

UNICAMP - UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO ENGENHARIA DE SISTEMAS DE
PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

“ESTUDO DO EFEITO SALINO NO EQUILÍBRIO
DE FASES LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA
N-HEXANO/PROPAN-2-OL/CLORETO DE CÁLCIO”

Autora: Eng^a. Química Sonia Maria Batista

Orientador: Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi

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

15 de março de 1995
Campinas-SP

UNIDADE	8C
Nº CHAMADA	T/UNICAMP
	B319e
V. D.	24/95
REC.	433/95
C	☒
D	☒
PREÇO	R\$ 13,00
DATA	08/06/95
Nº CPD	

CM-00071429-1

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

Batista, Sonia Maria

B319e Estudo do efeito salino no equilibrio de fases liquido - vapor
do sistema N - Hexano / Propan - 2 - ol / cloreto de calcio /
Sonia Maria Batista. - - Campinas, SP : [s.n.], 1995.

Orientador: Artur Zaghini Francesconi.

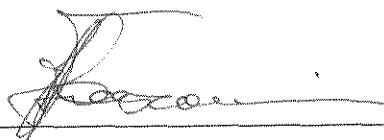
Dissertacao (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Quimica.

1. Equilibrio liquido - vapor. 2. Sal. 3.* Ebulliometro.
4. Azeotropo. 5. Volatilidade. 6.* Coeficiente de atividade.
I. Francesconi, Artur Zaghini. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Quimica. III. Titulo.

12.6
#

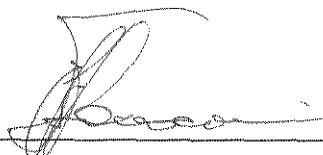
**ESTUDO DO EFEITO SALINO NO EQUILÍBRIO DE
FASES LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA
N-HEXANO/PROPAN-2-OL/CLORETO DE CÁLCIO**

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Mestrado defendida pela Engenheira Química Sonia Maria Batista e aprovada pela comissão julgadora em 15/03/95

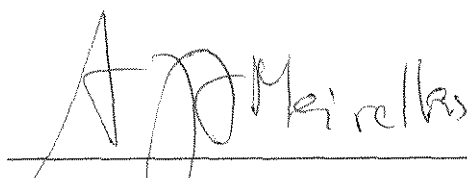
A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Artur Zaghini Francesconi', is positioned above a horizontal line.

Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi

Tese defendida e aprovada em 15 de março de 1995, pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Zaghini', written above a horizontal line.

Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'A. J. de Almeida Meirelles', written above a horizontal line.

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Roger Zemp', written above a horizontal line.

Prof. Dr. Roger Josef Zemp

*Aos meus pais, Manoel e Margarida, e
aos meus irmãos, pelo apoio, estímulo
e dedicação.*

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos a todos aqueles que contribuíram com a realização deste trabalho, e de modo especial :

Ao professor Doutor Artur Zaghini Francesconi, pela orientação e atenção dispensadas.

Ao CNPq pelo suporte financeiro imprescindível ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Doutor Roger Josef Zemp pela colaboração dada no laboratório.

A Helenice e Carlos Alexandre pela inestimável colaboração e apoio na digitação deste trabalho.

A Arislete Aquino e Antônio Benedito pelo apoio nos ensaios cromatográficos.

A Carla, José Vicente e Simone pela convivência, apoio e amizade.

A Gisélia Cardoso pelo precioso estímulo e apoio em todas as etapas deste trabalho.

A Mônica Grassi, Frede Oliveira e Pedro Leite pelo apoio e colaboração.

Em agradecimento especial, as minhas tias Maria dos Anjos e Josefina Hora e a prima Marivanda Hora pelo inestimável incentivo e carinho tão presentes em todas as etapas da minha vida.

Resumo

O estudo do efeito salino no Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) em soluções binárias tem como interesse principal a quebra do azeótropo e mudanças nas volatilidades relativas.

O presente trabalho tem como objetivo estudar o efeito salino no equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema n-hexano/propan-2-ol na presença do sal CaCl_2 nas frações molares de sal de 0,005; 0,010 e solução saturada ($x_{\text{sal}} \geq 0,015$) à pressão constante de 101,33 kPa. O sistema foi escolhido por ser um sistema não-aquoso (álcool/hidrocarboneto) e que forma um azeótropo. Para a obtenção do ELV foi utilizado um ebuliômetro de recirculação de ambas as fases desenvolvido por Zemp, R. J. e Francesconi, A. Z.^[1] e as composições das fases líquida e vapor foram determinadas por cromatografia gasosa e a do sal por gravimetria. Os dados de ELV para o sistema n-hexano/propan-2-ol livre de sal foram considerados termodinamicamente consistentes quando o método de Herington foi aplicado. Tanto o sistema salino quanto o livre de sal foram correlacionados pelo modelo UNIQUAC.

Os resultados permitem concluir que o efeito salino no ELV para o sistema estudado alterou as volatilidades relativas deste, porém o ponto de azeotropia não foi quebrado nem modificado.

Palavras Chaves - equilíbrio líquido-vapor, efeito salino, ebuliômetro de recirculação, azeótropo, volatilidade relativa, coeficiente de atividade, n-hexano/propan-2-ol.

Abstract

The study of salt effect on the vapor-liquid equilibria (VLE) of binary mixtures is of main interest in breaking azeotropes and improving relative volatilities.

The aim of this work is to study the salt effect on the vapor-liquid equilibrium (VLE) of the system n-hexane/propan-2-ol in the presence of the salt CaCl_2 , in salt molar fractions of 0.005 and 0.010 and saturated system ($x_{\text{salt}} \geq 0.015$) at constant pressure of 101.33 kPa. The system was chosen because it is non-aqueous (alcohol/hydrocarbon) and forms an azeotrope. The VLE was obtained by both phases recirculating still developed by Zemp, R.J. and Francesconi, A.Z.^[1] and the compositions of liquid and vapour phases were determined by gas chromatography and gravimetry for the salt. The VLE data for n-hexane/propan-2-ol were found to be thermodynamically consistent when Herington's test was applied. Both data the system free of salt and the system with salt were correlated using the UNIQUAC model.

The results allow the conclusion that the salt effect on the VLE for the system studied modifies the relative volatilities, but no change in the azeotropic point was observed.

Key-words - salt effect, vapor-liquid equilibrium, recirculating still, relative, volatilities, azeotrope, activity coefficient, n-hexane/propan-2-ol

NOMENCLATURA

- A_1 e A_2 - Áreas acima e abaixo das abcissas
- A_T - Área total
- A_a e A_b - Área dos componentes a e b, respectivamente
- A_{ij} - Parâmetro cruzado da equação de Tsonopoulos
- A_i - Parâmetro da equação de Tsonopoulos para o componente i
- A, B e C - Parâmetros ajustáveis da equação de Antoine,
- B_{ii} - Segundo coeficiente virial para o componente i cm^3/mol
- B_{ij} - Segundo coeficiente virial cruzado, cm^3/mol
- D - Desvio médio relativo
- $\overline{D}$ - Desvio médio
- e - Carga elétrica,
- f_i - Fugacidade do componente i
- f_n^v - Fugacidade do solvente na fase vapor
- f_n^0 - Fugacidade do solvente n no estado de referência.
- G^E - Excesso energia livre de Gibbs, J/mol
- G_n^0 - Função energia livre de Gibbs padrão do líquido puro na temperatura T e pressão P da solução
- G^{E*}_{UNI} - Equação UNIQUAC modificada
- $G^{E*}_{\text{D-H}}$ - Termo do tipo Debye-Hückel
- k_i - Constante característica equação de Tsonopoulos
- K_s - Parâmetro de efeito salino.
- k - Inverso do comprimento Debye .
- K - Fator de enriquecimento ou parâmetro de efeito salino
- m_1 e m_2 - Massas dos componentes 1 e 2, respectivamente, g
- M_m - Massa molar do componente m
- m_j - Molalidade do íon j
- n - Número total de moles na solução
- n_i - Número de moles do componente i

NSOLU -Número de espécies iônicas,

P - Pressão do sistema, kPa

P_{CR} - Pressão corrigida kPa

P_L - Pressão lida, kPa

P^V - Pressão de vapor

P_n^{sat} - Pressão de saturação do solvente puro n;

P_n^{sat} - Pressão de vapor do solvente puro n

P_{i3} - Pressão de vapor do solvente i saturado com sal

q e q' - Parâmetros de estrutura molecular da equação UNIQUAC

r - Parâmetro de estrutura molecular da equação UNIQUAC

R - Constante universal dos gases , bar cm³ /mol K

S_i - Número de íons do tipo i na solução

T - Temperatura de equilíbrio , K

T_{ci} - Temperatura crítica do componente i , K

T_{cij} - Temperatura crítica cruzada, K

t_m - Temperatura do fluido manométrico (mercúrio) °C

T_R - Temperatura reduzida

u_{kl} e u_{ll} - Parâmetros energia de interação

x_{s-} - Fração molar do sal

x'_n - Fração molar na fase líquida do solvente n livre de sal

x_1 e x_2 - Frações molares na fase líquida dos solventes sistema livre de sal .

x_1' , x_2' - Frações molares dos solventes na fase líquida sistema salino , em base livre de sal.

x_{3m} - Solubilidade do sal em uma mistura de solvente

x_{3i} - Solubilidade do sal no solvente i;

y_n - Fração molar do solvente na fase vapor

Z - N° de coordenação (normalmente Z= 10)

z_i - Número de carga do íon i

z - Fator de compressibilidade da solução gasosa

- α_i^{0V} - Volume residual do solvente puro i na fase vapor
 $\alpha_{1,2}^*$ - Volatilidade relativa dos solventes na presença do sal
 α_s e α - Volatilidades relativas com e sem sal, respectivamente
 γ_{is}^L - Coeficiente de atividade do solvente i saturado com sal
 γ_{iUNI}^∞ - Contribuição UNIQUAC para o coeficiente de atividade à diluição infinita do íon i; diluição infinita significa $\sum_i x_i \rightarrow 0$
 $\gamma_{j,m}^*$ - Coeficiente de atividade assimétrico
 $\gamma_{\pm}$ - Coeficiente de atividade iônico médio em meio líquido
 γ_n^{pseudo} - Pseudo coeficiente de atividade do solvente n;
 γ_n - Coeficiente de atividade simétrico. $\gamma_n \rightarrow 1$ a medida que $x_n \rightarrow 1$.
 $\gamma_{\text{calc.}}$ - Coeficiente de atividade calculado
 $\gamma_{\text{exp.}}$ - Coeficiente de atividade experimental
 ΔP_n - Queda de pressão do vapor do solvente n pelo sal saturado
 $\Delta\mu$ - Efeito salino
 ε - Constante dielétrica do solvente-misto(a distância Debye-Hückel do vizinho
 ν - Número de íons gerado pela dissociação do sal
 θ' e θ - Frações de área
 μ_i - Potencial químico do solvente i
 μ_{i0} - Potencial químico do solvente i livre de sal
 τ - Função do comprimento Debye reduzido
 $\tau_{j,i}$ - Parâmetro de energia de interação
 ϕ^* - Frações de segmento
 ω - Fator acêntrico

SUMÁRIO

Página

Resumo	i
Abstract	ii
Nomenclatura	iii
Capítulo 1 - Introdução	1
Capítulo 2 - Revisão da literatura	7
2.1 Estudo sobre o efeito salino no ELV	7
2.2 - Modelos sobre o efeito salino no ELV	9
Capítulo 3 - Modelo UNIQUAC	15
3.1 - Equação UNIQUAC	15
3.2 - Equação UNIQUAC estendida	18
3.3 - Aplicação e revisão sobre a equação UNIQUAC estendida	26
Capítulo 4 - Fundamentos Termodinâmicos	31
4.1 - Influência do sal sobre a volatilidade relativa	31
4.2 - Influência do sal sobre o potencial químico	32
Capítulo 5 - Materiais e Métodos	36
5.1 - Metodologia experimental	36
5.2 - Descrição da aparelhagem	36
5.3 - Métodos de análises das amostras	45
5.3.1 - Cromatografia gasosa	45
5.3.2 - Gravimetria	50
5.4 - Procedimento Experimental	51
5.4.1 - Determinação da temperatura e da pressão de equilíbrio	54
5.4.2 - Determinação das composições das fases em equilíbrio	54
5.4.3 - Determinação da quantidade de sal na amostra	58
Capítulo 6 - Resultados e Discussão	59
6.1 - Medidas de pressão de vapor	59
6.2 - Medidas de ELV Sistema n-hexano/propan-2-ol	69
6.3 - Medidas de ELV Sistema n-hexano/propan-2-ol/CaCl ₂	72
6.4 - Resultados Modelo UNIQUAC	100

6.5 - Análise das Incertezas e Propagação dos erros	113
6.5.1 - Incerteza no levantamento de curvas de pressão de vapor	113
6.5.2 - Incerteza no levantamento das curvas de ELV	115
6.5.3 - Incertezas e propagação de erros nos coeficientes de atividade	118
6.5.4 - Incerteza na determinação da quantidade de cloreto de cálcio na solução	122
Capítulo 7 - Conclusões e Sugestões para trabalhos futuros	124
7.1 - Conclusões	124
7.2 - Sugestões para trabalhos futuros	125
Referências Bibliográficas	126
Apêndice A	137
Apêndice B	139
Apêndice C	142
Apêndice D	146
Apêndice E	147

INTRODUÇÃO

O efeito salino no comportamento do equilíbrio de fases líquido-vapor de soluções contendo eletrólitos é determinado pelas interações entre espécies solventes e iônicas presentes no sistema.

Quando um sal (eletrólito não volátil) é dissolvido em um solvente consistindo de dois ou mais componentes líquidos miscíveis voláteis, as atividades dos dois componentes voláteis são afetadas pela formação de complexos de associação ou por mudanças estruturais na fase líquida causada pelo sal. Se o sal dissolvido associa-se preferencialmente com as moléculas de um componente do solvente, a relação de solubilidade entre os componentes voláteis é alterada levando a uma mudança na composição da fase vapor no equilíbrio. Quanto mais seletivo o efeito na fase líquida maiores serão as mudanças na composição da fase vapor.^[2]

Na literatura o componente que tem a sua composição de vapor no equilíbrio aumentada é conhecido como “salted-out” pelo sal, enquanto que o outro componente volátil do par é “salted-in”. Efeito salino similar pode ser alcançado por solventes de mais de 2 componentes.

A adição do sal, quando este é solúvel somente em um componente, aumenta as diferenças de concentração dos componentes líquidos entre as duas fases. Sendo isto explicado, segundo Rieder, R. M., e Thompson, A. R.,^[3] pela teoria cinética, que diz: “por este conceito a adição deveria baixar a pressão de vapor do componente no qual ele é solúvel, devido a interferência do efeito das moléculas de sal na interface entre as fases vapor e líquida, diminuindo também a sua volatilidade relativa ”.

Na literatura, são descritos vários processos onde o sal é utilizado como agente de separação devido a sua propriedade de promover uma alteração da distribuição dos componentes entre as fases líquida e vapor, o que torna o efeito salino interessante para o processo de destilação. A figura 1. mostra o esquema de um processo de destilação por efeito salino^[4].

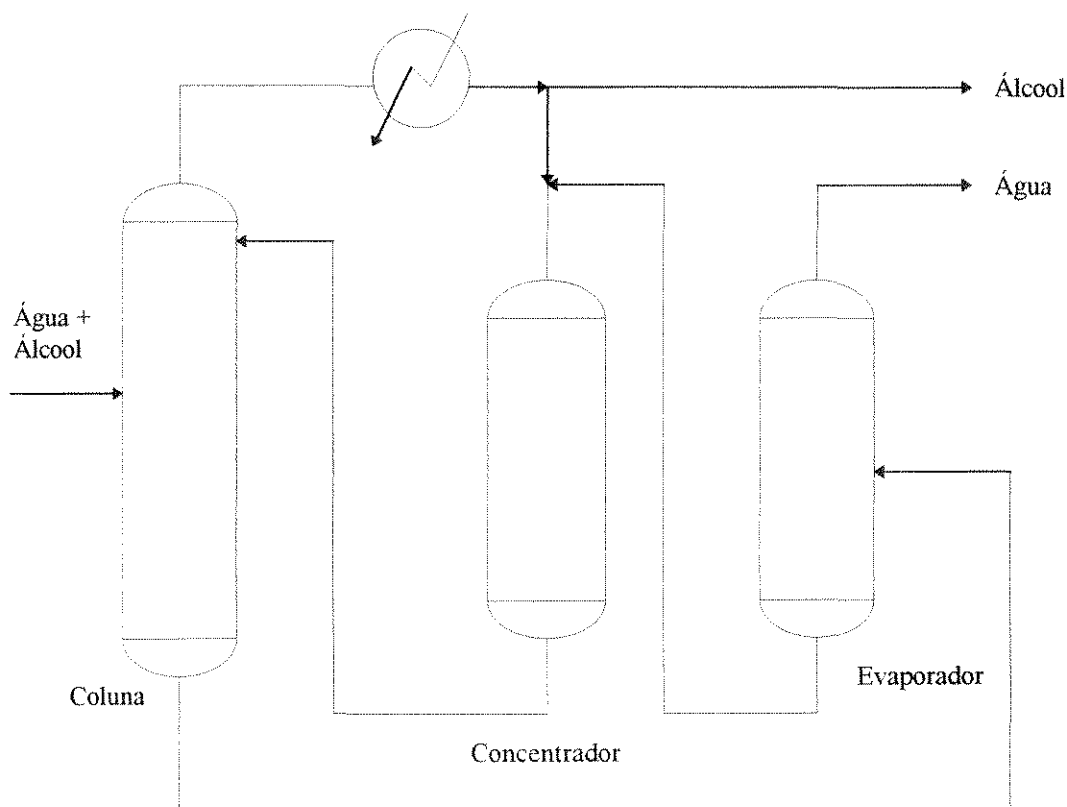


Figura 1- Esquema de um processo de destilação usando efeito salino

Como exemplo podemos citar o processo HIAG^[5] que foi usado de 1930 a 1950, para produzir etanol anidro de soluções aquosas pela adição de acetatos alcalinos. Bogart e Brunges^[6] modelaram um aparelho de destilação para separar misturas de fenol/água adicionando cloreto de sódio. Furter e Cook^[2], utilizaram uma coluna com 12 pratos de borbulhamento para separar misturas de etanol/água na presença de acetato de potássio.

Em 1983, Schmitt e Vogelpohl^[7] publicaram um trabalho demonstrando que a destilação na presença de sais é uma alternativa econômica aos processos convencionais. O objetivo era operar uma coluna de destilação com adição de sal em modo contínuo incluindo reciclagem do sal, e estudar o efeito

da concentração, o tipo de sal e a taxa de refluxo na produção de etanol anidro de soluções aquosas.

Ohe, Yokoyama and Nakamura^[8] fizeram estudos sobre a destilação de água/propan-2-ol usando cloreto de cálcio como agente de separação. Nestes estudos o sal é dissolvido e reciclado como uma solução concentrada. Eles também demonstraram que o processo de destilação extrativa usando benzeno, como agente líquido convencional, necessitava o dobro do custo operacional para obtenção de um produto de maior pureza, comparado ao processo salino.

Schmitt, D., Vogelpohl, A.^[7] comparou o processo de desidratação de etanol por efeito salino, utilizando o acetato de potássio, com o processo convencional de destilação extrativa com benzeno, fazendo uma simulação matemática. Os resultados obtidos demonstraram um menor consumo de energia e um menor número de equipamentos para o processo com sal.

Para várias misturas de solventes polares e que apresentam comportamento azeotrópico é possível ter sais que quebrem completamente o azeótropo. As figuras 2 e 3 ilustram este efeito, a figura 2 (Meranda e Furter^[10]) demonstra que o acetato de potássio, em concentrações variadas, altera as relações de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol-água à pressão atmosférica. Na figura 3 (Dobroserdov^[11]) verifica-se a utilização do cloreto de cálcio à concentração constante de 10 g de sal/100 mL de solução à pressão atmosférica. As curvas pontilhadas representam o sistema etanol/água, onde o azeótropo ocorre a 87 mol % de etanol. As demais curvas, na figura 2, representam as várias concentrações de acetato de potássio, sendo a curva 5 para a solução saturada e enquanto que na figura 3, a concentração é de 10 g de sal /100 mL de solução. Nos dois casos o azeótropo foi completamente eliminado e a volatilidade relativa do etanol aumentada substancialmente.

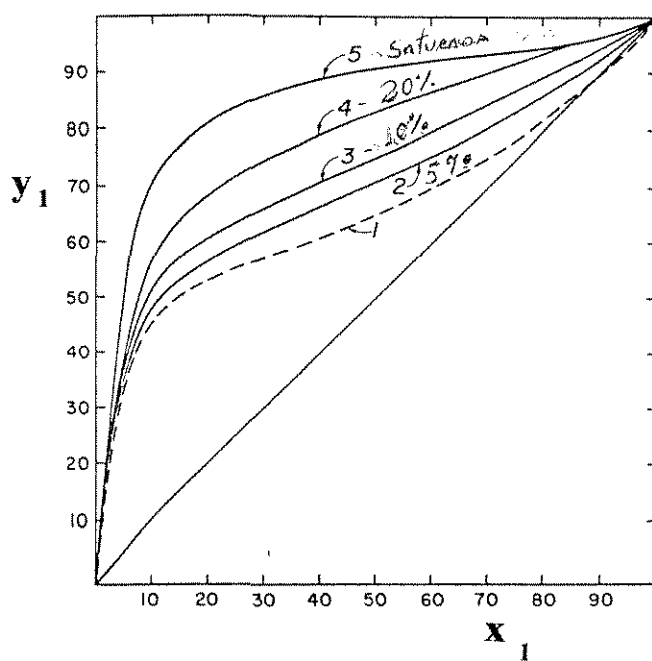


Figura 2 - Efeito salino no sistema etanol/água/acetato de potássio^[10]

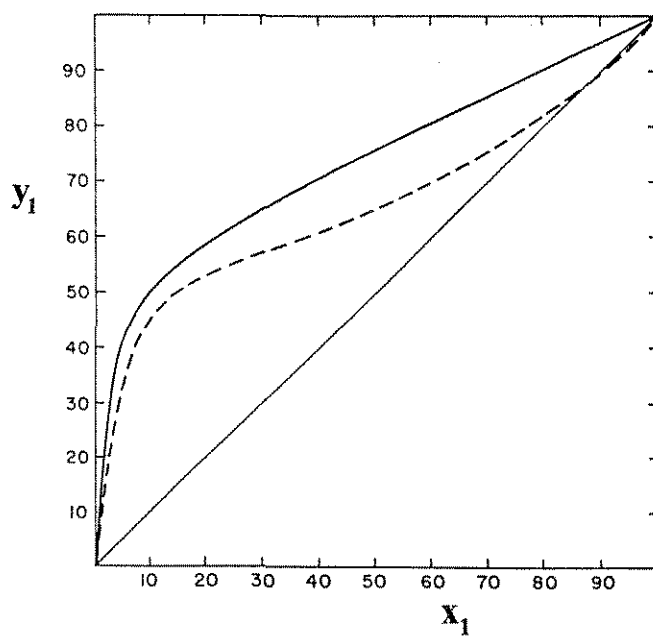


Figura 3 - Efeito salino no sistema etanol/água/cloreto de cálcio^[11]

Usar um sal como agente extrativo nos processos de destilação é vantajoso, devido ao fato de se obter um produto de topo completamente livre de sal uma vez que o sal permanece na fase líquida. A recuperação do agente extrativo (sal) é possível bastando para isso evaporar o produto de fundo e, em determinados processos de separação, o número de pratos necessários é menor com o uso do sal como agente extrativo, sendo também mais baixos os custos de energia e de equipamento ^[5].

As desvantagens estão principalmente relacionadas ao fato do sal ser um sólido, necessitando ser dissolvido primeiro, e a possibilidade de alguns sais, em determinados processos, provocarem corrosão nos equipamentos, entretanto, o problema da corrosão pode ser superado pela utilização de materiais resistentes às substâncias altamente corrosivas.

A utilização do efeito salino em processos de separação, é dificultada, pela escassez de dados termodinâmicos de equilíbrio líquido-vapor (ELV) de sistemas salinos. Os poucos dados de ELV para sistemas salinos, comparados ao grande número de sistemas não salinos estudados, se restringem geralmente a soluções aquosas saturadas com sal que não possibilitam uma aplicação prática devido às altas concentrações de sal envolvidas ^[12].

O objetivo deste trabalho é levantar dados de ELV e verificar o comportamento em termos de solubilidade mútua dos componentes com a adição de um sal em um sistema não aquoso com formação de um azeótropo. Este estudo pode ser utilizado em processos de separação que usem o cloreto de cálcio como agente extrativo e em testes de modelos termodinâmicos de solução.

Com os dados obtidos tanto para o sistema n-hexano/propan-2-ol (sistema livre de sal) como para o sistema n-hexano/propan-2ol/cloreto de cálcio (sistema salino) será verificada a influência do sal sobre as volatilidades relativas e sobre os coeficientes de atividades. Os dados obtidos serão modelados com a equação UNIQUAC para o sistema livre de sal e a equação UNIQUAC estendida para o sistema salino.

É de se esperar que o coeficiente de atividade do propan-2-ol diminua para toda a faixa da presença do sal cloreto de cálcio, e a do n-hexano aumente, devido ao fato de que o sal não apresenta solubilidade no n-hexano, o qual tende a aumentar a sua fugacidade, enquanto que a do propan-2-ol diminui. Como o sistema forma um azeótropo espera-se também que a presença do sal dissolvido nesta solução modifique ou até mesmo elimine o azeótropo.

REVISÃO DA LITERATURA

O efeito da adição de um sal sobre uma solução a ser destilada tem merecido atenção de muitos pesquisadores.

Aqui é desenvolvida uma revisão sobre os estudos a respeito do efeito salino no ELV e sobre os modelos termodinâmicos que estudam este efeito.

2.1 - Estudos sobre o Efeito salino no ELV

Furter, W. F. e Cook, R. A.^[2] realizaram uma revisão da literatura sobre o efeito salino na destilação, existente até 1966, citando 206 referências sobre o assunto. Nesta revisão foram obtidas informações sobre o efeito salino no ELV e na destilação empregando sais dissolvidos como agente extrativo, por vários pesquisadores.

De acordo com eles, os pesquisadores empregavam vários tipos de ebuliômetros de recirculação, sendo a maioria baseado no ebuliômetro de Othmer^[13], para medir o efeito salino no ELV, e os dados obtidos isotermicamente ou isobaricamente envolviam soluções binárias mais um sal.

Alguns dos aspectos observados por Furter, W. F. e Cook, R. A.^[2] nos estudos sobre o efeito salino foram:

- O enriquecimento do vapor no componente de menor constante dielétrica, estudo desenvolvido por Proszt e Kollar^[14].
- Em soluções ácido/água/sal, alguns sais aumentavam a volatilidade relativa enquanto que outros diminuía, sendo isto uma evidência da reação química que ocorre entre o sal e o ácido estudado por Guyer, Guyer e Johnsen^[15].
- Dobroserdov^[16] observou no sistema etanol/água/sal que o coeficiente de atividade do etanol aumentava proporcionalmente à concentração de sal até 60 mol% de etanol, mas que era inversamente proporcional à concentração de sal, em concentrações mais altas de álcool.

Johnson, A., e Furter, W. F.,^[17] empregando um ebuliômetro tipo Othmer^[13] modificado para estudos do efeito salino, mediram dados de ELV para 24 soluções do tipo água/álcool(metanol, etanol, ou n-propanol) /sal(diferentes tipos de sais) e a partir da definição do efeito salino, em termos da diferença em efeito do sal sobre o potencial químico, derivaram das considerações termodinâmicas, uma equação que relacionava o efeito salino sobre a composição da fase vapor à concentração de sal na fase líquida, que por sua vez relaciona a solubilidade às propriedades dos componentes puros.

- Rius^[18] estudou o efeito de vários sais nas soluções etanol/água, n-propanol/água e propan-2-ol/água. Ele tentou encontrar uma correlação termodinâmica entre as fugacidades e concentração de sal e também aplicou as equações de Van Laar modificada, com algum sucesso.

Em 1977, Furter, W. F.^[19] publicou uma nova revisão da literatura abrangendo o período de 1967 a 1976 contendo 341 referências incluindo publicações anteriores a 1966 não publicadas na primeira revisão. Nesta revisão, ele fez um estudo sistemático do efeito salino no ELV e também no uso de sais como agente extrativo na destilação.

Neste estudo do efeito salino no ELV, ele classificou as medidas de ELV de acordo com as soluções:

- Sistemas álcool/água/sal
- Sistemas ácido nítrico/água /sal
- Sistemas ácidos hidrolóricos/água/sal
- Sistemas ácidos orgânicos/água/sal

Dentre as soluções álcool/água/sal Furter, W. F., comenta que “como outros pesquisadores, ele e seus assistentes (incluindo Cook, Meranda Newstead, Jaques e Burns) têm preferido trabalhar com soluções do tipo álcool/água devido principalmente a solubilidade dos sais”.

Alguns dos fenômenos citados nesta revisão por Furter, W. F.^[19] são:

- Hollo, J., Uzonyi, G. and Lengyel, T., ^[20] examinaram os efeitos de baixas concentrações de cloreto de cálcio sobre o azeótropo etanol/água, observando a eliminação do azeótropo em 1,8 % em peso de sal.
- Muitos pesquisadores do efeito salino no ELV observaram que um sal tende a provocar o "salting-out" do componente no qual ele é menos solúvel (aumentando então a concentração deste solvente na fase vapor), e que o efeito salino depende tanto da quantidade de sal presente quanto da diferença entre as solubilidades dos componentes solventes no seus estados puros.
- Santahanam, S., Sabarathinam, P.L. and Lakshmanan, S. M., ^[21] obtiveram dados de ELV isobáricos, para propanol/água saturado com sulfato de potássio e de amônia, sendo desprezível o efeito do sal de amônia, atribuído ao fato de que suas solubilidades eram quase idênticas nos dois componentes puros.
- Chernyshev *et al.* ^[22] registraram dados para ácido nítrico/água com nitrato de magnésio e nitratos misto de cálcio e magnésio, à pressão atmosférica; eles estudaram o efeito da pressão em soluções de ácido nítrico/água e sais de nitrato, bem como, o efeito sobre o azeótropo e avaliaram a eficiência da separação relativa de vários compostos para este sistema.
- Ciparis *et al.* ^[23] na Lituânia, realizaram diversos estudos do efeito de sais sobre o ELV em soluções ácido orgânico/água e, avaliaram a relação "salting-in" e "salting-out" para cargas e raio de íons, calor de hidratação, solubilidades e outras propriedades.

2.2 - Modelos Sobre o Efeito Salino no ELV

Dos vários modelos existentes para prever e correlacionar o efeito salino no ELV o mais simples, é a equação proposta por Johnson e Furter, W.F. ^[17] para um sistema do tipo sal simples/solvente binário com uma

composição de solvente constante. A variação da volatilidade relativa com concentração do sal é dado por:

$$\ln \frac{\alpha_s}{\alpha} = k_s x_s, \quad (2.1)$$

onde : α_s e α são as volatilidades relativas com e sem sal, respectivamente; x_s é a fração molar do sal e k_s é o parâmetro de efeito salino.

Um modelo empírico de predição do efeito salino no ELV, foi proposto por Lu, B. C. ^[24], baseado na informação sobre o abaixamento na pressão de vapor dos componentes puros, frações molares são definidas e associadas aos coeficientes de atividade para a predição. O método é usado somente para soluções com pequenos desvios da idealidade^[12]. As soluções tratadas por Lu, B.C., foram água/etileno glicol com sulfato de sódio, cloreto de potássio ou brometo de potássio.

Schmitt e Vogelpohl^[9] desenvolveram um método para predizer o efeito salino no ELV baseado na solubilidade do sal nos solventes, atividades dos solventes em cada sistema binário sal/solvente e coeficientes de atividade livre de sal para solventes misto binário. O modelo pode ser facilmente estendido a soluções multissolvente-sal. Os cálculos são baseados na consideração de que o sal na mistura líquida forma um complexo com os componentes solventes proporcionalmente à solubilidade do sal nos solventes puros. A equação NRTL foi utilizada por eles para predizer os coeficientes de atividade dos solventes. O modelo foi testado com os soluções água/etanol/acetato de potássio, sendo obtida boa concordância entre os dados medidos e os calculados, exceto para os líquidos insaturados com uma alta concentração de água. Outro sistema testado foi o propan-2-ol/água/cloreto de lítio, também testado por Sada *et al* ^[25]. Para estes sistemas, soluções saturadas dão uma boa concordância.

Ohe *et al.*^[8], propôs um modelo no qual o sal forma um solvato preferencial com um dos solventes em um sistema solvente binário. A

composição de equilíbrio da fase vapor é calculada pela composição da fase líquida, considerando que espécies solvatadas não participam do ELV. Portanto o solvente que forma o solvato preferencial, é diminuído na fase vapor - "salted-in" , enquanto o outro solvente é "salted-out". Este modelo apresenta a desvantagem de que o número de solvatação, a razão entre o número de moléculas de solvente e o sal no solvato preferencial, ser dependente tanto do solvente quanto da composição. Um único número de solvatação não representa o comportamento do ELV para uma faixa completa de composição sal/solvente^[8].

Jaques, D. e Furter, W. F. ^[26], aplicaram a chamada aproximação especial binária para a correlação do efeito salino no ELV em soluções saturadas de sais. Neste modelo a fugacidade da fase vapor do solvente "n" é calculado como:

$$f_n^v = x'_n \gamma_n^{\text{pseudo}} (P_n^{\text{sat}} - \Delta P_n) \quad (2.2)$$

onde: x'_n é a fração molar livre de sal; γ_n^{pseudo} é o pseudo coeficiente de atividade do solvente n; P_n^{sat} é a pressão de saturação do solvente puro n; ΔP_n é a queda de pressão do vapor do solvente n saturado pelo sal.

Os coeficientes de atividade são normalizados com respeito a cada solvente saturado com sal, podendo ser correlacionados com equações de composição local como a de Wilson ou a NRTL. O método fornece bons resultados para muitos sistemas, mas não é termodinamicamente consistente^[27].

Um método que também faz uso da aproximação pseudo-binária foi estudado por Boone *et al* ^[28]. Neste método o solvente 1 mais sal é definido como componente 1 e o solvente 2 é definido como componente 2. Uma relação constante solvente1/sal define um sistema pseudo-binário.

Os coeficientes de atividade originados deste procedimento são descritos pela equação Wilson e equação UNIQUAC . A desvantagem é que

aumentando a concentração do solvente 2 a concentração do sal diminui aproximando-se de zero para o solvente puro 2. A faixa de concentração rica no solvente 2 não é portanto descrita^[12].

Os modelos mencionados acima têm em comum a desvantagem de não serem baseados nas expressões das funções energia livre de Gibbs excesso que consideram a presença de eletrólitos^[12].

Entre 1960 e 1970, vários modelos semi-empíricos baseados no conceito da composição local foram desenvolvidos para representar a energia livre de Gibbs excesso (G^E) de soluções líquidas não eletrolíticas. Como exemplo, modelo Wilson (1964), modelo NRTL (Renon e Prausnitz, 1968) e o modelo UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975). Estes modelos podem representar com um número razoável de parâmetros binários ajustáveis o equilíbrio de fases de soluções não eletrolíticas altamente não ideais^[35].

Segundo Bo Sander^[12], Schubert (1974)^[29] e Schubert e Nhu (1977)^[30] usaram a equação Margules como o modelo para a função energia livre de Gibbs excesso. Uma mistura ternária de um sal e uma mistura de solvente binário, requer um parâmetro ternário e seis binários, para o cálculo do efeito salino no ELV a uma temperatura constante. O modelo foi aplicado para soluções isotérmicas metanol/água com KNO_3 , $NaBr$ e Na_2PO_4H com bons resultados. No mesmo artigo é feita uma referência ao modelo utilizado por Hala (1983)^[31] que combinou a equação Margules com um termo empírico considerando as interações eletrostáticas entre os íons. O termo eletrostático tem a forma $cj^{3/2}$, onde j é a força iônica na escala de fração molar, c é uma constante empírica estimada de dados experimentais. Dados de soluções binárias e ternárias, para metanol/água com $LiCl$ a $60\text{ }^{\circ}C$ são correlacionados satisfatoriamente com um parâmetro ternário e seis binários. Ainda de acordo com o texto Hala^[31] modificou ambos os termos. O termo eletrostático agora, contém um parâmetro binário sal/solvente e, a equação de Margules foi substituída pela equação Wilson. Com este modelo Hala prediz, com boa

precisão, composição ternária na fase vapor na solução metanol/água/LiCl a 60 °C com dados binários^[12].

Em 1986, Bill Mock, *et al.* ^[32] publicaram um trabalho, no qual apresentavam um modelo baseado no conceito de composição local da teoria NRTL para soluções aquosas eletrolíticas.

O modelo considerou as interações solvente-solvente, íon-íon e íon-solvente na fase líquida, e com um único conjunto de parâmetros binários representa uma faixa de composição completa de sal/solvente. O modelo NRTL, foi proposto para representar a função energia livre de Gibbs excesso para soluções eletrolíticas aquosas^[32].

O modelo também propôs, que a função energia livre de Gibbs excesso fosse soma de dois termos, sendo um termo derivado da equação NRTL (Renon e Prausnitz, 1968^[27]), o qual, considera a contribuição de interação local, resultante das interações de longo alcance como também as de curto alcance que ocorrem em todas as espécies vizinhas. O outro termo é a equação Pitzer-Debye Hückel (Pitzer, 1980^[33]), o qual, considera as contribuições das interações de longo alcance resultante da interação eletrostática íon-íon de longo alcance além da vizinhança imediata de um íon central. Porém, este termo apesar de importante para coeficientes de atividades da fase aquosa iônica, tem pouco efeito sobre o comportamento do equilíbrio de fase, sendo assim, somente o termo do modelo NRTL foi usado. Para este modelo foram examinados dados da literatura para 47 soluções eletrolíticas solvente único e 33 soluções eletrolíticas solvente misto, as quais tinham na sua maioria a água como um dos solventes sendo os demais solventes álcoois alifáticos ou solventes orgânicos^[32].

Em 1987, Tan, T. C. ^[34] desenvolveu um modelo, para prever o efeito do sal dissolvido no equilíbrio líquido-vapor de solventes mistos. Neste modelo o efeito salino é descrito como uma função de uma variação líquida no volume total local sobre uma molécula central de um dado componente solvente, devido a presença física do sal e suas interações com as moléculas do

solvente. O volume parcial ocupado pelo componente solvente em volta de uma molécula central do mesmo tipo é considerado ser o mesmo com ou sem sal dissolvido. O modelo proposto por Tan, T. C. contém 2 grupos de parâmetros: um grupo é igual ao definido por Wilson para interações solvente-solvente em soluções livres de sal, e o outro descreve as interações sal-solvente, as quais podem ser facilmente calculadas dos pontos de bolha de cada solvente individual contendo sal na mesma pressão do sistema. O modelo apresentou resultados satisfatórios para dados experimentais de 57 soluções binários diferentes de álcool/água contendo sais em concentrações variadas. Sendo considerado como um modelo consistente, para o critério de "salting-out" do álcool.

Em 1986, Bo Sander *et al* ^[12] apresentaram um novo modelo para o cálculo do efeito salino no ELV. O modelo combina uma equação UNIQUAC modificada com um termo do tipo Debye-Hückel, e este será o modelo utilizado neste trabalho para o cálculo do coeficiente de atividade no sistema salino e os parâmetros de energia de interação para os sistemas n-hexano/propan-2-ol e n-hexano/propan-2-ol/CaCl₂ serão ajustados através do método de minimização de Rosenbrock ^[68] tendo como função objetiva :

$$F = \sum_i \left(\left(\frac{(P_{\text{EXP}} - P_{\text{CALC}}(I))}{P_{\text{EXP}}} \right)^2 + \left((y_{\text{EXP}}(I) - y_{\text{CALC}}(I))^2 \right) \right) \quad (2.3)$$

onde P_{EXP} é a pressão experimental, P_{CALC} é a pressão calculada pelo ajuste , y_{EXP} é fração molar experimental da fase vapor e y_{CALC} é a fração molar calculada pelo ajuste para a fase vapor

MODELO UNIQUAC

3.1 Equação UNIQUAC

O modelo UNIQUAC, desenvolvido por Abrams e Prausnitz^[35], é derivado de uma base mecânica-estatística estendida que foi utilizada por Guggenheim^[36] na sua teoria quasi-química. Ao contrário da teoria de Guggenheim, a equação UNIQUAC é aplicável as soluções, nas quais as moléculas diferem apreciavelmente em tamanho e forma e contém somente dois parâmetros ajustáveis. Esta equação é aplicável para soluções multicomponentes de líquidos polares e não polares encontrados nos processos petroquímicos e nos tipicamente químicos. Nenhuma constante ternária ou de ordem superior é necessária.

