

UNICAMP
FEQ – DPQ

**Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química
Departamento de Processos Químicos
Laboratório de Equilíbrio de Fases**

**“ Equilíbrio Líquido - Líquido
em Sistemas Aquosos Eletrolíticos
com Álcoois Secundário e Terciário ”**

Autor: Milton Augusto Paoliello Pereira

Orientador: Prof. Dr. Martín Aznar

**Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia
Química, da Universidade Estadual de Campinas, para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.**

**Campinas - São Paulo
Setembro de 2001**

UNICAMP

UNIDADE BC
1ª CHAMADA T/UNICAMP
P414e
EX
COMBO BCI 49054
PROC 16.837/02
: DX
PREÇO R\$ 11,00
DATA _____
Nº CPD _____

CM00167358-9

18 ID 240105

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

P414e Pereira, Milton Augusto Paoliello
Equilíbrio líquido - líquido em sistemas aquosos
eletrolíticos com álcoois secundário e terciário / Milton
Augusto Paoliello Pereira.--Campinas, SP: [s.n.], 2001.

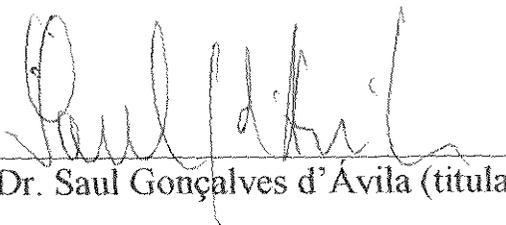
Orientador: Martín Aznar.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Álcoois. 2. Eletrólitos. 3. Equilíbrio líquido -
líquido. 4. Correlação (Estatística). I. Aznar, Martín. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida por Milton Augusto Paoliello Pereira e aprovada em 14 de setembro de 2001 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Martín Aznar (Orientador)



Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Avila (titular)



Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles (titular)

22.2064

Aos que amo e admiro.

... *“El arroyo de la sierra
Me complace más que el mar.”
(José Martí)*

... *“Em paz com a vida
e o que ela me traz
na fé que me faz
otimista demais
se chorei ou se sorri
o importante é que emoções eu vivi.”
(Roberto Carlos e Erasmo Carlos)*

AGRADECIMENTOS

À Deus, por dar-me um caminho a seguir e forças para caminhar.

Aos meus pais, por tudo que fizeram e representam na minha vida.

Aos meus irmãos, por serem verdadeiramente irmãos.

Ao Prof. Dr. Martín Aznar, pela confiança, paciência e apoio em todos os momentos.

Aos professores membros da banca, pelas críticas e sugestões apresentadas para a melhoria deste trabalho.

Aos meus “amigos de fé, irmãos, camaradas”, pela amizade e companheirismo.

Aos professores da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

À FAPESP, pelo suporte financeiro ao desenvolvimento deste trabalho

RESUMO

Soluções aquosas contendo sais estão ganhando importância em processos de separação em engenharia química. A influência do eletrólito deve ser considerada tanto no projeto quanto na operação do processo, pois sua presença pode alterar, significativamente, as composições de equilíbrio através do fenômeno da solvatação e das forças iônicas, que passam a existir e interferir sobre o equilíbrio termodinâmico. Neste trabalho, estuda-se o efeito “salting out” sobre o equilíbrio líquido-líquido de sistemas inicialmente ternários. Este efeito pode ser evidenciado pela diminuição da solubilidade mútua entre as duas fases, a partir da adição de um sal. Os sais utilizados nos testes foram o brometo de potássio e o cloreto de magnésio e os sistemas ternários, água + 1-butanol + 2-propanol e água + 1-butanol + terc-butanol. O primeiro sistema ternário foi estudado a duas temperaturas (40°C e 80°C) e com cada um dos sais a duas concentrações em peso (5% e 10%). O segundo sistema foi analisado às temperaturas de 20°C e 40°C, e com concentrações mássicas dos sais iguais a 2%, 5% e 10%. A partir dos dados experimentais, obtidos para os sistemas ternários e quaternários, foi possível quantificar o efeito “salting out” através da mudança nos coeficientes de distribuição dos componentes, principalmente do 2-propanol e do terc-butanol, que são extraídos da fase aquosa e conduzidos para a fase orgânica. Parâmetros de interação molecular para o modelo NRTL e parâmetros de interação de grupos para o modelo UNIFAC-Dortmund também foram estimados a partir dos dados experimentais obtidos neste trabalho.

ABSTRACT

Aqueous electrolyte liquid-liquid equilibrium has been increasing in importance for the project and operation of separation processes in chemical engineering. Aqueous liquid-liquid equilibrium is due to intermolecular forces, mainly hydrogen bonds; the addition of a salt introduces ionic forces that affect the thermodynamic equilibrium by increasing or decreasing the mutual solubility, modifying the distribution coefficient of a given solute between the phases

The liquid-liquid equilibria of the quaternary systems: water + 1-butanol + 2-propanol + salt and water + 1-butanol + tert-butanol + salt have been experimentally determined in order to study the influence of the addition of the electrolytes: potassium bromide and magnesium chloride to the original ternary systems. To the first system, experimental determinations have been carried out at two temperatures (40 °C and 80 °C) and with two mass percentages of salt (5 and 10%). The second system has been studied at temperatures of 20°C and 40°C with three different mass percentages of salt (2%, 5% and 10%). With these experimental data, new interaction parameters for the short-range NRTL and UNIFAC-Dortmund models for activity coefficients have been estimated, using the Simplex-modified method. In this work, interactions involving the second and third alcohol groups have been determined, extending the present data bank. Since the UNIFAC-Dortmund model has limitations regarding electrolyte systems, solvation equations have been incorporated to the original model. Long-range interactions are evaluated by a Pitzer-Debye-Hückel activity coefficient model.

ÍNDICE

RESUMO	v
ABSTRACT	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS	x
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	xii
NOMENCLATURA	xiv
INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS.....	5
CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
I.1 – FUNDAMENTOS TERMODINÂMICOS.....	7
I.1.1 - CRITÉRIOS DE EQUILÍBRIO.....	7
I.1.2 - EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	8
I.1.3 - CURVAS DE EQUILÍBRIO.....	9
I.1.4 - CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO.....	13
I.1.5 - EFEITOS DA TEMPERATURA E PRESSÃO	15
I.1.6 - EFEITOS “SALTING-IN” E “SALTING-OUT”.....	16
I.1.7 - SOLUTROPISMO	18
I.2 - EFEITOS DO SAL NO EQUILÍBRIO DE FASE.....	19
I.2.1 - CONTRIBUIÇÃO DE LONGO ALCANCE.....	21
I.2.2 - CONTRIBUIÇÃO DE CURTO ALCANCE	21
I.2.2.1 - MODELOS MOLECULARES	21
MODELO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE - NRTL	22
I.2.2.2 - MODELO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS.....	24
DEFINIÇÃO DE GRUPOS.....	25
O MODELO UNIFAC	26
MODIFICAÇÕES DO MODELO UNIFAC	29
O MODELO UNIFAC-DORTMUND	31
VOLUME, ÁREA SUPERFICIAL E NÚMERO DE HIDRATAÇÃO.....	34
PARÂMETROS DE INTERAÇÃO ENTRE GRUPOS.....	35
CAPÍTULO II – METODOLOGIA EXPERIMENTAL	37

II.1 - REAGENTES.....	37
II.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	38
II.3 – EQUIPAMENTOS.....	40
II.3.1 - CROMATÓGRAFOS.....	40
II.3.1.1 - CROMATÓGRAFO PERKIN ELMER.....	41
II.3.2 – CÉLULA DE EQUILÍBRIO	42
II.2.2 - BANHO TERMOSTÁTICO, AGITADOR MAGNÉTICO E BALANÇA	43
CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
III.1 - DADOS OBTIDOS COM O CROMATÓGRAFO VARIAN	45
III.2 – DADOS OBTIDOS COM O CROMATÓGRAFO PERKIN-ELMER.....	50
III.2.1 – CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA O SISTEMA - ÁGUA / 2-PROPANOL / 1- BUTANOL.....	51
III.2.2 – CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA O SISTEMA - ÁGUA / T-BUTANOL / 1- BUTANOL	52
III.3 – ESTIMATIVA DE PARÂMETROS E PREDIÇÃO DE DADOS DO ELL	69
III.3.1 – MODELO NRTL.....	69
III.3.2 – MODELO UNIFAC-DORTMUND.....	71
CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES.....	77
REFERÊNCIAS.....	81
ANEXO	91
ANEXO I - ROTINA DE CÁLCULO	91
ANEXO II - TABELAS COM OS DADOS EXPERIMENTAIS.....	95
ANEXO III - MÉTODO SPLINE MODIFICADO	107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I. 1: Diagrama ternário. As composições da mistura no ponto P são: (x_A , x_B , x_C).	10
Figura I. 2: Curva binodal e linhas de amarração em um diagrama ternário. Sistema tipo 1.....	11
Figura I. 3: Curvas de distribuição em sistemas ternários.....	13
Figura I. 4: Representação de um sistema quaternário.	14
Figura I. 5: Curvas de distribuição em sistemas quaternários.	14
Figura I. 6: Efeito da temperatura sobre a miscibilidade entre as fases em um ELL.....	15
Figura II. 1: Célula de equilíbrio utilizada para os testes.....	43
Figura II. 2: Esquema experimental para a realização de um teste padrão, onde: (A) Banho termostático, (B) Agitador magnético, (C) Célula de equilíbrio líquido-líquido e (D) Septos para amostragem	43
Figura A. 1: Ilustração da aplicação da metodologia para o sistema água / ácido acético / tetraclorometano à 25°C	109

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I. 1: Alguns exemplos de aplicações dos métodos de contribuição de grupos	25
Tabela I. 2: Valores dos parâmetros volume e área superficial obtidos da literatura.....	35
Tabela I. 3: Parâmetros de interação de grupo a_{nm} , b_{nm} e c_{nm} - UNIFAC modificado-Dortmund ..	35
Tabela III. 1: Frações molares no equilíbrio para o sistema água/etanol/ciclohexano à 25°C	46
Tabela III. 2: Frações molares no equilíbrio para o sistema água/etanol/ciclohexano à 35°C.....	47
Tabela III. 3: Frações molares no equilíbrio para o sistema água/etanol/ciclohexano à 50°C.....	48
Tabela III. 4: Coeficientes de distribuição obtidos para o sistema água/1-butanol/2-propanol/ sal em testes realizados à T = 80°C.....	56
Tabela III. 5: Coeficientes de distribuição obtidos para o sistema água/1-butanol/2-propanol/ sal em testes realizados à T = 40°C.....	60
Tabela III. 6: Coeficientes de distribuição para o sistema água / terc-butanol / 1-butanol / sal, nas diferentes situações testadas	65
Tabela III. 7: Parâmetros de interação molecular obtidos para os diversos sistemas estudados.	70
Tabela III. 8: Desvios padrão obtido para as várias composições do sal, nas temperaturas de teste do ELL.....	71
Tabela III. 9: Parâmetros de interação de grupo para o modelo UNIFAC-Dortmund.....	72
Tabela III. 10: Desvios padrão obtido para as várias composições do sal, nas temperaturas de teste do ELL - Modelo UNIFAC-Dortmund.	73
Tabela A. 1: Rotina de cálculo utilizada na determinação da composição mássica do sistema (livre de sal). As curvas de calibração dos componentes também fazem parte da tabela.....	91
Tabela A. 2: Rotina de cálculo utilizada na obtenção da fração mássica de sal em ambas as fases do sistema em análise.....	93
Tabela A. 3: Composição mássica global do sistema, calculada a partir dos resultados das análises cromatográficas e gravimétricas das fases do sistema quaternário em equilíbrio.	94
Tabela A. 4: Frações mássica e o Desvio absoluto para o sistema água / 2-propanol / 1-butanol à T = 80°C obtidas por MOROZOV et al (1978) e obtidas neste trabalho.....	95
Tabela A. 5: Frações mássicas para o sistema água / 2-propanol / 1-butanol / KBr em testes realizados à T = 80°C e com 5 e 10 % em massa de sal na composição inicial do sistema.	96
Tabela A. 6: Frações mássicas para o sistema água / 2-propanol / 1-butanol / MgCl ₂ em testes realizados à T = 80°C e com 5 e 10 % em massa de sal na composição inicial do sistema.	97
Tabela A. 7: Frações mássicas das linhas de amarração que compõem o ELL do sistema água / 2-propanol / 1-butanol em testes realizados à T = 40°C. Sistema sem eletrólito.	98

Tabela A. 8: Frações mássicas para o sistema água / 2-propanol / 1-butanol / KBr em testes realizados à T = 40°C e com 5 e 10 % em massa de sal na composição inicial do sistema.	99
Tabela A. 9: Frações mássicas para o sistema água / 2-propanol / 1-butanol / MgCl ₂ em testes realizados à T = 40°C e com 5 e 10 % em massa de sal na composição inicial do sistema. ...	100
Tabela A. 10: Frações mássicas para o sistema água / terc-butanol / 1-butanol à 20 e 30°C. Os desvios também constam na tabela.....	101
Tabela A. 11: Frações mássicas para o sistema água / terc-butanol / 1-butanol à 40°C. Os desvios pontuais e absoluto também constam na tabela.	102
Tabela A. 12: Frações mássicas para o sistema água / terc-butanol / 1-butanol / KBr em testes realizados à 20°C e com 5 e 10 % em massa de sal na composição inicial do sistema.....	103
Tabela A. 13: Frações mássicas para o sistema água / terc-butanol / 1-butanol / KBr em testes realizados à 40°C e com 10 % em massa de sal na composição inicial do sistema.	104
Tabela A. 14: Frações mássicas para o sistema água / terc-butanol / 1-butanol / MgCl ₂ em testes realizados à 20°C e com 2 e 5 % em massa de sal na composição inicial do sistema.....	105
Tabela A. 15: Frações mássicas para o sistema água / terc-butanol / 1-butanol / MgCl ₂ em testes realizados à 40°C e com 2 e 5 % em massa de sal na composição inicial do sistema.....	106

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico III. 1: Equilíbrio líquido-líquido água/etanol/ciclohexano 25°C	46
Gráfico III. 2: Equilíbrio líquido-líquido água/etanol/ciclohexano 35°C	47
Gráfico III. 3: Equilíbrio líquido-líquido água/etanol/ciclohexano 50°C	48
Gráfico III. 4: Curva binodal obtida por MOROZOV et al (1978) e curva binodal obtida neste trabalho para o sistema água / 1-butanol / 2-propanol à T = 80°C.....	49
Gráfico III. 5: Curva de calibração da água no sistema água / 2-propanol / 1-butanol	51
Gráfico III. 6: Curva de calibração do 2-propanol no sistema água / 2-propanol / 1-butanol.....	51
Gráfico III. 7: Curva de calibração do 1-butanol no sistema água / 2-propanol / 1-butanol.....	51
Gráfico III. 8: Curva de calibração I da água no sistema água / t-butanol / 1-butanol	52
Gráfico III. 9: Curva de calibração II da água no sistema água / t-butanol / 1-butanol	52
Gráfico III. 10: Curva de calibração do t-butanol no sistema água / t-butanol / 1-butanol.....	52
Gráfico III. 11: Curva de calibração do 1-butanol no sistema água / t-butanol / 1-butanol	53
Gráfico III. 12: Curvas binodais a partir de dados de MOROZOV et al (1978) e de dados experimentais deste trabalho para o sistema água / 2-propanol / 1-butanol à T=80/C.....	54
Gráfico III. 13: Curvas para o sistema água/1-butanol/2-propanol / KBr à T = 80°C.....	54
Gráfico III. 14: Curvas para o sistema água/1-butanol/2-propanol / MgCl ₂ à T = 80°C.....	55
Gráfico III. 15: Curvas binodais para o sistema água/1-butanol/2-propanol livre da influência de eletrólitos, e com 5 e 10% em massa dos sais KBr e MgCl ₂ à T= 80°C.....	55
Gráfico III. 16: Curvas para o sistema água/1-butanol/2-propanol / KBr à T = 40°C.....	59
Gráfico III. 17: Curvas para o sistema água/1-butanol/2-propanol / MgCl ₂ à T = 40°C.....	59
Gráfico III. 18: Curvas binodais para o sistema água/1-butanol/2-propanol livre da influência de eletrólitos, e com 5 e 10% em massa dos sais KBr e MgCl ₂ à T= 40°C.....	60
Gráfico III. 19: Coeficiente de distribuição do 2-propanol nos diversos sistemas testados.....	62
Gráfico III. 20: Coeficiente de distribuição do KBr e do MgCl ₂ obtidos nos testes com o sistema água / 2-propanol / 1butanol / sal.....	62
Gráfico III. 21: Sistema água / terc-butanol / 1-butanol à 20, 30 e 40 °C.....	64
Gráfico III. 22: Sistemas água / terc-butanol / 1-butanol / KBr nas diferentes temperaturas e concentrações do sal testadas.....	64
Gráfico III. 23: : Sistemas água / terc-butanol / 1-butanol / MgCl ₂ nas diferentes temperaturas e concentrações do sal testadas.....	65
Gráfico III. 24: Coeficiente de distribuição do terc-butanol nos diversos sistemas testados.....	68
Gráfico III. 25: Coeficiente de distribuição do KBr e do MgCl ₂ obtidos nos testes com o sistema água / terc-butanol / 1butanol / sal.....	68

Gráfico III. 26: Sistema água / 2-propanol / 1-butanol à T = 40°C.....	74
Gráfico III. 27: Sistema água / 2-propanol / 1-butanol à T = 80°C.....	74
Gráfico III. 28: Sistema água / 2-propanol / 1-butanol / 5 % de KBr à T = 40°C.....	74
Gráfico III. 29: Sistema água / 2-propanol / 1-butanol / 10 % de KBr à T = 40°C.....	74
Gráfico III. 30: Sistema água / 2-propanol / 1-butanol / 5 % de KBr à T = 80°C.....	74
Gráfico III. 31: Sistema água / 2-propanol / 1-butanol / 10 % de KBr à T = 80°C.....	74
Gráfico III. 32: Sistema água / 2-propanol / 1-butanol / 5 % de MgCl ₂ à T = 40°C.....	75
Gráfico III. 33: Sistema água / 2-propanol / 1-butanol / 5 % de MgCl ₂ à T = 80°C.....	75
Gráfico III. 34: Sistema água / T-butanol / 1-butanol à T = 20°C.....	75
Gráfico III. 35: Sistema água / T-butanol / 1-butanol à T =30°C.....	75
Gráfico III. 36: Sistema água / T-butanol / 1-butanol à T =40°C.....	75
Gráfico III. 37: Sistema água / T-butanol / 1-butanol / 5 % de KBr à T = 20°C.....	75
Gráfico III. 38: Sistema água / T-butanol / 1-butanol / 10 % de KBr à T = 20°C.....	76
Gráfico III. 39: Sistema água / T-butanol / 1-butanol / 10 % de KBr à T = 40°C.....	76
Gráfico III. 40: Sistema água / T-butanol / 1-butanol / 2 % de MgCl ₂ à T = 20°C.....	76
Gráfico III. 41: Sistema água / T-butanol / 1-butanol / 2 % de MgCl ₂ à T = 40°C.....	76
Gráfico III. 42: Sistema água / T-butanol / 1-butanol / 5 % de MgCl ₂ à T = 20°C.....	76
Gráfico III. 43: Sistema água / T-butanol / 1-butanol / 5 % de MgCl ₂ à T = 40°C.....	76

NOMENCLATURA

a_{mn}, b_{mn}, c_{mn}	Parâmetros da equação de dependência da temperatura do modelo UNIFAC-Dortmund
a_i	Atividade do componente i
A_{mn}	Parâmetro de interação entre os grupos m e n
A_φ	Parâmetro de Debye-Hückel
d	Densidade da solução
E_m	Constante dielétrica do componente m
F	Fator de Poynting
f_i	Fugacidade do componente i
g^E	Energia livre de Gibbs parcial molar excedente
G^E	Energia livre de Gibbs total excedente
I_x	Força iônica com base na fração molar
K	Relação entre concentrações molares
M	Peso Molecular
n	Número de moles
N_h	Número de hidratação
Q_k	Parâmetro de área superficial do grupo k
q_i	Parâmetro de área superficial da molécula i
R	Constantes dos gases ideais
R_k	Parâmetro de volume do grupo k
r_i	Parâmetro de volume da molécula i
S	Seletividade
T	Temperatura
U_{ij}	Energia de interação entre os grupos i e j
$v_k^{(i)}$	Número de grupos tipo k na molécula i
V_{wk}	Volume de grupo de Van der Waals
x_i	Fração molar na fase líquida do componente i
X_m	Fração molar do grupo m na mistura
z	Número de coordenação

Letras Gregas

α_{ij}	Parâmetro do modelo NRTL relacionado à não aleatoriedade da mistura
β	Parâmetro de interação cátion-ânion
Δg_{ij} e Δg_{ji}	Parâmetros do modelo NRTL relacionados à energia característica de interação entre as moléculas do tipo i e j
Φ_i	Fração volumétrica da molécula i
Γ_k	Coefficiente de atividade do grupo k na solução
γ_i	Coefficiente de atividade do componente i
θ_i	Fração de área superficial da molécula i
Θ_i	Fração de área superficial do grupo m
ρ	Parâmetro de ajuste de PITZER
τ_{mn}	Parâmetro de interação adimensional entre os grupos m e n
ψ_{mn}	Parâmetro de interação energética entre os grupos m e n
ω	Fração mássica

Subscritos

a	Ânion
c	Cátion
i, j	Componentes moleculares
k, m, n	Grupos
M	Mistura
T	Total
w	Água

Sobrescritos

COM	Combinatorial
E	Excedente
EL	Eletrólitos
FH	Flory-Huggins
FV	Volume livre

L	Fase líquida
LR	Longo alcance
°	Substância pura; Padrão
RES	Residual
S	Saturação
SR	Curto alcance
V	Fase vapor

INTRODUÇÃO

Atualmente, vivemos em mundo globalizado, que tem a tecnologia como seu maior valor e a busca de novos conhecimentos como norte. Muito está se desenvolvendo e aperfeiçoando nas áreas da química, petroquímica, engenharia ambiental e biotecnologia. A cada dia novos produtos surgem no mercado e outros começam a ser idealizados no intuito de solucionar problemas ou atender demandas. A Termodinâmica do Equilíbrio de Fases tem um papel importante neste contexto, não sendo poucas as exigências que recaem sobre ela. O conhecimento do equilíbrio de fases, seja ele líquido-líquido, líquido-vapor, sólido-líquido, etc., é fundamental para o projeto e a operação de sistemas de separação e purificação de produtos. Deve-se ressaltar que os custos com estes processos podem representar mais de 70% do custo total de investimentos na área química e petroquímica, atingindo maiores percentuais em áreas biotecnológicas. O desenvolvimento de novas tecnologias e conceitos, que possam vir a aumentar a eficiência de processos já existentes ou proporcionar o advento de outros, tem o seu valor mais do que justificado.

A busca da máxima eficiência em processos de extração líquido-líquido sempre esteve focada na otimização de variáveis como a temperatura, a intensidade de contato existente entre as fases e na utilização de novos solventes, mais seletivos e com coeficientes de distribuição favoráveis à extração do soluto de interesse. Contudo, quando a otimização destas variáveis já não é suficiente, faz-se necessário criar alternativas de processo. À pesquisa cabe o papel de levantar dados, métodos e metodologias a partir dos quais se pode melhor interagir com as novas variáveis introduzidas nos processos extrativos.

Os eletrólitos possuem a capacidade de alterar, de forma significativa, o equilíbrio termodinâmico de um sistema. No equilíbrio líquido-líquido (ELL), a adição de um eletrólito pode ocasionar o aumento ou a diminuição da miscibilidade entre as duas fases coexistentes, modificando os valores dos coeficientes de distribuição dos componentes presentes no sistema.

O sistema água / 1-butanol / álcool apresenta miscibilidade parcial e o seu equilíbrio termodinâmico pode ser modificado a partir da adição de um sal. Com o

propósito de induzir efeitos do tipo “salting out” nos sistemas água / 1-butanol / álcool isopropílico e água / 1-butanol / álcool terc-butílico, serão adicionados a ambos os sistemas os sais $MgCl_2$ e KBr . A intenção é estudar as interações entre os grupos OH secundário e OH terciário e os grupos aniônicos e catiônicos dos sais, já que em trabalhos anteriores [AZNAR et al (1998); SANTOS et al (1998)] foram estudadas as interações entre ânions e cátions e o grupo OH primário. Desta forma, parâmetros apropriados serão determinados para a predição do ELL de misturas aquosas contendo todo tipo de álcool.

O primeiro modelo que teve por finalidade estimar o coeficiente de atividade médio de soluções eletrolíticas foi concebido por DEBYE e HÜCKEL (1923). Este modelo (modelo D-H) considera as forças de Coulomb envolvidas em soluções diluídas, quantificando tão somente as interações de longo alcance existentes no sistema [PITZER (1973, 1980)]. Existem ainda métodos gráficos para prever a atividade do eletrólito [MEISSNER e TESTER (1972)] e [MEISSNER e KUSIK (1972, 1973)]. Contudo, os métodos gráficos apresentam um erro de aproximadamente 10%, tendo sua utilização limitada a sistemas onde não se dispõe de dados experimentais. BROMLEY (1973) apresentou um modelo D-H modificado, cuja precisão era satisfatória, mas a abrangência, não.

STOKES e ROBINSON (1948) propuseram o conceito da solvatação; nele, os íons são circundados por moléculas do solvente, tendo suas características iônicas bloqueadas por elas. O comportamento termodinâmico da solução fica, então, a cargo das moléculas livres do sistema. KAWAGUCHI et al (1981) aplicaram o modelo de solução ASOG [KOJIMA e TOCHIGI (1979)] e o efeito da solvatação na estimativa do coeficiente de atividade de soluções eletrolíticas. O grau de solvatação dos íons obtido por Kawaguchi foi idêntico àquele apresentado por STOKES e ROBINSON. CHEN et al (1982) utilizaram a equação modificada de Pitzer (equação para soluções concentradas, baseada no modelo D-H) para representar as interações de longo alcance existentes no sistema eletrolítico, e a equação NRTL para as interações de curto alcance. ACHARD et al (1992) combinaram o modelo UNIFAC, o modelo D-H modificado [PITZER et al (1980)] e o conceito da solvatação na busca de uma interpretação precisa de uma solução aquosa eletrolítica. Este trabalho está embasado nos estudos e referências aqui citados.

Neste trabalho foram estudados os sistemas água / 1-butanol / 2-propanol / KBr e água / 1-butanol / 2-propanol / $MgCl_2$ a duas temperaturas, 40 e 80°C, e com 5 e 10% em massa de sal na composição inicial do sistema. Estudou-se, ainda, os sistemas água / 1-butanol / terc-butanol / KBr e água / 1-butanol / terc-butanol / $MgCl_2$ às temperaturas de 20 e 40°C, e com 2, 5 e 10% em massa de sal na composição inicial do sistema. A composição mássica dos sistemas foi obtida através da combinação de cromatografia gasosa e do peso seco da amostra, técnica analítica que será tratada como gravimetria a partir de agora. Os resultados experimentais servem tanto para analisar quantitativamente a influência de ambas as variáveis testadas sobre o equilíbrio bifásico, quanto para estimar novos parâmetros termodinâmicos para sistemas aquosos líquido-líquido com presença de eletrólitos. Para a estimativa de parâmetros são considerados os efeitos das forças de Coulomb, a partir do modelo D-H modificado [PITZER et al (1980)], baseado na clássica equação de DEBYE-HÜCKEL (1923), o fenômeno da solvatação, concebido por STOKES-ROBINSON (1948) e, finalmente, a idéia de soluções de grupos expressa através do modelo UNIFAC-Dortmund [GMEHLING et al (1986)]. A equação NRTL (Non-Random, Two-Liquid) [RENON- PRAUSNITZ (1968)] foi utilizada para buscar um novo enfoque para a análise dos sistemas. A análise estatística dos dados experimentais foi realizada com o auxílio de um programa que interpola as linhas de amarração usando o método *Spline* modificado [NUNHEZ et al. (1993); STRAGEVITCH e D'ÁVILA (1994)].

Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Aquosos Eletrolíticos com Álcoois Secundário e Terciário

OBJETIVOS

Testar a metodologia experimental e a capacidade de análise dos equipamentos envolvidos nos testes mediante a reprodução de dados obtidos da literatura. Avaliar a aplicabilidade da célula de equilíbrio [STRAGEVITCH et al (1998)] para temperaturas superiores a 60°C.

Determinar experimentalmente dados de ELL para os sistemas água / 1-butanol / 2-propanol / KBr, água / 1-butanol / 2-propanol / MgCl₂, água / 1-butanol / terc-butanol / KBr e água / 1-butanol / terc-butanol / MgCl₂. Cada sistema será analisado a duas temperaturas e com duas composições mássicas iniciais de sal.

Implementar um modelo termodinâmico que inclua a solvatação e as forças de longo alcance no cálculo de parâmetros termodinâmicos do ELL.

Estimar novos parâmetros de interação utilizando os modelos UNIFAC-Dortmund [GMEHLING et al (1986)] e NRTL (Non-Random, Two-Liquid) [RENON-PRAUSNITZ (1968)].

Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Aquosos Eletrolíticos com Álcoois Secundário e Terciário

CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

I.1 – FUNDAMENTOS TERMODINÂMICOS

O estado de equilíbrio é um dos mais importantes conceitos da Termodinâmica. Segundo SANDLER (1993), o equilíbrio é atingido quando o sistema e suas propriedades tornam-se invariáveis com o tempo, quando não mais se observam fluxos líquidos de energia ou massa através dos limites do sistema ou, ainda, qualquer mudança nas composições resultante de reações químicas. O equilíbrio é buscado por todos os sistemas que se vêem submetidos a gradientes de temperatura, pressão ou composição, que são forças motrizes para os processos de transferência de calor, quantidade de movimento e massa, respectivamente.

I.1.1 - CRITÉRIOS DE EQUILÍBRIO

Os principais critérios utilizados para se considerar um sistema como estando em equilíbrio estão em termos dos quatro potenciais termodinâmicos extensivos: energia interna (U), entalpia (H), energia livre de Helmholtz (A) e energia livre de Gibbs (G). Contudo, podemos obter critérios mais úteis em termos das quantidades intensivas: temperatura, pressão e potencial químico (μ_i). Para que exista equilíbrio mecânico e térmico, a pressão e a temperatura dentro do sistema devem ser uniformes através de todas as fases. Se μ_i é um potencial intensivo mássico, espera-se que também tenha um valor uniforme através de todas as fases que compõem o sistema heterogêneo. A maior facilidade em se trabalhar com grandezas como temperatura e pressão, torna a função minimização da energia livre de Gibbs (equação I.1) a mais utilizada nos cálculos de equilíbrio de fases.

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

Lewis introduziu o conceito de fugacidade, que permite relacionar o potencial químico à grandezas fisicamente mensuráveis como pressão, temperatura e composição. As primeiras considerações com respeito ao potencial químico foram feitas a partir da análise

de um gás ideal. Partiu-se, então, para um conceito genérico, expresso através da equação I.2, que relaciona o potencial químico com a fugacidade de Lewis.

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \frac{f_i}{f_i^o} \quad (\text{I. 2})$$

A condição de equilíbrio em termos de potencial químico, expressa pela equação I.3, pode ser substituída, sem perda de generalidade, por uma relação idêntica em termos de fugacidade. A demonstração da última afirmação pode ser feita considerando-se os estados de referência idênticos, ou não, entre as fases em equilíbrio (PRAUSNITZ et al, 1985). Agora, a igualdade entre os potenciais químicos utilizados no cálculo do equilíbrio pode ser obtida a partir da igualdade de suas fugacidades, equação I.4.

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

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

I.1.2 - EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Muitos são os pares de espécies químicas que ao serem misturadas buscam o equilíbrio termodinâmico se dividindo em duas fases líquidas de composições diferentes, alguns exemplos serão apresentados no decorrer deste trabalho. Se o sistema bifásico formado passa a satisfazer o critério de equilíbrio da equação I.1, este fenômeno é denominado Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL). O fenômeno do ELL é utilizado na indústria principalmente em operações envolvendo extração por solvente.

Os critérios que devem ser respeitados para o ELL, assim como para o ELV (equilíbrio líquido-vapor), são a uniformidade de temperatura, pressão e fugacidade (f_i) para cada uma das substâncias químicas presentes em ambas as fases. Para o ELL em um sistema de N espécies à temperatura e pressão uniformes, onde as fases líquidas são denotadas através do sobrescritos α e β , o critério de equilíbrio será:

$$f^\alpha = f^\beta \quad (\text{I. 5})$$

Da definição de potencial químico, tem-se:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \bar{G}_i \quad (\text{I. 6})$$

A energia livre de Gibbs parcial molar pode ser escrita da seguinte forma:

$$\bar{G}_i = RT \ln \hat{f}_i \quad (\text{I. 7})$$

e para uma solução ideal, torna-se:

$$\bar{G}_i^{id} = RT \ln x_i f_i \quad (\text{I. 8})$$

Através da diferença entre as equações (I.7) e (I.8), obtém-se:

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (\text{I. 9})$$

O primeiro membro da equação (I.9) representa a energia livre de Gibbs parcial molar excedente. A razão adimensional $\hat{f}_i / x_i f_i$, presente no segundo membro da mesma equação, é denominada coeficiente de atividade da espécie i na solução (γ_i). Este coeficiente mede o grau de afastamento da solução do comportamento ideal, estando relacionado tanto com a disposição das moléculas na solução, quanto com a formação ou quebra de ligações ocorridas durante o processo de mistura de componentes puros. A magnitude do coeficiente de atividade determina as formas das curvas de equilíbrio de fases líquido-vapor ou líquido-líquido. Assim, por definição:

$$\gamma_i \equiv \hat{f}_i / x_i f_i \quad (\text{I. 10})$$

e

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (\text{I. 11})$$

I.1.3 – CURVAS DE EQUILÍBRIO

A curva de equilíbrio de um sistema ternário é denominada curva binodal. Ela separa a região de duas fases da região homogênea e pode ser representada usando um diagrama triangular, quando a temperatura e pressão constantes. Quando o sistema é binário, um simples diagrama em coordenadas cartesianas é suficiente para representá-lo integralmente. Sistemas quaternários podem ser representados através de um tetraedro

regular, onde cada face deste sólido representa um dos sistemas ternários formados pelo sistema principal, e onde as arestas representam subsistemas binários. No entanto, tenta-se evitar este tipo de representação, o motivo está na dificuldade de visualizar no plano do papel um sólido tridimensional; em geral, para sistemas quaternários ou de ordem superior, gráficos pseudo-ternários são utilizados.

