



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

Valter Nunes Trindade Júnior

**Aplicação do Método da Minimização da Energia de Gibbs no
Cálculo de Equilíbrio Químico e de Fases em sistemas
Eletrolíticos**

Campinas – São Paulo

2011

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

T736a Trindade Júnior, Valter Nunes
Aplicação do método da minimização da energia de Gibbs no cálculo de equilíbrio químico e de fases em sistemas eletrolíticos / Valter Nunes Trindade Júnior. -- Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientadores: Reginaldo Guirardello, Edson Antonio da Silva.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Otimização. 2. Gibbs, Energia livre de. 3. Soluções eletrolíticas. 4. Equilíbrio sólido-líquido. 5. Equilíbrio líquido-vapor. I. Guirardello, Reginaldo. II. Silva, Edson Antonio da. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Application method of the Gibbs energy minimization to calculation of phase and chemical equilibrium in electrolyte systems

Palavras-chave em Inglês: Optimization, Gibbs free energy, Electrolyte solutions, Solid-liquid equilibrium, Vapor-liquid equilibrium

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Marcos Lúcio Corazza, Martin Aznar

Data da defesa: 14-12-2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Valter Nunes Trindade Júnior

Aplicação do método da minimização da Energia de Gibbs no cálculo de
equilíbrio químico e de fases em sistemas eletrolíticos

Dissertação de mestrado apresentado à Faculdade
de Engenharia Química como requisito para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia
Química.

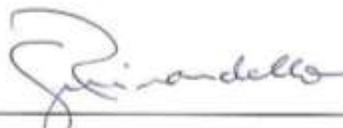
Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

Coorientador: Prof. Dr. Edson Antônio da Silva

Campinas – São Paulo

2011

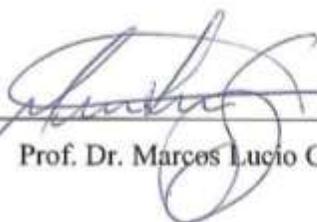
Dissertação de Mestrado defendida por Valter Nunes Trindade Júnior em 14 de dezembro de 2011 pela banca examinadora constituída pelos Doutores:



Prof. Dr. Reginaldo Guirardello (Orientador)

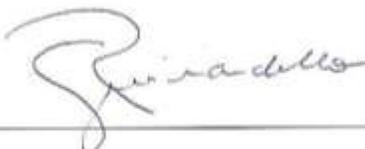


Prof. Dr. Martin Aznar



Prof. Dr. Marcos Lucio Corazza

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELO ALUNO VALTER NUNES TRINDADE JÚNIOR E ORIENTADA
PELO PROF. DR. REGINALDO GUIRARDELLO.

A handwritten signature in black ink, reading "Reginaldo Gurardello". The signature is written in a cursive style with a large, stylized initial "R".

Prof. Dr. Reginaldo Gurardello

Campinas – São Paulo

2011

Dedico às quatro mulheres da minha vida, minha avó Ermelinda (em memória), a minha mãe Clementina, minha irmã Suzana e minha namorada Alessandra, com muito amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

- A Deus por tornar tudo isso possível.
- A minha mãe, minha irmã e minha namorada, pelo incentivo, apoio, paciência e por toda compreensão.
- A dois grandes amigos, Edson Antônio da Silva e João Paulo Prado, que sempre me incentivaram e em todas as ocasiões depositaram muita confiança em mim.
- Ao Professor Dr. Reginaldo Guirardello e Professor Dr. Edson Antônio da Silva pela brilhante orientação, dedicação e paciência ao longo destes anos.
- Aos grandes amigos que fiz durante esses anos de trabalho, em especial ao Germano, Helver e Tulio.
- Aos meus amigos Alan Minetto, Alan Pomini, Anderson Ferreira, Flavia Arakawa, Fabricio Fernandes, Fabio Américo, João P. Prado, Junior Martins, Marcelo Margonar, Deyvid Beloto, Perci Fregadolli, Rafael E. Scian e Tiago D. Martins pelo apoio e ajuda na vida pessoal.
- Aos amigos da Republica, Marlon, Andrés, Ernesto, Fabio e Fernando pelo incentivo e pelos bons momentos.
- A todos do Laboratório de Simulação e Otimização de Processos Químicos (LSOPQ), Tony, Daison, Larissa, Marcelo, Fabio, Stella, Consuelo, Carla e Daniela, pelo companheirismo, bons momentos e auxílio direto ou indireto, no desenvolvimento do trabalho.
- Ao Professor Dr. Charles Abreu e principalmente ao Professor Dr. Martin Aznar, Professor Dr. Edson Antônio da Silva e Professor Dr. Reginaldo Guirardello por toda ajuda, contribuição e por instigar o meu questionamento no desenvolvimento deste trabalho.
- Ao Professor Dr. Martin Aznar e Professor Dr. Marcos Lúcio Corazza pelas sugestões dadas durante a apresentação final da dissertação de mestrado.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

“[...] também somos capazes de utilizar nossa compaixão e nossa inteligência, nossa tecnologia e riqueza para fazer uma vida plena e significativa para todo habitante deste planeta [...]”

(Carl Edward Sagan)

Resumo

Trindade Jr, V. N., Aplicação do método da minimização da energia de Gibbs no cálculo de equilíbrio químico e de fases em sistemas eletrolíticos. Campinas: UNICAMP, Dezembro. 2011. 172 fls. Projeto de Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Desenvolvimento de Processos Químicos da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas.

Em diversas aplicações industriais são utilizadas misturas contendo diferentes solutos, muitas vezes estes são solutos não voláteis, como por exemplo, os eletrólitos. O equilíbrio químico e de fases ocorrem nas diversas operações unitárias contidas nessas aplicações. As próprias etapas de produção, bem como as etapas de separação e purificação, são fundamentais para a qualidade dos produtos. Com isso, o cálculo do comportamento do equilíbrio de sais em solventes é de grande importância para o projeto e a otimização desses equipamentos. Desta forma, o objetivo principal deste trabalho foi o desenvolvimento de uma metodologia confiável e robusta para o cálculo do equilíbrio químico e de fases combinado, em soluções eletrolíticas. O estudo do comportamento do equilíbrio foi feito com a variação da pressão e/ou a temperatura nos sistemas estudados. Este trabalho propôs uma modelagem considerando uma fase vapor, n fases líquidas e uma fase sólida, por meio da metodologia de minimização da energia de Gibbs. A fase vapor foi considerada ideal e a fase sólida foi considerada como sólido puro. Para representação da não idealidade da fase líquida foi utilizado o modelo NRTL eletrolítico, esta formulação matemática resulta em um problema que deve ser tratado como um problema de otimização não-linear. Os resultados obtidos foram comparados com dados experimentais extraídos da literatura em sistemas contendo um sal em solução com um solvente ou misturas de solventes no equilíbrio sólido-líquido e no equilíbrio líquido-vapor. A vantagem desta abordagem é não ter que estabelecer previamente quais fases se formarão, o processo de minimização da energia de Gibbs estabelece o número de fases formadas nos sistema automaticamente. Para a resolução do problema de otimização foi utilizado o software GAMS[®] (*General Algebraic Modeling Systems*), versão 23.2.1, com o *solver* CONOPT que utiliza o algoritmo do Gradiente Generalizado Reduzido.

Palavras-Chave: Otimização, Energia de Gibbs, Equilíbrio, Soluções Eletrolíticas, e-NRTL.

ABSTRACT

Trindade Jr, V. N., Application method of the Gibbs energy minimization to calculation of phase and chemical equilibrium in electrolyte systems. Campinas: UNICAMP, Dezembro.2011. 172 p. Thesis Project (M.Sc. in Chemical Engineering) – Development of Chemical Process - School of Chemical Engineering, University of Campinas.

In several industrial applications are used mixtures containing different solutes, often these solutes are non-volatile, such as electrolytes. The phase and chemical equilibrium in these processes occur in the various unit operations. The stages of production, as well as the separation and purification steps are critical to product quality. Thus, the calculation of the behavior of the equilibrium of salts in solvents is of great importance for the design and optimization of this type of equipment. The main objective of this work was to develop a methodology for calculation of the combined phase and chemical equilibrium in electrolytic solutions. In this study, the behavior of the equilibrium was done by varying the pressure and the temperature in the systems studied. In the model were made the following considerations: a vapor phase, n liquid phase and a solid phase, using the methodology of minimizing the Gibbs energy. The vapor phase was considered ideal and phase solida was considered as pure solid. To represent the nonideality of the liquid phase we used the electrolyte NRTL model (e-NRTL), in this way, the problem should be treated as a nonlinear optimization problem. The results were compared with literature data with solutions containing an electrolyte in solvent or solvents mixtures for Solid-Liquid and vapor-Liquid equilibrium. The modeling was written as a nonlinear programming. The advantage of this program is not having to know in advance what phases will be formed, the process of minimization of Gibbs energy determines the phases automatically. The program was solved in GAMS[®] software (General Algebraic Modeling System), version 23.2.1, with CONOPT solver that uses the Generalized Reduced Gradient algorithm.

Keywords: Optimization, Gibbs Energy, Equilibrium, Electrolyte Solutions, e-NRTL.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. REVISÃO E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
3.1 – SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS.....	4
3.2 – MODELOS PARA ENERGIA DE GIBBS EM EXCESSO.....	5
3.3 – CÁLCULO PARA EQUILÍBRIO DE FASES	7
3.4 – CRITÉRIO DE ESTABILIDADE DAS FASES	8
3.4.1 – Critério das condições necessárias e Suficientes.....	8
3.4.1.1 – Equilíbrio de fases.....	9
3.4.1.2 – Critério de equilíbrio de fases	10
3.4.2 – Critério do Plano Tangente.....	11
3.5 – MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS EM SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS.....	14
3.6 – ENERGIA DE GIBBS PARCIAL MOLAR.....	15
3.7 – POTENCIAL QUÍMICO E ESTADO DE REFERÊNCIA DE MISTURAS SOLVENTE+ELETRÓLITO.....	17
3.8 – RELAÇÕES ENTRE ATIVIDADE E FUGACIDADE	20
3.9 – MODELO <i>ELECTROLYTE NON RANDOM TWO LIQUID</i> (E-NRTL).....	21
3.9.1 – Curto alcance.....	23
3.9.2 – Longo alcance	28
3.9.3 – Energia de Born.....	29
3.10 – PROGRAMAÇÃO NÃO-LINEAR	30
3.11 – CONVEXIDADE.....	31
3.12 – GAMS	32
3.13 – GRADIENTE REDUZIDO GENERALIZADO.....	33
4. MODELAGEM MATEMÁTICA.....	35
4.1–EFEITO DA TEMPERATURA NO POTENCIAL QUÍMICO	35
4.2 – MODELAGEM.....	37
4.3 – OTIMIZAÇÃO	42

5. METODOLOGIA	45
5.1 – CORRELAÇÃO DE PROPRIEDADES.....	45
5.2 – CÁLCULO DOS EQUILÍBRIOS	47
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
6.1 – CORRELAÇÃO PARA O EQUILÍBRIO SÓLIDO LÍQUIDO	50
6.1.1 – Correlação NaCl de 273,15K a 373,15K.....	51
6.1.2 – Correlação NaCl de 273,15K a 573,15K.....	52
6.1.3 – Correlação KCl de 273,15K a 323,15K.....	54
6.1.4 – Correlação pela constante de equilíbrio	55
6.2 – EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO	57
6.2.1 – Solvente água	58
6.2.2 – Solvente metanol ou etanol	61
6.2.3 – Mistura de Solventes	62
6.3 – EQUILÍBRIO LÍQUIDO VAPOR.....	65
6.3.1 – Ebuliometria.....	65
6.3.2 – Solvente água	66
6.3.3 – Solvente metanol.....	71
6.3.3.1 – cloreto de lítio.....	71
6.3.3.2 – brometo de sódio	73
6.3.4 – Mistura de Solventes	77
6.4 – AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA METODOLOGIA	78
7. CONCLUSÕES.....	80
7.1 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
ANEXO A.....	90
ANEXO B	92
ANEXO C	94
APÊNDICE A	95
Sistema água-KBr	95
Sistema água-KCl.....	96
Sistema água-NaBr.....	97
Sistema água-NaCl.....	99

Sistema água- NaNO_3	102
APÊNDICE B	104
Sistema água- CsI	104
Sistema água- KBr	105
Sistema água- KCl	106
Sistema água- KI	108
Sistema água- KNO_3	109
Sistema água- LiBr	111
Sistema água- LiCl	112
Sistema água- LiClO_4	113
Sistema água- LiOH	114
Sistema água- NaBr	115
Sistema água- NaBrO_3	116
Sistema água- NaCl	117
Sistema água- NaF	118
Sistema água- NaNO_3	119
Sistema água- RbBr	121
Sistema água- RbCl	122
Sistema água- RbI	123
Sistema água- RbNO_3	124
Sistema metanol- KCl	125
Sistema metanol- NaBr	126
Sistema metanol- NaCl	127
Sistema etanol- NaBr	128
Sistema água-metanol- NaBr	129
Sistema água-etanol- NaBr	131
Sistema metanol-etanol- NaBr	134
APÊNDICE C	136
Ebulimetria.....	136
Equilíbrio líquido vapor	137
Sistema água- KCl	137
Sistema água- KNO_3	138

Sistema água-LiBr.....	143
Sistema água-LiCl.....	146
Sistema água-NaBr.....	147
Sistema água- NaCl.....	151
Sistema água- NaNO ₃	154
Sistema metanol-LiCl.....	156
Sistema metanol-NaBr	164
Sistema metanol-água-NaBr	167
Sistema metanol-água-LiCl.....	171

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Critério do plano tangente (Fase instável).....	13
Figura 2 – Critério do plano tangente (Fase estável).....	13
Figura 3 – Potencial químico de uma substância	16
Figura 4 – Consideração do modelo E-NRTL para composição local.....	22
Figura 5 - Convexidade e não Convexidade das Regiões Factíveis.....	31
Figura 6 – Energia de dissociação para o sistema água-NaCl em função da temperatura.	51
Figura 7 – Solubilidade do NaCl em água em função da Temperatura (correlação1).	52
Figura 8 – Energia de dissociação para o sistema água-NaCl em função da temperatura.	53
Figura 9 – Solubilidade do NaCl em água em função da Temperatura (correlação2).	53
Figura 10 – Energia de dissociação para o sistema água-KCl em função da temperatura.....	54
Figura 11 – Solubilidade do KCl em água em função da Temperatura (correlação).....	55
Figura 12 – Solubilidade do NaBr em água em função da Temperatura (correlação).	56
Figura 13 – Solubilidade do NaCl em água em função da Temperatura.....	58
Figura 14 – Solubilidade do NaBr em água em função da Temperatura	59
Figura 15 – Solubilidade do NaCl em metanol em função da Temperatura	61
Figura 16 – solubilidade do NaBr em etanol em função da Temperatura.....	61
Figura 17 – Solubilidade do NaBr em mistura de água-metanol a 298,15K em função da concentração dos solventes	63
Figura 18 – Solubilidade do NaBr em mistura de água-etanol a 298,15K em função da concentração dos solventes	63
Figura 19 – Solubilidade do NaBr em mistura de etanol-metanol a 298,15K em função da concentração dos solventes.	64
Figura 20 – Elevação do ponto de ebulição no sistema água-NaCl a 1 atm.	65
Figura 21 – pressão de vapor para o sistema água-NaCl a 373,15K.....	66
Figura 22 – Paridade entre as frações molares calculada e experimental de água no sistema água- NaCl a 373,15K.....	67
Figura 23 – pressão de vapor para o sistema água-KCl a 373,15K.....	68
Figura 24 – pressão de vapor para água-KNO ₃ a 373,15K.....	69
Figura 25 – Curva da pressão de vapor do sistema metanol-LiCl a 293,15K.	71
Figura 26 – Paridade entre as frações molares calculada e experimental de metanol no sistema metanol-LiCl a 293,15K.....	72
Figura 27 – Comparação da Mínima energia de Gibbs para o sistema metanol-LiCl a 293,15K....	73
Figura 28 – pressão de vapor do sistema metanol-NaBr a 298,15K	74
Figura 29 – pressão de vapor do sistema metanol-NaBr 298,15K (calculado sem a energia de dissociação).....	75
Figura 30 – Comparação da Mínima energia de Gibbs para o sistema metanol-NaBr a 298,15K...	76
Figura 31 – Curva de equilíbrio para água-metanol-NaBr a 298,15K.	77
Figura 32 – Solubilidade do CsI em água em função da Temperatura.	104
Figura 33 – Solubilidade do KBr em água em função da Temperatura.	105

Figura 34 – Solubilidade do KCl em água em função da Temperatura.	106
Figura 35 – Solubilidade do KCl em água em função da Temperatura (calculado com parâmetros Binários extraídos do ASPEN®).....	107
Figura 36 – Solubilidade do KI em água em função da Temperatura.....	108
Figura 37 – Solubilidade do KNO ₃ em água em função da Temperatura.	109
Figura 38 – Solubilidade do KNO ₃ em água em função da Temperatura (calculado com parâmetros Binários extraídos do ASPEN®).....	110
Figura 39 – Solubilidade do LiBr em água em função da Temperatura.	111
Figura 40 – Solubilidade do LiCl em água em função da Temperatura.....	112
Figura 41 – Solubilidade do LiClO ₄ em água em função da Temperatura.....	113
Figura 42 – Solubilidade do LiOH em água em função da Temperatura.....	114
Figura 43 – Solubilidade do NaBr em água em função da Temperatura.	115
Figura 44 – Solubilidade do NaBrO ₃ em água em função da Temperatura.	116
Figura 45 – Solubilidade do NaF em água em função da Temperatura.	118
Figura 46 – Solubilidade do NaNO ₃ em água em função da Temperatura.	119
Figura 47 – Solubilidade do NaNO ₃ em água em função da Temperatura (calculado com parâmetros Binários extraídos do ASPEN®).....	120
Figura 48 – Solubilidade do RbBr em água em função da Temperatura.	121
Figura 49 – Solubilidade do RbCl em água em função da Temperatura.....	122
Figura 50 – Solubilidade do RbI em água em função da Temperatura.	123
Figura 51 – Solubilidade do RbNO ₃ em água em função da Temperatura.	124
Figura 52 – Solubilidade do KCl em metanol em função da Temperatura.	125
Figura 53 – Solubilidade do NaBr em metanol em função da Temperatura.	126
Figura 54 – Solubilidade do NaBr em mistura de água-metanol a 323,15K em função da concentração dos solventes	130
Figura 55 – Solubilidade do NaBr em mistura de água-etanol a 323,15K em função da concentração dos solventes	132
Figura 56 – Solubilidade do NaBr em mistura de água-etanol a 348,15K em função da concentração dos solventes	133
Figura 57 – Solubilidade do NaBr em mistura de etanol-metanol a 323,15K em função da concentração	135
Figura 58 – Paridade entre as frações molar calculada e experimental de água no sistema água-KCl a 373,15K.	138
Figura 59 – Curva da pressão de vapor do sistema água- KNO ₃ a 343,15K.	139
Figura 60 – Curva da pressão de vapor do sistema água- KNO ₃ a 353,15K.	140
Figura 61 – Curva da pressão de vapor do sistema água- KNO ₃ a 363,15K.	141
Figura 62 – Curva da pressão de vapor do sistema água-LiBr a 303,15K.	143
Figura 63 – Curva da pressão de vapor do sistema água-LiBr a 323,15K.	144
Figura 64 – Curva da pressão de vapor do sistema água-LiBr a 373,15K.	145
Figura 65 – Curva da pressão de vapor do sistema água-LiCl a 373,15K.....	146
Figura 66 – Curva da pressão de vapor do sistema água-NaBr a 313,15K.	147
Figura 67 – Curva da pressão de vapor do sistema água-NaBr a 323,15K.	148

Figura 68 – Curva da pressão de vapor do sistema água-NaBr a 333,15K.	149
Figura 69 – Curva da pressão de vapor do sistema água-NaBr a 338,15K.	150
Figura 70 – Curva da pressão de vapor do sistema água-NaBr a 373,15K.	151
Figura 71 – Curva da pressão de vapor do sistema água-NaCl a 353,15K.....	152
Figura 72 – Curva da pressão de vapor do sistema água-NaNO ₃ a 273,15K.	154
Figura 73 – Curva da pressão de vapor do sistema água-NaNO ₃ a 358,15K.	155
Figura 74 – Curva da pressão de vapor do sistema água-NaNO ₃ a 373,15K.	156
Figura 75 – Curva da pressão de vapor do sistema metanol-LiCl a 298,15K.	160
Figura 76 – Paridade entre as frações molares calculada e experimental de metanol no sistema metanol-LiCl a 298,15K.	160
Figura 77 – Comparação da Mínima energia de Gibbs para o sistema metanol-LiCl a 298,15K. ..	161
Figura 78 – Curva da pressão de vapor do sistema metanol-LiCl a 303,15K.	162
Figura 79 – Paridade entre as frações molares calculada e experimental de metanol no sistema metanol-LiCl a 303,15K.	163
Figura 80 – Comparação da Mínima energia de Gibbs para o sistema metanol-LiCl a 303,15K. ..	163
Figura 81 – Curva de equilíbrio para metanol-água-NaBr a 0,9934atm.	168
Figura 82 – Curva de equilíbrio para metanol-água-LiCl a 313,15K.....	170
Figura 83 – Curva de equilíbrio para metanol-água-LiCl a 298,1K.....	172

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Solver disponíveis no GAMS 23.2.1.....	32
Tabela 2 – Soluções utilizadas na modelagem no equilíbrio sólido-líquido.....	48
Tabela 3 – Soluções utilizadas na modelagem no equilíbrio líquido-vapor.....	49
Tabela 4 – Erro na comparação dos dados correlacionados com os dados experimentais no sistema água-eletrólito.	57
Tabela 5 – Erro da programação para o equilíbrio sólido-líquido em relação aos dados experimentais para sistemas água-eletrólito.....	60
Tabela 6 – Erro da programação do equilíbrio sólido-líquido em relação aos dados experimentais para sistemas solvente-sal.....	62
Tabela 7 – Erro da programação do equilíbrio sólido-líquido em relação aos dados experimentais para sistemas Solventes-sal.....	64
Tabela 8 – Erro da programação no equilíbrio líquido vapor em relação aos dados experimentais para sistemas água-eletrólito.	70
Tabela 9 – Erro da programação do equilíbrio líquido vapor em relação aos dados experimentais para sistemas metanol-sal.....	76
Tabela 10 – Erro da programação do equilíbrio sólido-líquido em relação aos dados experimentais para sistemas ternários.	78
Tabela 11 – Desvios médios da metodologia.....	79
Tabela 12 – Entalpia e Energia de Gibbs de Formação Padrão de formação (298.15K).....	90
Tabela 13 – Raio Born das espécies iônica.....	90
Tabela 14 – Capacidade Calorífica no de Gases no estado de Gás Ideal.....	90
Tabela 15 – Parâmetros da equação da pressão de Saturação Resposta em Pascal (Pa).....	91
Tabela 16 – Parâmetros da equação da Constante dielétrica.....	91
Tabela 17 – Parâmetros binários para eletrólitos em água.....	92
Tabela 18 – Parâmetros eletrólitos em metanol.....	92
Tabela 19 – Parâmetros eletrólitos em etanol.....	93
Tabela 20 – Parâmetros de eletrólito em 1-Propanol.....	93
Tabela 21 – Parâmetros Binários de interação água-Solvente.....	93
Tabela 22 – Parâmetros de interação Binária entre metanol-solvente.....	93
Tabela 23 – Propriedades da energia de Gibbs de dissociação, entalpia de dissociação e capacidade calorífica de dissociação sistema água-eletrólito calculadas neste trabalho.	95
Tabela 24 – Valores da variação da energia de Gibbs de dissociação de KBr em H ₂ O.....	95
Tabela 25 – Comparação das solubilidades calculadas e experimental do KBr em H ₂ O.....	96
Tabela 26 – Valores da variação da energia de Gibbs de dissociação de KCl em H ₂ O.	96
Tabela 27 – Comparação das solubilidades calculadas e experimental do KCl em H ₂ O.....	97
Tabela 28 – Valores da variação da energia de Gibbs de dissociação de NaBr em H ₂ O.	97
Tabela 29 - Solubilidade do brometo de sódio (NaBr) em H ₂ O.....	98
Tabela 30 – Comparação das solubilidades calculadas e experimental do NaCl em H ₂ O de 273,15K a 373,15K.	99

Tabela 31 – Comparação das solubilidades calculadas e experimental do NaCl em H ₂ O de 273,15K a 373,15K.	99
Tabela 32 – Valores da variação da energia de Gibbs de dissociação de NaCl em H ₂ O	100
Tabela 33 – Comparação das solubilidades calculadas e experimental do NaCl em H ₂ O.	101
Tabela 34 – Valores da variação da energia de Gibbs de dissociação de NaNO ₃ em H ₂ O (correlação).	102
Tabela 35 - Solubilidade do nitrato de sódio (NaNO ₃) em H ₂ O (correlação).	102
Tabela 36 – Valores da variação da energia de Gibbs de dissociação de NaNO ₃ em H ₂ O, parâmetros binário do ASPEN [®] (correlação).....	103
Tabela 37 - Solubilidade do nitrato de sódio (NaNO ₃) em H ₂ O parâmetros do ASPEN [®] (correlação).	103
Tabela 38- Solubilidade do Iodeto de Césio (CsI) em H ₂ O.	104
Tabela 39 – Solubilidade do brometo de potássio (KBr) em H ₂ O.	105
Tabela 40 – Solubilidade do cloreto de potássio (KCl) em H ₂ O.....	106
Tabela 41 – Solubilidade do cloreto de potássio (KCl) em H ₂ O parâmetro do ASPEN [®]	107
Tabela 42 – Solubilidade do Iodeto de potássio (KI) em H ₂ O.	108
Tabela 43 – Solubilidade do nitrato de potássio (KNO ₃) em H ₂ O.	109
Tabela 44 – Solubilidade do nitrato de potássio (KNO ₃) em H ₂ O parâmetro do ASPEN [®]	110
Tabela 45 - Solubilidade do brometo de lítio (LiBr) em H ₂ O.	111
Tabela 46 – Solubilidade do cloreto de lítio (LiCl) em H ₂ O.....	112
Tabela 47 - Solubilidade do Perclorato de lítio (LiClO ₄) em H ₂ O.....	113
Tabela 48 - Solubilidade do Hidróxido de lítio (LiOH) em H ₂ O.	114
Tabela 49 - Solubilidade do brometo de sódio (NaBr) em H ₂ O.....	115
Tabela 50 - Solubilidade do Bromato de sódio (NaBrO ₃) em H ₂ O.....	116
Tabela 51 - Solubilidade do cloreto de sódio (NaCl) em H ₂ O.	117
Tabela 52 - Solubilidade do Fluoreto de sódio (NaF) em H ₂ O.	118
Tabela 53 - Solubilidade do nitrato de sódio (NaNO ₃) em H ₂ O.	119
Tabela 54 – Solubilidade do nitrato de sódio (NaNO ₃) em H ₂ O calculado pelos parâmetros binários do ASPEN [®]	120
Tabela 55 - Solubilidade do brometo de Rubídio (RbBr) em H ₂ O.	121
Tabela 56 - Solubilidade do cloreto de Rubídio (RbCl) em H ₂ O.....	122
Tabela 57 - Solubilidade do Iodeto de Rubídio (RbI) em H ₂ O.	123
Tabela 58 - Solubilidade do nitrato de Rubídio (RbNO ₃) em H ₂ O.	124
Tabela 59 - Solubilidade do cloreto de potássio (KCl) em CH ₃ OH.....	125
Tabela 60 - Solubilidade do brometo de sódio (NaBr) em CH ₃ OH.	126
Tabela 61 - Solubilidade do cloreto de sódio (NaCl) em CH ₃ OH.	127
Tabela 62 - Solubilidade do brometo de sódio (NaBr) em C ₂ H ₅ OH.....	128
Tabela 63 – Solubilidade do brometo de sódio (NaBr) a temperatura de 298,15 K em mistura de H ₂ O e CH ₃ OH.	129
Tabela 64 – Solubilidade do brometo de sódio (NaBr) a temperatura de 323,15 K em mistura de H ₂ O e CH ₃ OH.	130

Tabela 65 – Solubilidade do brometo de sódio (NaBr) a temperatura de 298,15 K em mistura de H ₂ O e C ₂ H ₅ OH.	131
Tabela 66 - Solubilidade do brometo de sódio (NaBr) a temperatura de 323,15 K em mistura de H ₂ O e C ₂ H ₅ OH.	132
Tabela 67 - Solubilidade do brometo de sódio (NaBr) a temperatura de 348,15 K em mistura de H ₂ O e C ₂ H ₅ OH.	133
Tabela 68 - Solubilidade do brometo de sódio (NaBr) a temperatura de 298,15 K em mistura de CH ₃ OH e C ₂ H ₅ OH.....	134
Tabela 69 - Solubilidade do brometo de sódio (NaBr) a temperatura de 323,15 K em mistura de CH ₃ OH e C ₂ H ₅ OH.....	135
Tabela 70 – Elevação do ponto de Ebulição pela adição de NaCl em água.....	136
Tabela 71 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-KCl a temperatura de 373,15K.....	137
Tabela 72 - Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água- KNO ₃ a temperatura de 343,15K.....	138
Tabela 73 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-KNO ₃ a temperatura de 353,15K.....	139
Tabela 74 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água- KNO ₃ a temperatura de 363,15K.....	140
Tabela 75 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água- KNO ₃ a temperatura de 373,15K.....	142
Tabela 76 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-LiBr a temperatura de 303,15K.....	143
Tabela 77 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-LiBr a temperatura de 323,15K.....	144
Tabela 78 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-LiBr a temperatura de 373,15K.....	145
Tabela 79 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-LiCl a temperatura de 373,15K.....	146
Tabela 80 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-NaBr a temperatura de 313,15K.....	147
Tabela 81 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-NaBr a temperatura de 323,15K.....	147
Tabela 82 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-NaBr a temperatura de 333,15K.....	148
Tabela 83 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-NaBr a temperatura de 338,15K.....	149
Tabela 84 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-NaBr a temperatura de 373,15K.....	150
Tabela 85 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-NaCl a temperatura de 353,15K.....	151
Tabela 86 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-NaCl a temperatura de 373,15K.....	152

Tabela 87 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-NaNO ₃ a temperatura de 273,15K.	154
Tabela 88 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-NaNO ₃ a temperatura de 358,15K.	154
Tabela 89 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-NaNO ₃ a temperatura de 373,15K.	155
Tabela 90 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema metanol-LiCl a temperatura de 293,15K.	156
Tabela 91 – Mínima Energia de Gibbs no ELV do sistema metanol-LiCl a 293,15K	157
Tabela 92 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema metanol-LiCl a temperatura de 298,15K.	159
Tabela 93 – Mínima Energia de Gibbs no ELV do sistema LiCl metanol a 298,15K.....	159
Tabela 94 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema metanol-LiCl a temperatura de 303,15K.	161
Tabela 95 – Mínima Energia de Gibbs no ELV do sistema LiCl metanol a 303,15K	162
Tabela 96 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema metanol-NaBr a temperatura de 298,15K.....	164
Tabela 97 – Mínima Energia de Gibbs do sistema NaBr metanol a 298,15	166
Tabela 98 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema metanol-água-NaBr a pressão de 0,9934atm.....	167
Tabela 99 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema metanol-água-NaBr a temperatura de 298,15K.	169
Tabela 100 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema metanol-água-NaBr a temperatura de 313,15K.	170
Tabela 101 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema metanol-água-LiCl a temperatura de 298,15K.	171

Nomenclatura

A = ânions

a = atividade

A_ϕ = constante de Debye-Hückel

C = cátions

C_p = capacidade calorífica

f = fugacidade

F = fator de composição local

G = energia de Gibbs

H = entalpia

I_x = força iônica (base molar)

K_B = constante de Boltzmann

K_c = constantes de equilíbrio (dissociação)

M = massa molar

m = molalidade

n = número de mols

N_A = número de Avogadro

NF = número de fases

NFL = número de fases líquidas

NC = número de componentes

NE = número de espécies

P = pressão

Q_e = unidade de carga

R = constante dos gases

r = raio Born (raio de solvatação)

T = temperatura absoluta

x = Fração molar na fase líquida

X = fração molar efetiva (fase líquida)

y = fração molar na fase vapor

Z = número de carga

Símbolos Gregos

α = parâmetro não randômico (NRTL)

β = determinado número de mols

γ = coeficiente de atividade

μ = potencial químico

ϵ_0 = permissividade no vácuo

ϵ = constante dielétrica

σ = desvio padrão

ρ = parâmetro aproximado da equação de Pitzer-Debye-Hückel

ρ_i = densidade

τ = parâmetro de interação binária NRTL

\mathcal{G} = concentração de referência

ν = coeficiente estequiométrico

Sobre escritos

' = variável, constante ou parâmetro diferente do utilizado no caso

I, II... = números romanos são o número de fases

0 = global (para composição global ou número de mols global)

∞ = infinito (diluição)

calc = calculado.

exp = experimental.

g = fase vapor

j = iteração

k = número de fases, número de fases líquidas na função objetivo e restrições.

l = fase líquida

lc = contribuição de curto alcance, modelo de composição local

mix = mistura

o = estado de referência, estado padrão

PDH = contribuição de longo alcance, modelo Pitzer-Debye-Hückel

ref = referência

s = fase sólida

sat = saturação.

t = total

Subscrito

\otimes = estado de referência em molalidade

\diamond = estado de referência em molaridade

* = assimétrico; estado de referência em fração molar

\pm = meio iônico (coeficiente iônico médio)

- = carga negativa

+ = carga positiva

A = ânions

C = cátions

d = dissociação

ex = excesso

i = qualquer espécie

id = ideal

min = mínimo

S = solvente

sal = sais

t = total

w = água

1. INTRODUÇÃO

A adição de um soluto não volátil, por exemplo, um eletrólito em uma mistura de solventes modifica a interação entre os componentes do sistema através do efeito *Salting-in* e *Salting-out*, aumento e diminuição da solubilidade, respectivamente, o que resulta em uma alteração do equilíbrio de fases.

O conhecimento do comportamento deste tipo de sistema é fundamental para o dimensionamento dos equipamentos junto ao planejamento e a otimização de plantas industriais.

Os sistemas de soluções eletrolíticas constituem uma classe que apresentam grande dificuldade para a modelagem termodinâmica, por serem soluções com caráter extremamente não ideal (AZNAR, 1996).

O estudo de equilíbrio de fases contendo sais tem ganhado destaque nos últimos anos devido à sua importância em diversas aplicações industriais. O conhecimento da solubilidade correta de sais é necessário para o bom funcionamento de processos de separação como a extração e cristalização bem como plantas de destilação e absorção que utilizam equilíbrio iônico (PINHO *et al.*, 2005).

O crescente número de trabalhos com eletrólito se deve ao desenvolvimento de novos produtos com grande utilidade econômica e ambiental como é o caso estudado por LESHKOV *et al.* (2007) e RODRIGUES (2011) na produção do biocombustível 2,5 dimetil-furano que em seu processo utiliza o equilíbrio químico e de fases para a produção e purificação. Outro processo que envolve o uso de eletrólitos e que tem sido objeto de estudos é a catalise básica homogênea para a produção do biodiesel o qual envolve equilíbrio entre as etapas de produção e purificação, onde na purificação é usada água para retirada de impurezas presentes no meio como o catalisador, (SCHUCHARTDT *et al.*, 1998, ARDILA, 2009 e MURUGESAN *et al.*, 2009). Ou ainda, o processo de dessalinização da água do mar por destilação que são requeridos dados de equilíbrio líquido-vapor, bem como o processo de *Freeze desalination*, em que a separação é

promovida pela alteração da solubilidade dos sais, equilíbrio sólido-líquido, através da variação da temperatura (RICE e CHAU, 1997).

Dentre os métodos de cálculo para se calcular o equilíbrio termodinâmico, os métodos de igualdade de fugacidades ou igualdade de potenciais químicos tem ocupado destaque; porém, os métodos de minimização da energia de Gibbs tem ganhado espaço na medida em que avançam os métodos para otimização de funções não-lineares.

Em geral, os problemas de otimização resultante da aplicação do método da energia de Gibbs são complexos, devido ao fato de os modelos termodinâmicos, que descrevem o comportamento de equilíbrios, terem natureza altamente não convexa e não-linear. Conseqüentemente, há a necessidade da aplicação de técnicas de programação não-linear no problema de otimização (JESUS, 2007).

Este trabalho vem contribuir como um complemento dos métodos para o cálculo do equilíbrio químico e de fases em soluções eletrolíticas, para ser utilizado nos possíveis processos de separação e purificação utilizados em indústrias químicas, em que se faz o uso desses tipos de soluções. A programação utiliza uma metodologia de cálculo de otimização, com a minimização da energia de Gibbs, tendo uma aplicação menos complexa, pois utiliza o modelo NRTL eletrolítico, não para o cálculo dos coeficientes de atividade, mas como uma função de excesso, ou seja, a energia de Gibbs em excesso. Como critério de estabilidade foi adotado o critério das condições necessárias e suficientes. Na resolução do problema de otimização não-linear foi empregado o software GAMS (*General Algebraic Modeling System*).

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é aplicar o método da minimização da energia de Gibbs para identificar o número de fases e obter as composições em cada uma das fases em sistemas eletrolíticos.

2.1 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolvimento de uma metodologia baseada na minimização da Energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio químico e de fases.

- Utilização do Software GAMS[®] para a resolução da metodologia.

- Avaliar a eficácia da metodologia com método do Gradiente Generalizado Reduzido.

3. REVISÃO E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 – SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

As soluções eletrolíticas, em termos gerais, são soluções que conduzem eletricidade (WRIGHT, 2007). Muitos componentes inorgânicos e alguns orgânicos podem ser classificados como eletrólitos do tipo ácidos, bases ou sais. Esses compostos têm papel fundamental no processo da vida, agricultura, indústria e meio ambiente (MANAHAN, 2001). Em processos industriais os eletrólitos são importantes para a produção de compostos químicos tais como indústria de alimentos, fertilizantes, indústria de papel e tratamento de água; outro exemplo é o próprio corpo humano, no qual o conjunto ácido-base é vital para manter o pH do sangue.

Segundo a teoria de Arrhenius, uma das teorias mais utilizadas, os ácidos são substâncias que produzem íons hidrogênio, onde, em solução aquosa, esses prótons são fortemente atraídos pela água e reagem para formar um hidrônio (H_3O^+). Bases são substâncias que produzem íons hidróxido (OH^-), em dissociação, geralmente formada por um metal e uma hidroxila. Há algumas exceções para este caso, por exemplo, o NH_3 que se liga a um átomo de hidrogênio da água para formar NH_4^+ , assim ocorre a formação do OH^- . A formação dos sais ocorre através do par iônico quando, em solução, os ácidos e bases entram em contato e dissociam. Se esta dissociação obedecer a uma relação estequiométrica, a solução é, então, neutralizada. Os hidrônios se ligam as hidroxilas para formar água e os ânions dos ácidos se ligam aos cátions da base e há a formação de um sal (MANAHAN, 2001).

O par iônico pode ser descrito como um par de espécies de cargas opostas, em que estes estão temporariamente ligados por atração eletrostática; esta atração não é estável e forte como uma ligação química. As espécies de um par iônico diferem dos íons livres (CECCHI, 2010).

A dissociação do par iônico de ácidos, bases e sais em meio de soluções ocorrem da seguinte forma:



O solvente não participa como reagente ou produto em meio à dissociação do eletrólito.

3.2 – MODELOS PARA ENERGIA DE GIBBS EM EXCESSO

Os eletrólitos podem se dissociar parcialmente ou completamente em solução, esse fator tem dependência das propriedades termodinâmicas do sistema. Em caso do sistema onde se utiliza a água como solvente, a solubilidade destes sais é alta, então, ocorre completa dissociação e a solução contém cátions, ânions e o solvente H₂O. No caso de solventes orgânicos, onde as moléculas têm alta massa molar, a solubilidade diminui consideravelmente em relação à água.

A presença de um eletrólito em solução causa grandes desvios da idealidade da solução, isso se deve principalmente pelas forças intermoleculares de atração entre as cargas dos íons ou pela presença de sais dissolvidos em solução (AZNAR, 1996).

Através dessa questão de dissociação total ou parcial, normalmente se abordam dois tipos de tratamento ao se modelar soluções eletrolíticas, a primeira é a hipótese de que os eletrólitos não se encontram dissociados em meio ao solvente e sim como moléculas de sais, bases ou ácidos. O outro tipo de tratamento é o do par iônico, onde o eletrólito se encontra dissociado.

A hipótese de dissociação completa pode acarretar erros desprezíveis nos coeficientes de atividades se calculados pelo modelo e-NRTL para os casos de sistemas de

eletrólitos. Porém os valores de coeficiente de atividade podem apresentar resultados insatisfatórios caso a dissociação seja parcial (TESTER, 1997).

Se a consideração de dissociação total for adotada, modelos mais complexos são requeridos. Assim nesses métodos adotam-se duas contribuições, pois devem ser levadas em conta as forças eletrostáticas entre os íons e solventes, isso faz com que a abordagem tradicional para a modelagem termodinâmica de eletrólitos seja dividida em contribuição de curto alcance e contribuição de longo alcance.

Assim composição local dos eletrólitos é regida por meio dessas interações locais onde a contribuição de curto alcance é do tipo: solvente-solvente e íon-solvente. As interações de longo alcance são do tipo íons-íons. Estas duas contribuições, combinadas, são utilizadas em várias abordagens para representar a energia de Gibbs em excesso.

A contribuição de longo alcance leva em consideração as forças de atração e repulsão dos íons ocasionada pela carga elétrica. Para as interações de longo alcance, a maioria dos métodos de cálculo do coeficiente de atividade, utiliza o modelo eletrostático de Debye-Hückel proposto por DEBYE *et al.* (1923) ou uma das suas variações, tais como a de FOWLER e GUGGENHEIM (1949) ou PITZER (1973). Com estes elementos uma serie de combinações diferentes tem sido proposta.

Para as interações de curto alcance, diversos modelos ou extensões destes modelos convencionais têm sido utilizadas para estimação do coeficiente de atividade iônico médio em misturas sais-solventes, como as propostas do modelo UNIFAC-estendido por KIKIC *et al.*(1991), Modelo de WILSON-estendido por ZHAO *et al.*(2000), Modelo de e-NRTL proposto por CHEN *et al.* (1982) e CHEN *et al.* (1986), modelo de OLI MSE proposto por WANG *et al.* (2002), UNIQUAC proposto por THOMSEN *et al.* (1997) e os modelos de MEISSNER (1970), modelo de PITZER por PITZER *et al.*(1973), BROMLEY (1973) e GUGGENHEIM e TURGEON (1955). Uma revisão mais ampla de modelos para coeficiente de atividade é apresentada por AZNAR (1996) e PRAUSNITZ *et al.* (2001).

Uma abordagem complementar foi apresentada por Gmehling e colaboradores (POLKA *et al.*, 1994). Nesta abordagem, as interações foram divididas entre curto alcance, médio alcance e longo alcance. Nas interações de longo alcance, o modelo de Debye-

Hückel foi utilizado e modelo UNIQUAC foi utilizado para as interações de curto alcance. As interações de médio alcance foram atribuídas aos efeitos indiretos das interações eletrostáticas sobre G_{ex} , onde foi admitido que estas interações ocorrem entre íons e solventes, ânions e cátions, mas não entre solventes.

Já o tratamento dos sais como moléculas elimina as duas contribuições, sendo necessário apenas um modelo apropriado para descrever as interações entre todas as moléculas na solução, sejam de solventes ou eletrólitos (AZNAR, 1996).

Desta forma para tratar a modelagem termodinâmica considerando apenas interações molécula-molécula, sendo que essas moléculas podem ser os eletrólitos, modelos como WILSON (1964), NRTL (RENON e PRAUSNITZ, 1968), UNIQUAC (ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975), ou UNIFAC (FREDENSLUND *et al.*, 1977a e 1977b), podem ser utilizados, pois a forte não idealidade estará embutida nos parâmetros de cada modelo.

3.3 – CÁLCULO PARA EQUILÍBRIO DE FASES

Os métodos para o cálculo do equilíbrio químico e de fases de acordo com sua formulação e resolução podem ser divididos em dois grandes grupos:

- Métodos convencionais de função de iteração
- Métodos de minimização da energia de Gibbs

Os métodos de função de iteração são baseados na conservação da massa e no critério de igualdade da fugacidade, porem nem sempre é alcançada a mínima energia de Gibbs, conforme apresentado por HEIDEMANN (1974). Esta falha se deve aos procedimentos computacionais e não à inconsistência física do método. O métodos de função de iteração, em geral, consegue descrever de maneira satisfatória os dados experimentais de equilíbrio, como demonstrado nos trabalhos de MOHS *et al.* (2011), YU *et al.* (2003) e THOMSEN *et al.* (1997); porém, é necessário o conhecido ou ser determinado, antecipadamente, o número de fases, a uma T e P constantes.

O método de minimização da energia de Gibbs apresenta maiores vantagens por ser um método de minimização direta que prevê a formação das fases do sistema e também descreve as composições no equilíbrio de maneira satisfatória, como mostrado nos trabalhos de ROCHA e GUIARDELLO (2009) e ROSSI *et al.* (2009), para soluções não eletrolíticas.

Assim o método de minimização da energia de Gibbs tem a vantagem de considerar, além da conservação das massas e igualdade das fugacidades, energia de Gibbs mínima do sistema (COSTA, 2009).

3.4 – CRITÉRIO DE ESTABILIDADE DAS FASES

A primeira abordagem teórica do problema de estabilidade de fases foi apresentada por GIBBS (1873). Mas foi apenas com os trabalhos de BAKER *et al.* (1982) e MICHELSEN (1982), que foi possível a implementação numérica deste problema (SANTOS, 2010).

3.4.1 – Critério das condições necessárias e Suficientes

Em 1873, Gibbs demonstrou que, para satisfazer a condição de estabilidade de fases em uma mistura, era preciso condições necessárias e suficientes, a determinada T, P e x_i^0 onde a mínima energia global é o ponto mais estável do sistema.