Abrams e Prausnitz^[35] dizem que, quando considerações simplificadoras bem definidas são feitas, o modelo UNIQUAC pode fornecer qualquer uma das várias expressões conhecidas para a energia livre de Gibbs excesso, incluindo equações de van Laar, de Wilson e a NRTL. A vantagem do modelo UNIQUAC, segundo Abrams e Prausnitz^[35] é que para uma grande variedade de soluções multicomponentes e usando somente dois parâmetros ajustáveis por binário estimativas consistentes podem ser feitas tanto para o ELV como para o Equilíbrio Líquido Líquido - ELL usando a mesma equação para a energia livre de Gibbs excesso.

De acordo com Prausnitz *et al.*^[37] a equação UNIQUAC para G^E consiste de duas partes, uma parte combinatorial, a qual descreve a contribuição entrópica dominante, e uma parte residual, que é devido às forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia da mistura. A parte combinatorial é determinada somente pela composição e pelos tamanhos e formas das moléculas, e requer somente dados dos componentes puros. A parte residual contudo, depende também das forças intermoleculares, os dois parâmetros ajustáveis portanto aparecem somente nesta parte.

A equação UNIQUAC é dada por:

$$G^E = G_{\text{Combinatorial}}^E + G_{\text{Residual}}^E \quad (3.1)$$

Para uma mistura binária :

$$\frac{G_{\text{comb.}}^E}{RT} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{Z}{2} \left(q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} \right), \quad (3.2)$$

$$\frac{G_{\text{resid.}}^E}{RT} = -q_1' x_1 \ln \left(\theta_1' + \theta_2' \tau_{21} \right) - q_2' x_2 \ln \left(\theta_2' + \theta_1' \tau_{12} \right), \quad (3.3)$$

onde Z é n° de coordenação (normalmente $Z=10$), ϕ é fração de segmento, θ' e θ são frações de área

$$\phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad \phi_2 = \frac{x_2 r_2}{x_2 r_2 + x_1 r_1}, \quad (3.4)$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad \theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2}, \quad (3.5)$$

$$\theta_1' = \frac{x_1 q_1'}{x_1 q_1' + x_2 q_2'} \quad \theta_2' = \frac{x_2 q_2'}{x_1 q_1' + x_2 q_2'}. \quad (3.6)$$

Os parâmetros r , q e q' são constantes da estrutura molecular para componentes puros, dependem do tamanho molecular e de áreas de superfícies externas. Na formulação original $q = q'$. Para obter uma boa aproximação para soluções contendo água ou álcoois de baixo peso molecular, os valores q' para água e álcool foram ajustados empiricamente por Anderson ^[38] para dar um ajuste ótimo a uma variedade de soluções contendo estes componentes.

Para os álcoois, a superfície de interação q' é menor que a superfície geométrica externa q , sugerindo que a atração intermolecular é dominada pelo grupo OH (ligação de hidrogênio). Para fluidos que não sejam água ou álcool de baixo peso molecular $q = q'$.

Para cada solução binária, existem dois parâmetros ajustáveis τ_{12} e τ_{21} , que são dados em termos de energia característica Δu_{12} e Δu_{21} por:

$$\tau_{12} = \exp\left(\frac{\Delta u_{12}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{a_{12}}{T}\right), \quad (3.7)$$

$$\tau_{21} = \exp\left(\frac{\Delta u_{21}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{a_{21}}{T}\right), \quad (3.8)$$

as energias características Δu_{12} e Δu_{21} são fracamente dependentes da temperatura.

Os coeficientes de atividade γ_1 e γ_2 são dados por:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 = & \ln \frac{\phi_1^*}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1^*} + \phi_2^* \left(1 - \frac{r_1}{r_2} l_2\right) - q'_1 \ln(\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}) + \\ & + \theta'_2 q'_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}} \right), \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 = & \ln \frac{\phi'_2}{x_2} + \frac{Z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2^*} + \phi_1^* \left(1 - \frac{r_2}{r_1} l_1\right) - q'_2 \ln(\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}) + \\ & + \theta'_1 q'_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}} \right), \end{aligned} \quad (3.10)$$

onde:

$$l_1 = \frac{Z}{2}(r_1 - q_1) - (r_1 - 1), \quad (3.11)$$

$$l_2 = \frac{Z}{2}(r_2 - q_2) - (r_2 - 1). \quad (3.12)$$

Em uma solução multicomponente e para qualquer componente i o coeficiente de atividade é dado por:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i^*}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i^*} + l_i - \frac{\phi_i^*}{x_i} \sum_{j=1}^m x_j l_j - q_i' \ln \left(\sum_{j=1}^m \theta_j' \tau_{ji} \right) + q_i' - q_i' \sum_{j=1}^m \frac{\theta_j' \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \theta_k' \tau_{kj}}, \quad (3.13)$$

onde

$$l_j = \frac{Z}{2}(r_j - q_j) - (r_j - 1); \quad (3.14)$$

esta equação necessita somente dos dados dos parâmetros binários e dos componentes puros.

3. 2- Equação UNIQUAC Estendida

Em 1986, Bo Sander *et al.*^[12] apresentaram um novo modelo para o cálculo do efeito salino no ELV. O modelo agora combina uma equação UNIQUAC modificada e um termo do tipo Debye-Hückel. A consideração fundamental deste modelo é que todos os eletrólitos estão completamente dissociados. Em muitas soluções, especialmente onde os solventes têm uma baixa constante dielétrica, esta consideração é fisicamente válida somente na região diluída. Para facilitar os cálculos a associação entre cátions e ânions não está sendo levada em consideração.

Bo Sander *et al.*^[12] consideram uma fase líquida contendo n_n moles de solvente n ($n = 1, \dots, N_{\text{sol}}$, onde N_{sol} é o número de componentes do solvente) e n_j moles de íon j ($j = 1, \dots, N_{\text{ion}}$, onde N_{ion} é o número de espécies iônicas). Com base na dissociação total de eletrólitos, as frações molares do solvente n , x_n e do íon j , x_j , são definidos por :

$$x_n = \frac{n_n}{\sum_m n_m + \sum_i n_i}, \quad (3.15)$$

$$x_j = \frac{n_j}{\sum_m n_m + \sum_i n_i}; \quad (3.16)$$

onde $m = 1, \dots, n, \dots, N_{\text{sol}}$, $i = 1, \dots, j, \dots, N_{\text{ion}}$, $\sum_m$ é o somatório estendido a todos os componentes solventes e $\sum_i$ é o somatório estendido a todas as espécies iônicas.

A fração molar do solvente n livre de sal é :

$$x'_n = \frac{n_n}{\sum_m n_m}, \quad (3.17)$$

x_n e x'_n estão relacionados por :

$$x_n = x'_n \left(1 - \sum_i x_i \right). \quad (3.18)$$

A unidade de concentração usada na literatura para soluções eletrolíticas é a molalidade (moles de soluto/kg de solvente). A molalidade do íon j é dada por :

$$m_j = \frac{n_j}{\sum_m n_m M_m}, \quad (3.19)$$

onde M_m é a massa molar do solvente m em kg/mol .

A relação entre x_j e m_j

$$x_j = \frac{m_j}{\sum_i m_i + 1} \cdot \frac{1}{\sum_m x'_m M_m} \quad (3.20)$$

No caso especial de soluções com um único sal a concentração do sal é normalmente a molalidade m_s , ou a fração molar do sal, x_s . Se a solução contém n_s moles de sal, m_s e x_s são definidos por :

$$m_s = \frac{n_s}{\sum_m n_m M_m} \quad , \quad x_s = \frac{n_s}{\sum_m n_m M_s} \quad (3.21)$$

onde M_s é a massa molar do sal em kg/mol e m_s está relacionado a x_s por :

$$m_s = \frac{x_s}{1 - x_s} \frac{1}{\sum_m x'_m M_m} \quad (3.22)$$

O potencial químico do solvente n é expresso como :

$$\mu_n = G_n^0 + RT \ln(x_n \gamma_n) \quad (3.23)$$

onde G_n^0 é a função energia livre de Gibbs padrão do líquido puro na temperatura T e pressão P da solução, γ_n é o coeficiente de atividade simétrico. ($\gamma_n \rightarrow 1$ a medida que $x_n \rightarrow 1$).

Para espécies iônicas a convenção assimétrica foi adotada. O uso da fração molar fornece a seguinte expressão para o potencial químico do íon j .

$$\mu_j = G_j^* + RT \ln(x_j \gamma_j^*) \quad (3.24)$$

onde: G_j^* é a função energia livre de Gibbs padrão do íon j numa base fração molar a T , P e composição da solução. γ_j^* é o coeficiente de atividade racional assimétrico. ($\gamma_j^* \rightarrow 1$ à medida que $\sum x_i \rightarrow 0$).

Na escala de molalidade:

$$\mu_j = G_j^\Delta + RT \ln(m_j \gamma_{j,m}^*), \quad (3.25)$$

onde G_j^Δ é a função energia livre de Gibbs padrão do íon j ; $\gamma_{j,m}^*$ é o coeficiente de atividade assimétrico ($\gamma_{j,m}^* \rightarrow 1$ à medida que $\sum m_i \rightarrow 0$).

Das equações 3.24 e 3.25 Bo Sander *et al.*^[12] obtiveram as seguintes relações entre as funções de energia livre de Gibbs padrão e coeficiente de atividade

$$G_j^\Delta - G_j^* = RT \ln \left(\sum_m x'_m M_m \right), \quad (3.26)$$

$$\gamma_j^* = \frac{\gamma_{j,m}^*}{\left(1 - \sum_i x_i\right)}. \quad (3.27)$$

Para o ELV, o critério de isofugacidade para o solvente n , foi escrito como:

$$\hat{f}_n^v = x_n \gamma_n f_n^0, \quad (3.28)$$

onde $\hat{f}_n^v$ é a fugacidade do solvente na fase vapor e f_n^0 é a fugacidade do solvente n no estado de referência.

Bo Sander *et al.*^[12] consideraram a fase vapor ideal e desprezaram a correção de Poynting, daí a equação 3.28 tornou-se:

$$y_n P = x_n \gamma_n P_n^{\text{sat}}, \quad (3.29)$$

onde: y_n é a fração molar do solvente na fase vapor P^{sat}_n é a pressão de saturação do solvente puro n , .

Ainda, por Bo Sander *et al.*^[12], a físico-química de soluções eletrolíticas é muito mais complexa, devido a fenômenos tais como as interações eletrostáticas de longo alcance entre íons, solvatação de íons e associação entre cátions e ânions. No ELV as interações entre íons e solventes têm uma substancial influência sobre a pressão de equilíbrio, temperatura e composição da fase vapor.

Bo Sander *et al.*^[12], propuseram uma equação UNIQUAC estendida, para a correlação e predição do efeito salino no ELV. A função energia livre de Gibbs assimétrica excesso sobre bases de frações molares, G^{E*} , é calculada como uma soma de duas contribuições:

$$G^{E*} = G_{D-H}^{E*} + G_{UNI}^{E*} ; \quad (3.30)$$

onde G_{UNI}^{E*} é equação UNIQUAC modificada e G_{D-H}^{E*} é um termo do tipo Debye-Hückel

Uma propriedade singular das soluções eletrolíticas é a interação de longo alcance entre espécies carregadas. Estas forças são descritas pela lei de Debye-Hückel^[39] na qual o logaritmo para o coeficiente de atividade iônica em alta diluição é proporcional à raiz quadrada da força iônica. Bo Sander *et al.*^[12] empregaram a forma da equação de Debye-Hückel generalizada para solventes mistos:

$$\frac{G_{D-H}^{E*}}{RT} = -\sum_m x_m M_m \frac{4}{3} A I^{\frac{1}{2}} \tau(\xi) ; \quad (3.31)$$

onde:

$$\xi = b I^{\frac{1}{2}} ,$$

$$\tau(\xi) = 3/\xi^3 \left(\ln(1 + \xi) - \xi + \xi^{\frac{1}{2}} \right) ,$$

$\tau(\xi) \rightarrow 1$ a medida que $\xi \rightarrow 0$,

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2,$$

b é um parâmetro ajustável, I é a força iônica, Z_i é o número de carga para o íon i , $\sum_m$ é o somatório estendido a todos os componentes solventes e $\sum_i$ é o somatório estendido a todos os íons.

O parâmetro A da equação de Debye-Hückel^[39] é proporcional a $d^{1/2}/(DT)^{3/2}$, onde d é a densidade, e D é constante dielétrica da mistura solvente e altamente dependente da composição do solvente. Quando a equação. 3.31 é diferenciada com respeito ao número de moles do solvente, a diferenciação de D dá uma grande contribuição aos coeficientes de atividade do solvente. Esta contribuição prediz "salting out" de solventes com altas constantes dielétricas^[12].

O fracasso da teoria de Debye-Hückel^[39], segundo Bo Sander *et al.*^[12] em descrever os coeficientes de atividade dos solventes em soluções solventes mistos é devido à suposição ingênua do solvente misto como um meio dielétrico contínuo.

Uma solução teórica satisfatória para este problema não foi encontrada, mas na prática foi sugerido que o parâmetro A fosse considerado como um parâmetro independente da composição. Bo Sander *et al.*^[12] usou A como sendo igual a $2,0 \text{ (Kg/mol)}^{1/2}$, correspondendo a uma constante dielétrica de aproximadamente igual a 50 (a 25°C).

O segundo termo do modelo de Bo Sander *et al.*^[12] é uma modificação da equação UNIQUAC (descrita por Abrams e Prausnitz^[35] e Maurer e Prausnitz^[40]). Esta equação (UNIQUAC) é fundamentada na teoria da composição local, que representa coeficientes de atividades, em soluções não eletrolíticas não ideais. Para soluções altamente não ideais, com fortes interações, a equação UNIQUAC pode ser inadequada, e para tais soluções Skjold-Jørgensen *et al.*^[41] introduziram parâmetros de interação dependentes da concentração no modelo. Um procedimento similar foi adotado por Bo

Sander *et al*^[12], mas a dependência da concentração é introduzida em forma diferente. Na equação UNIQUAC a função energia livre de Gibbs simétrica excesso, G_{UNI}^E , é calculada como uma soma de um termo combinatorial, G_C^E e um termo residual, G_R^E . O termo residual leva em consideração as interações entre as moléculas e é dado por:

$$\frac{G_R^E}{RT} = - \sum_l x_l q_l \ln \left(\sum_k \theta_k \psi_{kl} \right), \quad (3.32)$$

onde $\sum_l$ e $\sum_k$ são somatórios estendidos a todos os componentes da solução,

q_l é o parâmetro área de superfície, θ_k é a fração área de superfície

$$\theta_k = \frac{x_k q_k}{\sum_l x_l q_l}, \quad (3.33)$$

$$\psi_{kl} = \exp \left(- \frac{a_{kl}}{T} \right), \quad (3.33)$$

$$a_{kl} = u_{kl} - u_{ll}, \quad (3.34)$$

onde u_{kl} e u_{ll} são parâmetros energia de interação Skjold-Jørgensen *et al*.^[41] considerou u_{ll} dependente da concentração.

Para soluções solvente misto/sal foi mais conveniente introduzir a dependência da concentração nos parâmetros energia de interação entre íon i e solvente m , u_{im} e u_{mi} . As equações seguintes foram propostas, como escrita para valores de a

$$a_{im} = a_{im}^* + \theta_i \sum_{j \neq i} \delta_{ij,m} \theta_j, \quad (3.36)$$

$$a_{mi} = a_{mi}^* + \theta_i \sum_{j \neq i} \delta_{ij,m} \theta_j, \quad (3.37)$$

onde: a_{im}^* e a_{mi}^* são parâmetros de interação de referência, $\sum$ é o somatório estendido a todas as espécies iônicas, exceto i . A parte combinatorial da equação UNIQUAC não foi modificada.

A função energia livre de Gibbs assimétrica excesso está relacionada a função simétrica G_{UNI}^E , através de :

$$\frac{G_{\text{UNI}}^{E*}}{RT} = \frac{G_{\text{UNI}}^E}{RT} - \sum_i x_i \ln \gamma_{i\text{UNI}}^{\infty} \quad , \quad (3.38)$$

onde: $\gamma_{i\text{UNI}}^{\infty}$ é a contribuição UNIQUAC para o coeficiente de atividade à diluição infinita do íon i ; diluição infinita significa $\sum_i x_i \rightarrow 0$

Para o solvente n , Bo Sander *et al*^[12] obtiveram as seguintes contribuições para o coeficiente de atividade, γ_n :

termo Debye-Hückel:

$$\ln \gamma_n^{\text{D-H}} = M_m \frac{2A}{b^3} \left(1 + b\sqrt{I} - \frac{1}{1 + b\sqrt{I}} - 2 \ln(1 + b\sqrt{I}) \right), \quad (3.39)$$

termo Combinatorial:

$$\ln \gamma_n^C = \ln(\theta_n/x_n) + 1 - \theta_n/x_n - Z/2 \cdot q_n (\ln(\phi_n/\theta_n) + 1 - \phi_n \cdot \theta_n), \quad (3.40)$$

onde $Z=10$, ϕ_n é a fração volumétrica, θ_n é a fração de área de superfície e r é o parâmetro de estrutura molecular .

O termo residual

$$\ln \gamma_n^R = q_n \left(1 - \ln \left(\sum_k \theta_k \psi_{kn} \right) - \sum_l \frac{\theta_l \psi_{kl}}{\sum_k \theta_k \psi_{kl}} \right) - \frac{2q_n}{T} \sum_i \sum_m \theta_i^2 \theta_m \sum_{j=i} \delta_{ij,m} \theta_j \left(\frac{\psi_{mi}}{\sum_k \theta_k \psi_{kl}} + \frac{\psi_{im}}{\sum_k \theta_k \psi_{km}} \right) \quad (3.41)$$

O coeficiente de atividade do solvente n foi calculado como

$$\ln \gamma_n = \ln \gamma_n^{\text{D-H}} + \ln \gamma_n^C + \ln \gamma_n^R \quad . \quad (3.42)$$

Para soluções livres de sal esta equação se reduz a equação normal UNIQUAC. Os coeficientes de atividade para os íons não são necessários para cálculo do efeito salino no ELV.

3.3 Aplicações e Revisão sobre a Equação UNIQUAC estendida

Em 1986, Bo Sander *et al* ^[42] publicaram um trabalho no qual o modelo UNIQUAC associado ao termo Debye-Hückel^[39] estendido foi usado para prever o ELV para o sistema ácido nítrico /água /sal, sobre uma faixa completa de concentração. Foram considerados tanto o equilíbrio de fase, quanto o equilíbrio químico (dissociação ácido-base e a dissociação do próprio ácido) .

Os dados de ELV para a solução binária HNO₃ / H₂O foram muito bem representados por Bo Sander *et al*.^[42] O sal de nitrato adicionado ao solução HNO₃/H₂O foi considerado completamente dissociado, e a solvatação de íons não foi levada em consideração pela teoria química. Para representar os dados de ELV para soluções com sais de nitrato a altas concentrações, Bo Sander *et al*. introduziram parâmetros de interação íon-solvente dependente da concentração e usaram parâmetros área de superfície e de volume para os cátions.

A função energia livre de Gibbs não simétrica excesso sob uma base de fração molar foi calculada como a soma de um termo Debye-Hückel e um termo UNIQUAC, como descrito em [12]. Devido a muitas espécies presentes na fase líquida, o número de parâmetros de interação era mais alto. Bo Sander *et al*.^[42] consideraram os parâmetros energia de interação como dependentes da temperatura.

Para parâmetros energia de interação íon-solvente entre íon *i* e solvente *m*, foi introduzido uma dependência da concentração

$$u_{im} = u_{im}^0 + u_{im}(T - T_0) + f_{im} , \quad (3.43)$$

onde :

$$f_{im} = \theta_i \sum_{j \neq i} \delta_{i,j,m} \theta_j, \quad (3.44)$$

$$\delta_{i,j,m} = \delta_{i,j,m}^0 + \delta_{i,j,m}^+ (T - T_0). \quad (3.45)$$

$\sum_{j \neq i}$ é o somatório estendido a todos os íons, exceto o íon i

A parte combinatorial permaneceu a mesma descrita em [12]. Os coeficientes de atividade foram obtidos por diferenciação da função de energia livre de Gibbs excesso com respeito ao número de moles das diferentes espécies.

$$\ln \gamma_n = \ln \gamma_n^{D-H} + \ln \gamma_n^C + \ln \gamma_n^R, \quad (3.46)$$

$$\ln \gamma_b^* = \ln \gamma_b^{*D-H} + \ln \gamma_b^{*C} + \ln \gamma_b^{*R}. \quad (3.47)$$

onde γ_n e γ_b são os coeficientes de atividade do solvente n e do íon b, respectivamente.

Bo Sander *et al* ^[42] estimaram os parâmetros para o modelo por eles proposto para a energia livre de Gibbs excesso, a partir de dados experimentais sobre o ELV, para soluções binárias HNO₃ / H₂O e água / sal de nitrato e de soluções ternárias do tipo HNO₃ / H₂O / sal de nitrato. Para a solução binária, a boa representação da fase vapor em frações molares e pressão total na faixa de concentração da água pura e acima do ponto azeotrópico, confirmou a consistência dos dados. Para a solução ternária, o desvio médio nos dados de pressão e fração molar da fase vapor foi um pouco maior do que para a solução binária HNO₃ / H₂O. O que foi explicado por Bo Sander *et al* ^[42] como sendo devido a deficiência do modelo, visto que os dados ternários estão sujeitos a erros relativos maiores. Porém para a faixa de concentração de sal considerada os resultados foram satisfatórios.

Pessoa, F. L. P. e Rasmussen, P.^[43] desenvolveram um trabalho, no qual foi feita uma revisão do modelo de Bo Sander *et al.*^[12], no que diz respeito às considerações sobre os parâmetros binários de interação da equação UNIQUAC, fazendo uma reavaliação dos parâmetros anteriormente publicados por Bo Sander *et al.*^[42] para soluções $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$. Pessoa, F. L. P. e Rasmussen, P.^[43] fizeram também uma comparação entre o modelo REUNI (modelo EUNI (UNIQUAC Estendida) Revisado) e tres outros modelos:

- 1 - Modelo REUNI sem o termo Debye-Hückel
- 2 - Modelo REUNI considerando os parâmetros de interação entre íons e espécies químicas comuns iguais a zero, diferente da consideração de Bo Sander *et al.*^[42].
- 3 - Mesma Consideração do item 2 porém sem o termo Debye-Hückel

Os resultados demonstraram que os quatro modelos representam os dados de ELV para soluções de $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ tão bem quanto o modelo de Bo Sander *et al.*^[42], e o número de parâmetros ajustáveis para os modelos 2 e 3 foi menor que para os outros modelos. A predição para os quatro modelos forneceu resultados satisfatórios.

Em 1986, Cardoso e O'Connell^[44] desenvolveram uma rigorosa derivação para coeficientes de atividade usados para cálculos do equilíbrio de fase de sais multicomponentes e solventes. Nesse trabalho, eles utilizaram a teoria de Debye-Hückel estendida para interações de longo alcance combinada com o modelo energia livre de Gibbs excesso (UNIQUAC) o qual considera os efeitos das interações de curto alcance.

A contribuição de Cardoso e O'Connell^[44] está baseada na formulação sobre contribuições separadas nas quais o soluto faz a pressão osmótica (Π) e na análise termodinâmica feita para as soluções de Mcmillan-Mayer^[45]. O objetivo deles foi combinar as diferentes aproximações dos modelos de Lewis-Randall^[46] que fornece expressões para γ' através de uma equação para G^E e a de Mcmillan-Mayer^[45] que fornece expressões para Π .

Cardoso e O'Connell^[44] compararam dados de ELV com os de Bo Sander *et al.*^[12] para a solução n-propanol / água onde o azeotrópo é eliminado em altas concentrações de CaCl_2 . Eles analisaram as contribuições relativas dos termos SR (curto alcance) e eletrostáticos de uma forma diferente da análise feita por Bo Sander *et al.*^[12]. Os resultados foram preditos por eles, quando os parâmetros são usados junto com as propriedades do solvente puro, e com as propriedades dos solventes mistos, bem como quando os termos eletrostáticos são completamente ignorados. Eles concluíram que o termo SR domina os coeficientes de atividades dos solventes em todos os casos, sendo portanto, pequeno, o efeito sobre o ELV.

Em 1989 Macedo, E. A. *et al.*^[47] apresentaram um trabalho sobre cálculos de equilíbrio de fase para eletrólitos fortes em soluções solvente-água. Eles apresentaram uma revisão e uma extensão do modelo de Bo Sander *et al.*^[12] O modelo proposto por Macedo., E. A. *et al.*^[47] tem dois termos nas expressões para coeficientes de atividade, um termo de Debye-Hückel calculado de acordo com a teoria da solução de Mcmillan-Mayer^[45] e uma equação UNIQUAC modificada como em Bo Sander *et al.*^[12]. O termo UNIQUAC não foi modificado (os parâmetros de interação entre o íon e o solvente, foram considerados independentes da concentração), e o termo de Debye-Hückel para a energia livre de Gibbs excesso é o original desenvolvido por Debye e Hückel^[39] (1923) usando a equação de aproximação do processo de carregamento de Fowler e Guggenheim^[36].

$$G_{D-H}^{*E} = \frac{-K}{3e} \sum_{i=1}^{NSOLU} S_i Z_i^2 e^2 t(ka) , \quad (3.48)$$

onde S_i é o número de íons do tipo i na solução, Z_i é o número de carga do íon i , e é a carga elétrica, ϵ constante dielétrica do solvente-misto (a distância Debye-Hückel do vizinho mais próximo de íons), $NSOLU$ é o número de

espécies iônicas, τ é a função do comprimento Debye reduzido e K é o inverso do comprimento Debye.

No seu trabalho, Macedo, E. A. *et al.*^[47] reestimaram todos os parâmetros de interação apresentados por Bo Sander *et al.*^[12] devido, a introdução do novo termo Debye-Hückel. Os dados experimentais, usados para a reestimativa dos parâmetros foram os mesmos usados por Bo Sander *et al.*^[12]. A faixa de aplicabilidade do modelo foi consideravelmente estendida pela estimativa dos parâmetros de interação, para dois solventes e sete íons os quais não foram incluídos por Bo Sander *et al.*^[42].

Com o modelo revisado e os parâmetros reestimados, Macedo, E. A. *et al.*^[47], obtiveram aproximadamente os mesmos desvios, obtidos por Bo Sander *et al.*^[12]. A vantagem do modelo revisado segundo Macedo, E. A. *et al.*^[47] é que teoricamente ele é melhor fundamentado.

Fundamentos Termodinâmicos

4.1 – Influência do Sal sobre a Volatilidade Relativa

A volatilidade relativa de um componente 1 mais volátil em relação a um componente 2 num sistema binário é definida como a relação entre as frações molares do solvente mais volátil e a do outro solvente, ou seja:

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} = \frac{y_1}{y_2} \frac{x_2}{x_1}, \quad (4.1)$$

onde: x_1 e x_2 são as frações molares na fase líquida dos solventes, y_1 e y_2 são as frações molares na fase vapor dos solventes

Para a solução salina, é possível definir um termo análogo:

$$\alpha_{1,2}^* = \frac{y_1/x_1'}{y_2/x_2'} = \frac{y_1}{y_2} \frac{x_2'}{x_1'}, \quad (4.2)$$

onde: $\alpha_{1,2}^*$ é a volatilidade relativa dos solventes na presença do sal, x_1' , x_2' são as frações molares dos solventes na fase líquida, em base livre de sal, y_1 e y_2 são as frações molares dos solventes na fase vapor.

Fazendo-se a relação entre as equações 4.1 e 4.2, obtém-se a equação 4.3:

$$K = \alpha_{1,2}^* / \alpha_{12}. \quad (4.3)$$

onde K é denominado de fator de enriquecimento, ou parâmetro de efeito salino. E a partir desta relação é possível descrever o fenômeno do efeito salino através de um parâmetro K , função da composição dos solventes e do sal.

4.2 – Influência do Sal sobre o Potencial Químico

Seja 1 a designação do solvente 1, e 2 a do solvente 2, dois componentes voláteis, que se distribuem tanto na fase líquida como na fase vapor. Um sal não volátil, designado pelo índice 3, é adicionado e dissocia-se em um par de íons, isto é, anión e cation, no solvente líquido. ^[25]

O potencial químico para o solvente i , μ_i , na fase líquida é dado por:

$$\mu_i^L(T, P, x_i) = \mu_i^{0L}(T, P) + RT \ln \gamma_i^L x_i, \quad (4.4)$$

onde o índice 0 refere-se ao solvente puro.

O pseudo coeficiente de atividade e a fração molar em base livre de sal são definidos como:

$$\gamma_i' = \gamma_i^L (1 - \nu x_3), \quad (4.5)$$

$$x_i' = x_i / (1 - \nu x_3), \quad (4.6)$$

onde ν é o número de íons gerado pela dissociação do sal.

Se a pressão do estado padrão for a pressão de vapor do solvente puro i , P_i^0 , a mesma temperatura, a equação. 4.4 torna-se:

$$\mu_i^L(T, P, x_i) = \mu_i^{0L}(T, P_i^0) + \int_{P_i^0}^P \nu_i^{0L} dP + RT \ln \gamma_i' x_i'. \quad (4.7)$$

Similarmente o potencial químico da fase vapor é dado por :

$$\begin{aligned} \mu_i^V(T, P, y_i) &= \mu_i^{0V}(T, P) + RT \ln \gamma_i^V y_i' \\ &= \mu_i^{0V}(T, P_i^0) + RT \ln \frac{P}{P_i^0} + \int_{P_i^0}^P \alpha_i^{0V} dP + RT \ln \gamma_i^V y_i', \end{aligned} \quad (4.8)$$

onde α_i^{0V} é o volume residual do solvente puro i na fase vapor definido por:

$$\alpha_i^{0V} = \nu_i^{0V} - \frac{RT}{P}. \quad (4.9)$$

No equilíbrio, as equações termodinâmicas para cada solvente i , são :

$$\mu_i^L(T, P, x_i) = \mu_i^V(T, P, y_i) \quad (4.10)$$

e

$$\mu_i^{0L}(T, P_i^0) = \mu_i^{0V}(T, P_i^0). \quad (4.11)$$

O pseudo coeficiente de atividade é dado por:

$$\gamma'_i = \frac{y_i P}{x'_i P_i^0} \gamma_i^V \exp \left[\frac{1}{RT} \int_{P_i^0}^P (\alpha_i^{OV} - \alpha_i^{OL}) dP \right], \quad (4.12)$$

onde γ_i^V é o coeficiente de atividade de i na fase vapor.

Para uma solução saturada com sal, aplicando a normalização ao pseudo coeficiente de atividade, pode-se escrever a equação 4.4 como:

$$\mu_i^L(T, P, x'_i, x_{3m}) = \mu_i^{OL}(T, P) + RT \ln \gamma_i^L x_i, \quad (4.13)$$

onde x_{3m} é a solubilidade do sal em uma mistura de solvente.

Similarmente o potencial químico do solvente i saturado com o sal na mesma temperatura é dado por:

$$\mu_i^L(T, P_{i3}, 1; x_{3i}) = \mu_i^{OL}(T, P) + \int_P^{P_{i3}} v_i^{OL} dP + RT \ln \gamma_{i3}^L (1 - v x_{3i}), \quad (4.14)$$

onde: x_{3i} é a solubilidade do sal no solvente único i; γ_{i3}^L é o coeficiente de atividade do solvente i saturado com sal e P_{i3} é a pressão de vapor do solvente i saturado com sal.

Das equações 4.13 e 4.14 obtém-se:

$$\mu_i^L(T, P, x'_i; x_{3m}) = \mu_i^L(T, P_{i3}, 1; x_{3i}) + \int_{P_{i3}}^P v_i^{OL} dP + RT \ln \gamma_i'' x'_i, \quad (4.15)$$

onde γ_i'' é o pseudo coeficiente de atividade normalizado, definido por :

$$\gamma_i'' = \gamma_i^L (1 - v x_{3m}) / \gamma_{i3}^L (1 - v x_{3i}). \quad (4.16)$$

Para um sal não volátil, é usada a convenção assimétrica para o coeficiente de atividade. Considerando que um mol de sal dissocia-se em v_+ moles de cation e v_- moles de anions nos solventes, o potencial químico do sal é dado por:^[35]

$$\mu_s^L(T, P, x_3; x'_i) = \mu_s^{*L}(T, P, 0; x'_i) + RT \ln(v_+^{v+} v_-^{v-}) + \nu RT \ln \gamma_{\pm} x_s \quad , \quad (4.17)$$

onde $\gamma_{\pm}$ é o coeficiente de atividade iônico médio em meio líquido e o índice * refere-se à diluição infinita do sal nos solventes.

O efeito salino sobre o ELV é definido aqui da mesma forma que Johnson, A. L. e Furter, W. F. [17] definiram, isto é, considerando uma fração molar do componente 2 em base livre de sal (x'_2) constante.

$$\text{Efeito Salino} = \Delta\mu = (\mu_2 - \mu_1) - (\mu_{20} - \mu_{10}) \quad , \quad (4.18)$$

onde o índice 0 refere-se à solução livre de sal.

O potencial químico do solvente i com e livre de sal são respectivamente:

$$\mu_i^L(T, P, x'_i; x_3) = \mu_i^{0L}(T, P) + RT \ln \gamma'_i x'_i \quad , \quad (4.19)$$

$$\mu_{i0}^L(T_0, P_0, x'_i; 0) = \mu_i^{0L}(T, P) + \int_{P_0}^{P_0} v_i^{0L} dP - \int_{T_0}^{T_0} dT \int_{T_0}^{T_0} \frac{C_{Pi}^{0L}}{T} dT + RT_0 \ln \gamma'_{i0} x'_i \quad . \quad (4.20)$$

Dá a equação 4.18 pode ser reescrita como:

$$\Delta\mu = RT_0 \ln \frac{\gamma'_2 \gamma'_{10}}{\gamma'_1 \gamma'_{20}} + \int_{P_0}^P (v_2^{0L} - v_1^{0L}) dP + R(T - T_0) \ln \frac{\gamma'_2 x'_2}{\gamma'_1 x'_1} - \int_{T_0}^T dT \int_{T_0}^T \frac{C_{P2}^{0L} - C_{P1}^{0L}}{T} dT \quad . \quad (4.21)$$

Considerando o sistema à temperatura constante, a equação. 4.20, torna-se.

$$\Delta\mu = RT_0 \left(\ln \frac{\gamma'_2}{\gamma'_1} - \ln \frac{\gamma'_{20}}{\gamma'_{10}} \right) + \int_{P_0}^P (v_2^{0L} - v_1^{0L}) dP \quad (4.22)$$

Definindo Q' como :

$$Q' = x'_1 \ln \gamma'_1 + x'_2 \ln \gamma'_2 \quad (4.23)$$

Diferenciando e aplicando a equação de Gibbs-Dühem, à pressão, temperatura e x_2' constantes, tem-se :

$$dQ' = -v x_3' \left(\frac{1}{x_3} + \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial x_3} \right) dx_3, \quad (4.24)$$

integrando, obtém-se:

$$Q' - Q'_0 = \ln(1 - v x_3) - \int_0^{x_3} v x_3' \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial x_3} \right) dx_3 \quad (4.25)$$

Da equação 4.25 e da diferenciação da equação 4.21 obtém-se:

$$\begin{aligned} \ln \frac{\gamma_2'}{\gamma_1'} - \ln \frac{\gamma_{20}'}{\gamma_{10}'} &= \frac{\partial}{\partial x_2'} (Q' + v x_3' \ln \gamma_{\pm}) - \frac{\partial Q'_0}{\partial x_2'} \\ &= \frac{\partial}{\partial x_3'} \left[v x_3' \ln \gamma_{\pm} - \int_0^{x_3} v x_3' \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial x_3} \right) dx_3 \right] \end{aligned} \quad (4.26)$$

Se a diferenciação do coeficiente de atividade iônico médio for feita, com relação a x_2' e a x_3 , o efeito salino sobre o ELV pode ser estimado^[25].

Sada, E. *et al* ^[25], definiram o efeito salino sobre o potencial químico fazendo uma aproximação a partir da definição das atividades dos solventes (através das pressões de saturação destes e a do sistema) e da definição do efeito salino dada por Johnson e Furter^[17], equação 4.18. daí ,

$$\Delta\mu \equiv \ln(P_1 P_{20}/P_2 P_{10}) = \ln(\alpha/\alpha_0), \quad (4.27)$$

onde α é a volatilidade relativa, P_1 e P_2 são as pressões dos componentes 1 e 2 respectivamente e P_{10} , P_{20} são as pressões dos componentes 1 e 2 puros.

Neste trabalho, o efeito salino sobre o potencial químico será caracterizado pela aproximação fornecida através da equação 4.28, ou seja :

$$\Delta\mu = \ln(\alpha_{1,2}^*/\alpha_{12}) = \ln K. \quad (4.28)$$

MATERIAIS e MÉTODOS

5.1 - Metodologia Experimental

A determinação direta do ELV pode ser feita através dos métodos de recirculação da fase vapor e de recirculação de ambas as fases.

O método de recirculação de ambas as fases, consiste na determinação simultânea das composições, temperatura e pressão de um sistema em equilíbrio de fases, constituído de uma fase líquida e uma gasosa, que recirculam continuamente em um ebulliômetro. A temperatura é medida no ponto de separação das fases.

No método de recirculação da fase vapor a temperatura medida no ponto de equilíbrio não corresponde a temperatura verdadeira do equilíbrio das fases. Sendo isto melhorado através do uso de uma bomba Cotrell.

O método de recirculação de ambas as fases apresenta uma substancial melhora em relação ao da recirculação da fase vapor, por proporcionar a determinação correta da composição da fase líquida, da temperatura de equilíbrio e a retirada de amostras sem interrupção do aquecimento.

5.2 - Descrição da Aparelhagem -

O equipamento utilizado neste trabalho foi um ebulliômetro de recirculação de ambas as fases especialmente projetado por Zemp, R. J. e Francesconi, A. Z.^[1], para o estudo do efeito salino, e permite a determinação das composições de equilíbrio de ambas as fases a uma certa temperatura e pressão. De acordo com Zemp, R. J.^[48] o equipamento possui características que o tornam apropriado para tais sistemas, como:

- Inexistência de pontos de acúmulo de sal sob forma sólida, o que causaria entupimento do equipamento.
- O caminho de recirculação da fase líquida é o mais curto possível, de forma a impossibilitar pontos de deposição de sal.

- A agitação na solução em ebulição promove a homogeneização, tendo em vista o aumento da viscosidade da solução

- O sistema de aquecimento é mais potente, devido ao aumento da temperatura de ebulição

E também satisfaz as condições consideradas como indispensáveis, por Hála^[31] e Malanowski^[49], em um equipamento de estudos de ELV que são:.

- Pequenas quantidades de amostras devem ser necessárias para medidas
- O tempo para atingir o estado de equilíbrio, após o início da operação e para mudanças nas condições de operação é pequeno.
- Nenhuma condensação parcial do vapor nem superaquecimento do mesmo ocorre nas proximidades do sensor de medida de temperatura.
- Nenhuma gota de líquido aparece na fase vapor que sai da câmara de equilíbrio após a separação das fases.
- O vapor recirculante ou condensado, é perfeitamente misturados com a fase líquida, proporcionando uma composição uniforme e impedindo a evaporação secundária durante mistura.
- Não há flutuações nos fluxos e nas composições.
- Nenhum acúmulo de substâncias acontece fora do circuito de recirculação do ebulliômetro.
- É possível introduzir e retirar amostras sem interrupção do processo de ebulição e do estado de equilíbrio.

O ebulliômetro é todo em vidro Pyrex, podendo suportar variações de temperatura e pressão nas faixas de 30 °C a 120 °C e de 0,12 a 1,50 bar, respectivamente.

A figura 5.1 mostra o esquema do ebulliômetro de recirculação. Uma descrição dos constituintes com suas funções é feita a seguir:

Serpentina de Aquecimento (1)

Localizada no interior do frasco de ebulição, na forma de um tubo em vidro Pyrex com formato em S e um fio de níquel-cromo em espiral no interior do tubo funciona como meio de aquecimento.

Frasco de Ebulição com aquecimento (2)

Promove a ebulição da solução de forma constante e contínua. O volume total de 400 mL possibilita uma retirada da amostra da fase líquida, em maior quantidade, permitindo uma análise da quantidade de sal e também de uma composição molar de sal constante.

Bomba Cotrell (3)

Na forma de espiral faz a conexão entre o frasco de ebulição e a câmara de separação, promovendo um contato entre a fase líquida e a fase vapor após deixarem o frasco de ebulição, e permitindo a transferência de massa e calor, deixando as fases em equilíbrio ao saírem da bomba Cotrell.