Na Figura I.1, um ponto P qualquer, dentro do gráfico triangular, fornece a composição de uma mistura ternária. Os lados do triângulo representam as misturas binárias e seus vértices: A, B e C, os componentes puros. O ponto P não representa necessariamente uma fase homogênea, podendo representar a composição global de uma mistura de mais de uma fase.

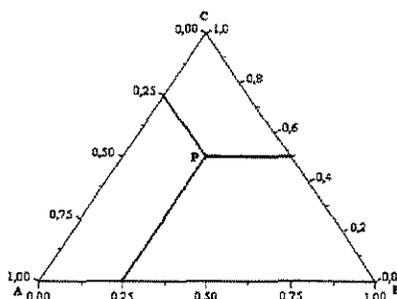


Figura I. 1: Diagrama ternário. A composição da mistura no ponto P é: (x_A, x_B, x_C) .

Aplicando a regra das fases de Gibbs:

$$F = 2 - \pi + N \quad (\text{I. 12})$$

onde, N representa o número de espécies químicas e π , o número de fases de um sistema. F representa o número de graus de liberdade, ou seja, o número de variáveis que devem ser especificadas para que se possa determinar o valor das demais variáveis do processo. A idéia básica é: fixar os valores das variáveis independentes e obter os valores das variáveis dependentes.

Para um sistema contendo três componentes ($N = 3$), o número de graus de liberdade (F) será igual a cinco menos o número de fases (π) no qual o sistema se divide. Se o sistema for tomado à temperatura e pressão constantes, o valor de F será igual a *três menos* π . Os seguintes sistemas podem, então, ser encontrados:

- Uma fase, $F = 2$, existe apenas uma região homogênea dentro do diagrama triangular (duas variáveis devem ser fixadas).
- Duas fases, $F = 1$, necessita-se da composição de apenas um dos componentes, presente em uma das fases, para tornar conhecida a composição de ambas as fases conjugadas.
- Três fases, $F = 0$, existe somente uma composição possível para o sistema. Não existe nenhum grau de liberdade.

Segundo TREYBAL (1951, 1969), os sistemas ternários podem ser divididos em cinco tipos:

- Tipo 0: Não ocorre nenhum par miscível, diagrama em forma de ilha.
- Tipo 1: Ocorre a formação de um par parcialmente miscível (Figura I.2)
- Tipo 2: Ocorre a formação de dois pares parcialmente miscíveis
- Tipo 3: Ocorre a formação de três pares parcialmente miscíveis
- Tipo 4: Ocorre a formação de fase sólida

Um sistema ternário, que se caracteriza pela existência de duas fases a uma dada temperatura e pressão, com apenas um par de componentes parcialmente miscíveis, pode ser observado na Figura I.2. As curvas DP e PE representam duas fases conjugadas α e β , respectivamente. A partir de um diagrama ternário como o apresentado na Figura I.2, e da fixação da composição x_A^α (correspondente ao ponto L) para uma das fases, pode-se determinar as composições x_B^α e x_C^α da mesma fase, além de todas as composições da segunda fase (ponto N).

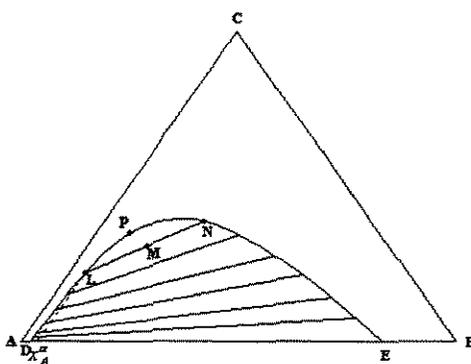


Figura I. 2: Curva binodal e linhas de amarração em um diagrama ternário. Sistema tipo 1.

A análise da Figura I.2 revela que os pares AC e CB são miscíveis em todas as proporções, que A e B são parcialmente miscíveis e que os pontos D e E representam as soluções binárias saturadas. Uma mistura de composição dada pelo ponto M formará duas soluções líquidas imiscíveis de composições L e N. Estes pontos podem ser unidos pela linha de amarração (*tie-line*) LN, sobre a qual estará localizado o ponto M. Todas as misturas representadas por pontos sobre a linha LN formam fases conjugadas com a mesma composição. A área de heterogeneidade deve ser imaginada como completamente preenchida por um número infinito de linhas de amarração, que não são paralelas, mudando sua inclinação de modo suave à medida que se alteram as concentrações.

Quando o componente B (solvente) é adicionado a uma solução homogênea de A e C, o componente C (soluto) distribui-se de forma desigual entre as duas fases conjugadas que passam a existir, apresentando uma concentração maior na fase rica em B. A partir da adição de mais solvente B ao sistema, a solubilidade mútua entre A e B aumenta. Com o aumento da concentração de C as linhas de amarração diminuem de comprimento até atingirem o ponto crítico, onde se extinguem. No ponto crítico "P", os dois segmentos da curva binodal se encontram, ocorrendo a formação de duas fases de composição e densidade idênticas. Em alguns casos, as linhas de amarração mostram uma reversão em sua inclinação, fenômeno conhecido como solutropismo. Em sistemas solutrópicos uma das infinitas linhas de amarração será horizontal.

O equilíbrio de fases é representado pela curva binodal (curva DLPNE) e por linhas de amarração (por exemplo, linha LMN) conectadas à curva. Na região externa à curva, o sistema ternário é monofásico e estável, quer dizer, há formação de apenas uma fase. Na região interna, delimitada pela curva binodal, o sistema mesofásico é instável. Não sendo possível a coexistência dos três componentes numa única fase, o sistema se divide em duas fases líquidas em equilíbrio.

A inclinação da linha de amarração é o fator mais importante no estudo do equilíbrio, pois determina o coeficiente de distribuição do soluto entre as fases e a seletividade dos solventes envolvidos.

I.1.4 – CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO

Para sistemas ternários, como o apresentado na Figura I.2, a curva de distribuição mais simples é construída em coordenadas cartesianas, tendo como eixos (x, y) a concentração de C na fase rica em A (x_{CA}) e a concentração de equilíbrio de C na fase rica em B (x_{CB}), respectivamente. Na Figura I.3, alguns tipos de curvas de distribuição são mostradas, juntamente com os respectivos diagramas de fase a que se referem.

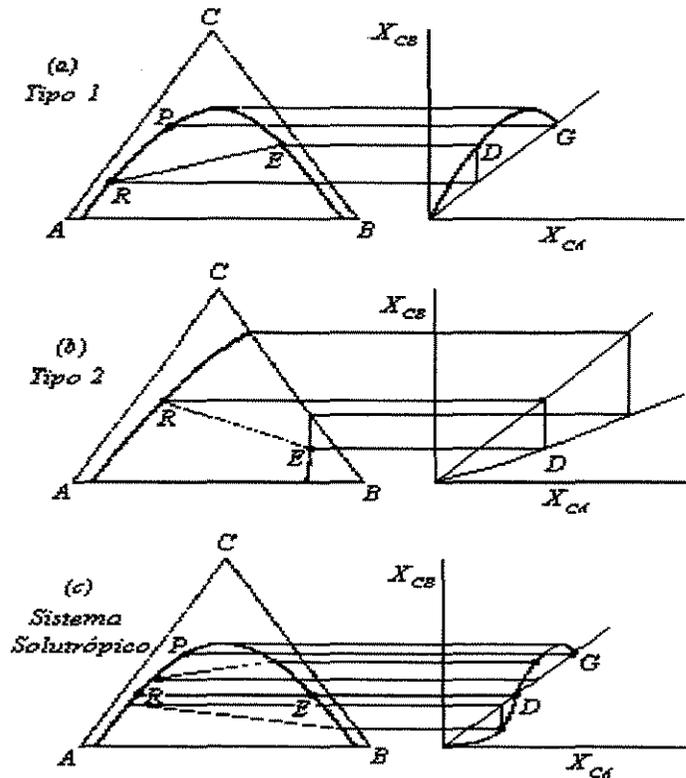


Figura I. 3: Curvas de distribuição em sistemas ternários.

A Figura I.3 (a) apresenta um sistema do tipo 1, onde o ponto D no diagrama de distribuição corresponde à linha de amarração RE, e a curva que inclui D representa todas as linhas de amarração. Neste gráfico, a curva atinge um ponto de máximo e, necessariamente, retorna à diagonal de 45° no ponto G, correspondente ao ponto crítico P. Em (b), observa-se que a curva termina na linha de amarração correspondente à solubilidade mútua do sistema binário BC. Em (c), a curva de distribuição cruza a diagonal de 45° no ponto correspondente à linha de amarração horizontal RE, sendo por isso denominada solutrópica.

A Figura I.4 representa um sistema quaternário através de um tetraedro regular. Se para este sistema as substâncias B e D são consideradas os solutos que se distribuem nos solventes imiscíveis A e C, então, pode ser esperado que as concentrações de B e D forneçam curvas dos tipos mostrados na Figura I.5.

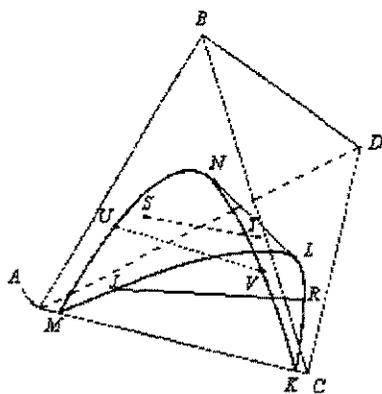


Figura I. 4: Representação de um sistema quaternário.

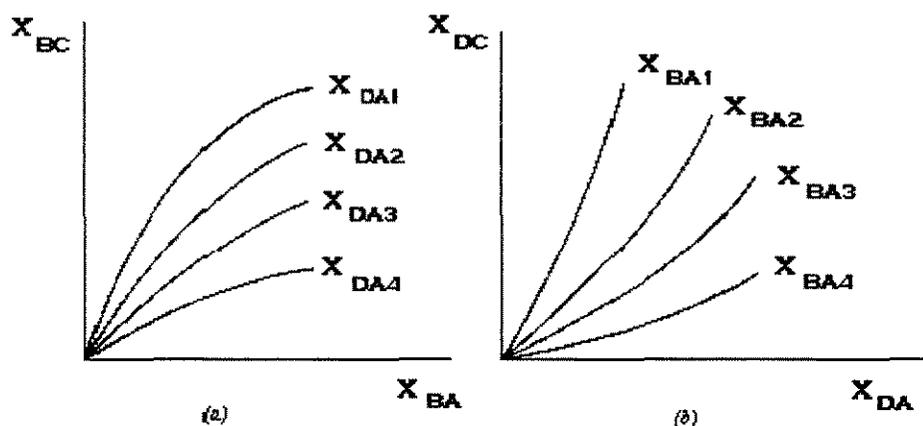


Figura I. 5: Curvas de distribuição em sistemas quaternários.

A Figura I.5 (a) mostra a distribuição de B como sendo dependente da concentração de C na fase rica em D, onde x_{CD1} , x_{CD2} , etc., indicam várias concentrações de C na fase rica em D. Similarmente, a Figura I.5 (b) apresenta a distribuição de C como função da concentração de B na fase rica em D.

Se os Coeficientes de distribuição forem definidos como:

$$K_B = \frac{x_{BC}}{x_{BA}} \quad \text{e} \quad K_D = \frac{x_{DC}}{x_{DA}} \quad (\text{I. 13})$$

A seletividade (medida da facilidade de separação entre B e C) será definida como:

$$S_{AB} = \frac{(x_{BC}/x_{BA})}{(x_{DC}/x_{DA})} = K_B/K_C \quad (\text{I. 14})$$

que pode variar com a concentração total ou com a concentração do outro componente.

I.1.5 - EFEITOS DA TEMPERATURA E PRESSÃO

A temperatura é uma variável de relevante influência sobre o ELL. O aumento da temperatura do sistema pode, inclusive, promover o desaparecimento do sistema bifásico, tornando os componentes totalmente miscíveis entre si. Na Figura I.6, pode-se observar a influência do aumento da temperatura sobre um sistema com um par parcialmente miscível.

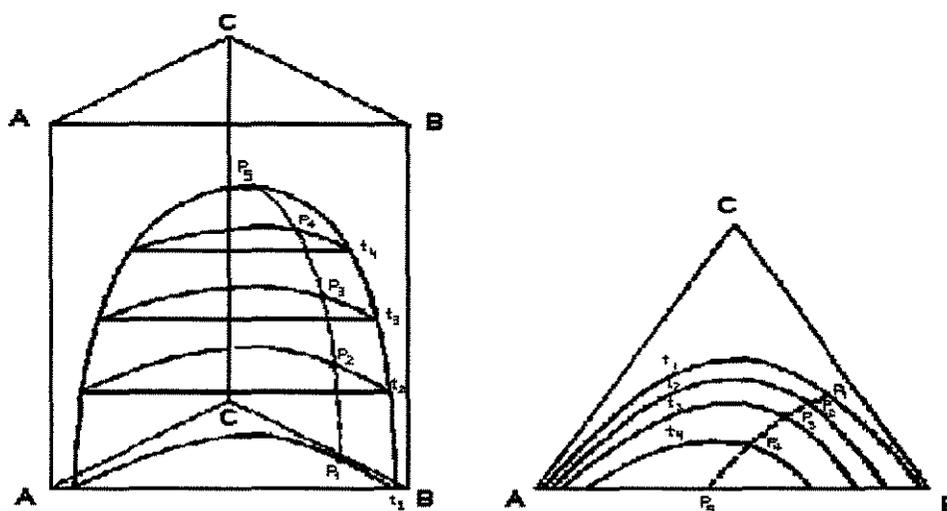


Figura I. 6: Efeito da temperatura sobre a miscibilidade entre as fases em um ELL

Na Figura I.6, observa-se que a medida que a temperatura do sistema é aumentada ocorre uma diminuição no tamanho da região heterogênea. Quando a temperatura consoluta superior ternária (P_5) é atingida, o sistema originalmente do tipo 1 (um par parcialmente miscível) torna-se um sistema monofásico.

Estudando a influência da temperatura sobre o ELL do sistema ternário 1-butanol / 1-propanol / água, GOMIS-YAGÜES et al (1998) concluíram que a área da região heterogênea sofre uma diminuição de aproximadamente 50% quando a temperatura do sistema se eleva de 25°C para 95°C. Ainda que o incremento na temperatura tenha sido substancial, uma redução de 50% na área da região bifásica reflete bem a influência da

temperatura sobre as interações existentes no sistema. A correta manipulação da variável temperatura é fundamental para a operação de processos de separação.

O efeito da pressão sobre o equilíbrio líquido-líquido se mostra pouco relevante, podendo ser desprezado com uma ressalva: a pressão imposta ao sistema deve ser superior à pressão de saturação de qualquer um de seus componentes na temperatura de trabalho. Esta precaução minimizará a formação de uma fase vapor coexistente com o equilíbrio líquido-líquido e, conseqüentemente, impedirá que o equilíbrio termodinâmico seja significativamente alterado. A formação de uma fase vapor pode ser praticamente evitada preenchendo-se totalmente a célula de equilíbrio (cuidado adotado para a realização dos testes deste trabalho).

I.1.6 - EFEITOS “SALTING-IN” E “SALTING-OUT”

Os efeitos “salting in” e “salting out” são caracterizados, respectivamente, pelo aumento e pela diminuição da solubilidade dos componentes não-eletrolíticos no solvente, mediante a adição de um ou mais sais ao sistema. As mudanças ocorridas no potencial de solubilização do solvente estão diretamente relacionadas com a alteração da atividade do mesmo.

O sal afeta a atividade dos componentes do sistema por meio da formação de associações complexas. Quantitativamente, os efeitos provocados pela adição de sais, em um sistema líquido, podem ser evidenciados pela variação no coeficiente de distribuição do soluto entre ambas as fases em equilíbrio e pela alteração na seletividade dos solventes presentes no sistema.

Segundo MERANDA e FURTER (1974), a atração preferencial do campo eletrostático do íon salino será pelo componente mais polar do sistema, respeitando, assim, a teoria química que diz que semelhantes se dissolvem e interagem. As moléculas do componente mais atraído, de acordo com o modelo proposto por GROSS (1933), tendem a congregarem-se em uma “nuvem” de íons, forçando os demais componentes para regiões da

solução mais afastadas do campo eletrostático ou, ainda, para uma outra fase do mesmo sistema, fenômeno conhecido como efeito “salting out”.

RAJENDRAN et al (1988) estudaram os efeitos da adição dos sais inorgânicos: cloreto de sódio, cloreto de cálcio e cloreto de zinco sobre o ELL do sistema benzeno / 2-propanol / água e sobre o equilíbrio líquido-vapor de seus constituintes binários. Os autores fizeram testes com quantidades mássicas de sal que variaram entre 5 e 30%. Para o ELL, observaram que a adição de qualquer um dos três sais aumentava a região de duas fases, indicando que a presença dos eletrólitos promove o efeito “salting out” no sistema. Contudo, este efeito foi melhor visualizado ao se utilizarem os sais NaCl e CaCl₂. Os prováveis motivos do ocorrido seriam: como os testes foram realizados em frações mássicas, menos moles de cloreto de zinco foram inseridos ao sistema; o volume atômico do zinco é aproximadamente 50% menor que o volume dos demais cátions testados, o que diminuiria seu poder de solvatação significativamente.

MERANDA e FURTER (1971) estudando o equilíbrio líquido-vapor do sistema binário etanol / água, e GIRONI e LAMBERTI (1995) analisando o sistema binário água / 2-propanol, chegaram a conclusões semelhantes. Ambos observaram que a partir da adição de sais nos sistemas, a quebra dos azeótropos era alcançada. Os primeiros adicionaram acetato de sódio e acetato de potássio sobre o sistema etanol / água. Os dois últimos pesquisadores chegaram a quase total remoção do azeótropo na concentração máxima de cloreto de magnésio por eles estudada.

SANTOS et al (1999) estudaram os efeitos causados pela adição de 5% em massa dos sais cloreto de potássio e sulfato de potássio sobre o sistema água / etanol / 1-pentanol, os sistemas foram analisados a 25 e 40°C. Como resultado, os autores observaram o aumento da região de imiscibilidade e a mudança nas inclinações das linhas de amarração, características marcantes do efeito “salting out” provocado pela inserção dos sais ao sistema. Neste trabalho foram estimados novos parâmetros de interação de grupo do tipo íon-íon e solvente-íon.

DESAI e EISEN (1971) estudaram o efeito da adição dos sais cloreto de magnésio, lítio, sódio e potássio sobre o ELL dos sistemas ternários ácido propiônico / benzeno / água e ácido acético / benzeno / água; EISEN e JOFFE (1966) analisaram os efeitos da adição dos sais cloreto de lítio, cloreto de sódio e cloreto de potássio sobre a distribuição dos ácidos acético, propiônico e butanóico entre uma fase benzeno e outra aquosa, a 25°C. A eficiência em extrair os ácidos carboxílicos, inicialmente na fase aquosa, para uma fase benzeno, levou a elaboração de uma classificação do poder do sal em promover o efeito “salting out”. Os últimos autores obtiveram a seguinte classificação: $MgCl_2 > LiCl > NaCl > KCl$

SARAVANAN e SRINIVASAN (1985) estudaram o efeito da adição dos sais cloreto de potássio, sulfato de sódio e cloreto de sódio no ELL do sistema ternário acetato de etila / ácido acético / água a 30°C. Estes autores determinaram curvas binodais e linhas de amarração com 5, 10 e 15% em peso de sal, observando o efeito “salting out” nos sistemas. O efeito “salting out” observado confirmou a classificação proposta por [EISEN e JOFFE, (1966)] e [DESAI e EISEN, (1971)] para o poder dos sais em afetar o ELL.

I.1.7 - SOLUTROPISMO

O fenômeno do solutropismo é a inversão da seletividade do solvente, que ocorre mediante um aumento da concentração do soluto. O solutropismo provoca inversão na inclinação das linhas de amarração, que podem passar de positivas a negativas ou vice-versa. A linha de amarração que apresenta inclinação nula é denominada solutrópica.

A adição de um sal (eletrólito) em um sistema bifásico em equilíbrio pode, além de causar variações no tamanho da região de duas fases e mudanças na inclinação das linhas de amarração, levar à ocorrência de solutropismo nos sistemas originalmente não solutrópicos, ou ainda, eliminar este fenômeno nos sistemas tipicamente solutrópicos.

O fenômeno do solutropismo foi observado nos estudos de DESAI e EISEN (1971), que analisavam os efeitos da adição de cloreto de magnésio nos sistemas ternários ácido propiônico / benzeno / água e ácido acético / benzeno / água. A adição do $MgCl_2$ provocou

o desaparecimento do solutropismo existente no primeiro sistema e o surgimento deste fenômeno no sistema ácido acético / benzeno / água.

VIANNA (1991) observou que a adição de acetato de sódio em um sistema ternário acetato de etila / etanol / água acentuava o fenômeno solutrópico. No ELL do sistema ternário acetato de etila / ácido acético / água, a tendência de apresentar um comportamento solutrópico desapareceu a partir da adição dos sais cloreto de potássio, sulfato de sódio e cloreto de sódio, como observado por SARAVANAN e SRINIVASAN (1985).

I.2 - EFEITOS DO SAL NO EQUILÍBRIO DE FASE

A adição de eletrólitos afeta consideravelmente o equilíbrio termodinâmico de sistemas não-eletrolíticos com duas ou mais fases. A presença de sais pode provocar o abaixamento da pressão de vapor de sistemas eletrólito-solvente, podendo ainda mudar ou eliminar a ocorrência de ponto de azeótropo. No equilíbrio líquido-líquido, o eletrólito pode diminuir ou aumentar a solubilidade mútua dos componentes parcialmente miscíveis do sistema. Como já mencionado na introdução deste trabalho, o deslocamento do equilíbrio de um sistema pode e está se tornando uma ferramenta cada vez mais utilizada em processos de separação.

Para que as propriedades termodinâmicas de uma mistura possam ser estimadas de maneira coerente e precisa, faz-se necessário a realização de uma análise criteriosa das forças em jogo entre as espécies presentes na solução. Quando se trata de misturas aquosas eletrolíticas formando duas fases, a complexidade é enorme, pois podem ocorrer interações físicas, químicas e eletrostáticas entre as moléculas e as espécies iônicas envolvidas no sistema. Simultaneamente a todas as interações, existe um ELL suscetível à temperatura e à própria concentração do eletrólito, no caso deste trabalho, sais inorgânicos.

As forças eletrostáticas são inversamente proporcionais ao quadrado da distância que separa as espécies, enquanto as outras interações dependem de expoentes negativos maiores. As forças que dependem da distância entre as espécies são denominadas forças de

longo alcance e predominam em soluções com maiores concentrações de eletrólitos. Contudo, ainda que em baixas concentrações, a adição de um eletrólito resulta em misturas fortemente não ideais (ACHARD et al, 1994).

ACHARD et al (1994) assumiram que a energia livre de Gibbs, em soluções eletrolíticas, pode ser decomposta em dois termos, sendo o primeiro resultante das interações de curto alcance (SR) (forças físicas, fenômeno da solvatação entre água e espécies iônicas) e, o segundo, das interações eletrostáticas de longo alcance (LR):

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{g^{E,LR}}{RT} + \frac{g^{E,SR}}{RT} \quad (\text{I. 15})$$

e igualmente para o coeficiente de atividade:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{LR} + \ln \gamma_i^{SR} \quad (\text{I. 16})$$

Os autores acima utilizaram um modelo de coeficiente de atividade composto pela equação de Debye-Hückel modificada (longo alcance) e pelo método de contribuição de grupos UNIFAC-modificado (curto alcance), quantificando também o fenômeno da solvatação presente no sistema.

MOCK et al (1986) fazem alusão à existência das interações de curto e longo alcance em sistemas contendo eletrólitos. Segundo estes autores, a dispersão, a indução e as interações eletrostáticas existentes entre as espécies solvente-solvente e íon-solvente são, por natureza, de curto alcance; sendo similares, em magnitude, às interações que ocorrem em sistemas não-eletrolíticos. As interações do tipo íon-íon são, por natureza, de longo alcance, pois as forças eletrostáticas são mais significativas a distâncias maiores, quando comparadas às demais forças interiônicas. Cabe aos autores que se propõem a estudar tais sistemas, buscar uma forma de quantificar a real participação de cada força envolvida e o quão relevantes são para o novo equilíbrio que se estabelece.

O efeito da solvatação, proposto por STOKES e ROBINSON (1948), também está relacionado com as interações de curto alcance. Na solvatação, a partir do momento em que ocorre a dissociação do eletrólito, os seus íons são circundados por moléculas do solvente;

se o solvente for a água, o fenômeno é denominado hidratação. Estes autores constataram a seguinte ordem de solvatação dos íons: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+$ e $\Gamma^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$

Neste trabalho, será utilizada a equação de Debye-Hückel modificada (PITZER, 1980) para quantificar as interações de longo alcance. O modelo UNIFAC-Dortmund [GMEHLING e WEIDLICH, (1986)] e o conceito da solvatação dos íons quantificarão as interações de curto alcance.

I.2.1 - CONTRIBUIÇÃO DE LONGO ALCANCE

A contribuição de longo alcance, obtida a partir da forma estendida da equação Debye-Hückel modificada (PITZER, 1980), é apresentada nas equações I.17 e I.18.

$$\ln \gamma_i^{*LR} = - \left(\frac{1000}{M} \right)^{0,5} A_\phi \left[\left(\frac{2 z_i^2}{\rho} \right) \ln (1 + \rho I_x^{0,5}) + \left(\frac{z_i^2 I_x^{0,5} - 2 I_x^{1,5}}{1 + \rho I_x^{0,5}} \right) \right] \quad (\text{I. 17})$$

onde A_ϕ é o parâmetro de Debye-Hückel:

$$A_\phi = 1,4 \times 10^6 \frac{\sqrt{d}}{(E_m T)^{3/2}} \quad (\text{I. 18})$$

e se tem: $E_m = -31,61 + \frac{32733,43}{T}$

$$I_x = \frac{1}{2} \sum x_i z_i^2$$

I_x é a força iônica com base na fração molar; x_i representa a fração molar do íon i ; E_m é a constante dielétrica do componente m ; d é a densidade da solução e ρ é o parâmetro de ajuste de PITZER. ACHARD et al (1994) encontraram valores ótimos para suas predições utilizando o valor de ρ igual a 17,1.

I.2.2 - CONTRIBUIÇÃO DE CURTO ALCANCE

I.2.2.1 - MODELOS MOLECULARES

O primeiro modelo a ser formulado para representar o coeficiente de atividade de compostos em equilíbrio foi essencialmente empírico e proposto por MARGULES, em

1895. O modelo de MARGULES foi posteriormente generalizado por WOHL (1946) e estendido por REDLICH e KISTER (1948).

RENON e PRAUSNITZ (1968) desenvolveram a equação NRTL (Non-Random Two-Liquid) baseados no conceito de composição local, diferindo do modelo de WILSON (1964) por ser o NRTL aplicável a sistemas parcialmente miscíveis.

O modelo UNIQUAC de ABRAMS e PRAUSNITZ (1975) está baseado na mecânica estatística, ele considera a composição local como resultante da diferença de tamanho, forma e energia existente entre as moléculas da mistura.

Para misturas monofásicas de espécies muito diferentes, tais como as de compostos polares ou que sofrem associações (por exemplo, álcoois) em solventes apolares (como hidrocarbonetos), os modelos de Wilson, UNIQUAC e NRTL são superiores à equação de MARGULES dois-sufixos. Aumentando-se a diferença entre os compostos envolvidos, a ponto de serem parcialmente miscíveis e formarem duas fases líquidas, as equações NRTL e UNIQUAC são mais apropriadas, uma vez que a equação de Wilson não é capaz de prever tal comportamento.

MODELO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE - NRTL

RENON e PRAUSNITZ (1968) propuseram o modelo do coeficiente de atividade NRTL (Non-Random Two-Liquid) baseados no conceito da composição local. Neste modelo, consideraram que as moléculas presentes em um sistema não se encontram aleatoriamente distribuídas. A não aleatoriedade, fruto das interações existentes entre as últimas, provoca o surgimento de regiões com composições distintas dentro de um mesmo sistema. Numa mistura binária, se a atração entre as moléculas do tipo 1 é maior que a atração entre as moléculas 1 e 2, então, a “fração molar local” de 1 em torno de uma molécula tipo 1 será maior que a fração molar global de 1 na mistura.

As principais vantagens do modelo NRTL são:

- É capaz de representar propriedades de equilíbrio de sistemas não-eletrolíticos fortemente não ideais;
- O conceito de composição local permite uma redução no número de parâmetros ajustáveis;
- A generalização das equações do NRTL para sistemas multicomponentes requer somente parâmetros binários.

As equações do modelo NRTL para o cálculo do coeficiente de atividade, em sistemas multicomponentes, são apresentadas a seguir:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (\text{I. 19})$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (\tau_{ij} \neq \tau_{ji}) \quad (\text{I. 20})$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (\alpha_{ij} = \alpha_{ji}) \quad (\text{I. 21})$$

Com três parâmetros ajustáveis (Δg_{ij} , Δg_{ji} e α_{ij}) para cada par binário. Os parâmetros Δg_{ij} e Δg_{ji} estão relacionados à energia característica de interação entre as moléculas do tipo i e j , enquanto o parâmetro α_{ij} está relacionado à não aleatoriedade da mistura, ou seja, os componentes da mistura seguem um padrão ditado pela composição local.

O NRTL é um modelo originalmente limitado a soluções não-eletrolíticas. Contudo, ajustes e aprimoramentos foram realizados com o intuito de contornar a última limitação.

Para adaptar o modelo NRTL a sistemas eletrolíticos, segundo MOCK et al (1986), a capacidade de representar o comportamento das espécies iônicas no equilíbrio de fases é primordial. A contribuição das interações de longo alcance da expressão de Pitzer-Debye-

Hückel, embora essencial nos cálculos do coeficiente de atividade iônico da fase aquosa, tem um efeito pequeno no comportamento da água no equilíbrio de fase.

I.2.2.2 - MODELO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS

Os modelos de contribuição de grupos trabalham com a seguinte idéia: embora existam milhares de compostos de interesse, o número de grupos funcionais, que podem ser combinados para formar tais compostos, é muito menor. Então, assumindo-se que uma propriedade física de um fluido é o somatório das contribuições feitas pelos diversos grupos que o compõem, pode-se correlacionar as propriedades físicas de um grande número de fluidos em termos de um número reduzido de parâmetros, os quais se referem às contribuições individuais dos grupos. A idéia de analisar as moléculas como um somatório das propriedades de seus grupos constituintes foi introduzida por LANGMUIR (1925). Mais tarde, REID et al (1977) ratificaram esse conceito dizendo que a partir de 30, 50 ou 100 grupos funcionais seria possível construir milhares de compostos puros e outra infinidade de misturas.

Em geral, os métodos de contribuição de grupos calculam o valor do coeficiente de atividade γ_i a partir de uma contribuição combinatorial, devida às diferenças de tamanho e forma dos conjuntos de átomos (grupos) e de outra residual, que faz alusão às interações energéticas entre os diversos grupos. Assim:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{com}} + \ln \gamma_i^{\text{res}} \quad (\text{I. 22})$$

Diferentes métodos de contribuição de grupos têm sido sugeridos: ASOG [DERR e DEAL (1969); KOJIMA e TOCHIGI (1979)], UNIFAC (FREDENSLUND et al, 1975, 1977), DISQUAC (KEHIAIAN et al, 1983), SUPERFAC (FREDENSLUND e RASMUSSEN, 1985), effective UNIFAC (NAGATA, 1981), SIGMA (ASHRAF, 1980), AGSM (NGUYEN, 1974), QCOST (ABUSLEME, 1985), UNIFAC/Association (STATHIS, 1985) (citados por GMEHLING, 1986). Contudo, a maior parte dos métodos citados apresenta número limitado de parâmetros disponíveis, por isso sua aplicação na atualidade se restringe a um pequeno número de problemas. Somente o UNIFAC e o ASOG possuem um grande número de parâmetros disponíveis, o que os torna ferramentas

importantes na indústria química para o estudo, modelagem e predição de equilíbrio de fases em uma grande variedade de processos, como pode ser visto na tabela I.1.

Tabela I. 1: Alguns exemplos de aplicações dos métodos de contribuição de grupos

Predição de equilíbrio líquido-vapor
Predição de equilíbrio líquido-líquido
Predição de equilíbrio sólido-líquido
Predição de solubilidade em gases
Predição de calores de mistura
Predição de capacidades caloríficas excedentes
Seleção de solventes para destilação extrativa
Seleção de solventes para processos extrativos
Predição de pontos Flash para misturas líquidas inflamáveis
Predição de dados de retenção cromatográfica gás-líquido
Estimativa de pressões de vapor do componente puro
Representações de frações de petróleo

Fonte: GMEHLING (1986)

DEFINIÇÃO DE GRUPOS

Grupos são unidades estruturais como CH_3 , CH_2 , OH , que somados, constituem moléculas. Os métodos de contribuição de grupos consideram um líquido como sendo uma solução de grupos, e não como uma solução de moléculas. Nesse procedimento, o tipo de grupo e suas propriedades não mudam quando o sistema de mistura sofre alterações. Assim, os componentes de muitas misturas podem ser descritos com um único conjunto de grupos estruturais e parâmetros de interação (GMEHLING, 1986).

KEHIAIAN (1983) observando a estrutura das moléculas orgânicas, que têm a característica de possuírem séries contendo o mesmo tipo de “grupo”, propôs admitir-se que, a energia de interação entre um par de grupos seja menos dependente da natureza da molécula do que da natureza dos próprios grupos.