Porém esse critério para o equilíbrio em sistemas fechados só é alcançado com o mínimo global da energia de Gibbs, a P e T constante, ou da energia de Helmholtz, a V e T constantes.

Em um problema de equilíbrio de fases multicomponente, o número de fases existentes não é conhecido a priori. Portanto, é necessário saber para um dado sistema, um

certo número de fases estáveis, ou se o surgimento de uma nova fase pode diminuir a energia de Gibbs total, levando o sistema a um estado mais estável.

Para a estabilidade do sistema, existem três restrições que devem ser obedecidas para que ocorra o equilíbrio de fases, que são as seguintes:

- O balanço material deve ser preservado.
- Nas fases em equilíbrio, não pode haver força motriz que acarrete troca de componentes entre as fases, ou seja, os potenciais químicos para cada componente devem ser iguais em todas as fases.
- O sistema de fases deve ter a mínima energia.

Quando a energia de Gibbs de um estado de equilíbrio é maior que a do outro estado, ambos obedecendo a primeira e segunda restrição, o estado com maior energia não é termodinamicamente estável. Em alguns casos no estudo do equilíbrio de fases, podem ser utilizadas somente as duas primeiras restrições, não ocasionando problemas com este uso; porém, a utilização da mínima energia de Gibbs é uma condição que deve ser considerada (COSTA, 2009).

3.4.1.1 – Equilíbrio de fases

Diversos processos químicos, como por exemplo, destilação e absorção, colocam diferentes fases em contato e, quando estas não estão em equilíbrio, há transferência de massa entre as fases; isso faz com que ocorra alteração nas composições de cada fase. O equilíbrio é alcançado quando estas fases param de trocar componentes entre si, o que implica na igualdade de todos os potenciais que possam causar variação nas propriedades macroscópicas do sistema com o tempo (SMITH *et al.* 2007).

Além dos critérios descritos nas equações (2), (3) e (4), juntamente com a equação (5) satisfazem as condições necessárias e suficientes para o equilíbrio, porém não garante que o equilíbrio do sistema seja estável por ter a possibilidade de satisfazer condições metaestáveis, que são condições de mínimos locais. Deve-se, então, garantir que foi alcançado um mínimo global da energia de Gibbs para que se garanta a estabilidade do equilíbrio.

3.4.2 – Critério do Plano Tangente

MICHENSEN (1982) apresentou uma formulação matemática para o estudo da estabilidade de fases, nesta abordagem são consideradas condições necessárias e suficientes e para a estabilidade do sistema não deve haver nenhum ponto abaixo do plano tangente a esta superfície, formada pela energia de Gibbs, a temperatura, pressão e composição global, determinada.

Se for considerado um sistema fechado com NC componentes e a temperatura T , pressão P e suas composições global molar, dada por $x^0 = (x_1^0, x_2^0, \dots, x_{NC}^0)$.

Onde a energia de Gibbs do sistema representada pela equação (12) e número total de mols de sistema dado pela equação (40). Por exemplo, caso o sistema for deslocado do estado inicial por formação de duas fases, uma fase II contendo β mols e a composição dada por $x' = (x'_1, x'_2, \dots, x'_{NC})$, e uma fase I , com $N - \beta$, cuja composição seja $x = (x_1, x_2, \dots, x_{NC})$. A variação da energia de Gibbs do sistema provocada por esta mudança é dada pela equação (6).

$$\Delta G(\beta) = G^I + G^{II} - G^o = G(N - \beta) + G(\beta) - G^o \quad (6)$$

Com a expansão desta função por série de Taylor em torno do ponto $\delta=0$ e desconsiderando os termos de ordem igual ou maior a dois, tem-se

$$G^I \approx G(N) - \beta \sum_i x'_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right), \text{ tendo } G(N) = G^o \text{ e } \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_N = \mu_o \text{ (SCHMITZ, 2006).}$$

Desta forma tem-se a equação (7).

$$\Delta G = G^II - \beta \sum_i x'_i \mu^o = \beta \sum_i x'_i (\mu_i(x') - \mu_i^o) \quad (7)$$

Para que a composição global seja estável o valor da energia de Gibbs correspondente a G^o será um mínimo. Neste caso, a separação de fases indicada deverá promover um aumento da energia de Gibbs, isto é, deverá ter $\Delta G(\beta) \geq 0$, ou seja,

$$F(x') = \sum_i x'_i (\mu_i(x') - \mu_i^o) \geq 0 \quad (8)$$

Para toda a faixa de composição x' . A grandeza $F(x')$ definida por representa a distância vertical entre o Hiperplano tangente à superfície $G(x)$ no ponto $x = x'$. Portanto, de acordo com a equação (8), para que a fase de composição global z seja estável é necessário que a função $F(x')$ seja não negativa para todos os pontos y , ou seja, o Hiperplano tangente à superfície $G(x)$ em $x = x'$ não deve interceptar essa superfície em nenhum ponto do espaço de fases x' (SCHMITZ, 2006).

A Figura 1 mostra a análise de estabilidade pelo critério de estabilidade do plano tangente de um sistema binário: a fase com a composição global x^0 é instável, pois a tangente a curva $g(x)$ em x^0 intercepta a região factível. Porém uma pequena redução de x^0 torna a fase estável, como pode ser observado na Figura 2.

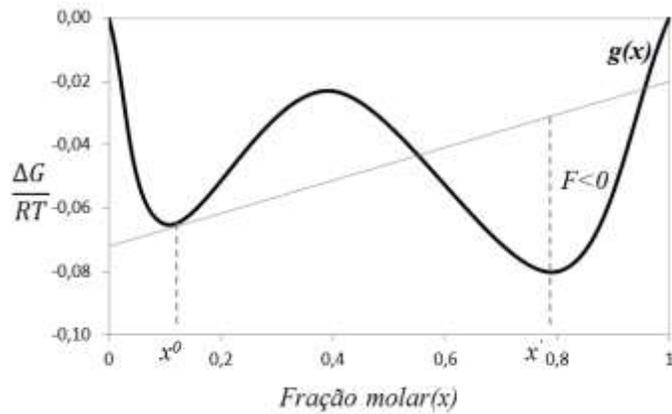


Figura 1– Critério do plano tangente (Fase instável).

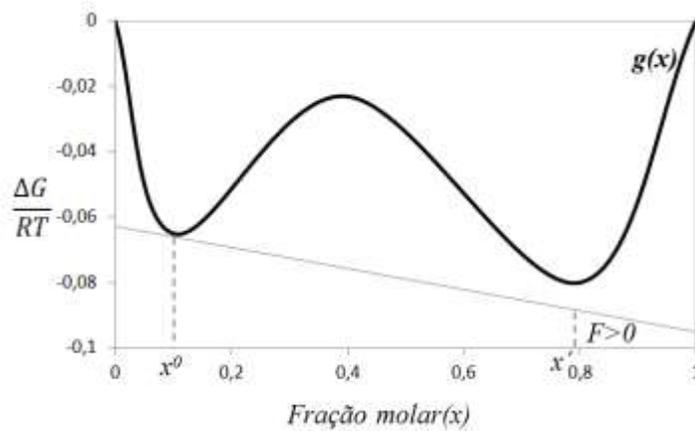


Figura 2 – Critério do plano tangente (Fase estável).

Considerando que os mínimos de $F(x')$ estão necessariamente contidos na região permissível definida por $1 \geq x' \geq 0$ e $\sum_i^{NC} x' = 1$ se a desigualdade da equação (8) for válida para todo o mínimo de $F(x')$ ela também será válida para todo valor de x' (MICHELSEN, 1982).

3.5 – MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS EM SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

Como já citado, quando o sistema se encontra na menor energia possível, ou seja, um mínimo global ao longo da função da energia de Gibbs este sistema encontra-se estável. Neste contexto WHITE *et al.* (1958), propôs o uso de uma metodologia (*Method of Steepest Descent*) para o problema de otimização da energia de Gibbs, a partir disso, esses cálculos se tornaram cada vez mais frequentes.

GAUTAM e SEIDER (1979a) compararam métodos de otimização com algoritmo de programação quadrática. Na utilização do método de projeção da variável métrica para minimizar a função da energia de Gibbs, CASTILLO e GROSSMANN (1981) propuseram a resolução desse problema com número máximo possível de fases presentes no sistema, assim caso houvesse um número maior de fases no sistema, estas não seriam negligenciadas.

GAUTAM e SEIDER (1979b) propuseram o cálculo do equilíbrio de fases em misturas eletrolíticas para estimar propriedades através da minimização da energia de Gibbs, para isso utilizaram o modelo de BROMLEY (1973) e PITZER (1973) para representar o coeficiente de atividade médio da solução.

PETRICIOLET *et al.* (2007) utilizaram um método de otimização estocástico, o método de *Simulated Annealing*, para resolução do problema de otimização; o critério de estabilidade utilizado foi o critério da distância do plano tangente, e para representação do coeficiente de atividade utilizaram o modelo e-NRTL.

OLAYA *et al.* (2007) aplicaram a formulação da mínima energia de Gibbs para o estudo de equilíbrio líquido-líquido, sólido-líquido e sólido-líquido-líquido em mistura de solventes orgânicos com NaCl e comparam com dados da literatura; para representar a função de excesso, os autores utilizaram os modelos NRTL e e-NRTL, com o uso do critério do plano tangente para a estabilidade das fases. MARCILLA *et al.* (2008) empregaram a mesma formulação nos equilíbrios líquido-líquido, sólido-líquido e sólido-líquido-líquido para uma mistura de água e solventes orgânicos com LiCl, comparando-os

com dados da literatura; como critério de estabilidade foi utilizado o critério do plano tangente. Estes autores consideraram o sal como soluto não dissociável e utilizaram como função de excesso o modelo NRTL.

3.6 – ENERGIA DE GIBBS PARCIAL MOLAR

Em um sistema binário formado pelas espécies A e B, a grandeza parcial molar da espécie A representa a variação da medida provocada pela adição de um mol de A na mistura. As propriedades parciais molares dos componentes de uma mistura variam com a composição, porque as vizinhanças de cada tipo de molécula se alteram à medida que a composição passa de A puro para B puro. Isso se deve ao fato desta modificação, em função da composição do ambiente de cada molécula, ser responsável pela variação das propriedades termodinâmicas de uma mistura. Este conceito pode ser aplicado a qualquer função de estado extensiva (ATKINS, 2002).

Por tanto, em um sistema multicomponente, o potencial químico é definido como a energia de Gibbs parcial molar.

$$G_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n'_i} \quad (9)$$

Onde n' significa que o número de mols dos outros componentes presentes na solução são constantes.

O potencial químico é o coeficiente angular da curva da energia de Gibbs, com pressão, temperatura e número de mols dos outros componentes constantes, conforme ilustrado na Figura 3.

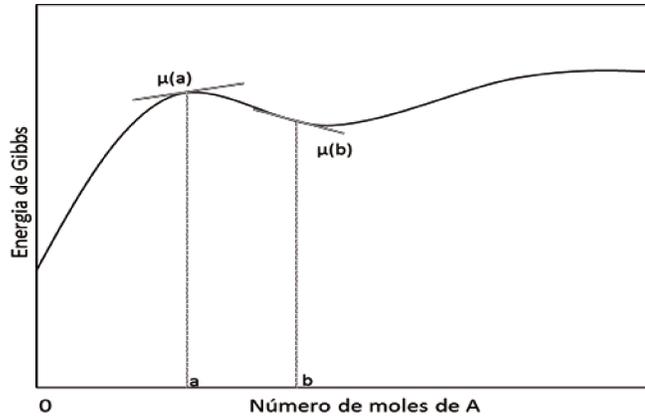


Figura 3 – Potencial químico de uma substância

Com a definição do potencial químico descrito pela equação (9), quando as composições da mistura forem alteradas pela adição de mols de A (dn_a) e de mols de B (dn_b), o potencial químico se altera da seguinte forma:

$$d\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_a} \right)_{T,P,n_b} dn_a + \left(\frac{\partial G}{\partial n_b} \right)_{T,P,n_a} dn_b \quad (10)$$

O resultado para uma mistura binária é:

$$G = n_a \mu_a + n_b \mu_b \quad (11)$$

Onde μ_a e μ_b são os potenciais químicos na mistura de A e B, que tem contribuição para a energia de Gibbs total da mistura.

De forma generalizada pode-se escrever que a energia de Gibbs em um sistema multifásico e multicomponente da seguinte forma:

$$G = \sum_k^{NF} \sum_i^{NC} n_i^k \mu_i^k \quad (12)$$

3.7 – POTENCIAL QUÍMICO E ESTADO DE REFERÊNCIA DE MISTURAS SOLVENTE+ELETRÓLITO

O potencial químico pode ser definido como função da energia interna (U) e entropia (S), onde são relacionados com a pressão e temperatura em função da composição (PRAUSNITZ *et al.*, 2001). Essas relações são feitas levando em consideração a idealidade do sistema; porém, estas também podem estar ligadas a não idealidade; assim, tem-se funções auxiliares para esta representação, estas funções são a fugacidade e a atividade.

De modo formal, a definição do potencial químico em função da atividade é dada pela seguinte equação:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \quad (13)$$

Pela regra de adição a energia de Gibbs, de soluções eletrolíticas de íons completamente dissociados, é a soma das energias de Gibbs do solvente, dos cátions e dos ânions (CASTELLAN, 1986).

$$G = n_S \mu_S + n_C \mu_C + n_A \mu_A \quad (14)$$

Se cada mol do eletrólito se dissocia em íons positivos e negativos, então $n_C = n_i \nu_C$ e $n_A = n_i \nu_A$, a equação (14) torna-se:

$$G = n_S \mu_S + n_i (\nu_C \mu_C + \nu_A \mu_A) \quad (15)$$

Assim a equação (15) torna-se

$$G = n_S \mu_S + n_{CA} \mu_{CA} \quad (16)$$

Onde o número total de íons produzidos por um mol de eletrólito é: $\nu_{CA} = \nu_C + \nu_A$.

Assim, o potencial químico iônico médio μ_{CA} é definido por:

$$\mu_{CA} = (\nu_C \mu_C + \nu_A \mu_A) \quad (17)$$

De modo formal, definem-se os vários potenciais da solução em funções das atividades com a equação (13), ou em função das varias espécies, como:

$$\mu_S = \mu_S^o + RT \ln a_S \quad (18)$$

$$\mu_C = \mu_C^o + RT \ln a_C \quad (19)$$

$$\mu_A = \mu_A^o + RT \ln a_A \quad (20)$$

Para uma dada composição a certa temperatura e pressão, a atividade e o coeficiente de atividade são relacionados ao potencial químico. Em misturas contendo soluções eletrolíticas, em que o soluto está dissolvido no solvente, a equação (21) define o potencial químico das espécies.

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i = \mu_i^o + RT \ln(\gamma_i \mathcal{G}_i) \quad (21)$$

Por convenção, para não eletrólitos o estado de referência do μ_i^o é o de líquido puro. No entanto, para um soluto não volátil na temperatura e pressão do sistema, muitas vezes este estado padrão não é conveniente, porque na grande maioria dos casos nestas condições, o soluto não se encontra na fase líquida; desta forma é conveniente empregar outro estado de referência.

Para o soluto dissolvido, o potencial químico pode ser escrito como:

$$\mu_i = \mu_i^g + RT \ln a_i = \mu_i^g + RT \ln(\gamma_i \mathcal{G}_i) \quad (22)$$

Este potencial químico no estado padrão é independente da composição, mas dependente da temperatura, pressão e natureza do soluto e solvente. Há varias maneiras de se representar este potencial químico. Uma escolha mais simplificada é a de solução ideal hipotética do eletrólito no solvente, a determinada temperatura, pressão e na unidade de

concentração $\mathcal{G}_i = 1$. Nesta solução ideal, $\gamma_i = 1$ para todas as composições. Na solução real, quando $\gamma_i \rightarrow 1$ tem-se que $\mathcal{G}_i \rightarrow 0$.

Segundo PRAUSNITZ (2001), é um equívoco comum dizer que o estado padrão de soluto é o soluto à temperatura e pressão do sistema e à diluição infinita. Isto não é correto, na diluição infinita o potencial químico do soluto é $-\infty$. O estado de referência do potencial químico do soluto tem que estar fixado em 1 (uma) unidade de concentração. O motivo desse valor não aparecer na expressão é que $\ln(1)$ é igual a zero.

No caso de solutos não voláteis existem três escalas para esta concentração:

- Molaridade
- Molalidade
- Fração molar

Quando o $\mathcal{G}_i = c_i$, o estado de referência é a molaridade, assim:

$$\mu_i = \mu_i^\diamond + RT \ln(\gamma_i^{c_i} c_i) \quad (23)$$

O estado hipotético de solução ideal se dá quando $\gamma_i^{c_i} \rightarrow 1$ com $c_i \rightarrow 0$.

Há restrições ao uso desta abordagem de estado de referência, pelo fato de terem que ser utilizados dados de densidade para os cálculos, assim a molalidade é a mais utilizada.

Neste caso o $\mathcal{G}_i = m_i$, a equação fica:

$$\mu_i = \mu_i^\otimes + RT \ln(\gamma_i^m m_i) \quad (24)$$

O estado hipotético de solução ideal se dá quando $\gamma_i^m \rightarrow 1$ com $m_i \rightarrow 0$.

Porém a molalidade também tem um inconveniente para soluções muito concentradas; o $m_i \rightarrow \infty$.

Quando $\mathcal{G}_i = x_i$, a equação fica:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(\gamma_i^x x_i) \quad (25)$$

Neste caso o estado de referência está em relação ao coeficiente de atividade assimétrico, baseado na fração molar. O estado hipotético de solução ideal se dá quando $\gamma_i^x \rightarrow 1$ com $x_i \rightarrow 0$ (PRAUSNITZ *et al.*, 2001).

3.8 – RELAÇÕES ENTRE ATIVIDADE E FUGACIDADE

A atividade da espécie i , pode se relacionar com a fugacidade da espécie na mistura através da seguinte equação (SANDLER, 2006):

$$a_i = \frac{\hat{f}_i^k}{f_i^{k,0}} \quad (26)$$

Assim, as fugacidades de acordo com as fases (sólida, líquida ou gasosa), são dadas pelas seguintes equações:

$$\hat{f}_i^s = f_i^{s,0} \cdot z_i \cdot \gamma_i \quad (27)$$

$$\hat{f}_i^l = f_i^{l,0} \cdot x_i \cdot \gamma_i \quad (28)$$

$$\hat{f}_i^g = \phi_i^{g,0} \cdot y_i^g \cdot P_i \quad (29)$$

A atividade das espécies, geralmente é definida pela fração molar dos componentes presentes na mistura; porém, a atividade no caso dos eletrólitos é definida conforme a medida do soluto em solução relacionado com o coeficiente de atividade (THOMSEN, 2008).

$$\begin{aligned} a_i &\equiv x_i \gamma_i && \text{quando for usado o coeficiente de atividade simétrico} \\ a_i^* &\equiv x_i \gamma_i^* && \text{quando for usado o coeficiente de atividade assimétrico} \\ a_i^m &\equiv m_i \gamma_i^m && \text{quando for usado o coeficiente de atividade base de molalidade} \end{aligned} \quad (30)$$

Os potenciais químicos calculados pelas equações (23), (24) e (25) devem obedecer, obrigatoriamente, o estado de referência em que são definidas estas atividades.

3.9 – MODELO *ELECTROLYTE NON RANDOM TWO LIQUID* (E-NRTL)

O modelo NRTL eletrolítico é um modelo eficaz para o cálculo do coeficiente de atividade de soluções iônicas aquosas e mistura de solventes com uma ampla faixa de concentração de eletrólitos (ARDILA, 2009).

TESTER (1997) afirma que a principal característica do modelo e-NRTL é que há uma relativa representação da não idealidade do sistema com poucos parâmetros ajustáveis.

Segundo LIN *et al.* (2009), nos testes de comparação entre os modelos e-NRTL e modelos UNIQUAC, com os termos de curto, médio e longo alcance, o modelo e-NRTL obteve satisfatória representação no equilíbrio líquido-vapor e uma representação considerável no equilíbrio sólido-líquido.

Porém, de acordo com MOCK *et al.* (1986) a quantidade de parâmetros aumenta consideravelmente conforme se adiciona espécies na solução somente para ilustrar sistema contendo dois solventes e um sal é necessário ajustar nove parâmetros binários.

CHEN *et al.* (1982) usaram uma metodologia de cálculo do coeficiente de atividade para soluções eletrolíticas que considera as interações de curto e longo alcance. A extensão da equação Pitzer-Debye-Hückel foi utilizada para contribuição de longo alcance íon-íon com o modelo e-NRTL (*electrolyte Non Random Two Liquids*) que foi baseado no modelo NRTL de RENON e PRAUSNITZ (1968) para a contribuição de curto alcance em uma célula central. Também é utilizada a equação de Born para a correção do estado de referência quando se utiliza vários solventes, como é o caso dos trabalhos de BOLLAS *et al.* (2008) e SONG e CHEN (2009).

O modelo eletrolítico se reduz ao modelo NRTL quando as frações eletrolíticas tornam-se zero.

Ao propor esse modelo, CHEN *et al.* (1982) considerou que ocorre a formação de aglomerados iônicos com composição distinta da composição global, conforme ilustrado na Figura 4, tendo as seguintes considerações:

- Repulsão de cargas iguais: A interação de ânions ao redor de uma célula central

de ânion é igual a zero e a interação de cátion ao redor de uma célula central de cátions é igual a zero.

- Eletroneutralidade local: A distribuição de cátions e ânions em torno de uma espécie neutra é de tal forma que a célula local tem carga zero.

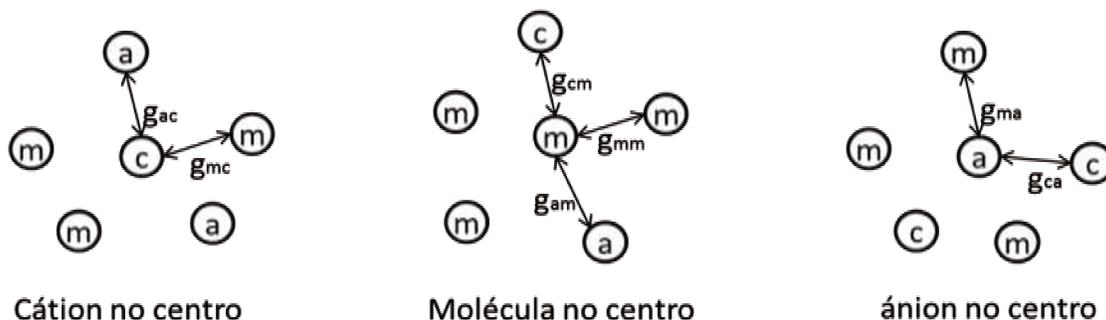


Figura 4 – Consideração do modelo E-NRTL para composição local

Há diferença nas formulações do modelo e-NRTL de 1986 (CHEN e EVANS, 1986) com o modelo e-NRTL de 2009 (SONG e CHEN, 2009), ambos multicomponente. Na formulação de 1986 foram feitas as considerações de repulsão de mesma carga e a hipótese de eletroneutralidade e, então, obtido uma equação para a energia de Gibbs de excesso. Já no desenvolvimento apresentado em 2009 foi desenvolvida a expressão de Gibbs em excesso generalizada (equação (37)) e, posteriormente, foram adicionadas as considerações de repulsão de mesma carga e a hipótese de eletroneutralidade para o modelo assimétrico. Nesta formulação foi apresentado, também, o modelo simétrico com estado de referência de sal fundido.

Para sistemas contendo um eletrólito e solventes, ambas as formulações apresentam expressões idênticas para o coeficiente de atividade, porém são diferentes para sistemas envolvendo múltiplos eletrólitos.

A energia de Gibbs em excesso de um sistema de eletrólitos, representada neste modelo, é abordada como a soma de dois termos, um relaciona as forças de longo alcance entre íons e a outra as forças de curto alcance entre todas as espécies da solução.

Longo alcance é entendido como a região onde os íons se encontram em alta diluição, ou seja, os íons estão afastados. Já a de curto alcance é a região de alta concentração de íons, onde as interações iônicas e moleculares são mais fortes (CHEN *et al.*, 1982).

O cálculo do ΔG_{ex} de acordo com o modelo proposto é dado pela seguinte equação:

$$\Delta G_{ex} = \Delta G_{ex}^{*lc} + \Delta G_{ex}^{*PDH} \quad (31)$$

O coeficiente de atividade para cada espécie pode ser encontrado a partir da derivada da equação (32).

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G_{ex}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G_{ex}^{lc}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i} + \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G_{ex}^{PDH}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i} \quad (32)$$

Ou simplesmente

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{lc} + \ln \gamma_i^{PDH} \quad (33)$$

3.9.1 – Curto alcance

O coeficiente de atividade médio é dependente dos coeficientes de cada espécie do sal; assim, pode-se relacionar da seguinte forma:

$$\ln \gamma_{CA} = \frac{1}{\nu} (\nu_C \ln \gamma_C^{*lc} + \nu_A \ln \gamma_A^{*lc}) \quad (34)$$

Onde:

$$v = v_c + v_A \quad (35)$$

Segundo ROBINSON e STOKES (1970) o coeficiente de atividade médio é calculado pela equação (36).

$$\ln \gamma_{\pm} = \ln \gamma_{CA} - \ln(1 + 0,001M_s v m) \quad (36)$$

A energia de Gibbs em excesso das interações de curto alcance é representada pela seguinte equação:

$$\frac{G_{ex}^{lc}}{n_i RT} = \sum_S X_S \left(\frac{\sum_i X_i F_{iS} \tau_{iS}}{\sum_i X_i F_{iS}} \right) + \sum_C X_C \left(\frac{\sum_{i \neq C} X_i F_{iC} \tau_{iC}}{\sum_{i \neq C} X_i F_{iC}} \right) + \sum_A X_A \left(\frac{\sum_{i \neq A} X_i F_{iA} \tau_{iA}}{\sum_{i \neq A} X_i F_{iA}} \right) \quad (37)$$

O modelo de e-NRTL é baseado na fração molar; porém, é necessário o uso da fração molar efetiva, esta é uma função dependente da carga e da própria fração calculada, como apresentada pela equação (38).

$$X_i = C_i x_i = C_i \left(\frac{n_i}{n_t} \right) \quad (38)$$

Em que:

$$\sum_i x_i = 1 \quad (39)$$

e $C_C = Z_C$, $C_A = Z_A$ para íons e $C_S = 1$ para toda espécie de solventes.

$$n_t = \sum_i n_i \quad (40)$$

O parâmetro F , atribuído entre as espécies, é dependente do fator α e τ .

$$F = \exp(-\alpha \tau) \quad (41)$$

As frações de composição das cargas são definidas como:

$$Y_C = \frac{X_C}{\sum_{C'} X_{C'}} \quad (42)$$

$$Y_A = \frac{X_A}{\sum_{A'} X_{A'}} \quad (43)$$

Assim, utilizam-se regras de mistura para encontrar os valores do parâmetro F :

$$F_{CS} = \sum_A Y_A F_{CA,S} \quad (44)$$

$$F_{AS} = \sum_C Y_C F_{CA,S} \quad (45)$$

$$F_{SC} = \sum_A Y_A F_{S,CA} \quad (46)$$

$$F_{SA} = \sum_C Y_C F_{S,CA} \quad (47)$$

$$F_{CA} = \sum_{C'} Y_{C'} F_{CA,C'A} \quad (48)$$

$$F_{AC} = \sum_{A'} Y_{A'} F_{AC,A'C} = \sum_{A'} Y_{A'} F_{CA,CA'} \quad (49)$$

Com uma modificação algébrica na equação (41), são encontrados os novos parâmetros τ .

$$\tau = -\frac{\ln F}{\alpha} \quad (50)$$

Neste modelo, para muitos casos, os parâmetros τ em função da temperatura apresentam variação muito pequena para uma grande quantidade de sais (SONG e CHEN, 2009).

A normalização não simétrica do coeficiente de atividade para cada espécie na solução é feita com a introdução de um estado de referência, em diluição infinita, representado pelas seguintes equações:

$$\ln \gamma_C^{*lc} = \ln \gamma_C^{lc} - \ln \gamma_C^{lc,\infty} \quad (51)$$

$$\ln \gamma_A^{*lc} = \ln \gamma_A^{lc} - \ln \gamma_A^{lc,\infty} \quad (52)$$

Os coeficientes de atividade para diluição infinita são representados por $\gamma_C^{lc,\infty}$ e $\gamma_A^{lc,\infty}$, e calculados pelas seguintes equações:

$$\ln \gamma_C^{lc,\infty} = \ln \gamma_C^{lc}(x_w \rightarrow 1) = Z_C (F_{Cw} \tau_{Cw} + \tau_{wC}) \quad (53)$$

$$\ln \gamma_A^{lc,\infty} = \ln \gamma_A^{lc}(x_w \rightarrow 1) = Z_A (F_{Aw} \tau_{Aw} + \tau_{wA}) \quad (54)$$

A expressão para o coeficiente de atividade iônico das diferentes espécies é derivada da equação (37) e são representados pelas equações generalizadas (55), (56) e (57).

$$\begin{aligned} \ln \gamma_S^{lc} = & \frac{\sum_i X_i F_{iS} \tau_{iS}}{\sum_i X_i F_{iS}} + \sum_{S'} \frac{X_{S'} F_{SS'}}{\sum_i X_i F_{iS'}} \left(\tau_{SS'} - \frac{\sum_i X_i F_{iS'} \tau_{iS'}}{\sum_i X_i F_{iS'}} \right) + \\ & \sum_C \frac{X_C F_{SC}}{\sum_{i \neq C} X_i F_{iC}} \left(\tau_{SC} - \frac{\sum_{i \neq C} X_i F_{iC} \tau_{iC}}{\sum_{i \neq C} X_i F_{iC}} \right) + \sum_{S'} \frac{X_{S'} F_{S'S}}{\sum_{i \neq S'} X_i F_{iS'}} \left(\tau_{S'S} - \frac{\sum_{i \neq S'} X_i F_{iS'} \tau_{iS'}}{\sum_{i \neq S'} X_i F_{iS'}} \right) \end{aligned} \quad (55)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z_C} \ln \gamma_C^{lc} = & \sum_S \frac{X_S F_{CS}}{\sum_i X_i F_{iS}} \left(\tau_{CS} - \frac{\sum_i X_i F_{iS} \tau_{iS}}{\sum_i X_i F_{iS}} \right) + \frac{\sum_{i \neq C} X_i F_{iC} \tau_{iC}}{\sum_{i \neq C} X_i F_{iC}} + \\ & \sum_A \frac{X_A F_{CA}}{\sum_{i \neq A} X_i F_{iA}} \left(\tau_{CA} - \frac{\sum_{i \neq A} X_i F_{iA} \tau_{iA}}{\sum_{i \neq A} X_i F_{iA}} \right) \end{aligned} \quad (56)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z_A} \ln \gamma_A^{lc} = & \sum_S \frac{X_S F_{AS}}{\sum_i X_i F_{iS}} \left(\tau_{AS} - \frac{\sum_i X_i F_{iS} \tau_{iS}}{\sum_i X_i F_{iS}} \right) + \frac{\sum_{i \neq A} X_i F_{iA} \tau_{iA}}{\sum_{i \neq A} X_i F_{iA}} + \\ & \sum_C \frac{X_C F_{AC}}{\sum_{i \neq C} X_i F_{iC}} \left(\tau_{AC} - \frac{\sum_{i \neq C} X_i F_{iC} \tau_{iC}}{\sum_{i \neq C} X_i F_{iC}} \right) \end{aligned} \quad (57)$$

3.9.2 – Longo alcance

A representação da interação íon-íon para longo alcance considera a equação de Debye-Hückel normalizada para fração molar que foi proposta por PITZER (PITZER e KIM, 1974), a expressão é conhecida com equação PITZER-DEBYE-HÜCKEL.

$$\frac{G_{ex}^{PDH}}{n_i RT} = -\frac{4A_\phi I_x}{\rho} \ln[1 + \rho I_x^{1/2}] \quad (58)$$

A estimativa do coeficiente de atividade médio para eletrólitos foi proposta, primeiramente em 1923 por DEBYE e HÜCKEL, e leva em consideração os eletrólitos diluídos em soluções aquosas. O cálculo para o parâmetro de Debye-Hückel é utilizado na contribuição de longo alcance.

$$A_\phi = \frac{1}{3} (2\pi N_A \rho_w)^{1/2} \left(\frac{Qe^2}{4\pi \epsilon_o \epsilon_w K_B T} \right)^{3/2} \quad (59)$$

CHEN *et al.* (1982) apresentaram a seguinte correlação para o cálculo deste parâmetro em função da temperatura.

$$\begin{aligned} A_\phi = & -61,44534 \exp\left(\frac{T - 273,15}{273,15}\right) + 2,864468 \left[\exp\left(\frac{T - 273,15}{273,15}\right) \right]^2 + \\ & 183,5379 \ln\left(\frac{T}{273,15}\right) - 0,6820223(T - 273,15) + \\ & 0,0007875695(T^2 - (273,15)^2) + 58,95788\left(\frac{273,15}{T}\right) \end{aligned} \quad (60)$$

Para as espécies cátions ou ânions, o coeficiente de atividade é calculado pela equação (61).

$$\ln \gamma_i^{PDH} = -A_\phi \left(\frac{1000}{M_s} \right)^{1/2} \left\{ \left(\frac{2z_i^2}{\rho} \right) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + \frac{z_i^2 I_x^{1/2} - 2I_x^{3/2}}{1 + \rho I_x^{1/2}} \right\} \quad (61)$$

O valor de ρ foi utilizado por Pitzer em seu trabalho em 1980 e é fixado em 14.9, este valor foi utilizado em todos os artigos referenciados.

A dependência da força iônica dos modelos de coeficiente de atividade, em geral, é calculada através da molalidade, sendo que este modelo faz uso de fração molar de cada espécie para este cálculo; a força iônica é dada por:

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_i x_i Z_i^2 \quad (62)$$

3.9.3 – Energia de Born

Quando se utiliza o modelo assimétrico para os cálculos de coeficiente de atividade, em soluções contendo eletrólitos em solventes diferentes de água ou uma mistura de solventes, é necessário que seja corrigido o valor do coeficiente de atividade da equação PDH. Com essa correção, a equação (58) tem a seguinte configuração:

$$G_{ex}^{*PDH} = G_{ex}^{PDH} + \Delta G_{ex}^{Born} \quad (63)$$

Essa energia foi proposta por Born em 1920 e consiste no cálculo da energia de solvatação em solventes em função do raio de solvatação (RASHIN e HORING, 1985).

Esse termo da energia de solvatação é representado pela equação (64)

$$\frac{\Delta G_{ex}^{Born}}{n_i RT} = \frac{N_A Q_e^2}{2K_B T} \left(\frac{1}{\epsilon_S} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \sum_i \frac{x_i Z_i^2}{r_i} 10^{-2} \quad (64)$$

A expressão para o coeficiente de atividade em cada espécie é derivada da equação (64).

$$\Delta \ln \gamma_i^{Born} = \frac{Q_e^2}{2K_B T} \left(\frac{1}{\epsilon_S} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \frac{Z_i^2}{r_i} 10^{-2} \quad (65)$$

Esse termo só é valido para íons, por tanto, o termo é nulo para todos os solventes.

3.10 – PROGRAMAÇÃO NÃO-LINEAR

Problemas de otimização podem aparecer em varias áreas da engenharia, economia, física e matemática ou áreas que requerem tomadas de decisões em situações complexas (ROCHA, 2008).

Em problemas de equilíbrio de fases, devido à natureza não convexa e não linear de modelos termodinâmicos, necessários para este tipo de problema, há grande interesse na aplicação de técnicas de otimização mais seguras e robustas para descrever o comportamento do equilíbrio (SOUZA, 2004).

Para EDGAR *et al.* (2001) um problema de otimização assume a forma:

Minimização:

$$f_o(x) \tag{66}$$

Sujeito às restrições:

$$\begin{aligned} h_i(x) &= b_i \\ g_i(x) &\leq c_i \end{aligned} \tag{67}$$

O vetor $x = (x_1, \dots, x_{NC})$ contém as variáveis contínuas a serem otimizadas do problema e a função $f_o(x): \mathfrak{R}^n \rightarrow \mathfrak{R}$ é a função objetivo, as funções $h_i(x): \mathfrak{R}^n \rightarrow \mathfrak{R}$ e $g_i(x): \mathfrak{R}^n \rightarrow \mathfrak{R}$ com $i = 1, \dots, NC$ são as restrições do problema e podem ser equações ou inequações. Os termos b_1, \dots, b_{NC} são os limites destas restrições. Para a solução ótima do vetor x do problema dá-se o nome x^{min} e este valor só será o mínimo se o vetor obedecer às restrições:

Para qualquer valor x' , com $f_1(x') \leq b_1, \dots, f_{NC}(x') \leq b_{NC}$ tem-se que $f_o(x') \geq f_o(x^{min})$.

A otimização não-linear é o termo utilizado para descrever um problema de otimização quando a função objetivo ou as restrições do problema são não lineares. Um grande problema neste tipo de otimização é quanto a sua convexidade. Infelizmente não

existe um método que garanta o mínimo ou máximo global na resolução geral de problemas em programação não linear. Mesmo problemas com poucas variáveis podem apresentar extrema complexidade para resolução, ao passo que se houver muitas variáveis o problema pode se tornar intratável (BOYD e VANDENBERGHE, 2004).

3.11 – CONVEXIDADE

A convexidade, ilustrada na Figura 5, é um conceito de grande importância em otimização, pois na busca de pontos de mínimo ou máximo da função objetivo, a convexidade garante o que o mínimo ou máximo encontrado seja o global. Se a função objetivo for não convexa terá múltiplos mínimos ou máximos locais. Não é só a função objetivo que pode ser classificada quanto a sua convexidade, mas as restrições de um problema de otimização. A região formada pelas soluções factíveis, ou viáveis, é convexa se um segmento de reta formado por dois pontos de uma região pertence, só e somente só, a esta região (EDGAR *et al.*, 2001).

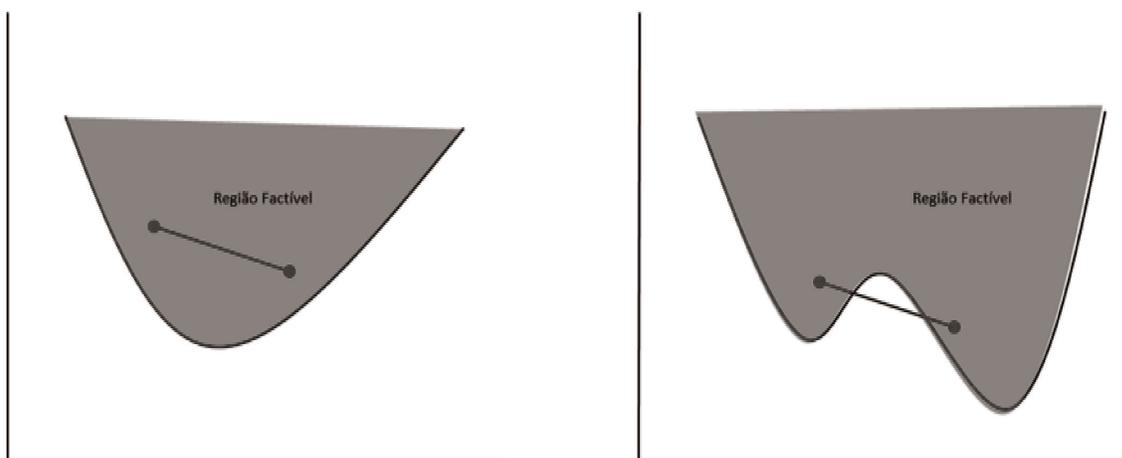


Figura 5 - Convexidade e não Convexidade das Regiões Factíveis.

Se a região é convexa, então as restrições são convexas. Se ao menos uma das restrições do problema for não convexa, a região será não convexa. (GUIRARDELLO, 2006)

3.12 – GAMS

É um software robusto desenvolvido para resolver problemas complexos de programação linear (PL), não linear (PNL), inteira e inteira mista (PIM), Inteira mista não-linear (PIMNL) e mista complementar (PMC). O software é constituído de linguagem própria e algoritmos de otimização são pré-programados o que permite ao usuário concentrar-se somente no desenvolvimento do modelo já que sua linguagem é relativamente simples para programação. A versão 23.2.1 do software GAMS[®] apresenta os pacotes de resolução mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Solver disponíveis no GAMS 23.2.1

	PL	PIM	PNL	PIMNL	PMC
BDMLP	✓	✓			
CONOPT	✓		✓		
CPLEX	✓	✓			
DECIS	✓				
DICOPT				✓	
MILES					✓
MINOS	✓		✓		
OSL/SE	✓	✓	✓		
PATH					✓
SSB		✓		✓	
SNOPT	✓		✓		
XA	✓	✓			
XPRESS	✓	✓			

Um pacote com rápida resolução e com boa aplicabilidade nos problemas não-lineares, dentre as opções, é o CONOPT. Este algoritmo utiliza o método do Gradiente Reduzido Generalizado para resolução. O critério de parada padrão no GAMS[®] para na minimização do Gradiente Reduzido é de 1×10^{-7} .

3.13 – GRADIENTE REDUZIDO GENERALIZADO

Dentre as diversas técnicas de buscar a solução ótima em um problema de otimização, o método do Gradiente Reduzido Generalizado tem sido muito utilizado devido à sua vasta aplicabilidade em diversos problemas de programação não-linear e, por isso, sua utilização em softwares comerciais é considerada vantajosa (KOKSOY, 2007), sendo que esse método de busca é um dos primeiros e mais robustos métodos disponíveis para resolução de problemas não lineares (ROCHA, 2008).

Este método determinístico, também é conhecido como Gradiente reduzido ou método de projeção de Gradiente e foi proposto no início dos anos 60, e posteriormente, desenvolvido por WILDE e BEIGHTLER (1967), que deram o nome de “*Constrained Derivatives*”, e posteriormente o nome de Gradiente Reduzido Generalizado, ainda utilizado atualmente.

Neste método a função objetivo ($f(x)$) deve ser reduzida para $F(x)$. Isto é feito com a escolha, dentre as variáveis, quais são as dependentes e independentes. Após a escolha, a metodologia utiliza as restrições para construir uma função de variáveis dependentes e independentes. Para encontrar a função objetivo reduzida ($F(x)$), as variáveis independentes devem ser substituídas pelas variáveis independentes na função $f(x)$.

Assim, a ideia do GRG é transformar uma PNL com restrição em uma PNL sem restrição (MAIA, 2009).

O CRG utiliza o algoritmo “*Steepest Descent*” na resolução de problemas não lineares sem restrições, com os seguintes passos:

- Defina o ponto inicial $x^0 = [x_1^0, x_2^0 \dots x_n^0]$.
- Defina x^k como valor atual de x na iteração k . Ponto inicial com $x^j = x^0$
- Escolha a “direção de procura” (*direct search*) d^j .
- Próximo ponto de iteração $x^{j+1} = x^j + \delta^j d^j$; onde δ é um escalar positivo chamado *Step size*.
- Critério de parada.

O gradiente da função objetivo reduzida é denominado gradiente reduzido, $\nabla F(x)$. A direção d^j é o gradiente negativo reduzido no ponto x^j de $\nabla F(x^j)$.

Para o cálculo de δ^j é utilizada a técnica de *search line*. Esta técnica consiste em encontrar o melhor valor de δ^j , na iteração j , que conduza a $f(x^{j+1}) < f(x^j)$ para um problema de minimização da função objetivo $f(x)$. Uma vez que, em k , os valores de x^j e d^j são conhecidos e fixos, este melhor valor de δ^j é obtido através da minimização da função objetivo no ponto da minimização da função $f(x^{j+1} + \delta^j d^j)$. Observa-se que esta minimização é unidimensional, já que a função objetivo depende apenas de δ^j .

Para a minimização unidimensional varias técnicas estão disponíveis, como: O método de Newton, o método de aproximação de derivadas por diferenças finitas e o método de Quase-Newton.

4. MODELAGEM MATEMÁTICA

4.1–EFEITO DA TEMPERATURA NO POTENCIAL QUÍMICO

A correção do potencial químico em função da temperatura é dada pela relação.

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{RT} \right)_p = - \frac{H_i}{RT^2} \quad (68)$$

Na integração da equação (68), representada pela equação (69):

$$\int_{\mu_i^o}^{\mu_i} \frac{1}{RT} d\mu_i = - \int_{T_0}^T \frac{H_i}{RT^2} dT \quad (69)$$

E com o auxílio das relações parciais molares de entalpia e capacidade calorífica, equações (70) e (71), respectivamente.

$$H_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p,T,n'_i} \quad (70)$$

$$Cp_i = \left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_p \quad (71)$$

Tendo a integração da equação resultante da substituição da equação (71) na equação (70), dada por:

$$\int_{H^o}^H dH = \int_{T_0}^T Cp_i dT \quad (72)$$

Na substituição da equação (72) na equação (69), resulta no potencial químico, para qualquer P e T , em que este potencial, pode ser relacionado com as propriedades do potencial químico padrão, entalpia padrão e capacidade calorífica padrão na P_o e T_o conhecidas, conforme a equação (73).

$$\mu_i = \Delta\mu_i^o \cdot \left(\frac{T}{T_o}\right) + \Delta H_i^o \cdot \left(1 - \frac{T}{T_o}\right) - RT \cdot \Delta C p_i^o \cdot \left(\ln\left(\frac{T}{T_o}\right) + \left(\frac{T_o}{T} - 1\right)\right) \quad (73)$$

Onde T_o é a temperatura de referência a 298,15K.