Camisa de Vácuo (4)

Tem no seu interior a bomba Cotrell e a câmara de separação, e evita a transferência de calor e massa entre a mistura escoando pela bomba Cotrell e o ambiente; contribuindo também para a resistência mecânica do conjunto e impedindo a ocorrência de condensação parcial da fase vapor no interior da câmara de separação.

Câmara de Separação (5)

É um recipiente cilíndrico de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura. A parte inferior é afunilada para permitir o escoamento da fase líquida, e a parte superior possui uma saída lateral para o escoamento da fase vapor e uma abertura central por onde é introduzido o termômetro. É na câmara de separação, onde ocorre a separação das fases em equilíbrio e é determinada a

temperatura de equilíbrio. A haste do Termômetro (6) é envolvida por uma espiral de vidro(12), para aumentar o contato do termômetro com as fases em equilíbrio.

Saída do Vapor (8)

É um tubo inclinado, em vidro, que liga a câmara de separação com o sistema de condensação. A inclinação impede que o vapor que condensa no tubo retorne a câmara de separação.

Sistema de Condensação e Resfriamento

A fase vapor é condensada no sistema de condensação (8) - um frasco cilíndrico conectado a entrada e saída do fluido de refrigeração, e que faz a ligação do ebuliômetro com a linha de pressão, proporcionando o estabelecimento uniforme da pressão no interior do equipamento. O condensado, propriamente, é um tubo de vidro em espiral com três voltas completas, por onde escoam a fase vapor.

A fase líquida sai da câmara de separação na mesma temperatura do equilíbrio e o fluxo líquido é resfriado no resfriador(13) que impede uma possível evaporação com conseqüente variação da composição .

Seção de Amostragem

Localizada no interior do sistema de condensação para a fase vapor(10) e, no de resfriamento para a fase líquida (14). São frascos cilíndricos com 4 cm de altura e 2 cm de diâmetro, sendo igual para a fase vapor e a fase líquida, e, possibilita a retirada de amostra em ambas as fases sem interferir no funcionamento contínuo do equipamento. A saída das correntes ocorre na parte inferior do frasco 0,4 cm acima do fundo, o que possibilita um acúmulo de fluido no fundo de aproximadamente 3 mL, na mesma composição daquela que se separou na câmara de separação.

Misturador e Bomba (16)

Homogeneiza as duas fases antes que retornem ao frasco de ebulição, favorecendo a ebulição contínua e constante, e permite também a manutenção e regulação do nível de líquido eliminando o inconveniente causado pela dificuldade de estando o ebulliômetro em funcionamento haver variação de altura de líquido através da adição ou retirada de solução. A rotação da barra magnética no misturador provoca um aumento de pressão que eleva o nível de solução no frasco de ebulição.

Aagitadores magnéticos (18)

Agita a solução no frasco de ebulição e no misturador. No frasco de ebulição a agitação é utilizada para eliminar a ocorrência de eventuais gradientes de temperatura e de concentração dos componentes.

Sistema de retirada de Solução (19)

Foi projetado para permitir que o ebulliômetro possa ser operado tanto a pressão acima da ambiente quanto a pressão abaixo da ambiente. A retirada de solução, quando o ebulliômetro está trabalhando acima da ambiente é realizada através da abertura da válvula de descarga, que permite a retirada do volume desejado de solução. Se o equipamento está operando a pressões internas abaixo da pressão ambiente é utilizado um sistema de sucção ligado a bomba de vácuo.

Sistema de Alimentação (20)

É um cilindro graduado com capacidade para 125 mL, e possibilita a alimentação de solvente ao ebulliômetro qualquer que seja a condição de pressão para operação. O tubo de estabilização (9) permite a estabilização da pressão no interior do frasco de alimentação. O funil de alimentação (23) localizado no topo do sistema de alimentação, auxilia na alimentação de solventes. As válvulas de alimentação (22) permitem a passagem de amostras

para os frascos receptores. Elas são acionadas manualmente, sendo confeccionadas de teflon, material inerte e auto lubrificante, não necessitando de nenhum tipo de graxa para o seu manuseio eliminando assim qualquer contaminação das substâncias que passam por elas.

A figura 5.2. representa o esquema geral da aparelhagem. O ebulliômetro está conectado através da linha de distribuição de pressão (24) aos demais equipamentos auxiliares ao seu funcionamento, que são:

Manômetro em U (2)

Tem como função medir a pressão absoluta do sistema e detectar variações nas pressões que podem ocorrer durante a operação, e é preenchido com mercúrio.

Tanque estabilizador de pressão (11)

Feito em aço carbono e com a capacidade de $0,2 \text{ m}^3$, mantém a pressão necessária no ebulliômetro e amortiza pequenas flutuações que possam ocorrer. Está conectado a um cilindro (12) de nitrogênio gasoso que é o fluido transmissor de pressão.

Bomba de vácuo (10)

É uma bomba rotativa de palheta modelo D 4 A da Leybold-Heraeus LTDA com uma potência de 0,5 EV, que possibilita evacuar o sistema. Na entrada da bomba, existe um condensador (7) em vidro, para condensar vapores indesejáveis que possam contaminar o óleo e danificá-la.

Banho termostático (6)

Da Polyscience série 9500, conectado ao condensador para refrigerar e circular o fluido de refrigeração - água, através do condensador e resfriador. O sistema de resfriamento deve ser regulado para operar a uma temperatura de aproximadamente 4°C .

Unidade de controle eletrônico para aquecimento (8) .

A potência dissipada é regulada através de um transformador variável e controlada através de amperímetro e voltímetro.

Indicador digital de temperatura (9)

Modelo DT4 da FISHER que indica a temperatura de equilíbrio, a qual foi medida através de um sensor de resistência de platina no interior da câmara de separação, e a temperatura das mantas são medidas por sensores de platina com ponta de teflon e acoplados ao indicador digital de temperatura.

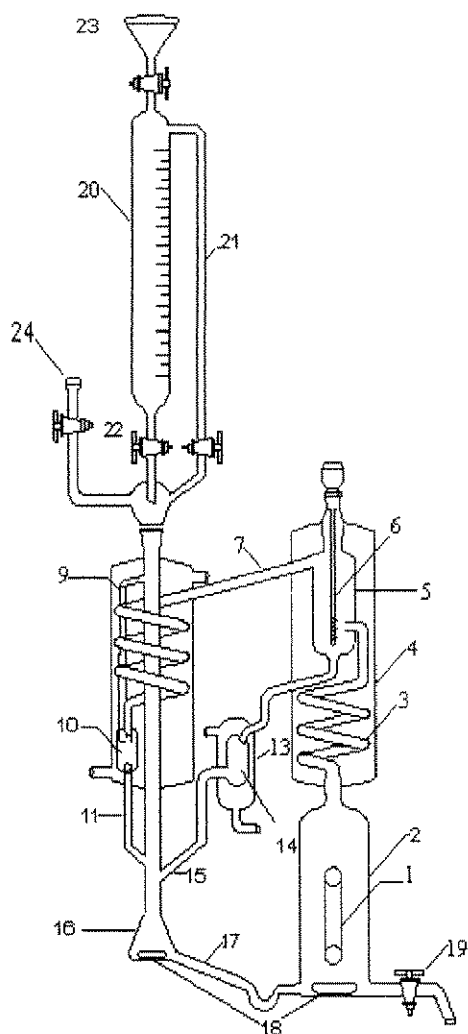
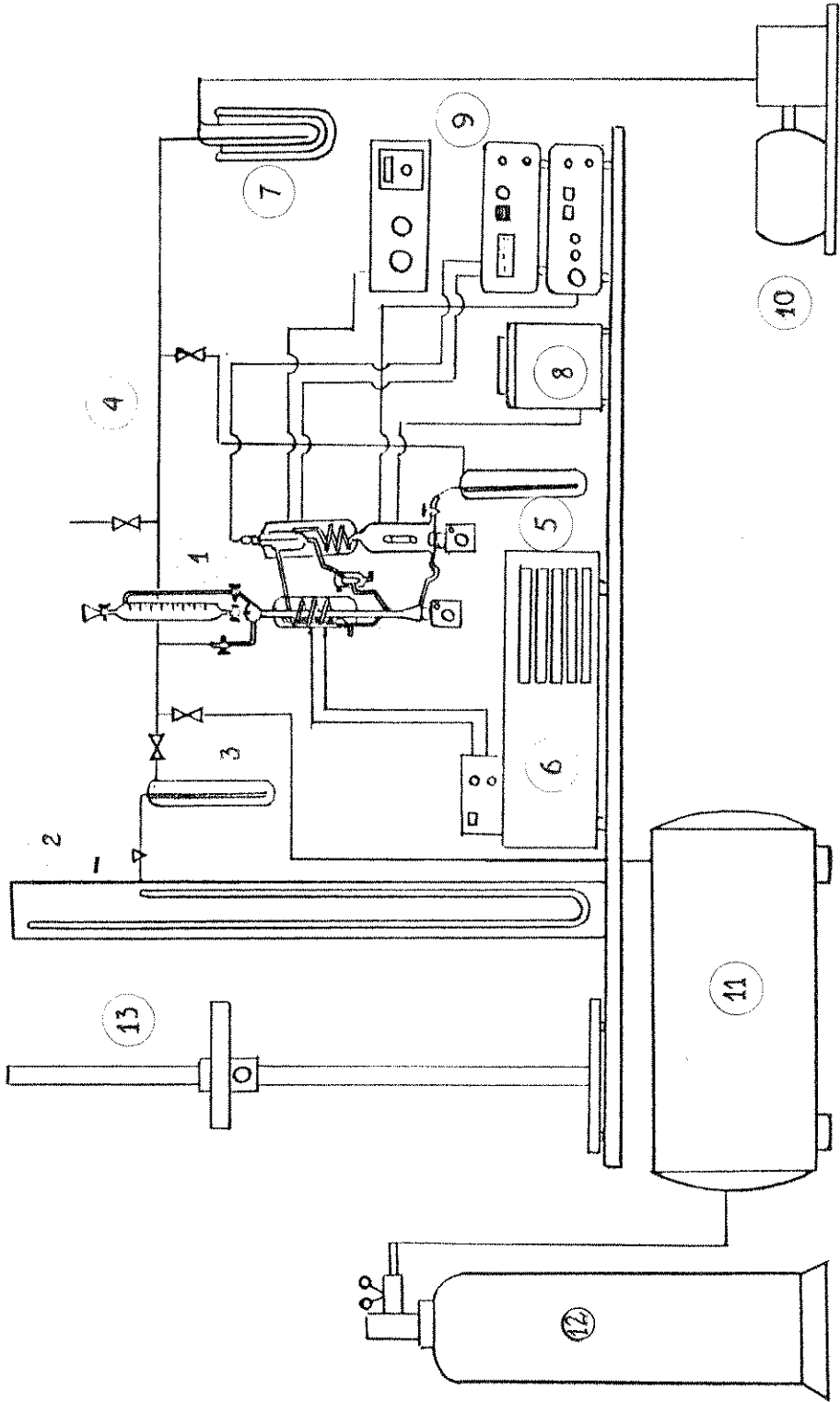


Figura 5.1 - Ebuliômetro — 1- Serpentina de aquecimento; 2 - Frasco de ebulição; 3- bomba Cotrell; 4- Camisa de vácuo; 5- Câmara de separação; 6- Termômetro; 7- Saída da fase vapor; 8- Sistema de condensação e resfriamento; 9 - Tubo de estabilização; 10 - Seção de amostragem da fase vapor ; 11- Tubo de ligação; 12 - Espiral de vidro do termômetro; 13- Resfriador; 14- Seção de amostragem fase líquida; 15- Tubo de ligação; 16- Misturador e bomba; 17 - Tubo de ligação; 18- Agitadores magnéticos; 19 Sistema de retirada de solução; 20 - Sistema de alimentação 21- Tubo de estabilização; 22 - Válvulas de alimentação, 23- Funil de alimentação; 24- Conector à linha de distribuição de pressão.



5.2. - Esquema geral da aparelhagem

5.3 - Métodos de análise das amostras -

As composições das fases líquida e vapor em equilíbrio foram analisadas por cromatografia gasosa e a de sal por gravimetria.

Neste capítulo é feita uma breve explanação sobre as técnicas de análises cromatográfica e gravimétrica.

5.3.1 - Cromatografia Gasosa

A cromatografia pode ser conceituada como um método de análise físico-químico de separação na qual os constituintes da amostra a serem separados são fracionados entre duas fases, uma estacionária e de grande área, e a outra, um fluido insolúvel que percola através da primeira ^[50].

A cromatografia se baseia portanto, na partição da amostra entre uma fase móvel (FM) líquida ou gasosa e uma fase estacionária (FE) líquida ou sólida .

Quando a fase estacionária for sólida, a cromatografia envolverá, no mecanismo de separação, fenômenos de adsorção , e em fases estacionárias líquidas, o fenômeno envolvido será sempre o de partição ^[50].

A cromatografia em fase gasosa tem sua grande aplicação na análise de compostos voláteis ou mesmo não voláteis, desde que seja possível preparar derivados voláteis, ou mais voláteis. ^[44]

As fases estacionárias empregadas na cromatografia podem ser: 1- de materiais adsorventes sintéticos de grande área superficial em granulometria apropriada como por exemplo carvão ativo, sílica-gel , alumina, peneiras moleculares 2- Substâncias orgânicas ligadas quimicamente à superfície de uma 'sílica-gel de grande área superficial. 3- Polímeros porosos (resinas termorígidas) insolúveis nos solventes comuns e de alta área superficial como resinas macrorreticulares esféricas de alta superfície. 4- Líquidos de baixíssima pressão de vapor à temperatura de trabalho aliada à alta estabilidade química e térmica (depositadas sobre sólidos porosos inertes - suportes ou sobre parede de tubos capilares. ^[51]

As fases móveis empregadas em cromatografia são por definição fluidas. Podendo ser um gás ou um líquido, o que classificará a cromatografia em fase gasosa - gás ou fase líquido - líquido^[50].

Cromatógrafos a Gás

A figura 5.3. - apresenta um esquema de um cromatógrafo a gás^[52].

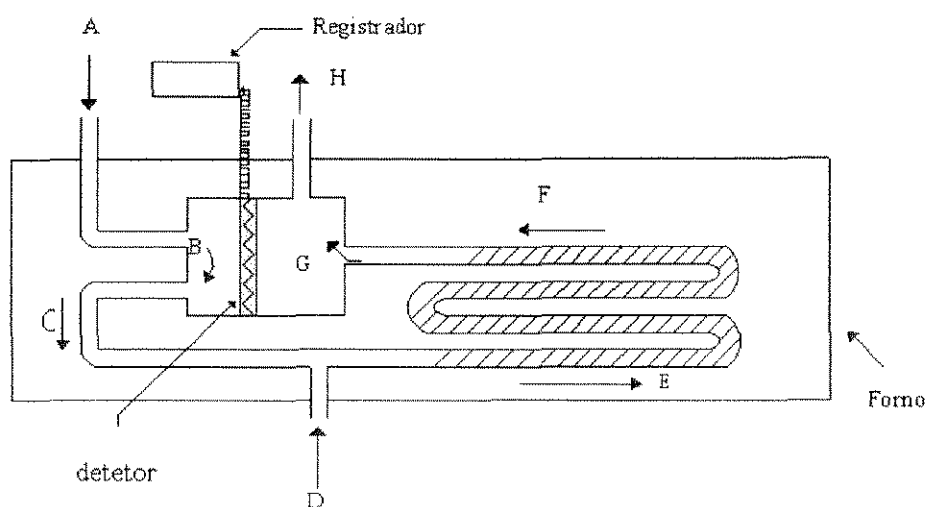


Figura -5.3. - Esquema do Cromatógrafo à gás ^[52] — A- Entrada do gás de arraste; B e C - fluxo de gás; D - injeção da amostra; E Colunas cromatográficas; F - Fluxos da amostra + gás de arraste; G e E saída do gás de arraste.

Hidrogênio, nitrogênio, hélio e argônio são os gases mais comumente empregados como fase móvel em cromatografia a gás.

Em uma operação cromatográfica, é necessário manter na coluna um fluxo de gás de 0,5 a 80 mL/min , constante que é controlado por dispositivos especiais de controle, os quais podem ser de pressão no topo da coluna ou de fluxo na coluna ^[51].

Sistemas de Injeção de Amostras

São duas as técnicas existentes para a introdução de amostras gasosas ou líquidas . As amostras sólidas devem ser convenientemente dissolvidas.

A microseringa é o instrumento mais utilizado na injeção de amostras líquidas, ou alguns qualitativos de gases . São graduadas em microlitros (μL). Os volumes analíticos estão normalmente entre 1 e 5 μL , empregando-se microseringas de 5 a 10 μL . A amostra é introduzida diretamente na coluna através de um septo de silicone resistente a alta temperatura (250 - 300 $^{\circ}\text{C}$) , alguns revestidos interiormente com um filme de teflon, o qual lhe confere a inércia química, resistência térmica e evita parcialmente a emissão de seus voláteis^[50].

As amostras gasosas em sua maioria são injetadas via válvulas , que são os dispositivos para injeção de amostras mais empregados em cromatógrafos de processos e os dispositivos mais precisos de introdução de amostra.. As amostras líquidas também podem ser injetadas via válvulas.^[50]

Colunas Cromatográficas

As colunas cromatográficas são os dispositivos fundamentais de um cromatógrafo^[50]. É na coluna cromatográfica onde ocorre a separação dos componentes de uma mistura. Na cromatografia em fase gasosa predominam as colunas empacotadas devido a sua fácil preparação e bom desempenho na grande maioria das separações. Consistem de um tubo cheio de um material sólido de grande área superficial impregnado ou não com um líquido não volátil. O material da coluna (tubo) pode ser aço inox - mais usado, níquel, alumínio, vidro, plástico ou cobre. Após o empacotamento o tubo é enrolado em espiral, para ajustar-se ao forno do cromatógrafo. O diâmetro externo é comumente de 1/8" a 1/4" (interno de 2,0 a 2,5 mm e de 4,0 a 6,0 mm). O comprimento depende da fase estacionária usada e dos componentes a serem separados. Existe outro tipo de coluna que é a capilar, que tem uma grande capacidade de separação de misturas complexas com vários componentes . Na sua maioria, consistem de tubos capilares (diâmetro interno de 0,2 a 0,4 mm) revestidos por um delgado filme de fase líquida aderido às paredes do tubo.^[51]

A escolha da fase líquida deve ser em função de requisitos básicos como: ser termo-estável ; bom solvente diferencial para os componentes da amostra; não volátil (pressão de vapor de 0,01 a 0,1 mm de Hg na temperatura de trabalho); quimicamente inerte. Ou seja a fase líquida deve ter características físico-químicas semelhantes às da amostra sendo relacionadas principalmente com base na polaridade. Amostra polar deve ser analisada em fase líquida polar e uma amostra não polar em fase líquida não polar. As substâncias usadas como suporte sólido em cromatografia são geralmente de três tipos: terra diatomáceas, esferas de vidro e teflon. As terras diatomáceas são os suportes sólidos mais empregados e recebem vários nomes de acordo com os fabricantes, como: Cromosorb, Celite, Anakron^[51]

Emprega-se também, polímeros porosos em colunas cromatográficas que por si só atuam como meio de separação. São compostos obtidos por copolimerização do estireno com o divinil-benzeno e tem estrutura e porosidade de acordo com o processo de preparação, obtendo-se alguns tipos com polaridades características como a série Poropak e a série Cromosorb - 101, 102, 103, 104 e 105. Todos podendo ser usados desde temperatura baixa (em torno de -78°C) até 250°C com exceção dos Poropak T e N (190°C) . As vantagens destes materiais quando usados puros são : alta estabilidade da linha básica; a não retenção de compostos polares, podendo uma mesma coluna ser usada para separar gases, água, álcoois e glicóis; o fácil empacotamento e a fácil separação da água de materiais orgânicos, com boa simetria dos picos^[50].

Sistema de Detecção e Aquisição de Dados

O detetor é um dispositivo que transforma num sinal elétrico conveniente a variação da composição do gás de arraste ao sair da coluna cromatográfica. O sinal elétrico é registrado e a área dos picos , integrada para fins de quantificação.

Os principais detetores segundo Collins, C. H. e Braga, G. L.^[50] são: detetor de condutividade térmica (DCT) , detetor de ionização de chama (DIC) ; detetor de captura de elétrons (DCE); detetor fotométrico de chama(DFC) ; detetor termoiônico (DTI).

Detetores de condutividade térmica (DCT) - São considerados detetores de resposta universal e baseia-se no princípio de que um corpo quente perde calor a uma velocidade que depende da composição da mistura de gases que rodeiam. Nos DCTs, o corpo quente é um conjunto de filamentos metálicos (Pt, W, Ni) dentro de um bloco metálico. Os filamentos aquecidos, ligados formam uma ponte de Wheatstone, perdem calor de maneira constante quando somente o gás de arraste passa pelas duas celas. Essa perda de calor gera um sinal constante que é registrado na forma de linha de base.^[50]

O sinal gerado pelo detetor, quando a amostra passa por ele após eluir da coluna, é registrado graficamente. Os registradores usados em cromatografia gasosa são do tipo potenciométrico e operam na escala de 1mV, com um tempo de resposta de um segundo ou menos.^[50]

Análise Quantitativa

A amostra a ser analisada deve ser representativa do total, não devendo haver perdas nem contaminações durante seu preparo e a manuseio.

Obtido o cromatograma, as quantidades de amostras podem ser relacionadas com a concentração de uma dada substância na amostra, através dos métodos de normalização ; fator de resposta ; calibração externa e padrão interno.^[50]

O método da normalização é um método que requer que todas as substâncias presentes na amostra sejam eluídas, e que a resposta do detetor seja idêntica para todas. Consiste em comparar a área obtida no cromatograma com a porcentagem de composição da mistura . A vantagem deste método é que independe do volume injetado^[50].

O fator de resposta é utilizado quando o detetor não responde de maneira similar para todas as substâncias presentes na amostra, e é determinado injetando-se uma mistura das substâncias, cujos fatores deseja-se determinar, de concentração conhecida e a seguir relaciona-se a porcentagem conhecida e observada para cada composto. Para um componente i qualquer, tem-se:

$$f_i = \left(\frac{\% i \text{ conhecida}}{\% i \text{ observada}} \right) \quad (5.1)$$

Para calcular a porcentagem de i presente na amostra, multiplica-se a área obtida pelo fator de resposta e divide-se pelo somatório de todas as áreas, multiplicadas pelos respectivos fatores de respostas de acordo com a equação 5.2

$$i\% = \frac{A_i \times f_i}{\sum_{i=1}^n A_i f_i} \quad (5.2)$$

onde A_i é a área do componente i , f_i é o fator de resposta do componente i e n número de componentes

5.3.2 -Gravimetria

É um método de análise química quantitativo baseado na medição precisa da massa do componente da amostra que se quer determinar. Os métodos gravimétricos se dividem em dois grupos: 1) métodos de extração por destilação, 2) métodos de precipitação.

O método de extração por destilação pode ser direto ou indireto. Nos métodos indiretos o componente volátil se extrai pela destilação ou evaporação em determinada temperatura, da porção pesada da substância que se determina e pela diminuição de sua massa.

5.4.- Procedimento Experimental

O procedimento experimental foi efetuado isobaricamente a uma pressão de 101,33 kPa. determinando-se a temperatura e pressão de equilíbrio, as composições das fases líquida e vapor e o teor de sal presente na fase líquida.

Os reagentes utilizados neste trabalho foram o álcool propan-2-ol, fabricado pela Merck e o n-hexano, fabricado pela Carlo Erba e o sal foi o cloreto de cálcio anidro p.a fornecido pela Nuclear. Os reagentes foram utilizados sem nenhuma purificação ulterior.

Na tabela 5.1 estão os valores do grau de pureza dos solventes determinados experimentalmente e o fornecido pelo fabricante, ambos analisados por GLC e o grau de pureza do sal fornecido pelo fabricante.

Tabela 5.1 - Dados de grau de pureza dos solventes

	Experimental	Fabricante
n-hexano	97,85 %	98,00 %
propan-2-ol	99,76 %	99,80 %
CaCl₂	—	99,00 %

Ao iniciar o procedimento experimental o ebulliômetro foi limpo e seco, seguindo o procedimento de limpeza indicado por Zemp, R.J.^[48], e verificado, submetendo a vácuo, a vedação completa de todas as juntas, válvulas e encaixes. Para manter a pressão constante na determinação de dados isobáricos, o ebulliômetro foi preenchido com uma atmosfera de nitrogênio através da válvula de conexão entre o ebulliômetro e o tanque estabilizador de pressão.

O frasco de ebulição foi alimentado com a solução em estudo e o sistema de resfriamento e de aquecimento foi ligado, regulando-se a potência através da leitura da voltagem indicada pelo transformador variável. Para as

soluções estudadas neste trabalho, esta regulação era em torno de 60 volts. Os agitadores magnéticos foram acionados e a manta de aquecimento da camisa de vácuo ligada, regulando-a para uma temperatura próxima a temperatura de equilíbrio prevista. Após a solução atingir a temperatura de ebulição, o sistema de aquecimento era regulado para fornecer uma contínua e constante nucleação de bolhas, as quais eram de tamanhos pequenos, mas em grande quantidade, possibilitando um bombeamento da mistura líquido-vapor pela bomba Cotrell. O nível de solução no frasco de ebulição era regulado pela velocidade do agitador magnético.

O equilíbrio era atingido quando havia o choque da mistura líquido - vapor com a haste do termômetro e ocorria a expansão na câmara de separação. O vapor ao sair da câmara de separação era totalmente condensado antes de atingir a câmara de amostragem e, a fase líquida seguia diretamente para a câmara de amostragem. As duas fases líquida e vapor, que deixavam as respectivas secções de amostragem encontravam-se no misturador, antes de retornarem ao frasco de ebulição. A recirculação da fase vapor era comprovada pelo gotejamento contínuo do condensado na câmara de amostragem.

Após 20 minutos de ebulição eram retiradas as primeiras amostras. Uma outra condição de equilíbrio era obtida quando uma pequena quantidade (10 a 15 mL) de solução era retirado e substituído pela mesma quantidade de solvente puro ou com sal, até a obtenção da curva completa.

Normalmente, é conveniente iniciar as medidas com uma solução de baixa concentração do constituinte mais volátil, sendo este adicionado sucessivamente até a obtenção completa da curva^[13] ; entretanto, neste trabalho, devido ser o cloreto de cálcio mais solúvel no propan-2-ol, a solução inicial era de concentração mais alta do constituinte mais volátil (n-hexano), e o propan-2-ol era adicionado, favorecendo assim, melhores condições operacionais.

Solução Livre de Sal

O ebulliômetro foi alimentado com um volume de 450 mL de solução binária, (n-hexano / propan-2-ol), e esta foi posta em ebulição, a pressão constante de 101,33 kPa e após o sistema entrar em estado estacionário (20 minutos depois de iniciada a ebulição), as amostras foram retiradas em intervalos de 15 minutos, e uma quantidade de solução (binário) era descartada (10 mL) sendo repostado o volume retirado por propan-2-ol. A solução inicial foi preparada contendo 95 % de n-hexano e 5 % de propan-2-ol em volume. Foi levantada uma curva até uma fração molar de 0,05 % de n-hexano.

Solução Salina

Para a solução binária mais sal, o procedimento é realizado da mesma forma que para a solução livre de sal, sendo que, a solução inicial e a solução de reposição contém sal (CaCl_2) à mesma concentração. Foi levantada três curvas com diferentes teores de CaCl_2

Curva 1 - 0,005 de fração molar de CaCl_2 ;

Curva 2 - 0,010 de fração de molar de CaCl_2

Curva 3 - solução saturada (acima de 0,015 de fração molar de CaCl_2)

As amostras, tanto do sistema salino quanto do sistema livre de sal, foram retiradas em cada fase por sucção, com uma seringa hipodérmica de 3,0 ml, acoplada a uma agulha de 10 cm - modelo nº 8, de suas respectivas câmaras de amostragem sendo utilizadas seringas diferentes para cada fase.

A quantidade retirada de amostra na fase vapor foi de $1,3 \text{ mL} \pm 0,2$ e para a fase líquida $3,0 \text{ mL} \pm 0,2 \text{ mL}$. Esta diferença de volume deve-se ao fato de que na amostra da fase líquida, para o sistema salino, existia uma quantidade de sal, a ser analisada, o que não ocorria com a fase vapor.

As amostras após retiradas do ebulliômetro foram colocadas em frascos de 4 mL identificados (nº da amostra e fase) e acondicionados em caixas de isopor (13x20 cm) com gelo picado - uma caixa para cada fase, e em seguida,

levadas para análise cromatográfica, sendo que a amostra retirada da fase líquida era dividida em duas partes : uma quantidade de $2,0 \pm 0,2$ mL era colocada em pesa-filtros devidamente pesados e identificados para a determinação da quantidade de sal e o restante da amostra, para analisar a composição da fase líquida.

5.4.1 Determinação da temperatura e da pressão de equilíbrio

A pressão era mantida constante para toda a faixa de composição, sendo no início da operação regulada, através da válvula reguladora de pressão no cilindro de nitrogênio para o valor desejado, e mantida pelo tanque estabilizador de pressão, levando-se em consideração as correções necessárias da altura da coluna de mercúrio conforme apêndice A.

A pressão foi medida com um manômetro em U e a leitura realizada com o auxílio do catetômetro, modelo Gaertner tendo um nônio acoplado a parte ótica, possibilitando leituras com uma precisão de 0,05 mmHg. Junto ao manômetro de mercúrio existe um termômetro de mercúrio que mede temperaturas na faixa de -20 a $+50$ °C, com uma precisão de 0,1°C. Este termômetro tem o objetivo de indicar a temperatura no instante da leitura da pressão.

Após o regime estacionário estabelecido, estando a recirculação de ambas as fases contínua, e a temperatura de equilíbrio constante, esta era registrada e as amostras de ambas as fases retiradas.

A temperatura foi medida pelo termômetro de resistência de platina. O termômetro está conectado ao indicador digital de temperatura, que tem uma precisão de 0,05 °C.

5.4.2- Determinação das composições das fases em equilíbrio

As composições das fases, vapor condensado e líquida, foram determinadas por cromatografia gasosa utilizando os métodos de normalização e fator de resposta.

Devido ao sal dissolvido na fase líquida, o cromatógrafo era dotado de um sistema de pré-coluna - dispositivo que funcionava como um filtro, para evitar que ocorresse depósito de sal cristalizado na coluna propriamente dita.

O cromatógrafo utilizado, foi um cromatógrafo a gás, fabricado pela Instrumentos Científicos CG. LTDA, modelo CG 3537 acoplado com Registrador Integrador que fornece leituras de composição com uma precisão de até 0,0001% , modelo CG 300, do mesmo fabricante, tendo como gás de arraste o hidrogênio com um fluxo de 35 mL/min e colunas de 1,8 m de comprimento e 1/8 "de diâmetro recheadas com cromosorb 102 e, operando com as seguintes condições:

Temperatura do bloco = 210°C

Temperatura do vaporizador = 200°C

Temperatura das colunas = 156°C

Corrente = 186 mA

A injeção de 1,6 μL de amostra foi feita com microseringas diferentes para cada fase. A agulha utilizada para a fase líquida tinha um diâmetro maior, devido ao sal dissolvido nesta fase.

A análise foi registrada pelo registrador integrador do equipamento fornecendo cromatogramas como ilustrado na figura.5.5 E as composições das fases líquida e vapor foram calculadas utilizando-se os fatores de respostas determinados na calibração do cromatógrafo. O cromatograma da figura 5.5 é usado como exemplo para ilustrar o procedimento utilizado na determinação das composições das fases líquida e vapor, onde f_1 e f_2 são os fatores de respostas do n-hexano e do propan-2-ol, calculados pela equação 5.1.

Com os fatores de respostas e aplicando o método da normalização já descrito, obtém-se as composições das amostras injetadas, procedendo da seguinte forma:

- As áreas dos componentes de interesse, fornecidas pelo cromatograma são: A_1 a área do n-hexano e A_2 a área do propan-2-ol .

Fazendo a correção das áreas obtém-se :

$$A'_1 = A_1 \times f_1 \quad (5.3)$$

$$A'_2 = A_2 \times f_2 \quad (5.4)$$

Dai , a área total ,

$$A_T = A'_1 + A'_2 \quad (5.5)$$

Com estes valores obtêm-se agora as composições reais dos componentes 1 e 2

$$\%A_1 = \frac{A'_1}{A_T}, \quad \%A_2 = \frac{A'_2}{A_T} \quad (5.6)$$

Este procedimento foi utilizado em todos os cálculos de composições das fases vapor e líquida, tanto para a solução livre de sal como para a solução salina .

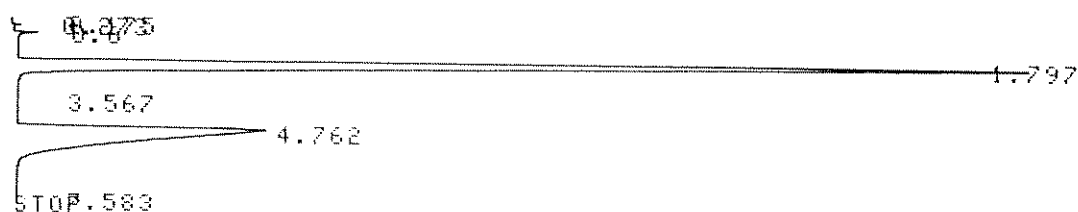
A tabela 5. 2. apresenta dados de f_1 , f_2 , A_1 , A_2 , A'_1 , A'_2 , $\%A_1$ e $\%A_2$ na fase líquida e fase vapor obtidos do cromatograma ilustrado na figura 5.5.

Tabela 5.2 - Dados obtidos por cromatografia para o sistema-hexano/propan-2-ol

	Fase vapor	Fase líquida
f_1	0,8954	0,8954
f_2	1,1093	1,1093
A_1	312315	36113
A_2	576724	418014
A'_1	279646,85	32335,58
A'_2	639759,93	463702,93
A_T	919406,78	496038,51
% A_1 (fração molar)	0,3042	0,0652
% A_2 (fração molar)	0,6958	0,9348

f_1, f_2 - fatores resposta; A_1 , A_2 - áreas ; A'_1 , A'_2 - áreas corrigidas; A_T - área total, $\%A_1$, $\%A_2$ - Composições reais , os índices 1 e 2 refere-se ao n-hexano e propan-2-ol respectivamente

EPLUI
 AMOSTRA 70
 VAPOR
 START



CHROMATOPAC C-R6A
 SAMPLE NO 0
 REPORT NO 720

FILE 0
 METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.175	672			0.0749	
2	0.273	558	V		0.0621	
3	0.6	7356			0.8195	
4	1.797	576724	S		64.25	
5	4.762	312315	V		34.7935	
TOTAL		897625			100	

LIQUIDA
 START



CHROMATOPAC C-R6A
 SAMPLE NO 0
 REPORT NO 721

FILE 0
 METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.6	6310	V		1.3703	
2	1.877	418014	S		90.7865	
3	5.525	36113			7.8431	
TOTAL		460436			100	

Figura 5.4 - Cromatograma - solução de n-hexano/propan-2-ol

5.4.3 - Determinação da quantidade de sal na amostra

Para a determinação do teor de sal na fase líquida o método utilizado, neste trabalho, foi o método gravimétrico de extração indireto. Foi utilizada uma balança analítica fabricada pela Sartorius G. M. B. H. Göttingen, Modelo Sartorius 1702 com uma precisão de 1×10^{-4} g.

A determinação do teor de sal na amostra foi feita seguindo o procedimento:

1. Foram pesados e identificados 12 pesa-filtros, limpos e secos, essa massa denominada de M
2. Uma quantidade de amostra da fase líquida (± 2 mL) colocada em um pesa-filtro (previamente pesado e identificado), foi pesada e essa massa denominada de M_1 , foi colocada em uma estufa termostaticada a aproximadamente 70°C durante 2 horas, e após este tempo, esta temperatura era elevada a 120°C por um período mínimo de 10 horas. A evaporação foi feita desta forma (2 estágios de temperatura) para evitar uma evaporação muito rápida e consequentemente salpicos, que fatalmente arrastaria uma quantidade de sal. Foi utilizada a estufa de secagem e esterilização Modelo 315-SE da FANEM. Após evaporação, o pesa-filtro foi resfriado em dessecador e feita a pesagem final M_2 .
3. A fração mássica era calculada pela equação :

$$\%M_{\text{sal}} = \frac{M_2 - M}{M_1 - M} \quad (5.7)$$

onde M é a massa do pesa-filtro vazio, M_1 é a massa da amostra da fase líquida mais pesa-filtro, e M_2 é a massa final (pesa-filtro mais sal).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo será dividido em duas partes: na primeira parte são apresentados os dados experimentais obtidos, a comparação destes com dados da literatura e a discussão dos mesmos, na segunda parte são apresentados os dados modelados pela equação UNIQUAC e a análise destes.

6.1. - Medidas de Pressão de Vapor

Os dados experimentais de pressão de vapor para o n-hexano e propan-2-ol apresentados na tabela 6.1 e ilustrados nas figuras 6.1 a 6.4 em função da temperatura foram corrigidos seguindo o procedimento de correção de leitura de pressão dado no apêndice A. Comparando com valores publicados por Ambrose, D., e Sprake, C. H. S.,^[57] e Willingham *et al.*^[56] para o propan-2-ol e o n-hexano respectivamente, apresentaram concordância como ilustram as figuras 6.5 e 6.6. Estes dados experimentais corrigidos foram ajustados pela equação de Antoine (Reid *et al.*^[54]) através do método dos mínimos quadrados (figuras 6.2 e 6.4).

A equação de Antoine utilizada foi:

$$\ln P^V = A - \frac{B}{C + T}, \quad (6.1)$$

onde A, B e C são parâmetros ajustáveis, P^V é a pressão de vapor em mmHg e T a temperatura em K.

Os parâmetros ajustados numericamente são apresentados na tabela 6.2 e os desvios (calculados conforme apêndice D) encontrados entre as medidas lidas experimentalmente e estas ajustadas tanto para o n-hexano como para o propan-2-ol estão na tabela 6.3.

Os dados de Ambrose^[57] e de Willingham^[56] também foram linearizados utilizando os parâmetros ajustados da tabela 6.2. Os desvios encontrados entre os dados não linearizados e os ajustados estão também na tabela 6.3. Observa-se que tanto para os valores experimentais como para os

valores publicados os desvios encontrados estão na faixa de aceitação de trabalhos desenvolvidos experimentalmente^[55] e o comportamento linear dos dados experimentais de pressão de vapor pode ser considerado satisfatório tanto para o n-hexano como para propan-2-ol.

O ponto normal de ebulição dos solventes puros determinados neste trabalho e os da literatura de Willingham^[56] e Ambrose^[57] estão apresentados na tabela 6.4. Comparando-os com os respectivos dados experimentais, encontra-se um desvio de - 0,049% para o propan-2-ol e de -1,24% para o n-hexano. O alto desvio encontrado para o n-hexano pode ser atribuído à pureza do reagente utilizado.

