z(3)= 72.590							
XCAL	.4109	.2054	.3835	.0002	.0085	.0579	.9209	.0127
XEXP	.3734	.1843	.4401	.0022	.0219	.0702	.8975	.0104
DABS	-.0375	-.0211	.0566	.0020	.0134	.0123	-.0234	-.0023
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						2.728	
TEMP = 50 °C 2% EM PESO								
11	CARGA (% molar) -> Z(1)= 15.530 Z(2)= 2.440 Z(3)= 81.300							
XCAL	.7299	.0618	.2082	.0000	.0039	.0145	.9723	.0092
XEXP	.7124	.0547	.2326	.0003	.0118	.0193	.9613	.0076
DABS	-.0175	-.0071	.0244	.0003	.0079	.0048	-.0110	-.0016
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						1.205	
12	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.460 Z(2)= 4.010 Z(3)= 81.800							
XCAL	.6494	.1021	.2485	.0000	.0049	.0245	.9615	.0091
XEXP	.6291	.0914	.2793	.0002	.0136	.0303	.9485	.0076
DABS	-.0203	-.0107	.0308	.0002	.0087	.0058	-.0130	-.0015
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						1.481	
13	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.580 (2)= 6.400 Z(3)= 79.280							
XCAL	.5505	.1479	.3015	.0001	.0065	.0378	.9460	.0097
XEXP	.5049	.1328	.3618	.0005	.0170	.0453	.9298	.0079
DABS	-.0456	-.0151	.0603	.0004	.0105	.0075	-.0162	-.0018
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						2.823	
14	CARGA (% molar) -> Z(1)= 16.030 Z(2)= 8.900 Z(3)= 74.290							
XCAL	.4849	.1763	.3387	.0001	.0080	.0481	.9326	.0114
XEXP	.4397	.1593	.4003	.0007	.0191	.0552	.9151	.0106
DABS	-.0452	-.0170	.0616	.0006	.0111	.0071	-.0175	-.0008
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						2.873	
15	CARGA (% molar) -> Z(1)= 15.450 Z(2)= 11.140 Z(3)= 72.590							
XCAL	.4156	.2030	.3811	.0003	.0100	.0607	.9167	.0126
XEXP	.3583	.1853	.4541	.0023	.0202	.0668	.9028	.0102
DABS	-.0573	-.0177	.0730	.0020	.0102	.0061	-.0139	-.0024
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =						3.405	

DESVIO QUADR. MEDIO GLOBAL % MOLAR (Formula Dechema) = 2.144

DADOS : SISTEMA QUATERNARIO - 5% EM PESO DE SAL NA CARGA								
TEMP = 30°C MODELO : NRTL (PARAMETROS COMUNS NA CONC. E NA TEMP.)								
SISTEMA : (1) ACET. DE ETILA (2) ETANOL (3) AGUA (4) AC. DE SODIO								
PARAMETROS (K)	I	J	ACI,J)	ACJ,I)	ALFACI,J)			
	1	2	809.091	-554.465	.200			
	1	3	104.287	1820.264	.200			
	2	3	-30.680	311.240	.200			
	1	4	325.218	160.605	.200			
	2	4	-229.416	-65.249	.200			
	3	4	-547.118	-1057.732	.200			
TIE	FASE ORGANICA				FASE AQUOSA			
LINE	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
1	CARGA (% molar) -> Z(1)= 14.500 Z(2)= 2.230 Z(3)= 81.410							
XCAL	.7325	.0644	.2031	.0000	.0029	.0121	.9619	.0231
XEXP	.7845	.0479	.1675	.0001	.0091	.0195	.9503	.0211
DABS	.0520	-.0165	-.0356	.0001	.0062	.0074	-.0116	-.0020
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							2.364
2	CARGA (% molar) -> Z(1)= 12.860 Z(2)= 3.900 Z(3)= 81.430							
XCAL	.6405	.1107	.2487	.0001	.0036	.0215	.9524	.0225
XEXP	.7013	.0878	.2107	.0002	.0101	.0327	.9374	.0198
DABS	.0608	-.0229	-.0380	.0001	.0065	.0112	-.0150	-.0027
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							2.753
3	CARGA (% molar) -> Z(1)= 12.930 Z(2)= 6.330 Z(3)= 78.920							
XCAL	.5367	.1599	.3032	.0002	.0048	.0338	.9378	.0237
XEXP	.5863	.1395	.2739	.0003	.0116	.0462	.9206	.0216
DABS	.0496	-.0204	-.0293	.0001	.0068	.0124	-.0172	-.0021
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							2.300
4	CARGA (% molar) -> Z(1)= 14.380 Z(2)= 9.260 Z(3)= 74.440							
XCAL	.4540	.1977	.3480	.0004	.0062	.0460	.9203	.0276
XEXP	.4786	.1865	.3345	.0004	.0128	.0588	.9033	.0251
DABS	.0246	-.0112	-.0135	.0000	.0066	.0128	-.0170	-.0025
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.330
5	CARGA (% molar) -> Z(1)= 14.670 Z(2)= 10.710 Z(3)= 72.630							
XCAL	.4182	.2136	.3677	.0006	.0070	.0523	.9108	.0298
XEXP	.4341	.2065	.3577	.0017	.0133	.0649	.8953	.0265
DABS	.0159	-.0071	-.0100	.0011	.0063	.0126	-.0155	-.0033
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.032
TEMP = 40 °C 5% EM PESO								
6	CARGA (% molar) -> Z(1)= 14.500 Z(2)= 2.230 Z(3)= 81.410							
XCAL	.7368	.0621	.2011	.0000	.0035	.0128	.9607	.0230
XEXP	.7624	.0501	.1873	.0002	.0087	.0175	.9518	.0220
DABS	.0256	-.0120	-.0138	.0002	.0052	.0047	-.0089	-.0010
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.183