Se considerar o polinômio apresentado pela equação (74) para o calculo da capacidade calorífica,

$$\frac{Cp}{R} = Cp_1 + Cp_2 T + Cp_3 T^2 + Cp_4 T^{-2} \quad (74)$$

a equação (73) se estende a:

$$\mu_i = \mu_i^o \cdot \left(\frac{T}{T_o}\right) + H_i^o \cdot \left(1 - \frac{T}{T_o}\right) + \left. \begin{aligned} & - RT \left[Cp_A \left(\left(\frac{T_o}{T} - 1\right) + \ln\left(\frac{T}{T_o}\right) \right) + Cp_B \left(\frac{1}{2} \left(\frac{T_o^2}{T} - T_o\right) + \frac{1}{2} (T - T_o) \right) + \right. \\ & \left. + Cp_C \left(\frac{1}{6} (T^2 - T_o^2) + \frac{1}{3} \left(\frac{T_o^3}{T} - T_o^2\right) \right) + Cp_D \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_o^2}\right) - \frac{1}{T_o} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right) \right) \right] \end{aligned} \right) \quad (75)$$

Como já mostrado, o potencial químico é definido como a energia de Gibbs parcial molar, através da equação (9). Assim, as equações (73) e (75), podem ser expressas, respectivamente por:

$$\Delta G_d = \Delta G_d^o \cdot \left(\frac{T}{T_o} \right) + \Delta H_d^o \cdot \left(1 - \frac{T}{T_o} \right) - RT \cdot \Delta C p_d^o \cdot \left(\ln \left(\frac{T}{T_o} \right) + \left(\frac{T_o}{T} - 1 \right) \right) \quad (76)$$

$$G_s^g = G_s^{g,o} \cdot \left(\frac{T}{T_o} \right) + H_s^{g,o} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_o} \right) + \left. \begin{aligned} & - RT \left(C p_A \left(\left(\frac{T_o}{T} - 1 \right) + \ln \left(\frac{T}{T_o} \right) \right) + C p_B \left(\frac{1}{2} \left(\frac{T_o^2}{T} - T_o \right) + \frac{1}{2} (T - T_o) \right) + \right. \\ & \left. + C p_C \left(\frac{1}{6} (T^2 - T_o^2) + \frac{1}{3} \left(\frac{T_o^3}{T} - T_o^2 \right) \right) + C p_D \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_o^2} \right) - \frac{1}{T_o} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \right) \right) \end{aligned} \right) \quad (77)$$

A equação (76) é apresentada como a energia de dissociação e a equação (77) representa a energia de Gibbs de formação no estado vapor.

4.2 – MODELAGEM

Para sistemas multicomponentes (*NC*) e multifásicos (*NF*) tem-se a representação da energia de Gibbs:

$$G = \sum_k^{NF} \sum_i^{NE} n_i^k \mu_i^k \quad (12)$$

A representação do potencial químico é função da atividade, como mostrada na equação (13).

$$\mu_i^k = \mu_i^o + R \cdot T \cdot \ln(a_i^k) \quad (13)$$

Substituindo a equação (12) na equação (13), tem-se:

$$G = \sum_k^{NF} \sum_i^{NE} n_i^k \left(\mu_i^o + R \cdot T \cdot \ln(a_i^k) \right) \quad (78)$$

Como já mostrado, a atividade de cada espécie se relaciona com a fugacidade na mistura através da equação (26).

Pela substituição da equação (26) na equação (78), tem-se:

$$G = \sum_k^{NF} \sum_i^{NC} n_i^k \left(\mu_i^{k,o} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{f_i^k}{f_i^{k,o}} \right) \right) \quad (79)$$

Assim, com as relações do potencial químico dos solventes, representadas pela equação (27) para o sólido e a equação (28) para os líquidos, tem-se:

$$\mu_S^l = \mu_S^{g,o}(T) + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{f_S^l}{f_S^{g,o}} \right) \quad (80)$$

$$\mu_S^g = \mu_S^{g,o}(T) + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{f_S^g}{f_S^{g,o}} \right) \quad (81)$$

Considerando a fase sólida pura, a equação (27) se resume à:

$$f_i^s = f_i^{s,o} \quad (82)$$

Considerando a fase vapor ideal, a equação (29), onde $\varphi_i^{g,o} = 1$, se resume à:

$$f_i^g = y_i^g \cdot P_i \quad (83)$$

Para o coeficiente de atividade, em fase líquida, foram consideradas as atividades e os potenciais químicos representados nas equações (25) e (30), respectivamente.

Assim tem-se a expansão da equação (79), em termos da fase sólida, líquida e vapor, dada por:

$$G = \sum_i^{NC} n_i^s \left(\mu_i^{s,o} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\hat{f}_i^s}{f_i^{l,o}} \right) \right) + \sum_i^{NC} n_i^g \left(\mu_i^{g,o} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\hat{f}_i^g}{f_i^{g,o}} \right) \right) + \sum_i^{NE} n_i^l \left(\mu_i^{l,o} + R \cdot T \cdot \left(\ln \left(\frac{\hat{f}_i^l}{f_i^{l,o}} \right) + \ln(x_i^l) + \ln(\gamma_i^*) \right) \right) \quad (84)$$

Rearranjando a equação (84), tem-se:

$$G = \sum_i^{NC} n_i^s \left(\mu_i^{s,o} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\hat{f}_i^s}{f_i^{l,o}} \right) \right) + \sum_i^{NC} n_i^g \left(\mu_i^{g,o} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\hat{f}_i^g}{f_i^{g,o}} \right) \right) + \sum_S^{NE} \sum_k^{NFL} n_S^{lk} \left(\mu_S^{g,o} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\hat{f}_S^{lk}}{f_S^{g,o}} \right) \right) + \sum_{CA}^{NC} \sum_k^{NFL} n_{CA}^{lk} \left(\mu_{CA}^{l,o} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\hat{f}_{CA}^{lk}}{f_{CA}^{lk,o}} \right) \right) + R \cdot T \cdot \sum_i^{NC} \sum_k^{NFL} n_i^{lk} \left(\ln(x_i^{lk}) + \ln(\gamma_i^{*k}) \right) \quad (85)$$

Sabendo que,

$$\frac{\hat{f}_S^g}{f_S^{g,o}} = \frac{P_S}{P_S^{ref}} = P_S \quad (86)$$

e para a fase vapor ideal:

$$\frac{\hat{f}_S^l}{f_S^{g,o}} = \frac{P_S^{sat}}{P_S^{ref}} = P_S^{sat} \quad (87)$$

Por definição, a energia de Gibbs em excesso é dada pela relação:

$$\frac{G_{ex}}{R \cdot T} = \sum_i^{NC} x_i^l \cdot \ln(\gamma_i) \quad (88)$$

A escolha do modelo e-NRTL para representação da energia de Gibbs em excesso foi pelo fato de que este modelo utiliza uma quantidade pequena de parâmetros se comparados a outros modelos que podem ser utilizados em misturas de sais e solventes com a mesma consideração de completa dissociação. Além do fato de os parâmetros serem encontrados mais facilmente já que este modelo está implementado no software comercial ASPEN PLUS®.

Com a substituição das equações (86), (87), (88) na equação (85) tem-se como resultado a equação (89).

$$\begin{aligned} G = & \sum_i^{NC} n_i^s \mu_i^{s,o} + (n_{sal}^0 - n_{sal}^s) \sum_{CA}^{NC} \mu_{CA}^{l,o} + \sum_i^{NC} n_i^g \mu_i^{g,o} + R \cdot T \cdot \sum_i^{NC} n_i^g \ln(y_i P) \\ & \sum_S^{NC} \sum_k^{NFL} n_S^{lk} \mu_S^{g,o} + R \cdot T \cdot \sum_S^{NC} \sum_k^{NFL} n_S^{lk} \ln(P_S^{sat}) + \\ & + R \cdot T \cdot \sum_i^{NC} \sum_k^{NFL} n_i^{lk} \ln(x_i^{lk}) + R \cdot T \cdot \sum_k^{NFL} n_t^{lk} G_{ex}^k \end{aligned} \quad (89)$$

O grau de avanço da reação de dissociação é dado por:

$$\begin{cases} n_{sal}^s = n_{sal}^0 - \xi \\ n_C^l = \xi \\ n_A^l = \xi \end{cases} \quad (90)$$

A diferença entre os potenciais químicos das espécies foi escrita através da relação apresentada pela equação da solubilidade:

$$\Delta G_d = (\mu_{CA}^{s,o} - \mu_C^{l,o} - \mu_A^{l,o}) \quad (91)$$

ou

$$\Delta G_d = -R \cdot T \cdot \ln(Kc) \quad (92)$$

A cristalização de sais inorgânicos, baseada no equilíbrio entre a fase aquosa e o cristal dos sais ou pela solubilidade, pode ser calculada pela constante de equilíbrio (SAFAEEFAR *et al.*, 2006). Essa energia de dissociação também foi representada pela equação (76). A constante de dissociação (Kc) é representada por:

$$Kc = \frac{a_C \cdot a_A}{a_{sal}} \quad (93)$$

As atividades foram calculadas pela equação (30), e os coeficientes de atividade foram calculados pelo modelo e-NRTL.

A equação (89), com o rearranjo, dado pelas relações das equações (90) e (91), pode ser representada por:

$$\begin{aligned} G = & n_{sal}^s \Delta G_d + n_{sal}^0 \sum_{CA}^{NC} \mu_{CA}^{l,o} + \sum_i^{NC} n_i^g \mu_i^{g,o} + R \cdot T \cdot \sum_i^{NC} n_i^g \ln(y_i P) + \\ & \sum_S^{NC} \sum_k^{NFL} n_S^{lk} \mu_S^{g,o} + R \cdot T \cdot \sum_S^{NC} \sum_k^{NFL} n_S^{lk} \ln(P_S^{sat}) + \\ & R \cdot T \cdot \sum_i^{NC} \sum_k^{NFL} n_i^{lk} \ln(x_i^k) + R \cdot T \cdot \sum_k^{NFL} n_t^{lk} G_{ex}^k \end{aligned} \quad (94)$$

O termo $n_{sal}^0 \sum_{CA}^{NC} G_{CA}^{l,o}$ da equação (94), por ser uma constante, foi adicionado ao termo da energia de Gibbs, lado esquerdo da equação, para facilitar os cálculos. Isso não altera o resultado dos cálculos do equilíbrio químico e de fases.

Pela definição da equação (9), a equação (94), de forma generalizada, pode ser apresentada como:

$$\begin{aligned}
 G = & n_{sat}^s \Delta G_d + \sum_i^{NC} n_i^g G_i^g + R \cdot T \cdot \sum_i^{NC} n_i^g \ln(y_i P) + \\
 & \sum_S^{NC} \sum_k^{NFL} n_S^{lk} G_S^g + R \cdot T \cdot \sum_S^{NC} \sum_k^{NFL} n_S^{lk} \ln(P_S^{sat}) + \\
 & R \cdot T \cdot \sum_i^{NC} \sum_k^{NFL} n_i^{lk} \ln(x_i^k) + R \cdot T \cdot \sum_k^{NFL} n_t^{lk} G_{ex}^k
 \end{aligned} \tag{95}$$

4.3 – OTIMIZAÇÃO

Para a otimização do modelo matemático na forma de programação não linear a otimização foi feita pela minimização da equação (95), para isso algumas considerações foram feitas.

No modelo de otimização foi considerado:

- uma fase vapor
- n fases líquidas
- uma fase sólida imiscível

Por se tratar da minimização da energia de Gibbs, a f_o (função objetivo) contida na equação (66) foi substituída pela equação (95), onde se tem: *Minimizar G*.

Portanto, na substituição da equação (95) na equação (66), tem-se o problema escrito na forma de otimização, como mostrado nas equações (96) a (104).

$$\begin{aligned}
\text{Minimizar } G = & n_{sal}^s \Delta G_d + \sum_i^{NC} n_i^g G_i^g + R \cdot T \cdot \sum_i^{NC} n_i^g \ln(y_i P) + \\
& \sum_S^{NC} \sum_k^{NFL} n_S^{lk} G_S^g + R \cdot T \cdot \sum_S^{NC} \sum_k^{NFL} n_S^{lk} \ln(P_S^{sat}) + \\
& R \cdot T \cdot \sum_i^{NC} \sum_k^{NFL} n_i^{lk} \ln(x_i^k) + R \cdot T \cdot \sum_k^{NFL} n_t^{lk} G_{ex}^j
\end{aligned} \tag{96}$$

Sujeito às restrições :

A primeira restrição considerada foi dos balanços estequiométricos, apresentada na equação (1).

$$n_{sal}^0 = n_{sal}^s + \sum_C n_C^{l,k} = n_{sal}^s + \sum_A n_A^{l,k} \tag{97}$$

Como não foram consideradas reações nas soluções eletrolíticas, não há consumo dos solventes; assim, no balanço.

$$n_S^0 = n_S^s + \sum_S n_S^{l,k} + n_S^g \tag{98}$$

Também foi considerada a neutralidade das cargas das espécies em cada uma das fases líquidas.

$$\sum_C Z_C n_C^{l,k} = \sum_A Z_A n_A^{l,k} \tag{99}$$

E a não negatividade do número de mols.

$$n_i^s \geq 0 \quad (100)$$

$$n_i^{l,k} \geq 0 \quad (101)$$

$$n_i^g \geq 0 \quad (102)$$

Além destas, outras restrições adicionais foram consideradas, como o caso da não existência de íons na fase sólida e fase vapor.

$$n_C^s = n_A^s = n_C^g = n_A^g = 0 \quad (103)$$

e a não existência de sal em cada uma das fases liquidas.

$$\sum_k n_{sal}^{l,k} = 0 \quad (104)$$

5. METODOLOGIA

Foi testada a eficácia da metodologia proposta para o cálculo dos equilíbrios sólido-líquido e líquido-vapor de soluções que contêm solventes e um eletrólito dissociável.

Os parâmetros do modelo e-NRTL foram obtidos da literatura e se encontram no ANEXO B. Os parâmetros termodinâmicos inseridos na função objetivo se encontram no ANEXO A.

Para o estudo, as massas molares foram retiradas da tabela periódica IUPAC 2001.

5.1 – CORRELAÇÃO DE PROPRIEDADES

No primeiro teste da programação foram correlacionadas propriedades termodinâmicas para apenas três sais, NaCl, KCl e KBr. Foram utilizados esses três sais, pois, para alguns casos, os parâmetros de interação binária do modelo e-NRTL em sistema aquoso têm pequenas variações em função da temperatura. Segundo CHEN e EVANS (1986), para o NaCl, KCl e KBr, a certa faixa de temperatura não há variação do valor dos parâmetros binário água-sal. No caso do NaCl, o parâmetro tem uma mudança não significativa entre as temperaturas de 273,15K a 373,15K, para o KCl há pouca alteração entre as temperaturas 273,15K a 323,15K. Para o KBr essa pequena alteração ocorre entre as temperaturas 323,15K a 373,15K. Por esse fato, ZEMAITIS *et al.* (1986) utiliza o parâmetro binário para esses sais como fixo. Desta forma, este trabalho também fez a consideração de esses parâmetros serem invariáveis com a temperatura.

Nesta primeira correlação foi utilizada a equação (96) com suas restrições (equações (97), (98), (99), (100) a (104)). Foi utilizado como variável apenas o ΔG_d e como parâmetros para o cálculo foram utilizados os parâmetros binários do modelo e-NRTL, o parâmetro não randômico, a massa molar dos solventes, a constante dos gases, o número da carga do elétron, o número de carga das espécies, os coeficientes estequiométricos da dissociação, a entalpia e energia de Gibbs de formação padrão no estado vapor, o parâmetros da equação para o cálculo da capacidade calorífica, os parâmetros para o

cálculo da pressão de vapor, a temperatura e pressão do sistema e o número de mols de cada espécie em cada uma das fases (solubilidade experimental).

Ao resultado gerado por essa minimização foi dado o nome de variação da energia de Gibbs de dissociação experimental (ΔG_d^{exp}), já que foram encontrados com os valores de solubilidade experimental extraídos da literatura.

Os resultados foram correlacionados com a equação (76); essa correlação foi feita através de outra otimização, na qual equação (105) foi a função erro, utilizada como função objetivo na minimização.

$$erro = \sum_k \left(\Delta G_{d,k}^{\text{exp}} - \Delta G_{d,k}^{\text{calc}} \right)^2 \quad (105)$$

Para testar os resultados desta correlação foi calculada a solubilidade dos sais em solução aquosa. Para isso as variáveis da otimização foram o número de mols em cada fase. Os parâmetros inseridos para otimização foram a variação da Gibbs de dissociação, a variação da entalpia de dissociação e a variação da capacidade calorífica de dissociação, os parâmetros binários do modelo e-NRTL, o parâmetro não randômico, a massa molar dos solventes, a constante dos gases, o número da carga do elétron, o número de carga das espécies, os coeficientes estequiométricos da dissociação, a entalpia e energia de Gibbs de formação padrão no estado vapor, o parâmetros da equação para o cálculo da capacidade calorífica, os parâmetros para o cálculo da pressão de vapor, a temperatura e pressão do sistema e o número de mols global de cada espécie na solução.

Uma segunda metodologia foi adotada para correlacionar os dados do equilíbrio sólido-líquido para o NaBr e o NaNO₃; ao invés de ser encontrada a energia de Gibbs de dissociação experimental (ΔG_d^{exp}) diretamente, foram calculadas as constante de equilíbrio (Kc) em cada temperatura e, com o auxílio da equação (92), foram calculadas as variações da energia de Gibbs (ΔG_d^{Kc}). A proposta é de se obter uma modelagem com menos tempo computacional, já que diminui uma otimização nos cálculos (a otimização para encontrar

$\Delta G_{d,k}^{calc}$ da equação (105)). Os valores de ΔG_d^{Kc} foram correlacionado com a equação (76), sendo a função erro, dada por:

$$erro = \sum_k \left(\Delta G_{d,k}^{Kc} - \Delta G_{d,k}^{calc} \right)^2 \quad (106)$$

Nesta metodologia também foram testados os resultados dos parâmetros correlacionados, para isso foram calculadas as solubilidades dos sais, NaBr e NaNO₃, em solução aquosa. As variáveis da otimização foram o número de mols em cada fase. Os parâmetros inseridos para minimização da função objetivo (equação(96)) foram os valores da constante de equilíbrio, os parâmetros binários do modelo e-NRTL, o parâmetro não randômico, a massa molar dos solventes, a constante dos gases, o número da carga do elétron, o número de carga das espécies, os coeficientes estequiométricos da dissociação, a entalpia e energia de Gibbs de formação padrão no estado vapor, o parâmetros da equação para o cálculo da capacidade calorífica, os parâmetros para o cálculo da pressão de vapor, a temperatura e pressão do sistema e o número de mols global de cada espécie na solução.

5.2 – CÁLCULO DOS EQUILÍBRIOS

Nos equilíbrio sólido-líquido e líquido-vapor foi feita a minimização utilizando as equações (97), (98), (99), (100) a (104). Neste caso as únicas variáveis do modelo foram o número de mols de cada espécie presente em cada uma das fases, sendo que a própria programação determina quais fases existem no sistema.

O valor ΔG_d , inserido como parâmetro, foi calculado pela equação (92), através do valor de Kc . Também foram inseridos os parâmetros binários do modelo e-NRTL, o parâmetro não randômico, o raio de Born, a constante dielétrica, a massa molar dos solventes, a constante dos gases, o número da carga do elétron, a constante de Boltzmann, o número de carga das espécies, os coeficientes estequiométricos da dissociação, a entalpia e

energia de Gibbs de formação padrão no estado vapor, os parâmetros da equação para o cálculo da capacidade calorífica, os parâmetros para o cálculo da pressão de vapor, a temperatura e pressão do sistema e número de mols global de cada espécie na solução.

Os sistemas avaliados foram sistemas binários e ternários de soluções contendo um eletrólito na presença de um solvente ou uma mistura de solventes. Na Tabela 2 estão apresentados os sistemas para os estudos de caso, onde foram avaliadas as solubilidades destes sistemas.

Tabela 2 – Soluções utilizadas na modelagem no equilíbrio sólido-líquido

Eletrólito	Nome	Solvente	$T(K)$	Referência
CsI	iodeto de céσιο	H ₂ O	273,15 a 373,15	LIDE (2005)
KBr	brometo de potássio	H ₂ O	273,15 a 373,15	LIDE (2005)
KCl	cloreto de potássio	H ₂ O	323,15 a 373,15	LINKE (1965)
		H ₂ O	273,15 a 373,15	LIDE (2005)
KI	iodeto de potássio	CH ₄ OH	298,15 a 333,15	PINHO (2005)
		H ₂ O	273,15 a 373,15	LIDE (2005)
KNO ₃	nitrate de potássio	H ₂ O	273,15 a 373,15	LIDE (2005)
LiCl	cloreto de lítio	H ₂ O	273,15 a 373,15	LIDE (2005)
LiBr	brometo de lítio	H ₂ O	273,15 a 373,15	LIDE (2005)
LiClO ₄	perclorato de lítio	H ₂ O	273,15 a 373,15	LIDE (2005)
LiOH	hidróxido de lítio	H ₂ O	273,15 a 373,15	LIDE (2005)
NaBr	brometo de sódio	H ₂ O	273,15 a 373,15	LIDE (2005)
NaBr	brometo de sódio	CH ₄ OH	298,15 a 333,15	PINHO (2005)
NaBr	brometo de sódio	C ₂ H ₅ OH	298,15 a 348,15	PINHO (2005)
NaBr	brometo de sódio	H ₂ O-CH ₄ OH	298,15, 323,15 e 348,15	PINHO (2005)
NaBr	brometo de sódio	CH ₃ OH- C ₂ H ₅ OH	298,15 e 323,15	PINHO (2005)
NaBrO ₃	bromato de sódio	H ₂ O	273,15 a 353,15	LIDE (2005)
NaCl	cloreto de sódio	H ₂ O	273,15 a 373,15	LIDE (2005)
		H ₂ O	273,15 a 573,15	LINKE (1965)
NaF	fluoreto de sódio	CH ₄ OH	298,15 a 333,15	PINHO (2005)
		H ₂ O	273,15 a 373,15	LIDE (2005)
RbBr	brometo de rubídio	H ₂ O	273,15 a 373,15	LIDE (2005)
RbCl	cloreto de rubídio	H ₂ O	273,15 a 373,15	LIDE (2005)
RbI	iodeto de rubídio	H ₂ O	273,15 a 373,15	LIDE (2005)
RbNO ₃	nitrate de rubídio	H ₂ O	273,15 a 373,15	LIDE (2005)

Também foi avaliado o equilíbrio líquido-vapor de soluções eletrolíticas em solventes, os casos estudados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Soluções utilizadas na modelagem no equilíbrio líquido-vapor

Eletrólito	Solvente	$T(K)$	$\Delta P(atm)$	Referência
KCl	H ₂ O	373,15	0,9840-0,7998	MACEDO (1989)
KNO ₃	H ₂ O	343,15	0,2516-0,2971	MACEDO (1989)
KNO ₃	H ₂ O	353,15	0,4515-0,3792	MACEDO (1989)
KNO ₃	H ₂ O	363,15	0,6703-0,5585	MACEDO (1989)
KNO ₃	H ₂ O	373,15	0,9865-0,8040	MACEDO (1989)
LiBr	H ₂ O	303,15	0,0386-0,0224	MACEDO (1989)
LiBr	H ₂ O	323,15	0,1102-0,0708	MACEDO (1989)
LiBr	H ₂ O	373,15	0,9841-0,4237	MACEDO (1989)
LiCl	H ₂ O	373,15	0,9842-0,4823	MACEDO (1989)
LiCl	CH ₃ OH	293,15	0,1260-0,0264	MACEDO (1989)
LiCl	CH ₃ OH	298,15	0,1643-0,0365	MACEDO (1989)
LiCl	CH ₃ OH	303,15	0,2121-0,0551	MACEDO (1989)
LiCl	CH ₃ OH-H ₂ O	298,15	0,1559-0,0303	MACEDO (1989)
LiBr	H ₂ O	303,15	0,0386-0,0224	MACEDO (1989)
LiBr	H ₂ O	323,15	0,1102-0,0708	MACEDO (1989)
LiBr	H ₂ O	373,15	0,9841-0,4237	MACEDO (1989)
NaBr	H ₂ O	313,15	0,0676-0,0551	MACEDO (1989)
NaBr	H ₂ O	323,15	0,1129-0,0919	MACEDO (1989)
NaBr	H ₂ O	333,15	0,1822-0,1478	MACEDO (1989)
NaBr	H ₂ O	338,15	0,2286-0,1853	MACEDO (1989)
NaBr	H ₂ O	373,15	0,9835-0,6252	MACEDO (1989)
NaBr	CH ₃ OH	298,15	0,1664-0,1489	MACEDO (1989)
NaBr	CH ₃ OH-H ₂ O	345,15-388,15	0,9934	MACEDO (1989)
NaBr	CH ₃ OH-H ₂ O	298,15	0,0655-0,1503	MACEDO (1989)
NaBr	CH ₃ OH-H ₂ O	313,15	0,1850-0,2526	MACEDO (1989)
NaCl	H ₂ O	353,15	0,3985-0,3571	MACEDO (1989)
NaCl	H ₂ O	373,15	0,9834-0,7395	MACEDO (1989)
NaNO ₃	H ₂ O	273,15	0,0058-0,0049	MACEDO (1989)
NaNO ₃	H ₂ O	358,15	0,5502-0,4215	MACEDO (1989)
NaNO ₃	H ₂ O	373,15	0,9861-0,7385	MACEDO (1989)

Além desses testes foi testado o modelo para avaliar a elevação do ponto de ebulição do NaCl em solução aquosa. Os dados experimentais extraídos da literatura, utilizados neste trabalho, podem ser encontrados no APÊNDICE A, APÊNDICE B e APÊNDICE C.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nos resultados obtidos em que foram feitas comparações da mínima energia de Gibbs experimental e a calculada nesta modelagem, não se devem levar em consideração os valores numéricos da mínima energia de Gibbs, pois como foi citado anteriormente este

valor contém o termo $n_{sal}^0 \sum_{CA}^{NC} G_{CA}^{l,o}$, esses valores têm caráter ilustrativo e servem apenas

para se ter certeza se os cálculos realmente obtiveram um mínimo local ou global.

Para todos os resultados obtidos neste trabalho não foram necessárias estimativas iniciais.

6.1 – CORRELAÇÃO PARA O EQUILÍBRIO SÓLIDO LÍQUIDO.

No teste da modelagem foram utilizados dados experimentais de eletrólitos em solução com três tipos de solvente água, metanol e etanol. Os dados extraídos da literatura (LINKE, 1965 e LIDE, 2005), foram apresentados como a solubilidade do eletrólito em solução, tendo como variação a temperatura.

Estes dados foram correlacionados com a equação (76) para a obtenção energia de dissociação do sistema, para que se possa calcular solubilidades ou constantes de equilíbrio em diferentes temperaturas. Dados de solubilidade nem sempre são encontrados para todas as temperaturas, por isso, essa correlação ajuda a encontrar dados nas temperaturas não encontradas na literatura, como por exemplo, a constante de equilíbrio, o uso desta constante foi feito nos casos do NaBr, no equilíbrio líquido-vapor e será abordado posteriormente neste trabalho.

6.1.1 – Correlação NaCl de 273,15K a 373,15K.

No equilíbrio sólido-líquido para o sistema água-NaCl os valores correlacionados através de dados de solubilidade apresentaram excelente representação dos dados de solubilidade. Isso ocorre devido ao baixo erro apresentados nesta correlação dos dados da energia de dissociação experimental comparada com a calculada com os dados correlacionados numa pequena faixa de temperatura. A Figura 6 apresenta a comparação entre esses valores e o erro obtido pode ser encontrado na Tabela 4.

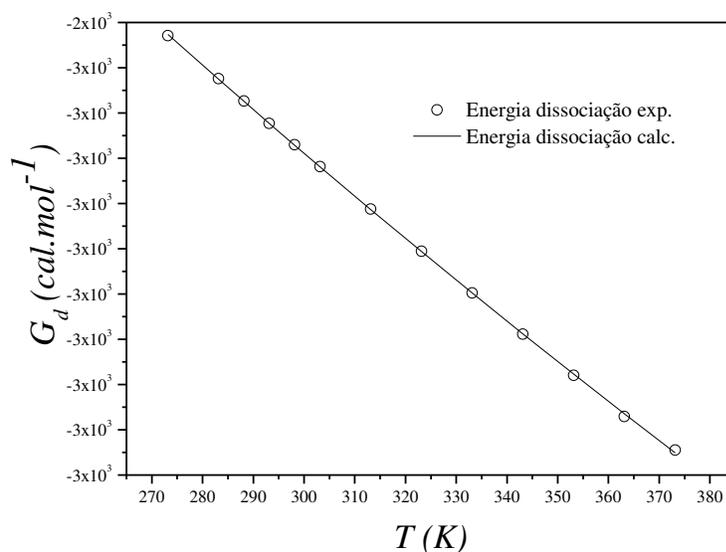


Figura 6 – Energia de dissociação para o sistema água-NaCl em função da temperatura.

Com os valores obtidos pela correção foi calculada a solubilidade do NaCl em água em uma faixa de temperatura menos que a faixa em que o parâmetro é fixado, como já foi dito anteriormente. A comparação das solubilidades calculada e experimental neste sistema encontra-se na Figura 7.

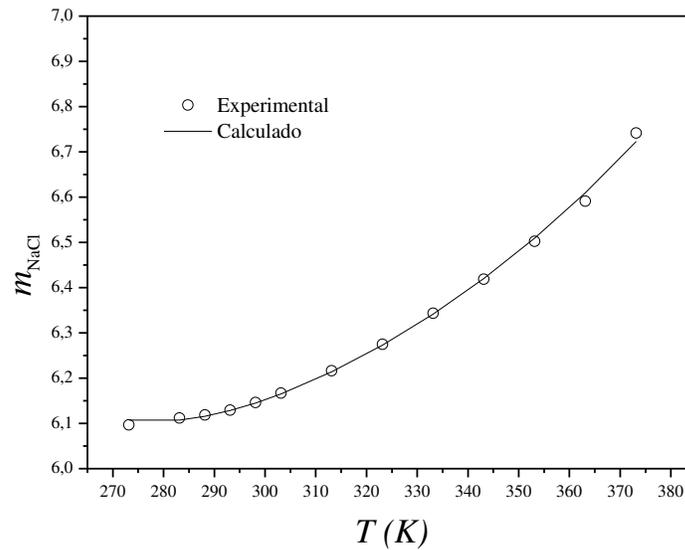


Figura 7 – Solubilidade do NaCl em água em função da Temperatura (correlação1).

No cálculo da solubilidade os valores obtidos foram próximos aos experimentais e apresentaram um erro de 0,0614.

6.1.2 – Correlação NaCl de 273,15K a 573,15K.

Porém é necessário cautela no uso dessa correlação, a exemplo disso tem-se a correlação feita para o mesmo sistema, água-NaCl, para uma maior faixa de temperatura. Estes cálculos apresentaram um erro relativo da ordem de 1,52% em relação aos dados experimentais da energia de dissociação, mostrado na Figura 8.

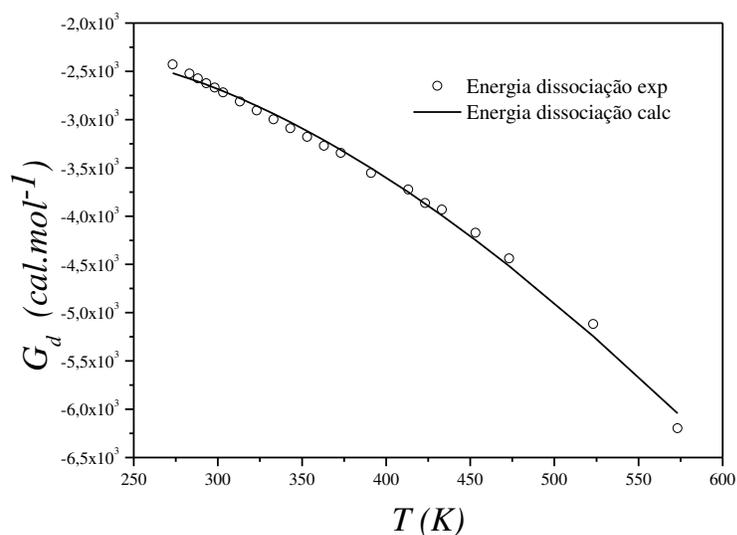


Figura 8 – Energia de dissociação para o sistema água-NaCl em função da temperatura.

Este erro pode ocasionar maiores desvios no cálculo da solubilidade, como pode ser visto na Figura 9, onde o erro é da ordem de 2,3846% em relação aos dados experimentais.

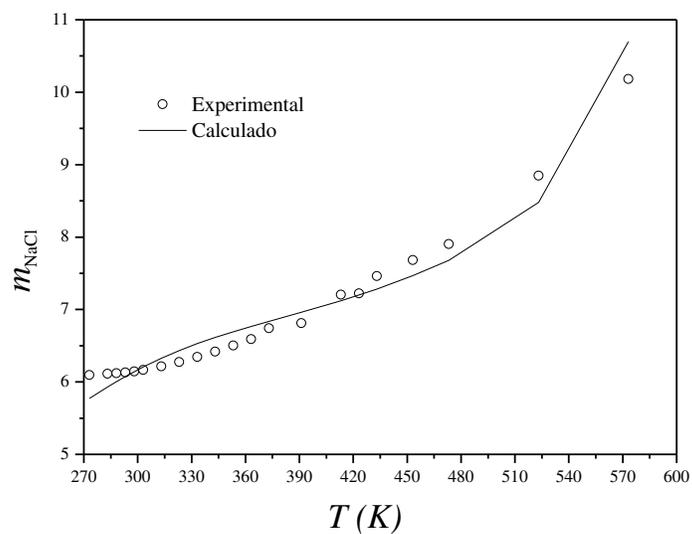


Figura 9 – Solubilidade do NaCl em água em função da Temperatura (correlação2).

6.1.3 – Correlação KCl de 273,15K a 323,15K.

Em outros casos, como no sistema água-KCl, a correlação apresentou um baixo erro para a energia de dissociação, como mostrado na Figura 10 no sistema água-KCl.

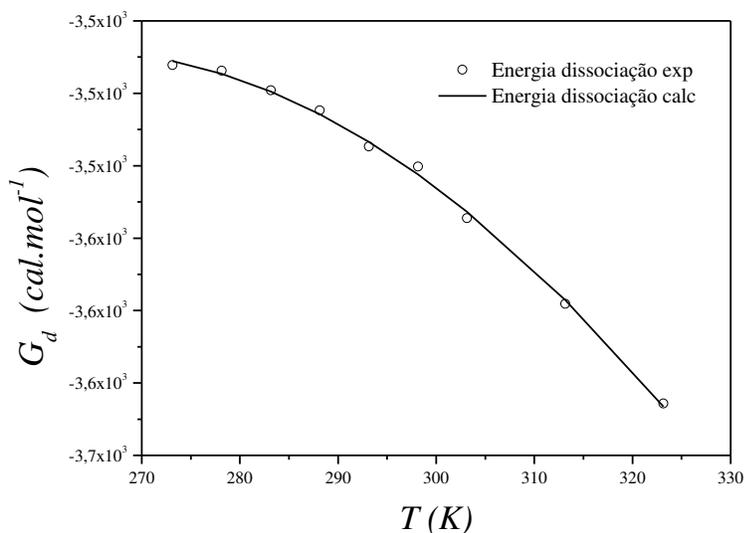


Figura 10 – Energia de dissociação para o sistema água-KCl em função da temperatura

Consequentemente, no cálculo da solubilidade também apresentou um baixo erro, como pode ser visto na Figura 11.

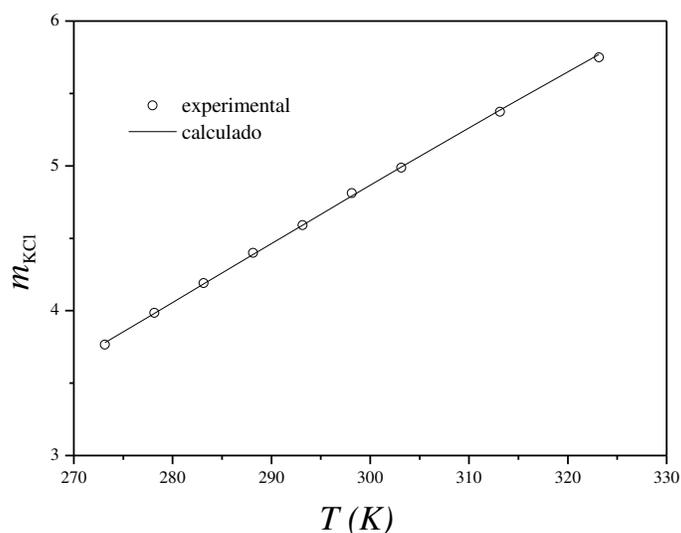


Figura 11 – Solubilidade do KCl em água em função da Temperatura (correlação).

6.1.4 – Correlação pela constante de equilíbrio

Além dos sais KBr, KCl e NaCl foram feitas correlações para os sais NaBr e NaNO₃, sendo que para o nitrato de sódio foram usados parâmetros de interação binários extraídos da literatura de duas fontes diferentes. Para esses dois sais foram feitas as correlações com o intuito de encontrar as constantes de equilíbrio nas temperaturas de 358,15K, para o NaNO₃, e 338,15K, para o NaBr. Esses dados da constante de equilíbrio foram utilizados no Equilíbrio líquido-vapor, pois há dados de equilíbrio (líquido-vapor) para testes com essas temperaturas, porém não há dados experimentais de solubilidade para calcular a constante de equilíbrio.

Na Figura 12 está representada a comparação entre os dados experimentais de solubilidade comparados com o resultado obtidos da correlação (equação (106)), onde foi utilizada uma constante de equilíbrio para cada temperatura.

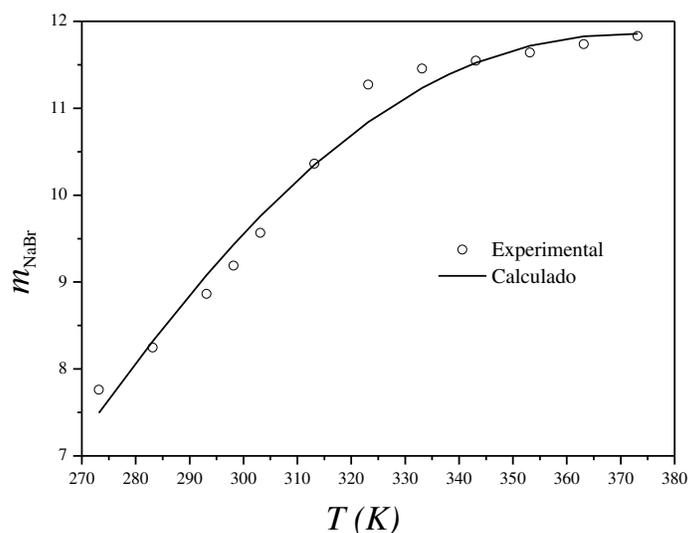


Figura 12 – Solubilidade do NaBr em água em função da Temperatura (correlação).

A solubilidade do NaBr foi escolhida como exemplo, pois a curva de solubilidade experimental apresenta uma “quina”, sendo um bom exemplo para testar se a modelagem é capaz de calcular corretamente os dados. O erro relativo foi alto, porém deve-se observar que para a temperatura de 323,15K há essa considerável mudança na tendência da curva, isso teve impacto direto no valor elevado do erro.

Para a maioria dos casos é possível, então, correlacionar os dados com menos trabalho computacional correlacionando os dados pelas constantes de equilíbrio.

A Tabela 4 apresenta o erro relativo calculado na comparação dos dados obtidos com a simulação para a energia de dissociação e para a solubilidade do eletrólito em água de todas as correlações deste trabalho.

Tabela 4 – Erro na comparação dos dados correlacionados com os dados experimentais no sistema água-eletrólito.

eletrólito	$\Delta T (K)$	G_d erro relativo (%)	Solubilidade Erro relativo (%)
KBr	323,15-373,15	0,0531	0,1164
KCl	273,15-323,15	0,0494	0,2183
NaBr*	273,15-373,15	2,0656	1,5986
NaCl	273,15-373,15	0,0614	0,0892
NaCl	273,15-573,15	1,5201	2,3846
NaNO ₃ *	273,15-373,15	0,0246	0,1010
NaNO ₃ ^{(1)*}	273,15-373,15	0,0295	0,1068

(1) correlação com parâmetros extraídos do ASPEN[®]; * Correlação feita com K_c .

Os resultados de todas as correlações feitas neste trabalho se encontram no APÊNDICE A, apresentados na Tabela 23.

6.2 – EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO

No equilíbrio sólido-líquido foram calculadas as solubilidades em função da temperatura, o parâmetro contido na função objetivo que influencia esse equilíbrio é a energia de dissociação, que na programação foi calculada através da constante de equilíbrio. A constante de equilíbrio foi calculada através dos coeficientes de atividade, e para o cálculo dos coeficientes de atividade usou-se o modelo e-NRTL.

Em todos os cálculos do equilíbrio sólido-líquido foram colocadas composição global com altas molalidades, ou seja, quantidades grandes de sais em solução. Após o cálculo da solubilidade a quantidade restante do sal migrou para a fase sólida.

6.2.1 – Solvente água

Foram calculados os coeficientes de atividade em máxima solubilidade do eletrólito em cada sistema. Os dados experimentais foram extraídos de LIDE (2005) que traz dados da máxima solubilidade em cada temperatura, desta forma, para cada temperatura foi calculado um valor da constante de equilíbrio (K_c).

Os resultados obtidos através da otimização para esse equilíbrio apresentaram um baixo erro e uma excelente representação, como pode ser visto no exemplo do NaCl apresentado na Figura 13.

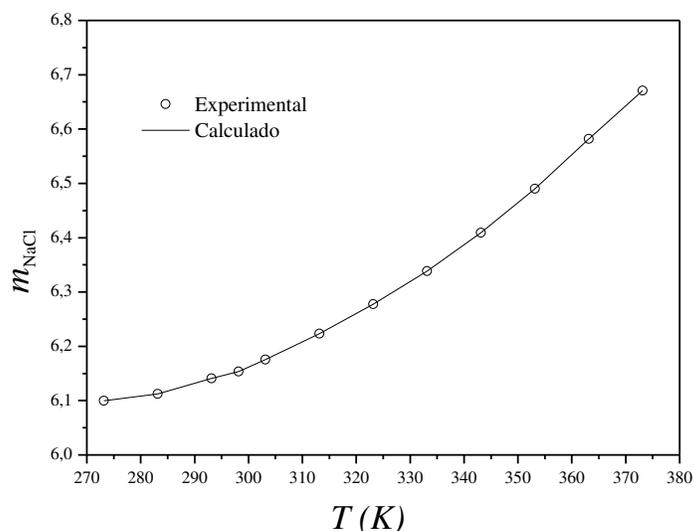


Figura 13 – Solubilidade do NaCl em água em função da Temperatura.

Por ter a solubilidade altamente não linear em função da temperatura foi escolhido, como outro exemplo, o sistema água-NaBr. A Figura 14 apresenta os resultados do cálculo do equilíbrio deste sistema.

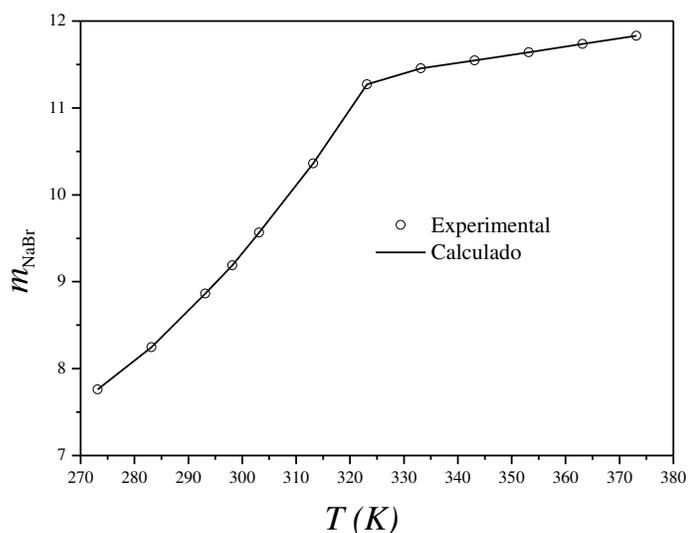


Figura 14 – Solubilidade do NaBr em água em função da Temperatura

Para ambos os exemplos foi possível que a curva calculada intercepta a maioria dos pontos experimentais, apresentando assim, um baixo erro. Para esse e os demais estudos de caso do equilíbrio sólido-líquido, em que foi utilizado água como solventes, os resultados podem ser encontrados no APÊNDICE B, da Tabela 38 à Tabela 58.

A Tabela 5 apresenta o erro relativo da programação para todos os equilíbrios sólido-líquido no sistema água-eletrólito apresentados neste trabalho.

Tabela 5 – Erro da programação para o equilíbrio sólido-líquido em relação aos dados experimentais para sistemas água-eletrólito.

Nomenclatura do Eletrólito	Fórmula Química	Parâmetro Binário τ	Intervalo de Temperatura $T(K)$	10^4 Erro relativo (%)
iodeto de céσιο	CsI	ZEMAITIS (1986)	273,15-373,15	8,2246
brometo de potássio	KBr	CHEN e EVANS (1986)	273,15-373,15	6,1293
cloreto de potássio	KCl	CHEN e EVANS (1986)	273,15-373,15	6,2261
cloreto de potássio	KCl	ASPEN	273,15-373,15	1,8645
iodeto de potássio	KI	CHEN e EVANS (1986)	273,15-373,15	6,5447
nitrate de potássio	KNO ₃	ZEMAITIS (1986)	273,15-373,15	1,0456
nitrate de potássio	KNO ₃	ASPEN	273,15-373,15	1,6294
brometo de lítio	LiBr	CHEN e EVANS (1986)	273,15-373,15	5,6772
cloreto de lítio	LiCl	CHEN e EVANS (1986)	273,15-373,15	5,8335
perclorato de lítio	LiClO ₄	ZEMAITIS (1986)	273,15-373,15	2,3473
hidróxido de lítio	LiOH	ZEMAITIS (1986)	273,15-373,15	5,9766
brometo de sódio	NaBr	CHEN e EVANS (1986)	273,15-373,15	5,2466
brometo de sódio ⁽¹⁾	NaBr	CHEN e EVANS (1986)	273,15-373,15	15988,0
bromato de sódio	NaBrO ₃	ZEMAITIS (1986)	273,15-373,15	7,3527
cloreto de sódio	NaCl	CHEN e EVANS (1986)	273,15-373,15	5,6614
fluoreto de sódio	NaF	ZEMAITIS (1986)	273,15-373,15	5,0325
nitrate de sódio	NaNO ₃	ZEMAITIS (1986)	273,15-373,15	7,5893
nitrate de sódio	NaNO ₃	ASPEN	273,15-373,15	1,1510
brometo de rubídio	RbBr	CHEN e EVANS (1986)	273,15-373,15	6,7931
cloreto de rubídio	RbCl	CHEN e EVANS (1986)	273,15-373,15	6,3107
iodeto de rubídio	RbI	CHEN e EVANS (1986)	273,15-373,15	6,4698
nitrate de rubídio	RbNO ₃	ZEMAITIS (1986)	273,15-373,15	6,6060

(1) calculado com as correlações da Tabela 23

6.2.2 – Solvente metanol ou etanol

Para soluções que não contém água, também foi possível calcular a solubilidade através das constantes de equilíbrio calculadas para cada temperatura; como exemplo dessa otimização foram representados os sistemas metanol-NaCl, apresentado pela Figura 15 e etanol-NaBr, apresentado pela Figura 16.