Tabela 6.1 - Dados Experimentais de pressão de vapor

n-hexano		Propan-2-ol	
T (K)	P ^V . (Pa)	T (K)	P ^V . (Pa)
312,55	37,595	325,15	25,507
313,55	38,924	328,15	30,154
314,55	40,650	329,05	31,618
315,55	42,245	330,05	33,211
316,55	43,971	331,05	34,805
317,55	45,138	332,05	36,797
318,55	47,558	333,05	38,391
319,55	48,886	334,05	39,987
320,55	51,277	335,05	42,245
321,55	53,269	336,05	44,104
322,55	55,262	337,05	46,494
323,55	57,388	342,05	58,052
324,55	59,379	343,05	59,911
325,55	61,638	344,05	62,966
327,55	66,286	345,05	65,888
328,55	68,811	346,05	68,678
329,55	71,069	348,05	75,186
330,55	73,594	351,05	85,282
331,55	76,117	353,05	92,454
332,55	78,774		
333,55	81,435		

T- temperatura de ebulição e P^b a pressão de vapor

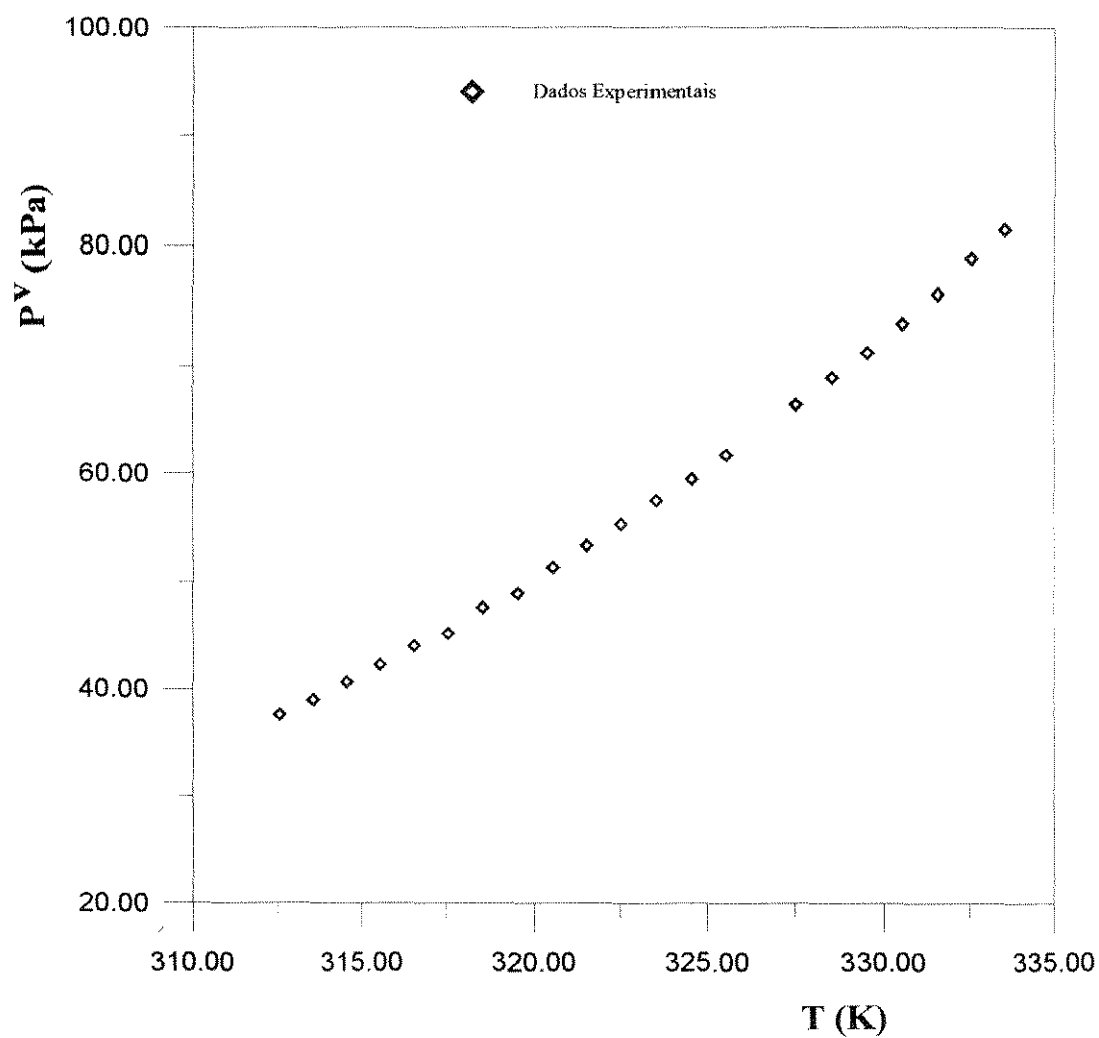


Figura 6.1. Pressão de vapor em função da temperatura para o n-hexano

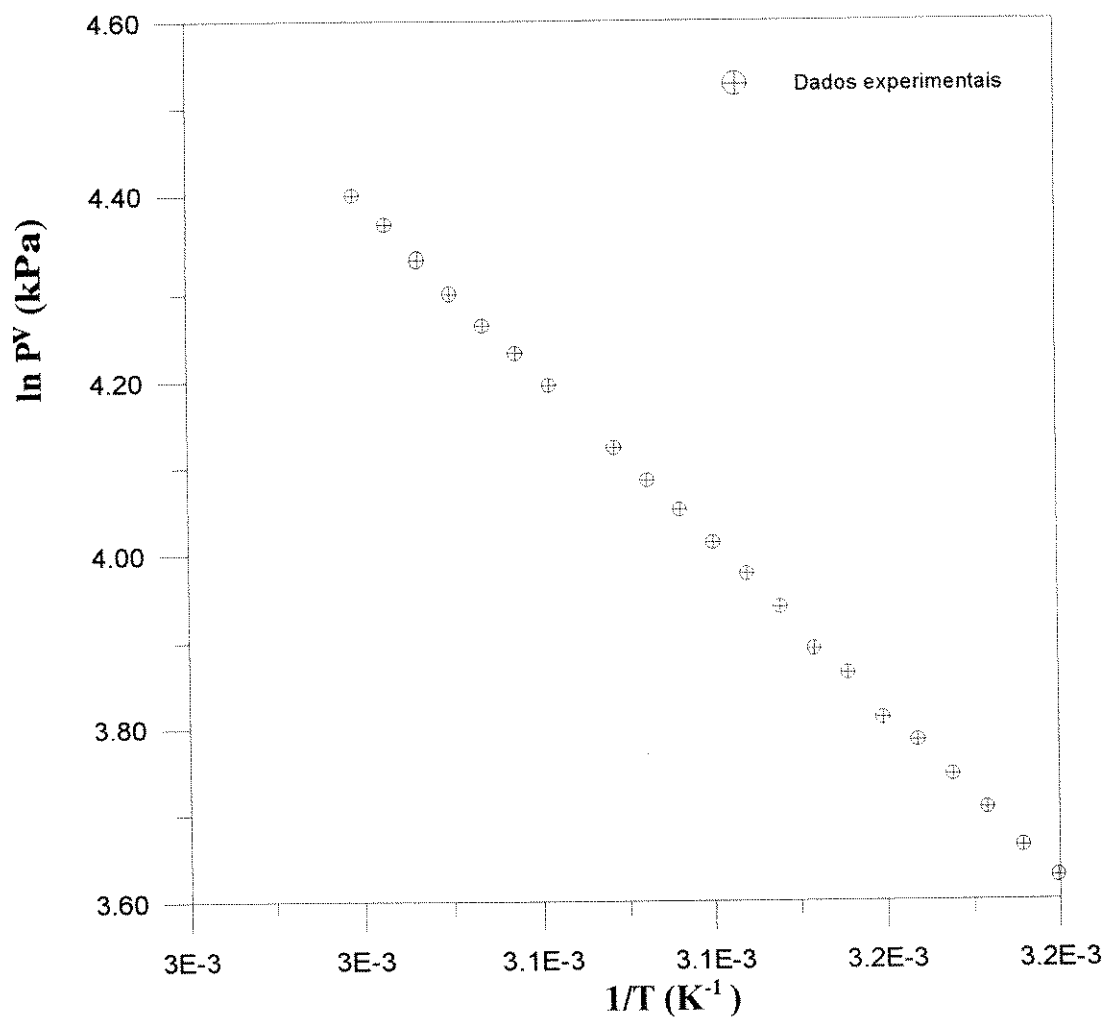


Figura 6.2 - Pressão de vapor em função do inverso da temperatura para o n-hexano

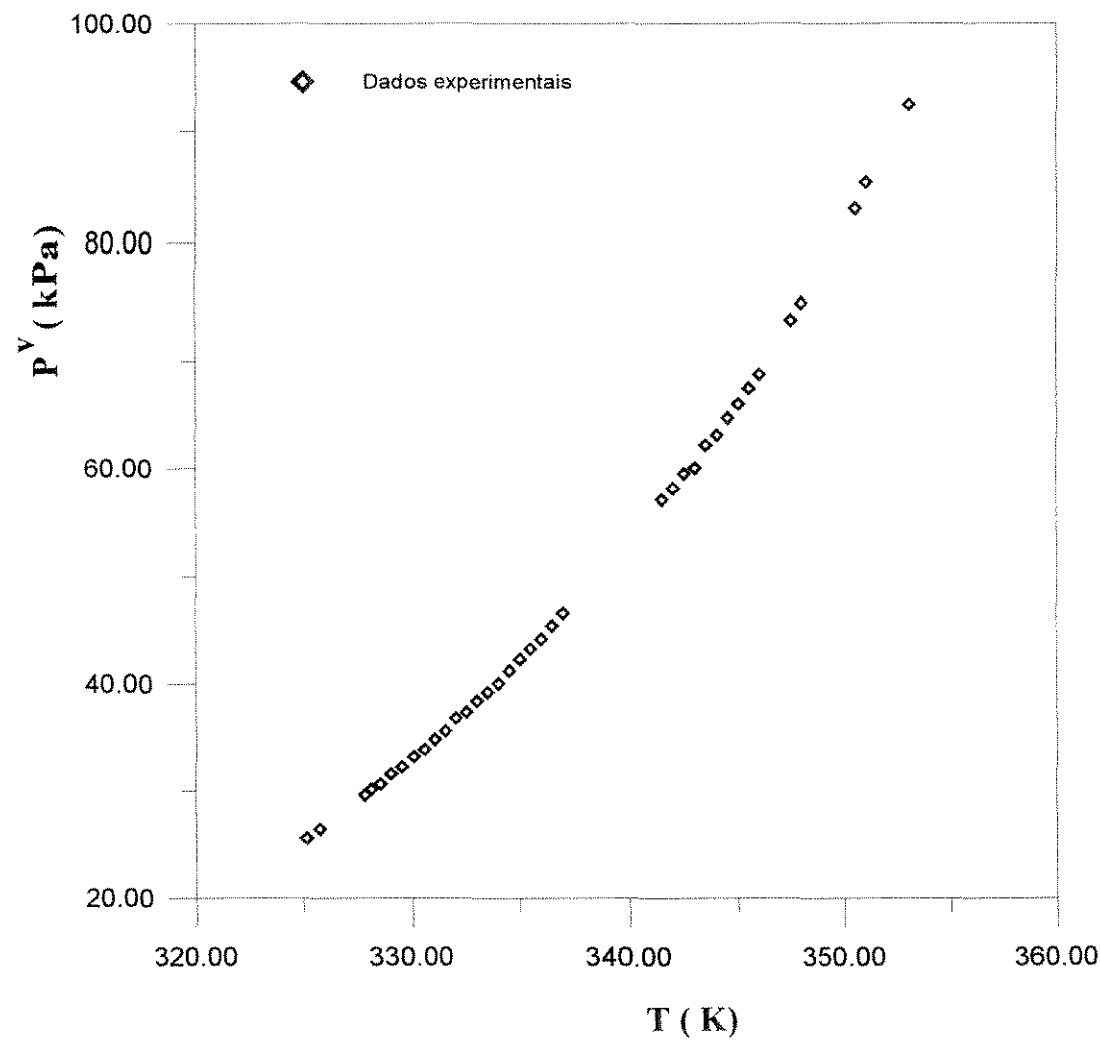


Figura 6.3 - Pressão de vapor em função da temperatura para o propan-2-ol

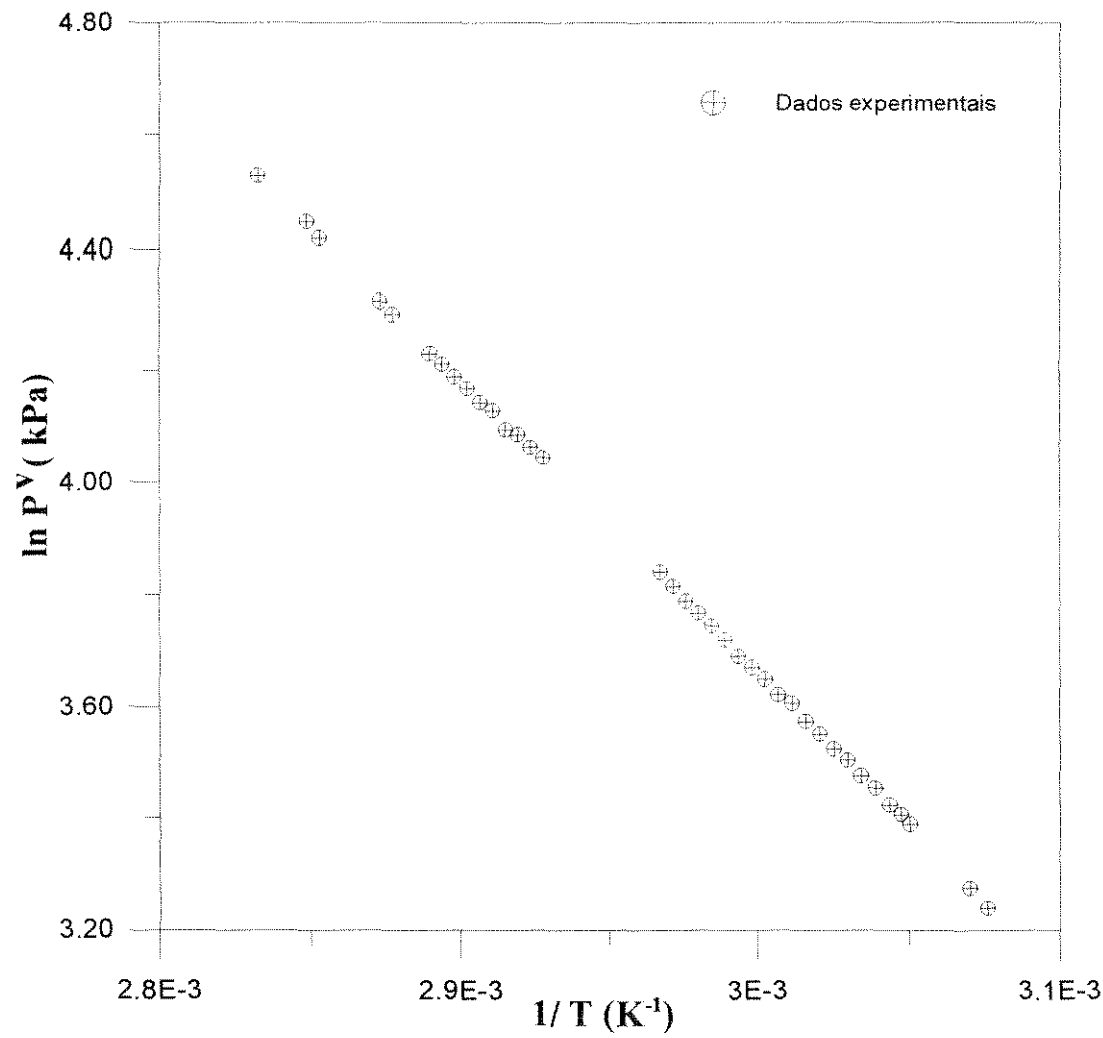


Figura 6.4 - Pressão de vapor em função do inverso da temperatura para o propan-2-ol

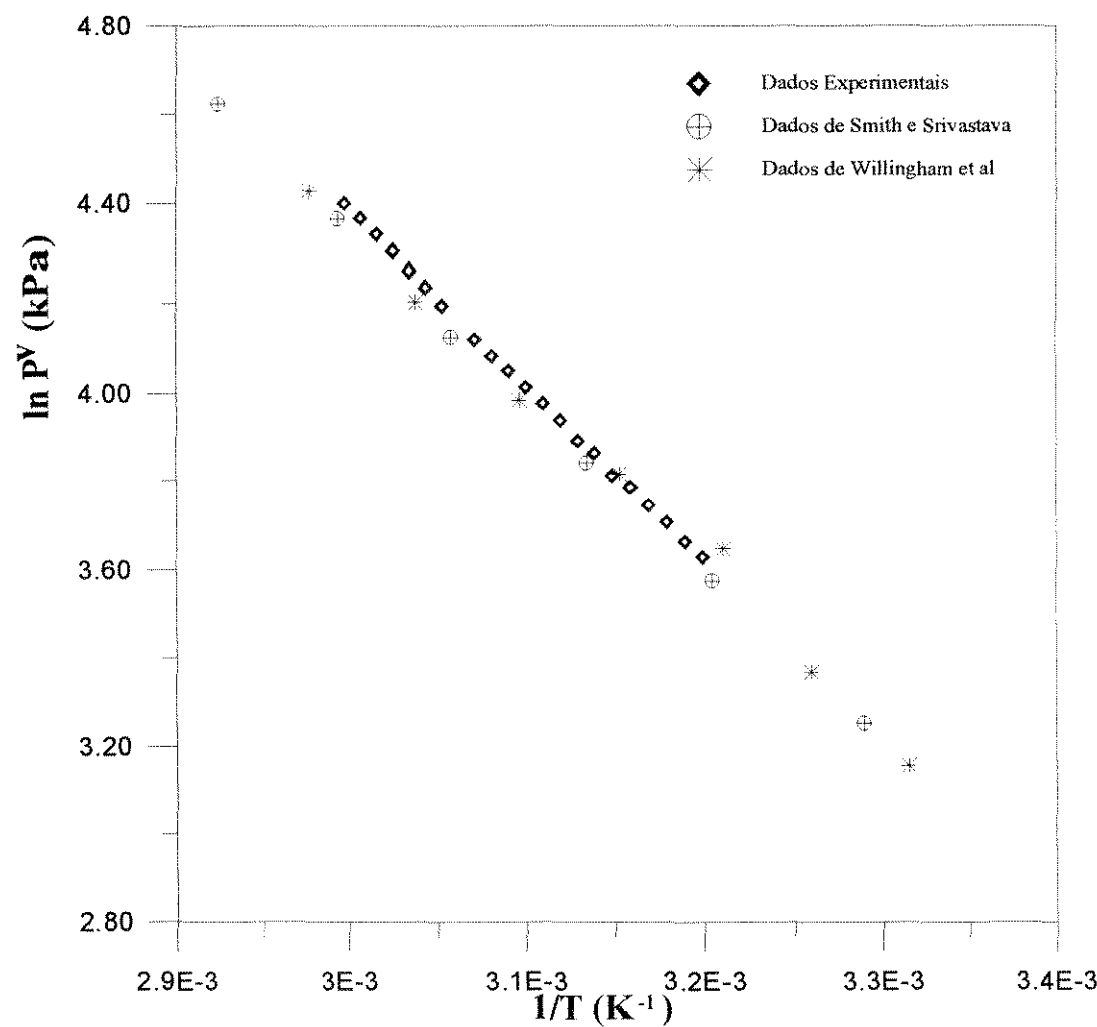


Figura 6.5 - Pressão de vapor em função do inverso da temperatura para o n-hexano
Comparação entre os dados experimentais e dados da literatura^[56]

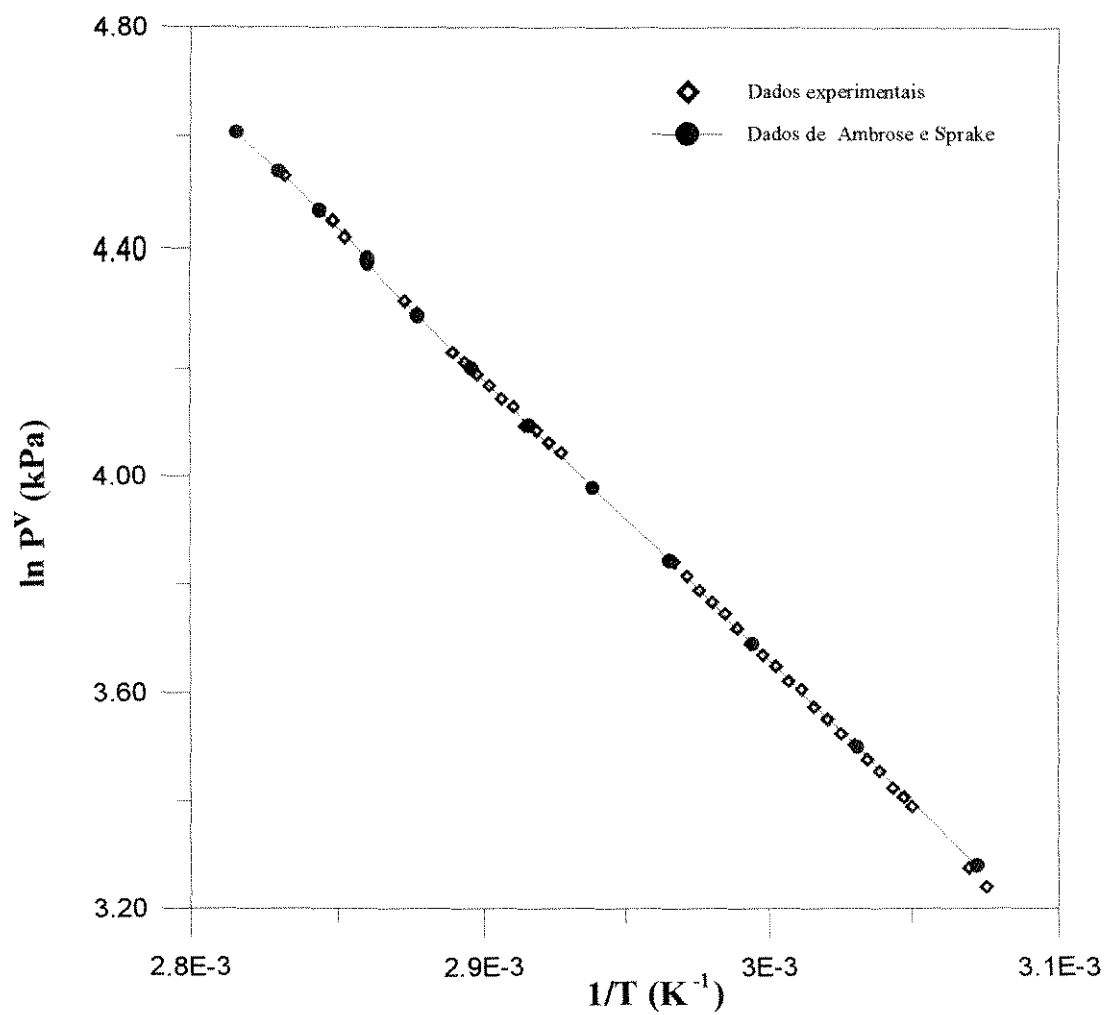


Figura 6.6 - Pressão de vapor em função do inverso da temperatura para o propan-2-ol
- Comparação entre os dados experimentais e dados da literatura^[57]

Tabela 6.2 - Parâmetros para a equação de Antoine - dados experimentais

	n-hexano	propan-2-ol
A	15,6640	17,6340
B (K)	2499,8308	3004,0954
C (K)	-63,2046	-82,1904

A, B e C - parâmetros da equação de Antoine

Tabela 6.3 - Desvios dos ajustes

	n-hexano		propan-2-ol	
	Experim.	Literat.	Experim.	Literat.
σ .(mmHg)	1,409 -	1,309	1,766	1,77
D	0,001	0,000	0,000	0,019
$\overline{D}$ (mmHg)	0,016	0,004	0,725	1,205

σ . desvio padrão , D - desvio médio , $\overline{D}$ - desvio médio relativo

Tabela 6.4 - Ponto normal de ebulição dos solventes

	Literatura	Experimental
n-Hexano	68,74 ^a (°C)	67,90 (°C)
Propan-2-ol	82,24 ^b (°C)	82,20 (°C)

a - Dados de Willingham *et al* [56] , b - Dados de Ambrose e Sprake [57]

6.2 - Medidas de ELV do Sistema n-hexano/propan-2-ol

Os dados experimentais de ELV estão ilustrados nas figuras 6.7 e 6.8 e apresentados na tabela 6.5 que também apresenta os dados de volatilidade relativa do sistema em estudo.

Os coeficientes de atividade experimentais foram calculados utilizando as equações detalhadas no apêndice B. Estes coeficientes (γ_1 e γ_2) em função da fração molar do n-hexano na fase líquida para este sistema estão ilustrados na figura 6.9 e apresentados na tabela 6.6. Observa-se que os coeficientes de atividade experimentais encontrados para ambos os solventes (n-hexano e propan-2-ol) são maiores do que a unidade ($\gamma_i > 1$) indicando que o sistema estudado apresenta desvio positivo em relação a lei de Raoult ou seja, as forças intermoleculares diminuem quando os componentes formam a solução e provavelmente não ocorre efeitos de solvatação e tendem a 1 à medida que x_1 e x_2 tendem para 1. Os coeficientes de atividade determinados à diluição infinita ($\gamma_i \rightarrow \gamma_i^\infty$ à medida que $x_i \rightarrow 0$) Permite dizer que :

- parâmetros binários podem ser calculados a partir destes,
- e que a partir dos coeficientes de ambos os componentes da solução binária pode-se estimar facilmente coeficientes em posições intermediárias.

Com o intuito de confirmar o ponto de azeotropia foi construído um gráfico (figura 6.10) relacionando a razão entre os coeficientes de atividade do n-hexano e do propan-2-ol e a razão entre as suas pressões de vapor com a fração molar da fase líquida do n-hexano. Observa-se a interseção das duas curvas no ponto $x_1=0,7495$ como já demonstrado nas figuras 6.7 e 6.8.

Para o mesmo sistema (n-hexano/propan-2-ol) foi ainda aplicado o teste de consistência termodinâmica (apêndice C) pelos métodos: área global (modificado por Herington^[58]) e o método de Fredenslund *et al*^[59].

A figura 6.11 ilustra os dados do logaritmo da razão entre os coeficientes de atividade em função da fração molar da fase líquida do n-

hexano, onde foi aplicado o teste de área (método de Herington) para a análise da consistência termodinâmica. O cálculo da integração da área foi feito através da regra de Simpson. O valor de D-J encontrado foi -8,3031 indicando assim que os dados são consistentes (critério de convergência do método é : $D-J < 10$).

Para o método de Fredenslund *et al*^[60] foi utilizado no cálculo dos coeficientes de atividade o programa desenvolvido por Fredenslund *et al*^[55]

Um conjunto de dados, para o mesmo sistema, também determinados isobaricamente por Rotter, J.M e Knicle, H. N.^[60], foi analisado pelo mesmo programa e os resultados comparados com os dados experimentais. Os desvios obtidos tanto pelos dados experimentais deste trabalho quanto os da literatura (Rotter, J.M. e Knicle, H.N.^[60]) estão acima dos desvios sugeridos por Fredenslund *et al*^[59] que para dados de ELV isobáricos considera-os consistentes quando a diferença média entre y_i calculado e y_i experimental é menor do que 0,01. Os desvios nos dados experimentais, deste trabalho, porém são menores do que os encontrados nos dados da literatura, mas estando ambos inconsistentes. No entanto esta inconsistência deve ser visto com cautela, devido o método admitir "a priori" um modelo para G^E implicando na utilização para a avaliação da consistência de um conjunto de dados de expressões empíricas ou semi-empíricas cujos parâmetros são obtidos dos próprios dados que estão sendo testados tornando-se um círculo vicioso.

Os desvios encontrados por este método para os dados experimentais e para os dados de literatura estão na tabela 6.7.

Tabela 6.7 desvios obtidos para o teste de consistência termodinâmica - método de Fredenslund *et al*^[59]

	Dados experimentais	Dados da literatura *
Desvio médio em P (kPa)	0,954	1,446
Desvio médio em y	0,0352	0,0448

* Dados de Rotter,J. M.,, Knicle, H.N.[60]

6.3 - Medidas de ELV para o sistema n-hexano/propan-2-ol/ CaCl_2 ,

Neste trabalho as frações molares da fase líquida encontradas por cromatografia gasosa para os sistemas com sal foram consideradas como sendo livres de sal, devido o fato de que o sal não era vaporizado e consequentemente o cromatograma registra as frações molares da fase líquida livre de sal.

Nas tabelas 6.8; 6.10 e 6.12 estão representados os dados de ELV para o sistema em estudo com o cloreto de cálcio nas concentrações de 0,005, 0,010 e solução saturada ($x_3 > 0,015$) respectivamente

Para o sistema em análise nas concentrações de cloreto de cálcio de 0,005, 0,010 e solução saturada ($x_3 > 0,015$) o ponto de azeotropia foi observado em $x=y= 0,7561$ à temperatura de 335,75 K, como mostram as figuras 6.12 e 6.13; 6.15 e 6.16; 6.18 e 6.19 respectivamente. Este ponto de azeotropia quando comparado ao sistema livre de sal observa-se que não houve deslocamento significativo visto que a variação foi de + 0,0066 para o sistema n-hexano/propan-2-ol/ CaCl_2 .

Os coeficientes de atividades ilustrados nas figuras 6.14 6.17 e 6.20 e apresentados nas tabelas 6.11; 6.13 e 6.15 comportam-se também da mesma forma que para o sistema livre de sal visto na seção 6.2, isto é :

$\gamma_1 \rightarrow 1$ à medida que $x_1 \rightarrow 1$, $\gamma_2 \rightarrow 1$ à medida que $x_2 \rightarrow 1$.

Verifica-se que o cloreto de cálcio neste sistema contribuiu para uma mudança na volatilidade relativa calculada pela equação 4.2, (utilizada as frações molares dos solventes em base livre de sal) como mostra a tabela 6.14 e a ilustração na figura 6.21, sendo que a mudança é mais significativa para $x > 0,40$ de n-hexano, quando comparados ao sistema livre de sal. Devendo-se isto ao fato do sal ser mais solúvel no propan-2-ol, o que altera a relação de solubilidade entre o propan-2-ol e o n-hexano, tendo sido provocado um “salted-out” no n-hexano pelo cloreto de cálcio, ou seja, um aumento da composição de n-hexano na fase vapor no equilíbrio.

A influência do cloreto de cálcio sobre os coeficientes de atividade é observada pelo aumento do coeficiente de atividade do n-hexano (mais volátil) quando comparados ao sistema livre de sal o que confirma a suposição feita na introdução deste trabalho.

O fator de enriquecimento (parâmetro K) definido na seção 4.1 ilustrado na figura 6.22 e apresentado na tabela 6.10 para as três concentrações de sal mostra um aumento da volatilidade relativa do sistema salino com o aumento da concentração de sal, que quantifica o efeito salino definido pela equação 4.28. Dados deste estudo encontra-se na tabela 6.11.

OBS: As constantes dos solventes puros utilizadas neste trabalho encontram-se no apêndice E.

Tabela 6.5. - Dados experimentais de ELV para o sistema n-hexano(1)/propan-2-ol(2)
à 101,33 kPa

T (K)	x ₁	y ₁	α _{1,2}
335,95	0,8935	0,7790	0,420
334,95	0,7935	0,7530	0,793
334,85	0,7495	0,7498	1,002
334,65	0,7241	0,7419	1,095
334,75	0,6728	0,7284	1,304
335,25	0,5961	0,6874	1,490
335,35	0,5854	0,6801	1,506
336,15	0,5504	0,6702	1,660
336,35	0,5117	0,6732	1,966
336,85	0,4740	0,6615	2,167
336,95	0,4769	0,6595	2,124
337,45	0,4152	0,6523	2,642
338,05	0,3269	0,6245	3,424
338,25	0,3064	0,6034	3,444
338,65	0,3014	0,6083	3,600
339,75	0,2291	0,5925	4,892
339,95	0,2361	0,5900	4,656
341,65	0,9979	0,9975	0,839
341,75	0,1777	0,5094	4,805
342,35	0,1593	0,4967	5,208
343,35	0,1482	0,4939	5,609
345,35	0,1013	0,4175	6,359
347,55	0,0802	0,3416	5,950
347,65	0,0819	0,3382	5,729
348,55	0,0770	0,3022	5,191
352,95	0,0234	0,1179	5,578
353,15	0,0212	0,1110	5,765
353,25	0,0193	0,0960	5,396
354,25	0,0121	0,0691	6,060

x₁ , y₁ - frações molares do n-hexano nas fases líquida e vapor respectivamente
α_{1,2} -volatilidade relativa e T - temperatura de equilíbrio

**Tabela 6.6 - Dados de ELV e coeficientes de atividade experimentais para o sistema
n-hexano/propan-2-ol à 101,33 kPa**

T (K)	x_1	y_1	γ_1	γ_2
335,95	0,8935	0,7790	0,987	4,699
334,95	0,7935	0,7530	1,110	2,836
334,85	0,7495	0,7498	1,174	2,379
334,65	0,7241	0,7419	1,211	2,306
334,75	0,6728	0,7284	1,256	1,987
335,25	0,5961	0,6874	1,338	1,812
335,35	0,5854	0,6801	1,344	1,799
336,15	0,5504	0,6702	1,373	1,649
336,35	0,5117	0,6732	1,474	1,491
336,85	0,4740	0,8308	1,539	1,402
336,95	0,4769	0,6615	1,520	1,412
337,45	0,4152	0,6595	1,700	1,261
338,05	0,3269	0,6523	2,029	1,153
338,25	0,3064	0,6245	2,080	1,172
338,65	0,3014	0,6034	2,105	1,129
339,75	0,2291	0,4175	2,607	1,014
339,95	0,2361	0,5900	2,503	1,021
341,75	0,1777	0,5094	2,722	1,052
342,35	0,1593	0,4967	2,908	1,029
343,35	0,1482	0,4939	3,016	0,979
345,35	0,1013	0,4175	3,521	0,984
347,55	0,0820	0,3416	3,421	0,994
347,65	0,0819	0,3382	3,307	0,997
348,55	0,0770	0,3022	3,066	1,010
352,95	0,0234	0,1179	3,501	1,199
353,15	0,0212	0,1110	3,619	1,018
353,25	0,0193	0,0960	3,431	1,030
354,25	0,0121	0,0829	3,837	1,014

x_1 fração molar do n-hexano na fase líquida, γ_1 e γ_2 são os coeficientes de atividade experimentais do n-hexano e do propan-2-ol respectivamente e T a temperatura de equilíbrio

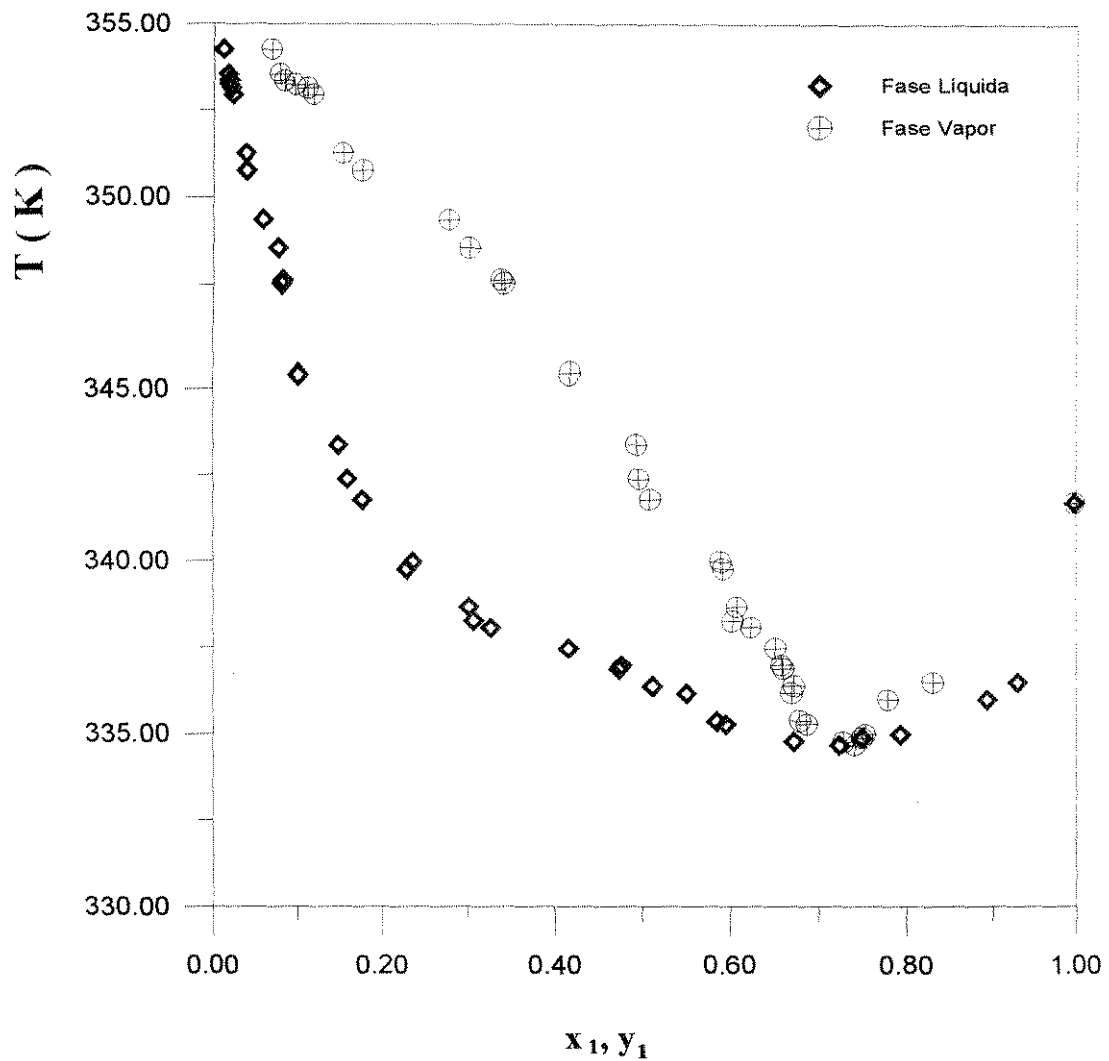


Figura 6.7 - Temperatura de equilíbrio para o sistema n-hexano(1)/propan-2-ol (2) em função da fração molar do n-hexano nas fases líquida e vapor à 101.33 kPa

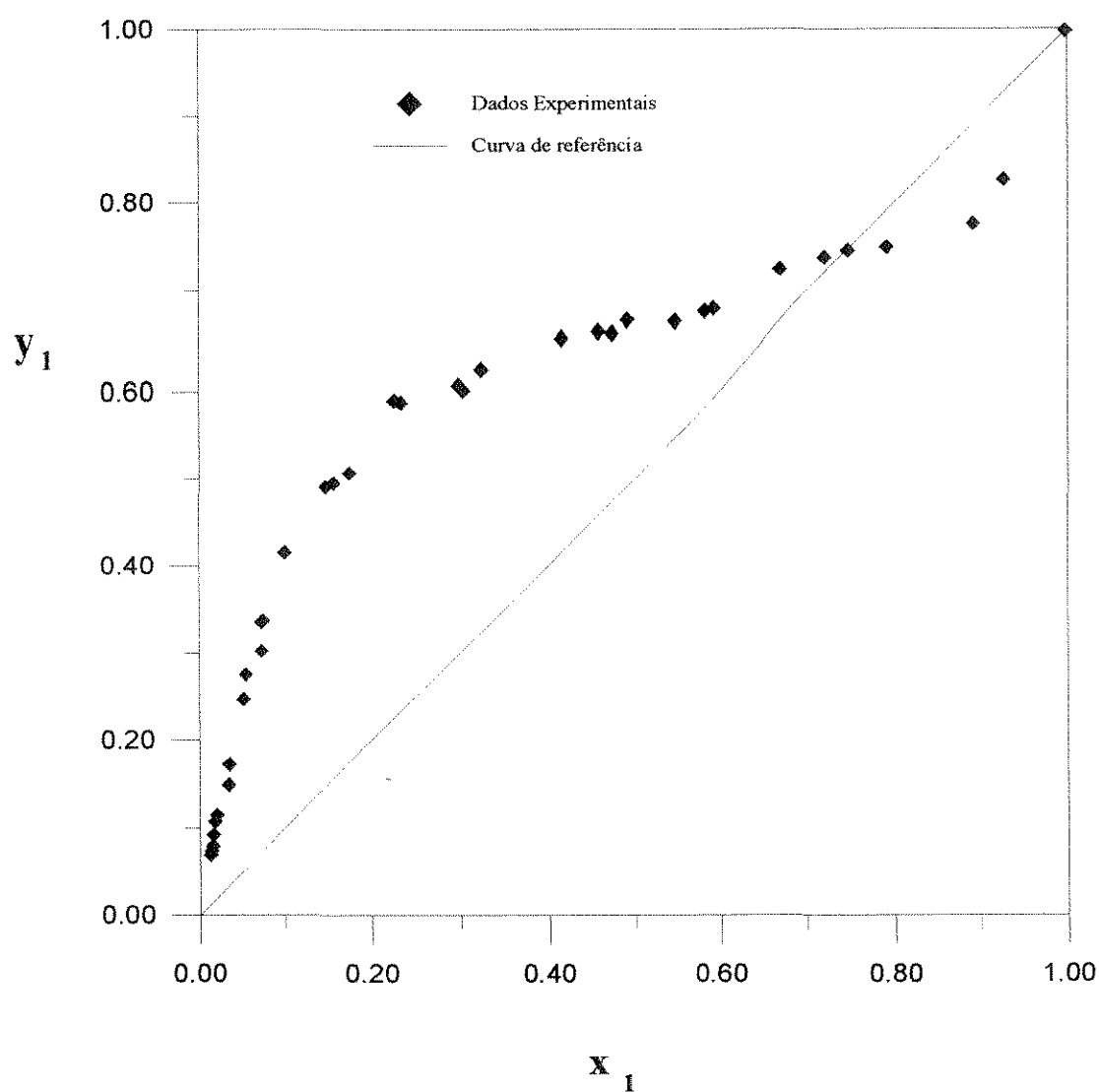


Figura 6.8 - Fração molar do n-hexano na fase vapor em função da sua fração molar na fase líquida para o sistema n-hexano(1)/propan-2-ol (2) à 101,33 kPa