Uma definição clara dos grupos envolvidos na solução em análise é o primeiro passo rumo à predição de parâmetros com qualidade (KEHLIAIAN, 1983). FREDENSLUND et al (1975) sugerem que se utilize um número pequeno de grupos, mas não muito, para evitar desprezar efeitos significativos da estrutura molecular nas propriedades físicas. FREDENSLUND et al (1975) relatam, ainda, que todo método de contribuição de grupos é necessariamente uma aproximação, pois a contribuição de um dado grupo em uma molécula não é necessariamente a mesma que em outra.

O MODELO UNIFAC

O modelo UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient) é fruto dos trabalhos de FREDENSLUND et al (1975, 1977). Nele, o conceito de solução constituída por grupos é expresso como uma contribuição residual, cabendo ao modelo UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical) (ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975) a contribuição combinatorial. Nesta última, uma correção do tipo Staverman-Guggenheim (GUGGENHEIM, 1952) é aplicada à forma original de Flory-Huggins. Para a predição do coeficiente de atividade, a partir do modelo UNIFAC, necessita-se de três parâmetros de grupo:

- Parâmetro de Volume de grupo (R_k)
- Parâmetro de Área Superficial de grupo (Q_k)
- Parâmetro de interação entre grupos (a_{mn})

Os últimos possuem unidades de temperatura absoluta (K) e $a_{mn} \neq a_{nm}$. Os primeiros parâmetros a_{mn} , apresentados por FREDENSLUND et al (1975), foram estimados usando o método de Nelder-Mead para minimizar a função objeto. SKJØLD-JORGENSEN et al (1979) fizeram uma revisão dos parâmetros a_{mn} utilizando um método mais rápido de cálculo (método modificado de Levenberg-Marquardt).

O modelo UNIFAC de contribuição de grupos é amplamente utilizado na predição de coeficientes de atividade em misturas não eletrolíticas e não poliméricas.

O modelo UNIFAC representa o coeficiente de atividade como a soma entre a parte combinatorial e a residual:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{com}} + \ln \gamma_i^{\text{res}} \quad (\text{I. 23})$$

A parte combinatorial é calculada por meio das seguintes equações:

$$\ln \gamma_i^{\text{com}} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + \ell_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j \ell_j \quad (\text{I. 24})$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (\text{I. 25})$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (\text{I. 26})$$

$$\ell_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - r_i + 1 \quad (\text{I. 27})$$

onde: Z é o número de coordenação (adotado como igual a 10), Φ_i é a fração de volume da molécula i e θ_i , a fração de área superficial da molécula i.

r_i e q_i são calculados como a soma dos parâmetros de volume e área dos grupos:

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (\text{I. 28})$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (\text{I. 29})$$

que por sua vez são calculados a partir da área superficial e volume dos grupos de Van der Waals, dados por BONDI (1968):

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15.17} \quad (\text{I. 30})$$

$$Q_k = \frac{A_{wk}}{2.5 \times 10^9} \quad (\text{I. 31})$$

Os fatores de normalização 15,17 e 2,5E+09 foram determinados por ABRAMS e PRAUSNITZ (1975), correspondendo ao volume e a área superficial externa de uma unidade CH₂ em polietileno.

A parte residual é obtida a partir do conceito de solução de grupos:

$$\ln \gamma_i^{\text{res}} = \sum_k^{\text{grupos}} v_k^{(i)} \left[\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad (\text{I. 32})$$

onde os coeficientes de atividade residuais são calculados por:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (\text{I. 33})$$

a fração de área superficial do grupo m (Θ_m) é calculada por:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (\text{I. 34})$$

sendo X_m a fração molar do grupo m na mistura:

$$X_m = \frac{\sum_i^M v_m^{(i)} x_i}{\sum_i^M \sum_j^N v_j^{(i)} x_i} \quad (\text{I. 35})$$

e, onde Ψ_{mn} é o parâmetro de interação energética entre os grupos m e n, dados por:

$$\Psi_{mn} = \exp \left[- \frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT} \right] = \exp \left(- \frac{a_{mn}}{RT} \right) \quad (\text{I. 36})$$

e para concluir, U_{mn} é uma medida da energia de interação entre os grupos m e n.

Parâmetros de interação de grupo (a_{mn}) têm sido, sistematicamente, reportados pela literatura. A aplicação do UNIFAC para sistemas eletrolíticos tem sido estudada por KIKIC et al. (1991) e DAHL e MACEDO (1992), porém com diferentes abordagens. KIKIC e colaboradores consideram o sal como um composto constituído por dois grupos, cátion e ânion, enquanto DAHL e MACEDO consideraram o sal como um único grupo funcional

diferenciado. Recentemente, AZNAR (1996) utilizou a abordagem de DAHL e MACEDO para representar o equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários e ternários contendo sais. SANTOS (1998), em seus estudos de sistemas quaternários com eletrólitos, fez uso do conceito proposto por KIKIC et al (1991).

AZNAR et al (1998) determinaram novos parâmetros de interação de grupos entre grupos íon (Na^+ , Ca^{2+} , Cl^-) e solvente (CH_2 , OH , H_2O) a partir do estudo de seis sistemas quaternários do tipo água / etanol / álcool / sal. Os sais utilizados nos testes foram o cloreto de sódio, o cloreto de cálcio e o acetato de sódio; os álcoois foram o 3-metil-1-butanol e o 1-butanol. Assim como KIKIC et al (1991), AZNAR et al (1998) também consideraram o sal como um composto constituído por dois grupos, cátion e ânion. A consideração feita pelos últimos autores, que trabalharam com grupos catiônicos e aniônicos, vem de encontro à visão de FREDENSLUND, que desaconselha a minimização desmedida do número de grupos envolvidos no sistema. A dissociação do sal e seus efeitos sobre o sistema são mais do que relevantes.

MODIFICAÇÕES DO MODELO UNIFAC

O modelo UNIFAC, embora amplamente utilizado em modelagem e predição de parâmetros termodinâmicos, apresenta certas limitações no seu uso, limitações que de certo modo são inerentes ao modelo. Algumas destas limitações são citadas a seguir:

- Por causa da contribuição de grupo, o modelo UNIFAC é incapaz de distinguir entre alguns tipos de isômeros;
- A abordagem assimétrica limita seu uso a aplicações abaixo da faixa de 10-15 atm de pressão, em ELV;
- O intervalo de temperatura está limitado a faixa aproximada de 275-425 K;
- Gases não condensáveis e componentes supercríticos não estão incluídos;
- Efeitos de proximidade não são levados em conta;
- Os parâmetros para o equilíbrio líquido-líquido são diferentes dos parâmetros para o equilíbrio líquido-vapor;
- Polímeros não estão incluídos;
- Eletrólitos não estão incluídos.

A insensibilidade em relação a alguns tipos de isômeros pode ser eliminada por meio de uma escolha criteriosa dos grupos usados para representar as moléculas, como apontado por WU & SANDLER (1991).

Até o momento, não existe uma solução concreta para a diferença que ocorre entre os parâmetros do equilíbrio líquido-líquido e os parâmetros obtidos de um equilíbrio líquido-vapor. Contudo, várias são as soluções propostas para contornar este problema. O uso simultâneo de dados de ambos os equilíbrios para a determinação dos parâmetros do modelo UNIFAC foi proposta por Gmehling e colaboradores (GMEHLING e WEIDLICH, 1986; WEIDLICH e GMEHLING, 1987; GMEHLING et al., 1993) no seu modelo UNIFAC modificado.

As limitações em relação à pressão e à temperatura podem ser superadas se o modelo UNIFAC for utilizado com equações de estado, que trazem embutidas dependências com pressão e temperatura.

Modificações parciais do UNIFAC original sanariam as demais limitações. FREDENSLUND (1985) e FREDENSLUND e RASMUSSEN (1986) planejaram uma unificação do modelo UNIFAC que permitiria o cálculo dos coeficientes de atividade nos mais diversos sistemas, contendo todo tipo de componente, inclusive componentes incondensáveis, polímeros e sais. No entanto, esta unificação não se verificou, e o resultado final foi o desenvolvimento de uma série de modelos satélites, em muitos casos derivados do UNIFAC e cada qual com sua aplicação específica [FREDENSLUND e RASMUSSEN (1986)].

O modelo SUPERFAC, apresentado por FREDENSLUND e RASMUSSEN (1985), teve a finalidade de modificar aspectos originais do UNIFAC, dando ao último maior versatilidade em relação a sua aplicabilidade. Seguindo sugestão de KIKIC et al (1980), promoveram uma modificação na parte combinatorial do modelo UNIFAC. SKJØLD-JORGENSEN (1982) propôs que considerassem os fenômenos de associação e solvatação. Ao final, foram introduzidos parâmetros de interação dependentes da concentração, e outros, dependentes da temperatura, retirados do modelo UNIFAC original.

O modelo SUPERFAC conseguiu correlacionar simultaneamente os equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido, bem como dados experimentais de entalpia excedente de misturas do tipo álcool / alcão. Foram feitos esforços para transformar o modelo SUPERFAC numa ferramenta preditiva, mas uma série de problemas impediu a extensão do modelo. Alguns desses problemas são:

- Os parâmetros de associação não podem ser preditos por contribuição de grupo, sendo dependentes do sistema.
- Os parâmetros de solvatação produzem um comportamento errático na predição do equilíbrio de fases de misturas multicomponentes, fato atribuído à natureza empírica das dependências admitidas com a temperatura.
- A correção de Staverman-Guggenheim no termo combinatorial do SUPERFAC conduz a coeficientes de atividade combinatoriais maiores que a unidade, produzindo previsões erráticas no equilíbrio de fases multicomponentes.

Outra importante modificação do UNIFAC foi desenvolvida separadamente por GMEHLING e WEIDLICH (1986) e LARSEN et al. (1987), que apresentaram modelos bastante similares, conhecidos como UNIFAC-Dortmund e UNIFAC-Lyngby, respectivamente. Estes modelos apresentaram modificações nos dois termos, combinatorial e residual, seguindo também a sugestão de KIKIC et al (1980). Estes autores consideram que o efeito da correção de Staverman-Guggenheim sobre a expressão original de Flory-Huggins é pequeno, podendo ser desprezado. Conclusão semelhante foi obtida por FREDENSLUND e RASMUSSEN (1985), que encontraram inconsistências no uso da correção de Staverman-Guggenheim no seu modelo SUPERFAC. A parte residual continuou inalterada em ambos os modelos, exceto pelos parâmetros de interação entre os grupos, que foram considerados dependentes da temperatura, como fora proposto originalmente por SKJØLD-JORGENSEN et al (1980).

O MODELO UNIFAC-DORTMUND

O modelo UNIFAC-Dortmund (GMEHLING & WEIDLICH, 1986; WEIDLICH & GMEHLING, 1987; GMEHLING et al, 1993) é um pouco mais complicado do que o UNIFAC original, sendo necessário redefinir os parâmetros moleculares. Contudo, mostra-

se um modelo muito promissor, que tem uma modificação na parte combinatorial baseada em sugestões de KIKIC et al (1980). Neste modelo, a parte combinatorial do UNIFAC original é substituída por:

$$\ln \gamma_i^{\text{com}} = 1 - \frac{w_i'}{x_i} + \ln \frac{w_i'}{x_i} - 5q_i \left(1 - \frac{w_i}{\theta_i} + \ln \frac{w_i}{\theta_i} \right) \quad (\text{I. 37})$$

com:

$$w_i' = \frac{x_i r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (\text{I. 38})$$

$$w_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (\text{I. 39})$$

onde, o restante das quantidades é definido do mesmo modo que no UNIFAC original. É importante salientar que, no UNIFAC-Dortmund, as quantidades R_k e Q_k tornam-se parâmetros ajustáveis adicionais do modelo, não necessitando mais o volume e a área superficial do grupo.

A parte residual continua sendo obtida através do conceito de solução de grupos, como no UNIFAC original. Contudo, agora, os parâmetros de interação são dependentes da temperatura, segundo a equação I.40:

$$A_{mn}(T) = a_{mn} + b_{mn}T + c_{mn}T^2 \quad (\text{I. 40})$$

Os parâmetros: a_{mn} , b_{mn} e c_{mn} devem ser estimados a partir dos dados experimentais do equilíbrio. GMEHLING et al (1993) apresentaram uma matriz de parâmetros para 45 grupos principais, ajustados usando dados de ELV, entalpias excedentes, coeficientes de atividade a diluição infinita e, em alguns casos, dados de equilíbrio líquido-líquido e capacidade calorífica excedente. GMEHLING et al (2000 a 2001) publicaram uma nova versão do seu trabalho original, agora para um número maior de grupos. A função objetivo utilizada faz uso do modelo NRTL, sendo expressa através da equação I.41.

$$F(r) = \sum \Delta \text{ELV} + \sum \Delta \gamma^\infty + \sum \Delta h^E + \sum \Delta \text{Cp}^E + \sum \Delta \text{ELL} \quad (\text{I. 41})$$

onde para os dados de ELL:

$$\Delta_{\text{ELL}} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^2 \left[g_{\text{ELL}} \frac{\gamma_{ik} - \gamma_{ik}^{\text{calc}}}{\gamma_{ik}} \right] \quad (\text{I. 42})$$

onde, k e i representam cada um dos pontos e das fases, respectivamente.

Estudos realizados por FREDENSLUND (1989) com os modelos de Dortmund (GMEHLING e WEIDLICH, 1986; WEIDLICH e GMEHLING, 1987; GMEHLING et al., 1993) e de Lyngby (LARSEN, 1985; LARSEN et al., 1987) levaram-no a concluir que ambos os modelos modificados não oferecem um avanço muito grande em relação ao modelo UNIFAC original no que se refere a previsões do equilíbrio líquido-vapor. Contudo, a dependência dos parâmetros de interação de grupos com respeito à temperatura, proporcionou uma melhora expressiva nos valores de entalpia excedente preditas pelo modelo.

Neste trabalho, o modelo utilizado para prever a contribuição de curto alcance será o UNIFAC-Dortmund (GMEHLING et al; 1986). Os parâmetros de interação para grupos não iônicos e iônicos foram obtidos de GMEHLING et al (1993) e ACHARD et al (1994). Contudo, certos parâmetros serão utilizados tão somente como valores de partida para o cálculo dos parâmetros de interação do ELL.

Ao modelo UNIFAC-Dortmund foi incorporado o efeito da solvatação. Somados, os dois últimos são responsáveis pela contribuição de curto alcance no cálculo do coeficiente de atividade do sistema. As equações de solvatação têm como base o número de hidratação (solvatação) dos íons. A hidratação corresponde ao número de moléculas de água associadas diretamente com a espécie carregada. Os parâmetros estruturais para o cálculo do modelo UNIFAC modificado de espécies hidratadas são:

$$R_k^H = R_k + Nh_k R_1 \quad (\text{I. 43})$$

$$Q_k^H = Q_k + Nh_k Q_1 \quad (\text{I. 44})$$

onde R_1 e Q_1 referem-se à água, e Nh_k representa o número de hidratação do grupo k .

As frações molares correspondentes à água e as outras espécies solvatadas são, respectivamente:

$$x_1^H = \frac{x_i - \sum_{j=2}^N Nh_j x_j}{1 - \sum_{j=2}^N Nh_j x_j} \quad (\text{I. 45})$$

$$x_i^H = \frac{x_i}{1 - \sum_{j=2}^N Nh_j x_j} \quad (\text{I. 46})$$

Os coeficientes de atividade da água e das espécies iônicas são:

$$\gamma_1^{SR} = \gamma_1^{SR,H} \frac{x_1^H}{x_1} \quad (\text{I. 47})$$

$$\gamma_i^{SR} = \gamma_i^{SR,H} \frac{x_i^H}{x_i} \left(\gamma_1^{SR,H} x_1^H \right)^{-Nh_i} \quad \text{para } \gamma \neq 1 \quad (\text{I. 48})$$

onde $\gamma_1^{SR,H}$ e $\gamma_i^{SR,H}$ são os coeficientes de atividade da água e das espécies iônicas calculados a partir das frações dos componentes no estado hidratado.

VOLUME, ÁREA SUPERFICIAL E NÚMERO DE HIDRATAÇÃO

Os parâmetros volume (R_k), área superficial (Q_k) e número de hidratação (Nh_k), dos diversos grupos envolvidos neste trabalho, são apresentados na tabela I.2, que também traz as fontes bibliográficas utilizadas.

Tabela I. 2: Valores dos parâmetros volume e área superficial obtidos da literatura.

Grupo	R_k	Q_k	Nh_k	Fonte
CH ₃	0,6325	1,0608	---	GMEHLING et al (1993)
CH ₂	0,6325	0,7081	---	GMEHLING et al (1993)
CH	0,6325	0,3554	---	GMEHLING et al (1993)
C	0,6325	0,0000	---	GMEHLING et al (1993)
OH _p	1,2302	0,8927	---	GMEHLING et al (1993)
OH _s	1,0630	0,8663	---	GMEHLING et al (1993)
OH _t	0,6895	0,8345	---	GMEHLING et al (1993)
H ₂ O	1,7334	2,4561	---	GMEHLING et al (1993)
Cl ⁻	0,9861	0,9917	0,00	ACHARD et al (1994)
Br ⁻	1,2090	1,4000	0,00	GMEHLING et al (1993)
Mg ²⁺	0,0480	0,1320	3,93	ACHARD et al (1994)
K ⁺	0,3910	0,5350	2,96	ACHARD et al (1994)

PARÂMETROS DE INTERAÇÃO ENTRE GRUPOS

Os parâmetros de interação para os grupos tradicionais do UNIFAC-Dortmund (CH₂, OH, H₂O) são apresentados na tabela I.3.

Tabela I. 3: Parâmetros de interação de grupo a_{nm} , b_{nm} e c_{nm} - UNIFAC modificado-Dortmund

	CH ₂	OH	H ₂ O
CH ₂	---	2777,0	1391,3
		-4,6740	-3,6156
		0,1551E-2	0,1144E-2
OH	1606,0	---	1460,0
	-4,7460		-8,6730
	0,9181E-		0,1641E-1
H ₂ O	-17,253	-801,90	---
	0,8389	3,8240	
	0,9021E-3	-0,7514E-2	

GMEHLING et al, (1993)

CAPÍTULO II - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

II.1 - REAGENTES

Todos os reagentes utilizados no preparo dos sistemas ternários e quaternários em estudo, exceto a água, são fabricados por E. Merck e possuem grau analítico com pureza igual ou superior a 99,5 %. O autor averiguou esta pureza através de cromatografia gasosa. A água utilizada nos experimentos é destilada e deionizada com resina de troca iônica

Reagentes utilizados para testar a metodologia experimental.

- Álcool etílico absoluto, PM: 46,07 g / mol (C_2H_5OH)
- Água destilada e deionizada, PM: 18,015 g / mol (H_2O)
- Ciclohexano, PM: 78,05 g / mol (C_6H_{12})

Compostos utilizados nos sistemas quaternários em estudo.

Reagentes

- Água destilada e deionizada, PM: 18,015 g / mol (H_2O)
- Álcool iso-propílico, PM: 60,10 g / mol (C_3H_7OH)
- Álcool terc-butílico, PM: 74,124 g / mol (C_4H_9OH)
- Álcool n-butílico, PM: 74,124 g / mol (C_4H_9OH)

Sais

- Cloreto de magnésio, PM: 95,218 g / mol ($MgCl_2$)
- Brometo de Potássio, PM: 119,011 g / mol (KBr)

II.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Ao término de um trabalho de determinação de ELL, um dos problemas enfrentados é provar a qualidade dos resultados obtidos, pois não existe um teste de consistência termodinâmica para o ELL, tal como existe para o ELV de misturas binárias. Um modo coerente de contornar ou, ao menos, minimizar esta dificuldade é a elaboração e utilização de uma boa metodologia experimental, que pode e deve ser testada através da reprodução de dados constantes da literatura, considerados como de boa qualidade. Este procedimento não garante total confiabilidade aos dados gerados posteriormente, mas serve como diretriz para reduzir possíveis insucessos experimentais.

Para averiguar a capacidade e confiabilidade da metodologia experimental utilizada nos testes, buscou-se reproduzir dados constantes da literatura. A metodologia experimental foi testada reproduzindo-se o sistema ternário água / etanol / ciclohexano: SANTOS (1998) e BUENO (1991). A seguir, um teste típico é descrito, nele se utiliza calibração por amostra padrão (calibração ponto a ponto).

Para a realização de um teste típico, parte-se da investigação do sistema a ser analisado. Na literatura, busca-se a possível composição mássica ou molar das fases em equilíbrio termodinâmico (ambos os pontos que delimitam uma linha de amarração do sistema). Com o auxílio de uma balança analítica, prepara-se o sistema a ser introduzido na célula de equilíbrio. A interface entre as fases formadas deve ocorrer em uma região intermediária aos pontos de amostragem da célula, evitando problemas de contaminação. A célula de equilíbrio é conectada a um banho termostático, que fica responsável pela manutenção da temperatura desejada para o teste. Liga-se a agitação, realizada com o auxílio de uma placa de agitação magnética, que mantém o sistema homogeneizado por um período de três horas. Após a agitação, o sistema repousa por dezesseis horas; nesse período de tempo ocorre a separação das fases e o equilíbrio termodinâmico do sistema.

A célula de equilíbrio é lacrada assim que a temperatura para a realização do teste é atingida. Com o sistema fechado, evita-se perdas de material por evaporação. Contudo, as perdas ocorridas no período de aquecimento e estabilização do sistema não podem ser

quantificadas, nem mesmo minimizadas, pois a elevação da temperatura, com o sistema previamente fechado, acarreta um aumento de pressão interna para o qual a célula não está preparada. As perdas por evaporação, todavia, ocorrem durante um curtíssimo espaço de tempo, não prejudicando de forma alguma o ELL, mas impedindo a construção de balanços mássicos globais para o sistema.

São preparadas as soluções padrão, que devem possuir composições próximas àquelas esperadas para ambas as fases, quando do equilíbrio do sistema em teste. As soluções padrão são utilizadas para calibrar o cromatógrafo, que em seguida analisa a fase retirada da célula de equilíbrio. Tanto os padrões quanto as amostras experimentais são analisadas em triplicata, garantindo os resultados obtidos para as concentrações do sistema.

A análise gravimétrica tem por objetivo quantificar a fração mássica de sal existente em cada uma das fases. Duas alíquotas (com aproximadamente 1,0 ml de solução) são retiradas de cada uma das fases. A massa inicial de solução é obtida pela diferença entre o peso do recipiente vazio e, do mesmo, após ter recebido a amostra. A parte solvente da amostra é evaporada na estufa, restando apenas o sal no recipiente inicial. Com o conhecimento do peso inicial do recipiente, pode-se determinar a massa de sal ao final da evaporação. A razão entre a massa de sal, obtida ao final da evaporação, e a massa total da amostra inicial fornece a fração mássica de sal na fase em análise.

Para determinar a fração mássica do sistema quaternário água / 1-butanol / álcool / sal, basta unir as informações cromatográficas com as informações gravimétricas obtidas para cada uma das fases. No anexo deste trabalho, são apresentados os cálculos realizados para se obter a composição do sistema em um teste típico. Os valores utilizados saíram das análises realizadas com o cromatógrafo Perkin-Elmer (item II.3.1.1) para a primeira célula do sistema água / 1-butanol / 2-propanol / KBr (5% em massa).

II.3 – EQUIPAMENTOS

II.3.1 - CROMATÓGRAFOS

Os primeiros testes de ELL foram analisados em um cromatógrafo a gás Varian - Star 3400 Cx, ao qual se acoplava um integrador eletrônico IBDHTM. Contudo, houve a necessidade de substituí-lo e, excetuando-se a análise do sistema água / etanol / ciclohexano e análises preliminares do sistema água / 2-propanol / 1-butanol, os demais dados apresentados neste trabalho foram gerados com o auxílio de um cromatógrafo a gás Perkin Elmer – Auto System XL interligado a um micro computador, no qual está instalado o programa de gerenciamento e aquisição de dados cromatográficos - TURBOCHROM.

Ocorreu uma troca de cromatógrafo, entretanto, o tipo de detector utilizado em ambos os equipamentos – detector de condutividade térmica (TCD), a coluna – coluna empacotada PorapakTM Q 80/100 (aço inox, 2 m x 1/8”), além das condições de operação do equipamento – temperatura do forno no primeiro minuto igual a 180°C e, posteriormente, uma taxa de aquecimento de 10°C/min até atingir 210°C, em nada foram alteradas. O gás de arraste utilizado é hidrogênio ultrapuro, com uma vazão de 40ml/min. Cada uma das fases dos sistemas testados é analisada em triplicata, tendo como resultado final a média entre os três valores obtidos.

Para evitar possíveis danos à coluna cromatográfica e ao detector TCD provocados pelo sal presente nos sistemas quaternários, adotou-se o procedimento proposto por VIANNA (1991), que consiste na utilização de uma coluna vazia, que antecede a coluna cromatográfica e na qual o sal do sistema se deposita (nas paredes) antes que a amostra vaporizada atinja a coluna principal. A deposição constante do sal obriga a realização de uma limpeza periódica da coluna vazia, que tem em seu comprimento o fator preponderante para o sucesso da técnica. Neste trabalho foi utilizada uma coluna de sacrifício de aproximadamente 30 cm de comprimento.

II.3.1.1 - CROMATÓGRAFO PERKIN ELMER

O trabalho com o cromatógrafo Perkin Elmer foi iniciado pelo desenvolvimento de curvas de calibração para os componentes dos sistemas em análise. As curvas de calibração foram construídas com o máximo rigor, objetivando dar confiabilidade e agilidade às análises futuras. Para tanto, buscou-se analisar sistemas padrão do tipo água / 2-propanol / 1-butanol com as mais diversas composições possíveis; foram analisados sistemas contendo menos de 18 % em massa de água e outros, contendo mais de 95 %. Analisou-se sistemas contendo aproximadamente 4 % em massa de 1-butanol e outros, com mais de 80 %. O 2-propanol teve composições mássicas que variaram entre 4 e 36 %. Como resultado, as curvas geradas apresentam total condição de quantificar a composição de ambas as fases dos sistemas água / 2-propanol / 1-butanol / sal. Evidentemente, o sal é quantificado por gravimetria.

Vários sistemas padrão apresentaram formação de duas fases, fato contornado pela adição de um solvente - etanol - ao sistema. A adição do solvente garante uma solução padrão homogênea. Inicialmente, a acetona foi utilizada como solvente, porém o seu tempo de retenção nas análises cromatográficas é praticamente o mesmo do 2-propanol, o que impossibilita o seu uso.

Nas análises cromatográficas do sistema água / 2-propanol / 1-butanol / etanol, realizadas para a construção das curvas de calibração, a área relativa ao etanol não foi quantificada, bem como sua fração em volume, injetada no momento da análise das soluções padrão. As curvas de calibração são apresentadas no capítulo de resultados.

As curvas de calibração desenvolvidas para o sistema água / terc-butanol / 1-butanol também são apresentadas no capítulo de resultados; neste caso, o solvente utilizado para garantir uma solução padrão homogênea foi a acetona. Foi necessária a elaboração de duas curvas para o componente água, uma abrangendo concentrações inferiores a 70% e outra, concentrações superiores ao último valor. A primeira curva para o componente água foi utilizada para determinar a composição na fase orgânica, cabendo à segunda curva a determinação da composição da água na fase aquosa.

O passo seguinte à construção das curvas de calibração foi testar sua capacidade de quantificar as composições dos sistemas em análise. Para testar a eficiência das curvas de calibração foram preparadas novas soluções padrão de água / 2-propanol / 1-butanol e água / terc-butanol / 1-butanol com composições mássicas conhecidas. Comparou-se, então, as frações mássicas da solução padrão com as frações mássicas obtidas através da utilização das curvas de calibração. Após se ter confirmado a qualidade das curvas, as últimas passaram a ser utilizadas para quantificar as composições dos demais sistemas testados.

A partir da existência de curvas de calibração, a utilização de amostra padrão para a calibração pontual se tornou desnecessária. Com respeito à metodologia experimental, deve-se ressaltar que em nada se alterou o preparo das células para testes, os tempos de agitação e decantação e as análises cromatográficas e gravimétricas, realizadas em triplicata e duplicata para dar maior confiabilidade aos resultados.

Muito importante, quando se opera com sistemas em temperaturas elevadas, é jamais permitir que esta temperatura seja reduzida, já que isto provoca a alteração do equilíbrio em tempo muitíssimo curto, sendo possível até se observar uma divisão de fases no sistema inicialmente monofásico, e com ela, nosso rigor pelo bom resultado se esvaindo. Nos testes com temperatura de 80°C, as alíquotas a serem injetadas são retiradas com a seringa cromatográfica diretamente da célula de equilíbrio, evitando problemas decorrentes do abaixamento da temperatura do sistema.

II.3.2 – CÉLULA DE EQUILÍBRIO

A figura II.1 apresenta o esquema da célula de equilíbrio [STRAGEVITCH et al (1998)] utilizada nos testes de ELL deste trabalho. A célula possui um volume de aproximadamente 60 mL, dois pontos de amostragem (um para cada uma das fases formadas) e uma camisa, por onde circula o fluido termostático, que mantém fixa a temperatura do sistema.

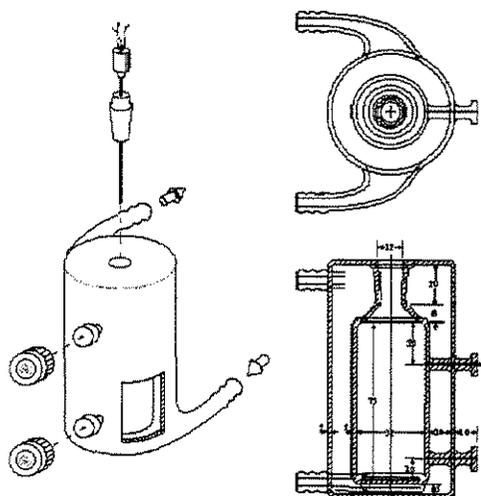


Figura II. 1: Célula de equilíbrio utilizada para os testes.

II.2.2 - BANHO TERMOSTÁTICO, AGITADOR MAGNÉTICO E BALANÇA

A Figura II.2 apresenta o esquema dos equipamentos utilizados na realização de um teste típico - banho termostático Tecnal mod. TE-184, agitador magnético Tecnal mod. TE-085 e célula de equilíbrio. Para o preparo dos sistemas e análises gravimétricas dos experimentos, utiliza-se uma balança analítica OHAUS e uma estufa de secagem e esterilização da marca Olidef cz.

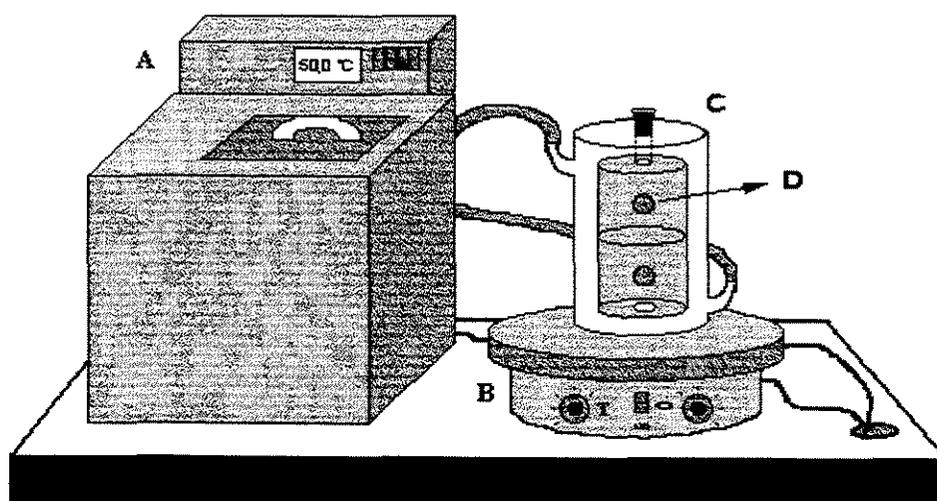


Figura II. 2: Esquema experimental para a realização de um teste padrão, onde: (A) Banho termostático, (B) Agitador magnético, (C) Célula de equilíbrio líquido-líquido e (D) Septos para amostragem

CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Começaremos este capítulo afirmando que somente no teste de número cem podemos com clareza analisar os resultados obtidos no teste de número um e que são as observações diárias que nos dão a real idéia de tudo que obtivemos e de tudo que podemos esperar de um conjunto de análises. Para cada afirmação seguirá uma justificativa e espero que, ao término das mesmas, este trabalho seja bem exposto.

III.1 - DADOS OBTIDOS COM O CROMATÓGRAFO VARIAN

Os sistemas água / etanol / ciclohexano e água / 2-propanol / 1-butanol foram, inicialmente, analisados com o auxílio de um cromatógrafo Varian. Os experimentos foram realizados com a finalidade de testar a metodologia experimental, uma das formas de garantir a qualidade dos dados obtidos de um ELL, que não dispõe de teste de consistência termodinâmica. Os resultados obtidos foram comparados com dados da literatura: sistema água / etanol / ciclohexano, estudado por SANTOS (1998) e BUENO (1990); e sistema água / 2-propanol / 1-butanol, estudado por MOROZOV et al (1978). A seguir, são apresentados os resultados obtidos neste trabalho, os dados retirados da literatura e uma representação gráfica comparativa de ambos.