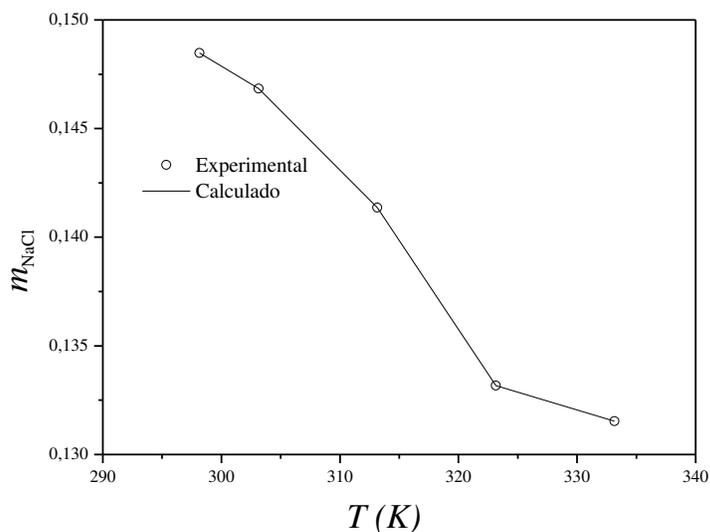


Figura 15 – Solubilidade do NaCl em metanol em função da Temperatura

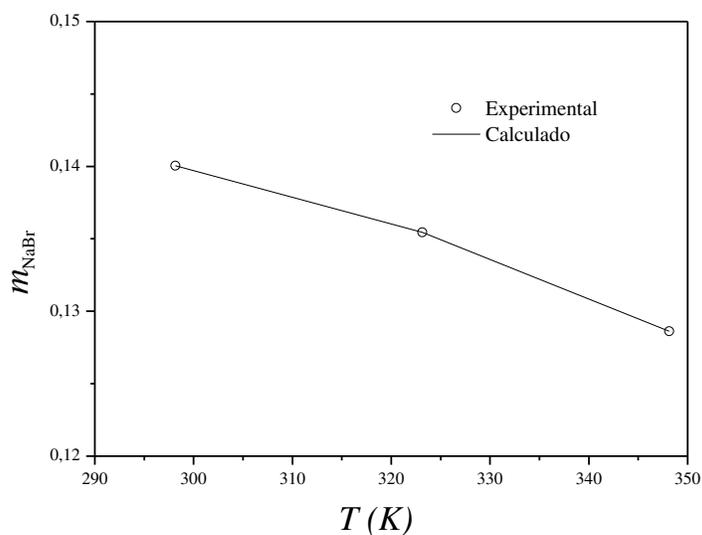


Figura 16 – solubilidade do NaBr em etanol em função da Temperatura.

Para ambos os casos a programação apresentou baixo erro na comparação com os dados experimentais em todos os estudos de caso contendo soluções anídricas, como pode ser visto na Tabela 6.

Tabela 6 – Erro da programação do equilíbrio sólido-líquido em relação aos dados experimentais para sistemas solvente-sal

Nomenclatura do Eletrólito	Fórmula Química	Solventes	$T(K)$	10^2 Erro relativo (%)
cloreto de potássio	KCl	metanol	298,15 - 333,15	0,0271
brometo de sódio	NaBr	metanol	298,15 - 333,15	0,0145
brometo de sódio	NaBr	etanol	298,15 - 333,15	0,0154
cloreto de sódio	NaCl	metanol	298,15 - 333,15	0,0351

6.2.3 – Mistura de Solventes

Para misturas ternárias, também foram calculados os coeficientes de atividade com a máxima molalidade experimental do eletrólito na mistura de solventes, para então serem calculadas as constantes de equilíbrio. Nas misturas entre água-solvente-eletrólito, dois sistemas foram exemplificados o sistema água-metanol-NaBr a 298,15K (Figura 17) e o sistema água-etanol-NaBr a 298,15K (Figura 18).

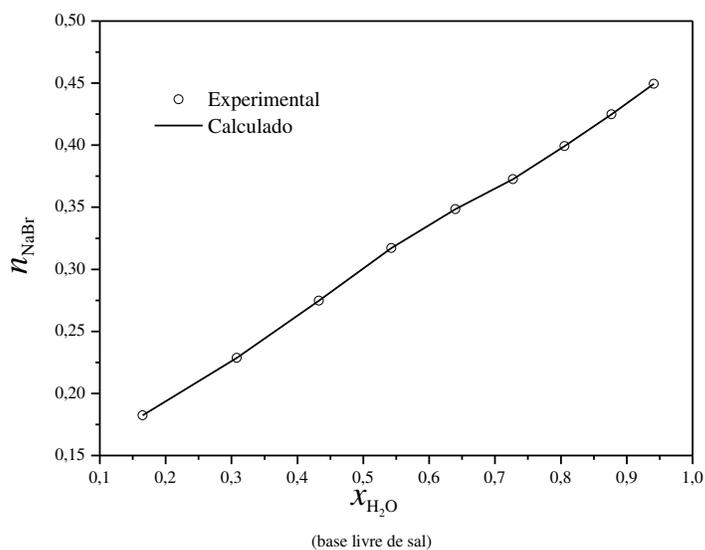


Figura 17 – Solubilidade do NaBr em mistura de água-metanol a 298,15K em função da concentração dos solventes

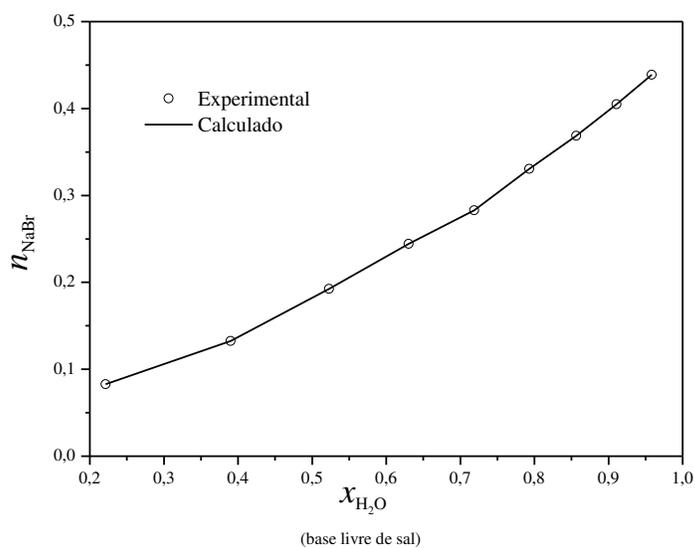


Figura 18 – Solubilidade do NaBr em mistura de água-etanol a 298,15K em função da concentração dos solventes

Os dados e resultados foram apresentando pelos gráficos de número de mols do eletrólito *versus* fração molar dos solventes em base livre de sal, para facilitar a representação dos dados. Os resultados podem ser vistos da Tabela 63 à Tabela 69.

Para o caso da solução ternária anídrica, foi necessário adicionar um traço de água para a normalização do modelo e-NRTL, como foi explicitada pelas equações (53) e (54).

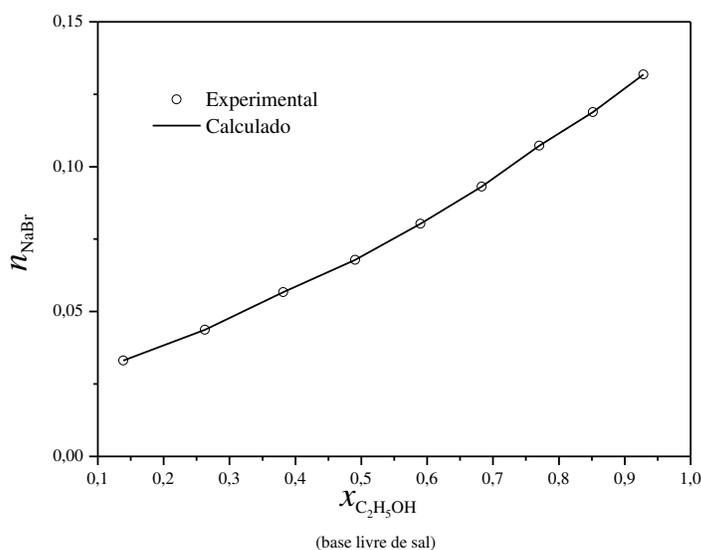


Figura 19 – Solubilidade do NaBr em mistura de etanol-metanol a 298,15K em função da concentração dos solventes.

Mesmo com a adição de água nos sistemas, os resultados ficaram próximos aos dados experimentais, obtendo um baixo erro relativo. Na Tabela 7 foram apresentados os erros relativos para todas as simulações de misturas ternárias no equilíbrio sólido-líquido.

Tabela 7 – Erro da programação do equilíbrio sólido-líquido em relação aos dados experimentais para sistemas Solventes-sal

Nomenclatura do Eletrólito	Fórmula Química	Solventes	$T(K)$	10^2 Erro relativo (%)
brometo de sódio	NaBr	metanol - água	298,15	0,0863
brometo de sódio	NaBr	metanol - água	323,15	6,7014
brometo de sódio	NaBr	etanol - água	298,15	1,1585
brometo de sódio	NaBr	etanol - água	323,15	3,3607
brometo de sódio	NaBr	etanol - água	348,15	3,2719
brometo de sódio	NaBr	etanol - metanol	298,15	8,6330
brometo de sódio	NaBr	etanol - metanol	323,15	6,7014

Os resultados para todos os estudos de caso no equilíbrio sólido-líquido foram apresentados no APÊNDICE B.

6.3 – EQUILÍBRIO LÍQUIDO VAPOR

Nos cálculos do equilíbrio líquido-vapor foram utilizados os valores da constante de equilíbrio, encontrados nas otimizações do equilíbrio sólido líquido, como parâmetro para na modelagem. As representações dos dados em solução binária foram feitas através dos gráficos de pressão de vapor, a única exceção foi para o caso da elevação do ponto de ebulição que foi representado pelo gráfico da temperatura *versus* fração molar de eletrólito em solução.

6.3.1 – Ebuliometria

A elevação do ponto de ebulição foi calculada variando-se a temperatura até a quantidade de mols do solvente em fase vapor ser diferente de zero, com valores baixos, da ordem de 1×10^{-3} a 1×10^{-5} . A Figura 20 apresenta a resposta da otimização, do cálculo de equilíbrio, comparada com os dados experimentais.

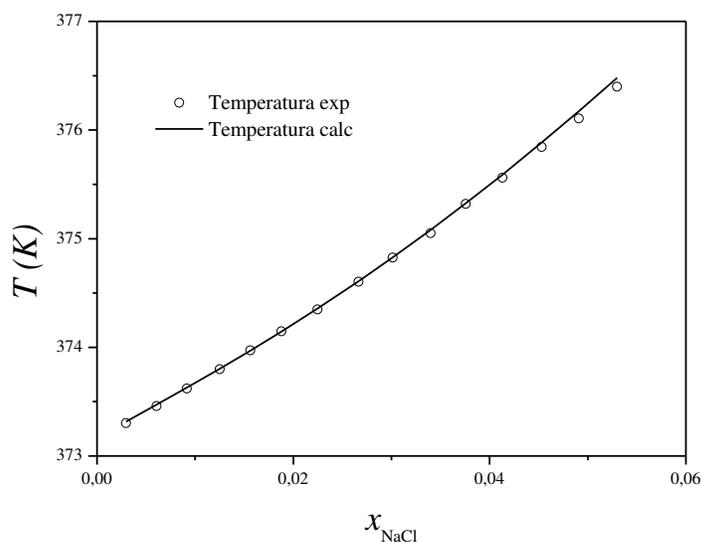


Figura 20 – Elevação do ponto de ebulição no sistema água-NaCl a 1 atm.

O erro relativo dos valores estimados em comparação com os dados experimentais foi de 0,0057%. O número de mols iniciais, inseridos na programação junto aos resultados da otimização podem ser visualizados na Tabela 70.

6.3.2 – Solvente água

Para todos os casos de soluções binárias foram utilizados, como valores iniciais, 1 mol de eletrólito para 200 mols de água.

Os cálculos do equilíbrio líquido-vapor foram representados pelas curvas de pressão de vapor como é mostrado no caso do sistema água-NaCl a 373,15K.

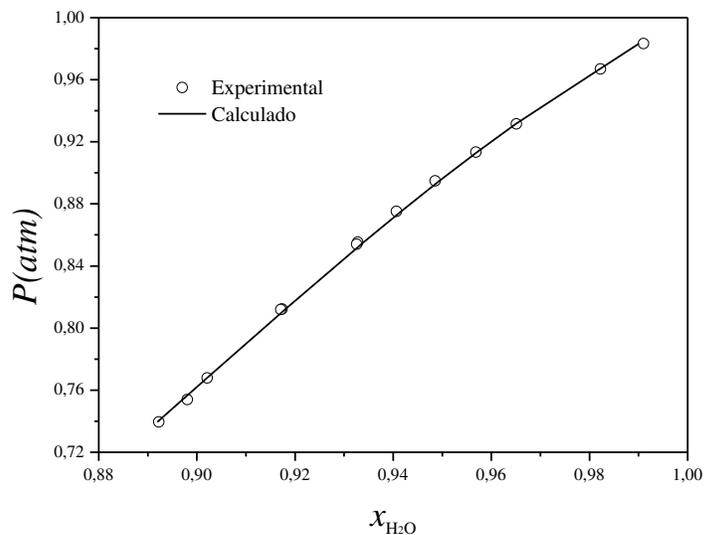


Figura 21 – pressão de vapor para o sistema água-NaCl a 373,15K

A Figura 22 apresenta a comparação gráfica da fração molar experimental *versus* fração molar calculada, ambas na fase líquida.

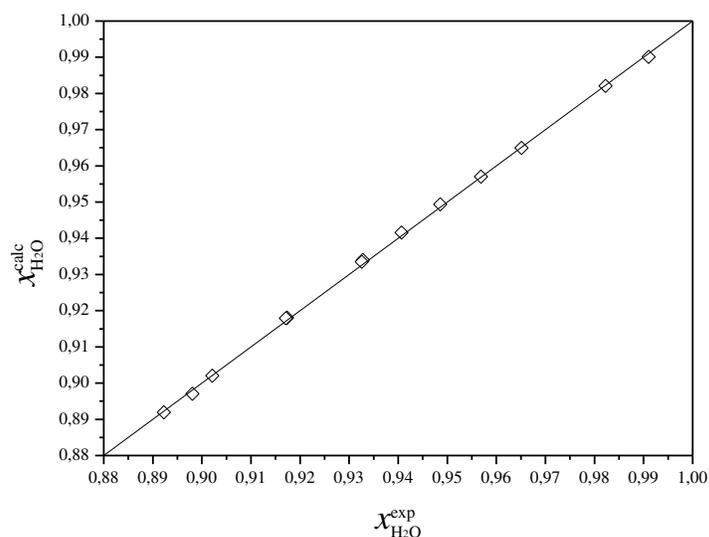


Figura 22 – Paridade entre as frações molares calculada e experimental de água no sistema água-NaCl a 373,15K.

Para este caso o erro relativo foi de 0,0672%, o que mostra que a programação representou de maneira consistente os dados.

Para alguns casos, a representação foi satisfatória apenas para pressões próximas a 1 atm, como foram os casos dos eletrólitos KCl e KNO₃. Além dos parâmetros de interação binárias água-eletrólito extraídos da literatura, para esses dois sais foram extraídos os valores do mesmo parâmetro do Software ASPEN[®], da versão 7.1, que apresenta valores diferentes para os parâmetros desses sais.

Os valores obtidos com a otimização com os diferentes parâmetros de interação binária foram apresentados na Figura 23.

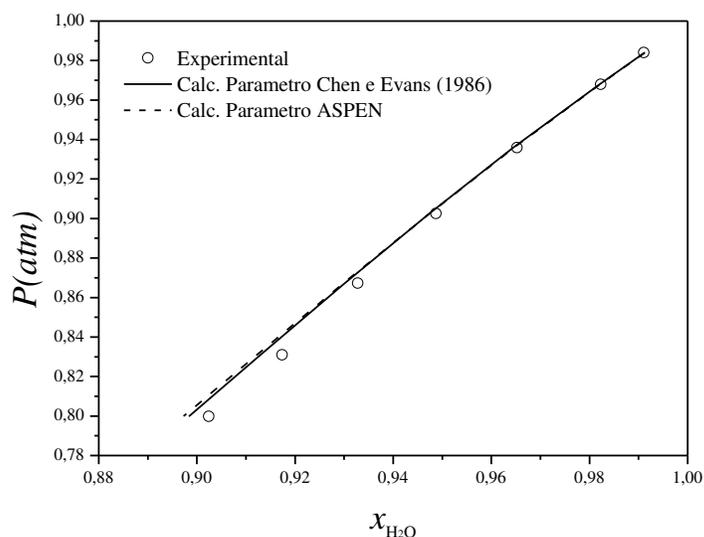


Figura 23 – pressão de vapor para o sistema água-KCl a 373,15K

Neste caso, os parâmetros de interação binária do ASPEN[®] apresentaram um erro maior na representação dos dados de solubilidade, em relação aos parâmetros extraídos de CHEN e EVANS (1986) apresentaram um erro relativo de 0,2096%, enquanto os parâmetros extraídos do ASPEN[®] obtiveram um erro relativo de 0,2391%.

Para o caso do KNO₃, os valores dos parâmetros de interação binária foram extraídos de ZEMAITIS (1986) e ASPEN[®], versão 7.1, que também apresentam valores diferentes para esses parâmetros. Os resultados da otimização para esse sistema foram apresentados na Figura 24.

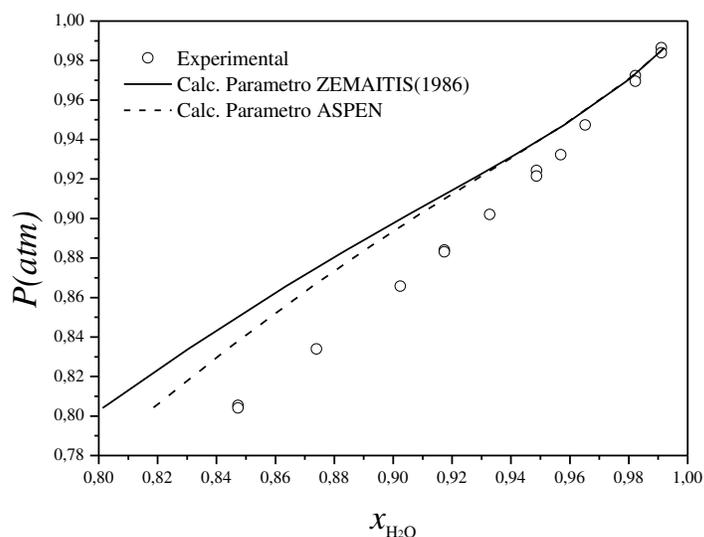


Figura 24 – pressão de vapor para água-KNO₃ a 373,15K

Na Figura 24 foi possível notar que para pressões próximas a pressão de 1 atm, ambos os parâmetros de interação binária representaram o equilíbrio, porém a medida que a pressão diminui essa representação apresenta um maior erro. O erro relativo da otimização feito com os parâmetros extraídos do ASPEN[®] foi menor, sendo 1.9090% para os parâmetros do ASPEN[®] e 2.4787% para ZEMAITIS (1986).

Logo o parâmetro de interação binária tem impacto na representação dos dados no equilíbrio líquido-vapor, um bom ajuste destes parâmetros pode ser fundamental para uma consistente representação dos dados.

Todos os erros relativos dos dados calculados em comparação com os dados experimentais no equilíbrio líquido-vapor, com os sistemas água-eletrólitos, foram apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Erro da programação no equilíbrio líquido vapor em relação aos dados experimentais para sistemas água-eletrólito.

Nomenclatura do Eletrólito	Fórmula Química	Parâmetro Binário τ	Intervalo de Temperatura $T(K)$	Erro relativo (%)
cloreto de potássio	KCl	CHEN e EVANS (1986)	373,15	0,2096
cloreto de potássio	KCl	ASPEN	373,15	0,2391
nitrate de potássio	KNO ₃	ZEMAITIS (1986)	343,15	1,9073
nitrate de potássio	KNO ₃	ZEMAITIS (1986)	353,15	2,2425
nitrate de potássio	KNO ₃	ZEMAITIS (1986)	363,15	2,4583
nitrate de potássio	KNO ₃	ZEMAITIS (1986)	373,15	2,4787
nitrate de potássio	KNO ₃	ASPEN	343,15	1,4301
nitrate de potássio	KNO ₃	ASPEN	353,15	1,7250
nitrate de potássio	KNO ₃	ASPEN	363,15	1,9114
nitrate de potássio	KNO ₃	ASPEN	373,15	1,9089
brometo de lítio	LiBr	CHEN e EVANS (1986)	303,15	1,5154
brometo de lítio	LiBr	CHEN e EVANS (1986)	323,15	0,4412
brometo de lítio	LiBr	CHEN e EVANS (1986)	373,15	0,4571
cloreto de lítio	LiCl	CHEN e EVANS (1986)	373,15	0,3357
brometo de sódio	NaBr	CHEN e EVANS (1986)	313,15	0,1503
brometo de sódio	NaBr	CHEN e EVANS (1986)	323,15	0,2203
brometo de sódio	NaBr	CHEN e EVANS (1986)	333,15	0,2791
brometo de sódio	NaBr	CHEN e EVANS (1986)	338,15	0,3065
brometo de sódio	NaBr	CHEN e EVANS (1986)	373,15	0,3412
cloreto de sódio	NaCl	CHEN e EVANS (1986)	353,15	0,0760
cloreto de sódio	NaCl	CHEN e EVANS (1986)	373,15	0,0672
nitrate de sódio	NaNO ₃	ZEMAITIS (1986)	273,15	0,3136
nitrate de sódio	NaNO ₃	ZEMAITIS (1986)	358,15	1,2359
nitrate de sódio	NaNO ₃	ZEMAITIS (1986)	373,15	1,0174
nitrate de sódio	NaNO ₃	ASPEN	273,15	0,6204
nitrate de sódio	NaNO ₃	ASPEN	358,15	0,4854
nitrate de sódio	NaNO ₃	ASPEN	373,15	0,3592

6.3.3 – Solvente metanol

6.3.3.1 – cloreto de lítio

Para todos os casos de misturas binárias que contem metanol-eletrólito foram utilizados, como valores iniciais, 1 mol de eletrólito para 200 mols de solvente. As únicas exceções foram dos valores da fração de solvente que eram superiores a 0,9950, em fase líquida, como os casos de LiCl a 293,15K e do NaBr a 298,15K, para esses sistemas foram usados valores de 1 mol do eletrólito e 5000 mols do solvente.

Nas soluções que não contém água, o erro relativo foi alto na comparação com dados experimentais. Esse efeito era esperado, pois a normalização é feita com infinita diluição em água (equações (51) e (52)); assim é necessário, mesmo que para soluções anídricas, inserir na programação traços de água para essa normalização, como já reportado no trabalho de SONG e CHEN (2009).

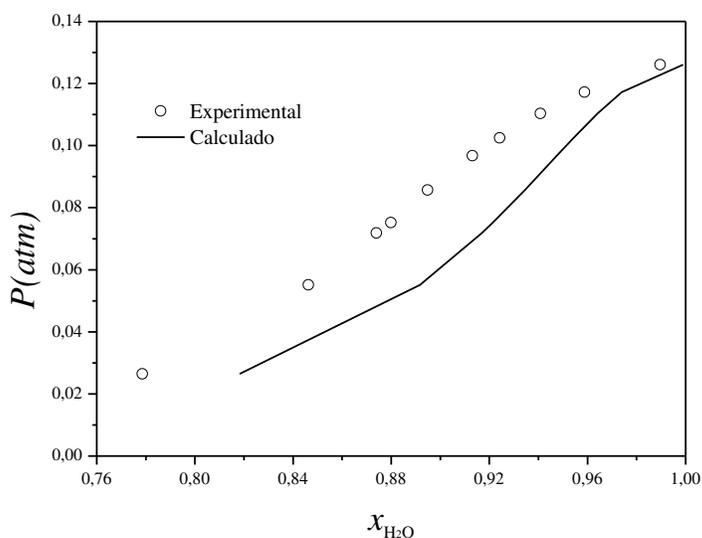


Figura 25 – Curva da pressão de vapor do sistema metanol-LiCl a 293,15K.

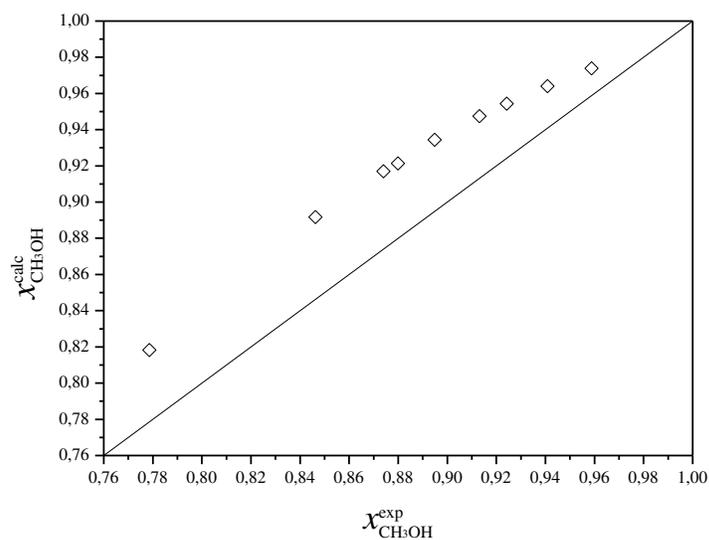


Figura 26 – Paridade entre as frações molares calculada e experimental de metanol no sistema metanol-LiCl a 293,15K.

Como a diferença entre os pontos foi muito alta, como mostrado na Figura 26 poderia ser um problema de mínimo local. Então foram feitos cálculos para determinar a energia de Gibbs experimental e comparar com a mínima energia obtida pela otimização. A resposta dessa comparação está representada na Figura 27.

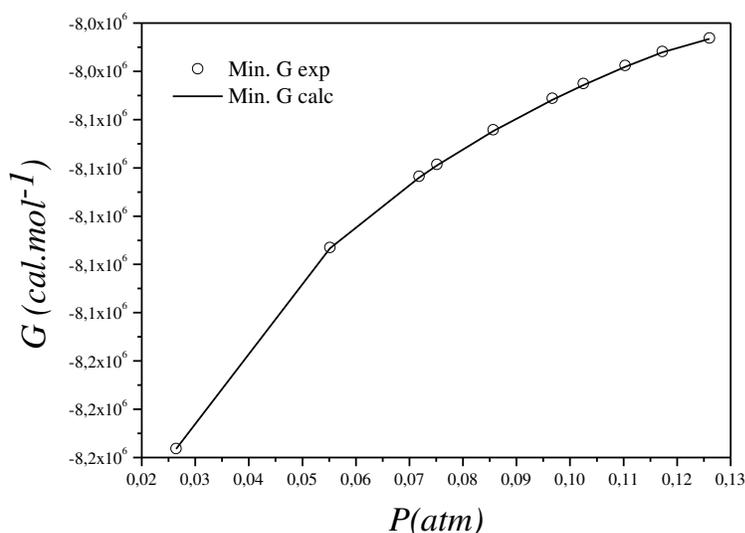


Figura 27 – Comparação da Mínima energia de Gibbs para o sistema metanol-LiCl a 293,15K.

Nota-se que a reta do valor calculado se encontra logo abaixo dos valores experimentais, isto significa que a programação encontrou um mínimo da função menor que dos dados experimentais, tendo um erro relativo de 0,0052%.

6.3.3.2 – brometo de sódio

O valor da energia de dissociação determina a máxima molalidade do sistema antes da formação do primeiro cristal do eletrólito, então essa energia atua como uma restrição na modelagem. Como é sabido, no equilíbrio líquido-vapor há a migração de solvente para a fase vapor até o ponto de equilíbrio. Isso pode acarretar em casos, onde a relação das quantidades de solvente-eletrólito que ficaram na fase líquida seja menor que a molalidade permitida, assim a energia de dissociação delimita essa máxima molalidade do sistema.

Por exemplo: se em uma solução contiver 0,9607 mol de NaBr e 200,0 mols de metanol a programação só permite, na fase líquida, o limite de 31,2092 mols do solvente (1Kg de solvente), valor da solubilidade do NaBr em metanol – como pode ser visto na Tabela 60 – então somente 168,7908 mols de metanol podem migrar para a fase vapor. Desta forma, os pontos finais do experimento não foram representados pela programação já que uma quantidade menor de solvente que o permitido, pela energia de dissociação, esta

na fase líquida. Por esse motivo abaixo do limite inferior da Figura 28 a quantidade de sal no sistema se encontra na fase sólida e todo o solvente está na fase vapor.

Nesta mesma figura há o limite superior causado pelo erro numérico da restrição dada pela equação(39). Este erro ocorreu pelo fato de os resultados terem uma alta desigualdade com os pontos experimentais, assim para a representação do ponto com pressão de 0,16636 atm, teria uma fração molar muito próxima de 1 (um) para o solvente. O GAMS® não permite colocar valores muito altos para esse cálculo, por exemplo, para se obter frações molares de solvente de 0,99999 tem que se ter uma quantidade de 1 mol de eletrólito para 100000 mols de solvente, o que causa erro na busca do mínimo global. Para esse ponto de pressão de 0,16636 atm a resposta da programação foi de que ambos os componentes só existiam em fase líquida. Os dados da Figura 28 podem ser encontrados na Tabela 96.

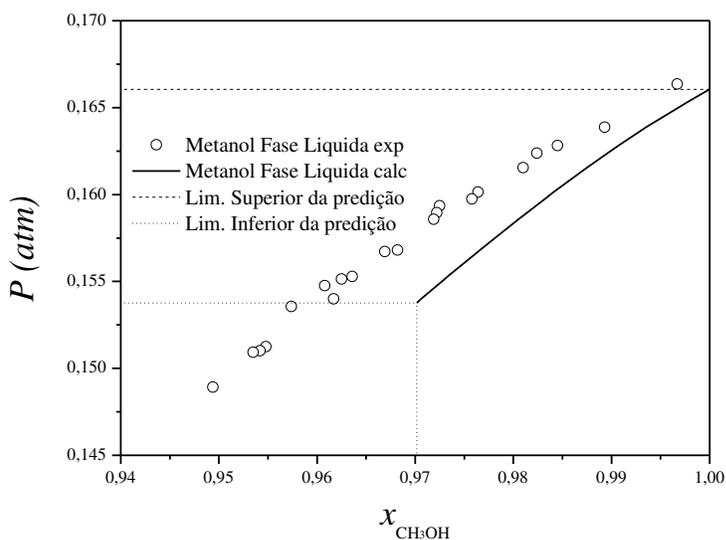


Figura 28 – pressão de vapor do sistema metanol-NaBr a 298,15K

O limite superior é dado na pressão de 0,16605 atm, com composição de metanol em fase líquida de 0,99998. O limite inferior é dado na pressão de 0,1538 atm com composição de metanol em fase líquida de 0,9702.

Sem a energia de Gibbs de dissociação pode-se calcular os pontos experimental com pressões mais baixas, ou seja, para além do limite inferior da Figura 28, como pode ser observado na Figura 29.

Os valores encontrados sem a energia de dissociação ($K_c=1$) são iguais aos valores obtidos com a energia de dissociação entre os limites, na Figura 28, por isso neste cálculo também há a presença do limite superior nos resultados calculados e os valores abaixo do limite inferior podem ser calculado.

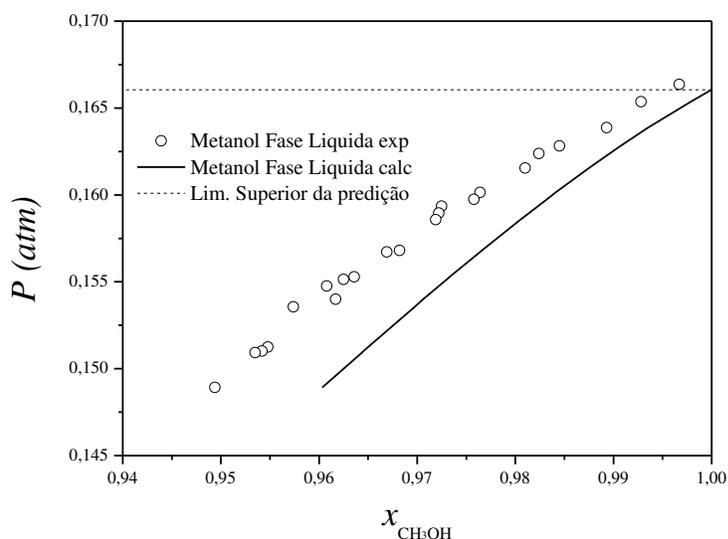


Figura 29 – pressão de vapor do sistema metanol-NaBr 298,15K (calculado sem a energia de dissociação).

A Figura 30 abaixo apresenta a energia de Gibbs em uma solução de 1 mol de NaBr em 200 mols de metanol.

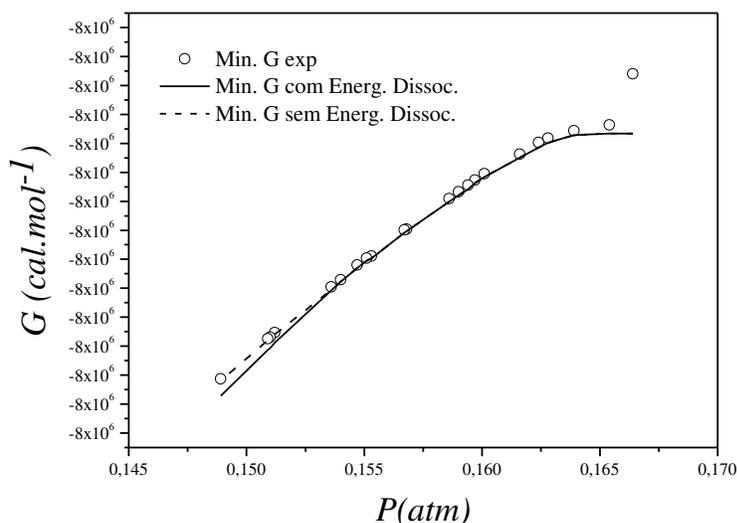


Figura 30 – Comparação da Mínima energia de Gibbs para o sistema metanol-NaBr a 298,15K.

Nota-se que para o ponto da pressão de 0,16636 atm não pode ser calculado e que os valores calculados, com ou sem energia de dissociação, são iguais até atingirem o limite inferior (pressão de 0,1538 atm). Os resultados encontrados para pressões abaixo de do limite inferior tiveram a menor energia de Gibbs se considerada a energia de dissociação.

Os valores dos erros relativos dos resultados em comparação com os dados experimentais no equilíbrio líquido-vapor com os sistemas metanol-eletrólitos foram apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Erro da programação do equilíbrio líquido vapor em relação aos dados experimentais para sistemas metanol-sal

Nomenclatura do Eletrólito	Fórmula Química	Solvente	$T(K)$	Erro relativo (%)
cloreto de lítio	LiCl	metanol	293,15	3,9567
cloreto de lítio	LiCl	metanol	298,15	3,6877
cloreto de lítio	LiCl	metanol	303,15	3,7503
brometo de sódio	NaBr	metanol	298,15	0,8586
brometo de sódio*	NaBr	metanol	373,15	0,9301

(*) calculado sem a energia de dissociação ($K_c=1$)

6.3.4 – Mistura de Solventes

No equilíbrio líquido-vapor para sistemas ternários a representação gráfica dos resultados foi representada pela comparação das frações molares da fase vapor *versus* da fase líquida de cada componente.

A Figura 31 mostra dos resultados obtidos da otimização do sistema água-metanol-NaBr a 298,15K, estes valores se encontram na Tabela 99.

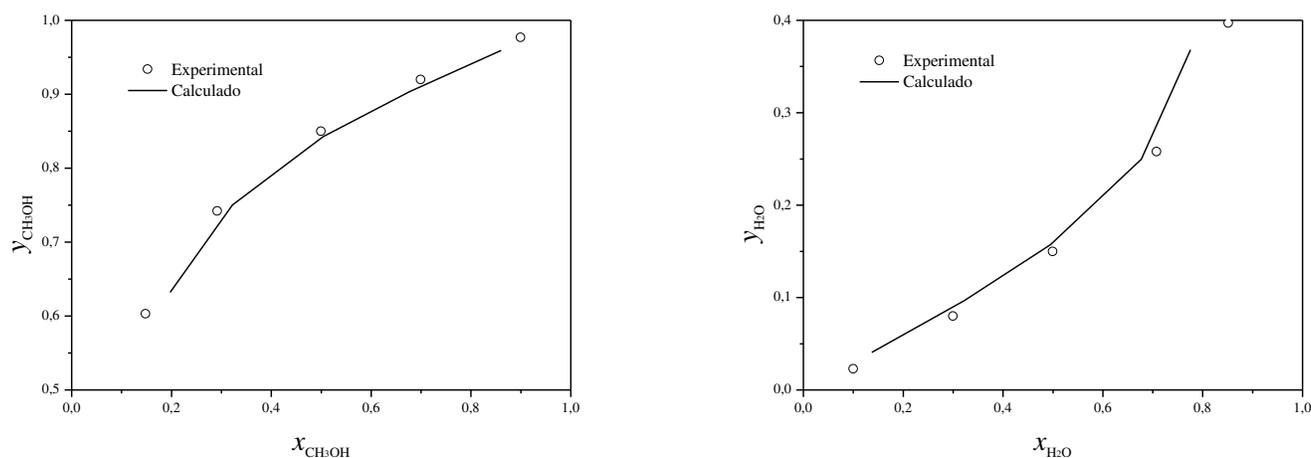


Figura 31 – Curva de equilíbrio para água-metanol-NaBr a 298,15K.

Apesar de um desvio alto, os resultados da metodologia apresentaram uma curva característica para este tipo de representação, como mostrado no trabalho de AZNAR e TELLES (2001), que utilizaram os mesmos dados experimentais desta modelagem.

As respostas da otimização em fração molar, para os sistemas ternários, podem ser encontradas das Tabela 98 à Tabela 101. Os desvios entre valores experimentais e calculados foram apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Erro da programação do equilíbrio sólido-líquido em relação aos dados experimentais para sistemas ternários.

Nomenclatura do Eletrólito	Fórmula Química	Solventes	Variação	Desvio Quadrático Médio (%)
brometo de sódio	NaBr	metanol-água	388,15 - 345,15K	3,1944
brometo de sódio	NaBr	metanol-água	0,0655 - 0,1503atm	0,1955
brometo de sódio	NaBr	metanol-água	0,1930 - 0,2726atm	1,3503
cloreto de lítio	LiCl	metanol-água	0,0303 - 0,1559atm	2,0177

6.4 – AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA METODOLOGIA

Para a maioria dos sistemas avaliados a metodologia apresentou uma excelente representação dos dados de equilíbrios químicos e de fases.

A variação entre os valores dos parâmetros de interação binária extraídos da literatura comparados com os parâmetros extraídos do ASPEN[®] foi de 36,4381%, no desvio quadrático. Após serem feitos teste das duas fontes de parâmetros os resultados mostraram que a metodologia é fortemente dependente dos valores dos parâmetros do modelo e-NRTL.

A Tabela 11 apresenta o desvio médio que o modelo apresentou em cada conjunto de sistemas avaliados.

Tabela 11 – Desvios médios da metodologia

Sistemas	Valor dos desvios	Tipo de desvio
ESL água+eletrólito	0,0732	Erro relativo
ESL solvente+eletrólito	0,0002	Erro relativo
ESL ternário solventes+eletrólito	0,0427	Erro relativo
ELV água+eletrólito	0,9160	Erro relativo
ELV solvente+eletrólito	2,6367	Erro relativo
ELV ternário solventes+eletrólito	1,6894	Desvio médio Quadrático

No equilíbrio sólido-líquido a metodologia se mostrou eficiente e apresentou menores desvios para os sistemas água-eletrólito, água-álcool-eletrólito, água-álcool-eletrólito e álcool-álcool-eletrólito. Isso já era esperado, já que as constantes de equilíbrio foram calculadas utilizando o coeficiente de atividade a partir de dados experimentais de m variando T .

No equilíbrio líquido-vapor houve satisfatória representação dos dados, no equilíbrio para os sistemas água-eletrólito, álcool-eletrólito e água-álcool-eletrólito, porém para os sistemas ternários e sistemas anídricos os desvios desta metodologia foram maiores.

7. CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi encontrar uma forma mais robusta de cálculo de equilíbrio de fases combinado com equilíbrio químico, através da minimização da energia de Gibbs, tendo como vantagem a não necessidade de saber previamente o número de fases existentes no sistema. Outra vantagem é que ao se utilizar a fase líquida não ideal, ao invés de calcular os coeficientes de atividade para cada espécie, foi utilizada a equação de Gibbs em excesso diretamente. Testes com vários tipos de sistema foram realizados no equilíbrio sólido-líquido para determinação da solubilidade de sistemas binários e ternários, elevação do ponto de ebulição com a adição de eletrólito para sistema binário e equilíbrio líquido-vapor para sistemas binários e ternários. Além disso, foram correlacionados dados da variação da energia de Gibbs de dissociação, variação da entalpia de dissociação e a variação da capacidade calorífica de dissociação padrões.

A modelagem apresentou uma representação satisfatória para os dados em ambos os equilíbrios; porém, foi possível notar que os parâmetros de interação binária do modelo e-NRTL interferem nos resultados à medida que se trabalha com baixas pressões, no equilíbrio líquido-vapor. O modelo apresentou um alto erro na representação dos dados de metanol e etanol, ou seja, quando a metodologia foi usada em soluções anídricas. As resoluções para todas as modelagens foram realizadas em menos de 1 segundo.

De forma geral para os casos aplicados a programação teve um excelente desempenho para o cálculo dos equilíbrios de sistemas eletrolíticos, porém seu uso requer atenção, visto que mesmo com parâmetros binários do modelo termodinâmico, extraídos da literatura ou ASPEN[®], a representação dos dados pode apresentar erros maiores ou menores. Também a utilização do modelo é ainda restrita pela pouca quantidade de parâmetros encontrados na literatura para sistemas diferentes de água-eletrólito.

7.1 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Fazer testes com dados experimentais de líquidos iônicos e mistura de óleos, solventes, ésteres e eletrólitos (Biodiesel).

Estender para casos mais gerais possíveis, ESLLV com vários sais e solventes diferentes.

Fazer o uso do modelo e-NRTL assimétrico para soluções anídricas, pois o modelo simétrico tem o estado de referência de diluição infinita em água.

Fazer testes com mais modelos como, por exemplo, o modelo UNIQUAC estendido.

Aplicar os conceitos utilizados por FLOUDAS e MCDONALD (1994), onde foram reescritas as equações do modelo NRTL para que o problema da modelagem não obtenha o valor de mínimo local.

Ajustar parâmetros para o modelo e-NRTL em diversas misturas, para se obter um banco de dados desses parâmetros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMS, D.S.; PRAUSNITZ, J.M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Energy of Partly of Partly or Completely Miscible Systems, *AICHE J.*, vol.21, p.116-128. 1975.

ARDILA, Y.C. *sistemas de Extração Líquido-líquido para Processos de Purificação de Biodiesel.*, Campinas: Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP. 2009. 174p. Dissertação (Mestrado).

ATKINS, P.; DE PAULA, J. *Atkins Físico-Química*, Volume 1, 7ª Ed Rio de Janeiro: LTC, 2002, 356p.

AZNAR, M.; TELLES, A.S., Prediction of Electrolyte vapor-Liquid Equilibrium by UNIFAC-DORTMUND. *Braz. J. Chem. Eng.* Vol 18, 2, 2001. p 127-137.

AZNAR, M. *Equilíbrio líquido-vapor de sistemas com eletrólitos via Contribuição de Grupos.* Rio de Janeiro : COPPE/UFRJ,. 1996. 124p Tese (Doutorado)

BAKER, L. E;PIERCE, A.C.; LUKS, K.D. Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria.*Soc. Petrol. Eng. AIME*, vol.22, p.731-742. 1982.

BOLLAS, G.M.; CHEN, C.C.; BARTON, P.I. Refined Electrolyte-NRTL Model: Activity Coefficient Expressions for Application to Multi-Electrolyte Systems. *AICHe Journal*, v. 54, n 6, p. 1608-1642. 2008.

BOYD, S.; VANDENBERGHE, L. *Convex Optimization*, 1ª Ed. Cambridge University Press, 2004, 716p.

BRÖMLEY, L. A. Thermodynamic Properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solution. *AICHe J.* v.19, p.313-320. 1973.

CASTELLAN, G. *Fundamentos de Físico-Química.*, 1ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 1986.

CASTILLO, J.; GROSSMAN, I. E. Computation of Phase and Chemical Equilibria. *Comput. Chem. Eng. J.*, vol. 5, p. 99-108. 1981.

CECCHI, T. *Ion-Pair Chromatography and Related Techniques*. CRC Press 2010. cap II. Electrolyte Solutions and Historical Concept of Ion-Pairing, p. 3-27.