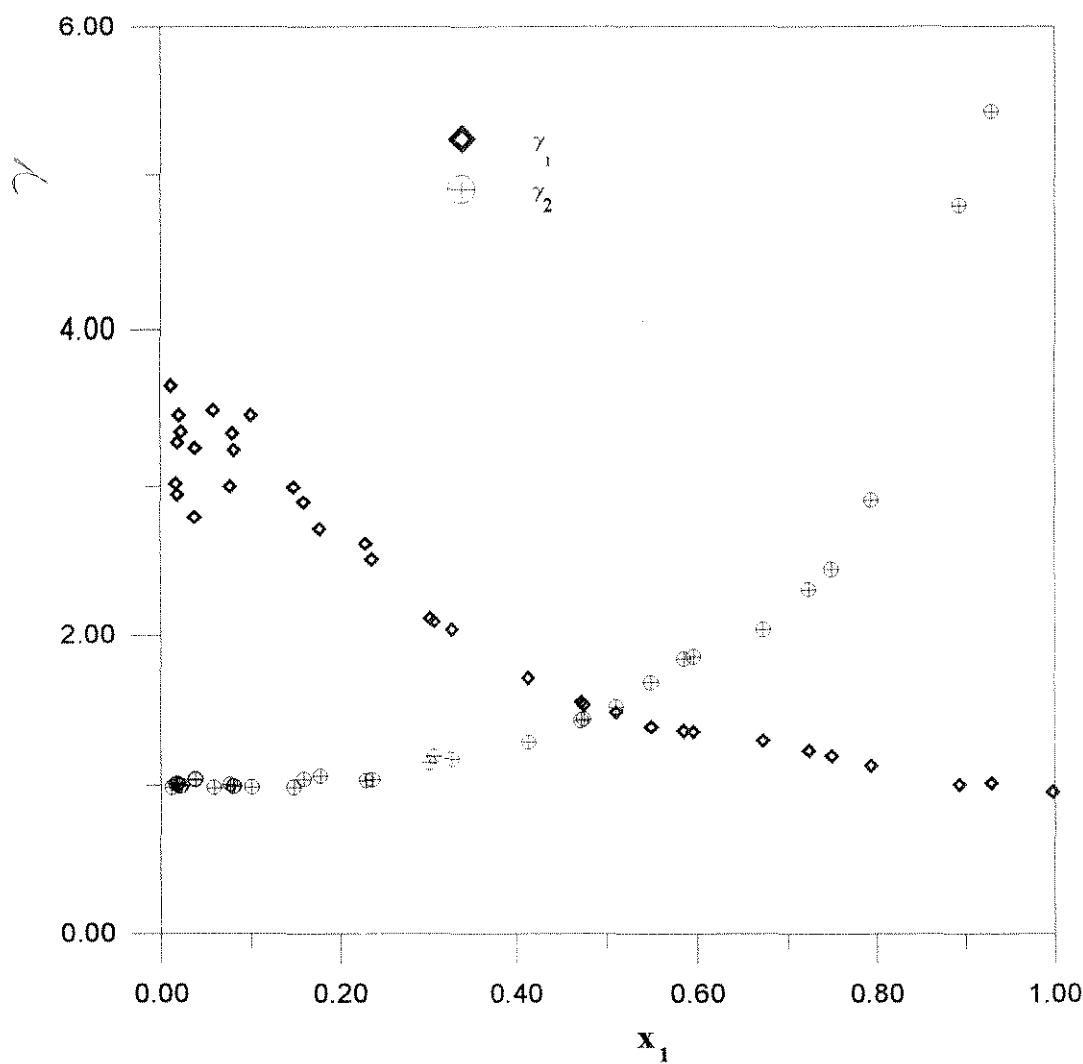


Figura 6.9 Coeficientes de atividade (γ_1, γ_2) em função da fração molar
Sistema n-hexano(1)/propan-2-ol(2) à 101,33 kPa

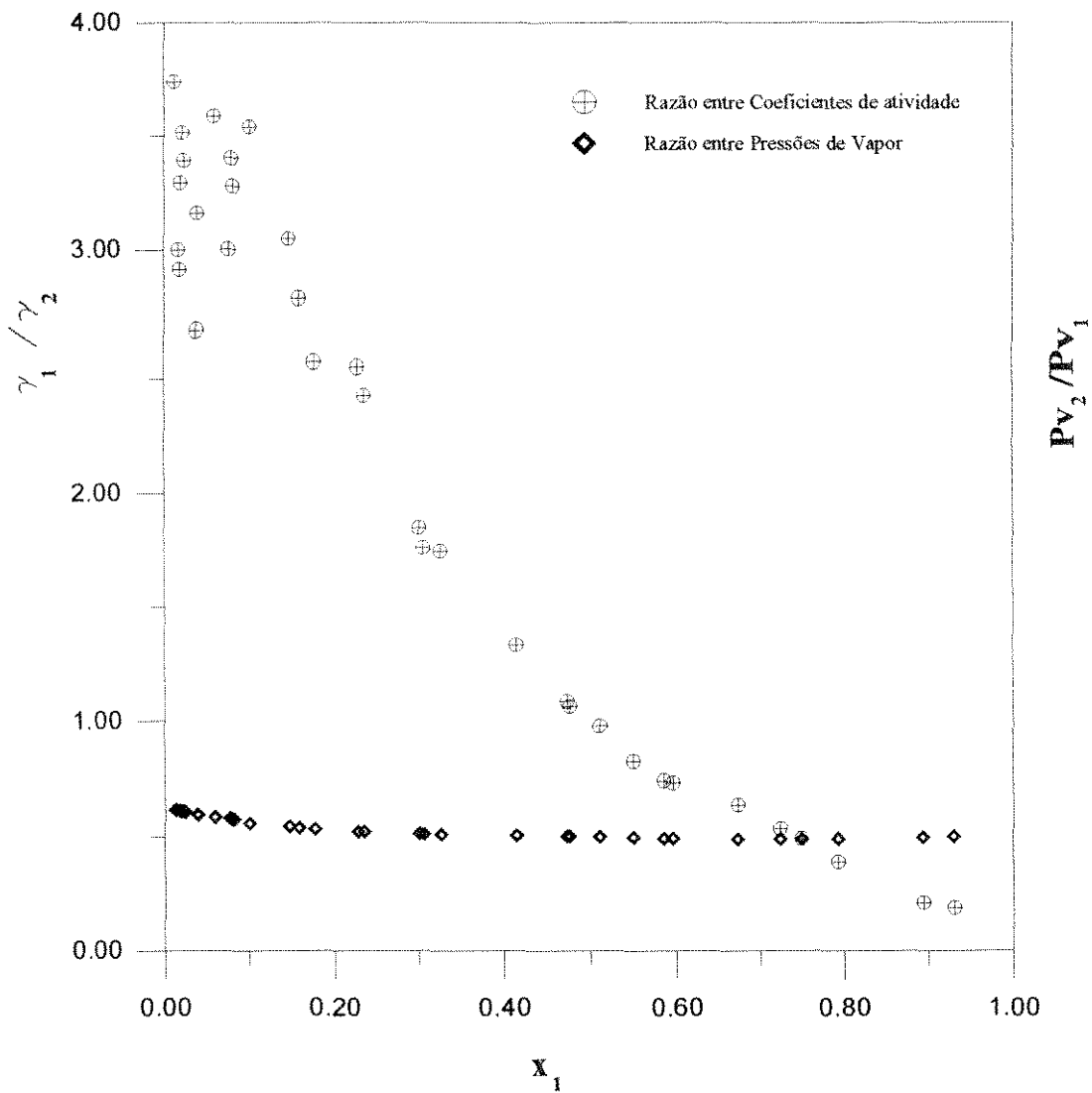


Figura 6.10 - Razão dos coeficientes de atividade e da pressão de vapor em função da fração molar da fase líquida para o sistema n-hexano (1)/propan-2-ol (2) à 101,33 kPa

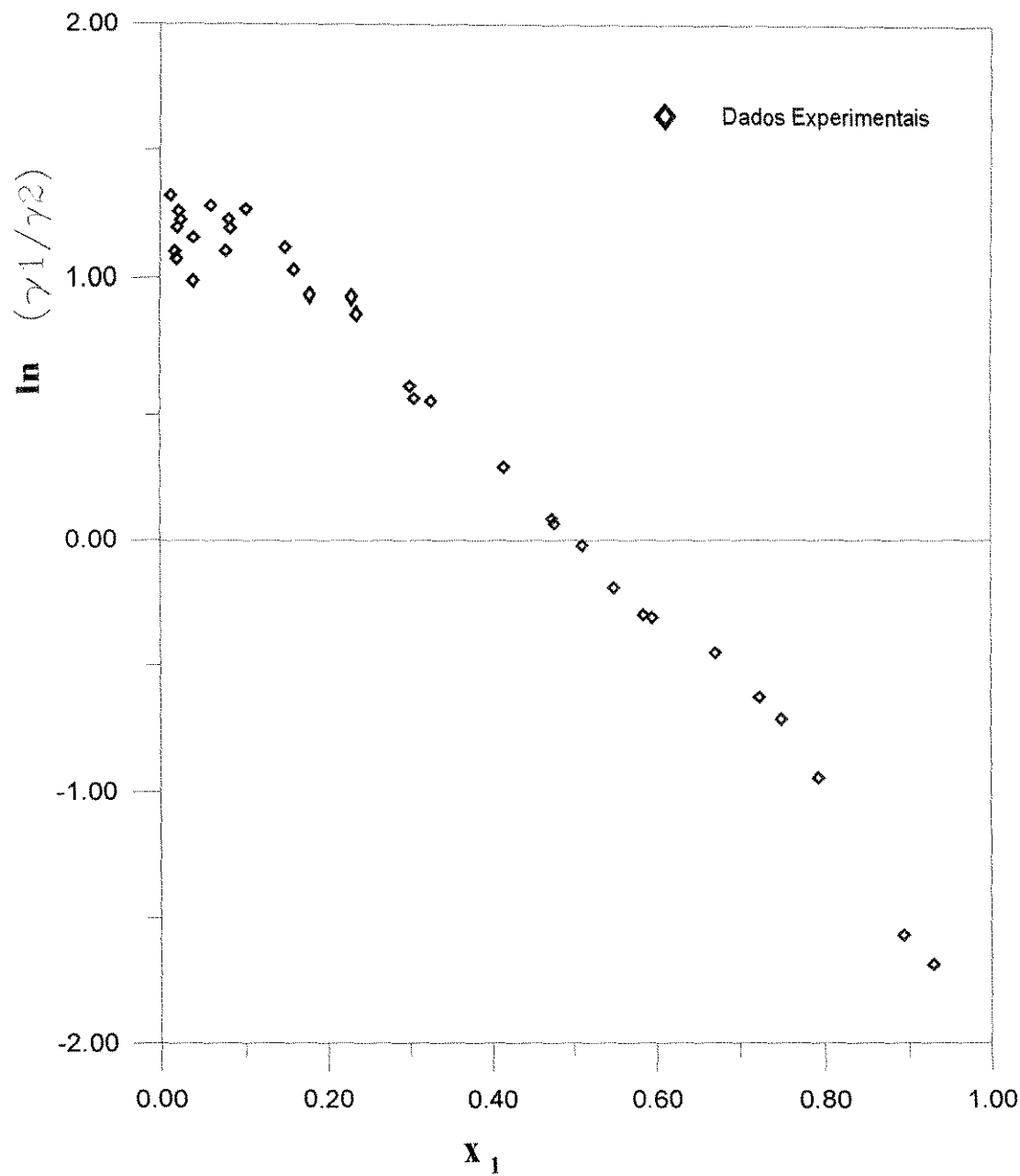


Figura 6.11 - Razão entre os coeficientes de atividade em função da fração molar da fase líquida do n-hexano - Teste da área

Tabela 6.8 - Dados de ELV para sistema n-hexano(1)/propan-2-ol(2)/CaCl₂ à 101,33 kPa
fração molar do sal = 0,005

T (K)	x ₁	y ₁	$\alpha_{1,2}^*$	x ₃
336,25	0,8713	0,8107	0,598	0,0005
336,15	0,8407	0,8066	0,781	0,0012
335,75	0,7561	0,7541	0,996	0,0013
335,85	0,7303	0,7530	1,132	0,0021
335,95	0,6811	0,7439	1,374	0,0023
336,05	0,6409	0,7351	1,566	0,0080
336,15	0,6360	0,7455	1,693	0,0080
336,25	0,6140	0,7242	1,666	0,0082
335,65	0,5974	0,7104	1,662	0,0054
335,85	0,5888	0,7053	1,672	0,0049
336,15	0,5022	0,6738	2,058	0,0017
336,15	0,4962	0,6829	2,195	0,0025
336,45	0,4763	0,6732	2,272	0,0032
336,95	0,4687	0,6553	2,162	0,0045
338,15	0,3543	0,6165	2,936	0,0064
340,65	0,2235	0,5900	4,990	0,0085
341,45	0,1945	0,5655	5,364	0,0063
342,55	0,1784	0,5286	5,130	0,0054
343,85	0,1604	0,4805	4,863	0,0049
344,05	0,1576	0,4854	5,043	0,0051
344,65	0,1431	0,4609	5,109	0,0055
345,05	0,1437	0,4482	4,882	0,0050
346,85	0,1043	0,3944	5,572	0,0057
347,15	0,0965	0,3712	5,519	0,0054
348,35	0,0803	0,3782	5,850	0,0052
348,45	0,0725	0,3199	6,014	0,0053
348,85	0,0650	0,3098	6,432	0,0052
349,25	0,0650	0,2903	5,877	0,0101
349,35	0,0623	0,2771	5,765	0,0103
351,05	0,0452	0,2096	5,582	0,0104
351,25	0,0434	0,2022	5,598	0,0105

T é a temperatura de equilíbrio, x₁ e y₁ são as frações molares do n-hexano nas fases líquida em base livre de sal e fase vapor, $\alpha_{1,2}^*$ é a volatilidade relativa do sistema salino e x₃ é a fração molar do sal

Tabela 6.9- Dados de ELV e Coeficientes de atividade experimentais para o sisteman-hexano/propan-2-ol/ CaCl_2 à 101,33 kPa - Fração molar do sal = 0,005

T (K)	x_1'	y_1	γ_1	γ_2
336,25	0,8713	0,8107	1,051	3,550
336,15	0,8407	0,8066	1,087	2,754
335,75	0,7561	0,7541	1,147	2,288
335,85	0,7303	0,7530	1,180	2,070
335,95	0,6811	0,7439	1,247	1,799
336,05	0,6410	0,7351	1,305	1,651
336,15	0,6360	0,7455	1,329	1,552
336,25	0,6139	0,7242	1,334	1,582
335,65	0,5974	0,7104	1,371	1,643
335,85	0,5888	0,7053	1,373	1,630
336,15	0,5022	0,6738	1,524	1,464
336,15	0,4962	0,6829	1,563	1,408
336,45	0,4765	0,6732	1,590	1,378
336,95	0,4687	0,6553	1,549	1,401
338,15	0,3543	0,6165	1,857	1,218
340,65	0,2235	0,5899	2,609	0,973
341,45	0,1945	0,5655	2,805	0,964
342,55	0,1784	0,5286	2,767	0,980
343,85	0,1604	0,4805	3,115	0,905
344,05	0,1576	0,4854	3,147	0,951
344,65	0,1431	0,4609	3,335	0,950
345,05	0,1437	0,4482	3,482	0,959
346,85	0,1043	0,3944	3,430	0,992
347,15	0,0965	0,3712	3,413	0,984
348,35	0,0802	0,3782	3,417	0,991
348,45	0,0725	0,3199	3,363	1,021
348,85	0,0644	0,3098	3,420	1,018
349,25	0,0647	0,2903	3,404	1,012
349,35	0,0623	0,2771	3,426	1,012
351,05	0,0452	0,2096	3,575	1,011
351,25	0,0434	0,2022	3,597	1,012

x_1' fração molar do n-hexano nas fase líquida, γ_1 e γ_2 são os coeficientes de atividade experimentais do n-hexano e do propan-2-ol respectivamente e T a temperatura de equilíbrio

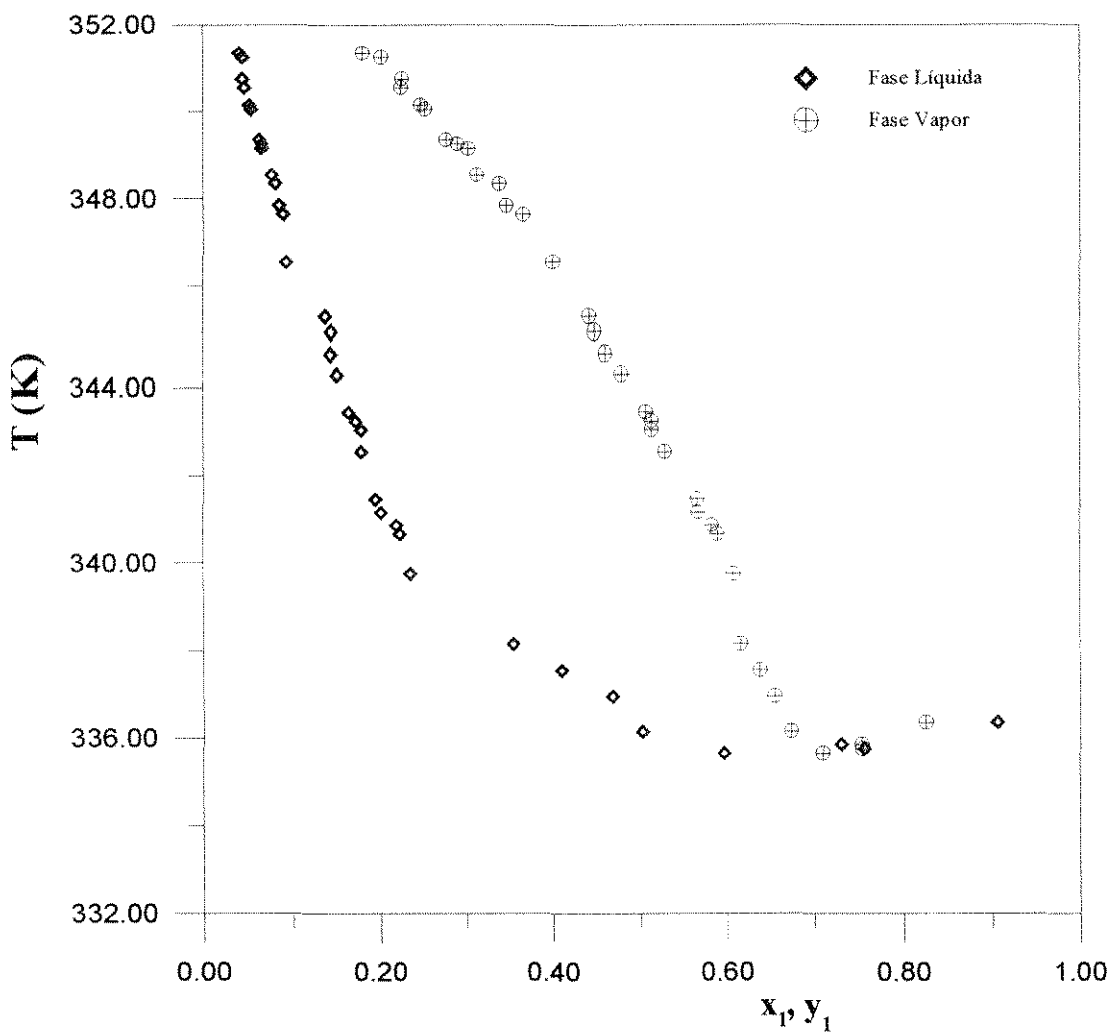


Figura 6.12 - Temperatura de equilíbrio para o sistema n-hexano(1)/propan-2-ol(2)/CaCl₂(3) em função da fração molar do n-hexano nas fases líquida e vapor à 101,33 kPa
Fração molar do sal= 0,005

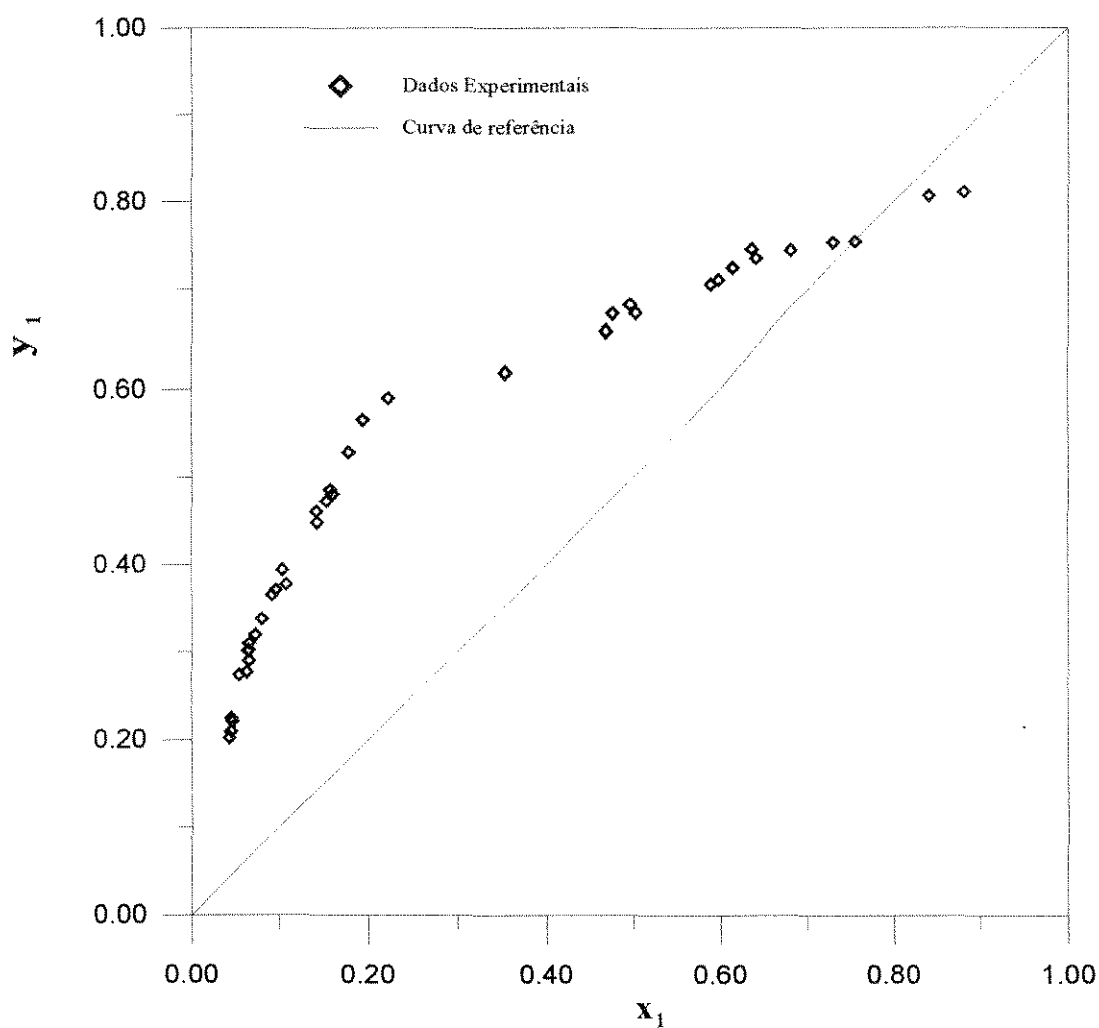


Figura 6.13. - Fração molar do n-hexano na fase vapor em função da sua fração molar na fase líquida para o sistema n-hexano/propan-2-ol/ CaCl_2 à 101,33 kPa
Fração molar do sal = 0,005,

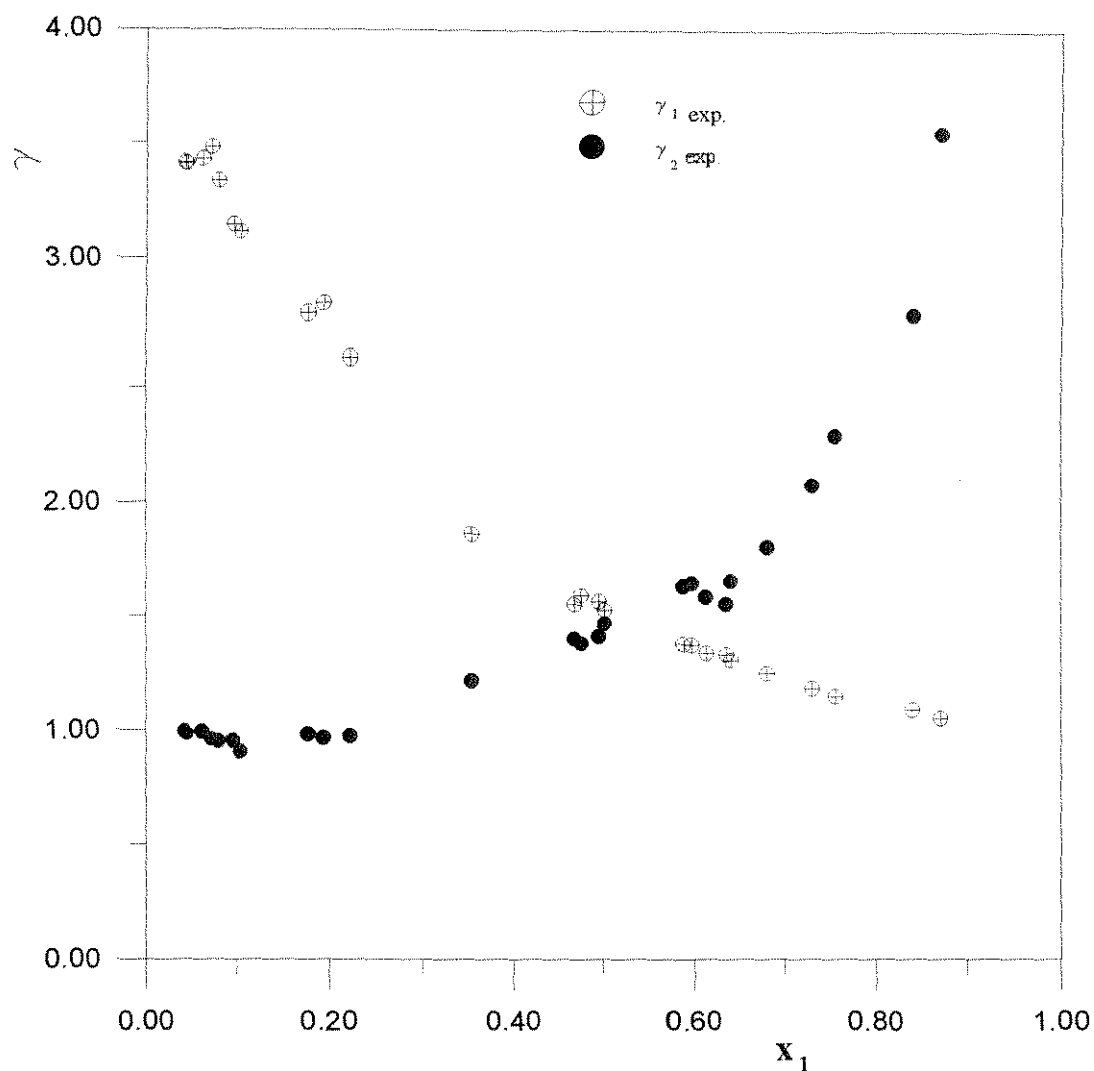


Figura 6.14 - Coeficiente de atividade experimental em função da fração molar do n-hexano para o sistema n-hexano(1)/propan-2-ol/ CaCl_2 à pressão de 101,333 kPa fração molar do sal = 0,005

Tabela 6.12 - Dados de ELV para o sistema n-hexano(1)/propan-2-ol(2)/CaCl₂ à 101,33 kPa
fração molar do sal = 0,010

T (K)	x_1	y_1	$\alpha_{1,2}^*$	x_3
336,75	0,9022	0,7917	0,423	0,0006
335,95	0,7988	0,7630	0,783	0,0038
335,75	0,7561	0,7541	0,996	0,0056
335,85	0,7303	0,7530	1,132	0,0087
335,85	0,6402	0,7283	1,478	0,0094
335,85	0,6124	0,7027	1,517	0,0099
335,45	0,5909	0,6891	1,554	0,0103
336,25	0,5566	0,6991	1,881	0,0111
336,55	0,5298	0,6911	2,015	0,0114
336,65	0,4882	0,6743	2,218	0,0129
336,85	0,4283	0,6610	2,634	0,0141
337,55	0,3604	0,6382	3,193	0,0161
337,75	0,3530	0,6332	3,244	0,0169
337,85	0,3562	0,6416	3,277	0,0157
338,35	0,3107	0,5977	3,308	0,0169
339,15	0,3164	0,5902	3,182	0,0126
340,05	0,2424	0,5845	4,512	0,0107
340,65	0,2346	0,5781	4,497	0,0119
341,15	0,2118	0,5561	4,728	0,0197
341,95	0,1843	0,5134	4,678	0,0200
342,15	0,1790	0,5144	4,902	0,0239
342,35	0,1747	0,5190	5,110	0,0189
343,05	0,1642	0,5111	5,332	0,0204
343,55	0,1547	0,4977	5,455	0,019
343,95	0,1417	0,4913	5,888	0,0165
344,45	0,1333	0,4745	5,910	0,0150
344,85	0,1323	0,4661	5,785	0,0134
345,45	0,1275	0,4469	5,431	0,0154
345,95	0,1259	0,4365	5,284	0,0150

x_1 é a fração molar do n-hexano na fase líquida em base livre de sal, y_1 é a fração molar da fase vapor, T é a temperatura de equilíbrio e $\alpha_{1,2}^*$ é a volatilidade relativa para o sistema salino x_3 - fração molar do sal

Tabela 6.13 - Dados de ELV e Coeficientes de atividade experimentais para o sistema
n-hexano/propan-2-ol/ CaCl_2 à 101,33 kPa - Fração molar do sal = 0,010

T (K)	x'_1	y_1	γ_1	γ_2
335,95	0,7988	0,7630	1,090	2,761
335,75	0,7561	0,7541	1,146	2,288
335,85	0,6402	0,7283	1,303	1,750
335,85	0,6124	0,7027	1,315	1,721
335,45	0,5909	0,6891	1,354	1,740
336,25	0,5565	0,6991	1,421	1,492
336,55	0,5298	0,6910	1,462	1,427
336,65	0,4881	0,6743	1,544	1,367
336,85	0,4283	0,6610	1,714	1,275
337,55	0,3604	0,6382	1,925	1,169
337,75	0,3530	0,6331	1,937	1,156
337,85	0,3561	0,6416	1,939	1,144
338,35	0,3107	0,5977	2,041	1,184
340,05	0,2424	0,5844	2,427	1,009
340,65	0,2346	0,5781	2,436	1,008
341,15	0,2118	0,5561	2,5570	1,003
341,95	0,1843	0,5134	2,650	1,037
342,15	0,1790	0,5143	2,718	1,012
342,35	0,1747	0,5190	2,793	0,995
343,05	0,1642	0,5110	2,865	0,969
343,55	0,1547	0,4977	2,918	0,959
343,95	0,1417	0,4913	3,108	0,942
344,45	0,1333	0,4745	3,144	0,943

x'_1 fração molar do n-hexano nas fase líquida em base livre de sal, γ_1 e γ_2 são os coeficientes de atividade experimentais do n-hexano e do propan-2-ol respectivamente e T a temperatura de equilíbrio

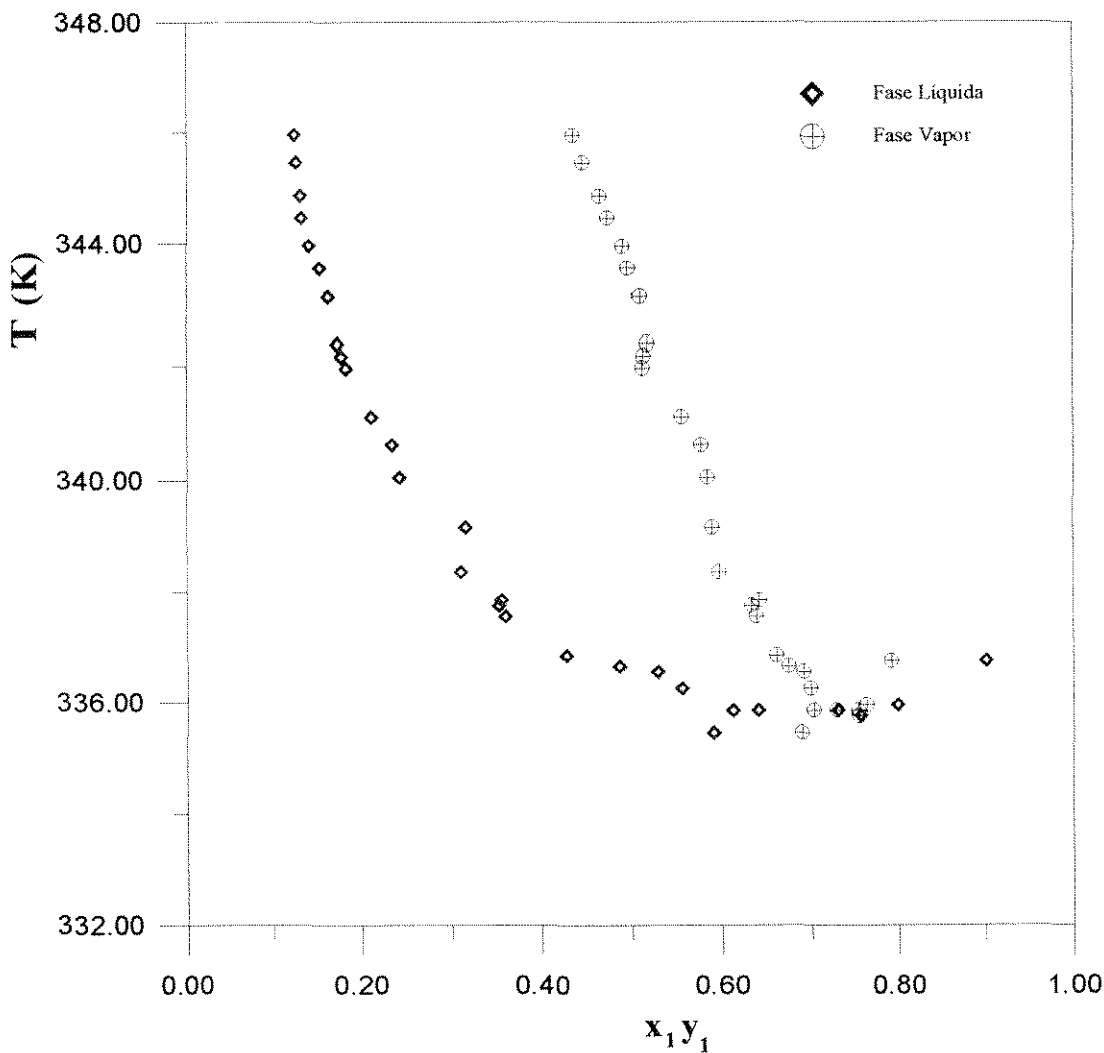


Figura 6.15 - Temperatura de equilíbrio em função das frações molares das fases líquida e vapor do n-hexano para o sistema n-hexano(1)/propan-2-ol(2)/CaCl₂(3) à 101,33kPa - Fração molar do sal = 0,010

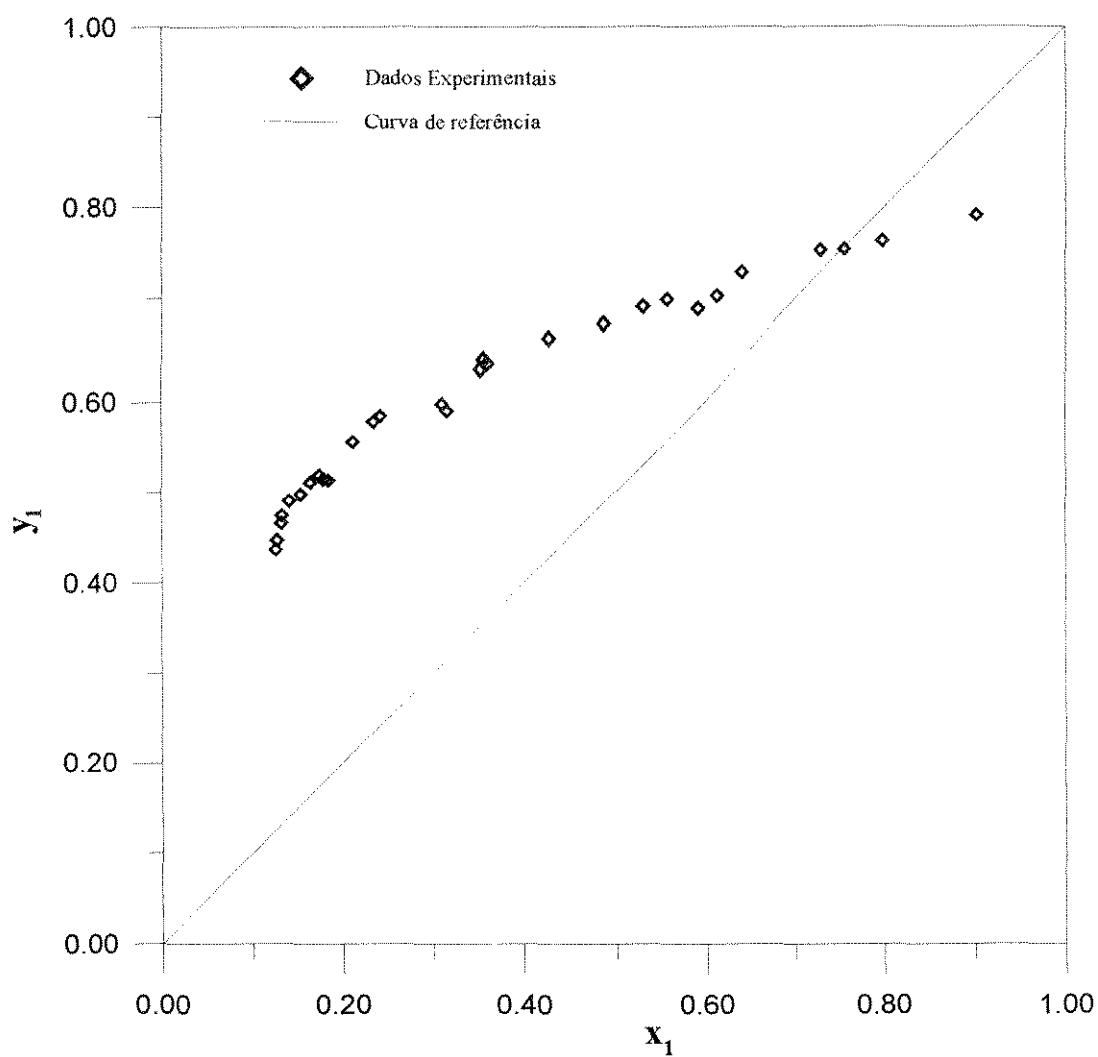


Figura 6.16 - Fração molar do n-hexano na fase vapor em função da sua fração molar na fase líquida para o sistema n-hexano(1)/propan-2-ol(2)/CaCl₂(3) à 101,33kPa
fração molar do sal = 0,010