Tabela III. 1: Frações molares no equilíbrio para o sistema água/etanol/ciclohexano à 25°C

ESTE TRABALHO T = 25°C				BUENO T = 25°C				
Fase	Água	Etanol	Ciclohexano	Fase	Água	Etanol	Ciclohexano	
Aquosa	0,9257	0,0743	0,0000	Aquosa	0,9257	0,0743	0,0000	
	0,6673	0,3327	0,0000		Orgânica	0,6623	0,3326	0,0051
	0,2794	0,6348	0,0857			0,2793	0,6199	0,1008
Orgânica	0,0000	0,0000	1,0000	Orgânica	0,0000	0,0028	0,9972	
	0,0000	0,0250	0,9750		0,0019	0,0255	0,9726	
	0,0134	0,1112	0,8754		0,0103	0,1001	0,8896	

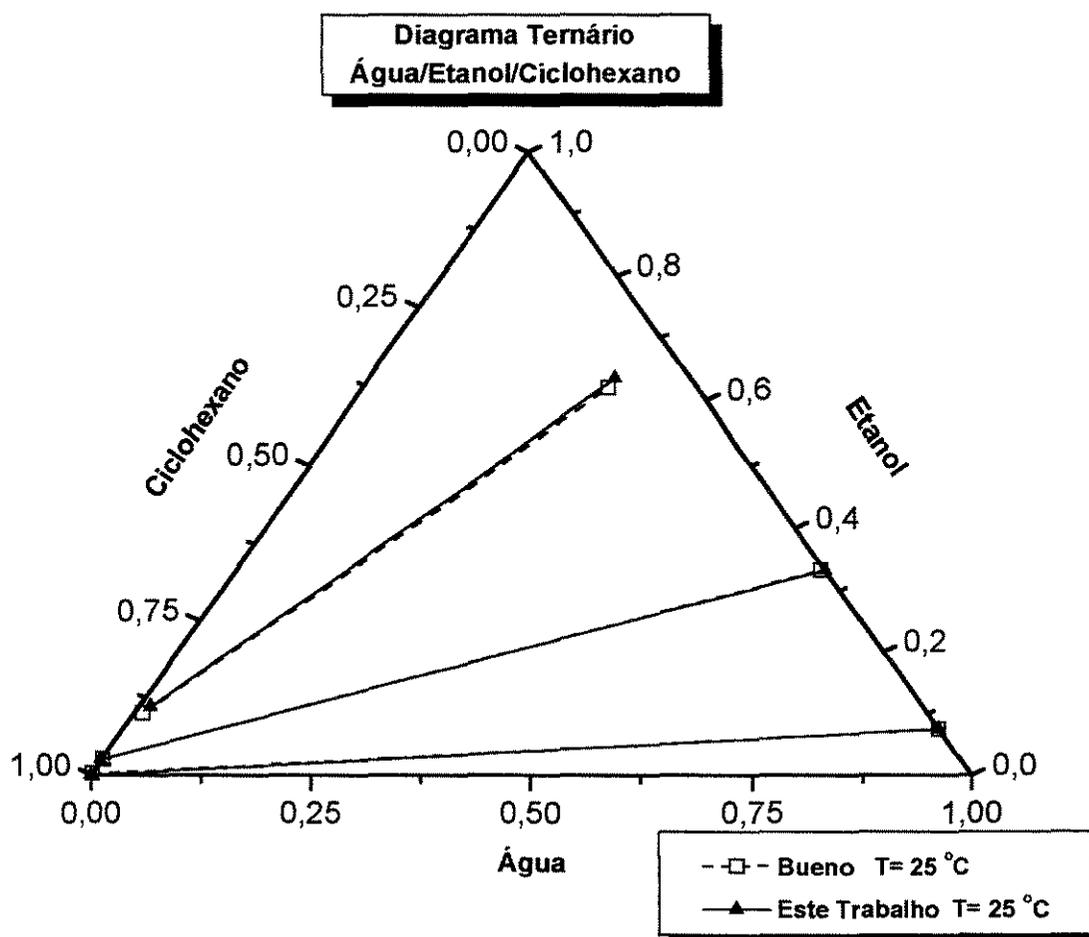


Gráfico III. 1: Equilíbrio líquido-líquido água / etanol / ciclohexano à 25°C

Tabela III. 2: Frações molares no equilíbrio para o sistema água/etanol/ciclohexano à 35°C

ESTE TRABALHO T = 35°C				BUENO T = 35°C				
Fase	Água	Etanol	Ciclohexano	Fase	Água	Etanol	Ciclohexano	
Aquosa	0,9317	0,0683	0,0000	Aquosa	0,9230	0,0770	0,0000	
	0,6486	0,3514	0,0000		Aquosa	0,6365	0,3560	0,0075
	0,2797	0,6191	0,1012			0,2791	0,6061	0,1148
Orgânica	0,0000	0,0000	1,0000	Orgânica	0,0000	0,0046	0,9954	
	0,0000	0,0321	0,9679		Orgânica	0,0030	0,0339	0,9631
	0,0261	0,1631	0,8375			0,0162	0,1255	0,8583

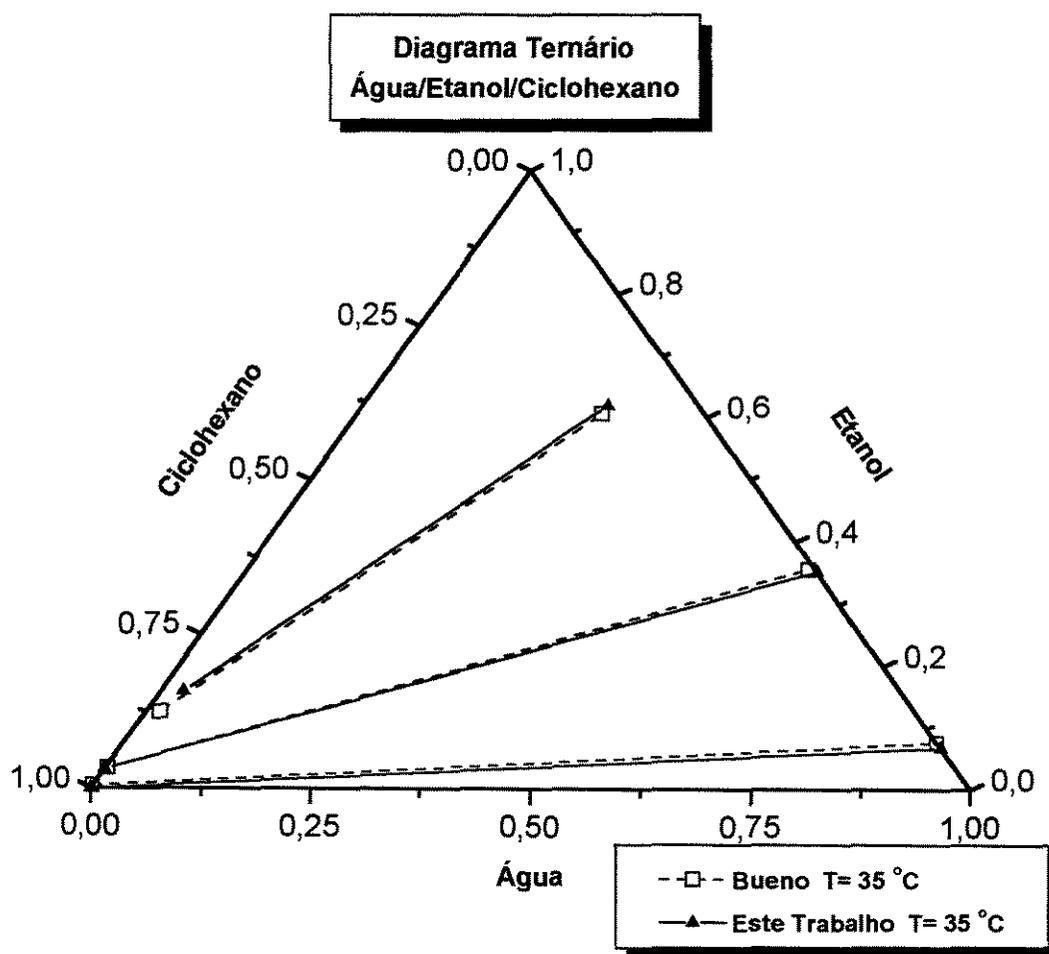


Gráfico III. 2: Equilíbrio líquido-líquido água / etanol / ciclohexano à 35°C

Tabela III. 3: Frações molares no equilíbrio para o sistema água/etanol/ciclohexano à 50°C

ESTE TRABALHO T = 50°C				BUENO T = 50°C				
Fase	Água	Etanol	Ciclohexano	Fase	Água	Etanol	Ciclohexano	
Aquosa	0,9240	0,0760	0,0000	Aquosa	0,9268	0,0732	0,0000	
	0,6534	0,3385	0,0081		Aquosa	0,6433	0,3459	0,0108
	0,3399	0,5655	0,0945			0,3311	0,5648	0,1041
Orgânica	0,0000	0,0000	1,0000	Orgânica	0,0000	0,0059	0,9940	
	0,0110	0,0545	0,9345		Orgânica	0,0041	0,0448	0,9511
	0,0153	0,1380	0,8467			0,0212	0,1433	0,8355

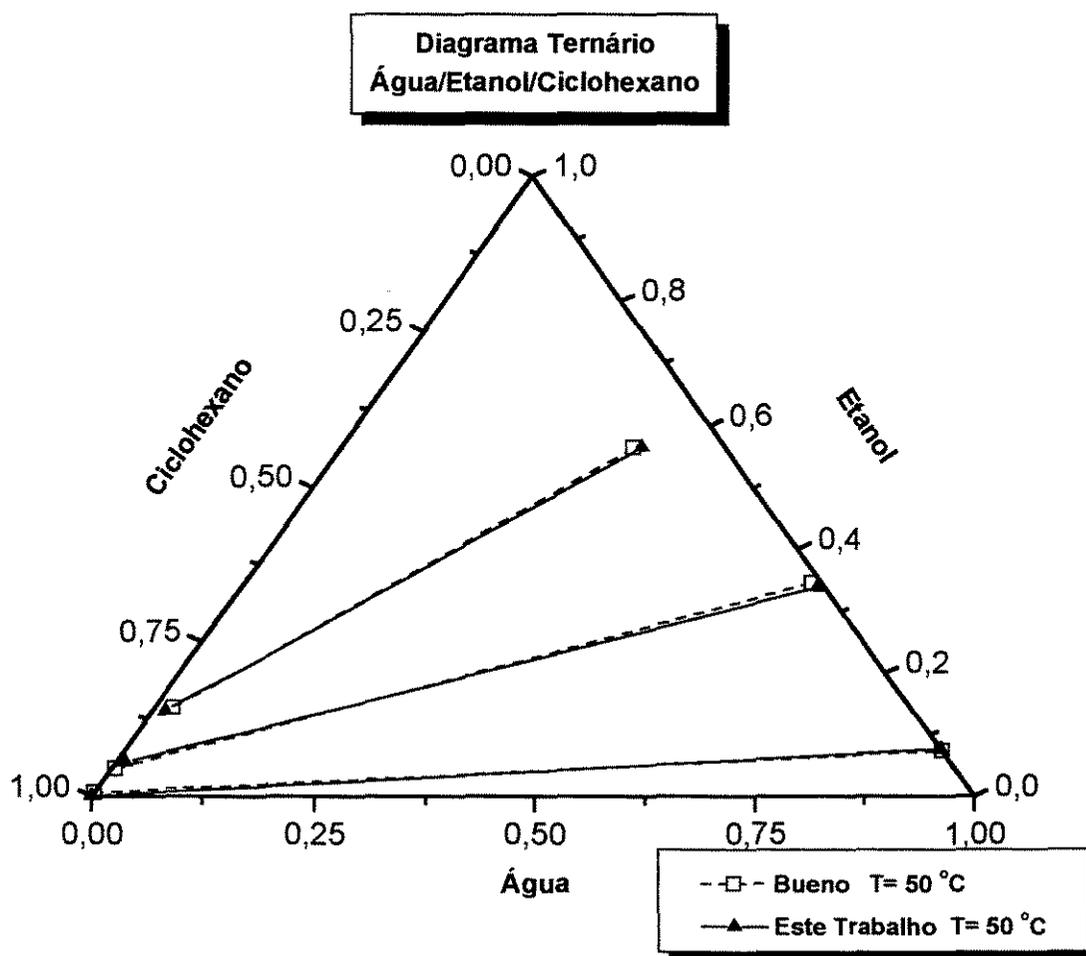


Gráfico III. 3: Equilíbrio líquido-líquido água / etanol / ciclohexano à 50°C

Como se pode observar nas figuras III.1 a III.3, os resultados obtidos são bastante coerentes com aqueles reportados por BUENO. A reprodutibilidade alcançada nos testes com o sistema água / etanol / ciclohexano, que é utilizado para testar a metodologia experimental de ELL [STRAGEVITCH e D'ÁVILA (1998)], deu-nos a tranquilidade necessária para a continuação do trabalho. De posse de uma metodologia confiável, foi iniciado o estudo do primeiro sistema de interesse - sistema água / 2-propanol / 1-butanol / sal. O resultado da reprodução dos dados de MOROZOV et al (1978) para o sistema água / 2-propanol / 1-butanol à 80°C, bem como seu desvio absoluto, seguem em anexo.

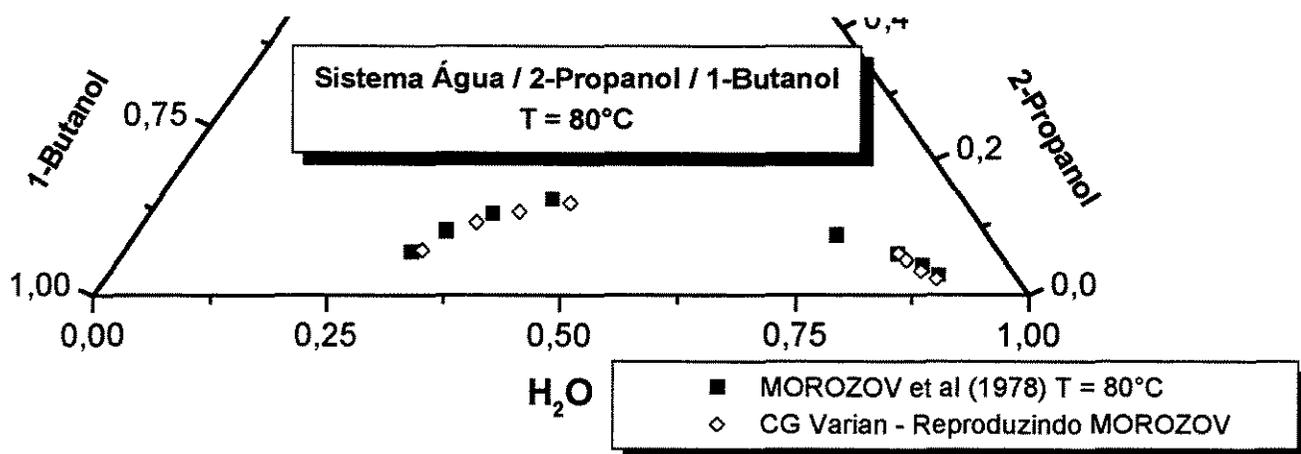


Gráfico III. 4: Linhas de amarração obtidas por MOROZOV et al (1978) e linhas de amarração obtidas neste trabalho para o sistema água / 1-butanol / 2-propanol à 80°C

O desvio global médio e os desvios pontuais, apresentados no anexo II, foram calculados com o programa *Spline* modificado [NUNHEZ et al (1993), STRAGEVITCH e D'ÁVILA (1998)]. Este programa obtém funções matemáticas que representam ambos os lados da curva binodal e a curva conjugada, podendo ser utilizado para comparar o desvio absoluto entre duas curvas binodais ou, ainda, o desvio entre um determinado ponto experimental e a curva binodal gerada a partir de todos os dados experimentais. As três funções matemáticas geradas levam em conta os possíveis desvios experimentais. Neste trabalho, o desvio experimental calculado foi de aproximadamente 0,003. Os pontos intermediários aos pontos experimentais são obtidos por interpolação. Em anexo, será apresentada uma melhor explicação do método das paralelas e do *Spline* modificado.

III.2 – DADOS OBTIDOS COM O CROMATÓGRAFO PERKIN-ELMER

O trabalho com o novo equipamento se iniciou por construir e testar curvas de calibração para os sistemas água / 1-butanol / 2-propanol e água / terc-butanol / 1-butanol. A calibração foi realizada a partir do preparo e da análise de soluções padrão, cuja composição percorria toda a faixa de composições esperadas para os experimentos. Para garantir a homogeneidade dos sistemas usados na construção das curvas de calibração, foi adicionado etanol ao sistema água / 1-butanol / 2-propanol e acetona, ao sistema água / terc-butanol / 1-butanol. O sistema de aquisição de dados do cromatógrafo foi programado para não registrar os picos referentes ao etanol e à acetona, que também fazem parte da solução analisada. Assim, somente as áreas dos componentes de interesse foram quantificadas e empregadas na construção das curvas de calibração. O ideal seria utilizar a acetona como solvente em ambos os sistemas, porém, como os tempos de retenção da acetona e do 2-propanol são praticamente os mesmos, vimo-nos obrigados a fazer uso de um segundo solvente, no caso, o etanol. Por meio da preparação e análise de novas soluções padrão, agora, fazendo-se uso das curvas de calibração desenvolvidas, testamos a qualidade das últimas.

Os gráficos III.5 a III.11 apresentam as curvas de calibração que correlacionam a área do pico, registrada pelo cromatógrafo, com a respectiva fração mássica do componente na solução analisada. Foram construídas curvas para todos os componentes envolvidos neste estudo de ELL.

III.2.1 – CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA O SISTEMA ÁGUA / 2-PROPANOL / 1-BUTANOL

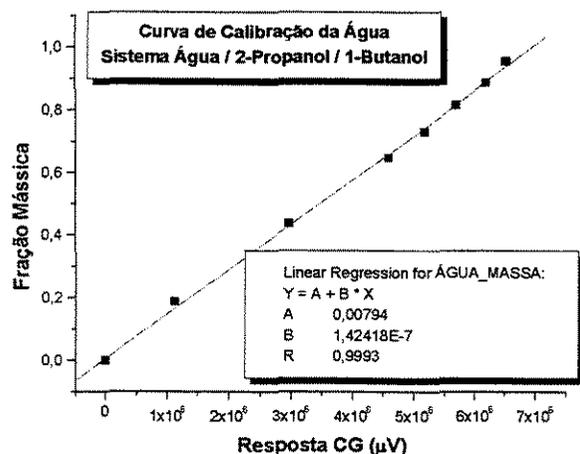


Gráfico III. 5: Curva de calibração da água no sistema água / 2-propanol / 1-butanol

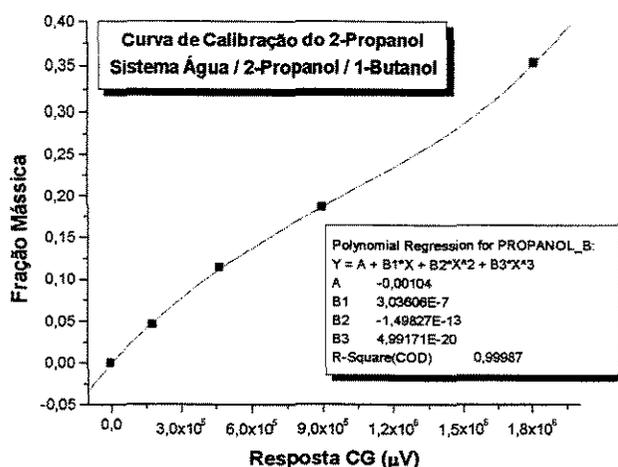


Gráfico III. 6: Curva de calibração do 2-propanol no sistema água / 2-propanol / 1-butanol

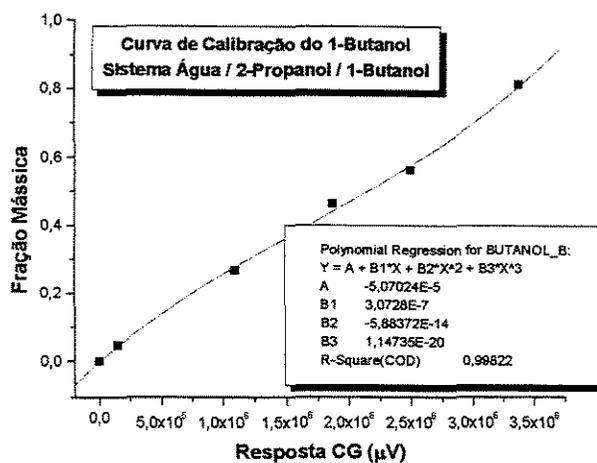


Gráfico III. 7: Curva de calibração do 1-butanol no sistema água / 2-propanol / 1-butanol

III.2.2 – CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA O SISTEMA ÁGUA / T-BUTANOL / 1-BUTANOL

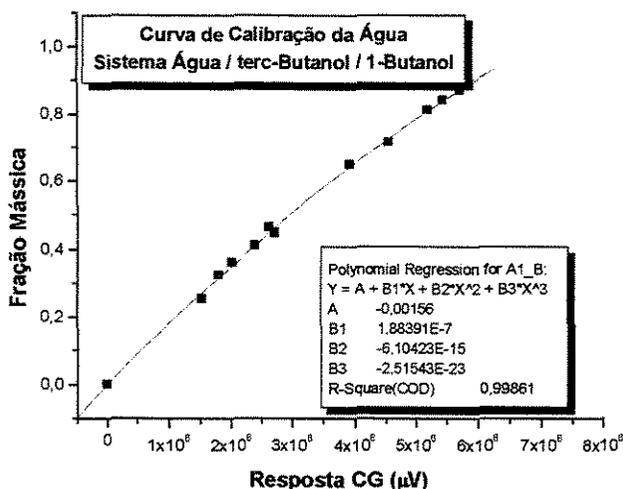


Gráfico III. 8: Curva de calibração I da água no sistema água / t-butanol / 1-butanol

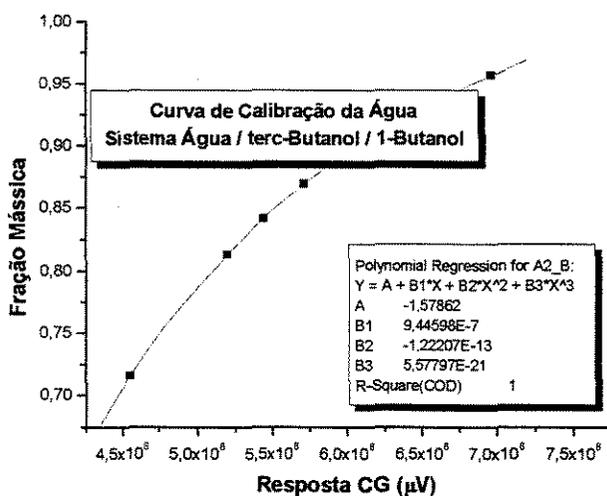


Gráfico III. 9: Curva de calibração II da água no sistema água / t-butanol / 1-butanol

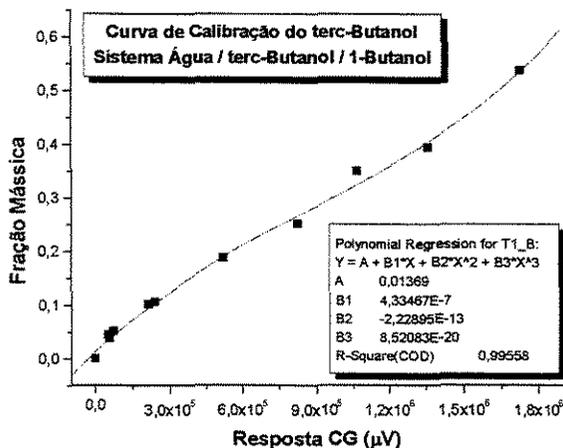


Gráfico III. 10: Curva de calibração do t-butanol no sistema água / t-butanol / 1-butanol

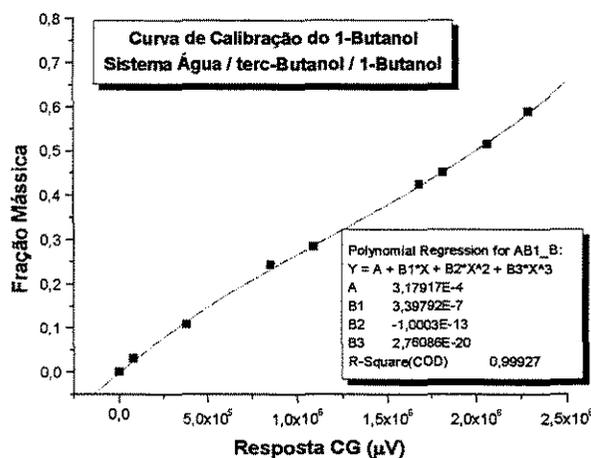


Gráfico III. 11: Curva de calibração do 1-butanol no sistema água / t-butanol / 1-butanol

Os gráficos III.8 e III.9 apresentam curvas de calibração para o componente água. Cabe ressaltar que ambas foram utilizadas para quantificar a composição da água nos experimentos realizados. A curva de calibração do gráfico III.8 foi utilizada na análise da fase orgânica do sistema bifásico; a curva do gráfico III.9, para a análise da fase aquosa.

O gráfico III.12 apresenta as frações mássicas para o sistema água / 2-propanol / 1-butanol obtidas da literatura [MOROZOV et al (1978)], dos testes utilizando o cromatógrafo Varian - Star 3400 CX, que opera com calibração pontual realizada com amostras padrão, e dos testes realizados com o cromatógrafo Perkin Elmer, que se utiliza de curvas de calibração para estimar a composição das amostras por ele analisadas. Podemos observar que os perfis das curvas binodais são similares, porém, existe um desvio absoluto aproximado de 2,34% entre os dados de MOROZOV e os obtidos neste trabalho. Acreditamos na qualidade de nossos dados, visto que todo cuidado foi tomado na elaboração e teste das curvas de calibração, bem como no desenvolvimento de uma metodologia experimental adequada e na realização dos experimentos. Pode-se observar que as áreas delimitadas pelas curvas são praticamente as mesmas, o desvio entre os dados é devido a um deslocamento entre as curvas ocorrido no eixo da água. Os dados experimentais deste trabalho, para o sistema água / 2-propanol / 1-butanol à 80°C, apresentaram um desvio global de 0,11%. Considerando-se que um erro experimental aceitável está em 0,3%, pode-se dizer que os resultados são coerentes.

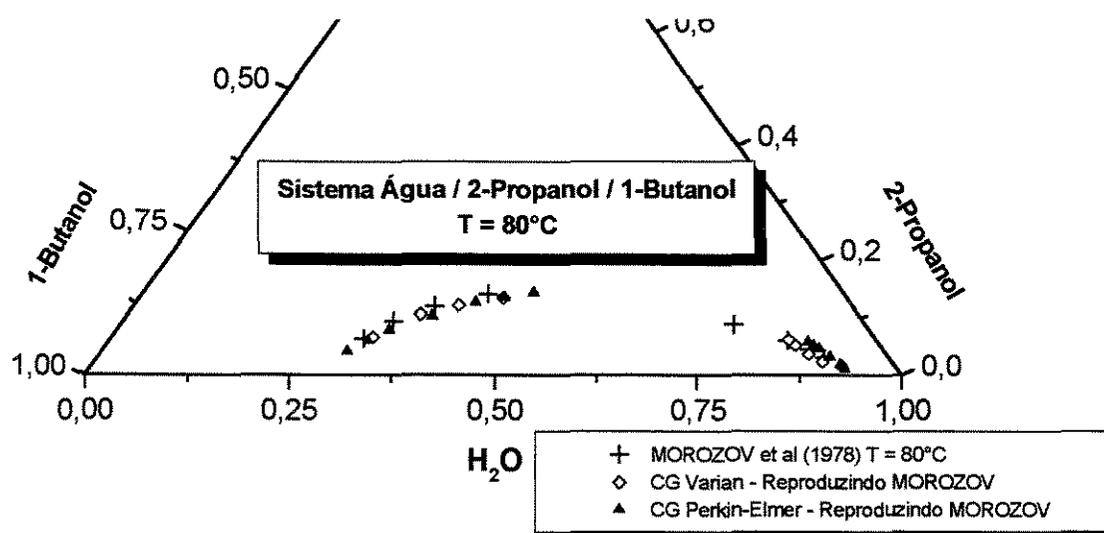


Gráfico III. 12: Linhas de amarração construídas a partir de dados de MOROZOV et al (1978) e de dados experimentais deste trabalho para o sistema água / 2-propanol / 1-butanol à 80°C.

Nos gráficos III.13 a III.15 são apresentadas as linhas de amarração obtidas para os sistemas quaternários água / 1-butanol / 2-propanol / KBr e água / 1-butanol / 2-propanol / MgCl₂, ambos à temperatura de 80°C. Os dois sais foram testados em concentrações de 5 e 10% em massa. As tabelas com os resultados seguem em anexo.

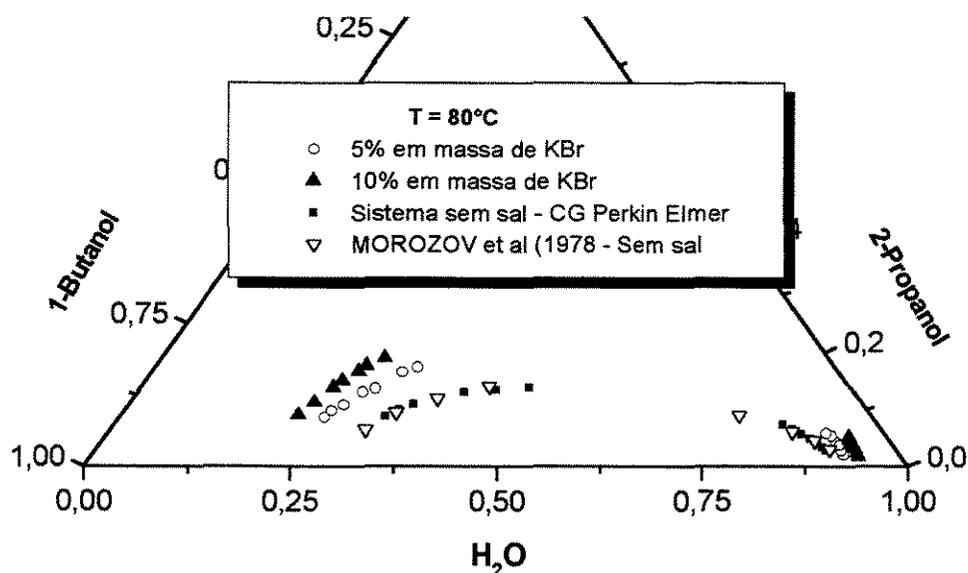


Gráfico III. 13: Linhas de amarração obtidas para o sistema água / 1-butanol / 2-propanol / KBr à 80°C.

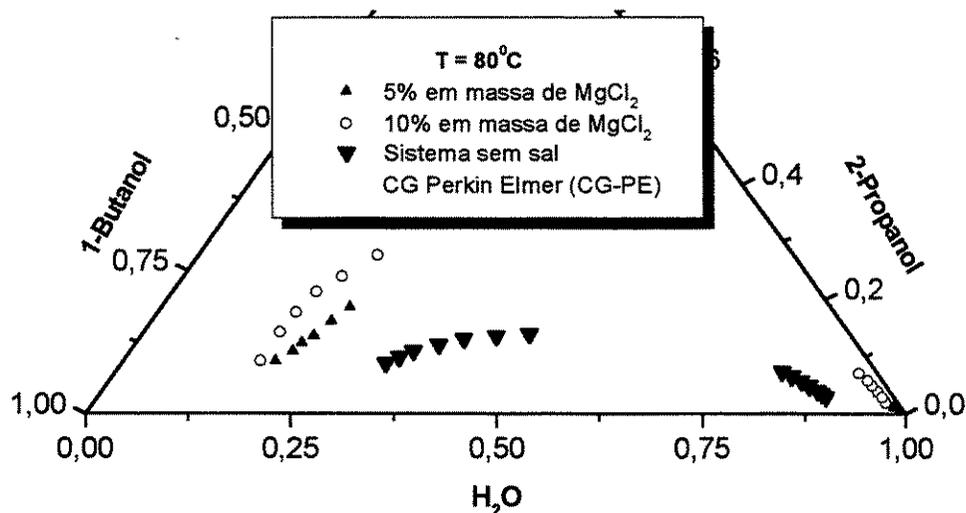


Gráfico III. 14: Linhas de amarração obtidas para o sistema água / 1-butanol / 2-propanol / MgCl_2 à 80°C .

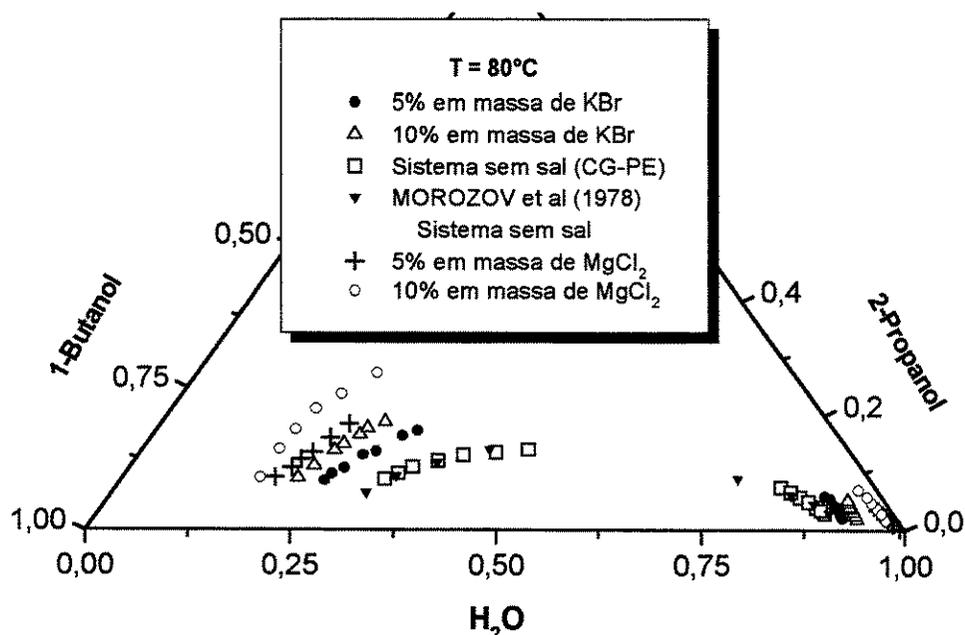


Gráfico III. 15: Linhas de amarração obtidas para o sistema água / 1-butanol / 2-propanol livre da influência de eletrólitos e com 5 e 10% em massa dos sais KBr e MgCl_2 à 80°C .