CHEN, C.-C.; BRITT, H. I.; BOSTON, J. F.; EVANS, L. B. Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems. PartI: Single Solvent, Single Completely Dissociated Electrolyte Systems. *AIChEJ*, vol.28, p.588–596. 1982

CHEN, C.-C.; EVANS, L. B., A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous electrolyte Systems. *AIChE J.*, vol.32, p.444–454. 1986.

COSTA, G. M. N. *Estabilidade de Fases em Processos Industriais de Polimerização de Eteno a Alta pressão*. Salvador: Escola politécnica UFBA, 2009. 342p Tese (Doutorado).

DEBYE, P.; HÜCKEL, E.. Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen. *Physikalische Zeitschrift*, vol. 24, p.185–206. 1923

DIADEM Public v. 1.2 – DIPPR Information Data Evaluation Manager.

EDGAR, T. F.; HIMMELBLAU, D. M.; LASDON L. S. *Optimization of Chemical Processes*. 2001. McGraw-Hill, 2^a Ed., New York, 651p.

FLOUDAS, C.A.; MCDONALD, C.M. Decomposition Based and Branch and Bound Global Optimization Approaches for the Phase Equilibrium Problem, *Journal of Global Optimization*, p.1-50.1994.

FOWLER, R.; GUGGENHEIM, E. A. *Statistical Thermodynamic*, University Press, Cambridge. 1949.

FREDENSLUND, AA., GMEHLING, J.; RASMUSSEN,P. *Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC*, Elsevier, Amsterdam. 1977a.

FREDENSLUND, AA.; GMEHLING, J.; MICHELSEN, M.L.;RASMUSSEN P.; PRAUSNITZ, J.M. Computerized Design of Multicomponent Distillation Columns using the

UNIFAC Group contribution Method for Calculation of Activity Coefficients, IEC Process Des. Dev., vol.16 (1977b), p.450-462. 1977b.

GAUTAM, R.; SEIDER, W. D. Computation of Phase and Chemical Equilibrium: Local and Constrained Minima in Gibbs Free Energy. AIChE J., vol. 25, n 6, p. 991 – 999. 1979a.

GAUTAM, R.; SEIDER, W. D. Computation of Phase and Chemical Equilibrium: Electrolyte Solutions. AIChE J., vol. 25, n 6, p. 1006 – 1009. 1979b.

GIBBS, J.W. A Method of Geometrical Representation of the Thermodynamic Properties of Substances by Means of Surfaces. Trans. Conn. Acad. Arts Sci., vol.2,p. 382-404, 1873

GMEHLING, J.; ONKEN, U.; ARLT, W., *Vapor—Liquid Equilibrium Data Collection, DECHEMA*. Chemistry Data Series, Vol. I, Part 2c. Frankfurt, 1982

GUGGENHEIM, E.A., TURGEON, J.C. Specific Interaction of Ions, Transaction of the Faraday Society, vol.51,p. 747-761, 1955

GUIRARDELLO, R., *Otimização Aplicada à Indústria*, Notas de Aula, Campinas: Unicamp, 2006.

HAKUTA, T.; GOTO, T.; ISHIZAKA, S., Boiling Point Elevation of Aqueous Solutions Containing Inorganic Salts, Nippon Kaisui Gakkai-Shi, vol. 28, p. 151-155. 1974.

HEIDEMANN, R. A. Three Phase Equilibria Using Equation of State. AIChE J., vol. 29, p. 847. 1974.

JESUS, L. B. *Aplicação de Simulated annealing para o Cálculo de Equilíbrio de Fases de Misturas Complexas*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP. 2007. 75p. Dissertação (Mestrado).

KIKIC, I.; FERMEGLIA, M.; RASMUSSEN, P. UNIFAC Prediction of vapor-Liquid Equilibria in Mixed Solvent-Salt Systems, Chem Eng. Sci., vol.446 , p. 2775-2780. 1991.

KÖKSOY, O. A Nonlinear Programming Solution to Robust Multiresponse Quality Problem, Appl. Math. Comput., v.6, n. 23, p.603-612. 2007.

LESHKOV, Y.R.; BARRETT, C.J.; LIU, Z.Y., DUMESIC, J.A.A Production of Dimethylfuran for Liquid Fuels from Biomass-derived Carbohydrates. *Nature*, vol. 447, p. 982-986, 2007.

LIDE, R. D. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* . 2004-2005. CRC PRESS, 85^a Ed., New York.

LIN, Y.; KATE, A.t.; MOOIJER, M.; DELGADO, J. Comparison of Activity Coefficient Models for Electrolyte Systems, *AIChE Journal*, v. 56, n 5. 2009.

LINKE, W. *Solubilities: Inorganic and Metal-Organic Compounds*. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1965. 4^a ed. vol. 2. p. 1419.

MACEDO, E.A., *Manual for EUNI (Estimation of UNIQUAC Parameters from VLE Data for Mixed Solvent/Salt Systems*, Centro de Engenharia Química da Universidade do Porto, Porto (1989)

MAIA, J.P.R. *Otimização Estrutural: Estudo e aplicação em Problemas Clássicos de Vigas Utilizando Ferramenta Solver*. Escola de Engenharia USP. São Carlos –São Paulo, 2009.78p. Dissertação (Mestrado).

MANAHAN, S. E. *Fundamentals of Environmental Chemistry*, 2^o ed. CRC Press 2001. Cap VI. Acids, Bases, and Salts, 32 p.

MARCILLA, A.; REYES-LABARTA, J.A.; OLAYA, M.M. Simultaneous Correlation of Liquid- liquid, Liquid-solid, and Liquid-liquid-solid Equilibrium Data for Water + Organic Solvent + Salt Ternary Systems: Hydrated Solid Phase Formation. *Ind. Eng. Chem. Res.* v.47, p. 2100-2108. 2008.

MEISSNER, H.P.; TESTER, J.W. Activity Coefficients of Strong Electrolyte in Aqueous Solutions. *Ind. Chem. Proc. Des. Dev.* Vol. 11, p. 128. 1970

MICHELSSEN, M.L. The Isothermal Flash Problem Part I Stability. *Fluid Phase Equil.* Vol. 9, p. 1-9. 1982

MOCK, B; EVANS, LB; CHEN, CC. Thermodynamic Representation of Phase Equilibria of Mixed-Solvent Electrolyte Systems. *AIChE J.* vol. 32; p.1655–1664. 1986

MOHS, A.; DECKER, S; GMEHLING, J. The Solid-Liquid Equilibrium of the Binary System H₂O-DMSO and the Influence of Salt (NaCl, KCl) on the Thermodynamic Behavior Correlation Using a Revised LIQUAC Model. *Fluid Phase Equil.* vol.304; p.12–20.2011

MURUGESAN, A; CHINNUSAMY, T.R.; KRISHNAN, M.; SUBRAMANIAN, R; NEDUZCHEZHAIN, N. Production and Analysis of Bio-diesel from Non-edible Oils - A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol 13, 825–834, 2009.

OLAYA, M. M.; MARCILLA, A.; SERRANO, M. D.; BOTELLA, A.; REYES-LABARTA, J. A. Simultaneous Correlation of Liquid-Liquid, Liquid-Solid, and Liquid-Liquid-Solid Equilibrium Data for Water Organic Solvent Salt Ternary Systems. *Anhydrous Solid Phase, Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 46, p 7030-7037. 2007.

PETRICIOLET, A.B.; SEGOVIA-HERNÁNDEZ, J.G.; CASTILLO-BORJA, F.; BRAVO-SANCHEZ, U.S. Thermodynamics Calculation Using Simulated Annealing Optimization Algorithm. *REV. CHIM.*, vol.58,p. 369–378. 2007.

PINHO, S.P.; MACEDO, E.A. Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in Water, Methanol, Ethanol, and Their Mixed Solvents, *J. Chem. Eng. Data*, vol.50, p.29 - 32. 2005.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTALER, R. N.; AZEVEDO, E. G., *Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria*. 3^a Ed., Prentice-Hall PTR. 2001, 860p.

PITZER, K. S. Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations. *J. Phys. Chem.*, vol.77,p. 268–277. 1973.

PITZER, K. S. and KIM, J. J. Thermodynamics of Electrolytes. IV. Activity and Osmotic Coefficients for Mixed Electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 96, p. 5701–5707. 1974.

POLKA, H.M.; LI, J.; GMEHLING, J.A g^E Model for Single and Mixed Solvent Electrolyte Systems: 2. Results and Comparison with Other Models. v.94, p. 115-127. 1994.

RASHIN, A. A.; HONIG, B. Reevaluation of the born model of ion Hydration, *J. Phys. Chem.*, v. 89, n 26, p.5588- 5593. 1985.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J.M. Local Composition in Thermodynamics Excess Functions for Liquid Mixtures, *AICHE J.*, vol. 14(1968), p.135-144. 1968.

RICE, W.; CHAU, D. S.C.; Freeze Desalination using Hydraulic Refrigerant compressors. *Desalination*, vol. 109, p 157-164. 1997.

ROBINSON, R. A.; STOKES, R. H. *Electrolyte Solutions*, 2 ed., London: Butterworth and Co., 1970, 305p.

ROCHA, S.A.; GUIRARDELLO, R., An approach to calculate solid-liquid phase equilibrium for binary mixtures, *Fluid Phase Equilibria* vol. 281, p. 12-21, 2009.

ROCHA, S.A. *Cálculo do Equilíbrio de Fases Sólido-líquido em Misturas Binárias por meio de Técnicas de Minimização e Análise de Convexidade*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP. 2008. 145p. Dissertação (Mestrado).

RODRIGUES, F. A. Avaliação da Produção em Larga Escala do 2,5 Dimetilfurano a Partir da Frutose. Campinas: Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP. 2011. 73p. Tese (Doutorado).

ROSSI, C.C.R.S.; CARDOZO-FILHO, L.; GUIRARDELLO, R. Gibbs Free Energy Minimization for the Calculation of Chemical and Phase Equilibrium Using Linear Programming. *Fluid Phase Equilibria*, *Fluid Phase Equilibria* vol. 278, p. 117-128, 2009.

SAFAEEFAR, P.; ANG, H. M.; KURAMOCHI, H.; ASAKUMA, Y.; MEDA, K.; TADE M. O.; FUKUI, K. Measurement and Correlation of the Solubility of $MnSO_4 \cdot H_2O$ Solutions, *Fluid Phase Equilibria* vol. 250, p. 64-69, 2006.

SANDLER, S. I. *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics*, 4^a Ed. John Wiley & Sons, Inc. 2006, 945p.

SANTOS, M. T. *Desenvolvimento de Ferramentas Computacionais de Auxílio ao Projeto de Produtos Utilizando Óleos Vegetais: Equilíbrio de Fases sólido-líquido*. Escola Politécnica USP, São Paulo, 2010. 195p. Tese (Doutorado)

SCHMITZ, J. E. Cálculo de Estabilidade e Divisão de Fases por Meio de Redes Neurais Artificiais. Campinas: Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP. 2006. 83p. Tese (Doutorado).

SCHUCHARTDT, U.; SERCHELI, R.; VERGAS, R.M. Transesterification of Vegetable Oils: A Review, Journal of the Brazilian Chemical Society. Vol9, n 1, p 199-210. 1998.

SMITH, J.M.; VAN NESS, C.; ABBOTT, M.M. *Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química*. 7ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SONG, Y; CHEN, C-C. Symmetric Electrolyte Nonrandom Two-Liquid Activity Coefficient Model, Ind. Eng. Chem. Res., vol. 48,p. 7788-7797. 2009.

SOUZA, A. T. de. *Aplicação de Métodos de Otimização para o Cálculo de Equilíbrio Termodinâmico*. 2004.106p. Tese de doutorado em Engenharia Química – FEQ/Unicamp.

TESTER, J. W.; MODELL, M. *Thermodynamics and its applications*. 3 ed. Prentice-Hall, Inc.1997.

THOMSEN, K.; Electrolyte Solutions: Thermodynamics, Crystallization, Separation Methods. (Notas de Aula), Denmark Technical University, 2008.

THOMSEN, K.; RASMUSSEN, P.; GANI, R. Simulation and Optimization of Fraction Crystallization Processes.Chem. Eng. Science, vol.53, p.1551–1564. 1997.

WANG, P.; ANDERKO, A.; YOUNG, R. D.A Speciation-Based Model for Mixed-Solvent Electrolyte Systems. Fluid Phase Equilib., vol.203, p.141–176. 2002.

WHITE, W. B.; JOHNSON, S.M.; DANTZING, R. G.B. Chemical Equilibrium in Complex Mixtures. J.Chem.Phys., vol.28, p.751–755. 1958.

WRIGHT, M. R. *An Introduction to Aqueous Electrolyte Solutions*. John Wiley & Sons, 2007, 574p.

WILDE, D.J.; BEIGHTLER, C.S. 1967. *Foundations of Optimization*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs. New Jersey

WILSON, G. M., vapor – Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing, J. Am. Chem. Soc., vol.86, p.167-176. 1964.

YU, Y-X.;GAO, G-H; DARIDON, J-L; LAGOURETTE, B. Prediction of Solid-Liquid Equilibria in Mixed Electrolyte Aqueous Solution by the Modified Mean Spherical Approximation, Fluid Phase Equilib. vol. 206, p.205-214. 2003.

ZHAO, E.; YU, M.; SAUVÉ, R. E.; KHOSHKBARCHI, M. K. Extension of the Wilson Model to Electrolyte Solutions, Fluid Phase Equil. vol.173, p.161-175. 2000.

ZEMAITIS JR., J. F.; CLARK, D. M.; RAFAL, M.; SCRIVNER, N. C. *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics, Theory & Application*. New York: AICHE, Inc. 1986. 852p.

ANEXO A

PROPRIEDADES DAS ESPECIES PURAS

Tabela 12 – Entalpia e Energia de Gibbs de Formação Padrão de formação (298.15K)

gás	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	ΔG° (cal.mol ⁻¹)
água	-57796,0	-54630,1
metanol	-47958,9	-38709,4
etanol	-56190,3	-40270,1

SMITH *et al.* (2007)

Tabela 13 – Raio Born das espécies iônica

íons	$10^{10} r_i$
Na ⁺	1,68
K ⁺	2,17
Li ⁺	1,316
Br ⁻	2,087
Cl ⁻	1,937
OH ⁻	1,498

RASHIN e HONIG (1985)

Capacidade calorífica (SMITH. 2007)

$$\frac{C_p}{R} = C_{p_1} + C_{p_2}T + C_{p_3}T^2 + C_{p_4}T^{-2} \quad (74)$$

Tabela 14 – Capacidade Calorífica no de Gases no estado de Gás Ideal

Solventes (S)	$T_{Max}(K)$	C_{p_1}	$10^3 C_{p_2}$	$10^6 C_{p_3}$	$10^{-5} C_{p_4}$
água	1500	3,47	1,45	0,0	0,121
metanol	1500	2,211	12,216	-3,45	0
etanol	1500	3,518	20,001	-6,002	0

SMITH *et al.* (2007)

Pressão de Saturação (DIADEM DIPPR)

$$P_i^{sat} = \exp\left(A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + D(T)^E\right) \quad (107)$$

Tabela 15 – Parâmetros da equação da pressão de Saturação
Resposta em Pascal (Pa)

Solventes (S)	A	B	C	$10^6 D$	E
água	73,649	-7258,2	-7,3037	4,1653	2,00
metanol	82,718	-6904,5	-8,8622	7,4664	2,00
etanol	73,304	-7122,3	-7,1424	2,8853	2,00

Constante Dielétrica do Solvente

$$\varepsilon_s = E_{1,s} + E_{2,s} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{E_{3,s}} \right) \quad (108)$$

Tabela 16 – Parâmetros da equação da Constante dielétrica

Solventes (S)	E_1	E_2	E_3
água	78,52	31989,4	298,15
metanol	32,6146	12805,8	298,15
etanol	24,1113	12601,6	298,15

CHEN e SONG (2004).

ANEXO B

PARAMETROS DE INTERAÇÃO BINÁRIA E PARÂMETRO NÃO-RANDOMICO DO MODELO E-NRTL

Tabela 17 – Parâmetros binários para eletrólitos em água

eletrólito	$\tau_{CA,S}$	$\tau_{S,CA}$	Máxima Molalidade	α
CsI	-4,0870	8,3370	3,0	0,2
KBr ⁽¹⁾	-4,1707	8,1699	5,5	0,2
KCl ⁽¹⁾	-4,1341	8,1354	4,8	0,2
KCl ⁽³⁾	-4,0601	8,8495	-	0,2
KI ⁽¹⁾	-4,1217	7,9408	4,5	0,2
KNO ₃ ⁽³⁾	-3,4236	7,5675	3,5	0,2
KNO ₃	-3,2747	7,2728	3,5	0,2
LiBr ⁽¹⁾	-5,3628	10,5393	6,0	0,2
LiCl ⁽¹⁾	-5,1737	10,1242	6,0	0,2
LiClO ₄	-5,0880	9,5790	4,0	0,2
LiOH	-4,4000	9,0080	4,0	0,2
NaBr ⁽²⁾	-4,7900	9,5270	-	0,2
NaBrO ₃	-3,7090	7,5930	2,5	0,2
NaCl ⁽¹⁾	-4,5916	9,0234	6,0	0,2
NaF ⁽¹⁾	-3,7493	7,4322	1,0	0,2
NaNO ₃ ⁽³⁾	-3,6450	7,1670	-	0,2
NaNO ₃	-3,6151	7,2886	0,2	0,2
RbBr ⁽¹⁾	-4,0399	8,0151	5,0	0,2
RbCl ⁽¹⁾	-4,1358	8,2053	5,0	0,2
RbI ⁽¹⁾	-4,0916	8,1419	5,0	0,2
RbNO ₃	-4,1480	8,2390	5,0	0,2

Parâmetros extraídos de ZEMAITIS (1986) *et al.* (1) CHEN e EVANS (1986); (2) SONG e CHEN (2009); (3) ASPEN.

Tabela 18 – Parâmetros eletrólitos em metanol

eletrólito	$\tau_{CA,S}$	$\tau_{S,CA}$	α
KCl	-2,5310	7,6750	0,3
LiCl	-4,6610	9,6590	0,3
NaCl	-3,5460	8,5000	0,3
NaBr ⁽¹⁾	-3,8630	5,9100	0,2
HCl	-5,0190	9,7130	0,3

CHEN e SONG (2004); (1) SONG e CHEN (2009)

Tabela 19 – Parâmetros eletrólitos em etanol

eletrólito	$\tau_{CA,S}$	$\tau_{S,CA}$	α
NaBr	-4,4500	6,1180	0,1

SONG e CHEN (2009)

Tabela 20 – Parâmetros de eletrólito em 1-Propanol

eletrólito	$\tau_{CA,S}$	$\tau_{S,CA}$	α
NaCl	2,039	3,111	0,2

CHEN e SONG (2004)

Parâmetros do modelo NRTL

$$\tau_{ij} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} \quad (109)$$

Tabela 21 – Parâmetros Binários de interação água-Solvente

Solvente (S)	$A_{H_2O,S}$	A_{S,H_2O}	$B_{H_2O,S}$	B_{S,H_2O}	α
etanol	3,622	-0,922	-636,726	284,286	0,3
metanol	4,824	-2,626	-1329,544	828,387	0,3

CHEN e SONG (2004)

Tabela 22 – Parâmetros de interação Binária entre metanol-solvente

Solvente (S)	$A_{C_2H_6O,S}$	A_{S,C_2H_6O}	$B_{C_2H_6O,S}$	B_{S,C_2H_6O}	α
água ⁽¹⁾	-2,626	4,824	828,387	-1329,544	0,3
etanol ⁽²⁾	-0,06129	0,02615			0,3041

(1) CHEN e SONG (2004). (2) GMEHLING (1982) somente para T=298.15K.

ANEXO C

EQUAÇÕES PARA O CÁLCULO DOS DESVIOS ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS DESTES TRABALHOS.

$$\text{erro relativo (\%)} = \frac{\sum_k \left(\frac{|x_k^{\text{exp}} - x_k^{\text{calc}}|}{x_k^{\text{exp}}} \right)}{n} 100 \quad (110)$$

$$\text{Desvio médio Quadrático (\%)} = \sqrt{\frac{\sum_k (x_k^{\text{exp}} - x_k^{\text{calc}})^2}{n}} 100 \quad (111)$$

Onde x é a variável estudada, n o número de pontos e k o número de iterações.

APÊNDICE A

RESPOSTAS DAS CORRELAÇÕES DOS DADOS EXPERIMENTAIS EXTRAÍDOS DA LITERATURA PARA O EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO.

Tabela 23 – Propriedades da energia de Gibbs de dissociação, entalpia de dissociação e capacidade calorífica de dissociação sistema água-eletrólito calculadas neste trabalho.

eletrólito	$\Delta T (K)$	$10^{-3} \Delta G_d^o$ (cal.mol ⁻¹)	$10^{-3} \Delta H_d^o$ (cal.mol ⁻¹)	ΔCp_d^o (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
KBr	323,15-373,15	-3,2515	-2,9637	13,7578
KCl	273,15-323,15	-3,5436	-2,6816	11,7870
NaBr	273,15-373,15	-1,6410	-3,8833	35,8980
NaCl	273,15-373,15	-2,6711	-0,1896	-2,2729
NaCl	273,15-573,15	-2,6718	-0,6424	7,5730
NaNO ₃	273,15-373,15	-3,3137	-1,6597	0,9068
NaNO ₃ ⁽³⁾	273,15-373,15	-3,0544	-1,7880	1,4412

(3) correlação com parâmetros extraídos do ASPEN®

Sistema água-KBr

Tabela 24 – Valores da variação da energia de Gibbs de dissociação de KBr em H₂O.

$T (K)$	ΔG_d^{exp} (cal.mol ⁻¹)	ΔG_d^{calc} (cal.mol ⁻¹)
323,15	-3301,9400	-3303,4957
333,15	-3342,8320	-3339,3487
343,15	-3382,1930	-3383,4094
353,15	-3433,1440	-3435,4383
363,15	-3497,0880	-3495,2099
373,15	-3562,1370	-3562,5109

Tabela 25 – Comparação das solubilidades calculadas e experimental do KBr em H₂O.

$T (K)$	<i>Solubilidade</i>	<i>Solubilidade</i>
	m_{KBr}^{exp}	m_{KBr}^{calc}
323,15	6,8200	6,8128
333,15	7,2161	7,2328
343,15	7,6334	7,6274
353,15	8,0093	7,9977
363,15	8,3362	8,3459
373,15	8,6765	8,6746

exp: dados extraídos de LIDE (2005)

Sistema água-KCl

Tabela 26 – Valores da variação da energia de Gibbs de dissociação de KCl em H₂O.

$T (K)$	ΔG_d^{exp}	ΔG_d^{calc}
	(cal.mol ⁻¹)	(cal.mol ⁻¹)
273,15	-3498,3200	-3496,6057
278,15	-3500,6430	-3501,8703
283,15	-3508,7600	-3509,2403
288,15	-3517,0700	-3518,6784
293,15	-3532,0480	-3530,1487
298,15	-3540,3600	-3543,6166
303,15	-3561,7250	-3559,0486
313,15	-3597,2600	-3595,6762
323,15	-3638,4800	-3639,7847

Tabela 27 – Comparação das solubilidades calculadas e experimental do KCl em H₂O.

$T (K)$	Solubilidade	
	m_{KCl}^{exp}	m_{KCl}^{calc}
273,15	3,7657	3,7790
278,15	3,9841	3,9814
283,15	4,1895	4,1846
288,15	4,3999	4,3880
293,15	4,5912	4,5907
298,15	4,8114	4,7924
303,15	4,9864	4,9924
313,15	5,3729	5,3863
323,15	5,7487	5,7705

exp: dados extraídos de LINKE (1965)

Sistema água-NaBr

Tabela 28 – Valores da variação da energia de Gibbs de dissociação de NaBr em H₂O.

$T (K)$	$10^2 Kc$	ΔG_d^{Kc}	ΔG_d^{calc}
		(cal.mol ⁻¹)	(cal.mol ⁻¹ .)
273,15	3,3738	-1839,6363	-1905,9601
283,15	4,0911	-1798,5130	-1781,1814
293,15	5,1305	-1730,1491	-1681,6018
298,15	5,7308	-1694,1001	-1640,9906
303,15	6,4812	-1648,3834	-1606,3613
313,15	8,2541	-1552,2784	-1554,6569
323,15	10,597	-1441,4025	-1525,7367
333,15	10,768	-1475,4071	-1518,8953
338,15	-	-	-1523,5455
343,15	10,626	-1528,7703	-1533,4698
353,15	10,457	-1584,5482	-1568,8361
363,15	10,259	-1643,2216	-1624,4050
373,15	10,029	-1705,2967	-1699,6203

Kc : calculado pelos coeficientes de atividade, através da solubilidade retirada de LIDE (2005); (-) não há valores na referência.

Tabela 29 - Solubilidade do brometo de sódio (NaBr) em H₂O.

$T (K)$	m_{NaBr}^{exp}	m_{NaBr}^{calc}
273,15	7,7610	7,4941
283,15	8,2457	8,3187
293,15	8,8640	9,0789
298,15	9,1893	9,4300
303,15	9,5645	9,7597
313,15	10,3613	10,3498
323,15	11,2721	10,8418
333,15	11,4550	11,2327
338,15	-	11,3904
343,15	11,5477	11,5239
353,15	11,6412	11,7199
363,15	11,7355	11,8283
373,15	11,8306	11,8581

exp: extraído de LIDE (2005); (-) não há valores na referência.

Sistema água-NaCl

Tabela 30 – Comparação das solubilidades calculadas e experimental do NaCl em H₂O de 273,15K a 373,15K.

$T(K)$	<i>Solubilidade</i> m_{NaCl}^{exp}	<i>Solubilidade</i> m_{NaCl}^{calc}
273,15	6,0966	6,1074
283,15	6,1120	6,1073
288,15	6,1188	6,1156
293,15	6,1291	6,1284
298,15	6,1462	6,1451
303,15	6,1667	6,1651
313,15	6,2163	6,2138
323,15	6,2745	6,2728
333,15	6,3430	6,3416
343,15	6,4183	6,4202
353,15	6,5021	6,5093
363,15	6,5911	6,6098
373,15	6,7416	6,7228

exp: dados extraídos de LINKE (1965)

Tabela 31 – Comparação das solubilidades calculadas e experimental do NaCl em H₂O de 273,15K a 373,15K.

$T(K)$	ΔG_d^{exp} (cal.mol ⁻¹)	ΔG_d^{calc} (cal.mol ⁻¹)
273,15	-2429,2593	-2426,3527
283,15	-2524,1265	-2525,4405
288,15	-2573,4843	-2574,3826
293,15	-2622,7659	-2622,9328
298,15	-2669,9700	-2671,0978
303,15	-2718,4052	-2718,8841
313,15	-2812,5847	-2813,3452
323,15	-2905,8401	-2906,3637
333,15	-2997,5275	-2997,9842
343,15	-3088,8409	-3088,2488
353,15	-3179,5190	-3177,1969
363,15	-3270,9924	-3264,8659
373,15	-3345,0689	-3351,2910

Tabela 32 – Valores da variação da energia de Gibbs de dissociação de NaCl em H₂O

$T (K)$	ΔG_d^{exp} (cal.mol ⁻¹)	ΔG_d^{calc} (cal.mol ⁻¹)
273,15	-2429,2593	-2517,8750
283,15	-2524,1265	-2575,4828
288,15	-2573,4843	-2606,2924
293,15	-2622,7659	-2638,4080
298,15	-2669,9700	-2671,8074
303,15	-2718,4052	-2706,4691
313,15	-2812,5847	-2779,4965
323,15	-2905,8401	-2857,3318
333,15	-2997,5275	-2939,8260
343,15	-3088,8409	-3026,8393
353,15	-3179,5190	-3118,2399
363,15	-3270,9924	-3213,9035
373,15	-3345,0689	-3313,7128
391,15	-3554,6525	-3503,4655
413,15	-3724,3090	-3752,2681
423,15	-3864,3580	-3871,2484
433,15	-3932,5180	-3993,7863
453,15	-4173,5680	-4249,2103
473,15	-4438,3000	-4517,9261
523,15	-5118,2880	-5244,2884
573,15	-6196,1450	-6042,6949

Tabela 33 – Comparação das solubilidades calculadas e experimental do NaCl em H₂O.

<i>T (K)</i>	<i>Solubilidade</i>	<i>Solubilidade</i>
	m_{NaCl}^{exp}	m_{NaCl}^{calc}
273,15	6,0966	5,7739
283,15	6,1120	5,9291
288,15	6,1188	6,0033
293,15	6,1291	6,0745
298,15	6,1462	6,1426
303,15	6,1667	6,2075
313,15	6,2163	6,3272
323,15	6,2745	6,4341
333,15	6,3430	6,5296
343,15	6,4183	6,6155
353,15	6,5021	6,6940
363,15	6,5911	6,7672
373,15	6,7416	6,8374
391,15	6,8101	6,9618
413,15	7,2036	7,1217
423,15	7,2207	7,2002
433,15	7,4603	7,2834
453,15	7,6827	7,4669
473,15	7,9052	7,6799
523,15	8,8463	8,4795
573,15	10,1809	10,6984

exp: dados extraídos de LINKE (1965)

Sistema água-NaNO₃

Tabela 34 – Valores da variação da energia de Gibbs de dissociação de NaNO₃ em H₂O (correlação).

$T (K)$	$10^3 Kc$	ΔG_d^{Kc} (cal.mol ⁻¹)	ΔG_d^{calc} (cal.mol ⁻¹)
273,15	2.8747	-3176,3805	-3176,9568
283,15	3.2102	-3230,5641	-3231,1810
293,15	3.5484	-3286,2975	-3286,0418
298,15	3.7200	-3314,3710	-3313,7041
303,15	3.8938	-3342,4480	-3341,5175
313,15	4.2490	-3398,3740	-3397,5877
323,15	4.6151	-3453,8266	-3454,2335
333,15	4.9648	-3512,3558	-3511,4370
343,15	5.3463	-3567,2996	-3569,1816
353,15	5.7013	-3626,1334	-3627,4513
358,15	-	-	-3656,7785
363,15	6.0508	-3685,8799	-3686,2315
373,15	6.3887	-3747,0906	-3745,5079

Kc : calculado pelos coeficientes de atividade, através da solubilidade retirada de LIDE (2005); (-) não há valores na referência.

Tabela 35 - Solubilidade do nitrato de sódio (NaNO₃) em H₂O (correlação).

$T (K)$	$m_{NaNO_3}^{exp}$	$m_{NaNO_3}^{calc}$
273,15	8,5900	8.5837
283,15	9,3954	9.3883
293,15	10,2672	10.2704
298,15	10,7306	10.7393
303,15	11,2139	11.2264
313,15	12,2456	12.2570
323,15	13,3743	13.3681
333,15	14,5554	14.5710
343,15	15,9179	15.8835
353,15	17,3569	17.3306
358,15	-	18.1148
363,15	18,9537	18.9461
373,15	20,7357	20.7741

exp: extraído de LIDE (2005); (-) não há valores na referência.

Tabela 36 – Valores da variação da energia de Gibbs de dissociação de NaNO_3 em H_2O , parâmetros binário do ASPEN[®] (correlação).

$T(K)$	$10^3 Kc$	ΔG_d^{Kc} (cal.mol ⁻¹)	ΔG_d^{calc} (cal.mol ⁻¹)
273,15	4,3585	-2950,4840	-2951,2783
283,15	4,9124	-2991,1804	-2991,7628
293,15	5,4751	-3033,6419	-3033,2589
298,15	5,7615	-3055,1716	-3054,3755
303,15	6,0521	-3076,7719	-3075,7322
313,15	6,6465	-3119,9608	-3119,1505
323,15	7,2590	-3162,9880	-3163,4834
333,15	7,8440	-3209,5559	-3208,7028
343,15	8,4798	-3252,7441	-3254,7820
353,15	9,0705	-3300,2815	-3301,6959
358,15	-	-	-3325,4585
363,15	9,6496	-3349,0727	-3349,4209
373,15	1,0207	-3399,6754	-3397,9347

Kc : calculado pela solubilidade retirada de LIDE (2005); (-) não há valores na referência.

Tabela 37 - Solubilidade do nitrato de sódio (NaNO_3) em H_2O parâmetros do ASPEN[®] (correlação).

$T(K)$	$m_{\text{NaNO}_3}^{\text{exp}}$	$m_{\text{NaNO}_3}^{\text{calc}}$
273,15	8,5900	8,5819
283,15	9,3954	9,3891
293,15	10,2672	10,2717
298,15	10,7306	10,7403
303,15	11,2139	11,2271
313,15	12,2456	12,2568
323,15	13,3743	13,3670
333,15	14,5554	14,5693
343,15	15,9179	15,8817
353,15	17,3569	17,3294
358,15	-	18,1142
363,15	18,9537	18,9463
373,15	20,7357	20,7773

exp: extraído de LIDE (2005); (-) não há valores na referência.

APÊNDICE B

RESPOSTAS DA MODELAGEM COMPARADAS COM OS DADOS EXPERIMENTAIS NO EQUILÍBRIO SÓLIDO LÍQUIDO.

Sistema água-CsI

Tabela 38- Solubilidade do Iodeto de Césio (CsI) em H₂O.

$T(K)$	$10^3 Kc$	m_{CsI}^{exp}	m_{CsI}^{calc}
273,15	0,23123	1,7212	1,7212
283,15	0,36345	2,2800	2,2800
293,15	0,54551	2,9274	2,9274
298,15	0,65272	3,2656	3,2656
303,15	0,78164	3,6393	3,6393
313,15	1,07230	4,3929	4,3930
323,15	1,41120	5,1650	5,1650
333,15	1,79130	5,9448	5,9449
343,15	2,20280	6,7251	6,7252
353,15	2,58910	7,4383	7,4384
363,15	2,91900	8,0673	8,0674
373,15	3,20340	8,6477	8,6477

exp: extraído de LIDE (2005)

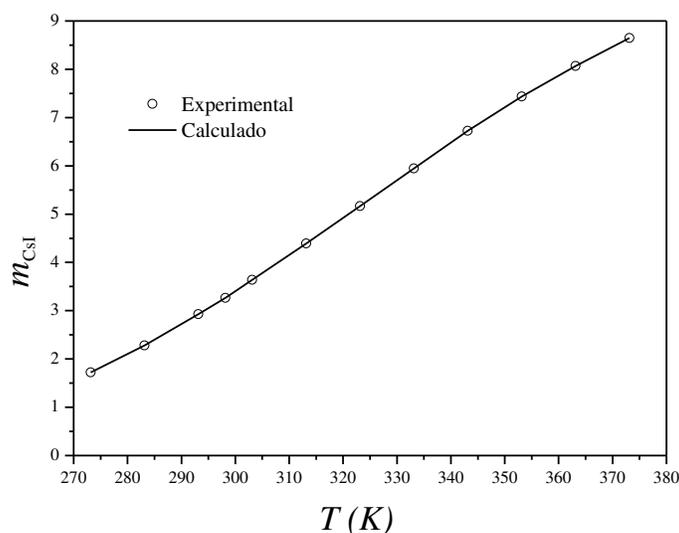


Figura 32 – Solubilidade do CsI em água em função da Temperatura.

Sistema água-KBr

Tabela 39 – Solubilidade do brometo de potássio (KBr) em H₂O.

$T(K)$	$10^3 K_C$	m_{KBr}^{exp}	m_{KBr}^{calc}
273,15	2,6460	4,5248	4,5248
283,15	3,2502	4,9990	4,9991
293,15	3,8770	5,4635	5,4635
298,15	4,2031	5,6961	5,6962
303,15	4,5501	5,9367	5,9368
313,15	5,2154	6,3912	6,3912
323,15	5,8464	6,8200	6,8200
333,15	6,4138	7,2161	7,2162
343,15	7,0138	7,6334	7,6335
353,15	7,5060	8,0093	8,0094
363,15	7,8602	8,3362	8,3363
373,15	8,1985	8,6765	8,6765

exp: extraído de LIDE (2005)

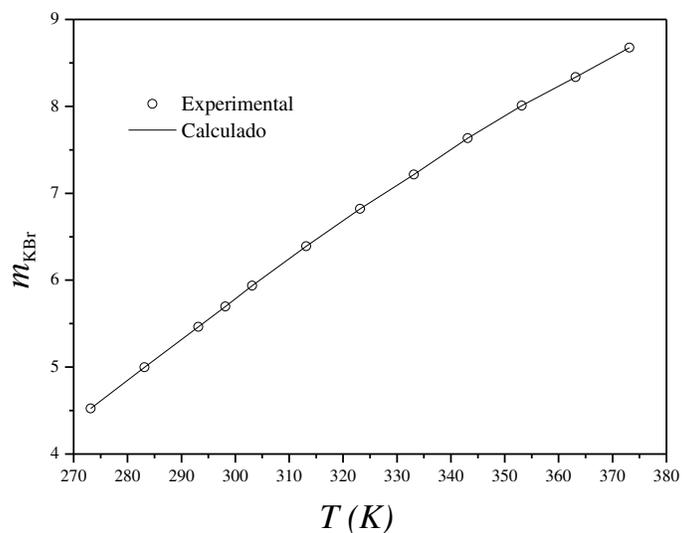


Figura 33 – Solubilidade do KBr em água em função da Temperatura.

Sistema água-KCl

Tabela 40 – Solubilidade do cloreto de potássio (KCl) em H₂O.

$T (K)$	$10^3 K_C$	m_{KCl}^{exp}	m_{KCl}^{calc}
273,15	1,5588	3,7262	3,7262
283,15	1,9211	4,1458	4,1458
293,15	2,3062	4,5647	4,5647
298,15	2,4985	4,7669	4,7670
303,15	2,6974	4,9713	4,9713
313,15	3,0944	5,3703	5,3704
323,15	3,4887	5,7596	5,7597
333,15	3,8743	6,1397	6,1398
343,15	4,2368	6,5056	6,5057
353,15	4,5820	6,8670	6,8671
363,15	4,8960	7,2195	7,2196
373,15	5,1689	7,5615	7,5616

exp: extraído de LIDE (2005)

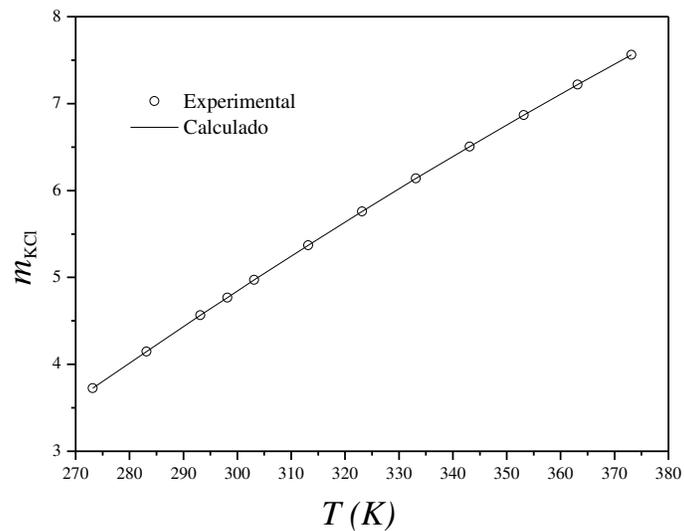


Figura 34 – Solubilidade do KCl em água em função da Temperatura.

Tabela 41 – Solubilidade do cloreto de potássio (KCl) em H₂O parâmetro do ASPEN®.

$T (K)$	$10^3 Kc$	m_{KCl}^{exp}	m_{KCl}^{calc}
273,15	1,5868	3,7262	3,7262
283,15	1,9469	4,1458	4,1458
293,15	2,3259	4,5647	4,5647
298,15	2,5137	4,7669	4,7669
303,15	2,7070	4,9713	4,9713
313,15	3,0899	5,3703	5,3703
323,15	3,4664	5,7596	5,7596
333,15	3,8309	6,1397	6,1398
343,15	4,1697	6,5056	6,5056
353,15	4,4887	6,8670	6,8670
363,15	4,7750	7,2195	7,2195
373,15	5,0197	7,5615	7,5615

exp: extraído de LIDE (2005)

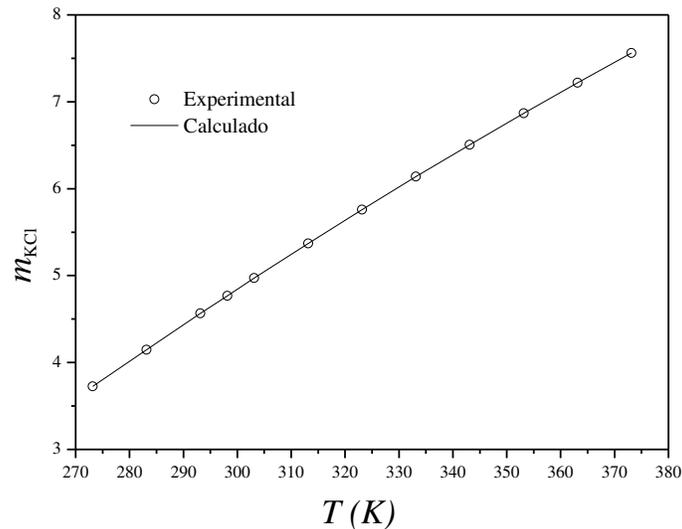


Figura 35 – Solubilidade do KCl em água em função da Temperatura (calculado com parâmetros Binários extraídos do ASPEN®).

Sistema água-KI

Tabela 42 – Solubilidade do Iodeto de potássio (KI) em H₂O.

$T(K)$	$10^2 K_C$	m_{KI}^{exp}	m_{KI}^{calc}
273,15	1,0706	7,6669	7,6670
283,15	1,2175	8,1835	8,1836
293,15	1,3501	8,6687	8,6687
298,15	1,4194	8,9239	8,9239
303,15	1,4911	9,1881	9,1882
313,15	1,6120	9,6635	9,6636
323,15	1,7392	10,1695	10,1696
333,15	1,8380	10,6169	10,6169
343,15	1,9381	11,0896	11,0897
353,15	2,0193	11,5387	11,5388
363,15	2,0974	12,0119	12,0120
373,15	2,1504	12,4545	12,4546

exp: extraído de LIDE (2005)

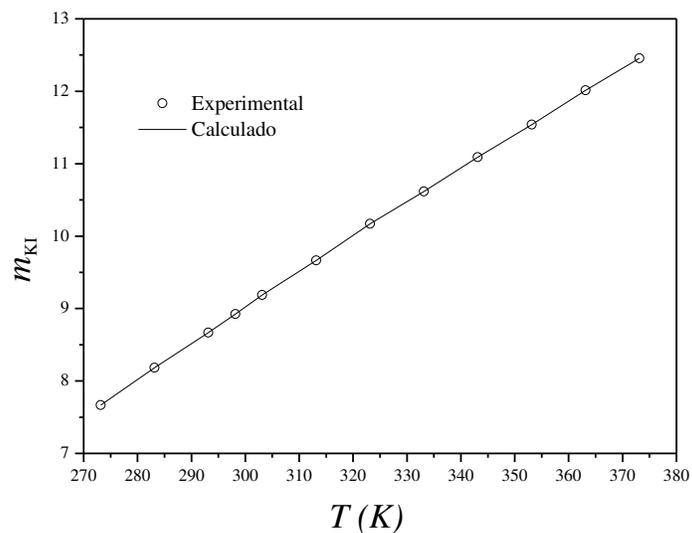


Figura 36 – Solubilidade do KI em água em função da Temperatura.

Sistema água- KNO_3

Tabela 43 – Solubilidade do nitrato de potássio (KNO_3) em H_2O .

$T (K)$	$10^4 K_C$	$m_{\text{KNO}_3}^{\text{exp}}$	$m_{\text{KNO}_3}^{\text{calc}}$
273,15	0,99043	1,3488	1,3488
283,15	1,6023	2,1126	2,1126
293,15	2,3009	3,1578	3,1578
298,15	2,6616	3,7894	3,7895
303,15	3,0316	4,5063	4,5064
313,15	3,8076	6,2180	6,2181
323,15	4,6488	8,3243	8,3244
333,15	5,5502	10,8013	10,8014
343,15	6,5057	13,6588	13,6590
353,15	7,4632	16,8412	16,8414
363,15	8,3858	20,3564	20,3566
373,15	9,1586	23,9819	23,9822

exp: extraído de LIDE (2005)

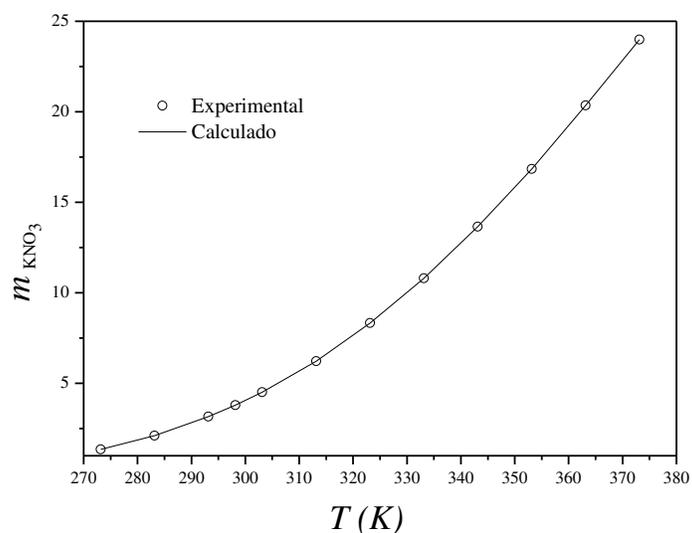


Figura 37 – Solubilidade do KNO_3 em água em função da Temperatura.

Tabela 44 – Solubilidade do nitrato de potássio (KNO_3) em H_2O parâmetro do ASPEN®.