DADOS : SISTEMA QUATERNARIO - 5% EM PESO DE SAL NA CARGA								
TEMP = 40°C MODELO : NRTL (PARAMETROS COMUNS NA CONC. E NA TEMP.)								
SISTEMA : (1) ACET. DE ETILA (2) ETANOL (3) AGUA (4) AC. DE SODIO								
PARAMETROS (K)	I	J	ACI,J)	ACJ,I)	ALFACI,J)			
	1	2	809.091	-554.465	.200			
	1	3	104.287	1820.264	.200			
	2	3	-30.680	311.240	.200			
	1	4	325.218	160.605	.200			
	2	4	-229.416	-65.249	.200			
	3	4	-547.118	-1057.732	.200			
TIE	FASE ORGANICA				FASE AQUOSA			
LINE	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
7	CARGA (% molar) -> Z(1)= 12.860 Z(2)= 3.900 Z(3)= 81.430							
XCAL	.6475	.1073	.2451	.0001	.0043	.0226	.9506	.0224
XEXP	.6716	.0933	.2349	.0002	.0097	.0304	.9396	.0203
DABS	.0241	-.0140	-.0102	.0001	.0054	.0078	-.0110	-.0021
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.170	
8	CARGA (% molar) -> Z(1)= 12.930 Z(2)= 6.330 Z(3)= 78.920							
XCAL	.5443	.1565	.2990	.0002	.0057	.0356	.9352	.0236
XEXP	.5565	.1447	.2984	.0004	.0114	.0447	.9227	.0212
DABS	.0122	-.0118	-.0006	.0002	.0057	.0091	-.0125	-.0024
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							.840	
9	CARGA (% molar) -> Z(1)= 14.380 Z(2)= 9.260 Z(3)= 74.440							
XCAL	.4602	.1948	.3446	.0004	.0074	.0485	.9168	.0273
XEXP	.4576	.1886	.3531	.0007	.0129	.0556	.9060	.0255
DABS	-.0026	-.0062	.0085	.0003	.0055	.0071	-.0108	-.0018
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							.630	
10	CARGA (%molar) => Z(1)= 14.670 Z(2)= 10.710 Z(3)= 72.630							
XCAL	.4235	.2109	.3649	.0007	.0084	.0552	.9069	.0295
XEXP	.4108	.2057	.3821	.0014	.0135	.0613	.8978	.0274
DABS	-.0127	-.0052	.0172	.0007	.0051	.0061	-.0091	-.0021
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							.890	
TEMP = 50 °C 5% EM PESO								
11	CARGA (% molar) -> Z(1)= 14.500 Z(2)= 2.230 Z(3)= 81.410							
XCAL	.7399	.0599	.2001	.0001	.0041	.0134	.9595	.0230
XEXP	.7333	.0540	.2126	.0001	.0083	.0169	.9529	.0219
DABS	-.0066	-.0059	.0125	.0000	.0042	.0035	-.0066	-.0011
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							.622	
12	CARGA (% molar) -> Z(1)= 12.860 Z(2)= 3.900 Z(3)= 81.430							
XCAL	.6536	.1040	.2423	.0001	.0052	.0237	.9488	.0223
XEXP	.6393	.0994	.2611	.0002	.0100	.0287	.9410	.0203
DABS	-.0143	-.0046	.0188	.0001	.0048	.0050	-.0078	-.0020
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							.932	

DADOS : SISTEMA QUATERNARIO - 5% EM PESO DE SAL NA CARGA								
TEMP = 50°C MODELO : NRTL (PARAMETROS COMUNS NA CONC. E NA TEMP.)								
SISTEMA : (1) ACET. DE ETILA (2) ETANOL (3) AGUA (4) AC. DE SODIO								
PARAMETROS (K)	I	J	ACI,J)	ACJ,I)	ALFACI,J)			
	1	2	809.091	-554.465	.200			
	1	3	104.287	1820.264	.200			
	2	3	-30.680	311.240	.200			
	1	4	325.218	160.605	.200			
	2	4	-229.416	-65.249	.200			
	3	4	-547.118	-1057.732	.200			
TIE	FASE ORGANICA				FASE AQUOSA			
LINE	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
13	CARGA (% molar) -> Z(1)= 12.930 Z(2)= 6.330 Z(3)= 78.920							
XCAL	.5515	.1530	.2953	.0002	.0068	.0373	.9325	.0234
XEXP	.5324	.1481	.3193	.0002	.0117	.0421	.9245	.0217
DABS	-.0191	-.0049	.0240	-.0000	.0049	.0048	-.0080	-.0017
DESvio MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.160	
14	CARGA (% molar) -> Z(1)= 14.380 Z(2)= 9.260 Z(3)= 74.440							
XCAL	.4659	.1918	.3418	.0005	.0088	.0510	.9132	.0270
XEXP	.4376	.1892	.3722	.0010	.0133	.0536	.9077	.0254
DABS	-.0283	-.0026	.0304	.0005	.0045	.0026	-.0055	-.0016
DESvio MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.496	
15	CARGA (% molar) -> Z(1)= 14.670 Z(2)= 10.710 Z(3)= 72.630							
XCAL	.4285	.2081	.3626	.0008	.0099	.0581	.9028	.0292
XEXP	.3892	.2091	.4006	.0011	.0123	.0581	.9025	.0271
DABS	-.0393	.0010	.0380	.0003	.0024	.0000	-.0003	-.0021
DESvio MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.936	
DESvio QUADR. MEDIO GLOBAL % MOLAR (Formula Dechema) =							1.517	