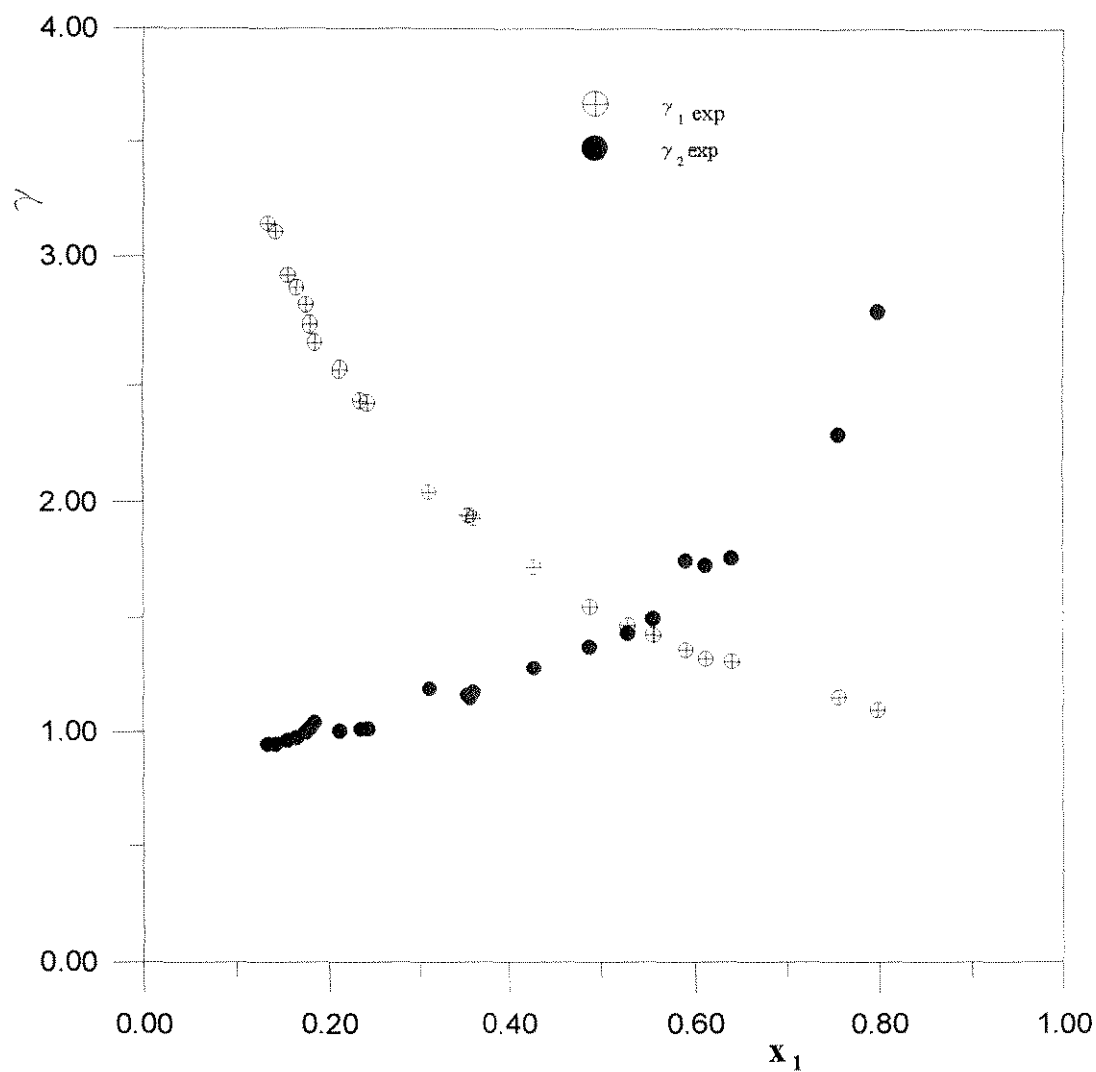


Figura 6.17 Coeficiente de atividade experimental em função da fração molar do n-hexano para o sistema n-hexano(1)/propan-2-ol/ CaCl_2 à pressão de 101,333 kPa fração molar do sal = 0,010

Tabela 6.14 - Dados de ELV para o sistema n-hexano(1)/propan-2-ol (2)/CaCl₂(3)
à 101,33 kPa - Solução saturada

T (K)	x_1	y_1	$\alpha_{1,2}^*$	x_3
335,95	0,8965	0,8150	0,502	0,0014
335,75	0,8447	0,7924	0,685	0,0022
335,45	0,8179	0,7796	0,789	0,0040
334,95	0,7779	0,7657	0,932	0,0059
334,75	0,7591	0,7489	0,955	0,0074
334,55	0,7337	0,7503	1,092	0,0084
334,75	0,7149	0,7426	1,141	0,0099
334,65	0,6905	0,7320	1,238	0,0115
335,65	0,6263	0,7294	1,623	0,0144
335,75	0,6138	0,7302	1,718	0,0146
335,85	0,5962	0,7280	1,832	0,0167
336,05	0,5812	0,7229	1,893	0,0149
336,25	0,5128	0,7111	2,369	0,0178
336,25	0,5066	0,6926	2,238	0,0183
336,35	0,4902	0,6937	2,352	0,0180
336,45	0,4723	0,6967	2,611	0,0191
336,75	0,4260	0,6851	2,959	0,0209
336,75	0,3752	0,6196	2,769	0,0289
336,45	0,3708	0,6146	2,704	0,0219
337,25	0,3572	0,6031	2,722	0,0240
337,55	0,3244	0,5964	3,094	0,0241
337,95	0,3162	0,5857	3,075	0,0271
338,15	0,3100	0,5748	3,065	0,0247
338,75	0,2735	0,5649	3,435	0,0252

T é a tempertura de equilibrio. x_1 é a fração molar do n-hexano na fase líquida em base livre de sal, y_1 é a fração molar do n-hexano na fase vapor, x_3 é a fração molar do sal e $\alpha_{1,2}^*$ é a volatilidade relativa para o sistema salino

Tabela 6.15 Dados de ELV e de coeficientes de atividade experimental para o sistema
n-hexano/propan-2-ol/ CaCl_2 à 101,33 kPa -solução saturada

$T(\text{K})$	x_1'	y_1	γ_1	γ_2
335,95	0,8965	0,8150	1,037	4,189
335,75	0,8447	0,7924	1,077	3,124
335,45	0,8179	0,7796	1,105	2,797
334,95	0,7779	0,7658	1,160	2,504
334,75	0,7591	0,7489	1,170	2,470
334,55	0,7337	0,7503	1,221	2,261
334,75	0,7149	0,7426	1,233	2,177
334,65	0,6904	0,7320	1,262	2,057
335,65	0,6263	0,7294	1,343	1,647
335,75	0,6138	0,7302	1,367	1,582
335,85	0,5962	0,7280	1,399	1,516
336,05	0,5812	0,7229	1,416	1,481
336,25	0,5128	0,7111	1,569	1,307
336,25	0,5066	0,6926	1,547	1,3650
336,35	0,4902	0,6937	1,596	1,338
336,45	0,4723	0,6967	1,658	1,251
336,75	0,4260	0,6851	1,791	1,187
336,75	0,3752	0,6196	1,842	1,305
336,45	0,3708	0,6146	2,000	1,254
337,25	0,3572	0,6031	1,991	1,250
337,55	0,3244	0,5964	1,981	1,244
337,95	0,3162	0,5857	2,167	1,204
338,15	0,3100	0,5748	2,189	1,186
338,75	0,2734	0,5649	2,309	1,173

x_1' fração molar do n-hexano na fase líquida em base livre de sal, γ_1 e γ_2 são os coeficientes de atividade experimentais do n-hexano e do propan-2-ol respectivamente e T a temperatura de equilíbrio

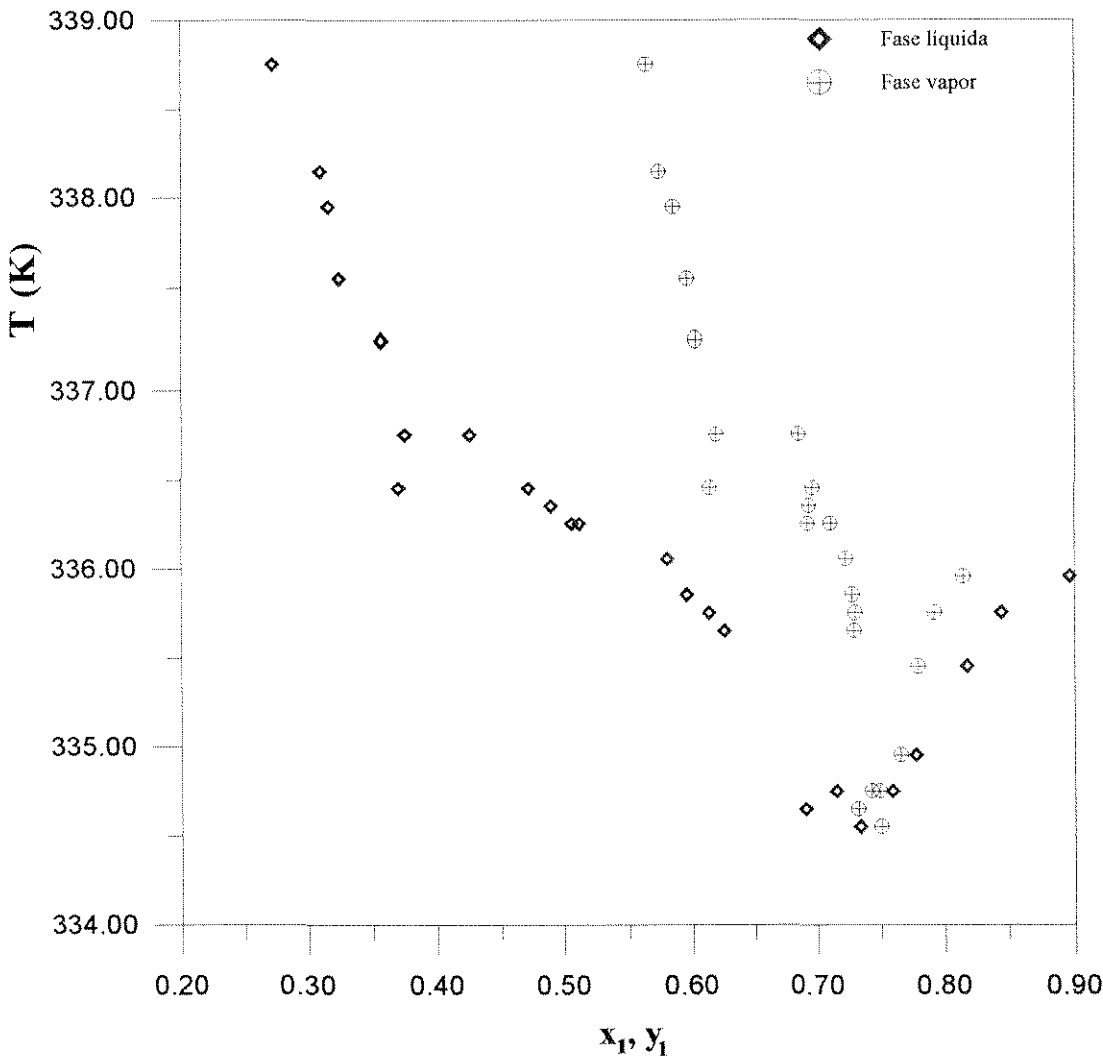


Figura 6.18 - Temperatura de equilíbrio em função das frações molares do n-hexano para o sistema n-hexano(1)/propan-2-ol(2)/CaCl₂(3) à 101,33 kPa. Solução saturada

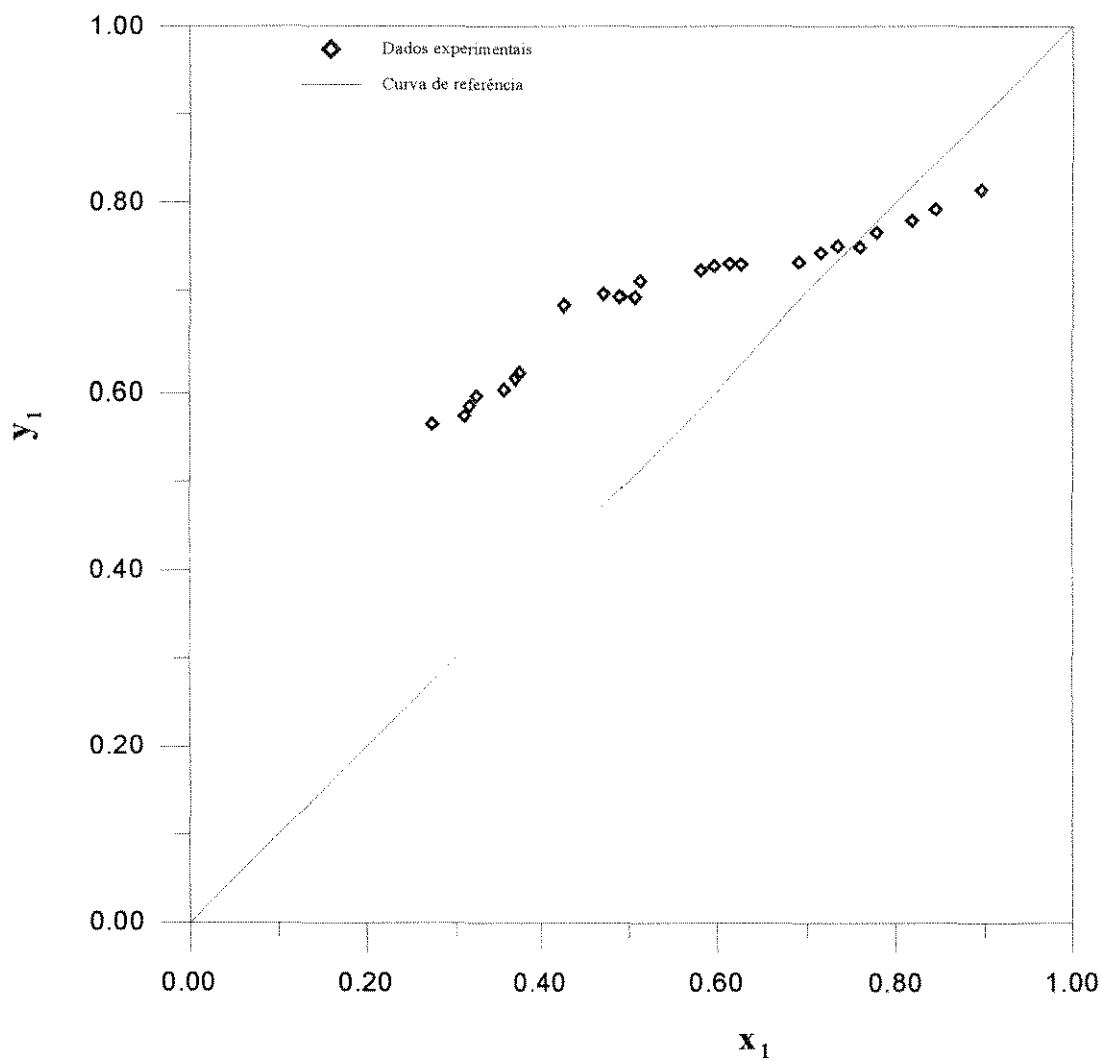


Figura 6. 19 - Fração molar do n-hexano na fase vapor em função da sua fração molar na fase líquida para o sistema n-hexano(1)/propan-2-ol(2)/CaCl₂(3) à 101,33kPa. Solução saturada

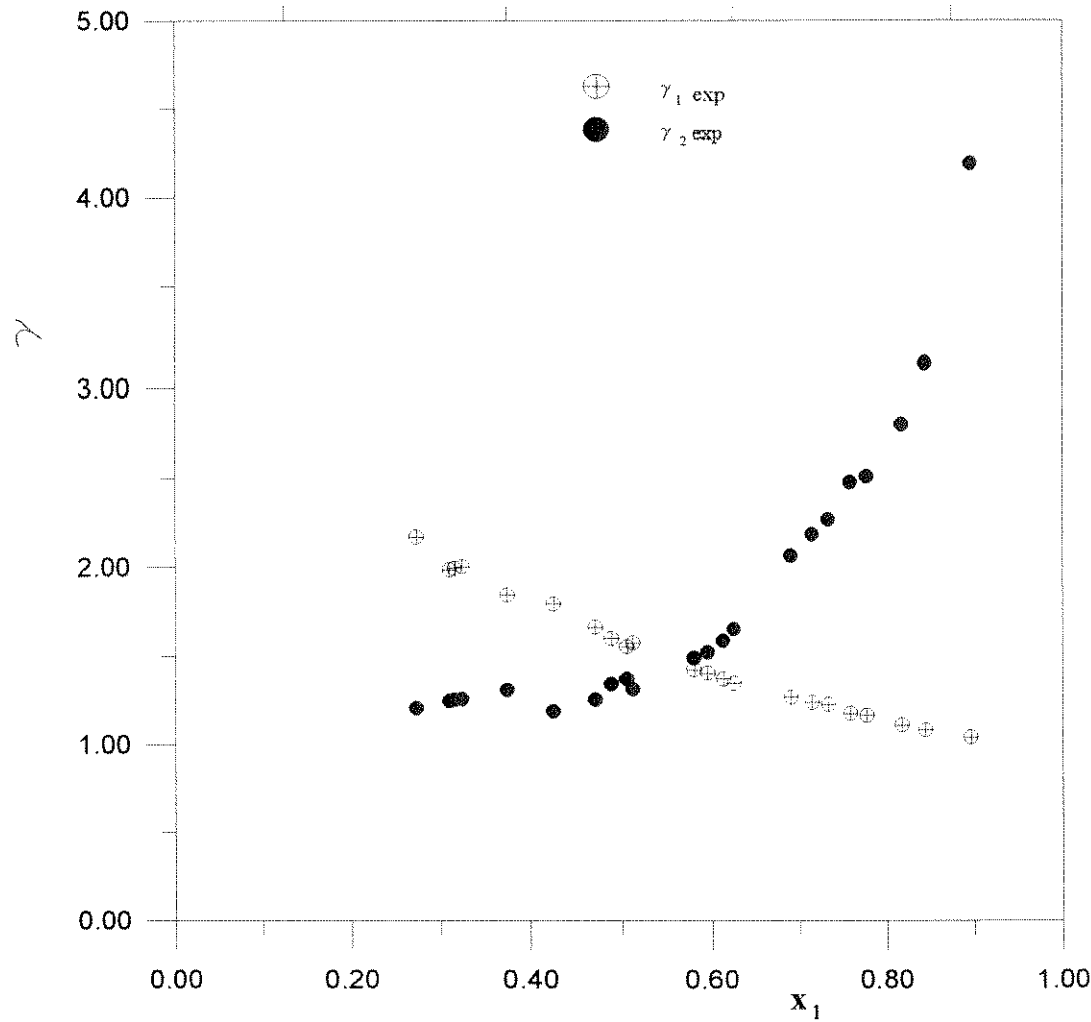


Figura 6.20 - Coeficiente de atividade experimental em função da fração molar do n-hexano para o sistema n-hexano(1)/propan-2-ol/ CaCl_2 à pressão de 101,333 kPa solução saturada

Tabela 6.10 Fator de enriquecimento K para os sistemas salinos comparados ao sistema livre de sal

x₃= 0,005		x₃= 0,010		x₃ =s.sat	
x'₁	K = $\frac{\alpha_{1,2}^*}{\alpha_{1,2}}$	x'₁	K = $\frac{\alpha_{1,2}^*}{\alpha_{1,2}}$	x'₁	K = $\frac{\alpha_{1,2}^*}{\alpha_{1,2}}$
0,7935	1,135	0,7935	1,020	0,7935	1,104
0,7495	1,015	0,7495	1,029	0,7495	1,005
0,7241	1,062	0,6728	1,037	0,6728	1,030
0,6728	1,084	0,5850	1,067	0,5850	1,246
0,5117	1,025	0,5117	1,070	0,5117	1,194
0,4740	1,032	0,4740	1,068	0,4740	1,193
0,4152	0,955	0,415	1,038	0,4152	1,105
0,3269	0,983	0,3269	0,963	0,3269	0,895
0,2291	1,002	0,2291	0,930		
0,1777	1,065	0,1777	1,033		
0,1593	0,947	0,1593	1,036		
0,1482	0,898	0,1482	1,011		
0,0591	0,991				

x'₁ -fração molar do n-hexano livre de sal na fase líquida ; K - fator de enriquecimento; $\alpha_{1,2}^*$ volatilidade relativa do sistema salino ; $\alpha_{1,2}$ volatilidade relativa do sistema sem sal; 1 e 2 n-hexano e propan-2-ol respectivamente.

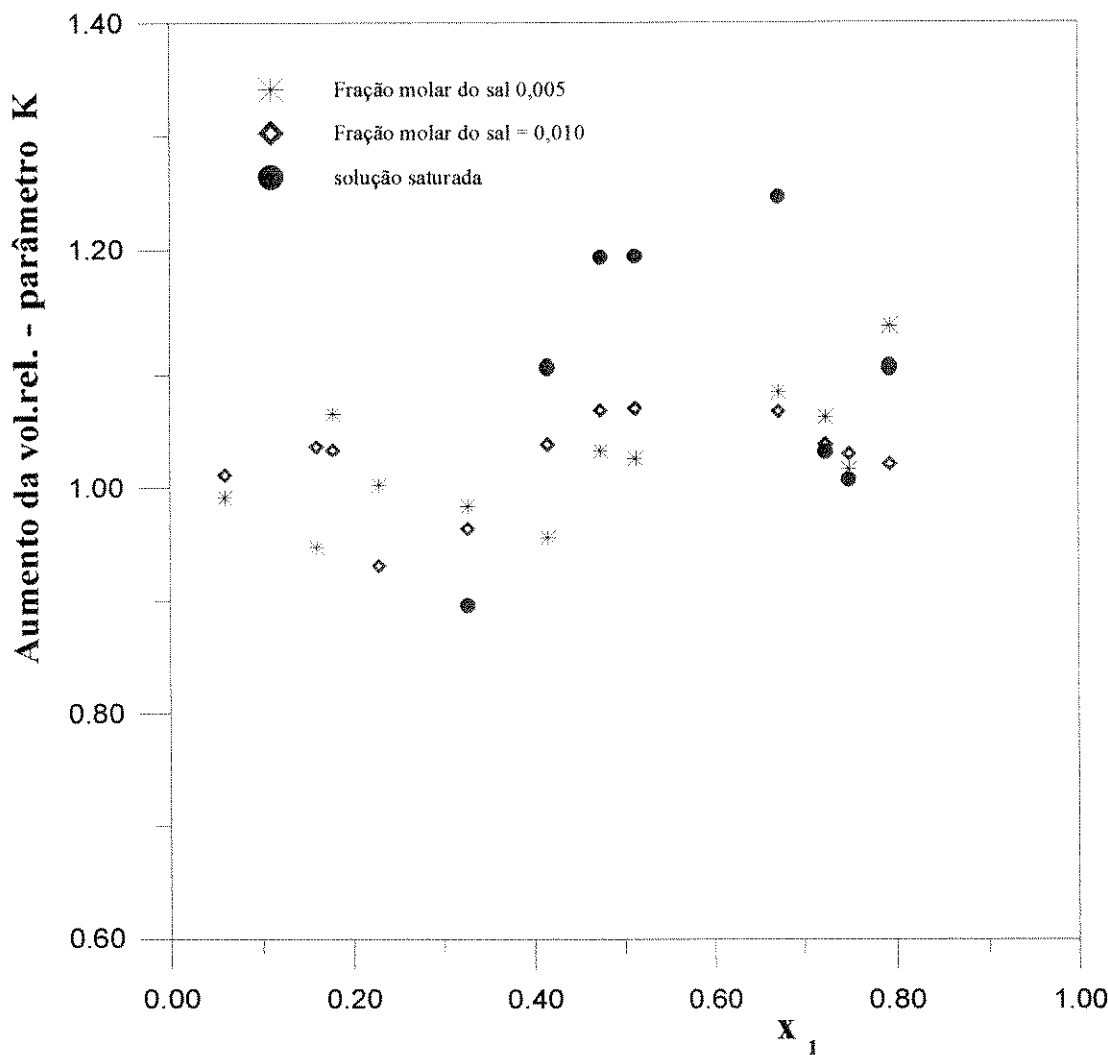


Figura 6. 21- Fator de enriquecimento - Parâmetro K em função da fração molar do n-hexano na fase líquida

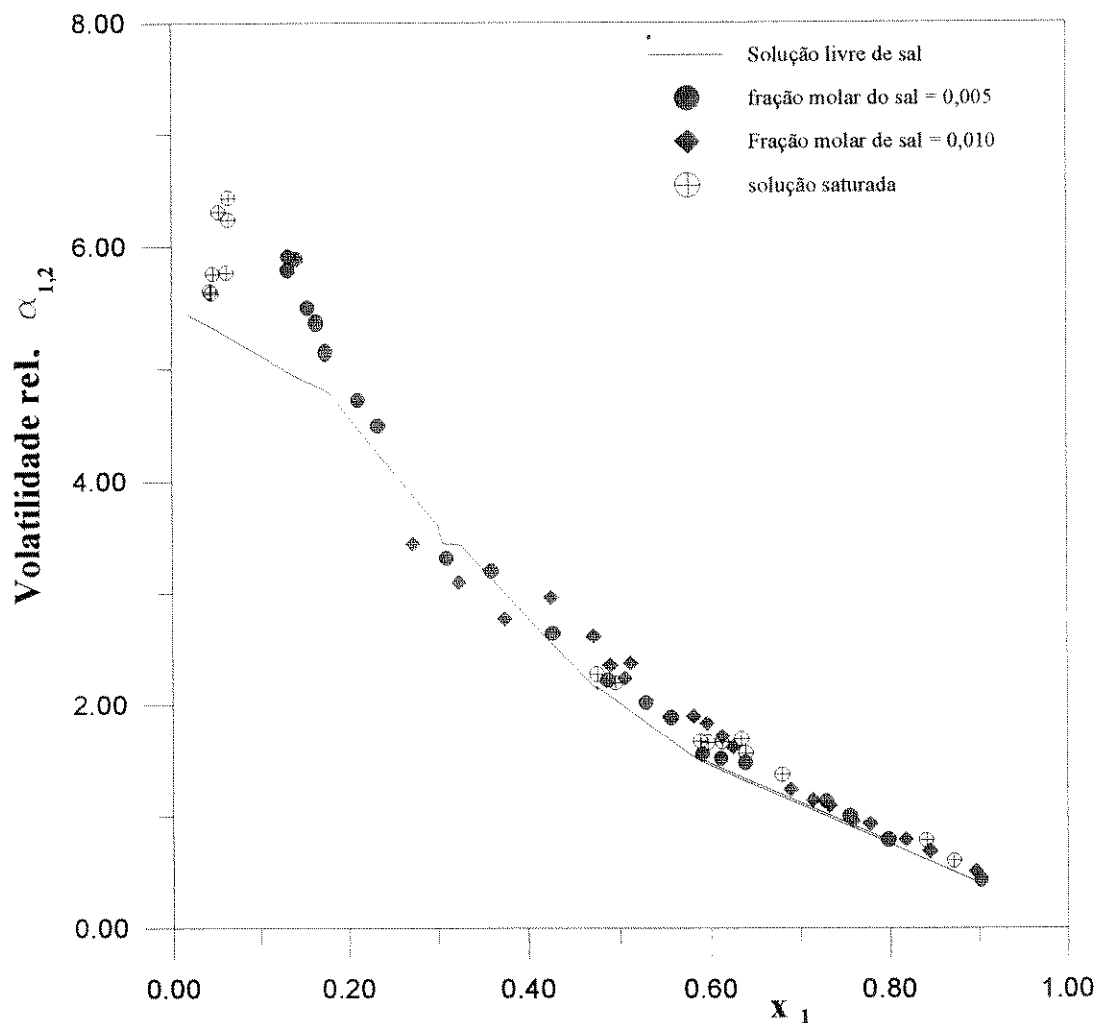


Figura 6 22 - Volatilidades relativas em função da fração molar do n-hexano para os sistemas n-hexano/propan-2-ol/ CaCl_2 comparadas á volatilidade relativa do sistema n-hexano/propan-2-ol à 101,33 kPa

Tabela 6.11 - Efeito salino para o sistema n-hexano/propan-2-ol/CaCl₂
à 101,33 kPa

x'_1	$\Delta\mu$	x'_1	$\Delta\mu$	x'_1	$\Delta\mu$
0.7935	0.1269	0.7935	0.0199	0.7935	0.0989
0.7495	0.0152	0.7495	0.0199	0.7495	0.0053
0.7241	0.0600	0.6728	0.0368	0.6728	0.0301
0.6728	0.0807	0.5854	0.0647	0.5854	0.2199
0.5117	0.0250	0.5117	0.0067	0.5117	0.1772
0.474	0.0316	0.474	0.0660	0.474	0.0995
0.4152	- 0.0457	0.4152	0.0372	0.4152	- 0.1105
0.3269	- 0.0171	0.3269	- 0.0379	0.3269	
0.2291	0.0019	0.2291	- 0.0720		
0.1777	0.0633	0.1777	0.0326		
0.1593	- 0.0544	0.1593	0.0353		
0.1482	- 0.1072	0.1482	0.0111		
0.0591	- 0.0090				

x'_1 fração molar do n-hexano na fase líquida em base livre de sal, $\Delta\mu$ - Efeito salino = $\ln K$

Tabela 6.11 - Efeito salino para o sistema n-hexano/propan-2-ol/ CaCl_2
à 101,33 kPa

x'_1	$\Delta\mu$	x'_1	$\Delta\mu$	x'_1	$\Delta\mu$
0.7935	0.1269	0.7935	0.0199	0.7935	0.0989
0.7495	0.0152	0.7495	0.0199	0.7495	0.0053
0.7241	0.0600	0.6728	0.0368	0.6728	0.0301
0.6728	0.0807	0.5854	0.0647	0.5854	0.2199
0.5117	0.0250	0.5117	0.0067	0.5117	0.1772
0.474	0.0316	0.474	0.0660	0.474	0.0995
0.4152	- 0.0457	0.4152	0.0372	0.4152	- 0.1105
0.3269	- 0.0171	0.3269	- 0.0379	0.3269	
0.2291	0.0019	0.2291	- 0.0720		
0.1777	0.0633	0.1777	0.0326		
0.1593	- 0.0544	0.1593	0.0353		
0.1482	- 0.1072	0.1482	0.0111		
0.0591	- 0.0090				

x'_1 fração molar do n-hexano na fase líquida em base livre de sal, $\Delta\mu$ - Efeito salino = $\ln K$

6.4 Resultados - Modelo UNIQUAC

O modelo UNIQUAC estendido não representou como esperado os dados experimentais de ELV para o sistema salino (n-hexano/propan-2-ol/ CaCl_2), provavelmente devido à baixa solubilidade do cloreto de cálcio no sistema estudado o que implica numa concentração de íons muito pequena (as concentrações de íons são necessárias no modelo para o cálculo nas interações íons-solventes), causando uma inconsistência nos cálculos do modelo. Sendo portanto utilizado o modelo UNIQUAC desenvolvido por Abrams e Prausnitz (apresentado no capítulo 3), tanto para o sistema livre de sal como para o sistema salino.

Os parâmetros de energia de interação e os desvios encontrados estão na tabela 6.16, estando estes dentro da faixa dada na literatura^[69] para este sistema utilizando o modelo UNIQUAC que é de 3,45 a 8,20 para a pressão e de 0,0170 a 0,0404 para a fração molar do componente mais volátil na fase vapor. Os parâmetros de energia de interação recomendados são : $A_{12} = 863,5296$ e $A_{21} = -194,4253$

Os coeficientes de atividade calculados para o sistema n-hexano/propan-2-ol estão apresentados na tabela 6.16 e ilustrados na figura 6.23. O comportamento destes coeficientes é similar ao comportamento dos coeficientes experimentais, ou seja, $\gamma_i \rightarrow 1$ à medida que $x_i \rightarrow 1$

A descrição deste sistema pelo modelo UNIQUAC, apresentou uma boa concordância entre os coeficientes de atividade experimental e os calculados pelo modelo, como mostra a figura 6.24 .

O modelo UNIQUAC para o sistema n-hexano/propan-2-ol/ CaCl_2 nas três concentrações utilizadas (tabelas 6.17 a 6.19) se comportou de forma satisfatória, apresentando uma boa concordância entre os coeficientes de atividade experimentais e os calculados pelo modelo, como mostra as figuras 6.24 a 6.30.

Tabela 6.16 - Parâmetros e desvios experimentais para o modelo UNIQUAC

n-hexano/ propan-2-ol		n-hexano/propan-2-ol/CaCl ₂		
		x ₃ =0,005	x ₃ =0,010	x ₃ >0,015
A12	1050,00	1050,00	1049,70	1165,50
A21	- 200,00	-200,00	- 199,66	- 210,60
Dy ₁	0,0584	0,0248	0,0259	0,0289
DP	0,0236	0,0213	0,0138	0,0227

A12 e A21 parâmetros do modelo UNIQUAC; x₃ - fração molar do sal; Dy₁ desvio médio para a fração molar de n-hexano fase vapor; DP - desvio médio para a pressão

Tabela 6.17 - Coeficientes de atividade calculados através do modelo UNIQUAC para o sistema n-hexano/propan-2-ol à 101,33kPa

T (K)	x_1'	y_1	γ_1	γ_2
335,95	0,8935	0,779	1,035	3,718
334,95	0,7935	0,753	1,110	2,530
334,85	0,7495	0,7498	1,154	2,222
334,65	0,7241	0,7419	1,182	2,078
334,75	0,6728	0,7284	1,245	1,842
335,25	0,5961	0,6874	1,357	1,586
335,35	0,5854	0,6801	1,374	1,557
336,15	0,5504	0,6702	1,437	1,472
336,35	0,5117	0,6732	1,509	1,390
336,85	0,474	0,8308	1,590	1,322
336,95	0,4769	0,6615	1,583	1,327
337,45	0,4152	0,6595	1,733	1,234
338,05	0,3269	0,6523	1,999	1,135
338,25	0,3064	0,6245	2,070	1,117
338,65	0,3014	0,6034	2,088	1,113
339,75	0,2291	0,4175	2,383	1,062
339,95	0,2361	0,5900	2,352	1,066
341,75	0,1777	0,5094	2,638	1,036
342,35	0,1593	0,4967	2,739	1,028
343,35	0,1482	0,4939	2,806	1,024
345,35	0,1013	0,4175	3,102	1,011
347,55	0,0820	0,3416	3,259	1,007
347,65	0,0819	0,3382	3,249	1,007
348,55	0,0770	0,3022	3,290	1,006
352,95	0,0234	0,1179	3,735	1,006
353,15	0,0212	0,1110	3,755	1,001
353,25	0,0193	0,0960	3,771	1,001
354,25	0,0121	0,0829	3,842	1,001

T- Temperatura de equilíbrio, x_1 e y_1 - frações molares do n-hexano nas fases líquida e vapor γ_1 e γ_2 - coeficientes de atividade calculados (UNIQUAC) para o n-hexano e o propan-2-ol respectivamente

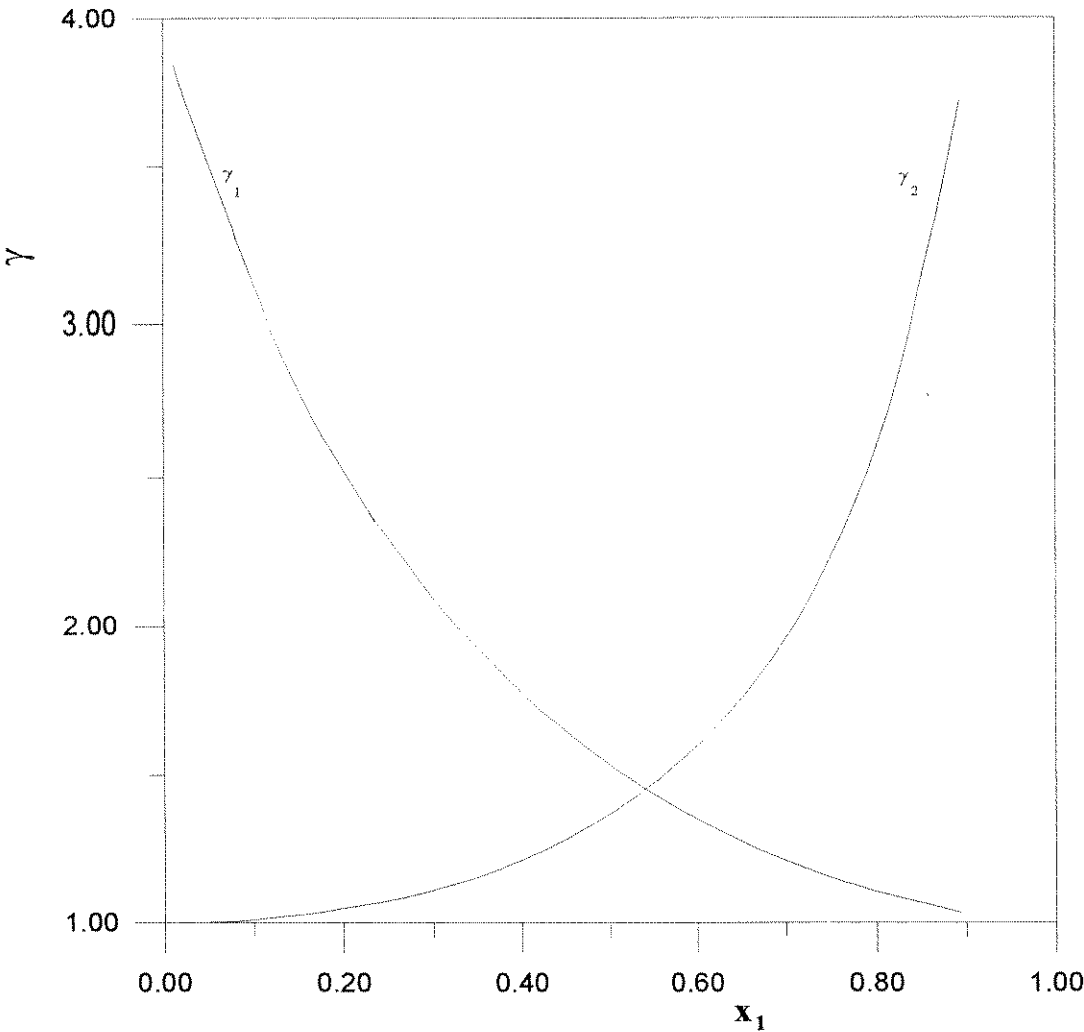


Figura 6 23— Coeficientes de atividade calculados em função da fração molar do n-hexano na fase líquida para o sistema n-hexano/propan-2-ol à 101,33 kPa

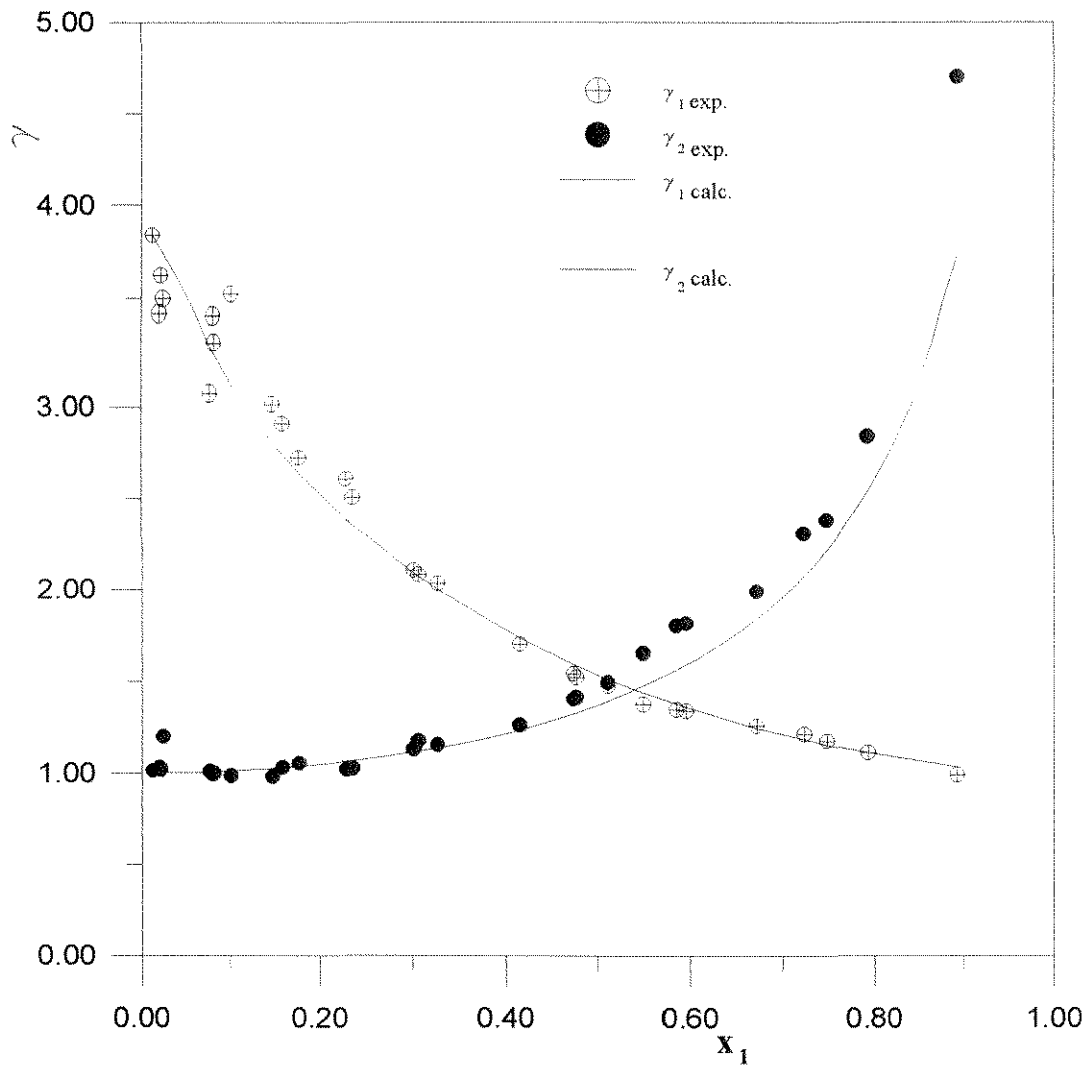


Figura 6.24 - Coeficientes de atividade calculados (UNIQUAC) e experimentais em função da fração molar do n-hexano para o sistema n-hexano/propan-2-ol à 101,33 kPa

Tabela 6.18 . Coeficientes de atividade calculado pelo modelo UNIQUAC para o sistema
n-hexano/propan-2-ol/cloreto de cálcio à 101,33 kPa- fração molar do sal = 0,005

T (K)	x_1'	y_1	γ_1	γ_2
336,25	0,8713	0,8107	1,054	3,548
336,15	0,8407	0,8066	1,073	3,067
335,75	0,7561	0,7541	1,148	2,309
335,85	0,7303	0,7530	1,175	2,139
335,95	0,6811	0,7439	1,235	1,904
336,05	0,6409	0,7351	1,289	1,747
336,15	0,6360	0,7455	1,296	1,726
336,25	0,6139	0,7242	1,329	1,654
335,65	0,5974	0,7104	1,355	1,600
335,85	0,5888	0,7053	1,369	1,575
336,15	0,5022	0,6738	1,531	1,380
336,15	0,4962	0,6829	1,543	1,368
336,45	0,4764	0,6732	1,587	1,334
336,95	0,4687	0,6553	1,603	1,320
338,15	0,3543	0,6165	1,911	1,168
340,65	0,2235	0,5899	2,410	1,066
341,45	0,1945	0,5655	2,559	1,049
342,55	0,1784	0,5286	2,659	1,051
343,85	0,16037	0,4805	2,751	1,036
344,05	0,1576	0,4854	2,767	1,035
344,65	0,1432	0,4609	2,876	1,042
345,05	0,1437	0,4482	2,854	1,031
346,85	0,1043	0,3944	3,202	1,059
347,15	0,0965	0,3712	3,190	1,028
348,35	0,0803	0,3382	3,312	1,024
348,45	0,0725	0,3199	3,363	1,021
348,65	0,0644	0,3011	3,420	1,018
349,35	0,0623	0,2771	3,426	1,012
351,05	0,0452	0,2096	3,574	1,011
351,25	0,0433	0,2022	3,595	1,012

T - temperatura de equilíbrio, x_1 e y_1 - frações molares do n-hexano nas fases líquida em base livre de sal e fase vapor respectivamente, γ_1 e γ_2 coeficientes de atividade calculados do n-hexano e do propan-2-ol respectivamente.