$T (K)$	$10^4 Kc$	$m_{\text{KNO}_3}^{\text{exp}}$	$m_{\text{KNO}_3}^{\text{calc}}$
273,15	0,96201	1,3488	1,3488
283,15	1,5553	2,1126	2,1127
293,15	2,2537	3,1578	3,1578
298,15	2,6302	3,7894	3,7894
303,15	3,0317	4,5063	4,5063
313,15	3,9315	6,2180	6,2181
323,15	4,9950	8,3243	8,3245
333,15	6,2216	10,8013	10,8014
343,15	7,5989	13,6588	13,6588
353,15	9,0444	16,8412	16,8413
363,15	10,492	20,3564	20,3574
373,15	11,755	23,9819	23,9828

exp: extraído de LIDE (2005)

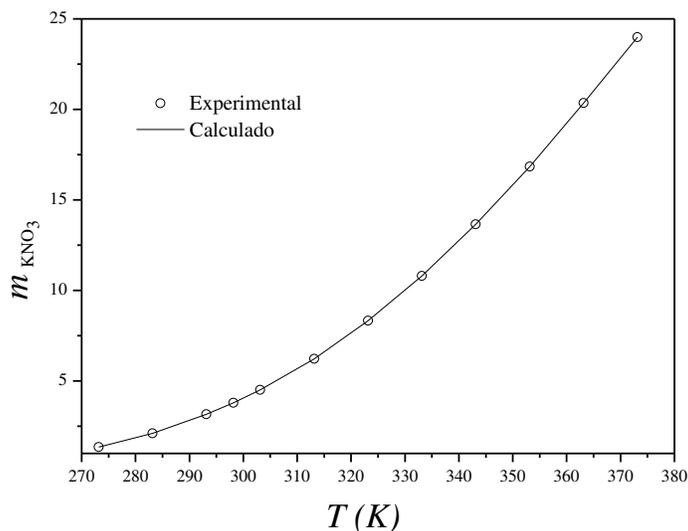


Figura 38 – Solubilidade do KNO_3 em água em função da Temperatura (calculado com parâmetros Binários extraídos do ASPEN®).

Sistema água- LiBr

Tabela 45 - Solubilidade do brometo de lítio (LiBr) em H₂O.

$T (K)$	$10^{-1} Kc$	m_{LiBr}^{exp}	m_{LiBr}^{calc}
273,15	1,4954	16,1650	16,1651
283,15	1,9247	17,3443	17,3444
293,15	2,7960	19,3559	19,3560
298,15	3,5405	20,8301	20,8302
303,15	4,3183	22,2529	22,2530
313,15	5,4222	24,2454	24,2455
323,15	5,5837	24,8094	24,8096
333,15	5,8871	25,6296	25,6298
343,15	6,2637	26,6136	26,6138
353,15	6,7178	27,7848	27,7849
363,15	7,2531	29,1735	29,1736
373,15	7,8730	30,8189	30,8191

exp: extraído de LIDE (2005)

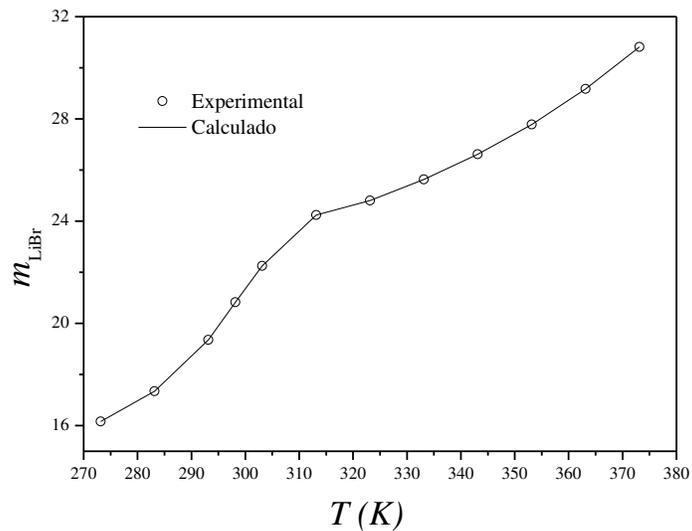


Figura 39 – Solubilidade do LiBr em água em função da Temperatura.

Sistema água- LiCl

Tabela 46 – Solubilidade do cloreto de lítio (LiCl) em H₂O.

$T (K)$	$10^{-1} K_C$	m_{LiCl}^{exp}	m_{LiCl}^{calc}
273,15	0,46204	16,0226	16,0227
283,15	0,60709	17,4063	17,4064
293,15	0,86649	19,5268	19,5269
298,15	0,91194	19,9405	19,9407
303,15	0,94828	20,2969	20,2970
313,15	1,0423	21,1712	21,1714
323,15	1,1543	22,1875	22,1876
333,15	1,2894	23,3816	23,3817
343,15	1,4560	24,8178	24,8179
353,15	1,6644	26,5782	26,5783
363,15	1,9319	28,8068	28,8070
373,15	2,2072	31,2426	31,2428

exp: extraído de LIDE (2005)

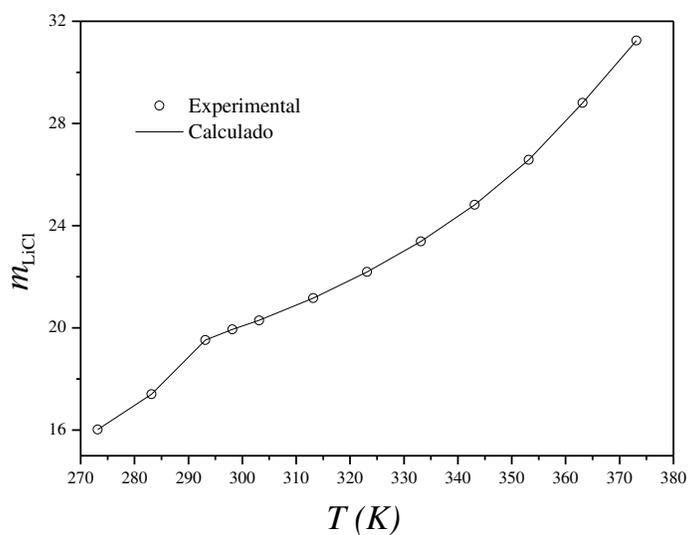


Figura 40 – Solubilidade do LiCl em água em função da Temperatura.

Sistema água-LiClO₄

Tabela 47 - Solubilidade do Perclorato de lítio (LiClO₄) em H₂O.

$T (K)$	Kc	$m_{LiClO_4}^{exp}$	$m_{LiClO_4}^{calc}$
273,15	0,0253	4,0475	4,0474
283,15	0,0400	4,5462	4,5462
293,15	0,0671	5,1732	5,1732
298,15	0,0870	5,5202	5,5202
303,15	0,1145	5,9090	5,9089
313,15	0,1994	6,7785	6,7785
323,15	0,3593	7,8471	7,8471
333,15	0,6450	9,1032	9,1032
343,15	1,1876	10,6846	10,6845
353,15	2,1274	12,5616	12,5616
363,15	3,7533	14,8882	14,8882
373,15	14,2372	23,4652	23,4651

exp: extraído de LIDE (2005)

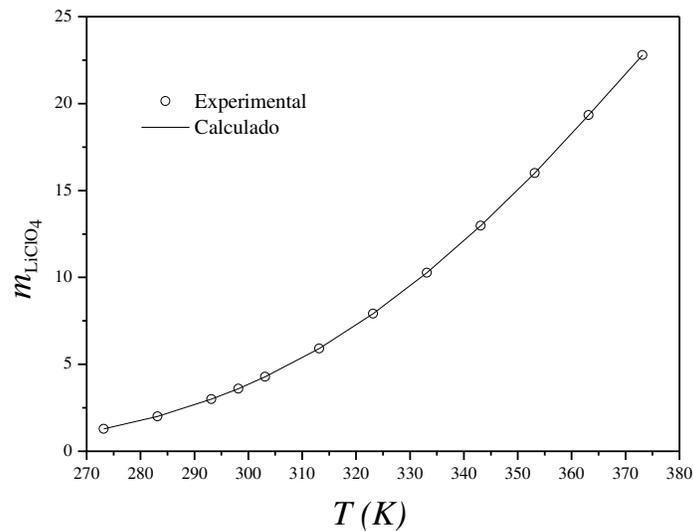


Figura 41 – Solubilidade do LiClO₄ em água em função da Temperatura.

Sistema água-LiOH

Tabela 48 - Solubilidade do Hidróxido de lítio (LiOH) em H₂O.

$T (K)$	$10^3 K_C$	m_{LiOH}^{exp}	m_{LiOH}^{calc}
273,15	2,0704	5,0557	5,0558
283,15	2,0342	5,0557	5,0558
293,15	2,0860	5,1609	5,1610
298,15	2,1086	5,2137	5,2137
303,15	2,1813	5,3196	5,3196
313,15	2,3263	5,5329	5,5329
323,15	2,5280	5,8022	5,8022
333,15	2,7334	6,0745	6,0746
343,15	3,0706	6,4612	6,4612
353,15	3,4945	6,9108	6,9108
363,15	4,0188	7,4267	7,4267
373,15	4,6588	8,0129	8,0129

exp: extraído de LIDE (2005)

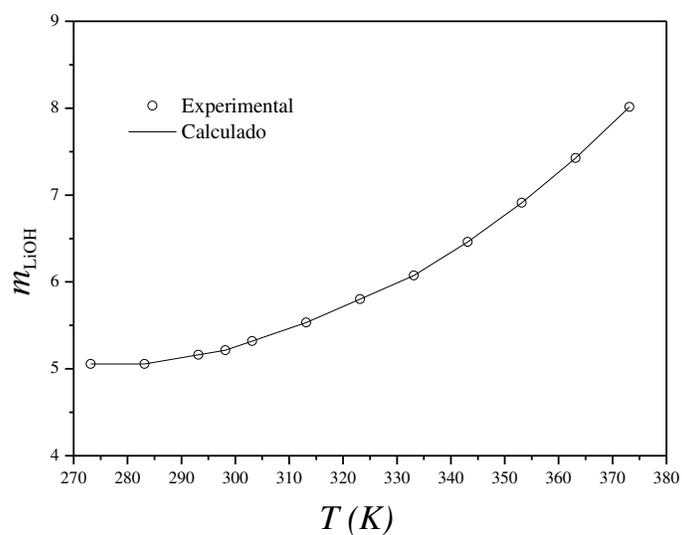


Figura 42 – Solubilidade do LiOH em água em função da Temperatura.

Sistema água-NaBr

Tabela 49 - Solubilidade do brometo de sódio (NaBr) em H₂O.

$T (K)$	$10^2 K_C$	m_{NaBr}^{exp}	m_{NaBr}^{calc}
273,15	3,3738	7,7610	7,7611
283,15	4,0911	8,2457	8,2457
293,15	5,1305	8,8640	8,8640
298,15	5,7308	9,1893	9,1894
303,15	6,4812	9,5645	9,5646
313,15	8,2541	10,3613	10,3614
323,15	10,5970	11,2721	11,2721
333,15	10,7680	11,4550	11,4551
338,15	10,3590	-	-
343,15	10,6256*	11,5477	11,5477
353,15	10,4570	11,6412	11,6412
363,15	10,2589	11,7355	11,7355
373,15	10,0287	11,8306	11,8307

exp: extraído de LIDE (2005); (*): calculado com os dados correlacionados da Tabela 23; (-) não há valores na referência.

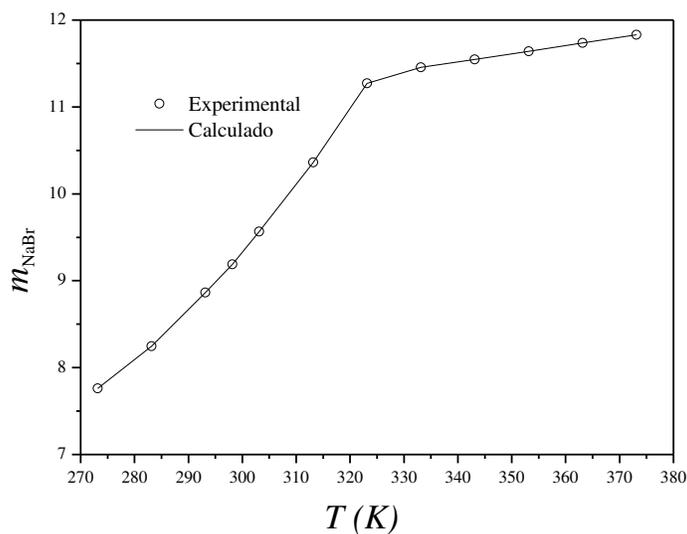


Figura 43 – Solubilidade do NaBr em água em função da Temperatura.

Sistema água-NaBrO₃

Tabela 50 - Solubilidade do Bromato de sódio (NaBrO₃) em H₂O.

$T (K)$	$10^4 K_C$	$m_{NaBrO_3}^{exp}$	$m_{NaBrO_3}^{calc}$
273,15	2,0635	1,6568	1,6568
283,15	2,7178	2,0042	2,0043
293,15	3,5108	2,4079	2,4079
298,15	3,9217	2,6132	2,6132
303,15	4,3413	2,8214	2,8214
313,15	5,1854	3,2391	3,2392
323,15	6,0188	3,6555	3,6556
333,15	6,8299	4,0705	4,0705
343,15	7,8981	4,5997	4,5997
353,15	8,3528	4,9024	4,9025

exp: extraído de LIDE (2005)

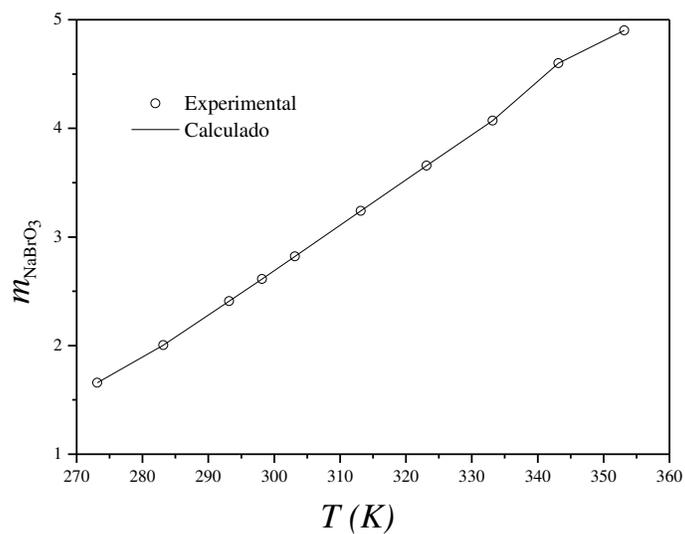


Figura 44 – Solubilidade do NaBrO₃ em água em função da Temperatura.

Sistema água-NaCl

Tabela 51 - Solubilidade do cloreto de sódio (NaCl) em H₂O.

$T (K)$	$10^2 K_C$	m_{NaCl}^{exp}	m_{NaCl}^{calc}
273,15	1,1430	6,0997	6,0998
283,15	1,1294	6,1123	6,1124
293,15	1,1174	6,1407	6,1408
298,15	1,1087	6,1534	6,1534
303,15	1,1044	6,1755	6,1756
313,15	1,0953	6,2232	6,2232
323,15	1,0874	6,2774	6,2774
333,15	1,0806	6,3383	6,3383
343,15	1,0763	6,4092	6,4092
353,15	1,0740	6,4903	6,4903
363,15	1,0731	6,5818	6,5818
373,15	1,0669	6,6707	6,6707

exp: extraído de LIDE (2005)

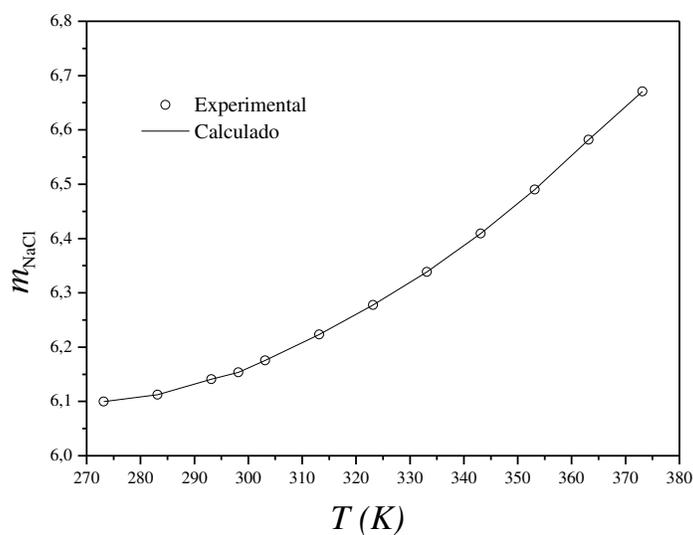


Figura 13 – Solubilidade do NaCl em água em função da Temperatura.

Sistema água-NaF

Tabela 52 - Solubilidade do Fluoreto de sódio (NaF) em H₂O.

$T (K)$	$10^4 K_C$	m_{NaF}^{exp}	m_{NaF}^{calc}
273,15	0,87071	0,8689	0,8689
283,15	0,94928	0,9202	0,9202
293,15	1,0109	0,9639	0,9640
298,15	1,0382	0,9846	0,9846
303,15	1,0648	1,0053	1,0053
313,15	1,1114	1,0441	1,0441
323,15	1,1508	1,0805	1,0805
333,15	1,1780	1,1118	1,1118
343,15	1,1976	1,1405	1,1405
353,15	1,2048	1,1641	1,1641
363,15	1,2084	1,1877	1,1877
373,15	1,1995	1,2061	1,2061

exp: extraído de LIDE (2005)

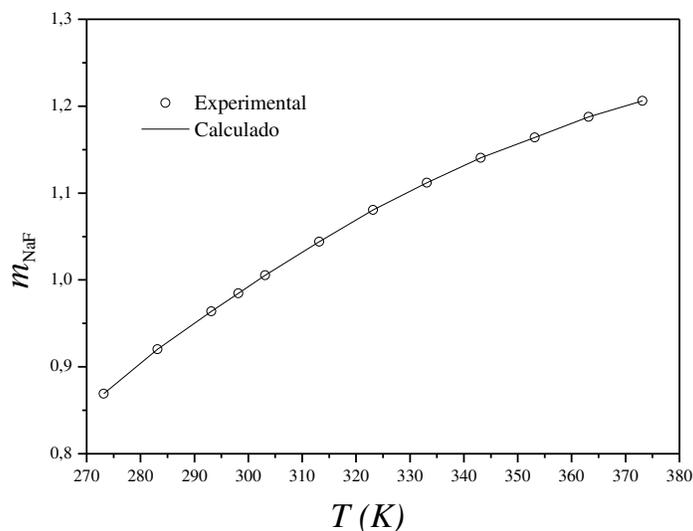


Figura 45 – Solubilidade do NaF em água em função da Temperatura.

Sistema água- NaNO_3

Tabela 53 - Solubilidade do nitrato de sódio (NaNO_3) em H_2O .

$T (K)$	$10^3 Kc$	$m_{\text{NaNO}_3}^{\text{exp}}$	$m_{\text{NaNO}_3}^{\text{calc}}$
273,15	2,8747	8,5900	8,5900
283,15	3,2102	9,3954	9,3955
293,15	3,5484	10,2672	10,2672
298,15	3,7200	10,7306	10,7307
303,15	3,8938	11,2139	11,2140
313,15	4,2490	12,2456	12,2456
323,15	4,6151	13,3743	13,3745
333,15	4,9648	14,5554	14,5556
343,15	5,3463	15,9179	15,9181
353,15	5,7013	17,3569	17,3569
358,15	5,8696*	-	18,1148
363,15	6,0508	18,9537	18,9538
373,15	6,3887	20,7357	20,7360

exp: extraído de LIDE (2005); (*): calculado com os dados correlacionados da Tabela 23; (-) não há valores na referência.

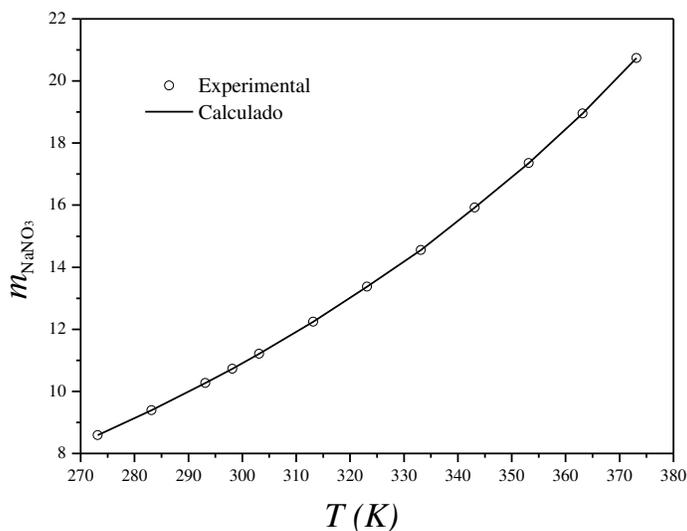


Figura 46 – Solubilidade do NaNO_3 em água em função da Temperatura.

Tabela 54 – Solubilidade do nitrato de sódio (NaNO_3) em H_2O calculado pelos parâmetros binários do ASPEN[®].

T (K)	$10^3 Kc$	$m_{\text{NaNO}_3}^{\text{exp}}$	$m_{\text{NaNO}_3}^{\text{calc}}$
273,15	4,3585	8,5900	8,5901
283,15	4,9124	9,3954	9,3955
293,15	5,4751	10,2672	10,2673
298,15	5,7615	10,7306	10,7306
303,15	6,0521	11,2139	11,2140
313,15	6,6465	12,2456	12,2457
323,15	7,2590	13,3743	13,3745
333,15	7,8440	14,5554	14,5556
343,15	8,4798	15,9179	15,9180
353,15	9,0705	17,3569	17,3571
358,15	9,3493*	-	18,1142
363,15	9,6496	18,9537	18,9539
373,15	1,0207	20,7357	20,7365

exp: extraído de LIDE (2005); (*): calculado com os dados correlacionados.

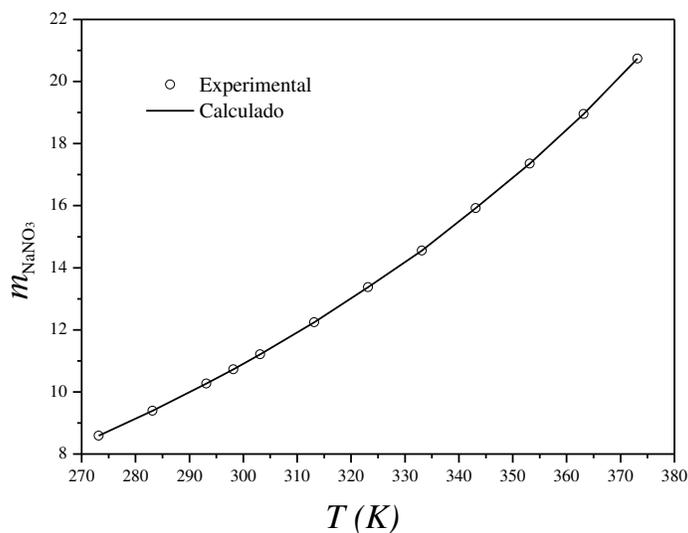


Figura 47 – Solubilidade do NaNO_3 em água em função da Temperatura (calculado com parâmetros Binários extraídos do ASPEN[®]).

Sistema água-RbBr

Tabela 55 - Solubilidade do brometo de Rubídio (RbBr) em H₂O.

$T (K)$	$10^3 K_C$	m_{RbBr}^{exp}	m_{RbBr}^{calc}
273,15	2,7226	5,4492	5,4492
283,15	3,3331	6,0712	6,0713
293,15	3,9904	6,7104	6,7104
298,15	4,3426	7,0417	7,0418
303,15	4,6843	7,3610	7,3610
313,15	5,3988	8,0158	8,0158
323,15	6,0612	8,6302	8,6302
333,15	6,7967	9,3007	9,3008
343,15	7,4195	9,9081	9,9082
353,15	8,0141	10,5201	10,5202
363,15	8,5604	11,1319	11,1320
373,15	8,9594	11,6861	11,6862

exp: extraído de LIDE (2005)

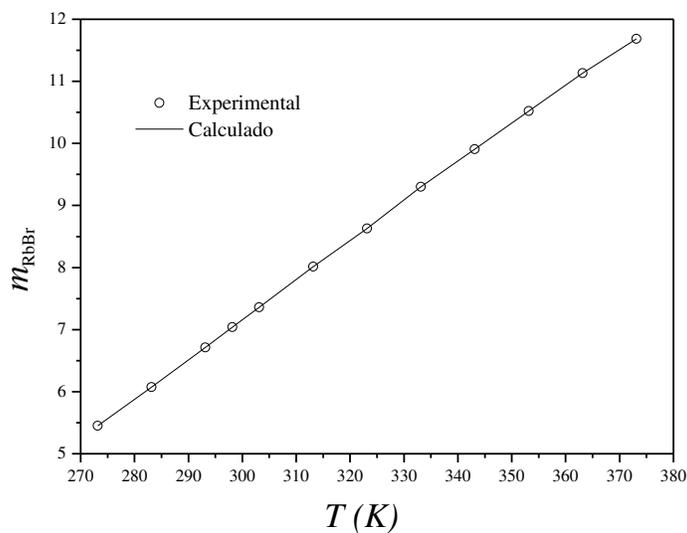


Figura 48 – Solubilidade do RbBr em água em função da Temperatura.

Sistema água-RbCl

Tabela 56 - Solubilidade do cloreto de Rubídio (RbCl) em H₂O.

$T (K)$	$10^3 K_C$	m_{RbCl}^{exp}	m_{RbCl}^{calc}
273,15	4,3488	6,3878	6,3879
283,15	5,1308	6,9461	6,9461
293,15	5,9063	7,4913	7,4913
298,15	6,2964	7,7632	7,7633
303,15	6,6818	8,0319	8,0319
313,15	7,4344	8,5593	8,5594
323,15	8,1700	9,0819	9,0820
333,15	8,8392	9,5801	9,5801
343,15	9,4715	10,0750	10,0751
353,15	10,039	10,5595	10,5596
363,15	10,532	11,0342	11,0343
373,15	10,920	11,4909	11,4910

exp: extraído de LIDE (2005)

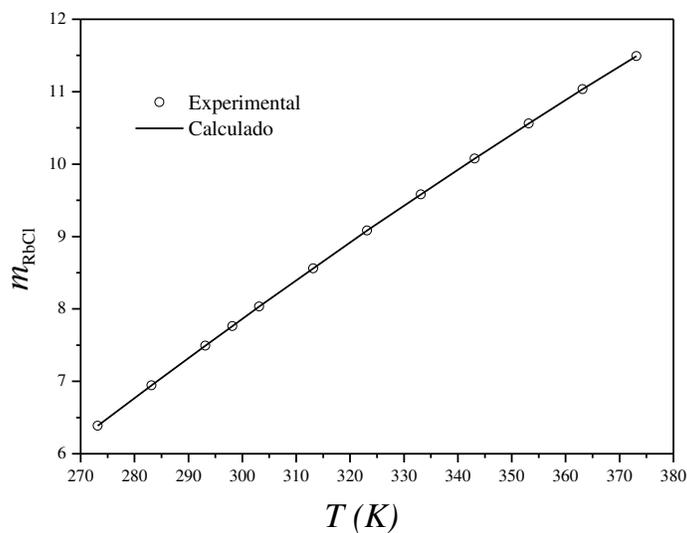


Figura 49 – Solubilidade do RbCl em água em função da Temperatura.

Sistema água-RbI

Tabela 57 - Solubilidade do Iodeto de Rubídio (RbI) em H₂O.

$T (K)$	$10^3 K_C$	m_{RbI}^{exp}	m_{RbI}^{calc}
273,15	3,3132	5,9445	5,9445
283,15	4,1409	6,6650	6,6650
293,15	5,0336	7,3959	7,3960
298,15	5,5255	7,7812	7,7813
303,15	6,0127	8,1566	8,1567
313,15	6,9965	8,9003	8,9003
323,15	7,9997	9,6471	9,6472
333,15	8,9806	10,3833	10,3834
343,15	9,9851	11,1455	11,1456
353,15	10,878	11,8713	11,8713
363,15	11,597	12,5393	12,5394
373,15	12,332	13,2635	13,2636

exp: extraído de LIDE (2005)

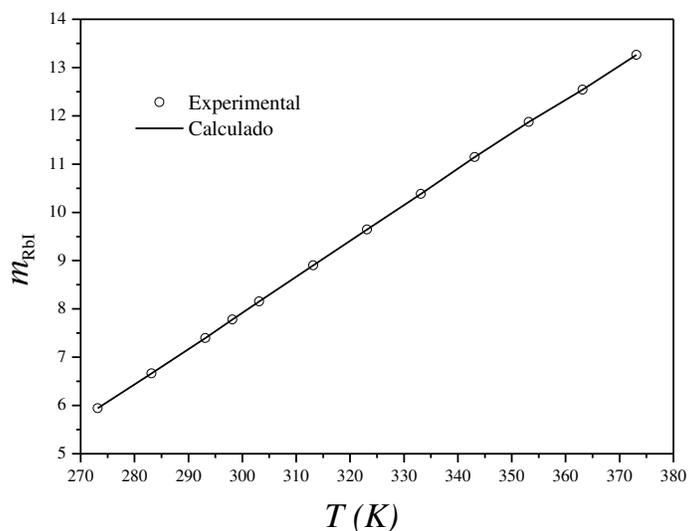


Figura 50 – Solubilidade do RbI em água em função da Temperatura.

Sistema água-RbNO₃

Tabela 58 - Solubilidade do nitrato de Rubídio (RbNO₃) em H₂O.

$T (K)$	$10^3 K_C$	$m_{RbNO_3}^{exp}$	$m_{RbNO_3}^{calc}$
273,15	0,19110	1,3302	1,3302
283,15	0,50215	2,2603	2,2603
293,15	1,2203	3,5874	3,5875
298,15	1,8459	4,4087	4,4087
303,15	2,7716	5,3713	5,3713
313,15	5,8676	7,6773	7,6774
323,15	1,1300	10,5173	10,5174
333,15	19,586	13,8926	13,8927
343,15	30,010	17,6108	17,6110
353,15	41,501	21,5911	21,5912
363,15	52,074	25,5091	25,5093
373,15	60,886	29,2877	29,2880

exp: extraído de LIDE (2005)

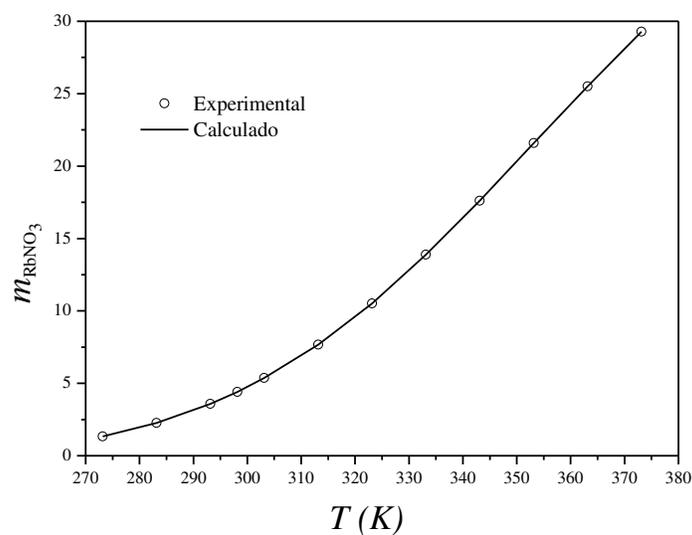


Figura 51 – Solubilidade do RbNO₃ em água em função da Temperatura.

Sistema metanol-KCl

Tabela 59 - Solubilidade do cloreto de potássio (KCl) em CH₃OH.

$T (K)$	$10^3 Kc$	m_{KCl}^{exp}	m_{KCl}^{calc}
298,15	1,5737	0,04926	0,04926
303,15	1,6356	0,05064	0,05064
313,15	1,7995	0,05423	0,05423
323,15	1,9529	0,05763	0,05763
333,15	2,1178	0,06132	0,06132

exp: extraído de PINHO (2005)

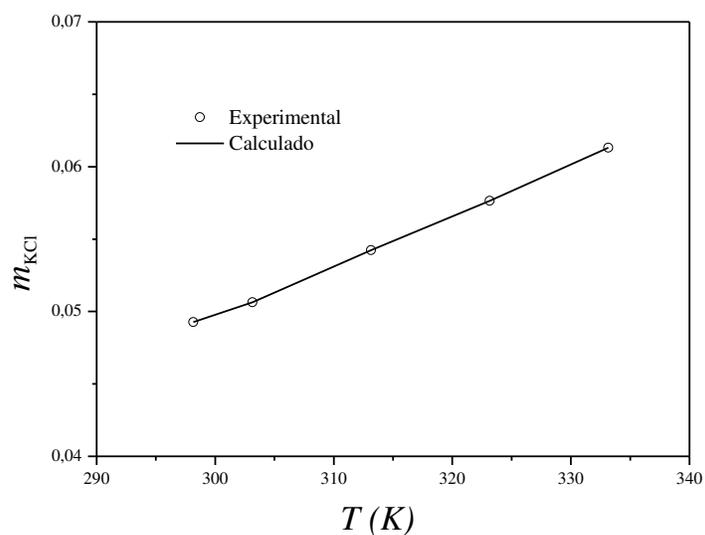


Figura 52 – Solubilidade do KCl em metanol em função da Temperatura.

Sistema metanol-NaBr

Tabela 60 - Solubilidade do brometo de sódio (NaBr) em CH₃OH.

$T (K)$	$10^3 Kc$	m_{NaBr}^{exp}	m_{NaBr}^{calc}
298,15	4,6663	0,96070	0,96070
303,15	4,4316	0,94681	0,94682
313,15	4,0613	0,92483	0,92483
323,15	3,7401	0,90508	0,90508
333,15	3,4472	0,88619	0,88619

exp: extraído de PINHO (2005)

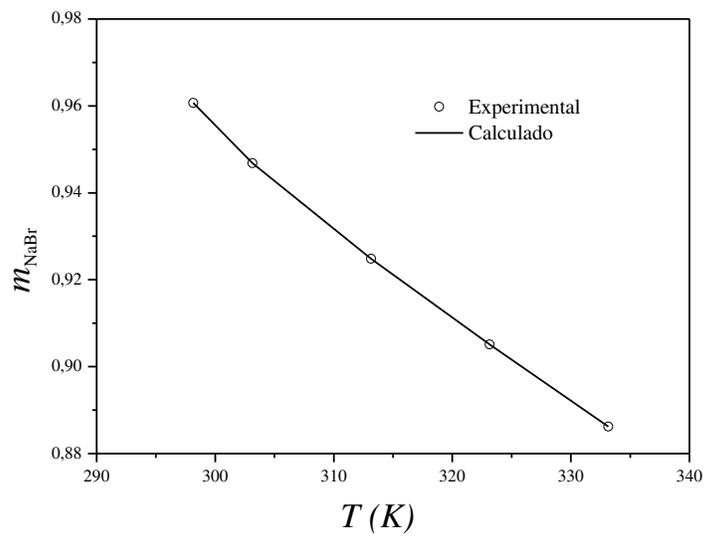


Figura 53 – Solubilidade do NaBr em metanol em função da Temperatura.

Sistema metanol-NaCl

Tabela 61 - Solubilidade do cloreto de sódio (NaCl) em CH₃OH.

$T (K)$	$10^5 Kc$	m_{NaCl}^{exp}	m_{NaCl}^{calc}
298,15	2,3140	0,14848	0,14848
303,15	2,2738	0,14684	0,14684
313,15	2,1554	0,14137	0,14137
323,15	1,9904	0,13317	0,13317
333,15	1,9389	0,13154	0,13154

exp: extraído de PINHO (2005)

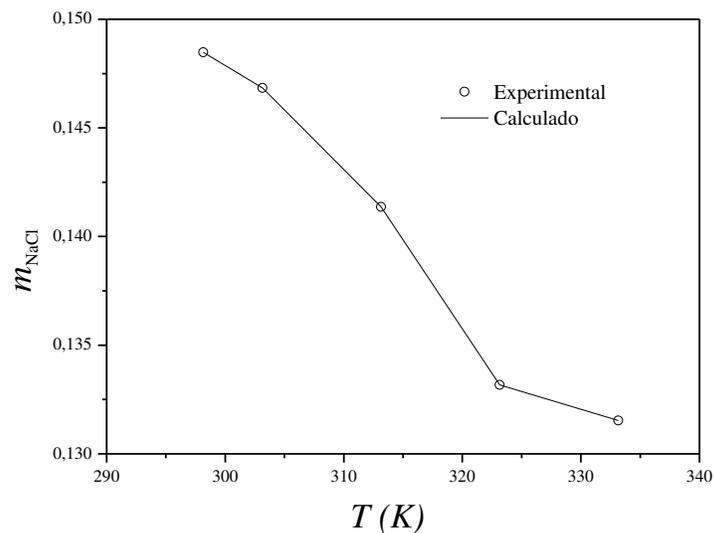


Figura 15 – Solubilidade do NaCl em metanol em função da Temperatura.

Sistema etanol-NaBr

Tabela 62 - Solubilidade do brometo de sódio (NaBr) em C₂H₅OH.

$T (K)$	$10^3 Kc$	m_{NaBr}^{exp}	m_{NaBr}^{calc}
298.15	2.2289	0.14004	0.14004
323.15	2.0288	0.13544	0.13544
348.15	1.7734	0.12861	0.12861

exp: extraído de PINHO (2005)

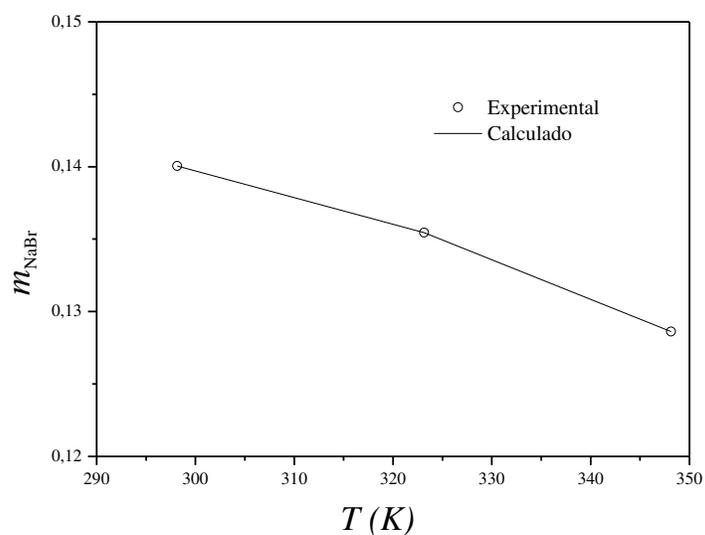


Figura 16 – solubilidade do NaBr em etanol em função da Temperatura.

Sistema água-metanol-NaBr

Tabela 63 – Solubilidade do brometo de sódio (NaBr) a temperatura de 298,15 K em mistura de H₂O e CH₃OH.

$10^2 Kc$	$n_{H_2O}^0$	$n_{CH_3OH}^0$	Solubilidade n_{NaBr}^{exp}	Solubilidade n_{NaBr}^{calc}
2,3784	0,45088	2,28155	0,18244	0,18244
3,0050	0,84901	1,90940	0,22862	0,22862
3,9977	1,19469	1,56731	0,27463	0,27463
5,0660	1,49575	1,26146	0,31716	0,31716
5,3839	1,77939	1,00125	0,34853	0,34853
5,2021	2,05294	0,77014	0,37261	0,37261
5,3410	2,28945	0,55193	0,39915	0,39915
5,5008	2,49908	0,35149	0,42487	0,42487
5,6471	2,68517	0,16793	0,44944	0,44944

exp: extraído de PINHO (2005)

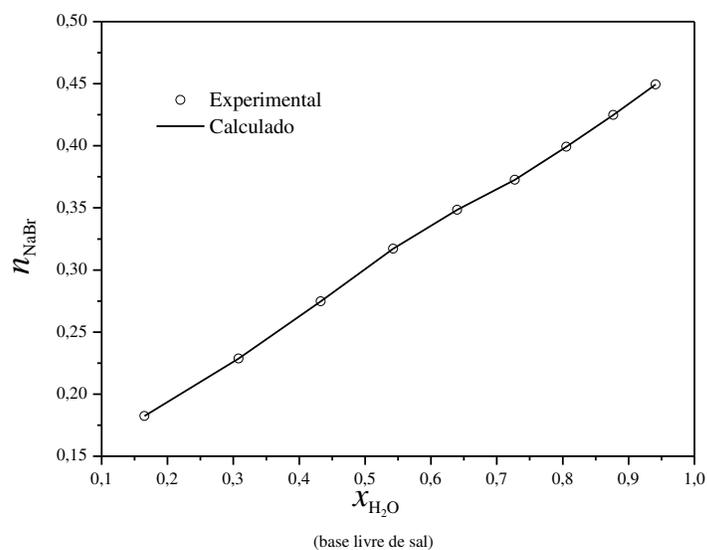


Figura 17 – Solubilidade do NaBr em mistura de água-metanol a 298,15K em função da concentração dos solventes

Tabela 64 – Solubilidade do brometo de sódio (NaBr) a temperatura de 323,15 K em mistura de H₂O e CH₃OH.

$10^2 Kc$	$n_{H_2O}^0$	$n_{CH_3OH}^0$	Solubilidade n_{NaBr}^{exp}	Solubilidade n_{NaBr}^{calc}
2,0795	0,45222	2,28829	0,18011	0,18011
2,6755	0,84967	1,91088	0,22805	0,22805
3,5940	1,19355	1,56582	0,27529	0,27529
4,6238	1,49142	1,25781	0,31906	0,31906
5,6438	1,74973	0,98456	0,35892	0,35892
6,7074	1,97124	0,73949	0,39646	0,39646
7,6580	2,16373	0,52162	0,43060	0,43060
8,6988	2,32280	0,32670	0,46345	0,46345
9,8099	2,45215	0,15336	0,49478	0,49478

exp: extraído de PINHO (2005)

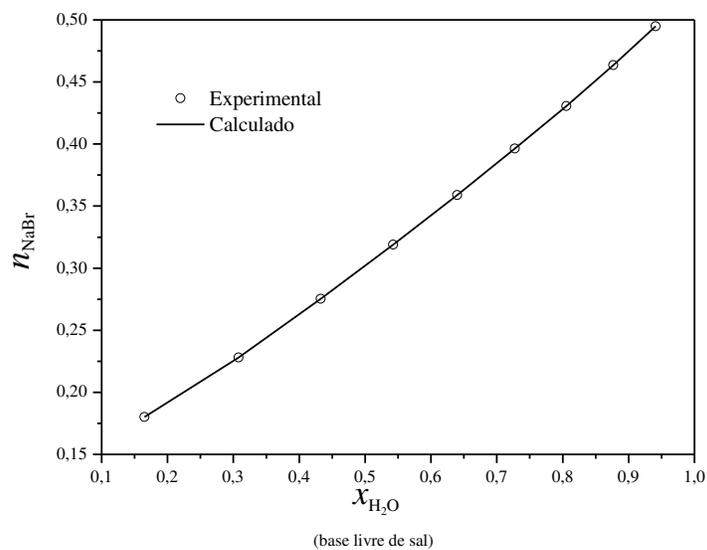


Figura 54 – Solubilidade do NaBr em mistura de água-metanol a 323,15K em função da concentração dos solventes

Sistema água-etanol-NaBr

Tabela 65 – Solubilidade do brometo de sódio (NaBr) a temperatura de 298,15 K em mistura de H₂O e C₂H₅OH.

$10^2 Kc$	$n_{H_2O}^0$	$n_{C_2H_5OH}^0$	Solubilidade n_{NaBr}^{exp}	Solubilidade n_{NaBr}^{calc}
1,0359	0,50775	1,78703	0,08287	0,08287
1,1671	0,95865	1,49954	0,13264	0,13264
2,2466	1,33540	1,21850	0,19251	0,19251
3,3405	1,66250	0,97519	0,24417	0,24417
3,6698	1,96725	0,76930	0,28300	0,28300
4,8141	2,19790	0,57300	0,33051	0,33051
5,2046	2,41186	0,40422	0,36861	0,36861
5,4660	2,59060	0,25327	0,40490	0,40490
5,5830	2,73957	0,11904	0,43892	0,43892

exp: extraído de PINHO (2005)

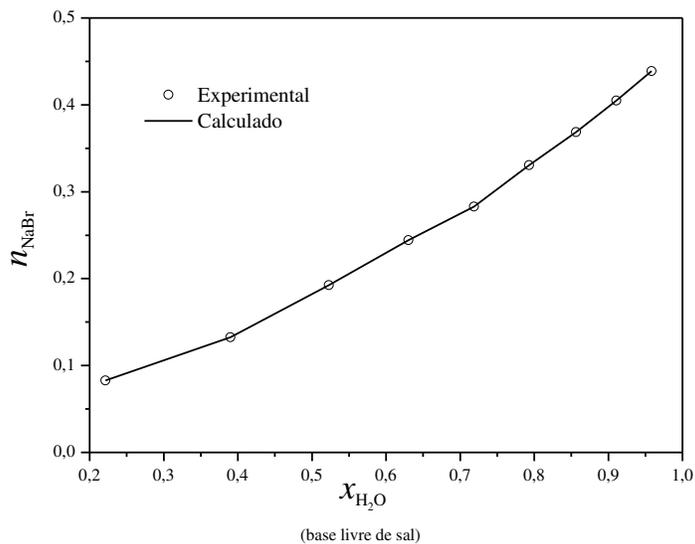


Figura 18 – Solubilidade do NaBr em mistura de água-etanol a 298,15K em função da concentração dos solventes.

Tabela 66 - Solubilidade do brometo de sódio (NaBr) a temperatura de 323,15 K em mistura de H₂O e C₂H₅OH.