TEMP = 30 °C 10% EM PESO								
TIE	FASE ORGANICA				FASE AQUOSA			
LINE	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
1	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.610 Z(2)= 2.100 Z(3)= 80.380							
XCAL	.7456	.0652	.1891	.0001	.0034	.0114	.9377	.0476
XEXP	.7975	.0554	.1470	.0001	.0050	.0158	.9333	.0459
DABS	.0519	-.0098	-.0421	-.0000	.0016	.0044	-.0044	-.0017
DESvio MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							2.400	
2	CARGA (% molar) -> Z(1)= 11.860 Z(2)= 3.750 Z(3)= 80.770							
XCAL	.6494	.1148	.2357	.0002	.0040	.0208	.9312	.0440
XEXP	.7130	.0994	.1874	.0002	.0065	.0275	.9240	.0420
DABS	.0636	-.0154	-.0483	.0000	.0025	.0067	-.0072	-.0020
DESvio MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							2.899	

DADOS : SISTEMA QUATERNARIO - 10% EM PESO DE SAL NA CARGA								
TEMP = 30 °C MODELO : NRTL (PARAMETROS COMUNS NA CONC. E NA TEMP.)								
SISTEMA : (1) ACET. DE ETILA (2) ETANOL (3) AGUA (4) AC. DE SODIO								
PARAMETROS (K)	I	J	ACI,J)	ACJ,I)	ALFACI,J)			
	1	2	809.091	-554.465	.200			
	1	3	104.287	1820.264	.200			
	2	3	-30.680	311.240	.200			
	1	4	325.218	160.605	.200			
	2	4	-229.416	-65.249	.200			
	3	4	-547.118	-1057.732	.200			
TIE	FASE ORGANICA				FASE AQUOSA			
LINE	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
3	CARGA (% molar) -> Z(1)= 11.790 Z(2)= 6.000 Z(3)= 78.530							
XCAL	.5502	.1655	.2839	.0005	.0052	.0325	.9160	.0463
XEXP	.6047	.1571	.2381	.0001	.0066	.0383	.9102	.0449
DABS	.0545	-.0084	-.0458	-.0004	.0014	.0058	-.0058	-.0014
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							2.551
4	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.410 Z(2)= 7.490 Z(3)= 75.220							
XCAL	.5156	.1855	.2982	.0007	.0059	.0377	.9048	.0516
XEXP	.5602	.1845	.2548	.0005	.0070	.0440	.8996	.0494
DABS	.0446	-.0010	-.0434	-.0002	.0011	.0063	-.0052	-.0022
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							2.222
5	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.220 Z(2)= 10.020 Z(3)= 72.790							
XCAL	.4405	.2230	.3350	.0014	.0074	.0505	.8869	.0552
XEXP	.4660	.2319	.3005	.0016	.0078	.0532	.8861	.0529
DABS	.0255	.0089	-.0345	.0002	.0004	.0027	-.0008	-.0023
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.554
TEMP = 40 °C 10% EM PESO								
6	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.610 Z(2)= 2.100 Z(3)= 80.380							
XCAL	.7496	.0627	.1875	.0001	.0040	.0120	.9365	.0475
XEXP	.7777	.0594	.1627	.0002	.0056	.0155	.9332	.0457
DABS	.0281	-.0033	-.0248	.0001	.0016	.0035	-.0033	-.0018
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.343
7	CARGA (% molar) -> Z(1)= 11.860 Z(2)= 3.750 Z(3)= 80.770							
XCAL	.6564	.1110	.2324	.0002	.0048	.0220	.9294	.0438
XEXP	.6882	.1036	.2081	.0001	.0062	.0255	.9256	.0427
DABS	.0318	-.0074	-.0243	-.0001	.0014	.0035	-.0038	-.0011
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.452
8	CARGA (% molar) -> Z(1)= 11.890 Z(2)= 5.760 Z(3)= 78.680							
XCAL	.5685	.1562	.2748	.0005	.0060	.0328	.9153	.0458
XEXP	.5956	.1543	.2497	.0004	.0073	.0363	.9118	.0446
DABS	.0271	-.0019	-.0251	-.0001	.0013	.0035	-.0035	-.0012
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.322