Os gráficos III.13, III.14 e III.15 apresentam os perfis da região bifásica quando da adição dos sais brometo de potássio e cloreto de magnésio ao sistema inicial água / 1-butanol / 2-propanol. A ocorrência do fenômeno “salting out” é observada com ambos os sais, nas duas concentrações testadas - 5 e 10% em peso. A quantificação do coeficiente de distribuição dos diversos componentes, apresentada na tabela III.4, dá a real idéia da influência dos sais sobre o sistema. As composições de todas as linhas de amarração

constantes deste trabalho, juntamente com seus respectivos desvios absolutos, e o desvio global médio de cada uma das curvas binodais geradas, também seguem em anexo. Deve-se ressaltar que, excetuando-se os testes com 10% em massa de $MgCl_2$ à 80°C e os testes com 5% em massa de $MgCl_2$ à 40°C, que apresentaram um desvio global médio de aproximadamente 1,0%, todos os demais experimentos apresentaram desvios inferiores a 0,3%. Os desvios mais acentuados, ocorridos em testes com $MgCl_2$, estão diretamente relacionados às baixas composições de 1-butanol e de 2-propanol na região aquosa do sistema. As baixas composições dos dois últimos componentes na fase aquosa aumentam o erro de análise e, conseqüentemente, o erro global da curva binodal gerada pelo Método *Spline*. No anexo III é apresentado um relatório de saída do programa que realiza o cálculo dos desvios, nele pode ser observado que o desvio de uma linha de amarração leva em conta os desvios dos dois pontos que a delimitam. No caso dos testes com $MgCl_2$, o desvio na região aquosa da curva compromete de forma significativa o resultado. Contudo, pode-se considerar que os erros experimentais, como um todo, estão em níveis toleráveis.

Tabela III. 4: Coeficientes de distribuição obtidos para o sistema água / 1-butanol / 2-propanol / sal em testes realizados à 80°C.

Coeficientes de Distribuição para os Diversos Sistemas - T = 80°C					
	Livre de Sal	KBr (5%)	KBr (10%)	$MgCl_2$ (5%)	$MgCl_2$ (10%)
K Água	0,4275	0,3368	0,3086	0,233	0,2128
K 2-propanol	3,3095	3,6882	4,8569	10,886	12,5270
K 1-butanol	7,3527	9,6904	14,7380	54,086	38,7137
K sal	---	0,0910	0,0725	0,044	0,0662

DESAI e EISEN (1971), estudando os sais cloreto de magnésio, lítio, sódio e potássio para o ELL dos sistemas ternários ácido propiônico / benzeno / água e ácido acético / benzeno / água, e EISEN e JOFFE (1966), que analisaram a adição dos sais cloreto de lítio, sódio e potássio na distribuição do ácido acético, ácido propiônico e ácido butanóico entre o benzeno e a água à 25°C, chegaram a uma classificação crescente do efeito "salting out" em relação ao componente que se distribuía entre a água e o benzeno - $MgCl_2 > LiCl > NaCl > KCl$. STOKES e ROBINSON (1948) propuseram o conceito da solvatação para soluções contendo eletrólitos e estipularam a seguinte ordem de poder de

solvatação para os diversos íons: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+$ e $\Gamma > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$. Analisando as conclusões dos últimos autores, pode-se facilmente perceber que os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com o esperado, maior efeito “salting out” promovido pelo sal MgCl_2 , que aumentou significativamente os coeficientes de distribuição do 2-propanol e do 1-butanol no sistema. O aumento na concentração dos sais promove o aumento do valor do $K_{2\text{-propanol}}$, $K_{1\text{-Butanol}}$, e a diminuição do valor do $K_{\text{Água}}$, também esperado.

Da análise da tabela III.4, pode-se perceber que a adição de ambos os sais afeta significativamente o ELL original do sistema. A adição do KBr tem uma influência direta sobre o coeficiente de distribuição da água ($K_{\text{Água}}$), que tem o seu valor reduzido em cerca de 4% para cada 1% em massa de sal acrescido ao sistema inicial. Sobre os valores dos coeficientes de distribuição do 2-propanol ($K_{2\text{-propanol}}$) e do 1-butanol ($K_{1\text{-Butanol}}$), o efeito da adição do KBr não se mostra linear. Quando se testou o sistema água / 2-propanol / 1-butanol / KBr com 5% em massa de sal, obteve-se um acréscimo de 11,5% no valor do $K_{2\text{-propanol}}$ e, de 32% no valor do $K_{1\text{-Butanol}}$. Ao término dos testes com 10% em massa do KBr, constatou-se um aumento de 47% no valor do $K_{2\text{-propanol}}$ e, de 100% no valor do $K_{1\text{-Butanol}}$. A linearidade entre o valor do $K_{\text{Água}}$ e a concentração inicial do KBr está, provavelmente, relacionada com o fenômeno da solvatação, que passa a fazer parte e afetar o equilíbrio termodinâmico do sistema. Com a redução do número de moléculas livres de água (moléculas não solvatadas), tanto o 2-propanol quanto o 1-butanol se vêem obrigados a migrar para a fase orgânica do sistema. O maior caráter polar do 2-propanol, quando comparado ao 1-butanol, explicaria o aumento mais acentuado no valor do $K_{2\text{-propanol}}$, como resultado do aumento da concentração mássica do KBr de 5 para 10%. A expulsão das moléculas orgânicas, inicialmente presentes na fase aquosa, dar-se-ia de forma seletiva; primeiro e com maior intensidade seriam expulsas as moléculas com menor caráter polar (1-butanol), ficando a expulsão das moléculas de 2-propanol para uma segunda fase, na qual a concentração do sal e o nível de solvatação das moléculas de água fossem maiores.

A adição de 5% em massa de MgCl_2 ao sistema água / 2-propanol / 1-butanol, inicialmente livre de sal, aumenta o valor do coeficiente de distribuição do 2-propanol em aproximadamente 230% e diminui o valor do $K_{\text{Água}}$ em 45%. O aumento da concentração do MgCl_2 para 10% em massa não faz com que os valores do $K_{\text{Água}}$ e $K_{2\text{-propanol}}$ se alterem

expressivamente, indicando que a concentração de 5% em sal já está próxima da concentração limite de influência do eletrólito, onde todas as moléculas de água se encontram solvatadas e a presença de mais eletrólitos em quase nada altera o equilíbrio. O valor do $K_{1\text{-butanol}}$ se eleva em mais de sete vezes, quando se trabalha com concentração mássica de MgCl_2 de 5%, o que leva a uma considerável eliminação do 1-butanol da fase aquosa.

O K_{KBr} apresentou o comportamento esperado, tendo o seu valor reduzido a partir do aumento da concentração do sal. Quanto maior a concentração do sal no sistema, maior se mostra a diferença entre as fases que o compõe. Cada vez mais o sal buscará a fase aquosa (polar) em detrimento à fase orgânica, que terá cada vez menos água em sua composição. Os valores do coeficiente de distribuição do MgCl_2 não nos parecem lógicos; porém, não podemos dizer que estão errados, pois a técnica da gravimetria é bastante confiável. Uma explicação razoável seria: Não existindo mais moléculas a solvatar na fase aquosa, os íons do cloreto de magnésio em excesso passam a solvatar os álcoois presentes na fase orgânica. Quando da análise das fases, para a quantificação do sal nelas existentes, constatou-se uma considerável concentração de sal na fase orgânica. A diferença de comportamento entre o KBr e o MgCl_2 está diretamente associada ao seu poder de solvatar as moléculas presentes no sistema.

Para analisar a influência da temperatura sobre o sistema água / 2-propanol / 1-butanol, também foram realizados testes à temperatura de 40°C. Novamente, buscou-se quantificar a influência da adição dos sais brometo de potássio e cloreto de magnésio em concentrações mássicas de 5 e 10%. Os gráficos III.16 a III.18 apresentam os perfis das curvas binodais encontradas nos testes à 40°C. As frações mássicas e os desvios experimentais seguem em anexo.

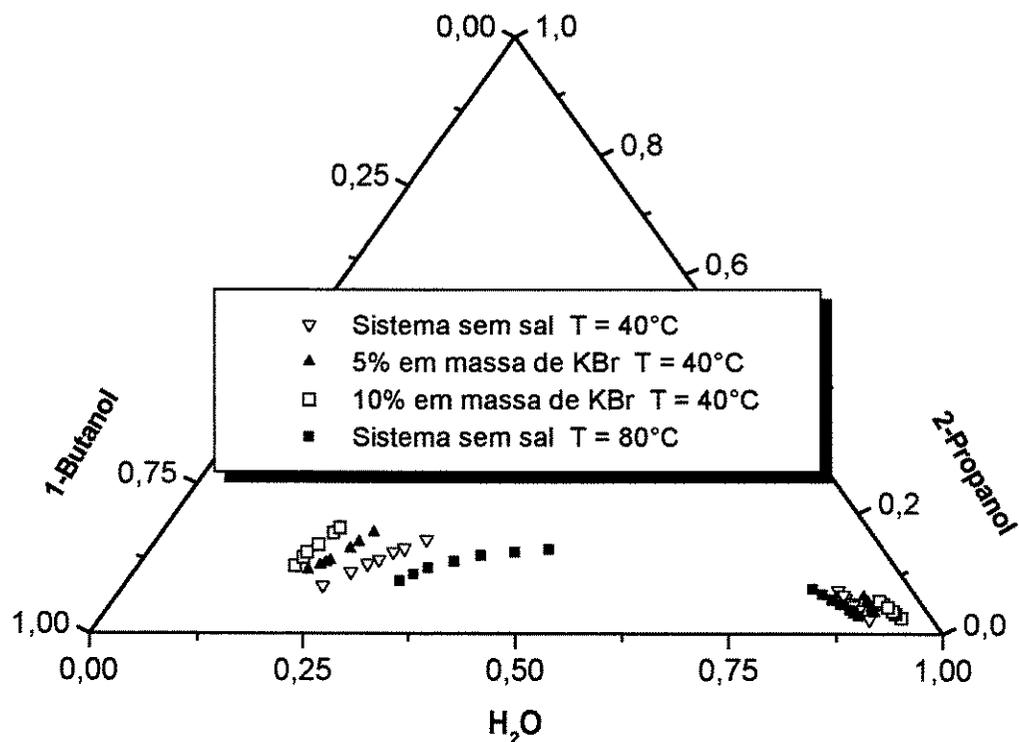


Gráfico III. 16: Linhas de amarração obtidas para o sistema água / 1-butanol / 2-propanol / KBr à 40°C.

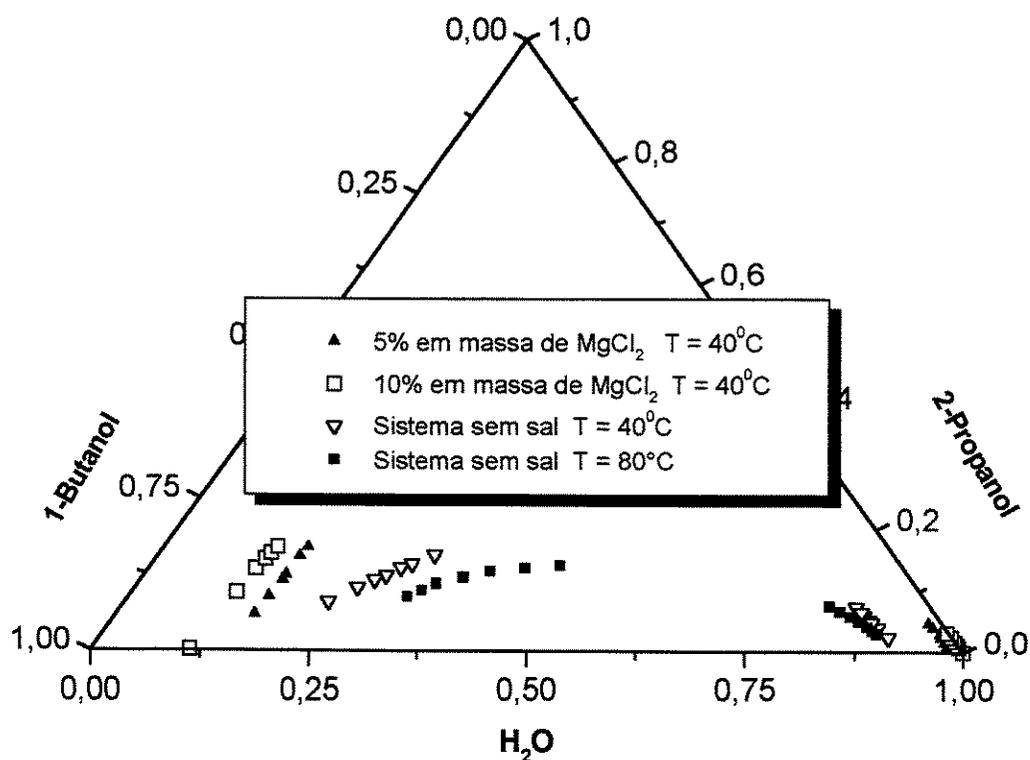


Gráfico III. 17: Linhas de amarração obtidas para o sistema água / 1-butanol / 2-propanol / MgCl₂ à 40°C

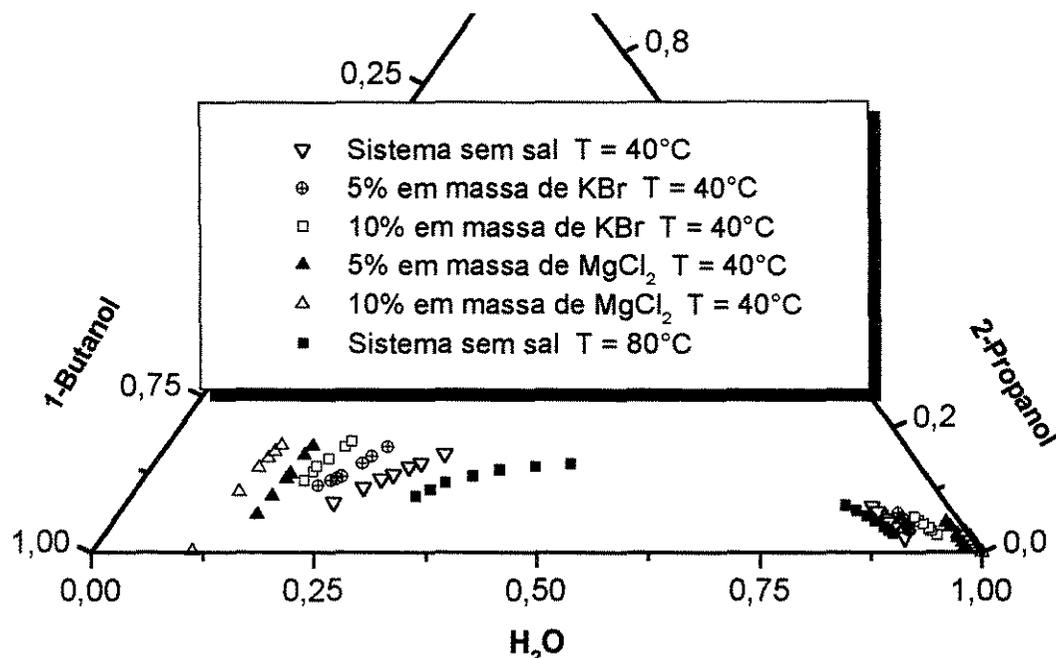


Gráfico III. 18: Linhas de amarração obtidas para o sistema água / 1-butanol / 2-propanol livre da influência de eletrólitos, e com 5 e 10% em massa dos sais KBr e MgCl₂ à 40°C.

Tabela III. 5: Coeficientes de distribuição obtidos para o sistema água/1-butanol/2-propanol/ sal em testes realizados à T = 40°C.

Coeficientes de Distribuição para os diversos Sistemas – T = 40°C						
	Livre de Sal – 80°C	Livre de Sal – 40°C	KBr (5%)	KBr (10%)	MgCl ₂ (5%)	MgCl ₂ (10%)
K Água	0,4275	0,3202	0,2735	0,2483	0,1811	0,1565
K 2-propanol	3,3095	2,4701	3,0584	4,2089	5,1882	10,7261
K 1-butanol	7,3527	7,3929	11,1297	18,9298	54,2509	658,243
K sal	---	---	0,0704	0,0513	0,0626	0,0357

Na busca da melhor análise dos resultados, obtidos com a temperatura de 40°C, o sistema água / 2-propanol / 1-butanol à 80°C será tomado como referência. A partir da análise dos gráficos III.16 a III.18 e da tabela III.5, pode-se concluir que a redução da temperatura ocasiona o aumento da área da região bifásica, o que já era esperado. Contudo, o aumento da região de duas fases não significa melhor separação entre os componentes orgânicos e a água. No sistema ternário água / 2-propanol / 1-butanol, a redução da

temperatura não influencia em nada o valor do $K_{1\text{-butanol}}$, afetando negativamente o $K_{2\text{-propanol}}$, que tem o seu valor reduzido em 25%. A redução da temperatura só é favorável à água, que tem sua presença na fase orgânica reduzida, o que refletiu um $K_{\text{água}}$ 25% menor. Com a adição de 5% em massa do sal KBr, o valor do coeficiente de distribuição do 1-butanol aumenta em 50%. Um aumento de 150% em $K_{1\text{-butanol}}$ é observado nos testes com 10% em massa do KBr. O $K_{\text{água}}$ é reduzido com mais intensidade quando se utiliza 5% de KBr no sistema inicial, não sofrendo uma redução mais significativa quando o sal tem sua concentração elevada para 10% em massa. Com a redução da temperatura dos testes, o valor do $K_{2\text{-propanol}}$ diminui em 50%. Seguindo o mesmo comportamento dos sistemas testados com KBr a 40°C, os sistemas envolvendo MgCl_2 também apresentam uma boa extração da água, inicialmente presente na fase orgânica, e uma excelente transferência do 1-butanol da fase aquosa para a fase orgânica. Contudo, o $K_{2\text{-propanol}}$ tem seu valor reduzido, principalmente nos testes com 5% em massa do MgCl_2 no sistema inicial.

Graficamente, é possível perceber um aumento generalizado das regiões de duas fases como consequência da redução da temperatura experimental. Contudo, a adição dos eletrólitos passa a influenciar menos nesse aspecto. A redução do valor do $K_{2\text{-propanol}}$ também não é satisfatória. Embora menor energia seja requerida no processo, o seu rendimento é sensivelmente diminuído.

A inserção dos eletrólitos aumenta os valores do $K_{2\text{-propanol}}$ e do $K_{1\text{-butanol}}$, o que é ótimo em um processo de extração por solvente, pois além de aumentar a transferência do 2-propanol para a fase orgânica (1-butanol), também reduz a miscibilidade entre a água e o 1-butanol, tornando mais fácil separá-los. A redução da temperatura aumenta a região de imiscibilidade entre água e 1-butanol, porém, prejudica a extração do 2-propanol, que tem sua transferência para a fase orgânica diminuída.

Os gráficos III.19 e III.20 apresentam os perfis das curvas construídas a partir dos coeficientes de distribuição do 2-propanol e dos sais entre a fase 1-butanol e a fase aquosa.

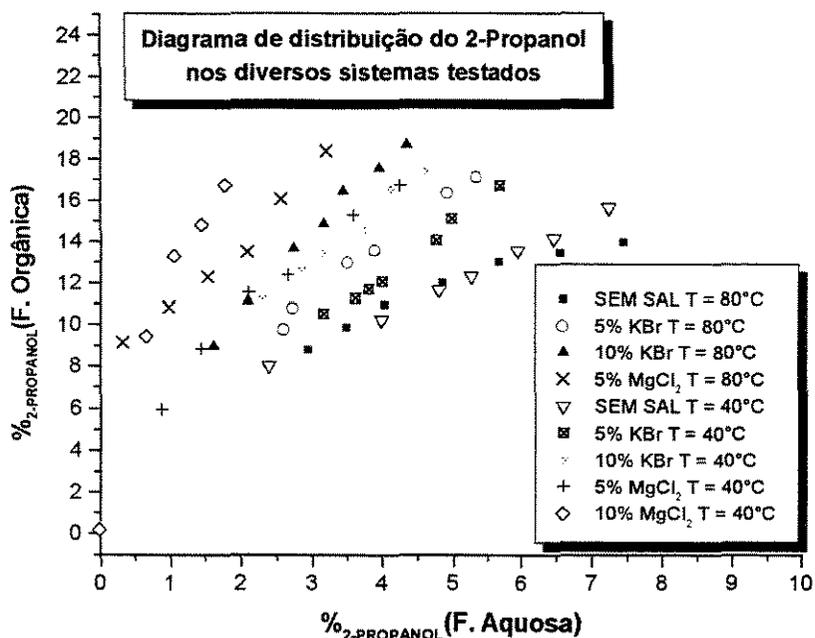


Gráfico III. 19: Diagrama de distribuição do 2-propanol nos diversos sistemas testados.

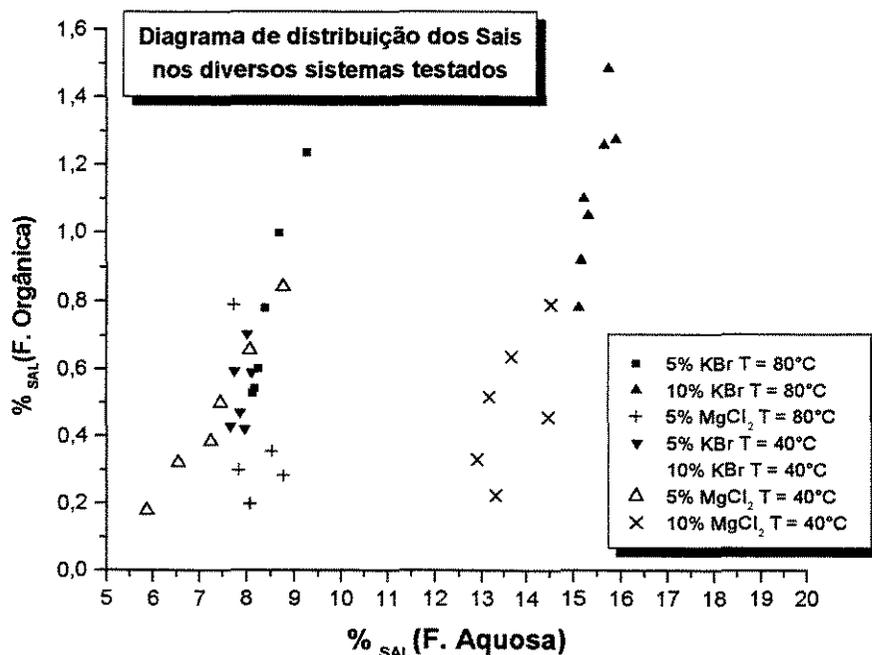


Gráfico III. 20: Diagrama de distribuição do KBr e do MgCl₂ obtidos nos testes com o sistema água / 2-propanol / 1-butanol / sal.

O gráfico III.19 retrata a distribuição do 2-propanol entre a fase orgânica e a fase aquosa nos diversos sistemas testados. Nos sistemas livres de sal, observa-se uma menor

inclinação da curva e o seu distanciamento do eixo Y, indicando que o coeficiente de distribuição terá valor mais próximo da unidade, claro, se comparado aos coeficientes obtidos nos sistemas com sal. Quanto maior a concentração do sal, maior se apresenta a inclinação da curva e menor o distanciamento com relação ao eixo Y. O cloreto de magnésio apresenta-se superior ao brometo de potássio com respeito à capacidade de extrair o 2-propanol presente na fase aquosa, este fato pode ser observado nas curvas do K₂.

Propanol.

Com respeito à distribuição dos sais entre ambas as fases, gráfico III.20, pode-se concluir que mais de 90% de todo o sal, inicialmente adicionado ao sistema, migra para a fase aquosa. Os 10% que se encontram na fase orgânica estão associados às moléculas de água, que ainda existem nesta fase. Deve-se ressaltar que é possível eliminar praticamente todo o 1-butanol e o 2-propanol da fase aquosa, porém, a água presente na fase orgânica, não. O menor coeficiente de distribuição obtido para a água foi 0,1565. Considerando-se a existência de duas fases de igual volume no equilíbrio, o que está próximo da realidade observada nos experimentos, pode-se dizer que aproximadamente um sexto de toda a água do sistema permanece na fase orgânica.

Neste trabalho, foram estudados, ainda, os sistemas água / terc-butanol / 1-butanol / KBr e água / terc-butanol / 1-butanol / MgCl₂, ambos a 20 e 40°C. Quando se trabalhou com o sal KBr, as concentrações mássicas utilizadas nos testes foram de 5 e 10%. Nos testes com o cloreto de magnésio, as concentrações do sal foram de 2 e 5% em massa. Os gráficos a seguir apresentam os perfis dos diversos testes realizados com os sistemas água / terc-butanol / 1-butanol / sal.

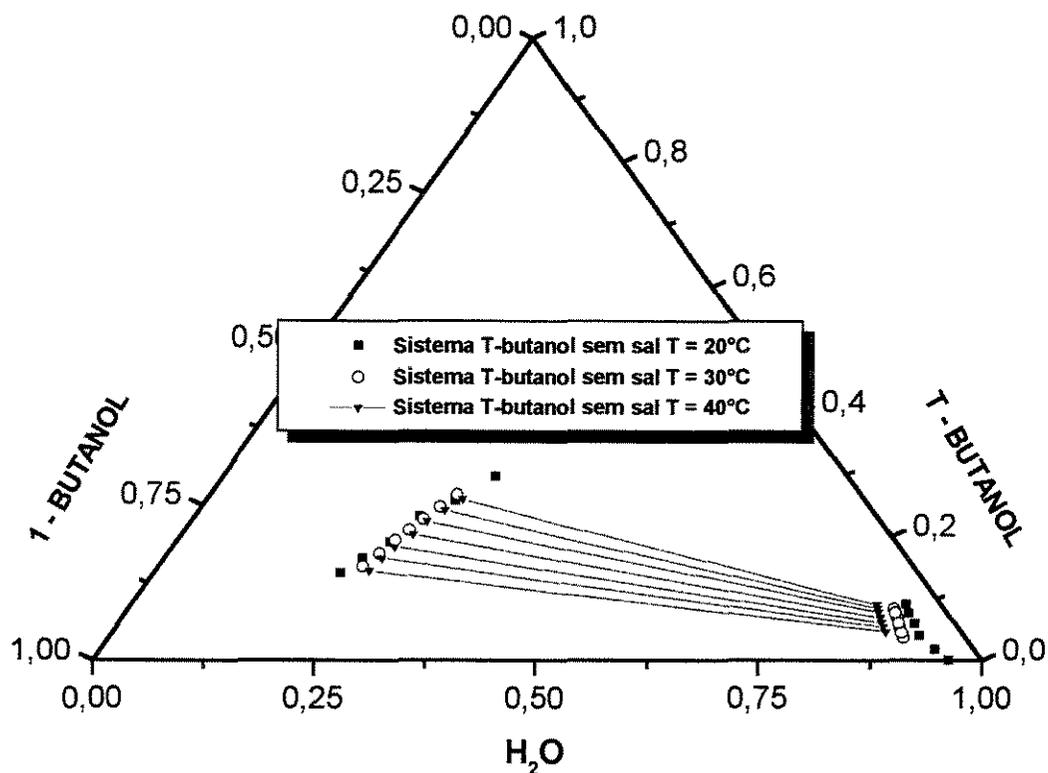


Gráfico III. 21: Sistema água / terc-butanol / 1-butanol à 20, 30 e 40 °C.

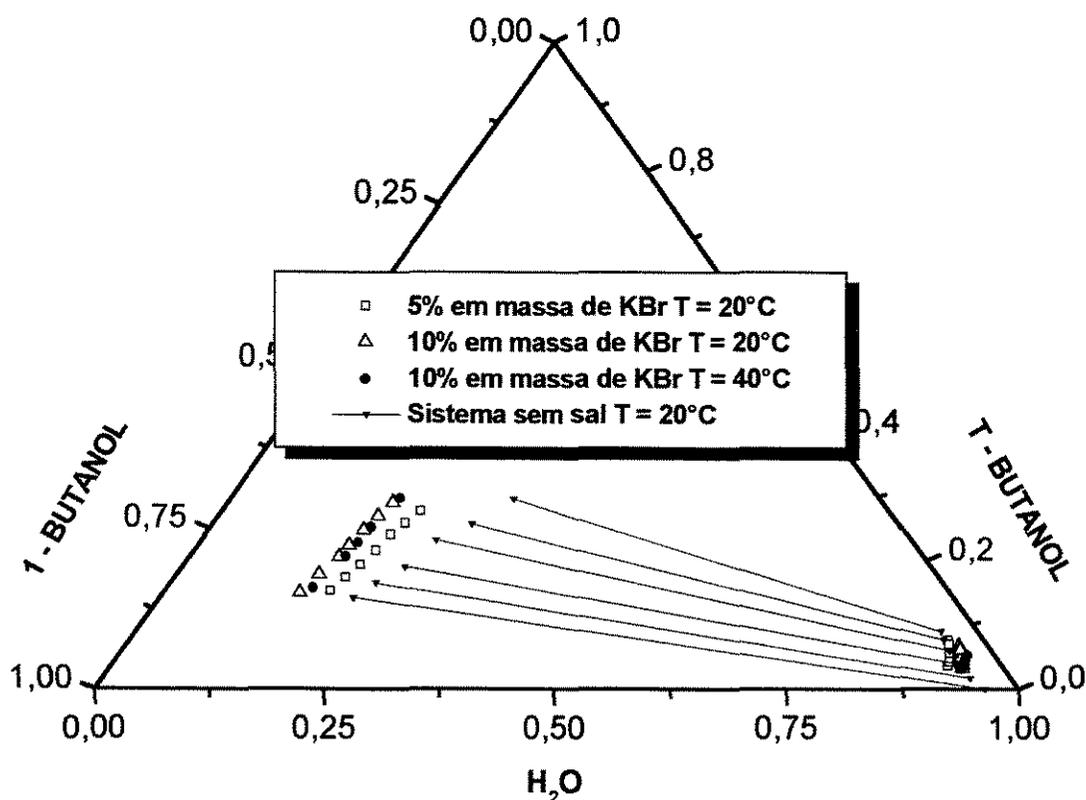


Gráfico III. 22: Sistema água / terc-butanol / 1-butanol / KBr nas diferentes temperaturas e concentrações do sal testadas.

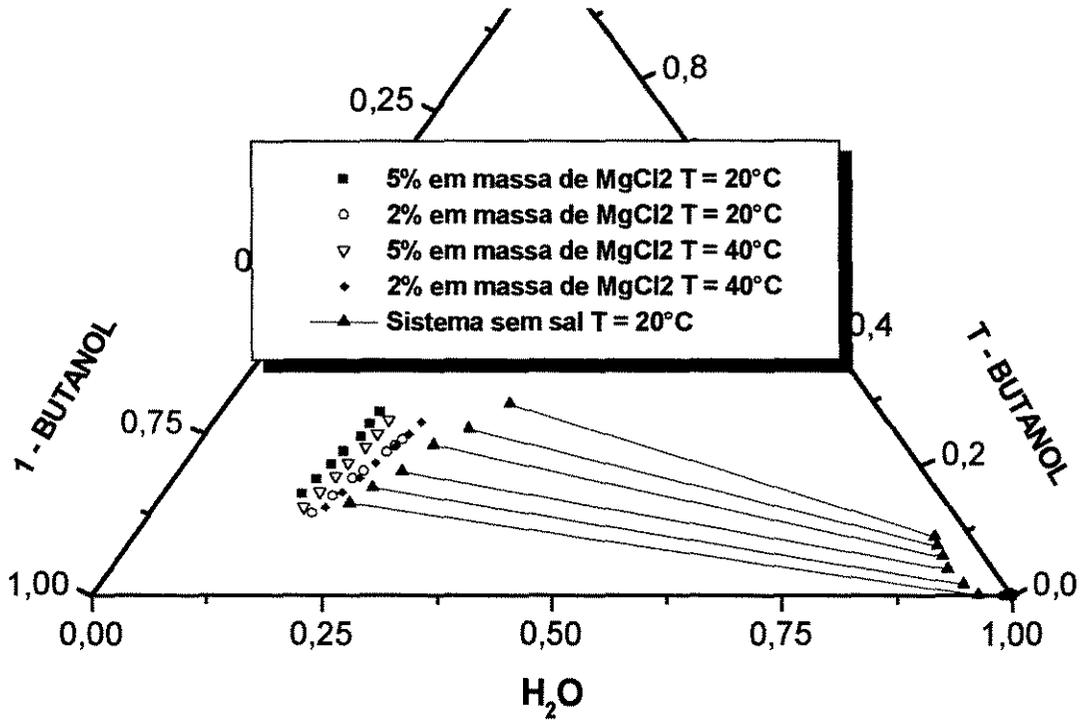


Gráfico III. 23: : Sistema água / terc-butanol / 1-butanol / $MgCl_2$ nas diferentes temperaturas e concentrações do sal testadas.

Tabela III. 6: Coeficientes de distribuição para o sistema água / terc-butanol / 1-butanol / sal, nas diferentes situações testadas

Coeficientes de Distribuição para os Diversos Sistemas					
	Livre de Sal	Livre de Sal	Livre de Sal	KBr	KBr
	20°C	30°C	40°C	5% / 20°C	10% / 20°C
K Água	0,2806	0,2909	0,3073	0,2411	0,2148
K T-butanol	3,8095	3,5708	2,8992	4,3064	5,4044
K 1-butanol	12,4006	8,4843	6,9711	13,4711	19,2984
K sal	----	----	----	0,0386	0,0338
	KBr	MgCl ₂	MgCl ₂	MgCl ₂	MgCl ₂
	10% / 40°C	5% / 20°C	5% / 40°C	2% / 20°C	2% / 40°C
K Água	0,2233	0,1769	0,1921	0,226	0,232
K T-butanol	6,4255	662,573	$> 10^4$	53,959	36,016
K 1-butanol	19,5003	538,300	1209,350	254,256	713,505
K sal	0,0288	0,0147	0,0164	0,033	0,021

Agora, concluída a etapa experimental, resta a interpretação dos dados obtidos. A partir da análise do gráfico III.21 e de seus respectivos coeficientes de distribuição, apresentados na tabela III.6, pode-se concluir que o aumento da temperatura, sobre o sistema água / terc-butanol / 1-butanol, só apresenta aspectos negativos. Com o aumento da temperatura de 20 para 30°C, os coeficientes de distribuição do terc-butanol ($K_{T\text{-butanol}}$) e do 1-butanol ($K_{1\text{-butanol}}$) tiveram seus valores reduzidos em 6,3 e 31,5%, respectivamente, significando uma migração destes componentes da fase orgânica para a fase aquosa, caminho indesejado em um processo extrativo. O aumento do coeficiente de distribuição da água ($K_{\text{água}}$), em 3,7%, simplesmente completa o quadro de pontos contrários à elevação da temperatura. Quando a temperatura dos testes foi elevada para 40°C, ocorreu uma redução de 24% no valor do $K_{T\text{-butanol}}$ e uma redução de 44% no valor do $K_{1\text{-butanol}}$, números que inviabilizariam qualquer processo extrativo.