$10^2 Kc$	$n_{H_2O}^0$	$n_{C_2H_5OH}^0$	Solubilidade n_{NaBr}^{exp}	Solubilidade n_{NaBr}^{calc}
1,1416	0,50601	1,78092	0,08591	0,08591
2,6229	0,92947	1,45389	0,15819	0,15819
4,8023	1,28209	1,16986	0,22362	0,22362
6,9853	1,57855	0,92595	0,28092	0,28092
8,7005	1,82842	0,71501	0,33161	0,33162
9,6488	2,04197	0,53235	0,37601	0,37601
1,0177	2,21960	0,37199	0,41670	0,41670
1,0368	2,36661	0,23137	0,45392	0,45393
1,0435	2,48409	0,10794	0,48862	0,48862

exp: extraído de PINHO (2005)

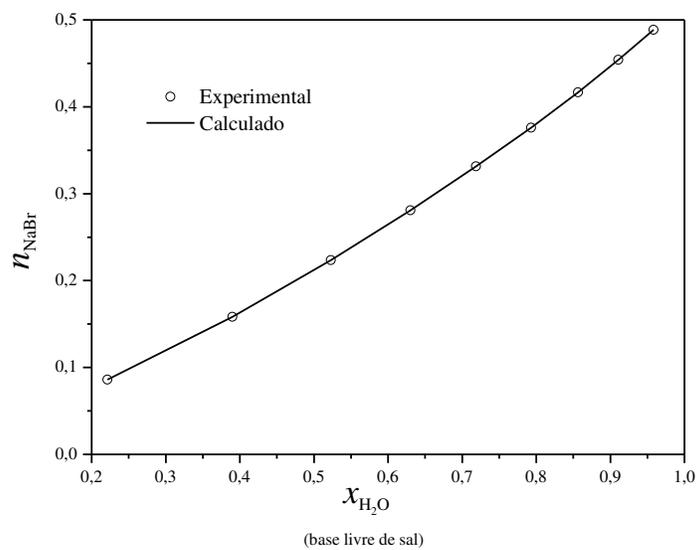


Figura 55 – Solubilidade do NaBr em mistura de água-etanol a 323,15K em função da concentração dos solventes

Tabela 67 - Solubilidade do brometo de sódio (NaBr) a temperatura de 348,15 K em mistura de H₂O e C₂H₅OH.

$10^2 Kc$	$n_{H_2O}^0$	$n_{C_2H_5OH}^0$	Solubilidade n_{NaBr}^{exp}	Solubilidade n_{NaBr}^{calc}
1,1951	0,50484	1,77679	0,08796	0,08796
2,6062	0,92709	1,45017	0,16027	0,16027
4,7163	1,27727	1,16546	0,22644	0,22644
6,9133	1,56916	0,92044	0,28503	0,28503
8,6275	1,81410	0,70941	0,33663	0,33663
9,5011	2,02415	0,52770	0,38121	0,38121
10,092	2,19532	0,36792	0,42278	0,42278
10,154	2,34145	0,22905	0,45937	0,45937
10,278	2,45304	0,10670	0,49461	0,49461

exp: extraído de PINHO (2005)

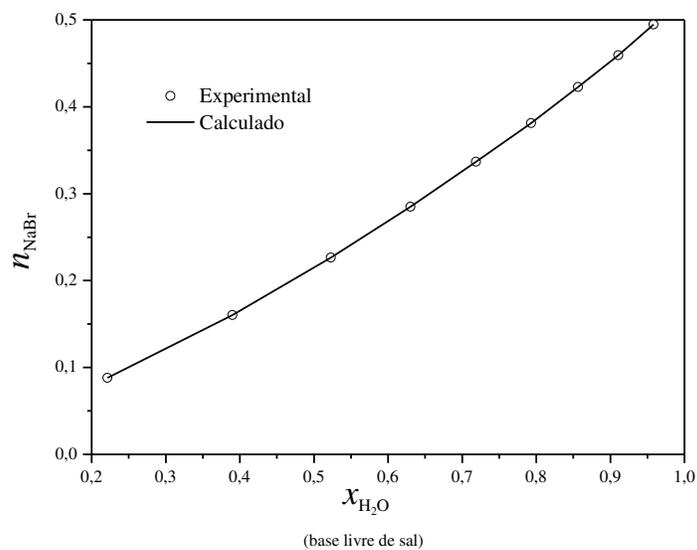


Figura 56 – Solubilidade do NaBr em mistura de água-etanol a 348,15K em função da concentração dos solventes

Sistema metanol-etanol-NaBr

Tabela 68 - Solubilidade do brometo de sódio (NaBr) a temperatura de 298,15 K em mistura de CH₃OH e C₂H₅OH.

$10^2 Kc$	$n_{CH_3OH}^0$	$n_{C_2H_5OH}^0$	Solubilidade n_{NaBr}^{exp}	Solubilidade n_{NaBr}^{calc}
0,97285	0,30357	1,88561	0,03310	0,03310
1,2821	0,59224	1,66115	0,04371	0,04371
1,7113	0,88194	1,43061	0,05671	0,05671
1,9312	1,16494	1,20881	0,06789	0,06789
2,2109	1,43233	0,99503	0,08034	0,08034
2,4485	1,69205	0,78589	0,09310	0,09310
2,7233	1,94361	0,57936	0,10723	0,10723
2,7167	2,19066	0,38163	0,11882	0,11882
2,7630	2,42745	0,18780	0,13186	0,13186

exp: extraído de PINHO (2005)

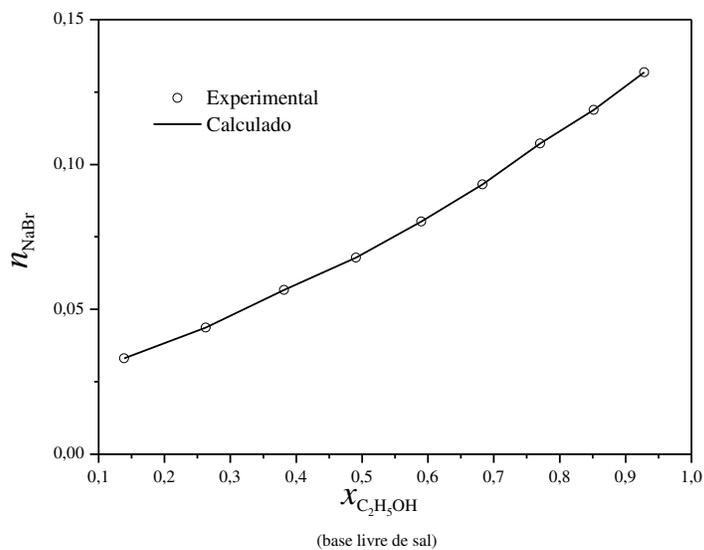


Figura 19 – Solubilidade do NaBr em mistura de etanol-metanol a 298,15K em função da concentração dos solventes.

Tabela 69 - Solubilidade do brometo de sódio (NaBr) a temperatura de 323,15 K em mistura de CH₃OH e C₂H₅OH.

$Kc \cdot 10^2$	$n_{CH_3OH}^0$	$n_{C_2H_5OH}^0$	Solubilidade n_{NaBr}^{exp}	Solubilidade n_{NaBr}^{calc}
0,84960	0,30402	1,88838	0,03172	0,03154
1,0930	0,59354	1,66480	0,04166	0,04147
1,4116	0,88487	1,43537	0,05367	0,05346
1,5929	1,16931	1,21335	0,06449	0,06429
1,8188	1,43847	0,99929	0,07652	0,07633
1,9860	1,70083	0,78996	0,08854	0,08838
2,1499	1,95661	0,58323	0,10144	0,10131
2,1515	2,20621	0,38434	0,11277	0,11267
2,1968	2,44571	0,18922	0,12555	0,12550

exp: extraído de PINHO (2005)

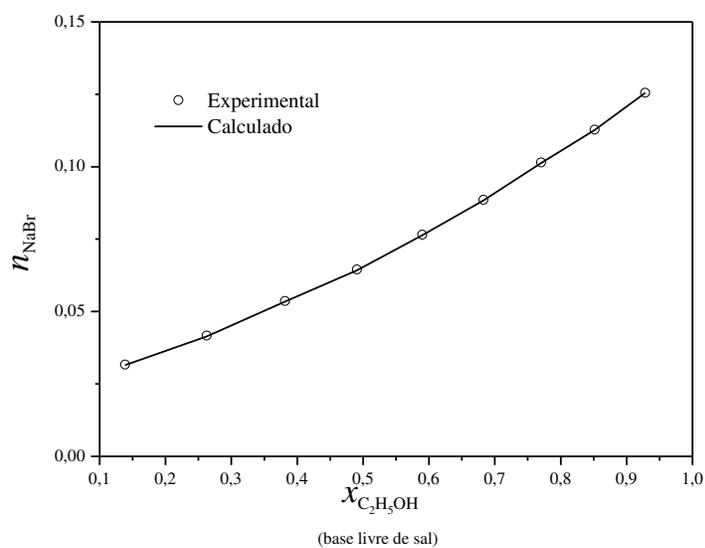


Figura 57 – Solubilidade do NaBr em mistura de etanol-metanol a 323,15K em função da concentração .

APÊNDICE C

RESPOSTAS DA MODELAGEM COMPARADAS COM OS DADOS EXPERIMENTAIS NO EQUILÍBRIO LÍQUIDO VAPOR.

Ebulimetria

Tabela 70 – Elevação do ponto de Ebulição pela adição de NaCl em água.

n_{NaCl}^0	$n_{H_2O}^0$	$T^{exp} (K)$	$T^{calc} (K)$
0,16358	54,97777	373,3010	373,3166
0,33263	54,42935	373,4580	373,4718
0,49895	53,88981	373,6210	373,6288
0,67553	53,31696	373,7980	373,8023
0,83808	52,78963	373,9710	373,9695
1,00115	52,26064	374,1460	374,1453
1,18714	51,65726	374,3480	374,3567
1,39590	50,98006	374,6030	374,6090
1,56700	50,42497	374,8250	374,8285
1,75300	49,82160	375,0500	375,0808
1,92428	49,26596	375,3200	375,3264
2,09846	48,70088	375,5600	375,5898
2,28360	48,10028	375,8440	375,8853
2,45539	47,54297	376,1050	376,1743
2,62855	46,98123	376,3990	376,4806

exp: extraídos de HAKUTA *et al* (1974)

Equilíbrio líquido vapor

Sistema água-KCl

Tabela 71 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-KCl a temperatura de 373,15K.

$P(atm)$	$x_{H_2O}^{exp}$	$y_{H_2O}^{exp}$	$x_{H_2O}^{calc}$	$y_{H_2O}^{calc}$	$x_{H_2O}^{calc,(1)}$	$y_{H_2O}^{calc,(1)}$
0,98402	0,9911	1,0	0,9912	1,0	0,9913	1,0
0,96797	0,9823	1,0	0,9820	1,0	0,9821	1,0
0,93586	0,9652	1,0	0,9645	1,0	0,9646	1,0
0,90257	0,9487	1,0	0,9474	1,0	0,9474	1,0
0,86730	0,9328	1,0	0,9302	1,0	0,9299	1,0
0,83099	0,9173	1,0	0,9130	1,0	0,9122	1,0
0,79980	0,9024	1,0	0,8984	1,0	0,8972	1,0

exp: extraído de MACEDO (1989); (1) calculado com parâmetros binários extraídos do ASPEN®.

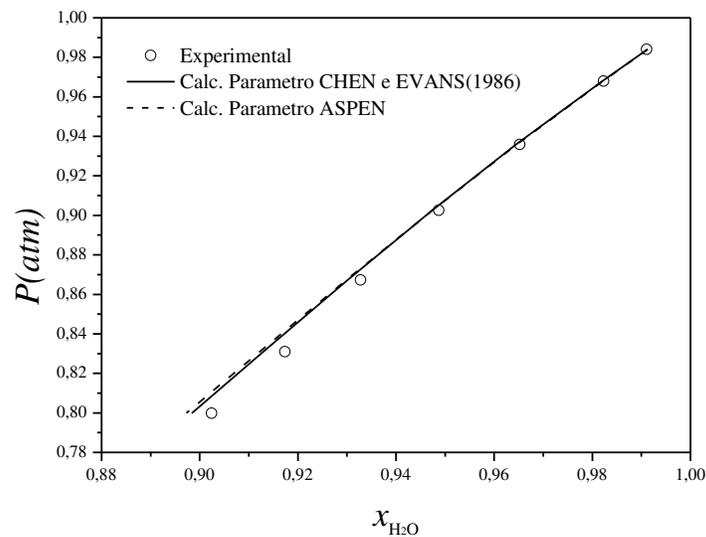


Figura 23 – Curva da pressão de vapor do sistema água-KCl a 373,15K.

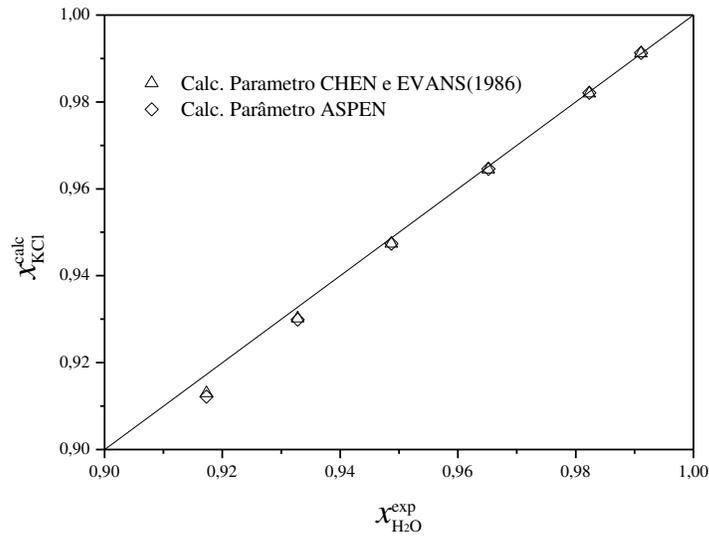


Figura 58 – Paridade entre as frações molar calculada e experimental de água no sistema água-KCl a 373,15K.

Sistema água- KNO₃

Tabela 72 - Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água- KNO₃ a temperatura de 343,15K.

$P(atm)$	$x_{H_2O}^{exp}$	$y_{H_2O}^{exp}$	$x_{H_2O}^{calc}$	$y_{H_2O}^{calc}$	$x_{H_2O}^{calc,(1)}$	$y_{H_2O}^{calc,(1)}$
0,2971	0,9806	1,0	0,9756	1,0	0,9754	1,0
0,2895	0,9619	1,0	0,9514	1,0	0,9514	1,0
0,2845	0,9487	1,0	0,9331	1,0	0,9341	1,0
0,2737	0,9174	1,0	0,8923	1,0	0,8974	1,0
0,2516	0,8473	1,0	0,8171	1,0	0,8320	1,0

exp: extraído de MACEDO (1989); (1) calculado com parâmetros binários extraídos do ASPEN®

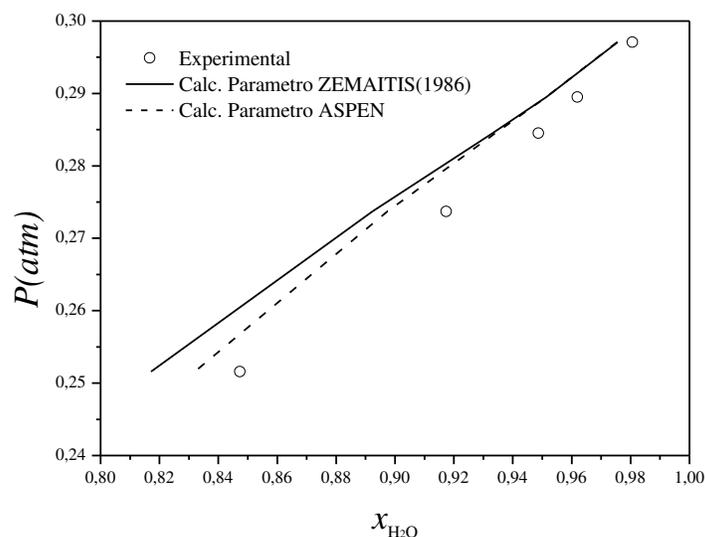


Figura 59 – Curva da pressão de vapor do sistema água- KNO_3 a 343,15K.

Tabela 73 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água- KNO_3 a temperatura de 353,15K.

$P(\text{atm})$	$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{exp}}$	$y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{exp}}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{calc}}$	$y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{calc}}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{calc},(1)}$	$y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{calc},(1)}$
0,4515	0,9806	1,0	0,9757	1,0	0,9755	1,0
0,4394	0,9619	1,0	0,9501	1,0	0,9501	1,0
0,4316	0,9487	1,0	0,9312	1,0	0,9323	1,0
0,4142	0,9174	1,0	0,8877	1,0	0,8934	1,0
0,3792	0,8473	1,0	0,8100	1,0	0,8258	1,0

exp: extraído de MACEDO (1989); (1) calculado com parâmetros binários extraídos do ASPEN[®]

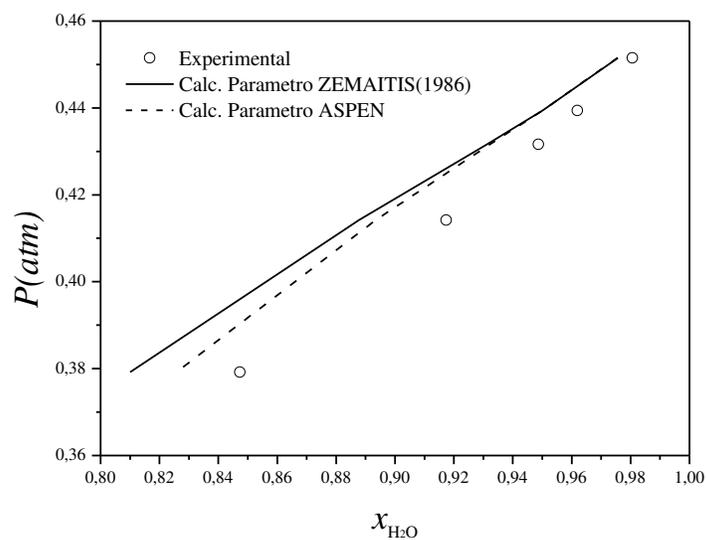


Figura 60 – Curva da pressão de vapor do sistema água- KNO_3 a 353,15K.

Tabela 74 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água- KNO_3 a temperatura de 363,15K.

$P(atm)$	$x_{H_2O}^{exp}$	$y_{H_2O}^{exp}$	$x_{H_2O}^{calc}$	$y_{H_2O}^{calc}$	$x_{H_2O}^{calc.(1)}$	$y_{H_2O}^{calc.(1)}$
0,6703	0,9823	1,0	0,9783	1,0	0,9781	1,0
0,6498	0,9619	1,0	0,9491	1,0	0,9492	1,0
0,6379	0,9487	1,0	0,9294	1,0	0,9306	1,0
0,6118	0,9174	1,0	0,8848	1,0	0,8909	1,0
0,5585	0,8473	1,0	0,8052	1,0	0,8217	1,0

exp: extraído de MACEDO (1989); (1) calculado com parâmetros binários extraídos do ASPEN®

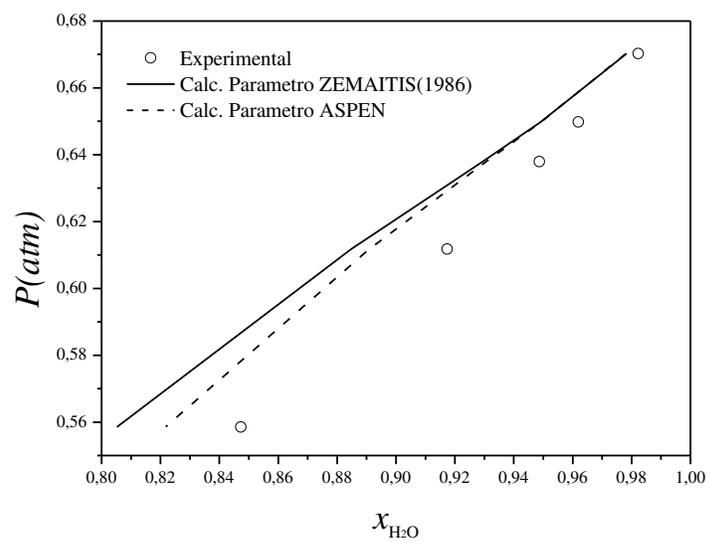


Figura 61 – Curva da pressão de vapor do sistema água- KNO_3 a 363,15K.

Tabela 75 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água- KNO₃ a temperatura de 373,15K.

$P(atm)$	$x_{H_2O}^{exp}$	$y_{H_2O}^{exp}$	$x_{H_2O}^{calc}$	$y_{H_2O}^{calc}$	$x_{H_2O}^{calc,(1)}$	$y_{H_2O}^{calc,(1)}$
0,9865	0,9911	1,0	0,9921	1,0	0,9920	1,0
0,9839	0,9911	1,0	0,9902	1,0	0,9902	1,0
0,9723	0,9823	1,0	0,9815	1,0	0,9813	1,0
0,9695	0,9823	1,0	0,9792	1,0	0,9790	1,0
0,9473	0,9652	1,0	0,9580	1,0	0,9578	1,0
0,9323	0,9569	1,0	0,9413	1,0	0,9418	1,0
0,9243	0,9487	1,0	0,9319	1,0	0,9329	1,0
0,9215	0,9487	1,0	0,9286	1,0	0,9299	1,0
0,9020	0,9328	1,0	0,9052	1,0	0,9089	1,0
0,8840	0,9174	1,0	0,8841	1,0	0,8903	1,0
0,8831	0,9174	1,0	0,8830	1,0	0,8894	1,0
0,8657	0,9024	1,0	0,8636	1,0	0,8726	1,0
0,8339	0,8740	1,0	0,8303	1,0	0,8437	1,0
0,8053	0,8473	1,0	0,8026	1,0	0,8195	1,0
0,8040	0,8473	1,0	0,8013	1,0	0,8184	1,0

exp: extraído de MACEDO (1989); (1) calculado com parâmetros binários extraídos do ASPEN®

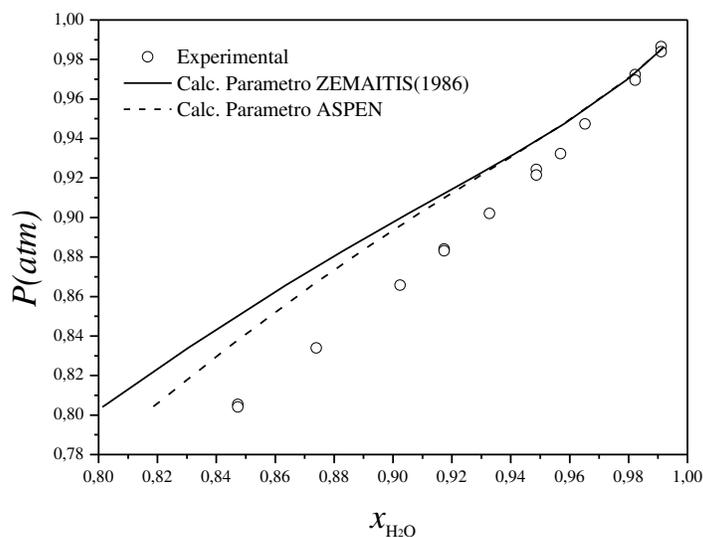


Figura 24 – Curva da pressão de vapor do sistema água- KNO₃ a 373,15K.

Sistema água-LiBr

Tabela 76 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-LiBr a temperatura de 303,15K.

$P(atm)$	$x_{H_2O}^{exp}$	$y_{H_2O}^{exp}$	$x_{H_2O}^{calc}$	$y_{H_2O}^{calc}$
0,0386	0,9737	1,0	0,9668	1,0
0,0224	0,8880	1,0	0,8674	1,0

exp: extraído de MACEDO (1989)

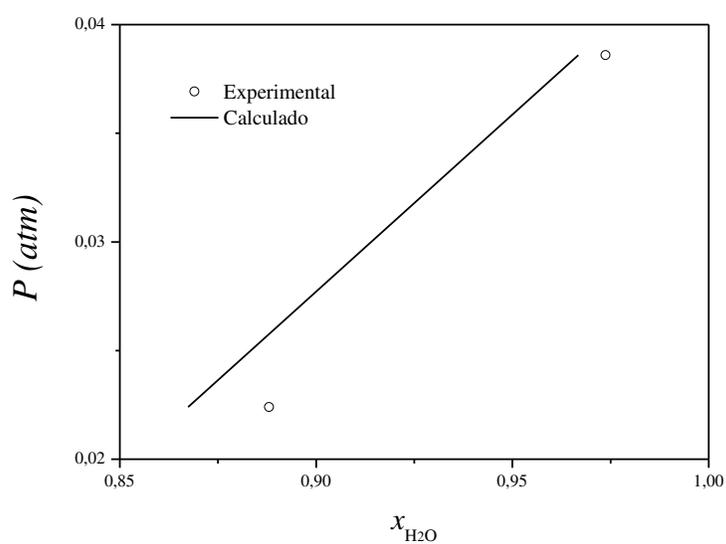


Figura 62 – Curva da pressão de vapor do sistema água-LiBr a 303,15K.

Tabela 77 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-LiBr a temperatura de 323,15K.

$P(atm)$	$x_{H_2O}^{exp}$	$y_{H_2O}^{exp}$	$x_{H_2O}^{calc}$	$y_{H_2O}^{calc}$
0,1102	0,9652	1,0	0,9615	1,0
0,0997	0,9407	1,0	0,9385	1,0
0,0879	0,9173	1,0	0,9151	1,0
0,0708	0,8880	1,0	0,8800	1,0

exp: extraído de MACEDO (1989)

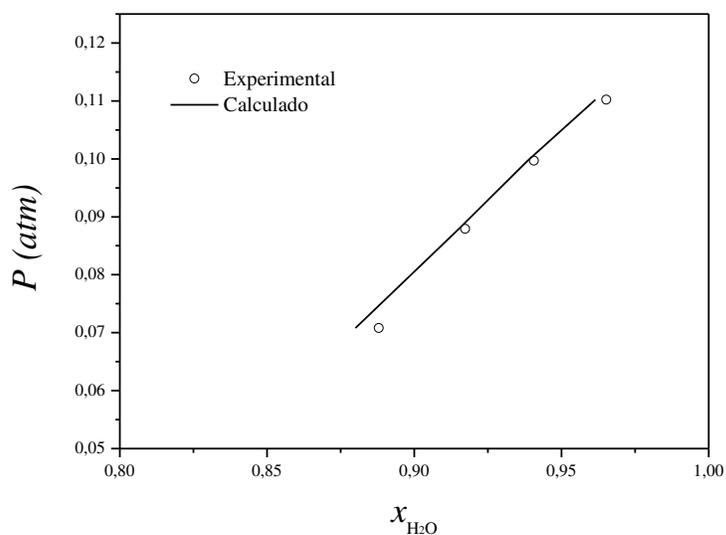


Figura 63 – Curva da pressão de vapor do sistema água-LiBr a 323,15K.

Tabela 78 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-LiBr a temperatura de 373,15K.

$P (atm)$	$x_{H_2O}^{exp}$	$y_{H_2O}^{exp}$	$x_{H_2O}^{calc}$	$y_{H_2O}^{calc}$
0,9841	0,9911	1,0	0,9917	1,0
0,9840	0,9911	1,0	0,9917	1,0
0,9645	0,9823	1,0	0,9825	1,0
0,9453	0,9737	1,0	0,9750	1,0
0,9211	0,9652	1,0	0,9667	1,0
0,8981	0,9569	1,0	0,9596	1,0
0,8724	0,9487	1,0	0,9524	1,0
0,8436	0,9407	1,0	0,9448	1,0
0,8159	0,9328	1,0	0,9378	1,0
0,7549	0,9173	1,0	0,9229	1,0
0,7179	0,9098	1,0	0,9139	1,0
0,6823	0,9024	1,0	0,9053	1,0
0,6497	0,8952	1,0	0,8972	1,0
0,5507	0,8740	1,0	0,8712	1,0
0,5480	0,8740	1,0	0,8705	1,0
0,4310	0,8473	1,0	0,8343	1,0
0,4237	0,8473	1,0	0,8318	1,0

exp: extraído de MACEDO (1989)

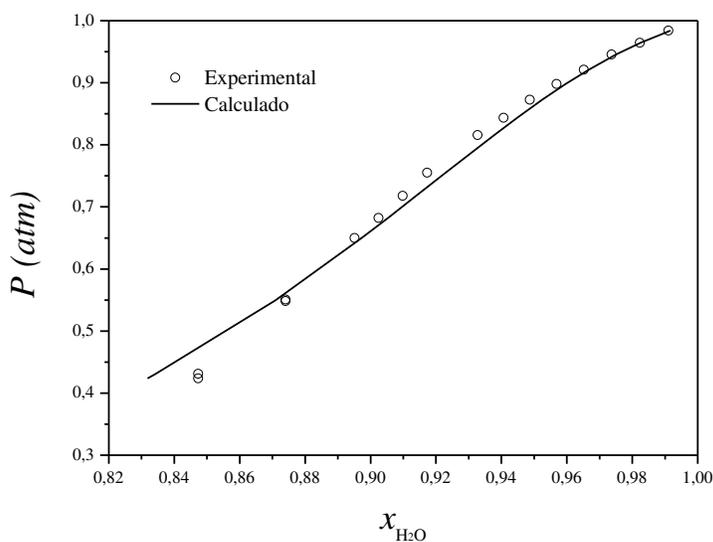


Figura 64 – Curva da pressão de vapor do sistema água-LiBr a 373,15K.

Sistema água-LiCl

Tabela 79 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-LiCl a temperatura de 373,15K.

$P(atm)$	$x_{H_2O}^{exp}$	$y_{H_2O}^{exp}$	$x_{H_2O}^{calc}$	$y_{H_2O}^{calc}$
0,9842	0,9911	1,0	0,9917	1,0
0,9665	0,9823	1,0	0,9831	1,0
0,9249	0,9652	1,0	0,9668	1,0
0,8751	0,9487	1,0	0,9509	1,0
0,8257	0,9328	1,0	0,9369	1,0
0,7691	0,9173	1,0	0,9217	1,0
0,7112	0,9024	1,0	0,9063	1,0
0,5902	0,8740	1,0	0,8729	1,0
0,4823	0,8473	1,0	0,8388	1,0

exp: extraído de MACEDO (1989)

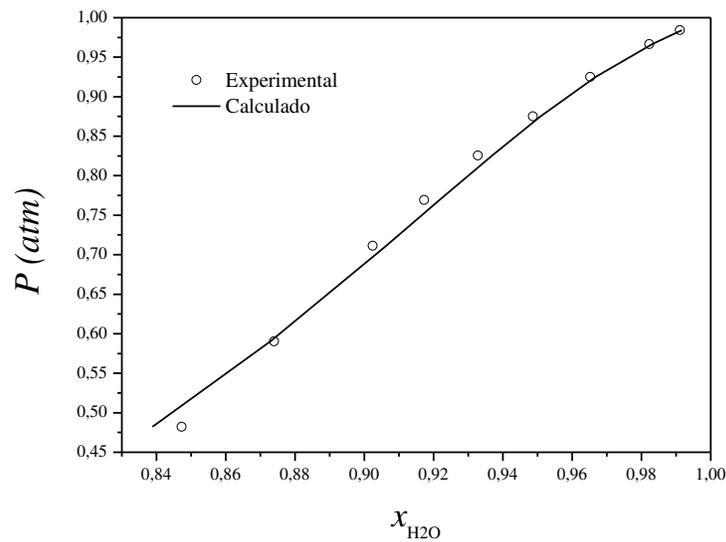


Figura 65 – Curva da pressão de vapor do sistema água-LiCl a 373,15K.

Sistema água-NaBr

Tabela 80 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-NaBr a temperatura de 313,15K.

$P(atm)$	$x_{H_2O}^{exp}$	$y_{H_2O}^{exp}$	$x_{H_2O}^{calc}$	$y_{H_2O}^{calc}$
0,0676	0,9652	1,0	0,9635	1,0
0,0645	0,9487	1,0	0,9472	1,0
0,0612	0,9328	1,0	0,9314	1,0
0,0551	0,9054	1,0	0,9043	1,0

exp: extraído de MACEDO (1989)

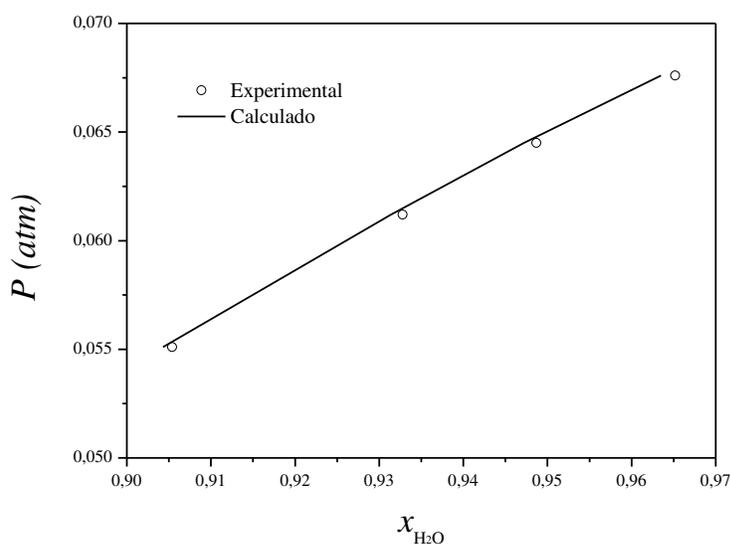


Figura 66 – Curva da pressão de vapor do sistema água-NaBr a 313,15K.

Tabela 81 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-NaBr a temperatura de 323,15K.

$P(atm)$	$x_{H_2O}^{exp}$	$y_{H_2O}^{exp}$	$x_{H_2O}^{calc}$	$y_{H_2O}^{calc}$
0,1129	0,9652	1,0	0,9632	1,0
0,1077	0,9487	1,0	0,9467	1,0
0,1022	0,9328	1,0	0,9308	1,0
0,0919	0,9054	1,0	0,9032	1,0

exp: extraído de MACEDO (1989)

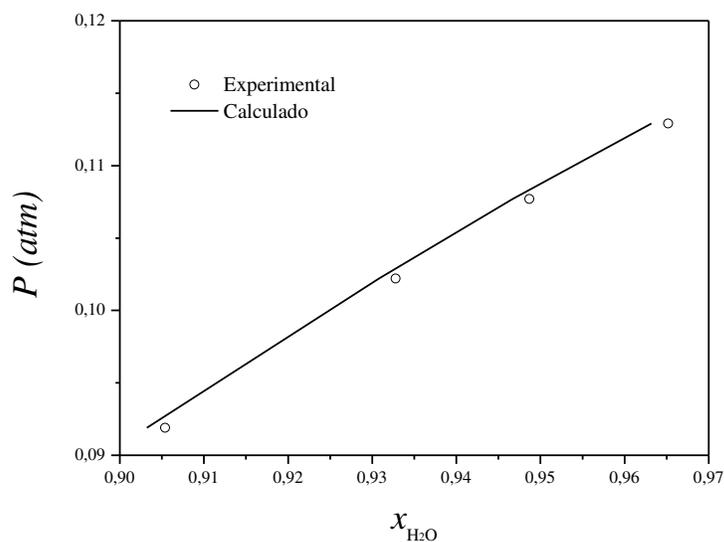


Figura 67 – Curva da pressão de vapor do sistema água-NaBr a 323,15K.

Tabela 82 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-NaBr a temperatura de 333,15K.

$P(atm)$	$x_{H_2O}^{exp}$	$y_{H_2O}^{exp}$	$x_{H_2O}^{calc}$	$y_{H_2O}^{calc}$
0,1822	0,9652	1,0	0,9628	1,0
0,1738	0,9487	1,0	0,9463	1,0
0,1647	0,9328	1,0	0,9303	1,0
0,1478	0,9054	1,0	0,9022	1,0

exp: extraído de MACEDO (1989)

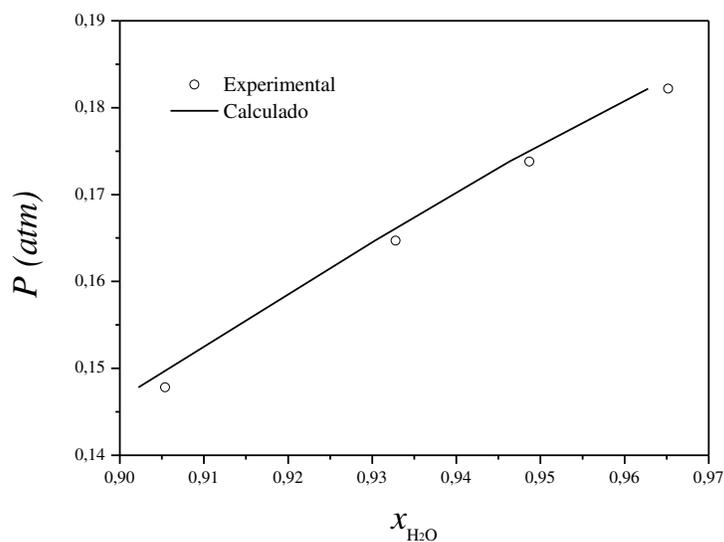


Figura 68 – Curva da pressão de vapor do sistema água-NaBr a 333,15K.

Tabela 83 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-NaBr a temperatura de 338,15K.

P (atm)	$x_{H_2O}^{exp}$	$y_{H_2O}^{exp}$	$x_{H_2O}^{calc}$	$y_{H_2O}^{calc}$
0,2286	0,9652	1,0	0,9627	1,0
0,2180	0,9487	1,0	0,9461	1,0
0,2066	0,9328	1,0	0,9300	1,0
0,1853	0,9054	1,0	0,9018	1,0

exp: extraído de MACEDO (1989)

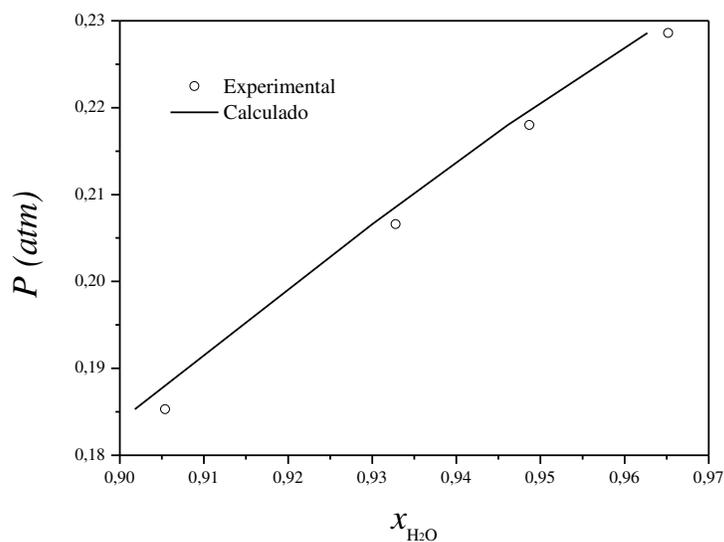


Figura 69 – Curva da pressão de vapor do sistema água-NaBr a 338,15K.

Tabela 84 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-NaBr a temperatura de 373,15K.

$P(atm)$	$x_{H_2O}^{exp}$	$y_{H_2O}^{exp}$	$x_{H_2O}^{calc}$	$y_{H_2O}^{calc}$
0,9835	0,9911	1,0	0,9910	1,0
0,9666	0,9823	1,0	0,9818	1,0
0,9660	0,9823	1,0	0,9815	1,0
0,9275	0,9652	1,0	0,9635	1,0
0,9251	0,9652	1,0	0,9624	1,0
0,8843	0,9487	1,0	0,9465	1,0
0,8827	0,9487	1,0	0,9459	1,0
0,8381	0,9328	1,0	0,9302	1,0
0,8366	0,9328	1,0	0,9297	1,0
0,7902	0,9173	1,0	0,9144	1,0
0,7901	0,9173	1,0	0,9143	1,0
0,7403	0,9024	1,0	0,8982	1,0
0,7402	0,9024	1,0	0,8982	1,0
0,6928	0,8880	1,0	0,8828	1,0
0,6474	0,8740	1,0	0,8678	1,0
0,6252	0,8672	1,0	0,8602	1,0

exp: extraído de MACEDO (1989)

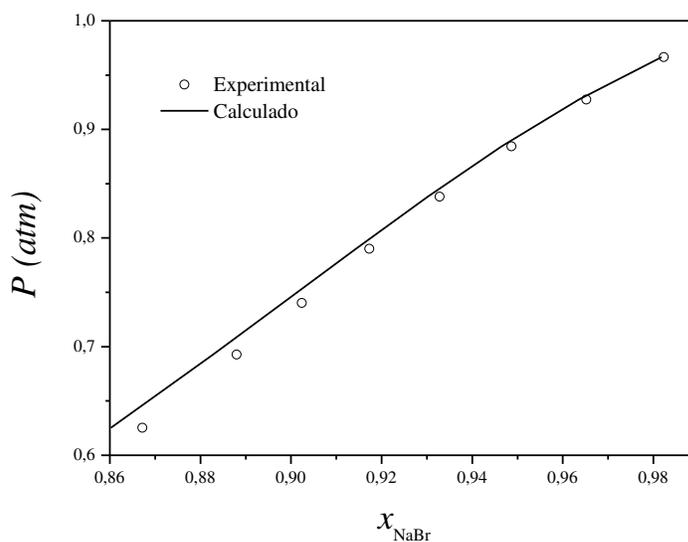


Figura 70 – Curva da pressão de vapor do sistema água-NaBr a 373,15K.

Sistema água- NaCl

Tabela 85 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-NaCl a temperatura de 353,15K.

$P(atm)$	$x_{H_2O}^{exp}$	$y_{H_2O}^{exp}$	$x_{H_2O}^{calc}$	$y_{H_2O}^{calc}$
0,3985	0,9328	1,0000	0,9330	1,0000
0,3781	0,9173	1,0000	0,9170	1,0000
0,3571	0,9024	1,0000	0,9010	1,0000

exp: extraído de MACEDO (1989)

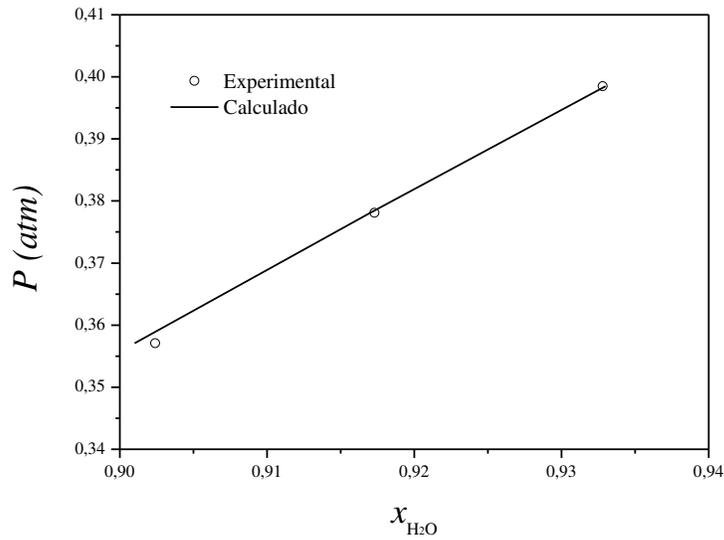


Figura 71 – Curva da pressão de vapor do sistema água-NaCl a 353,15K.

Tabela 86 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-NaCl a temperatura de 373,15K.

$P(atm)$	$x_{H_2O}^{exp}$	$y_{H_2O}^{exp}$	$x_{H_2O}^{calc}$	$y_{H_2O}^{calc}$
0,9834	0,9910	1,0	0,9901	1,0
0,9669	0,9822	1,0	0,9821	1,0
0,9315	0,9651	1,0	0,9650	1,0
0,9134	0,9569	1,0	0,9571	1,0
0,8948	0,9486	1,0	0,9494	1,0
0,8752	0,9407	1,0	0,9416	1,0
0,8553	0,9328	1,0	0,9340	1,0
0,8540	0,9326	1,0	0,9335	1,0
0,8122	0,9173	1,0	0,9180	1,0
0,8119	0,9171	1,0	0,9179	1,0
0,7678	0,9021	1,0	0,9021	1,0
0,7539	0,8980	1,0	0,8971	1,0
0,7395	0,8923	1,0	0,8919	1,0

exp: extraído de MACEDO (1989)

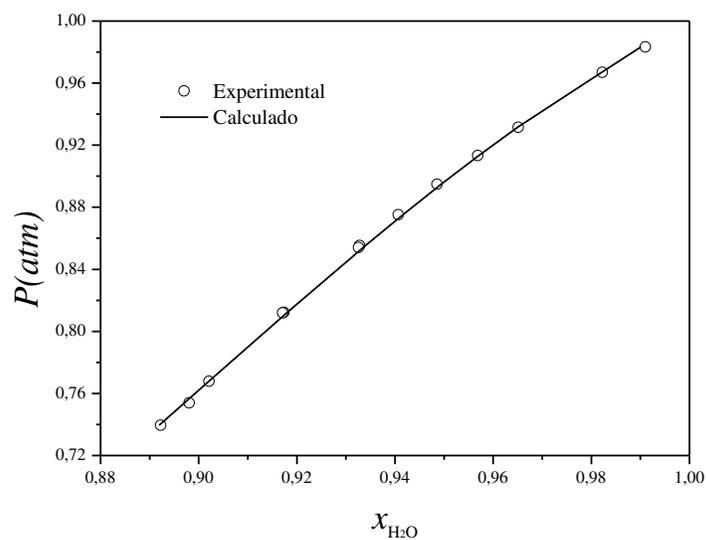


Figura 21 – pressão de vapor para o sistema água-NaCl a 373,15K.

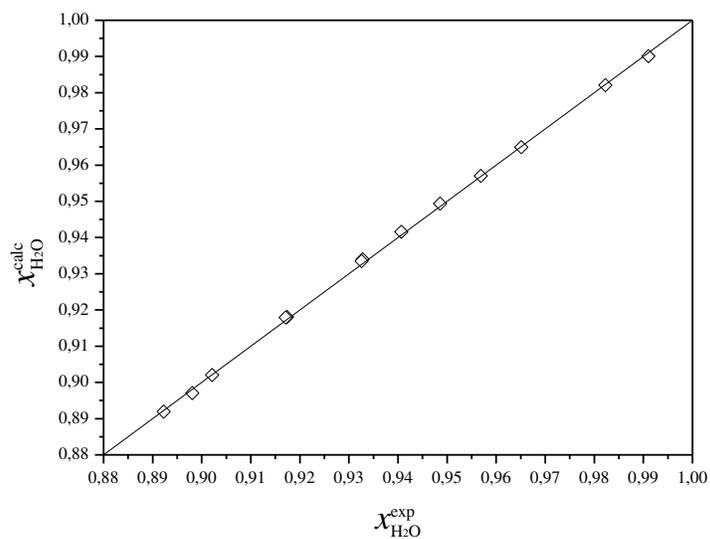


Figura 22 – Paridade entre as frações molares calculada e experimental de água no sistema água-NaCl a 373,15K.