DADOS : SISTEMA QUATERNARIO - 10% EM PESO DE SAL NA CARGA								
TEMP = 40°C MODELO : NRTL (PARAMETROS COMUNS NA CONC. E NA TEMP								
SISTEMA : (1) ACET. DE ETILA (2) ETANOL (3) AGUA (4) AC. DE SODIO								
PARAMETROS (K)	I	J	ACI,J)	ACJ,I)	ALFACI,J)			
	1	2	809.091	-554.465	.200			
	1	3	104.287	1820.264	.200			
	2	3	-30.680	311.240	.200			
	1	4	325.218	160.605	.200			
	2	4	-229.416	-65.249	.200			
	3	4	-547.118	-1057.732	.200			
TIE	FASE ORGANICA				FASE AQUOSA			
LINE	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
9	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.410 Z(2)= 7.490 Z(3)= 75.220							
XCAL	.5220	.1818	.2954	.0008	.0070	.0399	.9019	.0512
XEXP	.5393	.1886	.2713	.0008	.0067	.0413	.9023	.0497
DABS	.0173	.0068	-.0241	-.0000	-.0003	.0014	.0004	-.0015
DESvio MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =								1.078
10	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.220 Z(2)= 10.020 Z(3)= 72.790							
XCAL	.4459	.2194	.3331	.0016	.0088	.0533	.8832	.0547
XEXP	.4521	.2337	.3131	.0011	.0082	.0527	.8866	.0525
DABS	.0062	.0143	-.0200	-.0005	-.0006	-.0006	.0034	-.0022
DESvio MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =								.908
TEMP = 50 °C 10% EM PESO								
11	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.610 Z(2)= 2.100 Z(3)= 80.380							
XCAL	.7526	.0604	.1868	.0002	.0047	.0126	.9353	.0474
XEXP	.7526	.0628	.1844	.0002	.0054	.0145	.9341	.0460
DABS	.0000	.0024	-.0024	.0000	.0007	.0019	-.0012	-.0014
DESvio MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =								.154
12	CARGA (% molar) -> Z(1)= 11.850 Z(2)= 3.750 Z(3)= 80.770							
XCAL	.6626	.1073	.2298	.0003	.0057	.0230	.9276	.0437
XEXP	.6628	.1094	.2276	.0002	.0062	.0249	.9266	.0423
DABS	.0002	.0021	-.0022	-.0001	.0005	.0019	-.0010	-.0014
DESvio MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =								.141
13	CARGA (%molar) => Z(1)= 11.890 Z(2)=5.760 Z(3)= 78.680							
XCAL	.5757	.1522	.2716	.0006	.0071	.0345	.9129	.0455
XEXP	.5721	.1580	.2694	.0005	.0074	.0349	.9131	.0446
DABS	-.0036	.0058	-.0022	-.0001	.0003	.0004	.0002	-.0009
DESvio MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =								.257
14	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.270 Z(2)= 7.550 Z(3)= 75.340							
XCAL	.5243	.1795	.2952	.0010	.0083	.0425	.8989	.0503
XEXP	.5213	.1911	.2866	.0010	.0073	.0402	.9031	.0494
DABS	-.0030	.0116	-.0086	.0000	-.0010	-.0023	.0042	-.0009
DESvio MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =								.550
15	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.120 Z(2)= 9.480 Z(3)= 73.270							
XCAL	.4664	.2099	.3221	.0017	.0100	.0532	.8812	.0556
XEXP	.4580	.2280	.3126	.0014	.0085	.0493	.8881	.0541
DABS	-.0084	.0181	-.0095	-.0003	-.0015	-.0039	.0069	-.0015
DESvio MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =								.834
DESvio QUADR. MEDIO GLOBAL % MOLAR (Formula Dechema) =								1.566

DADOS : SISTEMA QUATERNARIO - 2% EM PESO DE SAL NA CARGA								
TEMP = 30 °C MODELO : CHEN (PARAMETROS COMUNS NA CONC. E NA TEMP								
SISTEMA : (1) ACET. DE ETILA (2) ETANOL (3) AGUA (4) AC. DE SODIO								
PARAMETROS (K)	I	J	ACI, J)	ACJ, I)	ALFACI, J)			
	1	2	879.821	-317.423	.300			
	1	3	429.321	1133.523	.300			
	2	3	113.544	442.986	.300			
	1	4	1254.185	3478.996	.020			
	2	4	7905.621	-151.597	.050			
	3	4	-5960.490	-815.226	.200			
TIE	FASE ORGANICA				FASE AQUOSA			
LINE	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
1	CARGA (% molar) -> Z(1)= 15.530 Z(2)= 2.440 Z(3)= 81.300							
XCAL	.7758	.0519	.1723	.0000	.0100	.0180	.9630	.0090
XEXP	.7640	.0473	.1886	.0001	.0133	.0219	.9574	.0074
DABS	-.0118	-.0046	.0163	.0001	.0033	.0039	-.0056	-.0016
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							.782
2	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.460 Z(2)= 4.010 Z(3)= 81.800							
XCAL	.6810	.0967	.2223	.0000	.0117	.0274	.9519	.0089
XEXP	.6922	.0797	.2279	.0002	.0141	.0339	.9444	.0076
DABS	.0112	-.0170	.0056	.0002	.0024	.0065	-.0075	-.0013
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							.830
3	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.580 Z(2)= 6.400 Z(3)= 79.280							
XCAL	.5472	.1523	.3005	.0000	.0131	.0377	.9397	.0096
XEXP	.5792	.1250	.2955	.0003	.0168	.0502	.9250	.0080
DABS	.0320	-.0273	-.0050	.0003	.0037	.0125	-.0147	-.0016
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.653
4	CARGA (% molar) -> Z(1)= 16.030 Z(2)= 8.900 Z(3)= 74.290							
XCAL	.4711	.1830	.3458	.0000	.0129	.0444	.9312	.0115
XEXP	.4951	.1569	.3474	.0006	.0185	.0609	.9100	.0106
DABS	.0240	-.0261	.0016	.0006	.0056	.0165	-.0212	-.0009
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.585
5	CARGA (% molar) -> Z(1)= 15.450 Z(2)= 11.140 Z(3)= 72.590							
XCAL	.3906	.2098	.3996	.0001	.0129	.0524	.9216	.0131
XEXP	.3979	.1858	.4153	.0010	.0225	.0749	.8923	.0103
DABS	.0073	-.0240	.0157	.0009	.0096	.0225	-.0293	-.0028
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.713
TEMP = 40 °C 2% EM PESO								
6	CARGA (% molar) -> Z(1)= 15.530 Z(2)= 2.440 Z(3)= 81.300							
XCAL	.7730	.0499	.1771	.0000	.0117	.0185	.9608	.0090
XEXP	.7409	.0514	.2076	.0001	.0123	.0208	.9595	.0074
DABS	-.0321	.0015	.0305	.0001	.0006	.0023	-.0013	-.0016
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.571
7	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.460 Z(2)= 4.010 Z(3)= 81.800							
XCAL	.6821	.0925	.2254	.0000	.0138	.0285	.9488	.0089
XEXP	.6623	.0859	.2516	.0002	.0139	.0318	.9466	.0077
DABS	-.0198	-.0066	.0262	.0002	.0001	.0033	-.0022	-.0012
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.192