Os gráficos III.22 e III.23 apresentam as curvas obtidas para os sistemas do tipo água / terc-butanol / 1-butanol / sal. Na tabela III.6, são mostrados os coeficientes de distribuição dos diversos componentes. Quando elevada, a temperatura continua sendo desfavorável à extração do soluto. Contudo, não mais em todos os aspectos. O aumento da temperatura prejudica o $K_{\text{água}}$, que tem seu valor aumentado. Maior valor do $K_{\text{água}}$ significa mais água na fase orgânica. A adição dos sais brometo de potássio e cloreto de magnésio ao sistema água / terc-butanol / 1-butanol, além de provocar o aumento da região bifásica, promove o efeito “salting out”, quantificado através dos novos valores obtidos para os coeficientes de distribuição do terc-butanol e 1-butanol. Nos testes a 20°C, utilizando-se uma concentração mássica inicial de 5% de KBr, foi constatado um aumento de 13% no valor do $K_{T\text{-butanol}}$ e de quase 9% no valor do $K_{1\text{-butanol}}$. Nos testes com 10% do KBr, o aumento no valor do $K_{T\text{-butanol}}$ foi quatro vezes maior, ou seja, elevou-se em 42%. O $K_{1\text{-butanol}}$ ficou 56% maior a partir da inserção de 10% em massa do brometo ao sistema. Com o aumento da temperatura para 40°C e 10% em massa do KBr, o $K_{T\text{-butanol}}$ e o $K_{1\text{-butanol}}$ tiveram seus valores aumentados em 69 e 57%, respectivamente. Com a elevação da temperatura o valor do $K_{\text{água}}$ foi elevado em quase 3%.

O cloreto de magnésio se mostrou muito eficiente em todos os aspectos. A partir da adição do $MgCl_2$ ao sistema, observou-se um significativo aumento no valor dos

coeficientes de distribuição do terc-butanol e do 1-butanol. Nos testes a temperatura de 20°C, o valor do $K_{T\text{-butanol}}$ aumentou em 14 vezes, quando se trabalhou com 2% em massa do sal, e em mais de 173 vezes, quando ao sistema se adicionou 5% em massa do cloreto. O último aumento indica a quase total eliminação do terc-butanol presente na fase aquosa. Nos testes a 40°C e 5% em massa do $MgCl_2$, já não é mais possível detectar a presença do terc-butanol na fase aquosa, indicando que todo ele foi expulso para a fase orgânica. Com a adição do cloreto de magnésio, o $K_{1\text{-butanol}}$ tem seu valor aumentado em até 59 vezes, nos testes com 2% em massa do sal, e em mais de 100 vezes, nos testes com 5% em massa do $MgCl_2$. A inserção do cloreto de magnésio reduz o valor do $K_{\text{água}}$ entre 17 e 37%, de acordo com a temperatura e concentração inicial do sal. A redução do $K_{\text{água}}$ e o expressivo aumento no valor dos coeficientes de distribuição do terc-butanol e do 1-butanol indicam que o cloreto de magnésio em muito é superior ao brometo de potássio no aspecto separação de fases e extração do terc-butanol, inicialmente presente na fase aquosa do sistema.

Nos sistemas onde o brometo de potássio foi utilizado, constatou-se um coeficiente de distribuição médio do sal de 0,033, ou seja, a concentração do sal na fase aquosa é 30 vezes maior que a concentração do sal na fase orgânica. O aumento da concentração inicial do sal no sistema e o aumento da temperatura acarretam uma redução no valor do coeficiente de distribuição do sal, que chegou a 0,0288 nos testes com 10% de brometo e temperatura de 40°C. O coeficiente de distribuição do $MgCl_2$ se mostra mais suscetível à temperatura em concentrações mais baixas, onde apresenta o mesmo comportamento observado com o sal brometo de potássio.

Os gráficos III.24 e III.25 apresentam as curvas obtidas para os coeficientes de distribuição do terc-butanol e do sal nos diferentes sistemas estudados. O coeficiente de distribuição do terc-butanol tem seu valor aumentado a partir da redução da temperatura do teste e da inserção de eletrólitos no sistema, sendo o $MgCl_2$ o que consegue melhores resultados na extração do terc-butanol e na separação entre as fases. No gráfico III.25, observa-se que a distribuição do sal é pouco influenciada pelo aumento da temperatura à mesma concentração de sal.

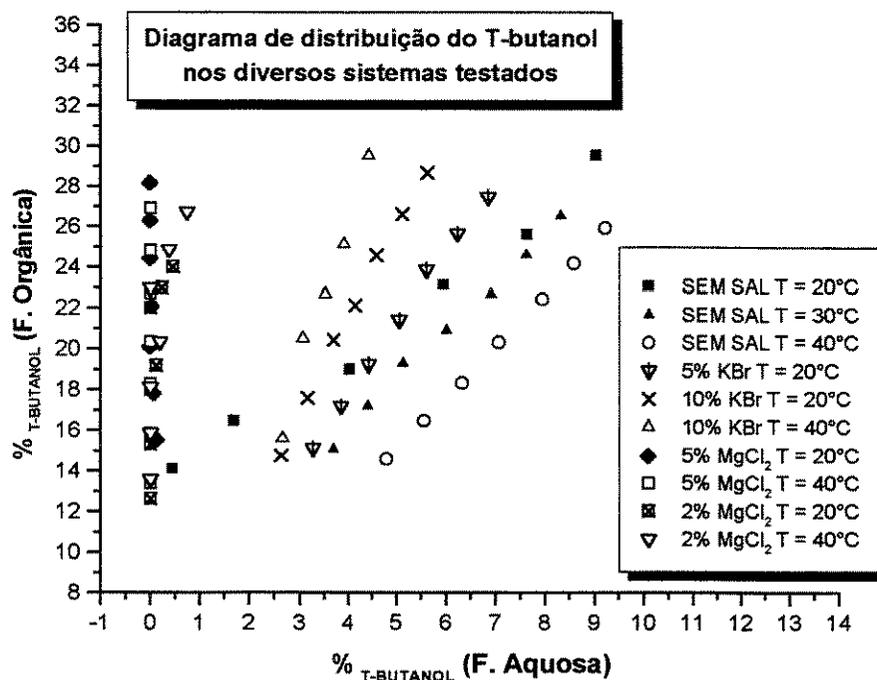


Gráfico III. 24: Diagrama de distribuição do terc-butanol nos diversos sistemas testados.

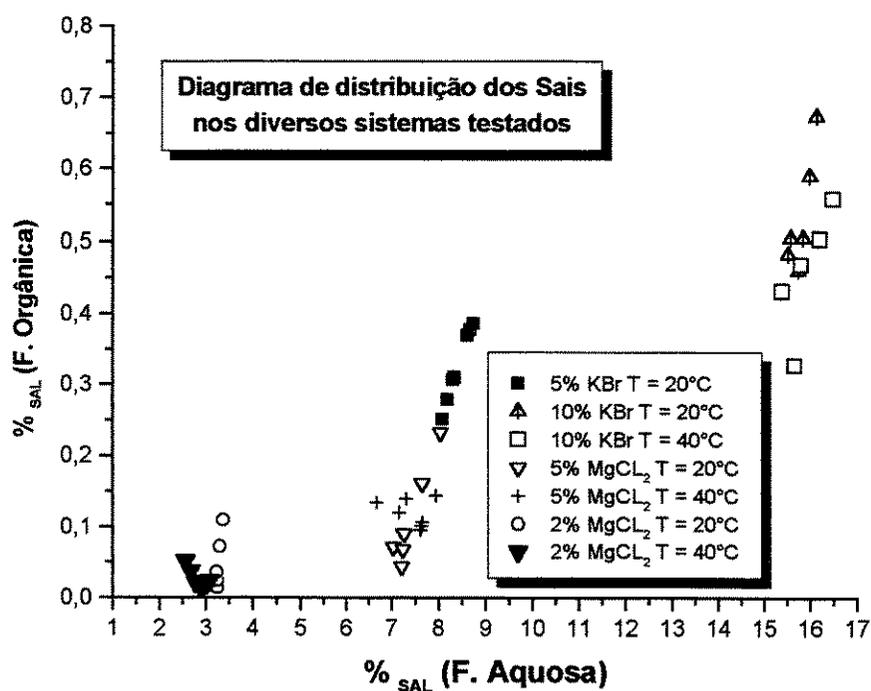


Gráfico III. 25: Diagrama de distribuição do KBr e do MgCl₂ obtidos nos testes com o sistema água / terc-butanol / 1-butanol / sal.

Da análise dos gráficos e dados anteriores, chega-se à seguinte classificação para o poder de solvatação dos sais testados, poder este que influencia diretamente o efeito “salting out” e a eficiência de extração do terc-butanol da fase aquosa para a fase orgânica: $\text{MgCl}_2 \gg \text{KBr}$.

III.3 – ESTIMATIVA DE PARÂMETROS E PREDIÇÃO DE DADOS DO ELL

Neste trabalho, os dados experimentais do ELL foram usados para estimar novos parâmetros de interação molecular para o modelo NRTL [RENON e PRAUSNITZ (1968)] e novos parâmetros de interação de grupo para o modelo UNIFAC Dortmund [GMEHLING et al (1986)]. A predição do equilíbrio de fases multicomponentes depende, essencialmente, da capacidade do modelo realizá-la a partir da utilização de parâmetros de interação binária, obtidos da regressão dos dados experimentais de equilíbrio. A qualidade dos parâmetros e sua representatividade com respeito às interações existentes entre duas moléculas ou grupos também são de grande importância. A única maneira de averiguar a qualidade dos parâmetros obtidos, é a realização de uma comparação entre os dados experimentais do ELL e os resultados preditos pelo modelo, que faz uso dos parâmetros estimados para o sistema. A estimativa dos parâmetros foi realizada com o método Simplex [NELDER e MEAD (1965)] e o Simplex modificado. A seguir, são apresentados os parâmetros estimados para o modelo NRTL e UNIFAC-Dortmund.

III.3.1 – MODELO NRTL

Neste trabalho, foram estimados os parâmetros de interação binário solvente-solvente e sal-solvente para os diversos sistemas estudados. Foi utilizado, para tanto, o programa TML-LLE versão 2.0 desenvolvido por STRAGEVITCH e D'ÁVILA. Os novos parâmetros são apresentados na Tabela III.7. Como não foram estudados sistemas com mistura de sais, nenhum parâmetro do tipo sal-sal foi estimado.

Tabela III. 7: Parâmetros de interação molecular obtidos para os diversos sistemas estudados.

I	J	τ_{0ij}	τ_{0ji}	τ_{1ij}	τ_{1ji}	α_{0IJ}
Água	2-Propanol	1168,7	- 384,79	1,4786	0,0000	0,29975
Água	1-Butanol	984,56	- 60,474	0,60105	0,0000	0,27407
Água	T-Butanol	684,87	-271,60	1,7312	0,0000	0,30183
Água	KBr	- 2513,4	- 1855,8	-1,0606	0,0000	0,2000
Água	MgCl ₂	-2667,9	-2860,4	-1,0605	0,0000	0,20000
2-Propanol	1-Butanol	2526,2	- 560,66	-0,82472	0,00000	0,27674
2-Propanol	KBr	-1884,5	-811,01	-0,218E-03	0,0000	0,20993
2-Propanol	MgCl ₂	-1798,7	-1007,6	-0,29E-03	0,0000	0,47000
1-Butanol	KBr	- 4760,7	1970,8	6,4577	0,0000	0,47000
1-Butanol	MgCl ₂	-4760,7	1970,8	6,4577	0,0000	0,47000
T-Butanol	1-Butanol	1773,2	-700,74	0,34696	0,00000	0,24647
T-Butanol	KBr	-884,20	-1044,4	-0,771E-03	0,0000	0,20999
T-Butanol	MgCl ₂	-4283,5	1733,2	6,5761	0,0000	0,47000

A estimativa dos parâmetros do modelo NRTL foi realizada através da minimização da função objetivo (S), dada pela equação III. 1.

$$S = \sum_k^D \sum_j^{N_k} \left\{ \left(\frac{T_{jk} - T_{jk}^m}{\sigma_{T_{jk}}} \right)^2 + \sum_i^{C_k-1} \left[\left(\frac{x_{ijk}^I - x_{ijk}^{I,m}}{\sigma_{x_{ijk}^I}} \right)^2 + \left(\frac{x_{ijk}^{II} - x_{ijk}^{II,m}}{\sigma_{x_{ijk}^{II}}} \right)^2 \right] \right\} \quad (\text{III. 1})$$

onde: D é o número de conjuntos de dados, N_k e C_k são os números de pontos e componentes em cada conjunto de dados k e $\sigma_{T_{jk}}$, $\sigma_{x_{ijk}^I}$, $\sigma_{x_{ijk}^{II}}$ são os desvios padrão observados nas variáveis independentes da temperatura e composição de ambas as fases líquidas.

A partir do cálculo flash do líquido-líquido, onde os novos parâmetros já são utilizados, estimou-se composições de equilíbrio para os diversos sistemas estudados. As composições estimadas foram comparadas com os dados experimentais; o desvio médio

entre ambas as composições é apresentado na tabela III.8. Este desvio é dado pela equação III.2.

$$\Delta x = 100 \sqrt{\frac{\left(x_{\text{exp}}^I - x_{\text{calc}}^I\right)^2 + \left(x_{\text{exp}}^{II} - x_{\text{calc}}^{II}\right)^2}{2N_k C_k}} \quad (\text{III. 2})$$

Tabela III. 8: Desvios padrão obtidos para as várias composições do sal, nas temperaturas de teste do ELL.

SISTEMA	NRTL ΔX (%)
H ₂ O / 2-propanol / 1-butanol / KBr	1,060
H ₂ O / 2-propanol / 1-butanol / MgCl ₂	1,106
H ₂ O / terc-butanol / 1-butanol / KBr	0,4932
H ₂ O / terc-butanol / 1-butanol / MgCl ₂	0,8392

O baixo desvio entre os dados estimados e os dados experimentais indica que bons parâmetros de ajuste foram encontrados. O modelo NRTL, ainda que imaginado impróprio para sistemas aquosos eletrolíticos, mostrou-se muito representativo em seus resultados. Os dados preditos a partir da utilização do modelo NRTL serão apresentados ao final desta seção em forma gráfica, juntamente com os dados experimentais e os dados preditos pelo modelo UNIFAC-Dortmund.

III.3.2 – MODELO UNIFAC-DORTMUND

Neste trabalho, o modelo UNIFAC-Dortmund teve novos parâmetros de interação energética estimados. Tais parâmetros são do tipo íon-solvente e íon-íon, uma vez que parâmetros do tipo solvente-solvente são considerados fixos e iguais aos constantes da literatura.

Os parâmetros de interação a_{mn} , b_{mn} , c_{mn} , da equação I.49, são dependentes da temperatura e foram ajustados por [GMEHLING et al. (1993, 2000 a 2001)] para uma série de grupos solvente. Esta estimativa de parâmetros foi realizada a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor, coeficiente de atividade a diluição infinita, calor de mistura e de dados de ELL.

No modelo UNIFAC-Dortmund, os parâmetros de volume e área superficial dos grupos - R_k e Q_k - são considerados parâmetros ajustáveis. A tabela I.2 apresenta os valores de R_k e Q_k utilizados neste trabalho, bem como sua origem.

Os parâmetros de interação de grupo para os pares solvente-cátion, solvente-ânion e ânion-cátion aparecem na tabela III.9. Os parâmetros de interação entre os pares cátion-cátion e ânion-ânion não foram calculados devido a inexistência de sistemas com mistura de sais.

Deve-se ressaltar que foram estimados tão somente parâmetros de interação de grupo independentes da temperatura (a_{mn} e a_{nm}) e, linearmente dependentes da temperatura (b_{mn} e b_{nm}). Os testes, realizados em apenas duas temperaturas, não permitem estimar os parâmetros dependentes da temperatura ao quadrado (c_{mn} e c_{nm}).

Tabela III. 9: Parâmetros de interação de grupos para o modelo UNIFAC-Dortmund.

<i>m</i>	<i>n</i>	a_{mn}	a_{nm}	b_{mn}	b_{nm}
H2O	K ⁺	2.1479	1864.2	2.2670	-5.7385
H2O	Br ⁻	5.9844	-273.21	0.69850	0.98757
H2O	Cl ⁻	2476,1	166,94	0,7573	0,8682
H2O	Mg ²⁺	646,40	3657,2	7,6516	-14,786
CH2	K ⁺	558.13	2483.3	0.12380	2.7365
CH2	Br ⁻	378.41	2116.9	-0.50713	3.9032
CH2	Cl ⁻	-450,27	311,4	-0,5783	-0,3679
CH2	Mg ²⁺	337,98	2426,5	0,1474	-2,5557
Ohp	K ⁺	886.75	1263.7	5.8595	5.5646
Ohp	Br ⁻	23.386	3520.8	1.6957	-0.06654
Ohp	Cl ⁻	1473,80	3437,9	1,7932	-,958E-01
Ohp	Mg ²⁺	-2367,0	3360,8	3,7840	5,3702
K ⁺	Br ⁻	1312.0	-4402.9	5.4725	7.5863
Mg ²⁺	Cl ⁻	494,27	-1348,0	1,3393	13,447

Novamente, a estimativa dos parâmetros de interação foi realizada pela minimização da função objetivo - S (equação III.1), utilizando o programa TML-LLE versão 2.0 desenvolvido por STRAGEVITCH e D'ÁVILA. A tabela III.10 apresenta o valor do desvio médio entre as composições experimentais e as calculadas a partir da execução de um cálculo flash do líquido-líquido. A equação III.2 fornece o valor do desvio.

Tabela III. 10: Desvios padrão obtidos para as várias composições do sal, nas temperaturas de teste do ELL - Modelo UNIFAC-Dortmund.

SISTEMA	UNIFAC-Dortmund ΔX (%)
H ₂ O / 2-propanol / 1-butanol / KBr	3.3782
H ₂ O / 2-propanol / 1-butanol / MgCl ₂	4,0945
H ₂ O / terc-butanol / 1-butanol / KBr	2.7142
H ₂ O / terc-butanol / 1-butanol / MgCl ₂	3,0409

Os gráficos III.26 a III.43 apresentam os perfis das curvas binodais: experimental, calculada a partir do modelo NRTL e calculada a partir do modelo UNIFAC-Dortmund, para os diversos sistemas analisados neste trabalho.

O modelo NRTL é capaz de representar melhor os dados de ELL do que o modelo UNIFAC-Dortmund, principalmente com respeito à fase aquosa do sistema. O valor do desvio médio, obtido a partir do modelo UNIFAC-Dortmund, foi praticamente quatro vezes maior do que aquele encontrado ao se utilizar o modelo NRTL. Contudo, essa grande diferença entre os desvios não tem sua origem em uma predição ruim por parte do modelo UNIFAC-Dortmund (desvios menores que 5%), mas na boa correlação alcançada pelo modelo NRTL (desvios menores que 1,2%). O fato dos modelos de contribuição de grupo serem modelos aproximados pode ser o responsável pela discrepância entre as composições preditas.

Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Aquosos Eletrolíticos com Álcoois Secundário e Terciário

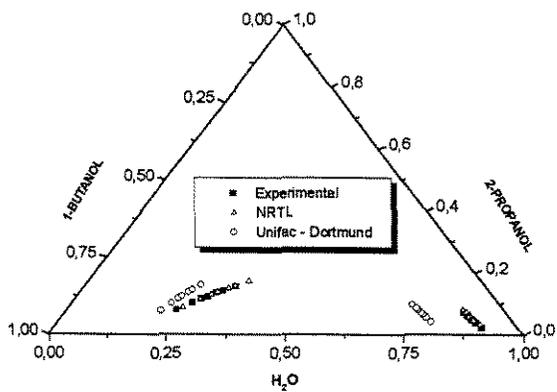


Gráfico III. 26: Sistema água / 2-propanol / 1-butanol à T = 40°C

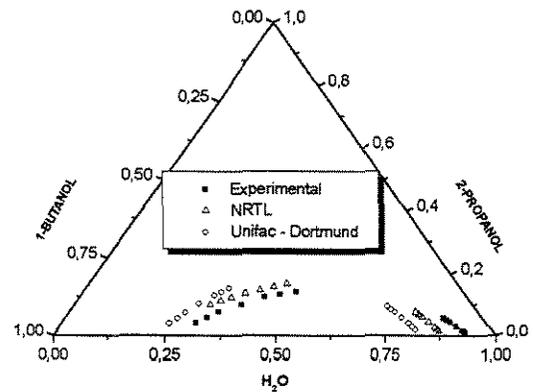


Gráfico III. 27: Sistema água / 2-propanol / 1-butanol à T = 80°C

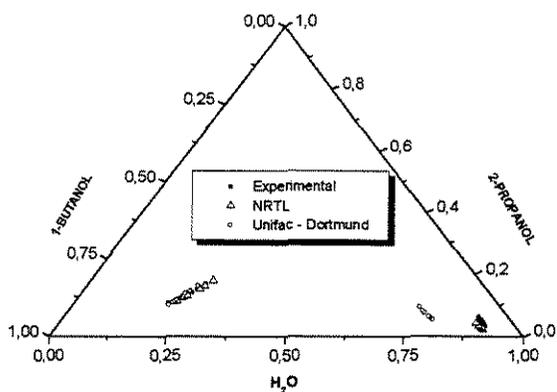


Gráfico III. 28: Sistema água / 2-propanol / 1-butanol / 5 % de KBr à T = 40°C

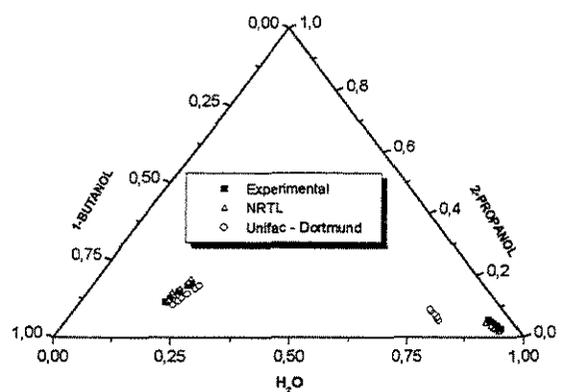


Gráfico III. 29: Sistema água / 2-propanol / 1-butanol / 10 % de KBr à T = 40°C

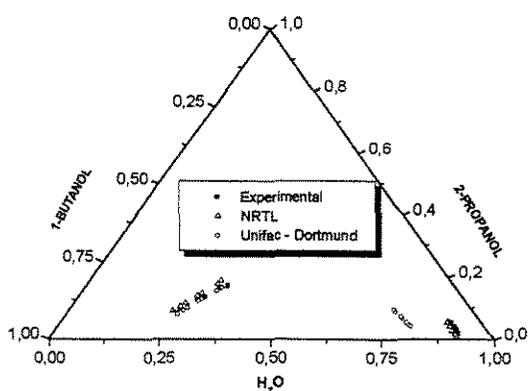


Gráfico III. 30: Sistema água / 2-propanol / 1-butanol / 5 % de KBr à T = 80°C

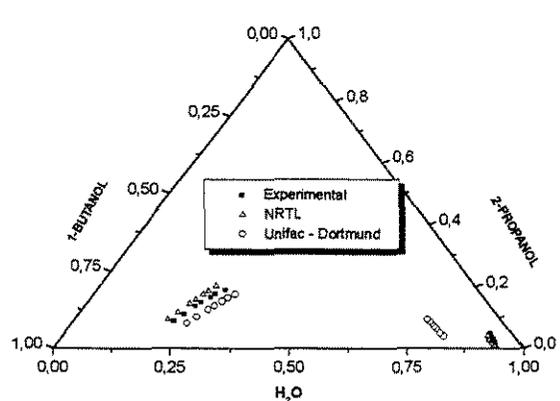


Gráfico III. 31: Sistema água / 2-propanol / 1-butanol / 10 % de KBr à T = 80°C

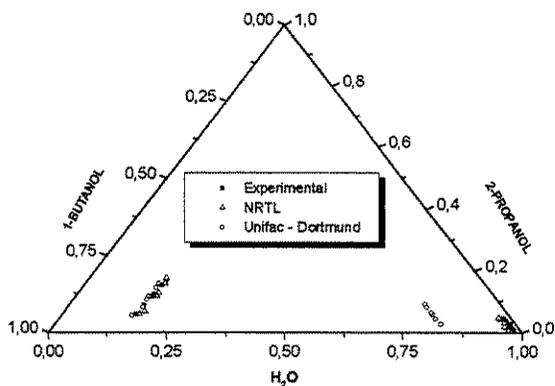


Gráfico III. 32: Sistema água / 2-propanol / 1-butanol / 5 % de $MgCl_2$ à $T = 40^\circ C$

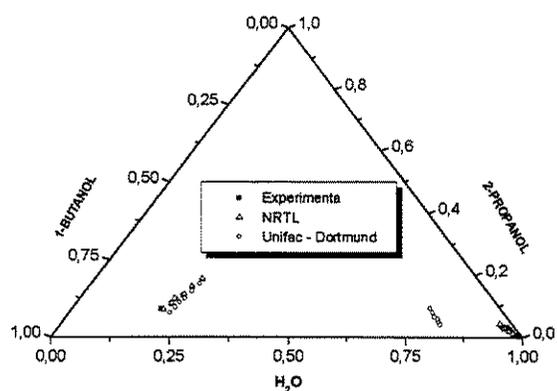


Gráfico III. 33: Sistema água / 2-propanol / 1-butanol / 5 % de $MgCl_2$ à $T = 80^\circ C$

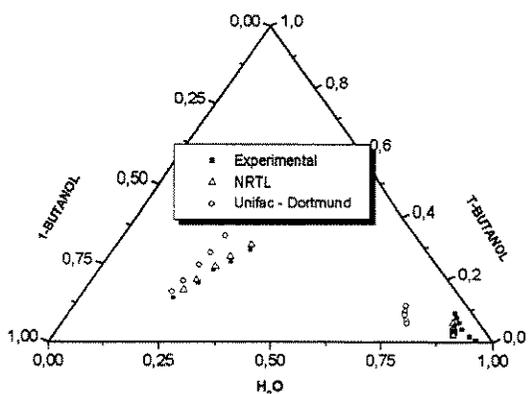


Gráfico III. 34: Sistema água / T-butanol / 1-butanol à $T = 20^\circ C$

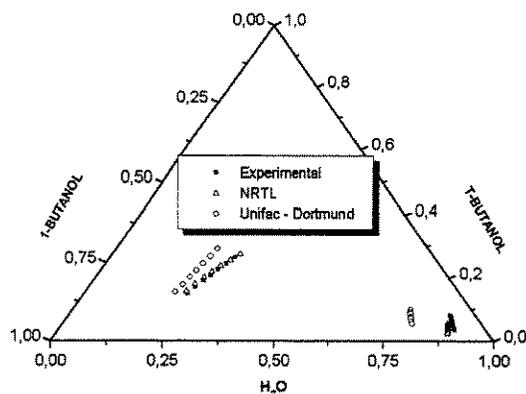


Gráfico III. 35: Sistema água / T-butanol / 1-butanol à $T = 30^\circ C$

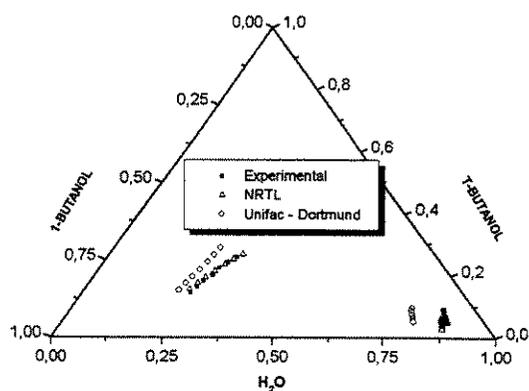


Gráfico III. 36: Sistema água / T-butanol / 1-butanol à $T = 40^\circ C$

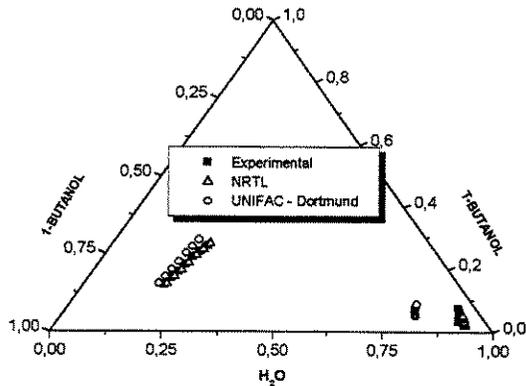


Gráfico III. 37: Sistema água / T-butanol / 1-butanol / 5 % de KBr à $T = 20^\circ C$

Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Aquosos Eletrolíticos com Álcoois Secundário e Terciário

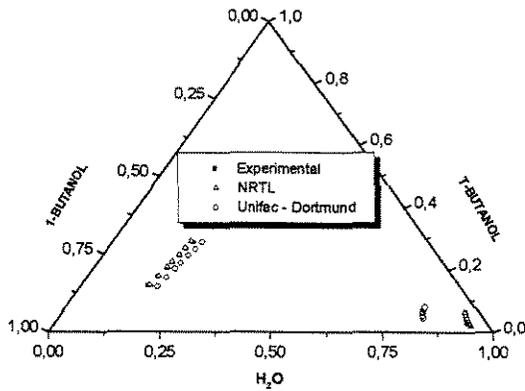


Gráfico III. 38: Sistema água / T-butanol / 1-butanol / 10 % de KBr à T = 20°C

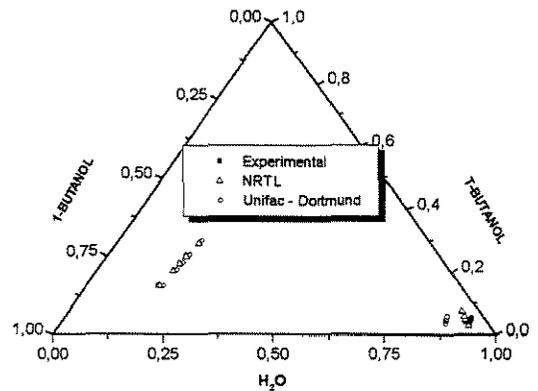


Gráfico III. 39: Sistema água / T-butanol / 1-butanol / 10 % de KBr à T = 40°C

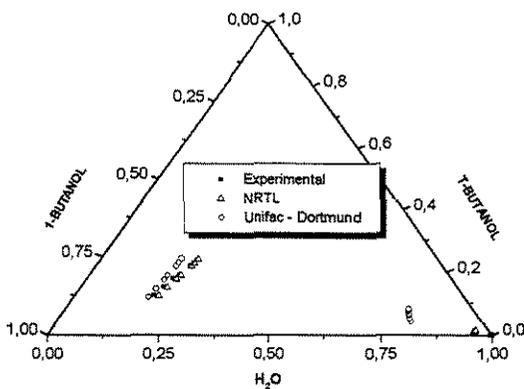


Gráfico III. 40: Sistema água / T-butanol / 1-butanol / 2 % de MgCl₂ à T = 20°C

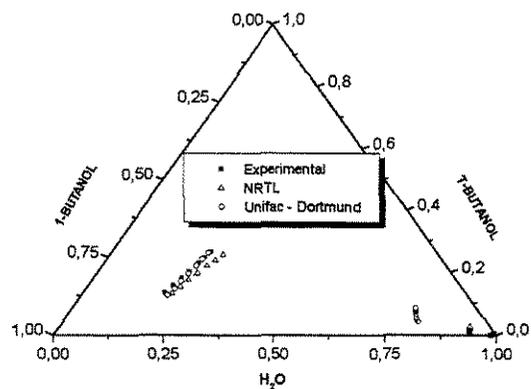


Gráfico III. 41: Sistema água / T-butanol / 1-butanol / 2 % de MgCl₂ à T = 40°C

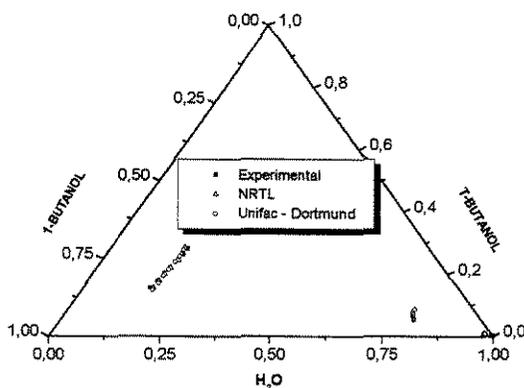


Gráfico III. 42: Sistema água / T-butanol / 1-butanol / 5 % de MgCl₂ à T = 20°C

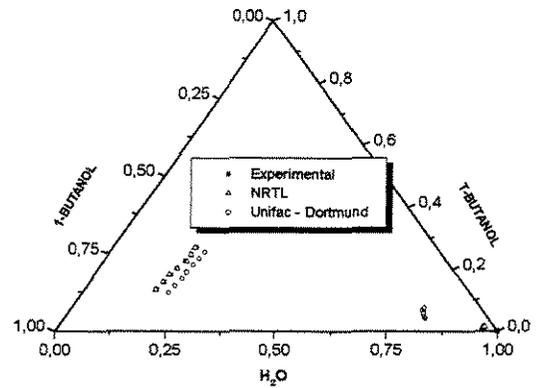


Gráfico III. 43: Sistema água / T-butanol / 1-butanol / 5 % de MgCl₂ à T = 40°C

CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES

Neste trabalho foram determinados experimentalmente os dados de ELL para os sistemas água / 2-propanol / 1-butanol / sal e água / terc-butanol / 1-butanol / sal, onde os sais testados foram o cloreto de magnésio e o brometo de potássio. Cromatografia gasosa e gravimetria foram as técnicas analíticas utilizadas para determinar a composição dos sistemas, que apresentaram ajuste de curva com desvio inferior ao erro experimental de 0,3%. A reprodução de dados da literatura apresentou um desvio de aproximadamente 2%, valor aceitável se considerarmos a temperatura do sistema (80°C) e a diferença de metodologia e equipamentos utilizados. O efeito “salting out” foi observado claramente a partir da inserção dos sais aos sistemas. O cloreto de magnésio apresentou uma maior capacidade de alterar o equilíbrio, promovendo a transferência do soluto (2-propanol e terc-butanol) da fase aquosa para a fase orgânica de maneira mais efetiva. A elevação da temperatura melhora o processo extrativo do 2-propanol e afeta negativamente a extração do terc-butanol.