Sistema água- NaNO₃

Tabela 87 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-NaNO₃ a temperatura de 273,15K.

$P(atm)$	$x_{H_2O}^{exp}$	$y_{H_2O}^{exp}$	$x_{H_2O}^{calc}$	$y_{H_2O}^{calc}$	$x_{H_2O}^{calc,(1)}$	$y_{H_2O}^{calc,(1)}$
0,0058	0,9823	1,0	0,9786	1,0	0,9794	1,0
0,0056	0,9652	1,0	0,9624	1,0	0,9644	1,0
0,0054	0,9328	1,0	0,9334	1,0	0,9379	1,0
0,0049	0,8740	1,0	0,8786	1,0	0,8875	1,0

exp: extraído de MACEDO (1989); (1) calculado com parâmetros binários extraídos do ASPEN®

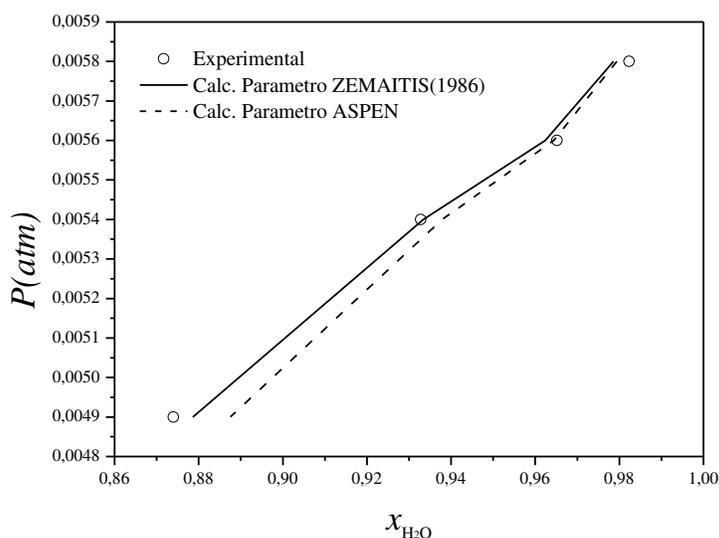


Figura 72 – Curva da pressão de vapor do sistema água-NaNO₃ a 273,15K.

Tabela 88 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água-NaNO₃ a temperatura de 358,15K.

$P(atm)$	$x_{H_2O}^{exp}$	$y_{H_2O}^{exp}$	$x_{H_2O}^{calc}$	$y_{H_2O}^{calc}$	$x_{H_2O}^{calc,(1)}$	$y_{H_2O}^{calc,(1)}$
0,5502	0,9823	1,0	0,9786	1,0	0,9794	1,0
0,5166	0,9487	1,0	0,9406	1,0	0,9446	1,0
0,4862	0,9174	1,0	0,9057	1,0	0,9128	1,0
0,4584	0,8880	1,0	0,8735	1,0	0,8830	1,0
0,4215	0,8473	1,0	0,8300	1,0	0,8419	1,0

exp: extraído de MACEDO (1989); (1) calculado com parâmetros binários extraídos do ASPEN®

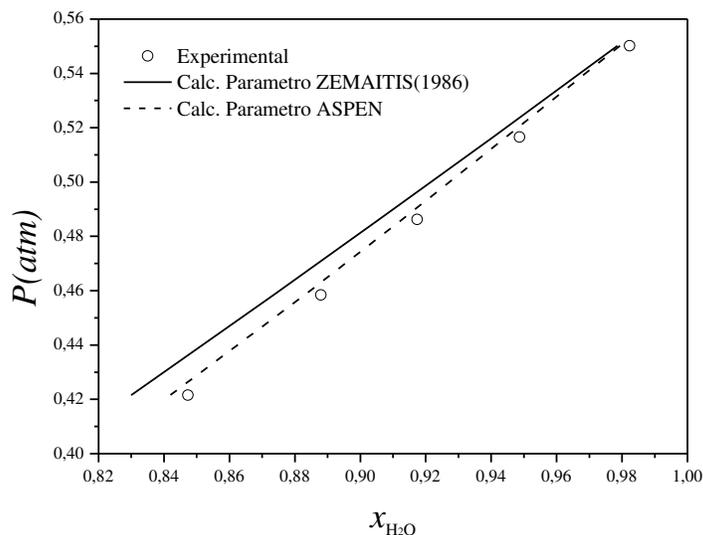


Figura 73 – Curva da pressão de vapor do sistema água- NaNO_3 a 358,15K.

Tabela 89 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema água- NaNO_3 a temperatura de 373,15K.

$P(atm)$	$x_{H_2O}^{exp}$	$y_{H_2O}^{exp}$	$x_{H_2O}^{calc}$	$y_{H_2O}^{calc}$	$x_{H_2O}^{calc,(1)}$	$y_{H_2O}^{calc,(1)}$
0,9861	0,9911	1,0	0,9923	1,0	0,9924	1,0
0,9705	0,9823	1,0	0,9826	1,0	0,9831	1,0
0,9393	0,9652	1,0	0,9626	1,0	0,9646	1,0
0,9105	0,9487	1,0	0,9437	1,0	0,9475	1,0
0,8813	0,9328	1,0	0,9245	1,0	0,9300	1,0
0,8606	0,9174	1,0	0,9109	1,0	0,9176	1,0
0,8534	0,9174	1,0	0,9061	1,0	0,9132	1,0
0,8268	0,9024	1,0	0,8885	1,0	0,8970	1,0
0,8027	0,8880	1,0	0,8724	1,0	0,8821	1,0
0,7793	0,8740	1,0	0,8567	1,0	0,8674	1,0
0,7385	0,8473	1,0	0,8290	1,0	0,8411	1,0

exp: extraído de MACEDO (1989); (1) calculado com parâmetros binários extraídos do ASPEN®

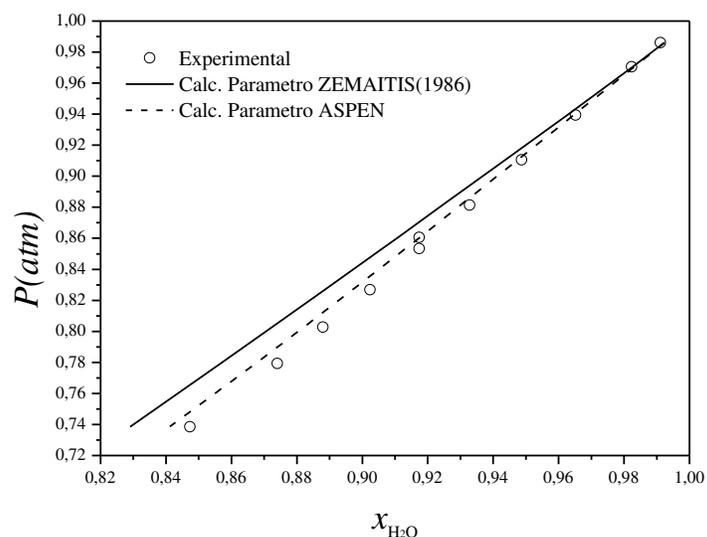


Figura 74 – Curva da pressão de vapor do sistema água- NaNO_3 a 373,15K.

Sistema metanol-LiCl

Tabela 90 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema metanol-LiCl a temperatura de 293,15K.

$P(\text{atm})$	$x_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{exp}}$	$y_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{exp}}$	$x_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{calc}}$	$y_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{calc}}$
0,1260	0,9896	1,0	0,9990	1,0
0,1172	0,9588	1,0	0,9739	1,0
0,1103	0,9408	1,0	0,9640	1,0
0,1025	0,9242	1,0	0,9543	1,0
0,0967	0,9131	1,0	0,9475	1,0
0,0857	0,8949	1,0	0,9345	1,0
0,0752	0,8799	1,0	0,9214	1,0
0,0718	0,8739	1,0	0,9170	1,0
0,0551	0,8463	1,0	0,8918	1,0
0,0264	0,7786	1,0	0,8182	1,0

exp: extraído de MACEDO (1989);

Tabela 91 – Mínima Energia de Gibbs no ELV do sistema metanol-LiCl a 293,15K

$P(atm)$	G^{exp} (cal.mol ⁻¹)	$G^{calc.(1)}$ (cal.mol ⁻¹)
0,1260	-8026260,00	-8026540,00
0,1172	-8031810,00	-8032130,00
0,1103	-8037630,00	-8038110,00
0,1025	-8045110,00	-8045680,00
0,0967	-8051170,00	-8051770,00
0,0857	-8064200,00	-8064760,00
0,0752	-8078560,00	-8079030,00
0,0718	-8083550,00	-8084010,00
0,0551	-8113010,00	-8113340,00
0,0264	-8196360,00	-8196460,00

(1) Calculado com sem a energia de dissociação.

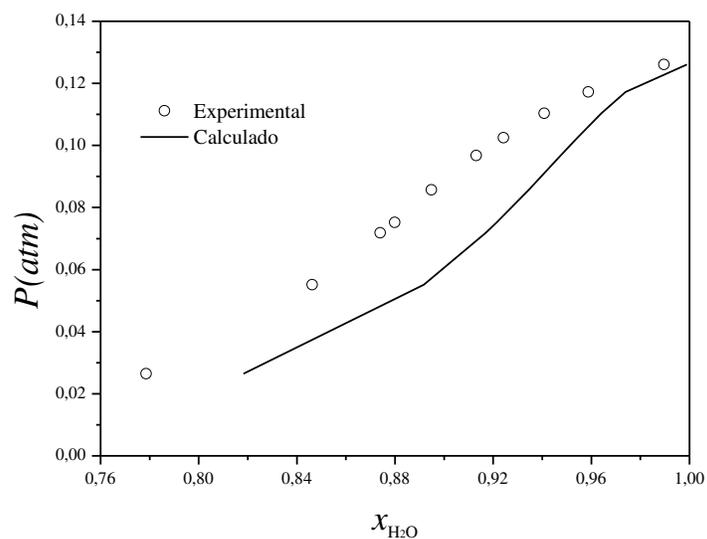


Figura 25– Curva da pressão de vapor do sistema metanol-LiCl a 293,15K.

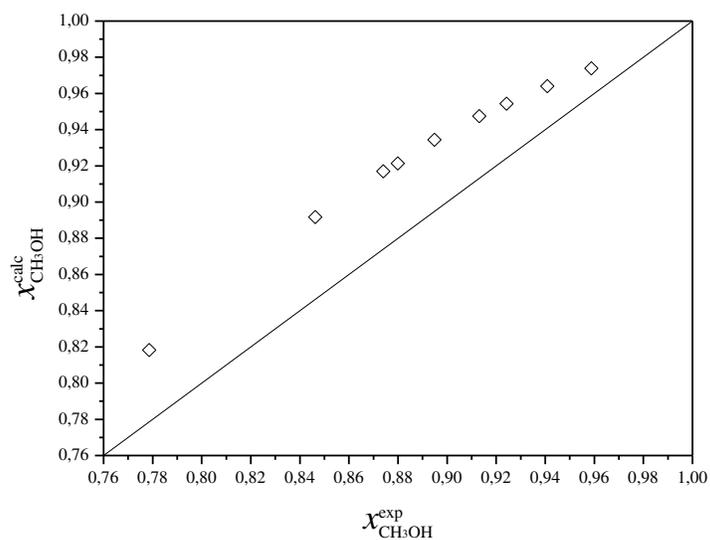


Figura 26 – Paridade entre as frações molares calculada e experimental de metanol no sistema metanol-LiCl a 293,15K.

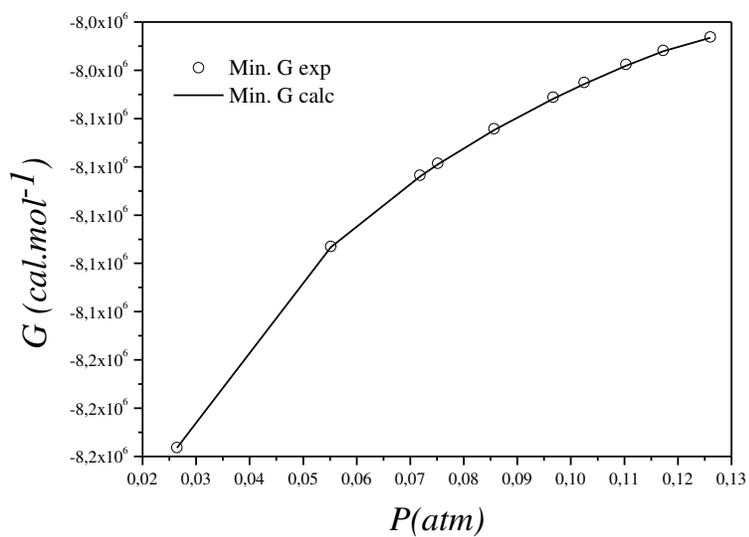


Figura 27– Comparação da Mínima energia de Gibbs para o sistema metanol-LiCl a 293,15K.

Tabela 92 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema metanol-LiCl a temperatura de 298,15K.

$P(atm)$	$x_{CH_3OH}^{exp}$	$y_{CH_3OH}^{exp}$	$x_{CH_3OH}^{calc}$	$y_{CH_3OH}^{calc}$
0,1643	0,9896	1,0	0,9942	1,0
0,1530	0,9588	1,0	0,9737	1,0
0,1439	0,9408	1,0	0,9639	1,0
0,1339	0,9242	1,0	0,9543	1,0
0,1264	0,9131	1,0	0,9475	1,0
0,1122	0,8949	1,0	0,9347	1,0
0,0986	0,8799	1,0	0,9218	1,0
0,0938	0,8739	1,0	0,9169	1,0
0,0722	0,8463	1,0	0,8920	1,0
0,0365	0,7786	1,0	0,8240	1,0

exp: extraído de MACEDO (1989); (-) todo metanol esta na fase líquida.

Tabela 93 – Mínima Energia de Gibbs no ELV do sistema LiCl metanol a 298,15K

$P(atm)$	G^{exp} (cal.mol ⁻¹)	$G^{calc.(1)}$ (cal.mol ⁻¹)
0,1643	-7967930,00	-7968100,00
0,1530	-7973570,00	-7973880,00
0,1439	-7979490,00	-7979970,00
0,1339	-7986950,00	-7987530,00
0,1264	-7993100,00	-7993710,00
0,1122	-8006130,00	-8006710,00
0,0986	-8020470,00	-8020970,00
0,0938	-8026140,00	-8026610,00
0,0722	-8055760,00	-8056100,00
0,0365	-8134470,00	-8134600,00

(1) Calculado com sem a energia de dissociação.

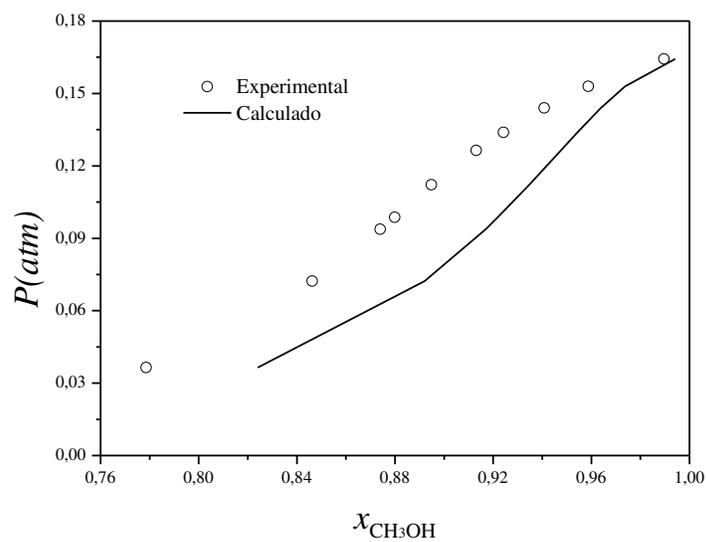


Figura 75 – Curva da pressão de vapor do sistema metanol-LiCl a 298,15K.

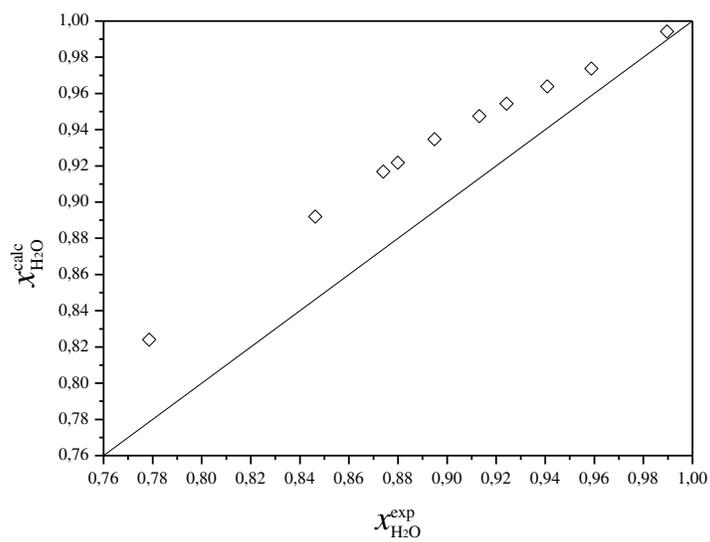


Figura 76 – Paridade entre as frações molares calculada e experimental de metanol no sistema metanol-LiCl a 298,15K.

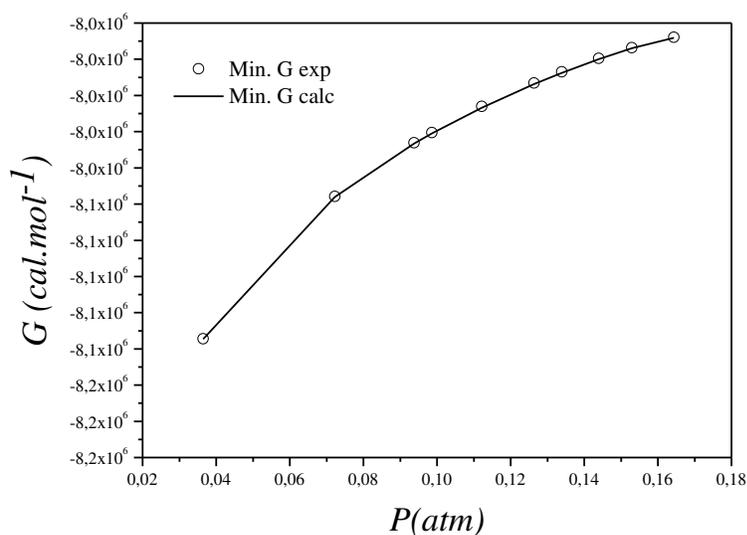


Figura 77 – Comparação da Mínima energia de Gibbs para o sistema metanol-LiCl a 298,15K.

Tabela 94 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema metanol-LiCl a temperatura de 303,15K.

$P(atm)$	$x_{CH_3OH}^{exp}$	$y_{CH_3OH}^{exp}$	$x_{CH_3OH}^{calc}$	$y_{CH_3OH}^{calc}$
0,2121	0,9896	1,0	0,9933	1,0
0,1976	0,9588	1,0	0,9736	1,0
0,1858	0,9408	1,0	0,9636	1,0
0,1735	0,9242	1,0	0,9546	1,0
0,1636	0,9131	1,0	0,9476	1,0
0,1452	0,8949	1,0	0,9348	1,0
0,1279	0,8799	1,0	0,9221	1,0
0,1219	0,8739	1,0	0,9174	1,0
0,0939	0,8463	1,0	0,8925	1,0
0,0492	0,7786	1,0	0,8285	1,0

exp: extraído de MACEDO (1989)

Tabela 95 – Mínima Energia de Gibbs no ELV do sistema LiCl metanol a 303,15K

$P(atm)$	G^{exp} (cal.mol ⁻¹)	$G^{calc,(1)}$ (cal.mol ⁻¹)
0,2121	-7909930,00	-7910040,00
0,1976	-7915650,00	-7915970,00
0,1858	-7921800,00	-7922280,00
0,1735	-7928960,00	-7929560,00
0,1636	-7935340,00	-7935960,00
0,1452	-7948550,00	-7949140,00
0,1279	-7962890,00	-7963400,00
0,1219	-7968400,00	-7968900,00
0,0939	-7998530,00	-7998880,00
0,0492	-8074110,00	-8074270,00

(1) Calculado com o parâmetro $Kc=1$.

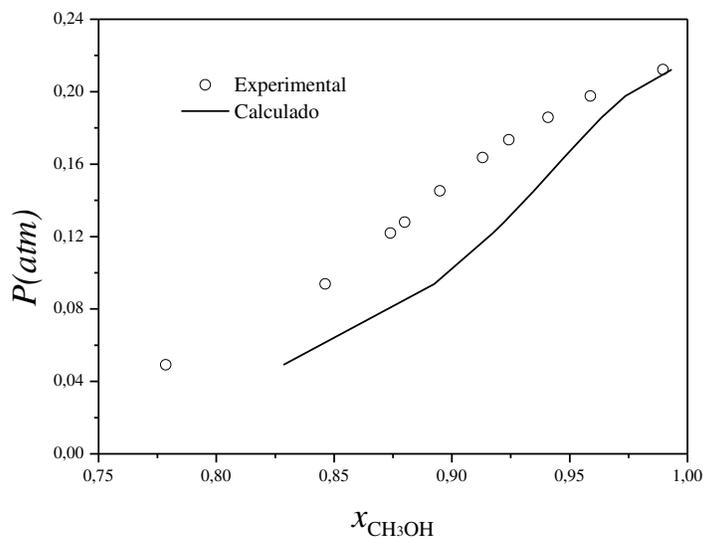


Figura 78 – Curva da pressão de vapor do sistema metanol-LiCl a 303,15K.

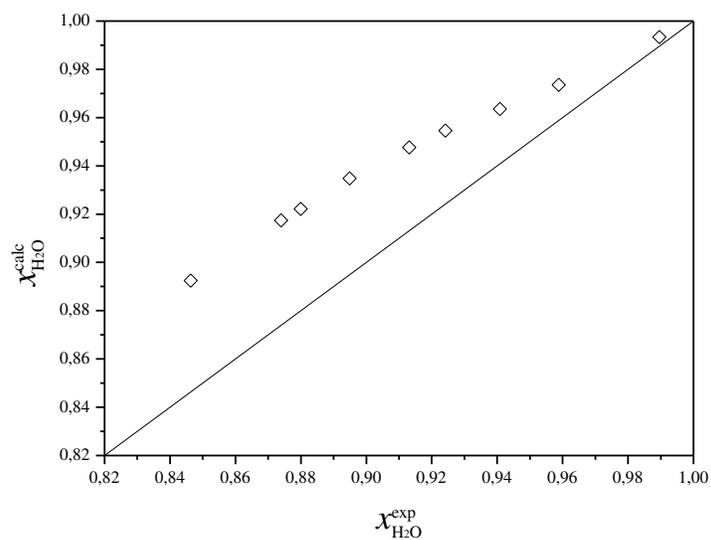


Figura 79 – Paridade entre as frações molares calculada e experimental de metanol no sistema metanol-LiCl a 303,15K.

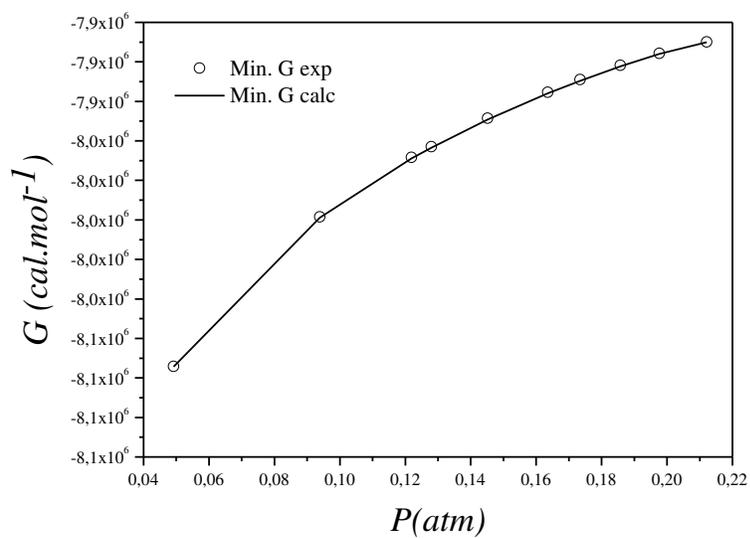


Figura 80 – Comparação da Mínima energia de Gibbs para o sistema metanol-LiCl a 303,15K.

Sistema metanol-NaBr

Tabela 96 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema metanol-NaBr a temperatura de 298,15K.

$P (atm)$	$x_{CH_3OH}^{exp}$	$y_{CH_3OH}^{exp}$	$x_{CH_3OH}^{calc}$	$y_{CH_3OH}^{calc}$	$x_{CH_3OH}^{calc,(1)}$	$y_{CH_3OH}^{calc,(1)}$
0,16636	0,9967	1,0	-	0,0	-	0,0
0,16537	0,9928	1,0	0,9979	1,0	0,9979	1,0
0,16387	0,9893	1,0	0,9935	1,0	0,9935	1,0
0,16282	0,9845	1,0	0,9907	1,0	0,9907	1,0
0,16238	0,9824	1,0	0,9896	1,0	0,9896	1,0
0,16155	0,9810	1,0	0,9875	1,0	0,9875	1,0
0,16014	0,9764	1,0	0,9841	1,0	0,9841	1,0
0,15975	0,9758	1,0	0,9832	1,0	0,9832	1,0
0,15935	0,9725	1,0	0,9823	1,0	0,9823	1,0
0,15896	0,9722	1,0	0,9814	1,0	0,9814	1,0
0,15857	0,9719	1,0	0,9805	1,0	0,9805	1,0
0,15680	0,9682	1,0	0,9766	1,0	0,9766	1,0
0,15672	0,9669	1,0	0,9764	1,0	0,9764	1,0
0,15528	0,9636	1,0	0,9733	1,0	0,9733	1,0
0,15514	0,9625	1,0	0,9730	1,0	0,9730	1,0
0,15475	0,9608	1,0	0,9722	1,0	0,9722	1,0
0,15400	0,9617	1,0	0,9706	1,0	0,9706	1,0
0,15356	0,9574	1,0	0	1,0	0,9697	1,0
0,15125	0,9548	1,0	0	1,0	0,9650	1,0
0,15101	0,9542	1,0	0	1,0	0,9645	1,0
0,15093	0,9535	1,0	0	1,0	0,9644	1,0
0,14892	0,9494	1,0	0	1,0	0,9603	1,0

exp: extraído de MACEDO (1989); (1) Calculado sem a energia de dissociação.

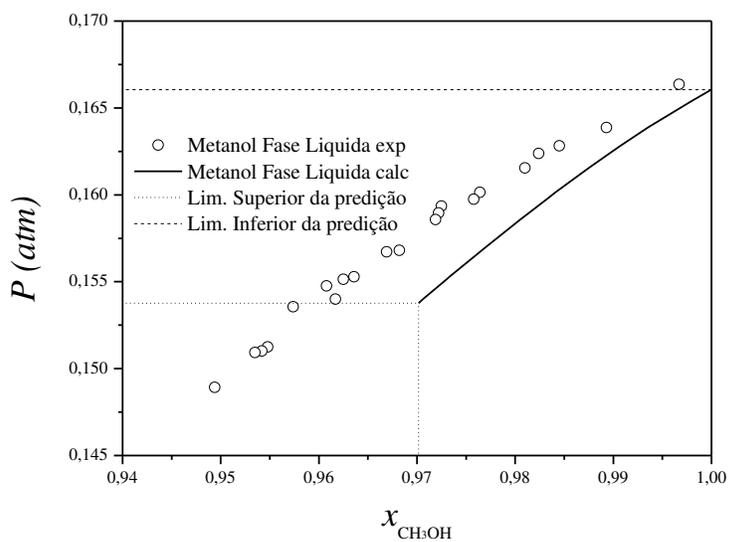


Figura 28 – pressão de vapor do sistema metanol-NaBr a 298,15

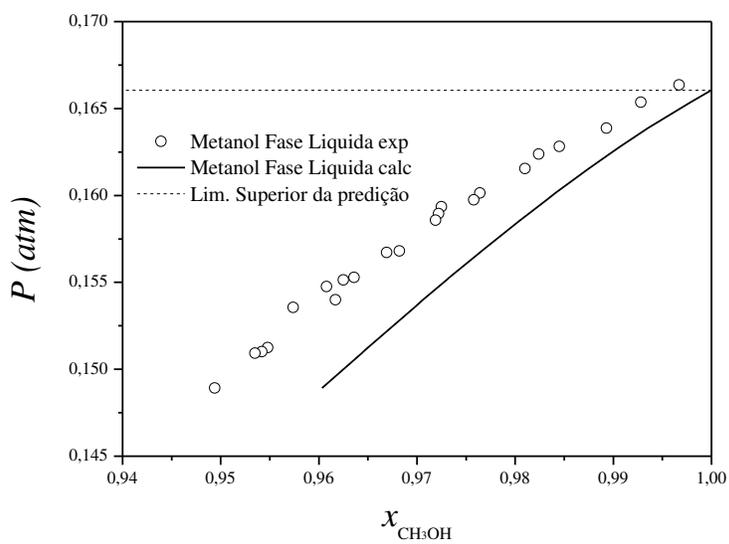


Figura 29 – pressão de vapor do sistema metanol-NaBr 298,15K (calculado sem a energia de dissociação).

Tabela 97 – Mínima Energia de Gibbs do sistema NaBr metanol a 298,15

$P(atm)$	G^{exp} (cal.mol ⁻¹)	$G^{calc,Kc}$ (cal.mol ⁻¹)	$G^{calc,(1)}$ (cal.mol ⁻¹)
0,1664	-7959600,00	-7961660,00	-7961660,00
0,1654	-7961360,00	-7961660,00	-7961660,00
0,1639	-7961560,00	-7961710,00	-7961710,00
0,1628	-7961820,00	-7961980,00	-7961980,00
0,1624	-7961970,00	-7962140,00	-7962140,00
0,1616	-7962370,00	-7962490,00	-7962490,00
0,1601	-7963050,00	-7963160,00	-7963160,00
0,1597	-7963270,00	-7963370,00	-7963370,00
0,1594	-7963440,00	-7963580,00	-7963580,00
0,1590	-7963670,00	-7963790,00	-7963790,00
0,1586	-7963910,00	-7964010,00	-7964010,00
0,1568	-7964960,00	-7965030,00	-7965030,00
0,1567	-7964990,00	-7965080,00	-7965080,00
0,1553	-7965890,00	-7965970,00	-7965970,00
0,1551	-7965960,00	-7966050,00	-7966050,00
0,1547	-7966200,00	-7966300,00	-7966300,00
0,1540	-7966710,00	-7966780,00	-7966780,00
0,1536	-7966950,00	-7967080,00	-7967060,00
0,1512	-7968530,00	-7968880,00	-7968590,00
0,1510	-7968690,00	-7969070,00	-7968750,00
0,1509	-7968740,00	-7969130,00	-7968800,00
0,1489	-7970130,00	-7970720,00	-7970190,00

(Kc): Calculado com a energia de dissociação como parâmetro; (1) Calculado sem a energia de dissociação.

Sistema metanol-água-NaBr

Tabela 98 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema metanol-água-NaBr a pressão de 0,9934atm.

$T(K)$	$x_{CH_3OH}^{exp}$	$x_{CH_3OH}^{calc}$	$x_{H_2O}^{exp}$	$x_{H_2O}^{calc}$	x_{NaBr}^{exp}	x_{NaBr}^{calc}	$y_{CH_3OH}^{exp}$	$y_{CH_3OH}^{calc}$	$y_{H_2O}^{exp}$	$y_{H_2O}^{calc}$	y_{NaBr}^{exp}	y_{NaBr}^{calc}
388,15	0,0116	0,0254	0,8135	0,7905	0,1749	0,1841	0,2110	0,1891	0,7890	0,8109	0,0	0,0
379,55	0,0368	0,0756	0,7632	0,7522	0,2000	0,1722	0,3970	0,4126	0,6030	0,5874	0,0	0,0
370,35	0,0703	0,1486	0,7467	0,7045	0,1830	0,1468	0,5480	0,5745	0,4520	0,4255	0,0	0,0
365,15	0,1057	0,2001	0,7333	0,6742	0,1610	0,1257	0,6100	0,6387	0,3900	0,3613	0,0	0,0
359,65	0,1877	0,2762	0,6773	0,6183	0,1350	0,1055	0,6780	0,7112	0,3220	0,2888	0,0	0,0
357,65	0,3003	0,3465	0,5577	0,5387	0,1420	0,1148	0,7240	0,7806	0,2760	0,2194	0,0	0,0
354,45	0,4039	0,4247	0,4741	0,4699	0,1220	0,1053	0,7830	0,8256	0,2170	0,1744	0,0	0,0
351,05	0,5688	0,5321	0,3312	0,3723	0,1000	0,0956	0,8220	0,8745	0,1780	0,1255	0,0	0,0
349,95	0,6707	0,5850	0,2493	0,3199	0,0800	0,0951	0,8610	0,8971	0,1390	0,1029	0,0	0,0
348,35	0,6891	0,6171	0,2409	0,3003	0,0700	0,0826	0,8740	0,9026	0,1260	0,0974	0,0	0,0
346,25	0,7816	0,7238	0,1544	0,1985	0,0640	0,0776	0,9190	0,9390	0,0810	0,0610	0,0	0,0
345,15	0,8582	0,8153	0,0818	0,1058	0,0600	0,0789	0,9630	0,9691	0,0370	0,0309	0,0	0,0
345,05	0,8864	0,8342	0,0616	0,0855	0,0520	0,0804	0,9730	0,9754	0,0270	0,0246	0,0	0,0

exp: extraído de MACEDO (1989)

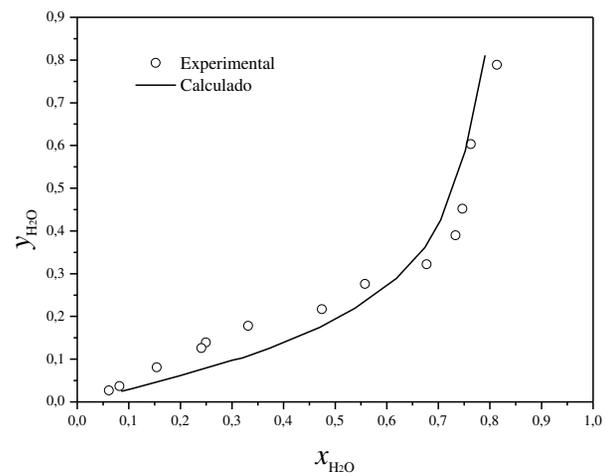
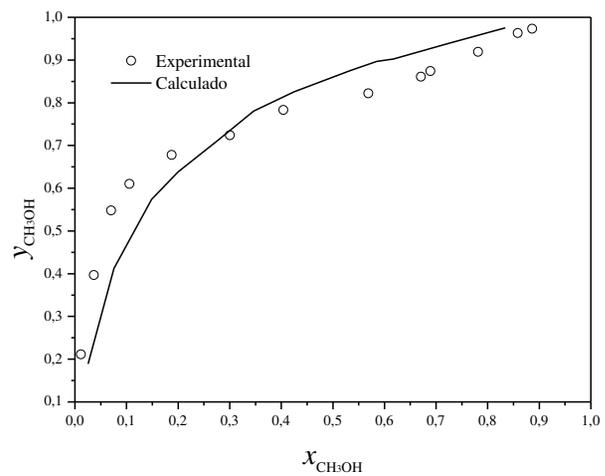


Figura 81 – Curva de equilíbrio para metanol-água-NaBr a 0,9934atm.

Tabela 99 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema metanol-água-NaBr a temperatura de 298,15K.

$P(atm)$	$x_{CH_3OH}^{exp}$	$x_{CH_3OH}^{calc}$	$x_{H_2O}^{exp}$	$x_{H_2O}^{calc}$	x_{NaBr}^{exp}	x_{NaBr}^{calc}	$y_{CH_3OH}^{exp}$	$y_{CH_3OH}^{calc}$	$y_{H_2O}^{exp}$	$y_{H_2O}^{calc}$	y_{NaBr}^{exp}	y_{NaBr}^{calc}
0,0655	0,1479	0,1973	0,8511	0,7755	0,001	0,0272	0,6030	0,6320	0,3970	0,3680	0	0
0,0895	0,2917	0,3223	0,7073	0,6768	0,001	0,0009	0,7420	0,7504	0,2580	0,2496	0	0
0,1120	0,4995	0,5038	0,4995	0,4952	0,001	0,0010	0,8500	0,8427	0,1500	0,1573	0	0
0,1309	0,6993	0,6767	0,2997	0,3221	0,001	0,0012	0,9200	0,9034	0,0800	0,0966	0	0
0,1503	0,8991	0,8604	0,0999	0,1372	0,001	0,0023	0,9770	0,9593	0,0230	0,0407	0	0

exp: extraído de MACEDO (1989)

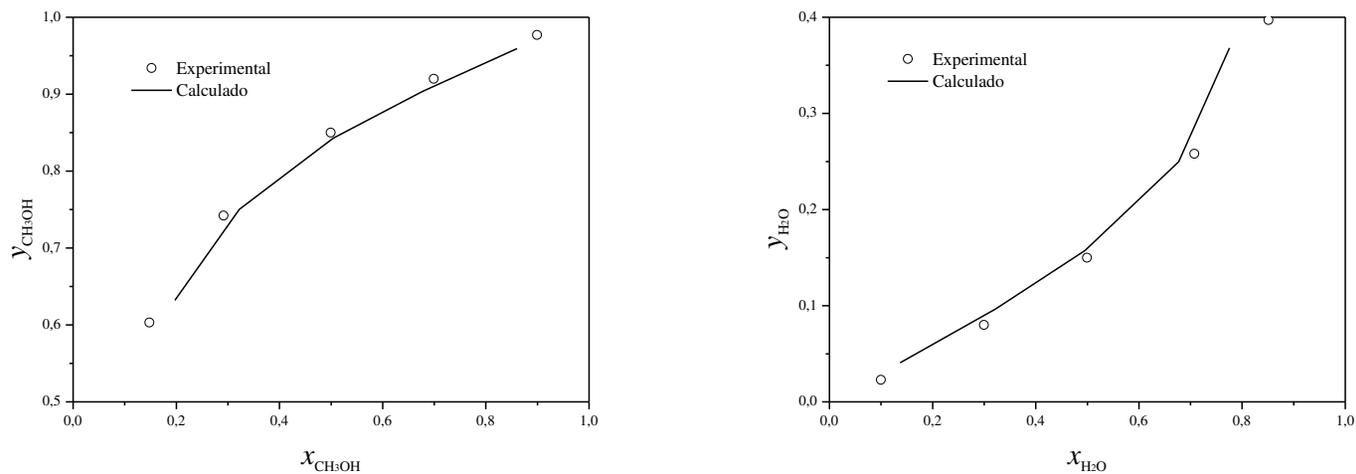


Figura 31 – Curva de equilíbrio para metanol-água-NaBr a 298,15K.

Tabela 100 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema metanol-água-NaBr a temperatura de 313,15K.

$P(atm)$	$x_{CH_3OH}^{exp}$	$x_{CH_3OH}^{calc}$	$x_{H_2O}^{exp}$	$x_{H_2O}^{calc}$	x_{NaBr}^{exp}	x_{NaBr}^{calc}	$y_{CH_3OH}^{exp}$	$y_{CH_3OH}^{calc}$	$y_{H_2O}^{exp}$	$y_{H_2O}^{calc}$	y_{NaBr}^{exp}	y_{NaBr}^{calc}
0,1930	0,2917	0,3066	0,7073	0,6925	0,0010	0,0010	0,7210	0,7228	0,2790	0,2772	0	0
0,2397	0,4995	0,4922	0,4995	0,5067	0,0010	0,0011	0,8310	0,8222	0,1690	0,1778	0	0
0,2726	0,6993	0,6433	0,2997	0,3551	0,0010	0,0016	0,9110	0,8801	0,0890	0,1199	0	0

exp: extraído de MACEDO (1989)

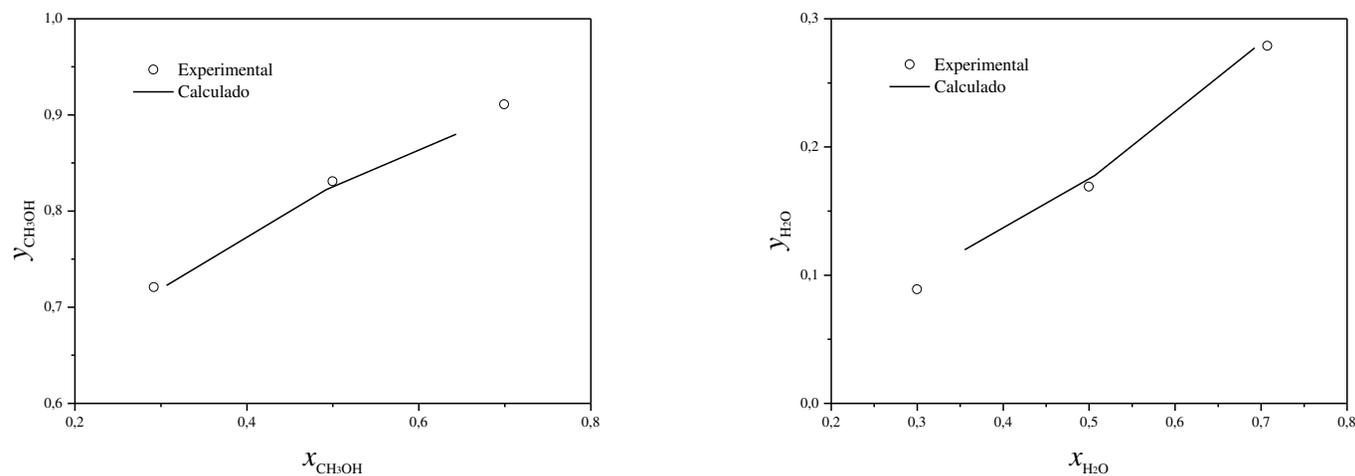


Figura 82 – Curva de equilíbrio para metanol-água-LiCl a 313,15K.

Sistema metanol-água-LiCl

Tabela 101 – Comparação entre dados experimentais e calculados no Equilíbrio líquido vapor do sistema metanol-água-LiCl a temperatura de 298,15K.

$P(atm)$	$x_{CH_3OH}^{exp}$	$x_{CH_3OH}^{calc}$	$x_{H_2O}^{exp}$	$x_{H_2O}^{calc}$	x_{LiCl}^{exp}	x_{LiCl}^{calc}	$y_{CH_3OH}^{exp}$	$y_{CH_3OH}^{calc}$	$y_{H_2O}^{exp}$	$y_{H_2O}^{calc}$	y_{LiCl}^{exp}	y_{LiCl}^{calc}
0,0303	0,0	0,0	0,9990	0,9840	0,0010	0,0160	0,0	0,0	1,0	1,0	0,0	0,0
0,0622	0,1518	0,1505	0,8472	0,8484	0,0010	0,0011	0,6050	0,5673	0,3950	0,4327	0,0	0,0
0,0859	0,2977	0,3017	0,7013	0,6973	0,0010	0,0011	0,7650	0,7328	0,2350	0,2672	0,0	0,0
0,1053	0,4695	0,4534	0,5295	0,5454	0,0010	0,0012	0,8600	0,8191	0,1400	0,1809	0,0	0,0
0,1267	0,6993	0,6451	0,2997	0,3533	0,0010	0,0016	0,9300	0,8919	0,0700	0,1081	0,0	0,0
0,1517	0,9570	0,9154	0,0420	0,0691	0,0010	0,0155	0,9930	0,9770	0,0070	0,0230	0,0	0,0
0,1559	0,9990	0,9775	0,0	0,0	0,0010	0,0225	1,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0

exp: extraído de MACEDO (1989)

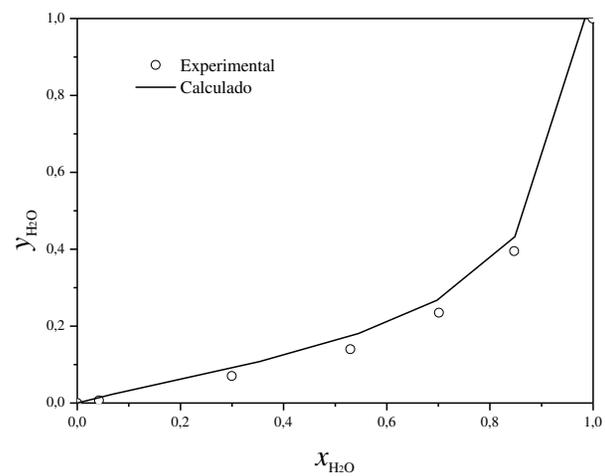
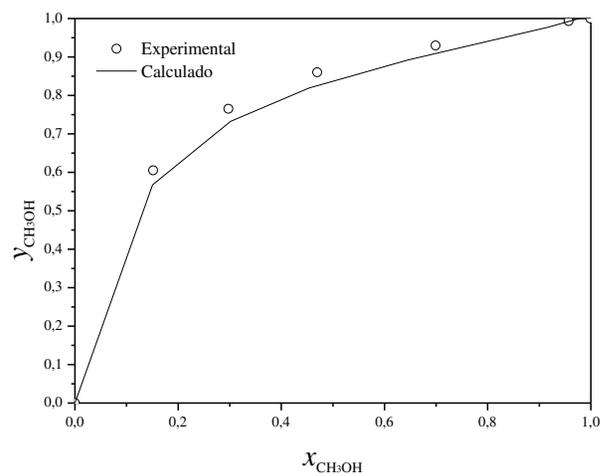


Figura 83 – Curva de equilíbrio para metanol-água-LiCl a 298,1K