DADOS : SISTEMA QUATERNARIO - 2% EM PESO DE SAL NA CARGA								
TEMP = 40 °C MODELO : CHEN (PARAMETROS COMUNS NA CONC. E NA TEMP								
SISTEMA : (1) ACET. DE ETILA (2) ETANOL (3) AGUA (4) AC. DE SODIO								
PARAMETROS (K)	I	J	ACI,J)	ACJ,I)	ALFACI,J)			
	1	2	879.821	-317.423	.300			
	1	3	429.321	1133.523	.300			
	2	3	113.544	442.986	.300			
	1	4	1254.185	3478.996	.020			
	2	4	7905.621	-151.597	.050			
	3	4	-5960.490	-815.226	.200			
TIE	FASE ORGANICA				FASE AQUOSA			
LINE	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
8	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.580 Z(2)= 6.400 Z(3)= 79.280							
XCAL	.5437	.1474	.3089	.0000	.0152	.0394	.9358	.0096
XEXP	.5471	.1297	.3230	.0002	.0169	.0469	.9277	.0085
DABS	.0034	-.0177	.0141	.0002	.0017	.0075	-.0081	-.0011
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							.900
9	CARGA (% molar) -> Z(1)= 16.030 Z(2)= 8.900 Z(3)= 74.290							
XCAL	.4658	.1780	.3562	.0000	.0151	.0467	.9266	.0115
XEXP	.4633	.1578	.3779	.0010	.0187	.0583	.9126	.0104
DABS	-.0025	-.0202	.0217	.0010	.0036	.0116	-.0140	-.0011
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.239
10	CARGA (% molar) -> Z(1)= 15.450 Z(2)= 11.140 Z(3)= 72.590							
XCAL	.3817	.2035	.4148	.0001	.0150	.0548	.9170	.0132
XEXP	.3734	.1843	.4401	.0022	.0219	.0702	.8975	.0104
DABS	-.0083	-.0192	.0253	.0021	.0069	.0154	-.0195	-.0028
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.481
TEMP = 50 °C 2% EM PESO								
11	CARGA (% molar) -> Z(1)= 15.530 Z(2)= 2.440 Z(3)= 81.300							
XCAL	.7693	.0482	.1825	.0000	.0136	.0189	.9585	.0090
XEXP	.7124	.0547	.2326	.0003	.0118	.0193	.9613	.0076
DABS	-.0569	.0065	.0501	.0003	-.0018	.0004	.0028	-.0014
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							2.694
12	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.460 Z(2)= 4.010 Z(3)= 81.800							
XCAL	.6804	.0889	.2307	.0000	.0159	.0295	.9457	.0089
XEXP	.6291	.0914	.2793	.0002	.0136	.0303	.9485	.0076
DABS	-.0513	.0025	.0486	.0002	-.0023	.0008	.0028	-.0013
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							2.504
13	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.580 Z(2)= 6.400 Z(3)= 79.280							
XCAL	.5361	.1428	.3211	.0000	.0175	.0407	.9322	.0096
XEXP	.5049	.1328	.3618	.0005	.0170	.0453	.9298	.0079
DABS	-.0312	-.0100	.0407	.0005	-.0005	.0046	-.0024	-.0017
	DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.858

DADOS : SISTEMA QUATERNARIO - 2% EM PESO DE SAL NA CARGA								
TEMP = 50 °C MODELO : CHEN (PARAMETROS COMUNS NA CONC. E NA TEMP								
SISTEMA : (1) ACET. DE ETILA (2) ETANOL (3) AGUA (4) AC. DE SODIO								
PARAMETROS (K)	I	J	ACI,J)	ACJ,I)	ALFACI,J)			
	1	2	879.821	-317.423	.300			
	1	3	429.321	1133.523	.300			
	2	3	113.544	442.986	.300			
	1	4	1254.185	3478.996	.020			
	2	4	7905.621	-151.597	.050			
	3	4	-5960.490	-815.226	.200			
TIE	FASE ORGANICA				FASE AQUOSA			
LINE	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
14	CARGA (% molar) -> Z(1)= 16.030 Z(2)= 8.900 Z(3)= 74.290							
XCAL	.4581	.1730	.3689	.0000	.0174	.0487	.9223	.0115
XEXP	.4397	.1593	.4003	.0007	.0191	.0552	.9151	.0106
DABS	-.0184	-.0137	.0314	.0007	.0017	.0065	-.0072	-.0009
DESvio MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.417	
15	CARGA (% molar) -> Z(1)= 15.450 Z(2)= 11.140 Z(3)= 72.590							
XCAL	.3705	.1970	.4324	.0001	.0172	.0570	.9125	.0134
XEXP	.3583	.1853	.4541	.0023	.0202	.0668	.9028	.0102
DABS	-.0122	-.0117	.0217	.0022	.0030	.0098	-.0097	-.0032
DESvio MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.103	
DESvio QUADR. MEDIO GLOBAL % MOLAR (Formula Dechema) = 1.594								
TEMP = 30 °C 5% EM PESO								
1	CARGA (%molar) Z(1)= 14.500 Z(2)= 2.230 Z(3)= 81.410							
XCAL	.7898	.0497	.1604	.0000	.0055	.0164	.9555	.0226
XEXP	.7845	.0479	.1675	.0001	.0091	.0195	.9503	.0211
DABS	-.0053	-.0018	.0071	.0001	.0036	.0031	-.0052	-.0015
DESvio MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							.410	
2	CARGA (% molar) -> Z(1)= 12.860 Z(2)= 3.900 Z(3)= 81.430							
XCAL	.6903	.0993	.2104	.0000	.0065	.0259	.9456	.0220
XEXP	.7013	.0878	.2107	.0002	.0101	.0327	.9374	.0198
DABS	.0110	-.0115	.0003	.0002	.0036	.0068	-.0082	-.0022
DESvio MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							.694	
3	CARGA (% molar) -> Z(1)= 12.930 Z(2)= 6.330 Z(3)= 78.920							
XCAL	.5626	.1599	.2775	.0000	.0071	.0361	.9335	.0233
XEXP	.5863	.1395	.2739	.0003	.0116	.0462	.9206	.0216
DABS	.0237	-.0204	-.0036	.0003	.0045	.0101	-.0129	-.0017
DESvio MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.265	
4	CARGA (% molar) -> Z(1)= 14.380 Z(2)= 9.260 Z(3)= 74.440							
XCAL	.4713	.2055	.3231	.0000	.0068	.0454	.9206	.0272
XEXP	.4786	.1865	.3345	.0004	.0128	.0588	.9033	.0251
DABS	.0073	-.0190	.0114	.0004	.0060	.0134	-.0173	-.0021
DESvio MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.155	