Ambos os sistemas foram correlacionados pelos modelos NRTL e UNIFAC-Dortmund. Parâmetros de interação energética foram estimados com o método Simplex modificado. A predição da composição dos sistemas foi realizada por ambos os modelos. O modelo NRTL gerou dados que não apresentavam desvio superior a 1,2%, ajustando bem ambas as fases dos sistemas; o UNIFAC-Dortmund ajustou bem a fase orgânica, mas não a fase aquosa, onde as frações mássicas dos álcoois eram muito pequenas, como consequência o desvio médio entre os dados experimentais e os dados preditos por este modelo variou entre 2,5% e 5%.

A metodologia experimental precisou ser aperfeiçoada para analisar sistemas a temperaturas mais elevadas. Passou-se a colher as amostras, a serem injetadas no cromatógrafo, diretamente da célula de equilíbrio, que se mostrou adequada para trabalhar à temperatura de 80°C. Anteriormente, a maior temperatura de teste, utilizando esta célula de ELL, havia sido 60°C. Fixou-se o período de decantação para o equilíbrio dos sistemas água / 2-propanol / 1-butanol / sal e água / terc-butanol / 1-butanol / sal em 16 horas.

Períodos insuficientes para o equilíbrio geram erros experimentais, porém, períodos exagerados acarretam morosidade na realização dos testes.

A partir da análise dos sistemas água / 2-propanol / 1-butanol / sal e dos coeficientes de distribuição obtidos, concluímos que a redução da temperatura é desfavorável a extração do 2-propanol, inicialmente presente na fase aquosa, e que a inserção dos eletrólitos é bastante favorável a esta extração. O cloreto de magnésio se mostrou mais eficiente na extração do 2-propanol do que o brometo de potássio, fato concordante com a literatura. O maior poder de solvatação do cloreto de magnésio é o grande responsável por sua eficiência em transferir o 2-propanol para a fase orgânica e melhor separar as duas fases coexistentes no sistema.

A partir dos testes com os sistemas água / terc-butanol / 1-butanol / sal foi possível constatar que a elevação da temperatura é prejudicial à extração do terc-butanol, que deveria ser transferido da fase aquosa para a fase orgânica. A inserção do KBr favorece o processo extrativo do terc-butanol, além de contribuir para uma melhor separação entre a fase aquosa e a fase orgânica, mas nada comparado com a inserção do $MgCl_2$, que praticamente elimina o terc-butanol da fase aquosa, transferindo-no todo para a fase 1-butanol. O 1-butanol é outro que não mais pode ser encontrado na fase aquosa, quando da adição do $MgCl_2$ em concentração mássica de 5%. A redução da concentração de água na fase orgânica é substancial a partir da inserção do cloreto no sistema, mas continua representando quase 20% da fase orgânica.

A construção das curvas de calibração foi cuidadosa. Foram utilizados os solventes acetona e etanol para garantir que as soluções padrão analisadas fossem monofásicas e homogêneas, enfim, fossem soluções. As áreas correspondentes aos picos da acetona e do etanol não foram quantificadas pelo cromatógrafo. A sensibilidade do equipamento foi trabalhada para garantir áreas de pico razoáveis, mesmo quando a fração mássica do componente era baixa.

A análise estatística dos resultados mostrou que a maioria dos pontos experimentais está dentro da faixa de erro experimental de 0,003. O desvio global médio das curvas

binodais também não é superior ao último valor. Será observado pelo leitor que um ponto de cada sistema testado não apresenta valor de desvio. O programa faz seus cálculos por interpolação, assim, um dos pontos fica fora para que o desvio global da curva não sofra distorções indevidas em seu resultado.

A partir dos dados experimentais foi possível calcular novos parâmetros de interação para os modelos NRTL e UNIFAC-Dortmund. O método Simples modificado foi utilizado para correlacionar os pontos experimentais. Os parâmetros de interação foram utilizados para prever o ELL. O desvio médio entre os dados preditos e os dados experimentais não foi superior a 1,2% para o modelo NRTL e 5% para o modelo UNIFAC-Dortmund, resultado bastante satisfatório, não fosse o acentuado desvio que se observa entre os dados experimentais e os dados obtidos com o UNIFAC-Dortmund para a fase aquosa. O NRTL representou bem ambas as fases.

Um longo caminho foi percorrido até o momento. Partiu-se da escolha dos sistemas a serem estudados, a metodologia experimental foi trabalhada e aperfeiçoada, problemas com o equipamento de análise foram superados, parâmetros de interação molecular e de grupos foram obtidos e testados na predição do ELL. Neste trabalho, foi observada a nítida superioridade do cloreto de magnésio na promoção do efeito “salting out” e na elevação dos valores dos coeficientes de distribuição do 1-butanol, 2-propanol e terc-butanol. A reprodutibilidade alcançada com respeito aos dados de MOROZOV e os bons coeficientes de ajuste obtidos pelas curvas de calibração, tranquilizam-nos com relação aos dados obtidos e os parâmetros estimados.

Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Aquosos Eletrolíticos com Álcoois Secundário e Terciário

REFERÊNCIAS

- ABRAMS, D.S.; PRAUSNITZ, J.M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE Journal**, v. 21, n. 1, p. 116-128, 1975.
- ACHARD, C.; GROSS, J. B.; DUSSAP, C. G. **Ind. Agric. Aliment.**, v. 109, p. 93-101, 1992.
- ACHARD, C.; DUSSAP, C. G.; GROSS, J. B. Representation of vapour-liquid equilibria in water-alcohol-electrolyte mixtures with a modified UNIFAC group-contribution method. **Fluid Phase Equilibria**. v. 98, p. 71-89, 1994.
- AZNAR, M. **Equilíbrio líquido-vapor de eletrólitos via contribuição de grupo**. Rio de Janeiro: PEQ, COPPE, 1996. Tese (doutorado) - Faculdade de Eng. Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1996.
- AZNAR, M.; STRAGEVITCH, L.; D'ÁVILA, S.G. Thermodynamics. Liquid liquid equilibria: a comparison between original and modified UNIFAC. **Latin American Applied Research**, v 28, p 135-138, 1998.
- AZNAR, M.; D'ÁVILA, S.G; KRÄHENBÜHL, M. A.; ARAUJO, N. R.; ROMANATO, J. F. Liquid-Liquid Equilibrium water-ethanol-alcohol-salt systems. **XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Porto Alegre, p 494, 1998.
- BONDI, A. **Physical Properties of Molecular Crystals**, Wiley, New York, 1968.
- BROMLEY, L. A. **AIChE Journal**. v 19, p 313-320, 1973
- BUENO, S.M.A. **Equilíbrio líquido-líquido de misturas água/etanol/solvente**. Campinas: FEQ, UNICAMP, 1990. Tese (mestrado) - Faculdade de Eng. Química, Universidade Estadual de Campinas, 1990

- CHEN, C. C.; BRITT, H. J., BOSTON, J. F., EVANS, L. V. **AICHE Journal**. v 28, p 588-596, 1982.
- COOLIDGE, A. S. **International Critical Tables**, Vol. III, McGraw-Hill, N.Y. (1928)
- CRUICKSHANK, A.J.B.; HAERTSCH, N.; HUNTER, T.G. Liquid-liquid equilibria of four-component systems. **Ind. Eng. Chem.** v 42, p 2154-2158, 1950.
- DAHL, S.; MACEDO, E.A. The MHV2 model: A UNIFAC-based equation of state model for vapor-liquid and liquid-liquid equilibria of mixtures with strong electrolytes. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 31, p. 1195-1201, 1992.
- DEBYE, P.; HÜCKEL, E. **Phys. Zeitschrift**. v 24, p 185-206, 1923.
- DESAI, M. L.; EISEN, E.O. Salt effects in liquid-liquid equilibria. **J. Chem. Eng. Data**. v. 16, n. 2, p. 200-202, 1971.
- EISEN, E. O.; JOFFE, J. Salt effects in liquid-liquid equilibria. **J. Chem. Eng. Data**. v. 11, n. 4, p. 480-484, 1966.
- FREDESLUND, A.; JONES, R.L. e PRAUSNITZ, J.M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. **AICHE Journal**, v 21, n 6, p 1086-1098, 1975.
- FREDESLUND, A., GMEHLING, J., RASMUSSEN, P. **Vapour-liquid Equilibria using UNIFAC**, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- FREDESLUND, A.; RASMUSSEN, P. From UNIFAC to SUPERFAC - and Back?, **Fluid Phase Equilibria**, v.24, p.115-150, 1985.
- FREDESLUND, A.; RASMUSSEN, P. Separations from Dilute Solutions: Group Contribution Methods, **Fluid Phase Equilibria.**, v.27, p. 347-372, 1986.

- FREDENSLUND, A. UNIFAC and Related Group-contribution Models for Phase Equilibria, **Fluid Phase Equilibria**, v.52, p. 135-150, 1989.
- FURTER, W.F.; COOK, R.A. Salt effect in distillation: a literature review. **Int. J. Heat Mass Transfer**. Great Britain, v. 10, p. 23-36, 1967.
- GIRONI, F.; LAMBERTI, L. Vapour-liquid equilibrium data for the water/2-propanol system in the presence of dissolved salts. **Fluid Phase Equilibria**, v. 105, p. 273-286, 1995.
- GMEHLING, J.; D. TIEGS E U. KNIPP, A Comparison of the Predictive Capability of Different Group Contribution Methods, **Fluid Phase Equilibria**, v. 54, p.147-165, (1990a).
- GMEHLING, J.; TIEGS, D.; KNIPP, U. Corrigendum to 'A Comparison of the Predictive Capability of Different Group Contribution Methods, **Fluid Phase Equilibria**, v. 59, p. 337-338, (1990b).
- GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. FREDENSLUND, A. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC Group Contribution Revision and Extension, 2", **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.** , v. 21, p. 118-127, 1982.
- GMEHLING, J.; WEIDLICH U. Results of a Modified UNIFAC Method for Alkane-Alcohol Systems, **Fluid Phase Equilibria**, v.27, p.171-180, 1986.
- GMEHLING, J; LI, J.; SCHILLER, M. A modified UNIFAC model. 2 Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 32, p. 178-193, 1993.
- GOMIS-YAGÜES, V.; RUÍZ-BÉVIÁ, F.; RAMOS-NOFUENTES, M.; FERNÁNDEZ-TORRES, M. J. The influence of the temperature on the liquid-liquid equilibrium of

- the ternary system 1-butanol/1-propanol/water, **Fluid Phase Equilibria**, v.149, p. 139-145, 1998.
- GREVE, A.; KULA, M. R. Phase diagrams of new aqueous phase systems composed of aliphatic alcohols, salts and water. **Fluid Phase Equilibria**, v. 62, p. 53-63, 1991.
- GROSS, P.; HALPERN, O. On the statistical 'interaction between ions and molecules' in media of small dielectric constant. **J. Chem. Phys.** v. 2, p. 184, 1934. Apud MERANDA, D.; FURTER, W. F. Salt effect on Vapor-liquid: Some anomalies. **AIChE Journal**, v 20, n 1, p 103-108, Jan. 1974.
- HAMER, W. J.; WU, Y. C. **J. Phys. Chem. Ref. Data.** v. 1, p. 1047-1099, 1972.
- KAWAGUCHI, Y.; KANAI, H.; KAJIWARA, H.; ARAI, Y. **J. Chem Eng. Jpn.** v. 14, p. 243-246, 1981.
- KIKIC, I.; ALESSI, P.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. On the Combinatorial Part of the UNIFAC and UNIQUAC Models, **Can. J. Chem. Eng.**, v.58, p. 253-258, 1980.
- KIKIC, I.; FERMEGLIA, M., RASMUSSEN, P. UNIFAC prediction of vapor-liquid equilibria in mixed solvent-salt systems. **Chemical Engineering Science**, v. 46, n. 11, p. 2775-2780, 1991.
- KOJIMA, K.; TOCHIGI, K. Prediction of vapor-liquid equilibria by the ASOG method, **Elsevier**, Tokyo, 1979.
- LANGMUIR, I. **The Distribution and Orientation of Molecules**, 3rd, Colloid Symposium Monograph, The Chemical Catalog Co., Inc., New York, 1925.
- LARSEN, B.L., **A Modified UNIFAC Model**, Lyngby: Institutet for Kemiteknik, Technical University of Denmark, Tese Ph.D., 1985.

LARSEN, B. L.; RASMUSSEN, P. E FREDENSLUND, A. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. **Ind. Eng. Chem. Res.** v 26, p 2274-2286, 1987.

LEYGUE ALBA, R.S.A. **Extração líquido-líquido por fase única : estudo da separação de molibdenio com tiocianato e água-etanol-álcool amílico** . Campinas: IQ, UNICAMP, 1980, Tese (mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1980, 128p.

MARCILLA, A.; RUIZ, F.; OLAYA, M.M. Liquid-liquid solid equilibria of the quaternary system water/ethanol/1-butanol/sodium chloride at 25°C. **Fluid Phase Equilibria**, v. 105, p 71-91, 1995.

MARCILLA, A.; RUIZ, F.; OLAYA, M.M. Liquid-liquid-solid equilibria of the quaternary system water/ethanol/acetone/sodium chloride at 25°C. **Fluid Phase Equilibria**, v. 112, p 273-289, 1995.

MARINHO, R.S.A. **Equilíbrio líquido-líquido na presença de eletrólitos**. Bahia: UFBA, 1991. Tese (mestrado) - Escola Politécnica . Universidade Federal da Bahia, 1991

MARKUS, Y.; KERTES, A.S. **Ion exchange and solvent extraction of metal complex**, London, Wiley-intenscience, 1969 apud LEYGUE ALBA, R.S.A. **Extração Líquido-líquido por fase única. Estudo da separação de Molibdenio, com tiocianato e água-etanol-álcool amílico**. Campinas: IQ, UNICAMP, 1980, Tese (mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1980, 128p.

MEISSNER, H. P.; TESTER, J. W. **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.**, v. 11, p. 128-133, 1972.

MEISSNER, H. P.; KUSIK, C. L. **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.**, v. 12, p. 205-208, 1973.

MERANDA, D.; FURTER, W. F. Vapor-liquid equilibrium in Alcohol-water systems containing dissolved acetate salts. **AICHE Journal**, v 17, n 1, p 38-42, Jan. 1971.

MERANDA, D.; FURTER, W. F. Salt effect on Vapor-liquid: Some anomalies. **AICHE Journal**, v 20, n 1, p 103-108, Jan. 1974.

MODELL, M.; REID, R.C. **Thermodynamic and its applications**. 2^oed. Englewoods Cliffs: Prentice-Hall, 1983, 450p

MOCK, B.; EVANS, L. B., CHEN, C. C. **AICHE Journal**, MEISSNER, H. P., TESTER, J. W. **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.**, v. 32, p. 1655-1664, 1986.

MOROZOV A.V.; SARKISOV A.G.; TUROVSKII V.B.; ILYASKIN, V.I.
ZH.FIZ.KHIM. 52(1978)1821

NELDER, J. A.; MEAD, R. A Simplex Method for Function Minimization, **Computer Journal**, v. 7, p. 308-313, 1965.

NIESEN, V.G.; YESAVAGE, V.F. Application of a Maximum Likelihood Method using Implicit Constraints to Determine Equation of State parameters from Binary Phase Behavior Data, **Fluid Phase Equilibria**, v. 50, p. 249-266, 1989.

NOVÁK, J. P.; MATOUS, J. e PICK, J. **Liquid-liquid equilibria. Studies in modern thermodynamics 7**. Amsterdam: Elsevier, 1987, 320p.

NUNHEZ, J. R.; MORI, M.; D'AVILA, S. G. **Computers Chem. Eng.** v. 17(11), p. 1091-1099, 1993.

OLAYA, MM; GARCIA, A.N; MARCILLA, A. Liquid-liquid-solid equilibria for the quaternary system water+acetone+1-butanol+sodium chloride at 25°C. **J. Chem. Eng. Data**, v. 41, p. 910-917, 1996.

PITZER, K. S. **J. Phys. Chem.**, v. 77, p. 268-277, 1973.

PITZER, K. S. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 102, p. 2902-2906, 1980.

PRAUSNITS, J.M. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 2^oed. Englewoods Cliffs: Prentice-Hall, 1985.

PRATT, H.R.C.; GLOVER, S.T. Liquid-liquid extraction: removal acetone and acetaldehyde from vinyl acetate with water in a packed column. **Trans. Inst. Chem. Eng.**, v. 24, p. 54-65, 1946. apud RUIZ, B.F.; PRATS, R.D. Quaternary liquid-liquid equilibria: experimental determination and correlation of equilibrium data. Part I. System water/acetone/acetic acid/chloroform. **Fluid Phase Equilibria**, v. 10, p. 77-93, 1983.

REJENDRAN, M.; RENGANARAYANAN, S.; SRINIVASAN, D.. salt effect in phase equilibria: effect of dissolved inorganic salts on the liquid-liquid equilibria of benzene- 2-propanol – watersystem and the vapor-liquid equilibria of its constituent binaries. **Fluid Phase Equilibria**, v. 50, p. 133-164, 1989.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures, **AIChE Journal**, v. 14, p. 135-144, 1968.

RIEBLING, R.W.; CONTI, J.J. Prediction of quaternary liquid equilibria. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v.6, p. 364-370, 1967

ROWLIHSON, J.S.. **Liquids and liquid mixtures**. 2^oed. London: Butterworth & Co. Ltd., 1969.

RUIZ, B.F.; MARCILLA, G.A.F.. Some comments on the study of the salting out in liquid-liquid equilibrium. **Fluid Phase Equilibria**, v. 89, p. 387-395, 1993.

RUIZ, B.F.; PRATS, R.D. Quaternary liquid-liquid equilibria: experimental determination and correlation of equilibrium data. Part I. System water/acetone/acetic acid/chloroform. **Fluid Phase Equilibria**, v. 10, p. 77-93, 1983.

RUIZ, B.F.; PRATS, R.D. Quaternary liquid-liquid equilibria: experimental determination and correlation of equilibrium data. Part III. New methods of representation and correlation of liquid-liquid equilibria in quaternary system. **Fluid Phase Equilibria**, v. 10, p. 115-124, 1983.

SÁNCHEZ, C. E. V.; **Modelagem e predição de atividade de água em fluidos alimentícios**. Campinas: FEA, UNICAMP, 1999, Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1999, 132p.

SANDLER, S. I. **Models for thermodynamic and phase equilibria calculations**. New York : M. Dekker, 1993. 686p..

SANTOS, G. R.; D'ÁVILA, S. G.; AZNAR, M. Salt effect on liquid-liquid equilibrium in the water-ethanol- 1-pentanol system. **EQUIFASE 99**; p. 193-201, 1999.

SANTOS, G. R.; **Equilíbrio Líquido-líquido em sistemas eletrolíticos aquosos**. Campinas: FEQ, UNICAMP, 1999, Tese (mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999, 126p.

SARAVANAN G.; SRINIVASAN D. Liquid-liquid equilibria for the system ethyl acetate-acetic acid-water in the presence of dissolved inorganic salts. **J. Chem. Eng. Data**, v. 30, p. 166-171, 1985.

SAYAR, A.A. Liquid-liquid equilibria of some water+2-propanol+solvent ternaries. **J. Chem. Eng. Data**, v. 36, p. 61-65, 1991.

- SKJØLD-JORGENSEN, S., RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. On the Temperature Dependence of the UNIQUAC/UNIFAC Models, **Chem. Eng. Sci.**, v. 35, p.2389-2403, 1980.
- SKJØLD-JORGENSEN, S., Gas Solubility Calculations. II. Application of a New Group Contribution Equation of State, **Fluid Phase Equilibria**, v 16, p.317-351, 1984.
- SOLONKO, V.P.; PANASYUK, V.D.; ZELENSKAYA, A.M. Mutual solubility in the four-component system water/acetone/ethanol/butanol. **Appl. Chem. USSR**, v. 35, p. 602-606, 1962.
- STOKES, R.H.; ROBINSON, R.A. Ionic hydration and activity in electrolyte solutions. **J. Am. Chem. Soc.** v. 70, p. 1870-1878, 1948.
- STRAGEVITCH, L. **Equilíbrio líquido-líquido em extração de aromáticos**. Campinas: FEQ, UNICAMP, 1992, 72p. Tese (mestrado.) - Faculdade de Eng. Química. Universidade Estadual de Campinas, 1992
- STRAGEVITCH, L. **Equilíbrio líquido-líquido de misturas de não-eletrólitos**. Campinas: FEQ, UNICAMP, 1997, 360p. Tese (doutorado) - Faculdade de Eng. Química. Universidade Estadual de Campinas, 1997
- STRAGEVITCH, L; D'ÁVILA, S.G. **Metodologia para a determinação de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido**. 12º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 532. Porto Alegre- RS, 1998
- SØRENSEN, J.M.; MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Liquid-liquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction – part II. **Fluid Phase Equilibria**, v. 3, p. 47-82, 1979.

TOCHIGI, K.; KOJIMA, K.; FREDENSLUND, A., Prediction of Vapor-Liquid-Liquid Equilibria using the UNIFAC, Modified UNIFAC and GC-EOS Models, . **Fluid Phase Equilibria**, v. 25, p.231-235, 1986.

TREYBAL R. E., **Liquid Extraction**, 2^oed. New York: McGraw-Hill, 1963.

VIANNA, R.F. **Efeitos da adição de eletrólito no equilíbrio líquido-líquido**. Campinas: FEQ, UNICAMP, 1991. Tese (mestrado) - Faculdade de Eng. Química, Universidade Estadual de Campinas, 1991

WEIDLICH, U.; GMEHLING, J. A Modified UNIFAC Model. I. Prediction of ELV, h^E , γ^∞ . **Ind. Eng. Chem. Res.**, . v 26, p 1372-1381, 1987.

WILSON, G. M., **J. Am. Chem. Soc.**, v 86, p 127, 1964.

WU, H.S.; SANDLER, S.I. Use of ab initio quantum mechanics calculations in group contribution methods. 1. Theory and the basis for group identifications. **Ind. Eng. Chem. Res.** v 30, p 881-889, 1991.

WU, H.S.; SANDLER, S.I. Use of ab initio quantum mechanics calculations in group contribution methods. 2. Test of new group in UNIFAC. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 30, p 889-897, 1991

YAMAMOTO, H.; TERANO, T. NISHI, Y. e TOKUNAGA, J. Vapor-liquid equilibria for methanol + ethanol + calcium chloride, +ammonium iodide, and + sodium iodide at 298.15K. **J. Chem. Eng. Data**, v. 40, p. 472-477, 1995.

ANEXO

ANEXO I - ROTINA DE CÁLCULO

Tabela A. 1: Rotina de cálculo utilizada na determinação da composição mássica do sistema (livre de sal). As curvas de calibração dos componentes também fazem parte da tabela.

ROTINA DE CÁLCULO			
Célula = 1	Temperatura = 80°C		
Sistema = Água / 1-Butanol / 2-Propanol / KBr (5% em massa)			
ANÁLISE CROMATOGRÁFICA			
Fase Orgânica			
Componente	Curva de calibração	Fração mássica	Fração mássica média
Água	$0,00794 + 1,42418E-07*X$	0,2484	0,24877
2-Propanol	$- 0,00104+3,03606E-07*X - 1,49827E-13*X^2 + 4,99171E-20*X^3$	0,0871	0,08652
1-Butanol	$- 0,0000507024 + 3,0728E-07*X - 5,88372E-14*X^2 + 1,14735E-20*X^3$	0,6645	0,66471
Desvio padrão			
Água	$0,00794 + 1,42418E-07*X$	0,2514	0,002433
2-Propanol	$- 0,00104+3,03606E-07*X - 1,49827E-13*X^2 + 4,99171E-20*X^3$	0,0866	0,000556
1-Butanol	$- 0,0000507024 + 3,0728E-07*X - 5,88372E-14*X^2 + 1,14735E-20*X^3$	0,6621	0,002717
Água	$0,00794 + 1,42418E-07*X$	0,2465	
2-Propanol	$- 0,00104+3,03606E-07*X - 1,49827E-13*X^2 + 4,99171E-20*X^3$	0,0860	
1-Butanol	$- 0,0000507024 + 3,0728E-07*X - 5,88372E-14*X^2 + 1,14735E-20*X^3$	0,6675	

Continuação

Fase Aquosa			
Componente	Curva de calibração	Fração mássica	Fração mássica média
Água	$0,00794 + 1,42418E-07*X$	0,9041	0,91120
2-Propanol	$- 0,00104 + 3,03606E-07*X - 1,49827E-13*X^2 + 4,99171E-20*X^3$	0,0219	0,02145
1-Butanol	$- 5,07024E-05 + 3,0728E-07*X - 5,88372E-14*X^2 + 1,14735E-20E*X^3$	0,0740	0,06734
			Desvio padrão
Água	$0,00794 + 1,42418E-07*X$	0,9138	0,005051
2-Propanol	$- 0,00104 + 3,03606E-07*X - 1,49827E-13*X^2 + 4,99171E-20*X^3$	0,0213	0,000309
1-Butanol	$- 5,07024E-05 + 3,0728E-07*X - 5,88372E-14*X^2 + 1,14735E-20E*X^3$	0,0648	0,004759
Água	$0,00794 + 1,42418E-07*X$	0,9156	
2-Propanol	$- 0,00104 + 3,03606E-07*X - 1,49827E-13*X^2 + 4,99171E-20*X^3$	0,0212	
1-Butanol	$- 5,07024E-05 + 3,0728E-07*X - 5,88372E-14*X^2 + 1,14735E-20E*X^3$	0,0632	

Onde: A = Área do pico registrada pelo cromatógrafo e X mássico = Fração mássica

Tabela A. 2: Rotina de cálculo utilizada na obtenção da fração mássica de sal em ambas as fases do sistema em análise.

ANÁLISE GRAVIMÉTRICA		
Fase Orgânica		
	Amostra 1	Amostra 2
Massa do vidro (g)	3,8819	3,9058
Vidro + Amostra (g)	4,7916	4,8141
Vidro + sal (g) (após secagem)	3,8867	3,9106
Massa Amostra (g)	0,9097	0,9083
Massa Sal (g)	0,0048	0,0048
Fração mássica (Massa Sal/Massa Amostra)	5,276E-03	5,285E-03
Fração mássica média	5,281E-03	
Desvio Padrão	4,066E-06	
Fase Aquosa		
	Amostra 1	Amostra 2
Peso do vidro (g)	4,0646	4,1121
Vidro + Amostra (g)	5,1697	5,2684
Vidro + sal (g) (após secagem)	4,1573	4,2125
Peso Amostra (g)	1,1051	1,1563
Peso Sal (g)	0,0927	0,1004
Fração mássica (Peso Sal/Peso Amostra)	8,388E-02	8,683E-02
Fração mássica média	8,536E-02	
Desvio Padrão	1,472E-03	

Tabela A. 3: Composição mássica global do sistema, calculada a partir dos resultados das análises cromatográficas e gravimétricas das fases do sistema quaternário em equilíbrio.

COMPOSIÇÃO GLOBAL DO SISTEMA			
Fase Orgânica			
Fração mássica sal		Multiplica-se as composições fornecidas pelo Cromatógrafo por: (1 - Fração mássica sal)	
5,281E-03		9,947E-01	
Água	0,24877*9,947E-01	2,475E-01	24,7453 %
2-Propanol	0,08652*9,947E-01	8,611E-02	8,6110 %
1-Butanol	0,66471*9,947E-01	6,612E-01	66,1190 %
Sal (KBr)	5,281E-03	5,281E-03	0,5281 %
Somatório	→	1,000E+00	100 %
Fase Aquosa			
Fração mássica sal		Multiplica-se as composições fornecidas pelo Cromatógrafo por: (1 - Fração mássica sal)	
8,536E-02		9,146E-01	
Água	0,91120*9,146E-01	8,334E-01	83,3393 %
2-Propanol	0,02145*9,146E-01	1,963E-02	1,9634 %
1-Butanol	0,06734*9,146E-01	6,159E-02	6,1586 %
Sal (KBr)	8,536E-02	8,536E-02	8,5356 %
Somatório	→	1,000E+00	100 %

ANEXO II - TABELAS COM OS DADOS EXPERIMENTAIS

Tabela A. 4: Frações mássicas e Desvio absoluto para o sistema água / 2-propanol / 1-butanol à T = 80°C obtidas por MOROZOV et al (1978) e obtidas neste trabalho.

COMPOSIÇÃO GLOBAL DOS SISTEMAS			% MASSA			
Desvio Absoluto	MOROZOV		T=80C Componentes	NESTE TRABALHO		Desvio Absoluto
	Fase Orgânica	Fase Aquosa		Fase Orgânica	Fase Aquosa	
0,0146	0,3090	0,8900	Água	0,3001	0,9251	0,0002
	0,0649	0,0299	2-propanol	0,0422	0,0111	
	0,6260	0,0800	1-butanol	0,6577	0,0639	
0,0213	0,3309	0,8641	Água	0,3167	0,9204	0,0029
	0,0943	0,0449	2-propanol	0,0605	0,0147	
	0,5749	0,0910	1-butanol	0,6228	0,0649	
0,0330	0,3681	0,8291	Água	0,3332	0,9157	0,0046
	0,1188	0,0609	2-propanol	0,0788	0,0184	
	0,5131	0,1100	1-butanol	0,5880	0,0659	
Desvio Global 0,0224	0,4212	0,7502	Água	0,3732	0,8957	0,0029
	0,1408	0,0888	2-propanol	0,1028	0,0323	
	0,4381	0,1610	1-butanol	0,5240	0,0721	
			Água	0,4133	0,8756	0,0025
			2-propanol	0,1267	0,0461	
			1-butanol	0,4601	0,0783	
			Água	0,4450	0,8654	0,0018
			2-propanol	0,1346	0,0524	
			1-butanol	0,4204	0,0823	
			Água	0,4767	0,8551	Desvio Global 0,0025
			2-propanol	0,1425	0,0586	
			1-butanol	0,3808	0,0863	

Tabela A. 5: Frações mássicas para o sistema água / 2-propanol / 1-butanol / KBr em testes realizados à T = 80°C e com 5 e 10 % em massa de sal na composição inicial do sistema.

COMPOSIÇÃO GLOBAL DOS SISTEMAS			% MASSA			
Desvio Absoluto	KBr (5%)		T=80C Componentes	KBr (10%)		Desvio Absoluto
	Fase Orgânica	Fase Aquosa		Fase Orgânica	Fase Aquosa	
Desvio Global 0,0014	0,2475	0,8334	Água	0,2129	0,7888	Desvio Global 0,0011
	0,0861	0,0196	2-propanol	0,0898	0,0162	
	0,6612	0,0616	1-butanol	0,6895	0,0433	
	0,0053	0,0814	KBr	0,0078	0,1511	
0,0008	0,2502	0,8308	Água	0,2214	0,7855	0,0005
	0,0982	0,0261	2-propanol	0,1114	0,0210	
	0,6476	0,0612	1-butanol	0,6580	0,0420	
	0,0054	0,0819	KBr	0,0092	0,1515	
0,0012	0,2597	0,8289	Água	0,2322	0,7786	0,0007
	0,1082	0,0274	2-propanol	0,1369	0,0274	
	0,6262	0,0612	1-butanol	0,6204	0,0408	
	0,0060	0,0826	KBr	0,0105	0,1532	
0,0010	0,2703	0,8221	Água	0,2370	0,7746	0,0009
	0,1304	0,0352	2-propanol	0,1490	0,0318	
	0,5915	0,0588	1-butanol	0,6030	0,0413	
	0,0078	0,0839	KBr	0,0110	0,1523	
0,0023	0,2831	0,8150	Água	0,2478	0,7677	0,0011
	0,1363	0,0391	2-propanol	0,1648	0,0345	
	0,5727	0,0600	1-butanol	0,5749	0,0414	
	0,0079	0,0859	KBr	0,0126	0,1564	
0,0008	0,3005	0,8037	Água	0,2518	0,7619	0,0012
	0,1640	0,0494	2-propanol	0,1759	0,0398	
	0,5256	0,0600	1-butanol	0,5596	0,0398	
	0,0100	0,0869	KBr	0,0127	0,1589	
0,0001	0,3133	0,7902	Água	0,2667	0,7604	0,0020
	0,1717	0,0536	2-propanol	0,1869	0,0436	
	0,5027	0,0634	1-butanol	0,5315	0,0385	
	0,0123	0,0928	KBr	0,0148	0,1575	

Tabela A. 6: Frações mássicas para o sistema água / 2-propanol / 1-butanol / MgCl₂ em testes realizados à T = 80°C e com 5 e 10 % em massa de sal na composição inicial do sistema.