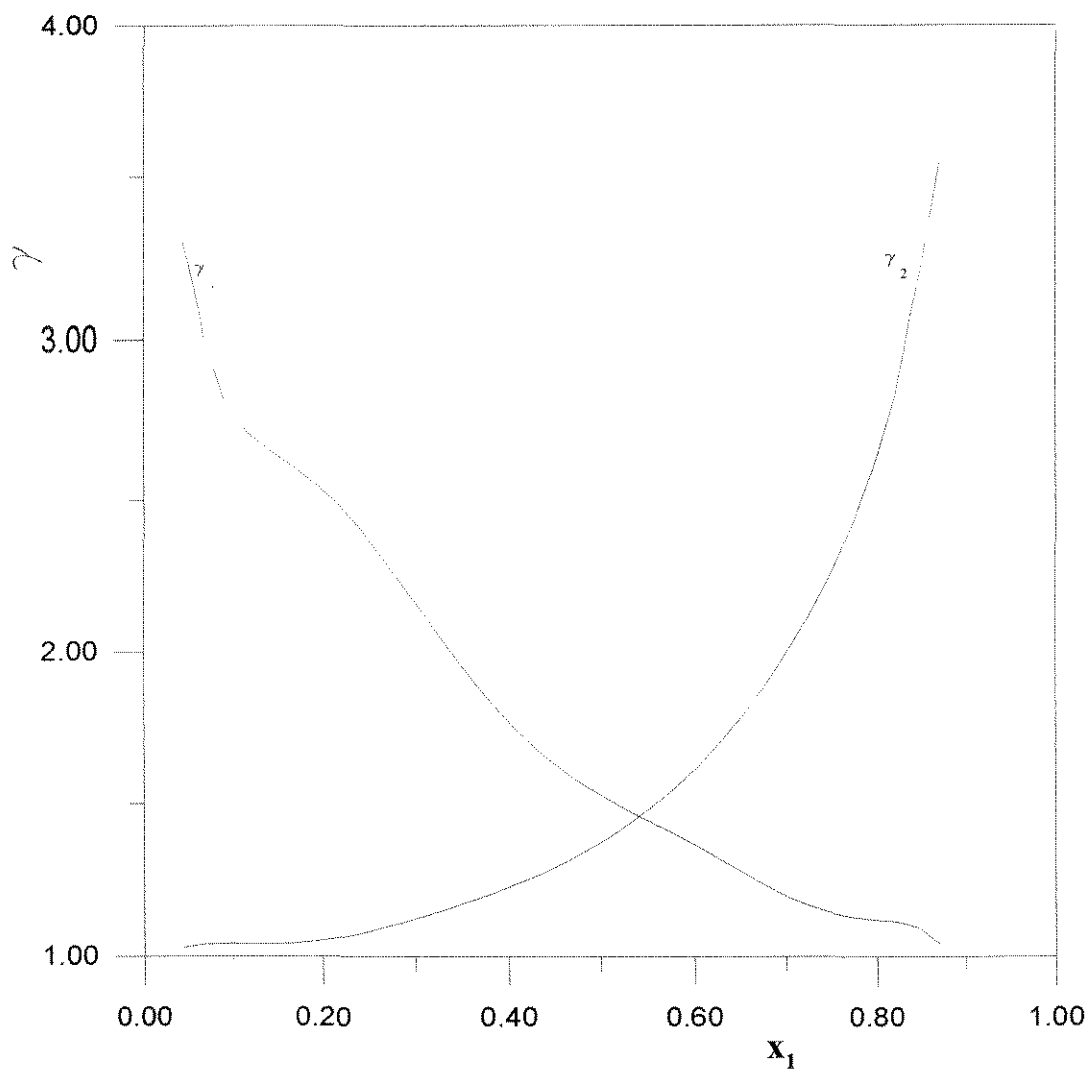


Figura 6.25— Coeficientes de atividade calculados (UNQUAC) em função da fração molar do -hexano fase líquida para o sistema n-hexano/propan-2-ol/CaCl₂ à 101,33kPa - fração molar do sal = 0,005

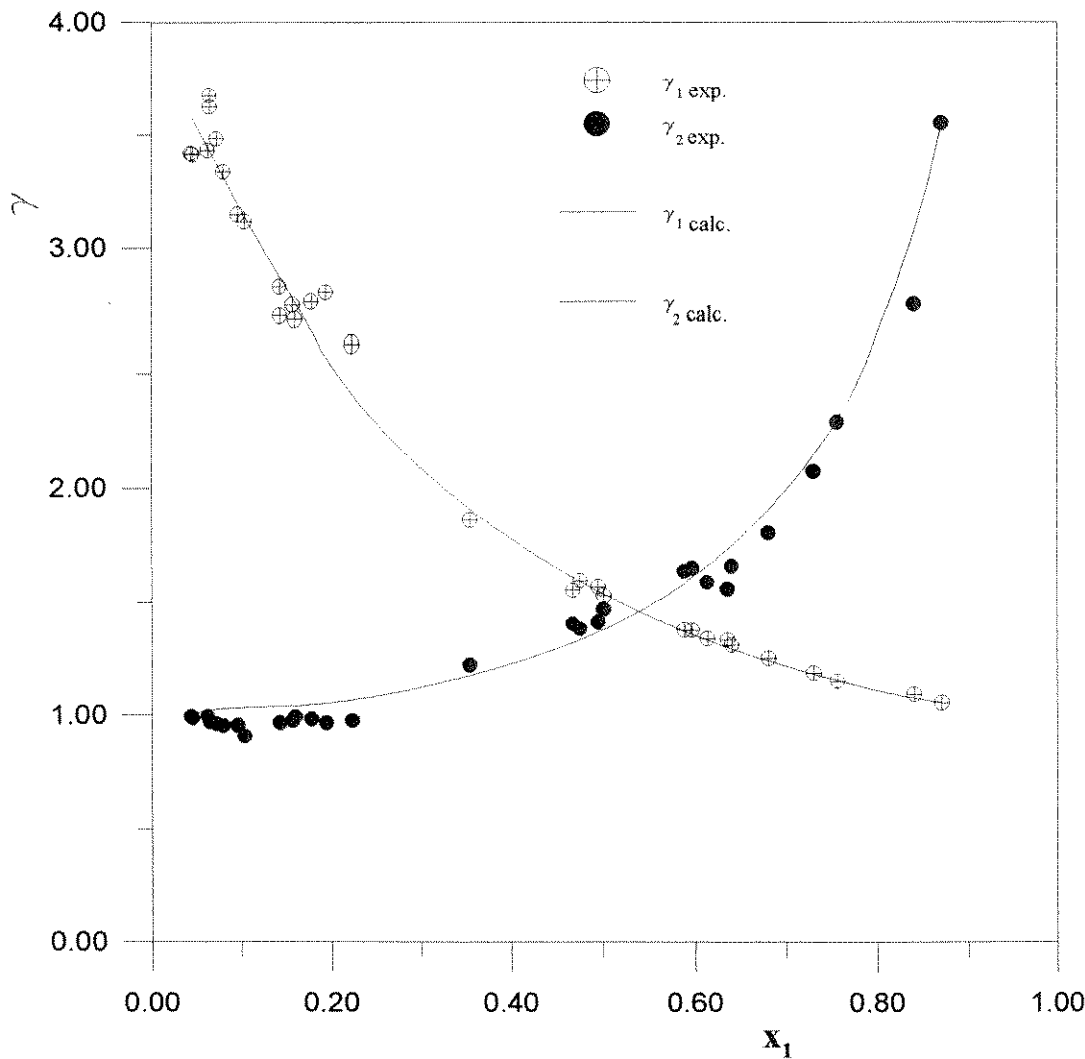


Figura 6.26— Coeficientes de atividade calculados (UNIQUAC) e experimentais em função da fração molar do n-hexano fase líquida para o sistema n-hexano/propan-2-ol/CaCl₂ à 101,33 kPa - fração molar do sal = 0,005

**Tabela 6.19 - Coeficientes de atividade calculados - modelo UNIQUAC para o sistema
n-hexano/propan-2-ol/ CaCl_2 - fração molar do sal = 0,010**

T (K)	x_1'	y_1	γ_1	γ_2
336,75	0,9022	0,7917	1,030	3,923
335,95	0,7988	0,7630	1,111	2,738
335,75	0,7561	0,7541	1,148	2,312
335,85	0,7303	0,7530	1,175	2,141
335,85	0,6402	0,7283	1,293	1,766
335,85	0,6126	0,7027	1,336	1,685
335,45	0,5909	0,6891	1,371	1,622
336,25	0,5566	0,6991	1,430	1,531
336,55	0,5297	0,6911	1,481	1,471
336,65	0,4881	0,6743	1,565	1,376
336,85	0,4283	0,6610	1,708	1,277
337,55	0,3604	0,6382	1,900	1,188
337,75	0,3530	0,6332	1,926	1,185
337,85	0,3562	0,6416	1,911	1,180
338,35	0,3107	0,5977	2,067	1,137
339,15	0,3164	0,5901	2,036	1,127
340,05	0,2424	0,5845	2,349	1,091
340,65	0,2345	0,5781	2,382	1,083
341,15	0,2118	0,5561	2,490	1,070
341,95	0,1843	0,5134	2,633	1,056
342,15	0,1790	0,5144	2,653	1,048
342,35	0,1747	0,5190	2,686	1,051
343,05	0,1642	0,5111	2,746	1,047
343,55	0,1547	0,4977	2,792	1,038
343,95	0,1417	0,4913	2,874	1,034
344,45	0,1333	0,4745	2,925	1,030
344,85	0,1323	0,4661	2,924	1,026
345,45	0,1275	0,4469	2,959	1,025
345,95	0,1259	0,4364	2,971	1,024

T -Temperatura de equilíbrio , x_1 e y_1 frações molares do n-hexano nas fases líquida e vapor respectivamente, γ_1 e γ_2 coeficientes de atividade calculados (UNIQUAC) do n-hexano e do propan-2-ol

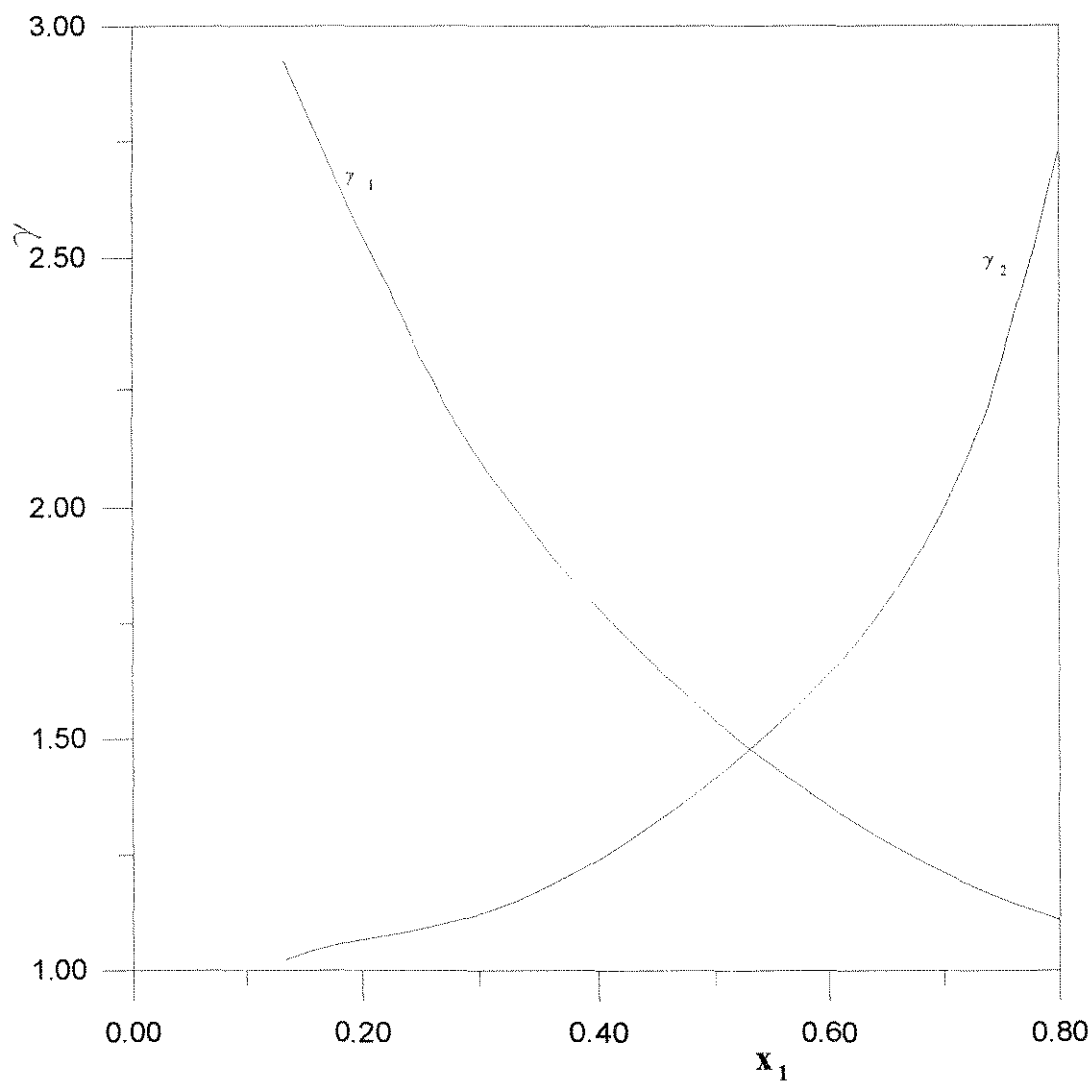


Figura 6.27 - Coeficientes de atividade calculado (UNIQUAC) em função da fração molar do n-hexano fase líquida para o sistema n-hexano/propan-2-ol/CaCl₂ à 101,33kPa
- fração molar do sal = 0,010

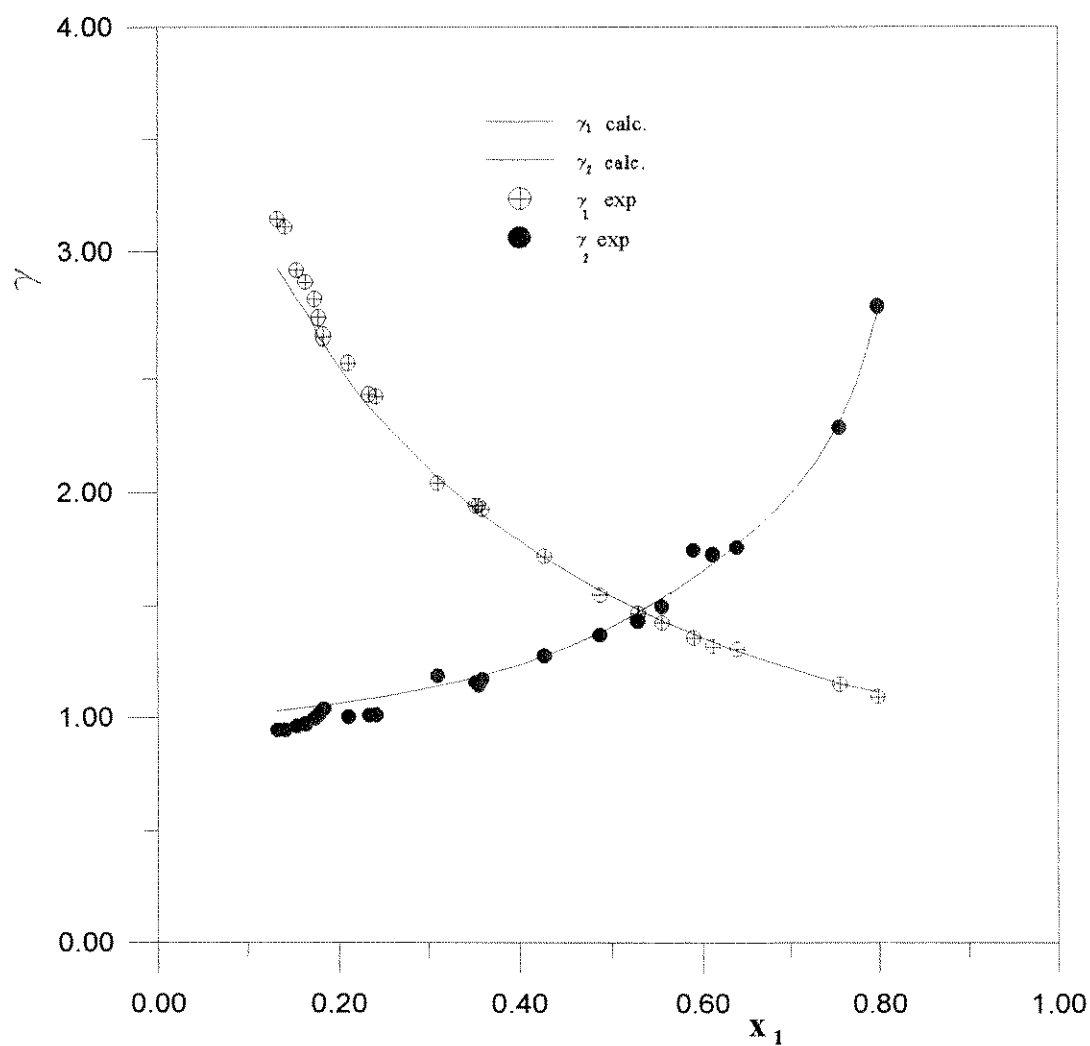


Figura 6.28- Coeficientes de atividade calculado (UNQUAC) e experimental em função da fração molar da fase líquida do n-hexano para o sistema n-hexano/propan-2-ol/ CaCl_2 à 101,33kPa- fração molar do sal = 0,010

Tabela 6.20 - Coeficientes de atividade calculados - modelo UNIQUAC para o sistema n-hexano/propan-2-ol/ CaCl_2 - solução saturada

T (K)	x'_1	y_1	γ_1	γ_2
335,95	0,8965	0,8149	1,043	4,082
335,75	0,8447	0,7924	1,084	3,195
335,45	0,8179	0,7796	1,108	2,844
334,95	0,7778	0,7657	1,148	2,453
334,75	0,7591	0,7489	1,167	2,287
334,55	0,7337	0,7503	1,197	2,130
334,75	0,7148	0,7426	1,221	2,040
334,65	0,6904	0,7320	1,252	1,907
335,65	0,6262	0,7293	1,345	1,661
335,75	0,6138	0,7302	1,364	1,618
335,85	0,5962	0,7279	1,394	1,574
336,05	0,5811	0,7229	1,419	1,530
336,25	0,5128	0,7111	1,549	1,377
336,25	0,5066	0,6925	1,562	1,363
336,35	0,4902	0,6937	1,599	1,345
336,45	0,4723	0,6967	1,638	1,308
336,75	0,4260	0,6850	1,746	1,229
336,75	0,3752	0,6196	1,888	1,176
336,45	0,3708	0,6146	1,897	1,164
337,25	0,3572	0,6031	1,944	1,162
337,55	0,3244	0,5964	2,043	1,124
337,95	0,3162	0,5857	2,072	1,118
338,15	0,3100	0,5747	2,083	1,100
338,75	0,2734	0,5648	2,226	1,088

T - Temperatura de equilíbrio, x_1 e y_1 frações molares do n-hexano nas fases líquida em base livre de sal e fase vapor respectivamente, γ_1 e γ_2 coeficientes de atividade calculados (UNIQUAC) do n-hexano e do propan-2-ol

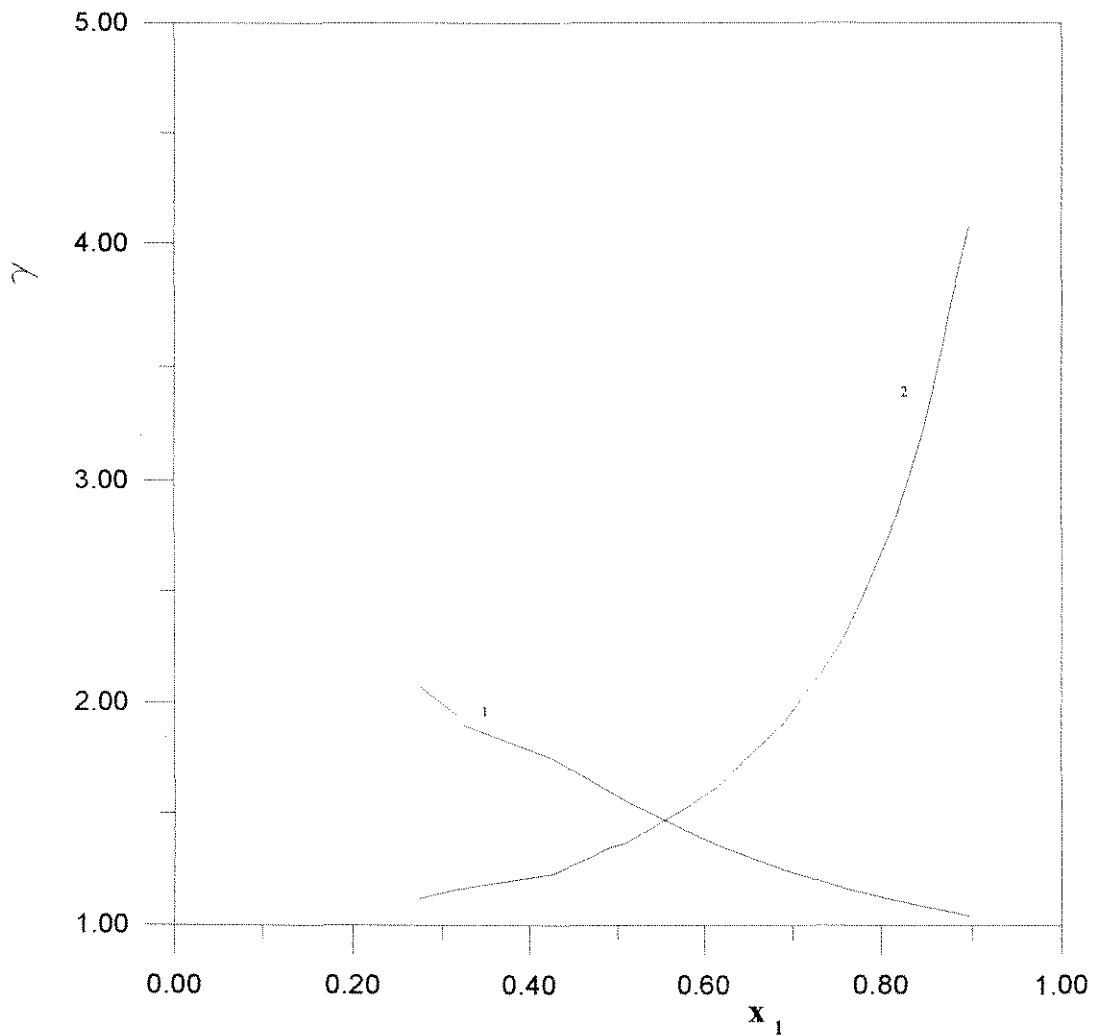


Figura 6.29 - Coeficientes de atividade calculado (UNIQUAC) em função da fração molar do n-hexano fase líquida para o sistema n-hexano/propan-2-ol/ CaCl_2 à 101,33kPa - solução saturada

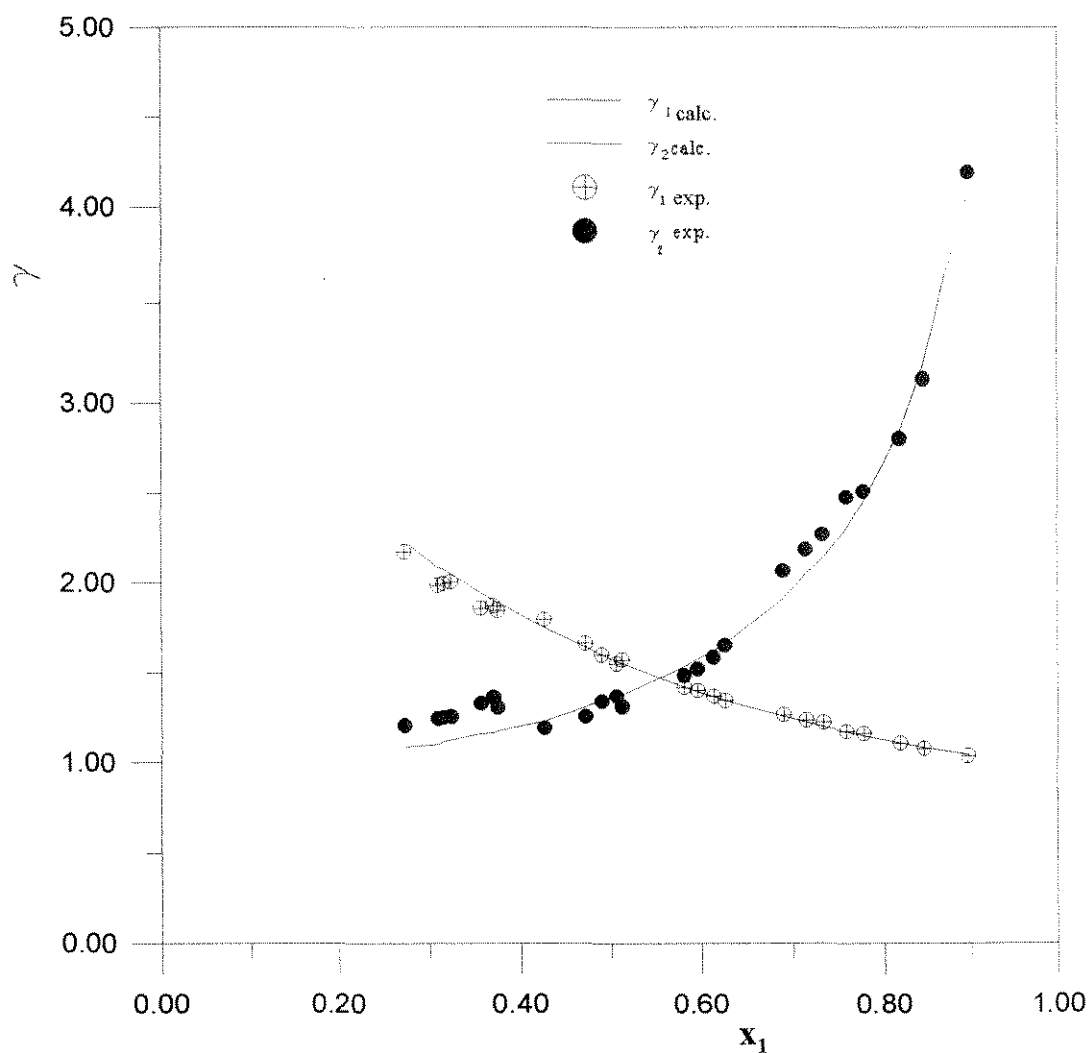


Figura 6.30 - Coeficientes de atividade experimental e calculado (UNIQUAC) em função da fração molar do n-hexano fase líquida para o sistema n-hexano/propan-2-ol/ CaCl_2 à 101,33 kPa - solução saturada

6.5 - Análise das Incertezas e Propagação de Erros

A incerteza e a incerteza máxima no valor de uma grandeza, segundo a norma DIN (1319, 1972) ^[72], são dadas por:

caso mais provável:

$$\Delta y_A = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial X_i} \Delta X_i \right)^2} \quad (6.2)$$

caso mais desfavorável:

$$\Delta y_{\max} = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial F}{\partial X_i} \right| \Delta X_i, \quad (6.3)$$

onde $y = F(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n)$.

6.5.1 - Incerteza no levantamento de curvas de pressão de vapor.

As incertezas nos valores experimentais da leitura da pressão ΔP , da temperatura no termômetro de resistência de platina ΔT e do termômetro de mercúrio Δt_m , são acumuladas na pressão P :

$$P = P(T_1, T_2, t_m). \quad (6.4)$$

Cada uma das incertezas será considerada como sendo a metade da menor divisão da escala utilizada:

$$\Delta T = \pm 0,05K$$

$$\Delta t_m = \pm 0,5K$$

$$\Delta P_L = 0,05\text{mmHg} = 0,0070\text{kPa}$$

Os dados utilizados para o cálculo são os da curva de pressão de vapor do propan-2-ol, obtidos neste trabalho. Portanto, para a curva de pressão de vapor:

$$\Delta P = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \cdot \Delta T\right)^2 + \left(\frac{\partial P}{\partial t_m} \cdot \Delta t_m\right)^2 + \left(\frac{\partial P}{\partial P_L} \cdot \Delta P_L\right)^2} \quad (6.5)$$

$$\Delta P_{\max} = \left| \frac{\partial P}{\partial T} \right| \Delta T + \left| \frac{\partial P}{\partial t_m} \right| \Delta t_m + \left| \frac{\partial P}{\partial P_L} \right| \Delta P_L \quad (6.6)$$

O termo $\frac{\partial P}{\partial T}$ é obtido derivando a equação de Antoine, utilizando os parâmetros ajustados. Esta derivada varia ao longo da curva, por isso foi utilizado um valor médio calculado em três pontos da faixa de pressão e temperatura.

$$\frac{\partial P}{\partial T} = + \frac{B}{(C+T)^2} \cdot \exp\left(A - \frac{B}{C+T}\right) \quad (6.7)$$

$$\frac{\partial P}{\partial T_m} = 1,2937 \text{ kPa K}^{-1}$$

A derivada, $\frac{\partial P}{\partial T_m}$, é obtida através da equação A.4, que corrige a pressão lida. São utilizados valores médios de P_L e t_m (ver apêndice A).

$$\frac{\partial P}{\partial T} = - \frac{(P_L + 0,002) * 1,000045617 * 1,818 \times 10^{-4}}{1 + 1,818 \times 10^{-4} t_m}$$

$$\frac{\partial P}{\partial T} = -0,0281 \text{ kPa K}^{-1}$$

A derivada, $\frac{\partial P}{\partial P_L}$, é obtida também de A.4.

$$\frac{\partial P}{\partial P_L} = \frac{0,999782}{1 + 1,818 \times 10^{-4} t_m}$$

$$\frac{\partial P}{\partial P_L} = 0,995467 \text{ K}^{-1}$$

Substituindo os valores das derivadas em 6.4. e 6.5, obtêm-se:

$$\Delta P = 0,0665271 \cong 0,067 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{vapor}} = P \pm \Delta P = (P \pm 0,067) \text{ kPa}$$

$$\Delta P_{\text{max}} = 0,0854 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{vapor}} = P \pm \Delta P_{\text{max}} = (P \pm 0,0854) \text{ kPa}$$

Estes resultados mostra que a temperatura é quem mais contribui para a incerteza nas curvas de pressão de vapor.

6.5.2 - Incertezas no levantamento das curvas de ELV

Nos dados de ELV, as incertezas são acumuladas nos valores das composições x_1 e y_1 , que são função das incertezas nas medidas de pressão, temperatura e do volume utilizado para a elaboração da curva de calibração. Os dados utilizados foram os dados experimentais dos sistemas livres de sal.

Para as curvas de ELV da solução n-hexano/propan-2-ol, tem-se $x_i = x_i(T, P, V_1, V_2)$ e as incertezas no valor de x_i são dadas pelas equações 6.2 e 6.3

$$\Delta x_1 = \sqrt{\left(\frac{\partial x_1}{\partial T} \cdot \Delta T\right)^2 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial P} \cdot \Delta P\right)^2 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial V_1} \cdot \Delta V_1\right)^2 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial V_2} \cdot \Delta V_2\right)^2}, \quad (6.8)$$

$$\Delta X_{1\text{max}} = \left|\frac{\partial X_1}{\partial T}\right| \Delta T + \left|\frac{\partial X_1}{\partial P}\right| \Delta P + \left|\frac{\partial X_1}{\partial V_1}\right| \Delta V_1 + \left|\frac{\partial X_1}{\partial V_2}\right| \Delta V_2, \quad (6.9)$$

onde:

$$\Delta T = \pm 0,05 \text{ K},$$

$$\Delta P = \pm 0,007 \text{ kPa} = 0,05 \text{ mmHg},$$

$$\Delta V_2 = \Delta V_1 = \pm 0,005 \text{ mL}.$$

As derivadas parciais foram calculadas, numericamente, em três pontos da curva $x_1 = 0,0186$, $x_1 = 0,4769$ e $x_1 = 0,9979$.

A derivada, $\frac{\partial x_1}{\partial T}$ é obtida através da curva T-x₁.

$$\frac{\partial x_1}{\partial T} = 0,0131\text{K}^{-1}; -0,1234\text{K}^{-1}; 0,0290\text{K}^{-1}$$

A derivada parcial de x₁ em relação a P foi obtida a partir da curva P-x₁, dos dados isotérmicos de Maciel, 1989^[67].

As derivadas $\frac{\partial x_1}{\partial V_1}$ e $\frac{\partial x_1}{\partial V_2}$, foram obtidas derivando a equação que foi usada na calibração do cromatógrafo.

$$x_1 = \frac{\rho_1 V_1 / M_1}{(\rho_1 V_1 / M_1) + (\rho_2 V_2 / M_2)}, \quad (6.10)$$

onde:

ρ_1 e ρ_2 são as densidades do n-hexano e do propan-2-ol em g mL^{-1} , respectivamente; M_1 e M_2 são as massas moleculares do n-hexano e do propan-2-ol em g mol^{-1} , respectivamente e V_1 e V_2 são os volumes em mL do n-hexano e do propan-2-ol, respectivamente.

$$\frac{\partial x_1}{\partial V_1} = 0,0641\text{mL}^{-1}$$

$$\frac{\partial x_1}{\partial V_2} = 0,0965\text{mL}^{-1}$$

Substituindo os valores das derivadas em 6.5 e 6.6 tem-se:

1) Para $x_1=0,0186$

$$\frac{\partial x_1}{\partial T} = 0,00005$$

$$\Delta x_1 = 0,0006 \Rightarrow x_1 = x_1 \pm 0,0006$$

$$y_1 = y_1 \pm 0,0006$$

$$\Delta x_{1\text{max}} = 0,0009 \Rightarrow x_{1\text{max}} = x_1 \pm 0,0009$$

$$y_{1\text{max}} = y_1 \pm 0,0009$$

2) Para $x_1=0,4769$

$$\frac{\partial x_1}{\partial T} = 0,0014$$

$$\Delta x_1 = 0,0006 \Rightarrow x_1 = x_1 \pm 0,0006$$

$$y_1 = y_1 \pm 0,0006$$

$$\Delta x_{1\max} = 0,0010 \Rightarrow x_{1\max} = x_1 \pm 0,0010$$

$$y_{1\max} = y_1 \pm 0,0010$$

3) Para $x_1=0,9979$

$$\frac{\partial x_1}{\partial T} = 0,0029$$

$$\Delta x_1 = 0,0006 \Rightarrow x_1 = x_1 \pm 0,0006$$

$$y_1 = y_1 \pm 0,0006$$

$$\Delta x_{1\max} = 0,0011 \Rightarrow x_{1\max} = x_1 \pm 0,0011$$

$$y_{1\max} = y_1 \pm 0,0011$$

Para os cálculos de ELV o termo que mais contribui para a incerteza é a temperatura para as três frações molares analisadas.

6.5.3 - Incertezas e propagação dos erros nos coeficientes de atividade

As incertezas nos cálculos dos coeficientes de atividade são obtidas dos dados experimentais T_1 , P_1 , x_1 e y_1 , ou seja:

$$\gamma = \gamma(T_1, P_1, x_1, y_1)$$

$$\Delta \gamma_i = \sqrt{\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \cdot \Delta T\right)^2 + \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial P} \cdot \Delta P\right)^2 + \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial x_i} \cdot \Delta x_i\right)^2 + \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial y_i} \cdot \Delta y_i\right)^2} \quad (6.11)$$

$$\Delta \gamma_{i\max} = \left|\frac{\partial \gamma_i}{\partial T}\right| \Delta T + \left|\frac{\partial \gamma_i}{\partial P}\right| \Delta P + \left|\frac{\partial \gamma_i}{\partial x_i}\right| \Delta x_i + \left|\frac{\partial \gamma_i}{\partial y_i}\right| \Delta y_i \quad (6.12)$$

As derivadas parciais foram obtidas pela derivação numérica da equação B.1.