DADOS : SISTEMA QUATERNARIO - 5% EM PESO DE SAL NA CARGA								
TEMP = 30°C MODELO : CHEN (PARAMETROS COMUNS NA CONC. E NA TEMP								
SISTEMA : (1) ACET. DE ETILA (2) ETANOL (3) AGUA (4) AC. DE SODIO								
PARAMETROS (K)	I	J	ACI,J)	ACJ,I)	ALFACI,J)			
	1	2	879.821	-317.423	.300			
	1	3	429.321	1133.523	.300			
	2	3	113.544	442.986	.300			
	1	4	1254.185	3478.996	.020			
	2	4	7905.621	-151.597	.050			
	3	4	-5960.490	-815.226	.200			
TIE	FASE ORGANICA				FASE AQUOSA			
LINE	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
5	CARGA (% molar) -> Z(1)= 14.670				Z(2)= 10.710	Z(3)= 72.630		
XCAL	.4361	.2249	.3389	.0001	.0065	.0501	.9139	.0295
XEXP	.4341	.2065	.3577	.0017	.0133	.0649	.8953	.0265
DABS	-.0020	-.0184	.0188	.0016	.0068	.0148	-.0186	-.0030
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.284	
TEMP = 40 °C 5% EM PESO								
6	CARGA (% molar) -> Z(1)= 14.500				Z(2)= 2.230	Z(3)= 81.410		
XCAL	.7864	.0480	.1656	.0000	.0065	.0168	.9541	.0226
XEXP	.7624	.0501	.1873	.0002	.0087	.0175	.9518	.0220
DABS	-.0240	.0021	.0217	.0002	.0022	.0007	-.0023	-.0006
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.151	
7	CARGA (% molar) -> Z(1)= 12.860				Z(2)= 3.900	Z(3)= 81.430		
XCAL	.6905	.0953	.2142	.0000	.0078	.0269	.9434	.0220
XEXP	.6716	.0933	.2349	.0002	.0097	.0304	.9396	.0203
DABS	-.0189	-.0020	.0207	.0002	.0019	.0035	-.0038	-.0017
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.015	
8	CARGA (% molar) -> Z(1)= 12.930				Z(2)= 6.330	Z(3)= 78.920		
XCAL	.5629	.1548	.2824	.0000	.0085	.0378	.9304	.0233
XEXP	.5565	.1447	.2984	.0004	.0114	.0447	.9227	.0212
DABS	-.0064	-.0101	.0160	.0004	.0029	.0069	-.0077	-.0021
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							.806	
9	CARGA (% molar) -> Z(1)= 14.380				Z(2)= 9.260	Z(3)= 74.440		
XCAL	.4682	.2002	.3315	.0001	.0081	.0476	.9171	.0272
XEXP	.4576	.1886	.3531	.0007	.0129	.0556	.9060	.0255
DABS	-.0106	-.0116	.0216	.0006	.0048	.0080	-.0111	-.0017
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.077	
10	CARGA (% molar) -> Z(1)= 14.670				Z(2)= 10.710	Z(3)= 72.630		
XCAL	.4321	.2193	.3485	.0001	.0078	.0525	.9102	.0295
XEXP	.4108	.2057	.3821	.0014	.0135	.0613	.8978	.0274
DABS	-.0213	-.0136	.0336	.0013	.0057	.0088	-.0124	-.0021
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.594	