COMPOSIÇÃO GLOBAL DOS SISTEMAS			% MASSA			
MgCl ₂ (5%)			T=80C	MgCl ₂ (10%)		
Desvio Absoluto	Fase Orgânica	Fase Aquosa	Componentes	Fase Orgânica	Fase Aquosa	Desvio Absoluto
Desvio Global 0,0026	0,1858	0,9113	Água	0,1748	0,8252	Desvio Global 0,0053
	0,0914	0,0033	2-propanol	0,1737	0,0270	
	0,7208	0,0046	1-butanol	0,6434	0,0112	
	0,0020	0,0808	MgCl ₂	0,0081	0,1365	
0,0025	0,1981	0,9004	água	0,1751	0,8338	0,0013
	0,1084	0,0099	2-propanol	0,0902	0,0126	
	0,6915	0,0090	1-butanol	0,7259	0,0108	
	0,0020	0,0808	MgCl ₂	0,0088	0,1429	
0,0052	0,2015	0,8851	água	0,1751	0,8162	0,0015
	0,1231	0,0154	2-propanol	0,1387	0,0193	
	0,6726	0,0117	1-butanol	0,6757	0,0103	
	0,0028	0,0878	MgCl ₂	0,0105	0,1542	
0,0011	0,2100	0,8879	água	0,1828	0,8197	0,0053
	0,1350	0,0210	2-propanol	0,2084	0,0345	
	0,6520	0,0125	1-butanol	0,5987	0,0128	
	0,0030	0,0785	MgCl ₂	0,0101	0,1330	
0,0006	0,2175	0,8756	água	0,1903	0,7910	0,0074
	0,1607	0,0257	2-propanol	0,2361	0,0493	
	0,6183	0,0135	1-butanol	0,5610	0,0162	
	0,0035	0,0852	MgCl ₂	0,0127	0,1435	
0,0021	0,2271	0,8752	água	0,2144	0,7837	0,0092
	0,1839	0,0321	2-propanol	0,2722	0,0608	
	0,5811	0,0153	1-butanol	0,4999	0,0200	
	0,0079	0,0774	MgCl ₂	0,0135	0,1355	

Tabela A. 7: Frações mássicas das linhas de amarração que compõem o ELL do sistema água / 2-propanol / 1-butanol em testes realizados à T = 40°C. Sistema sem eletrólito.

COMPOSIÇÃO GLOBAL DOS SISTEMAS			MASSA %			
Desvio Absoluto	SEM SAL		T=40C Componentes	SEM SAL		Desvio Absoluto
	Fase Orgânica	Fase Aquosa		Fase Orgânica	Fase Aquosa	
Desvio Global 0,0022	0,2326	0,9012	água	0,2887	0,8560	0,0021
	0,0805	0,0241	2-propanol	0,1359	0,0597	
	0,6869	0,0748	1-butanol	0,5754	0,0844	
0,0031	0,2546	0,8813	água	0,2990	0,8506	0,0014
	0,1028	0,0401	2-propanol	0,1420	0,0648	
	0,6426	0,0786	1-butanol	0,5590	0,0846	
0,0026	0,2674	0,8710	água	0,3180	0,8405	0,0013
	0,1168	0,0481	2-propanol	0,1568	0,0727	
	0,6158	0,0809	1-butanol	0,5253	0,0868	
0,0014	0,2773	0,8650	água			
	0,1234	0,0528	2-propanol			
	0,5993	0,0822	1-butanol			

Tabela A. 8: Frações mássicas para o sistema água / 2-propanol / 1-butanol / KBr em testes realizados à T = 40°C e com 5 e 10 % em massa de sal na composição inicial do sistema.

COMPOSIÇÃO GLOBAL DOS SISTEMAS			% MASSA			
Desvio Absoluto	KBr (5%)		T=40C Componentes	KBr (10%)		Desvio Absoluto
	Fase Orgânica	Fase Aquosa		Fase Orgânica	Fase Aquosa	
Desvio Global 0,0014	0,2019	0,83019	água	0,1821	0,80389	Desvio Global 0,0025
	0,1055	0,0318	2-propanol	0,1125	0,0230	
	0,6884	0,0584	1-butanol	0,6989	0,0309	
	0,0042	0,0797	KBr	0,0065	0,1422	
0,0011	0,2120	0,8257	água	0,1847	0,7916	0,0005
	0,1129	0,0364	2-propanol	0,1267	0,0286	
	0,6681	0,0579	1-butanol	0,6816	0,0336	
	0,0070	0,0802	KBr	0,0070	0,1462	
0,0017	0,2159	0,8244	água	0,1849	0,7636	0,0028
	0,1172	0,0383	2-propanol	0,1350	0,0316	
	0,6600	0,0572	1-butanol	0,6727	0,0330	
	0,0070	0,0802	KBr	0,0074	0,1717	
0,0016	0,2199	0,8249	água	0,1918	0,7665	0,0048
	0,1210	0,0402	2-propanol	0,1464	0,0377	
	0,6533	0,0574	1-butanol	0,6510	0,0358	
	0,0059	0,0775	KBr	0,0107	0,1600	
0,0008	0,2335	0,8187	água	0,2004	0,7612	0,0011
	0,1409	0,0477	2-propanol	0,1657	0,0414	
	0,6214	0,0569	1-butanol	0,6241	0,0382	
	0,0043	0,0766	KBr	0,0099	0,1592	
0,0005	0,2389	0,8140	água	0,2037	0,7432	0,0018
	0,1513	0,0500	2-propanol	0,1747	0,0462	
	0,6051	0,0572	1-butanol	0,6142	0,0388	
	0,0047	0,0788	KBr	0,0074	0,1717	
0,0010	0,2476	0,8047	água			
	0,1672	0,0571	2-propanol			
	0,5793	0,0572	1-butanol			
	0,0059	0,0811	KBr			

Tabela A. 9: Frações mássicas para o sistema água / 2-propanol / 1-butanol / MgCl₂ em testes realizados à T = 40°C e com 5 e 10 % em massa de sal na composição inicial do sistema.

COMPOSIÇÃO GLOBAL DOS SISTEMAS			% MASSA			
MgCl ₂ (5%)			T=40C	MgCl ₂ (10%)		
Desvio Absoluto	Fase Orgânica	Fase Aquosa	Componentes	Fase Orgânica	Fase Aquosa	Desvio Absoluto
Desvio Global 0,0035	0,1591	0,9137	água	0,1119	0,8709	Desvio Global 0,0023
	0,0885	0,0146	2-propanol	0,0021	0,0000	
	0,7506	0,0127	1-butanol	0,8826	0,0000	
	0,0018	0,0588	MgCl ₂	0,0033	0,1291	
0,0021	0,1570	0,9129	água	0,1186	0,8590	0,0023
	0,0594	0,0088	2-propanol	0,0947	0,0067	
	0,7805	0,0128	1-butanol	0,7844	0,0011	
	0,0032	0,0655	MgCl ₂	0,0022	0,1332	
0,0027	0,1610	0,8928	água	0,1211	0,8575	0,0027
	0,1156	0,0212	2-propanol	0,1333	0,0107	
	0,7196	0,0135	1-butanol	0,7405	0,0010	
	0,0038	0,0725	MgCl ₂	0,0052	0,1319	
0,0053	0,1611	0,8871	água	0,1240	0,8469	0,0018
	0,1239	0,0266	2-propanol	0,1484	0,0148	
	0,7100	0,0116	1-butanol	0,7211	0,0010	
	0,0050	0,0747	MgCl ₂	0,0064	0,1367	
0,0018	0,1621	0,8690	água	0,1263	0,8319	0,0015
	0,1529	0,0361	2-propanol	0,1588	0,0208	
	0,6784	0,0142	1-butanol	0,7103	0,0011	
	0,0066	0,0808	MgCl ₂	0,0046	0,1449	
0,0008	0,1639	0,8544	água	0,1286	0,5518	0,0029
	0,1673	0,0427	2-propanol	0,1678	0,0180	
	0,6604	0,0152	1-butanol	0,6957	0,0015	
	0,0084	0,0877	MgCl ₂	0,0079	0,1453	

Tabela A. 10: Frações mássicas para o sistema água / terc-butanol / 1-butanol à 20 e 30°C. Os desvios também constam na tabela.

COMPOSIÇÃO GLOBAL DOS SISTEMAS			% MASSA			
Desvio Absoluto	T = 20°C		SEM SAL Componentes	T = 30°C		Desvio Absoluto
	Fase Orgânica	Fase Aquosa		Fase Orgânica	Fase Aquosa	
0,0003	0,2823	0,8812	Água	0,2317	0,8937	0,0002
	0,2567	0,0763	Terc-butanol	0,1512	0,0369	
	0,4610	0,0434	1-butanol	0,6172	0,0694	
0,0007	0,2421	0,9099	Água	0,2466	0,8827	0,0018
	0,1901	0,0403	Terc-butanol	0,1934	0,0513	
	0,5679	0,0498	1-butanol	0,5600	0,0661	
0,0017	0,3079	0,8702	Água	0,2798	0,8603	0,0025
	0,2956	0,0904	Terc-butanol	0,2658	0,0832	
	0,3966	0,0395	1-butanol	0,4545	0,0566	
0,0008	0,2238	0,9385	Água	0,2614	0,8709	0,0019
	0,1648	0,0169	Terc-butanol	0,2274	0,0691	
	0,6117	0,0446	1-butanol	0,5113	0,0601	
0,0117	0,2109	0,9628	Água	0,2392	0,8882	0,0025
	0,1411	0,0045	Terc-butanol	0,1723	0,0441	
	0,6480	0,0372	1-butanol	0,5886	0,0677	
0,0057	0,2556	0,8947	Água	0,2549	0,8769	0,0021
	0,2317	0,0596	Terc-butanol	0,2094	0,0601	
	0,5127	0,0457	1-butanol	0,5357	0,0630	
Desvio Global			Água	0,2706	0,8656	Desvio Global
0,0035			Terc-butanol	0,2466	0,0761	
			1-butanol	0,4829	0,0583	0,0019

Tabela A. 11: Frações mássicas para o sistema água / terc-butanol / 1-butanol à 40°C. Os desvios pontuais e absoluto também constam na tabela.

COMPOSIÇÃO GLOBAL DOS SISTEMAS			% MASSA			
Desvio Absoluto	T=40°C		SEM SAL Componentes	Fase Orgânica	Fase Aquosa	Desvio Absoluto
	Fase Orgânica	Fase Aquosa				
0,0036	0,2409	0,8697	Água			
	0,1463	0,0480	Terc-butanol			
	0,6128	0,0823	1-butanol			
0,0012	0,2511	0,8576	Água			
	0,1839	0,0632	Terc-butanol			
	0,5650	0,0792	1-butanol			
0,0030	0,2887	0,8378	Água			
	0,2601	0,0922	Terc-butanol			
	0,4512	0,0700	1-butanol			
0,0020	0,2667	0,8463	Água			
	0,2250	0,0794	Terc-butanol			
	0,5084	0,0743	1-butanol			
0,0002	0,2460	0,8636	Água			
	0,1651	0,0556	Terc-butanol			
	0,5889	0,0808	1-butanol			
0,0019	0,2618	0,8529	Água			
	0,2038	0,0707	Terc-butanol			
	0,5344	0,0765	1-butanol			
Desvio Global 0,0024	0,2777	0,8421	Água			
	0,2425	0,0858	Terc-butanol			
	0,4798	0,0721	1-butanol			

Tabela A. 12: Frações mássicas para o sistema água / terc-butanol / 1-butanol / KBr em testes realizados à 20°C e com 5 e 10 % em massa de sal na composição inicial do sistema.

COMPOSIÇÃO GLOBAL DOS SISTEMAS			% MASSA			
Desvio Absoluto	KBr (5%)		T=20C Componentes	KBr (10%)		Desvio Absoluto
	Fase Orgânica	Fase Aquosa		Fase Orgânica	Fase Aquosa	
Desvio Global 0,0011	0,1809	0,8301	água	0,1490	0,7783	Desvio Global 0,0028
	0,1515	0,0327	Terc-butanol	0,1480	0,0263	
0,0015	0,6645	0,0543	1-butanol	0,6984	0,0381	0,0001
	0,0031	0,0830	KBr	0,0046	0,1574	
	0,1867	0,8300	água	0,1560	0,7775	
	0,1721	0,0384	Terc-butanol	0,1764	0,0316	
0,0010	0,6384	0,0497	1-butanol	0,6627	0,0358	0,0027
	0,0028	0,0819	KBr	0,0048	0,1552	
	0,1924	0,8300	água	0,1630	0,7767	
	0,1927	0,0442	Terc-butanol	0,2049	0,0369	
0,0016	0,6124	0,0450	1-butanol	0,6271	0,0334	0,0042
	0,0025	0,0808	KBr	0,0051	0,1530	
	0,1980	0,8225	água	0,1653	0,7712	
	0,2146	0,0504	Terc-butanol	0,2216	0,0414	
0,0007	0,5843	0,0437	1-butanol	0,6080	0,0317	0,0035
	0,0031	0,0834	KBr	0,0051	0,1557	
	0,2016	0,8187	água	0,1693	0,7669	
	0,2390	0,0561	Terc-butanol	0,2461	0,0459	
0,0004	0,5558	0,0392	1-butanol	0,5795	0,0288	0,0021
	0,0037	0,0861	KBr	0,0051	0,1584	
	0,2093	0,8133	água	0,1745	0,7616	
	0,2570	0,0623	Terc-butanol	0,2667	0,0510	
0,0004	0,5299	0,0376	1-butanol	0,5530	0,0275	0,0028
	0,0038	0,0868	KBr	0,0059	0,1598	
	0,2169	0,8080	água	0,1797	0,7564	
	0,2751	0,0685	Terc-butanol	0,2872	0,0562	
	0,5041	0,0361	1-butanol	0,5264	0,0262	
	0,0039	0,0874	KBr	0,0067	0,1612	

Tabela A. 13: Frações mássicas para o sistema água / terc-butanol / 1-butanol / KBr em testes realizados à 40°C e com 10 % em massa de sal na composição inicial do sistema.

COMPOSIÇÃO GLOBAL DOS SISTEMAS			% MASSA			
Desvio Absoluto	KBr (10%)		T=40C Componentes	Fase Orgânica	Fase Aquosa	Desvio Absoluto
	Fase Orgânica	Fase Aquosa				
Desvio Global 0,0021	0,1607	0,7780	água			
	0,1563	0,0266	Terc-butanol			
	0,6797	0,0388	1-butanol			
	0,0033	0,1566	KBr			
0,0025	0,1705	0,7820	água			
	0,2054	0,0306	Terc-butanol			
	0,6198	0,0336	1-butanol			
	0,0043	0,1539	KBr			
0,0017	0,1730	0,7759	água			
	0,2272	0,0353	Terc-butanol			
	0,5951	0,0309	1-butanol			
	0,0047	0,1579	KBr			
0,0031	0,1757	0,7712	água			
	0,2515	0,0391	Terc-butanol			
	0,5677	0,0278	1-butanol			
	0,0051	0,1619	KBr			
0,0007	0,1849	0,7675	água			
	0,2956	0,0443	Terc-butanol			
	0,5139	0,0236	1-butanol			
	0,0056	0,1647	KBr			

Tabela A. 14: Frações mássicas para o sistema água / terc-butanol / 1-butanol / MgCl₂ em testes realizados à 20°C e com 2 e 5 % em massa de sal na composição inicial do sistema.

COMPOSIÇÃO GLOBAL DOS SISTEMAS			% MASSA			
Desvio Absoluto	MgCl ₂ (5%)		T=20C Componentes	MgCl ₂ (2%)		Desvio Absoluto
	Fase Orgânica	Fase Aquosa		Fase Orgânica	Fase Aquosa	
Desvio Global 0,0015	0,1511	0,9300	água	0,1775	0,9621	Desvio Global 0,0015
	0,1560	0,0013	Terc-butanol	0,1265	0,0000	
	0,6919	0,0003	1-butanol	0,6959	0,0054	
	0,0010	0,0684	MgCl ₂	0,0002	0,0325	
0,0015	0,1558	0,9274	água	0,1858	0,9628	0,0002
	0,1789	0,0007	Terc-butanol	0,1535	0,0000	
	0,6646	0,0017	1-butanol	0,6605	0,0048	
	0,0007	0,0702	MgCl ₂	0,0003	0,0324	
0,0017	0,1605	0,9248	água	0,1941	0,9636	0,0021
	0,2017	0,0000	Terc-butanol	0,1804	0,0000	
	0,6374	0,0032	1-butanol	0,6251	0,0042	
	0,0004	0,0720	MgCl ₂	0,0004	0,0323	
0,0011	0,1638	0,9263	água	0,2000	0,9642	0,0026
	0,2213	0,0003	Terc-butanol	0,1920	0,0011	
	0,6143	0,0011	1-butanol	0,6077	0,0024	
	0,0007	0,0723	MgCl ₂	0,0004	0,0323	
0,0017	0,1706	0,9275	água	0,2109	0,9677	0,0014
	0,2446	0,0000	Terc-butanol	0,2203	0,0000	
	0,5838	0,0000	1-butanol	0,5684	0,0000	
	0,0009	0,0725	MgCl ₂	0,0004	0,0323	
0,0014	0,1716	0,9231	água	0,2141	0,9648	0,0024
	0,2635	0,0000	Terc-butanol	0,2304	0,0022	
	0,5633	0,0006	1-butanol	0,5548	0,0000	
	0,0016	0,0764	MgCl ₂	0,0007	0,0330	
0,0008	0,1725	0,9186	água	0,2172	0,9619	0,0004
	0,2823	0,0000	Terc-butanol	0,2404	0,0045	
	0,5429	0,0011	1-butanol	0,5413	0,0000	
	0,0023	0,0803	MgCl ₂	0,0011	0,03366	

Tabela A. 15: Frações mássicas para o sistema água / terc-butanol / 1-butanol / MgCl₂ em testes realizados à 40°C e com 2 e 5 % em massa de sal na composição inicial do sistema.

COMPOSIÇÃO GLOBAL DOS SISTEMAS			% MASSA			
Desvio Absoluto	MgCl ₂ (5%)		T=40C Componentes	MgCl ₂ (2%)		Desvio Absoluto
	Fase Orgânica	Fase Aquosa		Fase Orgânica	Fase Aquosa	
Desvio Global 0,0006	0,1638	0,9235	água	0,1868	0,9563	Desvio Global 0,0026
	0,1342	0,0000	Terc-butanol	0,1361	0,0000	
	0,7011	0,0005	1-butanol	0,6769	0,0130	
	0,0010	0,0761	MgCl ₂	0,0002	0,0307	
0,0005	0,1691	0,9231	água	0,1939	0,9579	0,0002
	0,1585	0,0000	Terc-butanol	0,1588	0,0000	
	0,6714	0,0006	1-butanol	0,6471	0,0121	
	0,0010	0,0762	MgCl ₂	0,0002	0,0300	
0,0001	0,1745	0,9228	água	0,2010	0,9595	0,0023
	0,1828	0,0000	Terc-butanol	0,1815	0,0000	
	0,6417	0,0008	1-butanol	0,6174	0,0112	
	0,0011	0,0764	MgCl ₂	0,0002	0,0293	
0,0004	0,1777	0,9280	água	0,2070	0,9608	0,0043
	0,2035	0,0000	Terc-butanol	0,2037	0,0019	
	0,6176	0,0005	1-butanol	0,5891	0,0088	
	0,0012	0,0715	MgCl ₂	0,0002	0,0285	
0,0001	0,1845	0,9327	água	0,2154	0,9620	0,0011
	0,2274	0,0000	Terc-butanol	0,2299	0,0000	
	0,5868	0,0008	1-butanol	0,5545	0,0103	
	0,0014	0,0666	MgCl ₂	0,0002	0,0277	
0,0013	0,1864	0,9267	água	0,2200	0,9641	0,0021
	0,2484	0,0000	Terc-butanol	0,2487	0,0037	
	0,5638	0,0004	1-butanol	0,5310	0,0055	
	0,0014	0,0729	MgCl ₂	0,0004	0,0267	
0,0001	0,1883	0,9207	Água	0,2245	0,9663	0,0025
	0,2694	0,0000	Terc-butanol	0,2674	0,0074	
	0,5409	0,0000	1-butanol	0,5075	0,0007	
	0,0015	0,0793	MgCl ₂	0,0005	0,0256	

ANEXO III - MÉTODO SPLINE MODIFICADO

Uma linha de amarração de um sistema ternário com duas fases em equilíbrio é caracterizada por oito variáveis: pressão, temperatura e as composições de cada um dos três componentes em ambas as fases.

Pela regra das fases, esta linha de amarração fica inequivocamente determinada se forem fixadas três destas variáveis. Como tem uma influência muito pequena sobre o equilíbrio líquido-líquido, a pressão geralmente é considerada constante. Além disso, sistemas ternários normalmente são estudados a uma temperatura fixa. Desse modo, fixadas a pressão e a temperatura, uma linha de amarração de um sistema ternário bifásico fica estabelecida fixando-se a composição de um dos componentes em uma das fases.

As cinco composições restantes podem ser obtidas resolvendo-se as três equações de equilíbrio, aqui escrita na forma de igualdade de atividade entre as fases.

$$a_i^I(x^I) = a_i^{II}(x^{II}) \quad i = 1, 2, 3 \quad (1)$$

e mais outras duas equações de normalização das frações molares em cada fase.

$$x_1^I + x_2^I + x_3^I = 1 \quad (2)$$

$$x_1^{II} + x_2^{II} + x_3^{II} = 1 \quad (3)$$

Na equação (1), a_i é a atividade do componente i , e x é o vetor de frações molares x_i , onde $i = 1, 2, 3$ denota os componentes em ambas as fases, identificadas pelos sobrescritos I e II.

Este é o procedimento seguido no cálculo de linhas de amarração por modelos de energia livre de Gibbs excedente. Neste caso, o modelo é usado para calcular as três restrições na equação (1). Para calcular uma linha de amarração sem o uso desses modelos,

as três equações de igualdade de atividade foram substituídas por outras três dadas pelas funções *Spline*, ajustadas de acordo com o Método *Spline* modificado NUNHEZ (1993). Essas equações são:

$$x_2^I = f^I(x_3^I) \quad (4)$$

$$x_2^{II} = f^{II}(x_3^{II}) \quad (5)$$

$$x_2^* = f^*(x_3^{II}) \quad (6)$$

onde f é a função *Spline* cúbico. As equações 4 e 5 provêm do alisamento dos dados nos dois ramos da curva binodal, correspondentes às fases I e II, respectivamente. A equação 6 vem do alisamento da curva conjugada do Método das Paralelas COOLIDGE (1928), denotada aqui pelo asterisco (*) sobrescrito. Na figura 1, as funções *Spline* das equações (4) e (5) são as curvas que alisam os pontos experimentais representados por círculos e quadrados vazados, respectivamente, e a função *Spline* da equação (6) é a curva que alisa os quadrados cheios obtidos da interseção das retas paralelas aos lados do diagrama, as quais contêm os pontos experimentais em cada ramo da curva binodal, conforme o Método das Paralelas o requer.

Desse modo, com as equações (4-6) e (2,3) forma-se um novo conjunto de restrições, e sua solução será uma linha de amarração interpolada em um sistema ternário bifásico, diretamente das experimentais, sem o uso de modelos termodinâmicos. Por exemplo, fixando-se a fração molar do componente 3 na fase II x_3^{II} . Com esta, a função *Spline* f^{II} (equação 5) fornece x_2^{II} , e f^* (equação 6) fornece x_2^* , pois o Método das Paralelas na fase II possui inclinação de 90°. Com x_2^* , a outra reta do Método das Paralelas, correspondente à fase I, pode ser encontrada, pois sua inclinação é conhecida (135°) e deve interceptar a função f^I , ou seja, deve conter o ponto (x_3^{II}, x_2^*) . Deste modo:

$$h^I(x_3^I) = -x_3^I + (x_2^* + x_3^{II}) \quad (7)$$

Quando a reta $h^I(x_3^I)$ cruzar a função *Spline* $f^I(x_3^I)$ (equação 4), será possível encontrar x_3^I e, conseqüentemente, x_2^I . Neste caso será necessário resolver a equação implícita

$$h^I(x_3^I) = f^I(x_3^I) \quad (8)$$

Tarefa bastante simples usando Newton-Raphson, pois a primeira derivada de f^I está prontamente disponível no Método *Spline*. As frações molares restantes (x_1^I e x_1^{II}) são obtidas das equações (2) e (3).

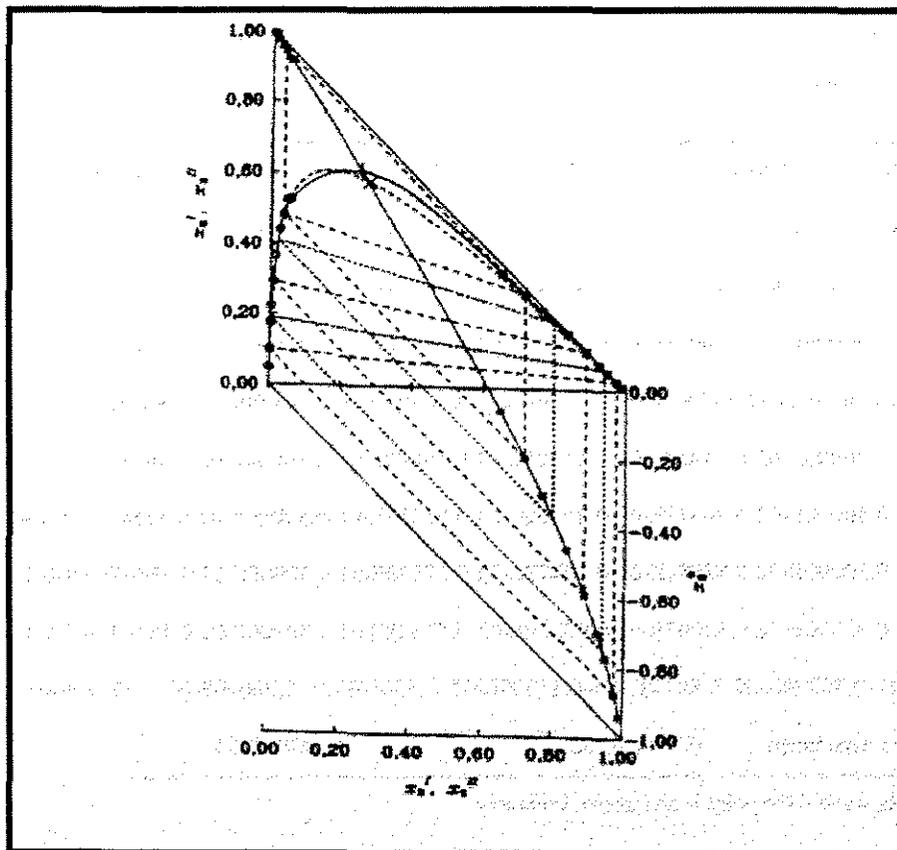


Figura A. 1: Ilustração da aplicação da metodologia para o sistema água / ácido acético / tetraclorometano à 25°C.

O programa POWERSPLINEELL.FOR. foi utilizado para estimar os desvios absolutos dos dados experimentais obtidos neste trabalho. Este programa constrói, a partir do ajustamento dos dados experimentais, três funções *Spline* cúbicas. Estas funções provêm

Data point	Standard Exp. X	Absolute deviation Fitted X	Absolute deviation	Standard Exp. Y	Absolute deviation Fitted Y	First deviation	Second derivative	Second derivative
* 1	0.68608	0.30000E-02	0.68584	0.24476E-03	0.75761E-01	0.30000E-02	0.75353E-01	0.40811E-03-0.59974
2	0.64208	0.30000E-02	0.64270	-0.62130E-03	0.99798E-01	0.30000E-02	0.10088	-0.10792E-02-0.57570
3	0.61164	0.30000E-02	0.61175	-0.10730E-03	0.11783	0.30000E-02	0.11804	-0.20291E-03-0.52882
* 4	0.60683	0.30000E-02	0.60658	0.25454E-03	0.12124	0.30000E-02	0.12075	0.49084E-03-0.51858
5	0.60130	0.30000E-02	0.60104	0.26357E-03	0.12410	0.30000E-02	0.12359	0.51930E-03-0.50754
6	0.55970	0.30000E-02	0.55961	0.83340E-04	0.14337	0.30000E-02	0.14318	0.18759E-03-0.44427
7	0.54527	0.30000E-02	0.54506	0.21034E-03	0.15003	0.30000E-02	0.14954	0.48902E-03-0.43012
8	0.53787	0.30000E-02	0.53830	-0.43381E-03	0.15141	0.30000E-02	0.15243	-0.10208E-02-0.42498
* 9	0.50938	0.30000E-02	0.50929	0.85961E-04	0.16476	0.30000E-02	0.16455	0.20803E-03-0.41321
Estimated standard deviations:			0.32374E-03	0.63665E-03				

The asterisk (*) shows that the point is an interval boundary.

Objective function $S^2 = Sx^2 + Sy^2$:

$$S^2 = 0.46581E-01 + 0.18014 = 0.22672$$

Interpolation parameters:

k	Ak	Ck
1	0.7535292E-01	0.000000
2	0.1207452	-2.048102
3	0.1645470	-0.1180889

— End of mst report —

A F M E CONVEXA

Report of smoothing by Modified Spline (MST):

MST converged in 4 iterations.

Data point	Standard Exp. X	Absolute deviation Fitted X	Absolute deviation	Standard Exp. Y	Absolute deviation Fitted Y	First deviation	Second derivative	Second derivative
* 1	0.68608	0.30000E-02	0.68505	0.10299E-02-0.61881	0.30000E-02-0.61947	0.66728E-03	-1.5434	0.0000
2	0.64208	0.30000E-02	0.64426	-0.21814E-02-0.55793	0.30000E-02-0.55652	-0.14134E-02	-1.5434	0.0000
3	0.61164	0.30000E-02	0.61355	-0.19090E-02-0.51035	0.30000E-02-0.50912	-0.12369E-02	-1.5434	0.0000
* 4	0.60683	0.30000E-02	0.60590	0.92988E-03-0.49671	0.30000E-02-0.49731	0.60250E-03	-1.5434	0.0000
5	0.60130	0.30000E-02	0.59803	0.32707E-02-0.48305	0.30000E-02-0.48517	0.21216E-02	-1.5416	-0.44854
6	0.55970	0.30000E-02	0.56126	-0.15594E-02-0.43030	0.30000E-02-0.42926	-0.10490E-02	-1.4866	-2.5448
7	0.54527	0.30000E-02	0.54441	0.85603E-03-0.40402	0.30000E-02-0.40462	0.59629E-03	-1.4356	-3.5051
8	0.53787	0.30000E-02	0.53837	-0.50868E-03-0.39638	0.30000E-02-0.39602	-0.35990E-03	-1.4134	-3.8492
* 9	0.50938	0.30000E-02	0.50929	0.91339E-04-0.35670	0.30000E-02-0.35677	0.71507E-04	-1.2773	-5.5073
Estimated standard deviations:			0.17485E-02	0.11417E-02				

The asterisk (*) shows that the point is an interval boundary.

Objective function $S^2 = Sx^2 + Sy^2$:

$$S^2 = 1.3587 + 0.57932 = 1.9380$$

Interpolation parameters:

k	Ak	Ck
1	-0.6194723	0.000000
2	-0.4973115	0.000000
3	-0.3567677	-5.507277

— End of mst report —

Tie-line # 1. Mole fractions:

	Phase I			Phase II			Mean dev.
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	
Exp.	0.91585	0.02679	0.05736	0.25812000	0.09979800	0.6420820	
Interp.	0.91107	0.02987	0.05906	0.25668330	0.10123470	0.6420820	
Abs.Dev.	0.00478	-0.00308	-0.00170	0.0014367	-0.0014367	0.0000000	0.0031

Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Aquosos Eletrolíticos com Álcoois Secundário e Terciário

Tie-line # 2. Mole fractions:

	Phase I			Phase II			Mean dev.	
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)		
Exp.	0.89871	0.03734	0.06395	0.27052600	0.11783400	0.6116400		
Interp.	0.89453	0.03966	0.06581	0.27026640	0.11809360	0.6116400		
Abs.Dev.	0.00418	-0.00232	-0.00186	0.0002596	-0.0002596	0.0000000		0.0026

Tie-line # 3. Mole fractions:

	Phase I			Phase II			Mean dev.	
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)		
Exp.	0.88988	0.04287	0.06726	0.27193300	0.12123600	0.6068310		
Interp.	0.89192	0.04115	0.06693	0.27255590	0.12061310	0.6068310		
Abs.Dev.	-0.00204	0.00171	0.00033	-0.00062290	0.00062290	0.0000000		0.0014

Tie-line # 4. Mole fractions:

	Phase I			Phase II			Mean dev.	
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)		
Exp.	0.88175	0.04688	0.07137	0.27459200	0.12410500	0.6013030		
Interp.	0.88891	0.04285	0.06824	0.27524510	0.12345190	0.6013030		
Abs.Dev.	-0.00717	0.00403	0.00313	-0.00065310	0.00065310	0.0000000		0.0044

Tie-line # 5. Mole fractions:

	Phase I			Phase II			Mean dev.	
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)		
Exp.	0.87061	0.05303	0.07636	0.29693200	0.14337000	0.5596980		
Interp.	0.86724	0.05426	0.07849	0.29715660	0.14314540	0.5596980		
Abs.Dev.	0.00336	-0.00123	-0.00213	-0.00022460	0.00022460	0.0000000		0.0021

Tie-line # 6. Mole fractions:

	Phase I			Phase II			Mean dev.	
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)		
Exp.	0.85876	0.05734	0.08391	0.30470200	0.15003100	0.5452670		
Interp.	0.86058	0.05753	0.08189	0.30528150	0.14945150	0.5452670		
Abs.Dev.	-0.00183	-0.00019	0.00202	-0.00057950	0.00057950	0.0000000		0.0014

Tie-line # 7. Mole fractions:

	Phase I			Phase II			Mean dev.	
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)		
Exp.	0.85851	0.05749	0.08400	0.31072500	0.15141000	0.5378650		
Interp.	0.85743	0.05904	0.08353	0.30951990	0.15261510	0.5378650		
Abs.Dev.	0.00108	-0.00155	0.00047	0.0012051	-0.00120510	0.0000000		0.0013

Tie-line # 8. Mole fractions:

	Phase I			Phase II			Mean dev.	
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)		
Exp.	0.84732	0.06504	0.08764	0.32586700	0.16475500	0.5093780		
Interp.	0.84751	0.06375	0.08874	0.32611050	0.16451150	0.5093780		
Abs.Dev.	-0.00019	0.00129	-0.00110	-0.00024350	0.00024350	0.0000000		0.0009

Global mean deviation: 0.0022