DADOS : SISTEMA QUATERNARIO - 5% EM PESO DE SAL NA CARGA								
TEMP = 50 °C MODELO : CHEN (PARAMETROS COMUNS NA CONC. E NA TEMP								
SISTEMA : (1) ACET. DE ETILA (2) ETANOL (3) AGUA (4) AC. DE SODIO								
PARAMETROS (K)	I	J	ACI,J)	ACJ,I)	ALFACI,J)			
	1	2	879.821	-317.423	.300			
	1	3	429.321	1133.523	.300			
	2	3	113.544	442.986	.300			
	1	4	1254.185	3478.996	.020			
	2	4	7905.621	-151.597	.050			
	3	4	-5960.490	-815.226	.200			
TIE	FASE ORGANICA				FASE AQUOSA			
LINE	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
11	CARGA (% molar) -> Z(1)= 14.500 Z(2)= 2.230 Z(3)= 81.410							
XCAL	.7826	.0464	.1710	.0000	.0077	.0171	.9526	.0226
XEXP	.7333	.0540	.2126	.0001	.0083	.0169	.9529	.0219
DABS	-.0493	.0076	.0416	.0001	.0006	-.0002	.0003	-.0007
DESvio MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							2.297	
12	CARGA (% molar) -> Z(1)= 12.860 Z(2)= 3.900 Z(3)= 81.430							
XCAL	.6897	.0917	.2186	.0000	.0091	.0278	.9412	.0220
XEXP	.6393	.0994	.2611	.0002	.0100	.0287	.9410	.0203
DABS	-.0504	.0077	.0425	.0002	.0009	.0009	-.0002	-.0017
DESvio MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							2.346	
13	CARGA (% molar) -> Z(1)= 12.930 Z(2)= 6.330 Z(3)= 78.920							
XCAL	.5613	.1500	.2887	.0000	.0100	.0393	.9275	.0232
XEXP	.5324	.1481	.3193	.0002	.0117	.0421	.9245	.0217
DABS	-.0289	-.0019	.0306	.0002	.0017	.0028	-.0030	-.0015
DESvio MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.498	
14	CARGA (% molar) -> Z(1)= 14.380 Z(2)= 9.260 Z(3)= 74.440							
XCAL	.4641	.1951	.3408	.0001	.0095	.0496	.9136	.0272
XEXP	.4376	.1892	.3722	.0010	.0133	.0536	.9077	.0254
DABS	-.0265	-.0059	.0314	.0009	.0038	.0040	-.0059	-.0018
DESvio MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.496	
15	CARGA (% molar) -> Z(1)= 14.670 Z(2)= 10.710 Z(3)= 72.630							
XCAL	.4271	.2138	.3590	.0001	.0092	.0547	.9065	.0296
XEXP	.3892	.2091	.4006	.0011	.0123	.0581	.9025	.0271
DABS	-.0379	-.0047	.0416	.0010	.0031	.0034	-.0040	-.0025
DESvio MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							2.010	
DESvio QUADR. MEDIO GLOBAL % MOLAR (Formula Dechema) =							1.443	
TEMP = 30 °C 10% EM PESO								
1	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.610 Z(2)= 2.100 Z(3)= 80.380							
XCAL	.8159	.0471	.1370	.0000	.0024	.0159	.9349	.0468
XEXP	.7975	.0554	.1470	.0001	.0050	.0158	.9333	.0459
DABS	-.0184	.0083	.0100	.0001	.0026	-.0001	-.0016	-.0009
DESvio MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							.806	

DADOS : SISTEMA QUATERNARIO - 10% EM PESO DE SAL NA CARGA								
TEMP = 30°C MODELO : CHEN (PARAMETROS COMUNS NA CONC. E NA TEMP.)								
SISTEMA : (1) ACET. DE ETILA (2) ETANOL (3) AGUA (4) AC. DE SODIO								
PARAMETROS (K)	I	J	ACI,J)	ACJ,I)	ALFACI,J)			
	1	2	879.821	-317.423	.300			
	1	3	429.321	1133.523	.300			
	2	3	113.544	442.986	.300			
	1	4	1254.185	3478.996	.020			
	2	4	7905.621	-151.597	.050			
	3	4	-5960.490	-815.226	.200			
TIE	FASE ORGANICA				FASE AQUOSA			
LINE	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
2	CARGA (% molar) -> Z(1)= 11.860 Z(2)= 3.750 Z(3)= 80.770							
XCAL	.7198	.0990	.1812	.0000	.0031	.0257	.9280	.0432
XEXP	.7130	.0994	.1874	.0002	.0065	.0275	.9240	.0420
DABS	-.0068	.0004	.0062	.0002	.0034	.0018	-.0040	-.0012
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							.382	
3	CARGA (% molar) -> Z(1)= 11.790 Z(2)= 6.000 Z(3)= 78.530							
XCAL	.6068	.1631	.2301	.0000	.0033	.0359	.9154	.0454
XEXP	.6047	.1571	.2381	.0001	.0066	.0383	.9102	.0449
DABS	-.0021	-.0060	.0080	.0001	.0033	.0024	-.0052	-.0005
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							.428	
4	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.410 Z(2)= 7.490 Z(3)= 75.220							
XCAL	.5715	.1894	.2392	.0000	.0031	.0406	.9059	.0504
XEXP	.5602	.1845	.2548	.0005	.0070	.0440	.8996	.0494
DABS	-.0113	-.0049	.0156	.0005	.0039	.0034	-.0063	-.0010
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							.761	
5	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.220 Z(2)= 10.020 Z(3)= 72.790							
XCAL	.4957	.2391	.2650	.0001	.0031	.0509	.8923	.0538
XEXP	.4660	.2319	.3005	.0016	.0078	.0532	.8861	.0529
DABS	-.0297	-.0072	.0355	.0015	.0047	.0023	-.0062	-.0009
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.682	
TEMP = 40°C 10% EM PESO								
6	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.610 Z(2)= 2.100 Z(3)= 80.380							
XCAL	.8123	.0457	.1421	.0000	.0029	.0161	.9341	.0468
XEXP	.7777	.0594	.1627	.0002	.0056	.0155	.9332	.0457
DABS	-.0346	.0137	.0206	.0002	.0027	-.0006	-.0009	-.0011
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.508	
7	CARGA (% molar) -> Z(1)= 11.860 Z(2)= 3.750 Z(3)= 80.770							
XCAL	.7193	.0952	.1855	.0000	.0038	.0265	.9266	.0431
XEXP	.6882	.1036	.2081	.0001	.0062	.0255	.9256	.0427
DABS	-.0311	.0084	.0226	.0001	.0024	-.0010	-.0010	-.0004
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.394	

DADOS : SISTEMA QUATERNARIO - 10% EM PESO DE SAL NA CARGA								
TEMP = 40°C MODELO : CHEN CPARAMETROS COMUNS NA CONC. E NA TEMP								
SISTEMA : (1) ACET. DE ETILA (2) ETANOL (3) AGUA (4) AC. DE SODIO								
PARAMETROS (K)	I	J	ACI,J)	ACJ,I)	ALFACI,J)			
	1	2	879.821	-317.423	.300			
	1	3	429.321	1133.523	.300			
	2	3	113.544	442.986	.300			
	1	4	1254.185	3478.996	.020			
	2	4	7905.621	-151.597	.050			
	3	4	-5960.490	-815.226	.200			
TIE	FASE ORGANICA				FASE AQUOSA			
LINE	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
8	CARGA (% molar) -> Z(1)= 11.890 Z(2)= 5.760 Z(3)= 78.680							
XCAL	.6188	.1511	.2301	.0000	.0040	.0361	.9147	.0451
XEXP	.5956	.1543	.2497	.0004	.0073	.0363	.9118	.0446
DABS	-.0232	.0032	.0196	.0004	.0033	.0002	-.0029	-.0005
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.092	
9	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.410 Z(2)= 7.490 Z(3)= 75.220							
XCAL	.5708	.1840	.2452	.0000	.0037	.0423	.9036	.0504
XEXP	.5393	.1886	.2713	.0008	.0067	.0413	.9023	.0497
DABS	-.0315	.0046	.0261	.0008	.0030	-.0010	-.0013	-.0007
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.462	
10	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.220 Z(2)= 10.020 Z(3)= 72.790							
XCAL	.4940	.2331	.2728	.0001	.0038	.0530	.8894	.0538
XEXP	.4521	.2337	.3131	.0011	.0082	.0527	.8866	.0525
DABS	-.0419	.0006	.0403	.0010	.0044	-.0003	-.0028	-.0013
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							2.063	
TEMP = 50 °C 10% EM PESO								
11	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.610 Z(2)= 2.100 Z(3)= 80.380							
XCAL	.8081	.0444	.1475	.0000	.0035	.0164	.9333	.0468
XEXP	.7526	.0628	.1844	.0002	.0054	.0145	.9341	.0460
DABS	-.0555	.0184	.0369	.0002	.0019	-.0019	.0008	-.0008
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							2.445	
12	CARGA (% molar) -> Z(1)= 11.860 Z(2)= 3.750 Z(3)= 80.770							
XCAL	.7178	.0918	.1904	.0000	.0045	.0272	.9252	.0431
XEXP	.6628	.1094	.2276	.0002	.0062	.0249	.9266	.0423
DABS	-.0550	.0176	.0372	.0002	.0017	-.0023	.0014	-.0008
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							2.433	
13	CARGA (% molar) -> Z(1)= 11.890 Z(2)= 5.760 Z(3)= 78.680							
XCAL	.6186	.1462	.2352	.0000	.0049	.0374	.9127	.0451
XEXP	.5721	.1580	.2694	.0005	.0074	.0349	.9131	.0446
DABS	-.0465	.0118	.0342	.0005	.0025	-.0025	.0004	-.0005
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							2.089	

DADOS : SISTEMA QUATERNARIO - 10% EM PESO DE SAL NA CARGA								
TEMP = 40°C MODELO : CHEN (PARAMETROS COMUNS NA CONC. E NA TEMP								
SISTEMA : (1) ACET. DE ETILA (2) ETANOL (3) AGUA (4) AC. DE SODIO								
PARAMETROS (K)								
	I	J	ACI,J)	ACJ,I)	ALFACI,J)			
	1	2	879.821	-317.423	.300			
	1	3	429.321	1133.523	.300			
	2	3	113.544	442.986	.300			
	1	4	1254.185	3478.996	.020			
	2	4	7905.621	-151.597	.050			
	3	4	-5960.490	-815.226	.200			
TIE	FASE ORGANICA				FASE AQUOSA			
LINE	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
14	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.270 Z(2)= 7.550 Z(3)= 75.340							
XCAL	.5650	.1808	.2542	.0000	.0046	.0443	.9013	.0498
XEXP	.5213	.1911	.2866	.0010	.0073	.0402	.9031	.0494
DABS	-.0437	.0103	.0324	.0010	.0027	-.0041	.0018	-.0004
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							1.968	
15	CARGA (% molar) -> Z(1)= 13.120 Z(2)= 9.480 Z(3)= 73.270							
XCAL	.5100	.2195	.2704	.0001	.0043	.0530	.8876	.0551
XEXP	.4580	.2280	.3126	.0014	.0085	.0493	.8881	.0541
DABS	-.0520	.0085	.0422	.0013	.0042	-.0037	.0005	-.0010
DESVIO MEDIO QUAD. PERC. ENTRE XCALC E XEXP. =							2.397	
DESVIO QUADR. MEDIO GLOBAL % MOLAR (Formula Dechema) = 1.675								