• **Incerteza em γ_1 :**

Os valores de ΔT , ΔP , Δx_i e Δy_i são valores calculados anteriormente.

$$\frac{\partial \gamma_1}{\partial T} = \gamma_1 \left[\frac{(B_{11} - V_1^L)(P - P_1^{\text{sat}}) + P y_2^2 \delta_{12}}{RT^2} \right] \quad (6.12)$$

$$\frac{\partial \gamma_1}{\partial T} = -6,4304 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}; -8,1268 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}; -5,8402 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{\partial \gamma_1}{\partial P} = \gamma_1 \left[\frac{1}{P} + \frac{(B_{11} - V_1^L) + y_2^2 \delta_{12}}{RT} \right]$$

$$\frac{\partial \gamma_1}{\partial P} = 0,0142 \text{ kPa}^{-1}; 0,0093 \text{ kPa}^{-1}; 0,0415 \text{ kPa}^{-1}$$

$$\frac{\partial \gamma_1}{\partial x_1} = -\frac{\gamma_1}{x_1} \Rightarrow \frac{\partial \gamma_1}{\partial x_1} = -3,18746; -1,5232; -81,7258$$

$$\frac{\partial \gamma_1}{\partial y_1} = \gamma_1 \left[\frac{1}{y_1} + \frac{2 P y_2 \delta_{12}}{RT} \right]$$

$$\frac{\partial \gamma_1}{\partial y_1} = 2,2640; 1,00235; 51,7667$$

Substituindo os valores nas equações 6.10 e 6.11 tem-se:

$$P/x_1 = 0,0186 \Rightarrow \Delta \gamma_1 = 0,058 \Rightarrow \gamma_1 = (\gamma_1 \pm 0,058)$$

$$\Rightarrow \Delta \gamma_{1\text{max}} = 0,080 \Rightarrow \gamma_1 = (\gamma_1 \pm 0,08)$$

$$P/x_1 = 0,4769 \Rightarrow \Delta \gamma_1 = 0,0023 \Rightarrow \gamma_1 = (\gamma_1 \pm 0,0023)$$

$$\Rightarrow \Delta \gamma_{1\text{max}} = 0,0034 \Rightarrow \gamma_1 = (\gamma_1 \pm 0,0034)$$

$$P/x_1 = 0,9979 \Rightarrow \Delta \gamma_1 = 0,0008 \Rightarrow \gamma_1 = (\gamma_1 \pm 0,0008)$$

$$\Rightarrow \Delta \gamma_{1\text{max}} = 0,0013 \Rightarrow \gamma_1 = (\gamma_1 \pm 0,0013)$$

• **Incerteza no cálculo de γ_2**

As derivadas parciais são obtidas através da equação C.1

$$\frac{\partial \gamma_2}{\partial T} = -\gamma_2 \left[\frac{(B_{22} - V_2^L)(P - P_2^{\text{sat}}) + P y_1^2 \delta_{12}}{RT^2} \right]$$

$$\frac{\partial \gamma_2}{\partial P} = \gamma_2 \left[\frac{(B_{22} - V_2^L)P + RT}{RT} + \frac{y_1^2 \delta_{12}}{RT} \right]$$

A derivada $\frac{\partial \gamma_2}{\partial x_2} = -\frac{1}{x_2} \Rightarrow \frac{\partial \gamma_2}{\partial x_2} =$

$$\frac{\partial \gamma_2}{\partial y_2} = \frac{-1}{y_2} \gamma_2 + \frac{2 P y_1 \delta_{12}}{RT} \gamma_2$$

$$\frac{\partial \gamma_2}{\partial y_2} = \dots$$

Substituindo os valores das derivadas parciais e as incertezas (os valores de ΔT , ΔP , Δx_1 e Δy_1 são os valores já calculados) nas equações 6.4 e 6.5 obtêm-se:

$$\Delta \gamma_2 = \dots \Rightarrow \gamma_2 = \gamma_2 \pm \Delta \gamma_2$$

$$\Delta \gamma_{2\text{max}} = \dots \Rightarrow \gamma_{2\text{max}} = \gamma_2 \pm \Delta \gamma_{2\text{max}}$$

$$P/x_1=0,0186 \Rightarrow \Delta \gamma_2=0,0010 \Rightarrow \gamma_2=(\gamma_2 \pm 0,001)$$

$$\Rightarrow \Delta \gamma_{2\text{max}}=0,033 \Rightarrow \gamma_2=(\gamma_2 \pm 0,033)$$

$$P/x_1=0,4769 \Rightarrow \Delta \gamma_2=0,0029 \Rightarrow \gamma_2=(\gamma_2 \pm 0,0038)$$

$$\Rightarrow \Delta \gamma_{2\text{max}}=0,0041 \Rightarrow \gamma_2=(\gamma_2 \pm 0,0041)$$

$$P/x_1=0,9979 \Rightarrow \Delta \gamma_2=0,0008 \Rightarrow \gamma_2=(\gamma_2 \pm 0,0008)$$

$$\Rightarrow \Delta \gamma_{2\text{max}}=0,0012 \Rightarrow \gamma_2=(\gamma_2 \pm 0,0012)$$

As incertezas para os dados de coeficientes de atividade deve-se as incertezas no termos das frações molares.

• **Incerteza no termo $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$**

Esse termo é calculado através da equação B.1.

$$\text{A derivada } \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} = - \left[\frac{(B_{11} - V_1^L)(P - P_1^{\text{sat}}) + P y_2^2 \delta_{12}}{RT^2} \right]$$

$$\text{A derivada } \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial P} = \left[\frac{1}{P} + \frac{(B_{11} - V_1^L) + y_2^2 \delta_{12}}{RT} \right]$$

$$\text{A derivada } \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} = - \frac{1}{x_1}$$

$$\text{A derivada } \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial y_1} = \frac{1}{y_1} + \frac{2 P y_2 \delta_{12}}{RT}.$$

Substituindo as derivadas parciais, considerando os valores das incertezas já calculadas, tem-se:

$$\Delta \ln \gamma_1 = 0,0025 ; 0,0015; 0,0008$$

$$\Delta \ln \gamma_{1\text{max}} = 0,0036; 0,0023; 0,0012...$$

Para o cálculo de $\Delta \ln \gamma_2$, as equações utilizadas são:

$$\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} = - \left[\frac{(B_{22} - V_2^L)(P - P_2^{\text{sat}}) + P y_1^2 \delta_{12}}{RT^2} \right]$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial P} = \left[\frac{1}{P} + \frac{(B_{22} - V_2^L) + y_1^2 \delta_{12}}{RT} \right]$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} = \frac{1}{x_2}$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial y_1} = \frac{1}{y_2} + \frac{2 P y_2 \delta_{12}}{RT}.$$

Substituindo os valores das derivadas parciais e as incertezas já obtidas, tem-se:

$$\Delta \ln \gamma_2 = 0,003; 0,002; 0,001 \dots$$

$$\Delta \ln \gamma_{2\max} = 0,005; 0,003; 0,002 \dots$$

Dai, a incerteza no termo $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ ser:

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \ln \frac{\gamma_1 \pm \Delta \ln \gamma_1}{\gamma_2 \pm \Delta \ln \gamma_2}$$

$$P/x_1=0,0186 \Rightarrow \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \ln \frac{\gamma_1 \pm 0,002}{\gamma_2 \pm 0,03}$$

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \ln \frac{\gamma_1 \pm 0,004}{\gamma_2 \pm 0,005}$$

$$P/x_1=0,4769) \Rightarrow \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \ln \frac{\gamma_1 \pm 0,001}{\gamma_2 \pm 0,002}$$

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \ln \frac{\gamma_1 \pm 0,002}{\gamma_2 \pm 0,003}$$

$$P/x_1=0,9979 \Rightarrow \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \ln \frac{\gamma_1 \pm 0,0008}{\gamma_2 \pm 0,001}$$

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \ln \frac{\gamma_1 \pm 0,001}{\gamma_2 \pm 0,002}$$

A incerteza no termo $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ deve-se também aos termos das frações molares sendo maior para a fração molar menor ($x_1=0,0186$).

6.5.4 Incerteza na determinação da quantidade de cloreto de cálcio na solução.

A quantidade de CaCl_2 na amostra foi determinada por pesagens, logo a incerteza depende de $x_{\text{sal}} = x_{\text{sal}}(m_f, m_i, m_p)$, onde:

m_f : massa final de sal + massa de pesa-filtro;

m_i : massa da amostra + massa do pesa-filtro;

m_p : massa do pesa-filtro.

Então:

$$\Delta x_{\text{sal}} = \sqrt{\left(\frac{\partial x_{\text{sal}}}{\partial m_f} \cdot \Delta m_f\right)^2 + \left(\frac{\partial x_{\text{sal}}}{\partial m_i} \cdot \Delta m_i\right)^2 + \left(\frac{\partial x_{\text{sal}}}{\partial m_p} \cdot \Delta m_p\right)^2}$$

$$\Delta x_{\text{salmax}} = \left|\frac{\partial x_{\text{sal}}}{\partial m_f}\right| \Delta m_f + \left|\frac{\partial x_{\text{sal}}}{\partial m_i}\right| \Delta m_i + \left|\frac{\partial x_{\text{sal}}}{\partial m_p}\right| \Delta m_p ,$$

onde:

$$\Delta m_f = \pm 0,00005\text{g}$$

$$\Delta m_i = \pm 0,00005\text{g}$$

$$\Delta m_p = \pm 0,00005\text{g}$$

As diferenças foram obtidas derivando a equação $x_{\text{sal}} = \frac{m_f - m_p}{m_i - m_p}$

As derivadas parciais são obtidas considerando os valores médios de m_i , m_f e m_p para solução saturada ($m_i=31,1742$, $m_f=31,1688$ e $m_p=29,7054$).

$$\frac{\partial x_{\text{sal}}}{\partial m_f} = \frac{1}{m_i - m_p}$$

$$\frac{\partial x_{\text{sal}}}{\partial m_i} = -\frac{(m_f - m_p)}{(m_i - m_p)^2}$$

$$\frac{\partial x_{\text{sal}}}{\partial m_p} = \frac{m_f - m_i}{(m_i - m_p)^2}$$

- Para a solução saturada com sal:

$$\frac{\partial x_{\text{sal}}}{\partial m_f} = 0,6808\text{g}$$

$$\frac{\partial x_{\text{sal}}}{\partial m_i} = -0,6783\text{g}$$

$$\frac{\partial x_{\text{sal}}}{\partial m_p} = -0,250 \times 10^{-2} \text{g}^{-1}$$

Então:

$$\Delta x_{\text{sal}} = 4,8052 \times 10^{-5} \Rightarrow x_{\text{sal}} = x_{\text{sal}} \pm 4,8052 \times 10^{-5} \cong (x_{\text{sal}} \pm 0,00005)$$

$$\Delta x_{\text{salmax}} = 6,808 \times 10^{-5} \Rightarrow x_{\text{sal}} = x_{\text{sal}} \pm 6,808 \times 10^{-5} \cong (x_{\text{sal}} \pm 0,00007)$$

- Para solução com $x_{\text{sal}}=0,005$ e $m_i=62,479225\text{g}$, $m_f=31,17555\text{g}$ e $m_p=31,168483\text{g}$

$$\frac{\partial x_{\text{sal}}}{\partial m_f} = 0,7629266\text{g}^{-1}$$

$$\frac{\partial x_{\text{sal}}}{\partial m_i} = -0,41134 \times 10^{-2} \text{g}^{-1}$$

$$\frac{\partial x_{\text{sal}}}{\partial m_p} = -0,7588\text{g}^{-1}$$

Então:

$$\Delta x_{\text{sal}} = 0,0000538 \Rightarrow x_{\text{sal}} = (x_{\text{sal}} \pm 0,00005)$$

$$\Delta x_{\text{salmax}} = 0,0000966 \Rightarrow x_{\text{sal}} = (x_{\text{sal}} \pm 0,00001)$$

As incertezas na determinação da quantidade de sal tem na m_f (massa final de sal + massa do pesa-filtro) o termo de maior contribuição para as três frações molares trabalhadas .

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

7.1- Conclusões

Para as curvas de pressão de vapor do n-hexano e o do propan-2-ol os desvios encontrados estão na faixa de aceitação de trabalhos desenvolvidos experimentalmente^[55] e o comportamento linear dos dados experimentais de pressão de vapor pode ser considerado satisfatório tanto para o n-hexano como para o propan-2-ol.

Os dados de ELV foram considerados consistentes pelo método de Herington (método da área)

O sistema estudado apresentou desvio positivo em relação a lei de Raoult.

A influência do cloreto de cálcio sobre os coeficientes de atividade foi observada pelo aumento do coeficiente de atividade do n-hexano (mais volátil) quando comparados ao sistema livre de sal.

O cloreto de cálcio neste sistema contribuiu para uma mudança na volatilidade relativa, tendo sido provocado um “salted-out” no n-hexano pelo cloreto de cálcio, ou seja, um aumento da composição de n-hexano na fase vapor no equilíbrio.

O cloreto de cálcio não teve influência sobre o azeótropo em nenhuma das concentrações utilizadas.

O modelo UNIQUAC estendido^[12] não representou como esperado os dados experimentais de ELV para o sistema salino (n-hexano/propan-2-ol/CaCl₂). Os coeficientes de atividade foram descritos pelo modelo UNIQUAC^[35] tanto para o sistema livre de sal quanto para o sistema salino.

A descrição deste sistema pelo modelo UNIQUAC^[37], apresentou uma boa concordância entre os coeficientes de atividade experimental e os calculados pelo modelo

7.2 - Sugestões para trabalhos futuros

A obtenção de dados de ELV no ebuliômetro de recirculação de ambas as fases utilizado neste trabalho para o sistema n-hexano/propan-2-ol/LiCl para verificar a influência deste sal sobre a azeotropia do sistema.

Desenvolvimento de um modelo matemático para estudo de consistência de dados termodinâmicos em sistemas salinos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - ZEMP, R.J., FRANCESCONI, A.Z., Salt effect on phase equilibria by a recirculating still, J. Chem. Eng. Data, 1992 **37** 313-316.
- 2 - FURTER, W.F., COOK, R.A., Salt Effect in distillation: a literature review, International Journal of Heat and Mass Transfer, 1967 **10** 23-36
- 3 - RIEDER, R.M., THOMPSON, R.A., Salt effect in vapor-liquid equilibria ethanol/water saturated with potassium nitrate, Industrial and Engineering Chemistry, 1950 **42 (2)** 379-382
- 4 - GALINDES, H. R., FREDENSLUND, A., Destillation using salt effects : I.Chem.E.Symposium Series 1986 **104** 397-411.
- 5 - FURTER, W.F, Extractive distillation by salt effect, Adv. Chem. Series 1972 **115** 35-45 ,
- 6 - BOGART, M.J.P., BRUNJES, A.S., Distillation of phenolic brines, Chemical Engineering Progress, 1948 **44**. 95 -104,
- 7 - SCHMITT, D., VOGELPOHL, A., Destilation of ethanol-water solutions in the presence of potassium acetate, Fluid Phase Equilibria, 1983, 547-554
- 8 - OHE, S., YOKOYAMA, K., AND NAKAMURA S., IHI Engng Rev. 1969, **2 (11)**, apud SANDER, B., FREDENSLUND, A., RASMUSSEN, P., Calculation of vapor-liquid equilibria in mixed

solvent/salt using an extended UNIQUAC equation, Chemical Engineering Science, 1986 **41** (5) 1171-1183

- 9 - SCHMITT, D., VOGELPOHL, A., Prediction of the salt effect on the vapor-liquid equilibrium of binary mixtures, Fluid Phase Equilibria, 1982 **9** 167-176

- 10 - MERANDA , D., FURTER, W.F., Vapor-liquid equilibrium data for system: ethanol-water saturated with potassium acetate, The Canadian Journal of Chemical Engineering , 1966 **44** 298-300

- 11 - DOBROSERDOV. L.L., Inst. Pishch. Prom. 1958 **15** 55 apud FURTER, W.F., Salt Effect in distillation: literature review II , The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1977 **55** 229-239

- 12 - SANDER, B. , FREDENSLUND, A. , RASMUSSEN, P., Calculation of vapor-liquid equilibria in mixed solvent/salt using an extended UNIQUAC equation, Chemical Engineering Science, 1986 **41** (5) 1171-1183

- 13 - OTHMER, D. F., Ind. Eng. Chem. 1928 **20** 745, apud HALA, E., PICK. J., FRIEND, V., VILIM, O., Vapor-Liquid Equilibrium, Pergamon Oxford, 1967

- 14 - PROST, J., KOLLAR,G., Acta. Chim. Hung. 1955 **8(1/3)** 171, apud FURTER, W.F., COOK, R.A., Salt Efeect in distillation: a literature review, International Journal of Heat and Mass Transfer , 1967 **10** 23-36

- 15 - GUYER, A., GUYER, JR., JOHNSON, B.K., - *Helv. Chi. Acta* 1955 **38** 946, apud FURTER, W.F., COOK, R.A., Salt Effect in distillation: a literature review, International Journal of Heat and Mass Transfer , 1967 **10** 23-36

- 16 - DOBROSERDOV, L. L. and BAGROV, I. V., - J. Appl. Chem., USSR, 1967 **40** 897, apud 2 - FURTER, W.F., COOK, R.A., Salt Effect in distillation: a literature review, International Journal of Heat and Mass Transfer , 1967 **10** 23-36

- 17 - JOHNSON, A., FURTER, W. F., Vapor-liquid equilibrium in systems containing dissolved salts, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1965 December 356-357

- 18 - RIUS MIRO, A. , DE LA GANDARA, J.L.O. , ALVAREZ GONZALES, J.R. , Efecto salino en el diagrama de equilibrio liquido-vapor del sistema etanol-agua; I. sales solubles solamente en el agua, Anales de Fisica e Quimica, 1957 a **53B** 171-184

- 19 - FURTER, W.F., Salt Effect in distillation: literature review II, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1977 **55** 229-239

- 20 - HOLO, J., UOMI, G. and LENGUEL, T., Zh. Fiz. khim 1962 36-53, apud FURTER, W.F., Salt Effect in distillation: literature review II, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1977 **55** 229-239

- 21 - SANTAHANAM, S., SABARATHINAMEN, P. L., AND LAKSHMANAM, S. M., Chem. Ind. Dev. 1975, **9(7)**; 13 apud

FURTER, W.F., Salt Effect in distillation: literature review II, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1977 **55** 229-239

22 - CHERNYSHEV, A. K., STOLYARENKO, G. S. and DENISOV, V. V., Sb. Nauchn. Tr., Kusbasskii Politekh. Inst. 1971 **34** 4, apud FURTER, W.F., Salt Effect in distillation: literature review II, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1977 **55** 229-239

23 - CIPARIS, J.N. Data of salt effect in vapor-liquid equilibrium, - Lithuanian Agricultural Academy, - Kaunas, 1966, apud FURTER, W.F., Salt Effect in distillation: literature review II, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1977 **55** 229-239

24 - LU, B.C.Y., Estimating salt effect in vapor-liquid equilibria - Industrial and Engineering Chemistry, 1960 **52** (10) 871-872.

25 - SADA, E., MORISUE, T., Thermodynamics of salt effect on vapor-liquid equilibria, Journal of Chemical Engineering of Japan, 1973 **6** (5) 385-388

26 - JAUQUES, D., FURTER, W.F., Salt Effect in vapor-liquid equilibrium with composition held constant Industrial and Engineering Chemistry - Fundamentals, 1974 **13** (3) 238-241

27 - RENON, H. and PRAUSNITZ, J. M. Local composition in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, AIChEJ, 1968 **14** 135, apud ABRAMS, D.S. AND PRAUSNITZ J.M., Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess

Gibbs energy of partly or completely miscible systems, AICHE Journal, 1975 **21** 116-128

28 - BOONE, J. E., ROUSSEAU, R. W. and SCHOENBORN, E. M., Adv. Chem. Ser. 1976 **155** 36

29 - SCHUBERT, H., Die Beeinflussbarkeit des isothermen Dampf-Flüssigkeits-verhaltens Methanol/Wasser durch einfache Salze, - Zeitschrift fuer Physikalische Chemie, Leipzig, 1974 **255** 165-179, apud SANDER, B. , FREDENSLUND, A. , RASMUSSEN, P., Calculation of vapor-liquid equilibria in mixed solvent/salt using an extended UNIQUAC equation, Chemical Engineering Science, 1986 **41** (5) 1171-1183

30 - SCHUBERT, H. and NHU, N. V., Z. Phys. Chem. 1977 **258** 106, apud SANDER, B. , FREDENSLUND, A. , RASMUSSEN, P., Calculation of vapor-liquid equilibria in mixed solvent/salt using an extended UNIQUAC equation, Chemical Engineering Science, 1986 **41** (5) 1171-1183

31 - HALA, E., PICK, J., FRIEND, V., VILIM, O., Vapor - liquid equilibrium, Pergamon Oxford, 1967

32 - MOCK, B., EVANS, L. B., CHEN, C. C. , Thermodynamic representation of phase equilibria of mixed-solvent electrolyte systems AIChE Journal, 1986 **32** (10) 1655-1664

33 - PITZER, K. S., Electrolyte theory - improvements since Debye and Hückel., Acc. Chem. Res., 1977 **10** 371, apud CARDOSO, M.J.E.M.,

O'CONNELL, J.P., Activity coefficients in mixed solvent electrolyte solutions Fluid Phase Equilibria, 1987 **33** 315-326

- 34 - TAN, T. C. Model for predicting the effect of dissolved salt on the vapour- liquid equilibrium of solvent mixtures, Chem. Eng. Res. Des., 1987 **65** 355-366
- 35 - ABRAMS, D. S. and PRAUSNITZ, J. M., Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, AIChE Journal, 1975 **21** 116-128
- 36 - FOWLER, R. H., GUGGENHEIM, E.A., Statistical Thermodynamics, 1949, Chap.9, Cambridge University Press, Cambridge. apud MACEDO, E.A., SKOVBORG, P., RASMUSSEN, P., Calculation of phase equilibria for solutions of strong electrolytes in solvent-water mixtures, Chemical Engineering Science, 1990 **45** (4) 875- 882
- 37 - PRAUSNITZ, J. M., ANDERSON, T. F., GRENS, E. E., ECKERT, C. A., HSIEH, R.E., OCONNEL, J.P.,-Computer Calculations for multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria, Prentice Hall, 1980
- 38 - ANDERSON, H., LE ROY, H. and JOST, D. M., J. Amer. Chem. Soc. 1938 **60** 1822
- 39 - DEBYE, P., HÜCKEL, E., Theory of electrolytes 1. freezing point lowering and related phenomena. Physik. Z. 1923 **24** 185 apud SANDER, B. , FREDENSLUND, A. , RASMUSSEN, P., Calculation of vapor-liquid equilibria in mixed solvent/salt using an extended

UNIQUAC equation, Chemical Engineering Science, 1986 **41** (5) 1171-1183

- 40 - MAURER, G. and PRAUSNITZ, J. M., Fluid Phase Equilibria 1978 **2** 91-95. apud SANDER, B., FREDENSLUND A., RASMUSSEN, P., Calculation of vapor-liquid equilibria in nitric acid-water-nitrate salt systems using an extended UNIQUAC equation, Chemical Engineering Science, 1986 **41** (5) 1185-1195.
- 41 - SKJOLD-JØRGENSEN, S., RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, A., On the concentration dependence of the UNIQUAC/UNIFAC models, Chemical Engineering Science, 1982 **37**(1) 99-111,
- 42 - SANDER, B., FREDENSLUND A., RASMUSSEN, P., Calculation of vapor-liquid equilibria in nitric acid-water-nitrate salt systems using an extended UNIQUAC equation, Chemical Engineering Science, 1986 **41** (5) 1185-1195
- 43 - PESSOA F.L.P., RASMUSSEN, P. Cálculo do equilíbrio líquido-vapor em solução de água/ácido nítrico usando a equação UNIQUAC estendida e revisada para eletrólitos . Influência do termo Debye-Hückel, Anais do 7º Congresso Brasileiro de Engª Química, 1990 502-510
- 44 - CARDOSO, M.J.E.M., O'CONNELL, J.P., Activity coefficients in mixed solvent electrolyte solutions , Fluid Phase Equilibria, 1987 **33** 315-326
- 45 - MACMILLAN, JR., W. G., MAYER, J. E., The statistical mechanics of multicomponent solutions, J. Chem. Phys. 1945 **13** 276, apud CARDOSO, M.J.E.M., O'CONNELL, J.P., Activity

coefficients in mixed solvent eletrolyte solutions, Fluid Phase Equilibria, 1987 **33** 315-326

46 - LEWIS, G. N., RANDALL, M., PITZER, K. S., BREWER, L., Thermodynamics, appendix 4 , McGraw-Hill, NY, 1961 , apud CARDOSO, M.J.E.M., O'CONNELL, J.P., Activity coefficients in mixed solvent eletrolyte solutions, Fluid Phase Equilibria, 1987 **33** 315-326

47 - MACEDO, E. A., SKOVBOG, P. and RASMUSSEN, P., Calculation of phase equilibria for solutions of strong eletrolytes in solvente-water mixtures, Chemical Engineering Science, 1990 **45** (4) 875- 882

48 - ZEMP, R.J. , - Desenvolvimento de um Ebulliômetro com recirculação de ambas as fase para o estudo de equilíbrio liquid-vapor de sistemas salinos. Tese de Mestrado, UNICAMP, 1989.

49 - MALANOWSKI, S., Experimental methods for vapor-liquid equilibria. Part I . circulation methods, Fluid Phase Equilibria 1982 **8** 197 -219,

50 - COLLINS, C.H., BRAGA, G.L., Introdução a métodos cromatográficos, 1988 3^a edição - UNICAMP,

51 - CIOLA, REMOLO, Cromatografia, 1985 2^a edição , Editora Edgard Blücher LTDA, São Paulo/SP

52 - FELTRE, R., Cromatografia Apostila da FEI, 1967

- 54 - REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M., POLING, B. E., - The Properties of Gases and Liquids, McGraw Hill, 1987, 4^a edição
- 55 - SMITH, B. D. and SRIVASTAVA, R., Thermodynamic data for pure compounds. Part B. Halogenated Hydrocarbons and Alcohols, Physical Science Data 25
- 56 - WILLINGHTON, D., ONKEN, U., GMEHLING, J. DECKHMA Chemistry Data Series, Vol. I, Parte 2C, Frankfurt, 1982
- 57- AMBROSE, D., SPRAKE, C.H.S., Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XXV. Vapour pressures and normal boiling temperatures of aliphatic alcohols, Journal of Chemical Thermodynamics, 1970 **2** : 631-645
- 58 - PRAUSNITZ, J.M., Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, Prentice Hall, Inc., 1969
- 59 - FREDENSLUND, A., GMEHLING, J. AND RASMUSSEN, P., - Vapor-liquid equilibria using UNIFAC, Elsevier Scientific Publishing Company, 1977
- 60 - ROTTER, J.M. , KNICKLE, H.N., Isobaric vapor-liquid equilibrium data for the system n-hexano/2-propanol, Journal of Chemical and Engineering data, 1977 **22 (3)** 246-248
- 61 - ONKEN, U., GMEHLING, J., WEIDLICH, U., Vapor-liquid equilibrium data collection. Organic hydroxy compounds alcohols and phenols supplement 2- Chemistry Data Series, - **vol. 1**, part 2a DECHEMA, 1977 (Editores: Behrens, D, e Eckemann, R.)

- 62 - TIMMERMANS, J., Phisico-Chemical constants of pure organic compounds, **vol. II** , 1965
- 63 - ARAUJO, M.E. Estudo experimental do excesso da energia livre de Gibbs dos sistemas ciclohexano/2-butanol e n-hexano/2-butanol entre 323,15 e 348,15 K Tese de mestrado UNICAMP, 1990
- 64 - MACIEL, M. R. W., Determinação do excesso de energia livre de Gibbs de sisemas do tipo n-Hexano/álcool alifático na faixa de 323,15 a 348,15 K e de 30 a 130 kPa, Tese de Mestrado, UNICAMP, 1985
- 65 - TSONOPOULOS, C., An empirical correlation of second virial coefficients, AICHE Journal, 1974 **20 (2)** 263-267
- 66 - HERINGTON, E. F. G., J. Appl. Chem., 1952 **2** 14 apud PRAUSNITZ, J.M., Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, Prentice Hall, Inc., 1969
- 67 - MERANDA , D., FURTER, W.F., Vapor-liquid equilibrium in alcohol-water systems containing dissolved salts, AICHE Journal, 1971a **17(1)** 38-42
- 68 - MORRISON, J.F., BAKER, J. C. , MEREDITH III, H.C., NEWMAN, K.E., WALTER,T.D. MASSIE, J. D., PERRY, R.L. AND CUMMINGS, P.T. experimental Measurement of vapor-liquid equilibrium in alcohol/water/salt systems, Journal Chem. Eng. Data , 1990 **35** 395-404

- 69 - MOROZOV, A. V., SARKISOV, A. G., TURVSKII, V. B. II'YASKIN, V.I. - Liquid-vapor phase equilibria in binary systems containing 2-propanol, 1-butanol, and n-hexane, Russian Journal of Physical Chemistry, 1978 **52** (7)
- 70 - O'CONNELL, J. P., Utilization of solution thermodynamic properties from theories developed in McMillan-mayer systems. Fluid Phase Equilibria Submitted, 1987, apud CARDOSO, M.J.E.M., O'CONNELL, J.P., Activity coefficients in mixed solvent electrolyte solutions, Fluid Phase Equilibria, 1987 **33** 315-326
- 71 - PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R.N., AZEVEDO, E.G., - Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, - 2^a edição, Prentice Hall, Inc., 1986
- 72 - NORMA DIN 1319 B1.3 Deutsche Normen, 1972

Apêndice A:

Correção na Leitura da Pressão .

A aceleração local da gravidade, a densidade do mercúrio e a capilaridade nos tubos são fatores que afetam as leituras de pressão em manômetro em U e portanto devem ser corrigidas. A equação A.1 relaciona estas correções (Maciel, M.R. ^[64]).

$$P = -\frac{1}{1 + \beta T_m} * \frac{g_{Local}}{g_{Padrão}} (P_L + C_c), \quad A.1$$

onde: T_m é a temperatura do mercúrio $^{\circ}C$; β é o coeficiente de expansão do mercúrio $= 1,818 \times 10^{-4}$; g_{local} é a aceleração da gravidade local, $cm.s^{-2}$; $g_{Padrão}$ é a aceleração da gravidade padrão, $cm.s^{-2}$; P_L é a pressão lida, mmHg; P é a pressão corrigida, mmHg e C_c é o fator de correção do efeito capilar, mmHg.

A correção do valor da aceleração da gravidade local, g_{Local} , é função da latitude e altitude do local. É dada pela equação A.2:

$$g_{Local} = 978,039[1 + 5,294 \times 10^{-2} \sin^2 \phi - 7,0 \cdot 10^{-2} \sin^2 2\phi] - 3,086 \cdot 10^{-4} H, \quad A.2$$

onde H é a altitude do local e a latitude local.

Para a cidade de Campinas $H=693$ m e $\phi=52^{\circ}53'20''$, sendo assim substituindo na equação A.2, obtém-se $g_{Local}=981,1116016$ $cm.s^{-2}$.

A aceleração da gravidade padrão, $g_{\text{Padrão}}$, também é calculada através da equação A.2 considerando a altitude nula, obtendo-se então $g_{\text{Padrão}} = 981,3254 \text{ cm.s}^{-2}$.

Para manômetros, construídos em vidro e preenchidos com mercúrio, cujos ramos contém vácuo (A) e nitrogênio (B), a correção capilar, fornecida pela física elementar, é:

$$C_c = \frac{2 \cos \theta_M}{w_M} * \left[\frac{\tau_{A-M}}{r_A} - \frac{\tau_{B-M}}{r_B} \right], \quad \text{A.3}$$

onde θ_M é o ângulo de contato entre o mercúrio e o vidro, 140° ; τ_{A-M} e τ_{B-M} são coeficientes de tensão superficial do mercúrio em relação ao vácuo e ao nitrogênio gasoso, respectivamente, 470 dynas/cm e 480 dynas/cm; r_A e r_B são raios os dos tubos do manômetro e w_M é o peso específico corrigido do fluido manométrico dependente da temperatura e aceleração da gravidade local.

Substituindo os valores do g_{Local} , $g_{\text{Padrão}}$ e a equação A.3 em A.1, tem-se:

$$P = \frac{0,999782}{1 + 1,818 \times 10^{-4} T_M} * \left[P_L + \frac{1 + 1,818 \times 10^{-4} T_M}{41,408109} \right] \quad \text{A.4}$$

Apêndice B

Para um componente i , de uma solução binária, a equação básica para descrever o ELV é:

$$\ln \gamma_i = \ln \left[\frac{y_i P}{x_i P_i^s} \right] + \frac{(B_{ii} - V_i^L)(P - P_i^s)}{RT} + \frac{P \delta_{ij} y_j^2}{RT} \quad \text{B.1}$$

onde i e j são componentes; γ é o coeficiente de atividade do componente i ; y_i e x_i são as frações molares das fases vapor e líquida, respectivamente; P é a pressão do sistema; P_i^s é a pressão do componente i na saturação; R é a constante universal dos gases; T é a temperatura em K ; V_i^L é o volume líquido molar do componente i puro sendo δ_{ij} dado por:

$$\delta_{ij} = 2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj}, \quad \text{B.2}$$

onde B_{ii} e B_{jj} : segundo coeficiente virial dos componentes i e j , respectivamente e B_{ij} : segundo coeficiente virial cruzado que caracteriza as interações bimoleculares.

Os coeficientes viriais são obtidos utilizando a correlação proposta por Tsonopoulos (1974):

$$\frac{B_{ii} P_{ci}}{RT_{ci}} = f^0(T_{ri}) + w_i f^1(T_{ri}) + f^2(T_{ri}) \quad \text{B.3}$$

onde P_{ci} é a pressão crítica do componente i ; T_{ci} é a temperatura crítica do componente i ; w_i é o fator acêntrico do componente i ; T_{ri} é a temperatura reduzida do componente i , $T_{ri} = T/T_{ci}$; e as funções f^0 , f^1 e f^2 são dadas por:

$$f^0(T_{ri}) = 0,1445 - \frac{0,330}{T_{ri}} - \frac{0,1385}{T_{ri}^2} - \frac{0,0121}{T_{ri}^3} \quad \text{B.4}$$

$$f^1(T_{ri}) = 0,0638 + \frac{0,331}{T_{ri}^2} - \frac{0,423}{T_{ri}^3} - \frac{0,008}{T_{ri}^8} \quad \text{B.5}$$

$$f^2(T_{ri}) = \frac{A_i}{T_{ri}^6} - \frac{B_i}{T_{ri}^8} \quad \text{B.6}$$

Os valores de A_i e B_i são encontrados na literatura. A função $f^2(T_{ri})$ é utilizada para componentes polares.

Os coeficientes viriais cruzados são calculados pela equação B.3, substituindo-se as grandezas dos componentes puros por grandezas cruzadas calculadas, convenientemente, conforme regras de misturas.

$$\frac{B_{ii}P_{cij}}{RT_{cij}} = f^0(T_{rij}) + w_{ij}f^1(T_{rij}) + f^2(T_{rij}), \quad \text{B.7}$$

onde:

$$T_{cij} = (T_{ci}T_{cj})^{0,5}(1 - K_{ij})$$

$$w_{ij} = 0,5(w_i + w_j);$$

K_{ij} : parâmetro característico da interação entre os componentes, e é função do tipo de substância. Quando os componentes são hidrocarbonetos, K_{ij} é dado por:

$$K_{ij} = 1 - \frac{8(V_{ci} V_{cj})^{0,5}}{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3} \quad \text{B.8}$$

Para os sistemas do tipo hidrocarboneto/álcool o valor de K_{ij} é 0,15 (Maciel, 1985).

V_{ci} e V_{cj} são os volumes críticos dos componentes i e j , respectivamente.

Para sistemas do tipo polar/não polar a função $f^2(T_{rij})$ é igual a 0,0.

Apêndice C

Consistência Termodinâmica

Os coeficientes de atividade dos componentes em uma solução são interrelacionados pela equação de Gibbs-Dühem. Se os coeficientes de atividade, obedecerem a equação de Gibbs-Dühem, estes dados provavelmente estarão corretos, ou seja, são consistentes^[37].

A equação de Gibbs-Dühem em que se fundamentam os testes de consistência termodinâmica, tem a forma^[59] :

$$\sum_i^m x_i d \ln \gamma_i - \frac{V^E}{RT} dP + \frac{H^E}{RT^2} dT = 0 \quad (C.1)$$

onde V^E e H^E são volume e entalpia excesso, respectivamente, m é o nº de componentes, x_i é a fração molar do componente i .

No caso de sistemas binários, a equação C.1. torna-se :

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = - \frac{DH}{RT^2} dT + \frac{DV}{RT} dP \quad (C.2)$$

Esta equação se aplica tanto para casos de ELV isobáricos quanto isotérmicos.

Para um sistema binário e dados isobáricos o termo $V^E dP/TR$ na equação C.1 desaparece. daí a equação C.2 torna-se:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = - \frac{H^E}{RT^2} . \quad (C.3)$$

- Método de Redlich e Kister

Dentre os vários métodos para testar a consistência de dados de ELV, o teste da integral da área proposto por Redlich e Kister e modificado por Herington^[66] é de fácil aplicação. Este teste está fundamentado na equação C.3

e, desprezando-se o termo $H^E dT/RT^2$, devido a escassez de dados de grandeza de mistura, fica assim definida para um sistema binário :

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (C.4)$$

A diferenciação e a integração da equação C.4 com relação a x_1 e considerando que:

$$dx_1 = -dx_2; ;$$

$$\ln \gamma_1 \rightarrow 0. \text{ a medida que } x_1 \rightarrow 1;$$

$$\ln \gamma_2 \rightarrow 0. \text{ a medida que } x_1 \rightarrow 0; ,$$

A equação torna-se :

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 \quad (C.5)$$

A equação C.5 é a base para o teste de área de dados de ELV. Representando-se os dados num gráfico de $\ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)$ em função de x_1 a condição para a consistência termodinâmica é que a área sob a curva, no gráfico acima, seja zero, isto é, que a área acima da curva seja igual a área abaixo da curva.

Para dados isobáricos, Herington propõe que sejam considerados como consistentes os dados que atendam a relação $(D-J) < 10$. D e J são definidos como:

$$D = \left| \frac{A_a - A_b}{A_a + A_b} \right|, \quad (C.6)$$

$$J = 150 \frac{\tau}{T_{min}}, \quad (C.7)$$

onde A_a é a área acima do eixo dos x ; A_b é a área abaixo do eixo dos x ; $T_{\min}$ é a menor temperatura de equilíbrio do sistema, em Kelvin; τ é a diferença absoluta entre a maior e a menor temperatura de ebulição do sistema. A constante 150 é empírica.

• - Método de Fredenslund-Van Ness

O método de Fredenslund - Van Ness^[59] utilizado como teste de consistência, calcula y a partir de P, T e x . Os desvios $\Delta \bar{y}$ indicam a consistência dos dados. As equações empregadas além da equação C.1 são:

$$P = \sum_{i=1}^2 \left[\frac{x_i P_i^s \phi_i^s \gamma_i}{\phi_i} \exp \left(\frac{\bar{v}_i (P - P_i^s)}{RT} \right) \right] \quad (C.8)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{G^E}{RT} + (1 - x_i) \left[\frac{\partial (G^E/RT)}{\partial x_i} \right]_s \quad (C.9)$$

$$y_{i \text{ Calculado}} = \frac{x_i \gamma_i f_i^0}{P \phi_i}, \quad (C.10)$$

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 (1 - x_1) \sum_k^k a_k L_k(x_1) \quad (C.11)$$

onde: $k = 0, 1, \dots, n$, e os polinômios de Legendre são dados por:

$$L_k(x_1) = \{(2k-1)(2x_1-1)L_{k-1}(x_1) - (k-1)L_{k-2}(x_1)\} / k, \quad (C.12)$$

$$L_0(x_1) = 1, \quad (C.13)$$

$$L_1(x_1) = 2x_1 - 1. \quad (C.14)$$

O índice s na equação C.9 indica que a derivada é calculada ao longo da curva de saturação. A equação é na verdade aproximada, pois são desprezados ΔV^L e ΔH^L , respectivamente para os casos isotérmico e isobárico. O método

resolve as equações C.8; C.9 E C.10 através do procedimento iterativo, obtendo-se valores de y_i calculados que são comparados com os dados experimentais.

O inconveniente desta metodologia é a necessidade de se admitir "a priori" um modelo para G^E . Fredenslund *et al* ^[59], propõem polinômios de Legendre até a 6ª ordem. Os parâmetros do modelo são ajustados, durante o processo iterativo, de forma a minimizar a diferença entre as pressões medidas e as calculadas pela equação. 6.13 em procedimento baseado no método de Barker^[56] Os dados de ELV isobáricos serão considerados consistentes, se a diferença média entre y_i calculado e y_i experimental é menor do que 0,01.

Apêndice D

CÁLCULO DOS DESVIOS^[63]

Desvio Padrão - σ

$$\sigma = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (P_{\text{CALC.}} - P_{\text{EXP.}})^2}{n - 3} \right]^{1/2} \quad (\text{D.1})$$

Desvio Médio Relativo - D

$$D = \frac{\sum_{i=1}^n \left[\frac{|P_{\text{CALC.}} - P_{\text{EXP.}}|}{P_{\text{EXP.}}} \right]}{n} \quad (\text{D.2})$$

Desvio Médio - $\overline{D}$

$$\overline{D} = \frac{\sum_{i=1}^n |P_{\text{EXP.}} - P_{\text{CALC.}}|}{n} \quad (\text{D.3})$$

onde : n - número de pontos; $P_{\text{CALC.}}$ - Pressão de vapor calculada; $P_{\text{EXP.}}$ - Pressão de vapor experimental e $\overline{D}$ e σ são dados em mmHg

Apêndice E

- Constantes dos componentes puros- Dados de literatura^[37, 62]

CONSTANTES	n - Hexano	Propan-2-ol
Ponto N. Ebulição.(K)	341,90 ^T	355,40 ^T
Densidade (g/cm ³)	0,6629 ^T	0,7808 ^T
Massa Molar	86,170 ^T	60,090 ^T
T. Crítica (K)	507,43 ^P	508,32 ^P
P. Crítica (bar)	30,12 ^P	47,64 ^P
V _c (Cm ³ .mol)	363.00 ^P	220,40 ^P
Z _{RA}	0,2635 ^P	0,2540 ^P
D _M (D)	0,00 ^P	1,660 ^P
R (UNQUAC)	4,50 ^P	2,78 ^P
Q (UNQUAC)	3,86 ^P	2,51 ^P
Q' (UNQUAC)	3,86 ^P	0,89 ^P
A	0,00 ^B	0,0878 ^B
B	0,00 ^B	0,0537 ^B
ω	0,299 ^R	0,665 ^R
Z _C	0,2640 ^R	0,248 ^R
ETA	0,00 ^P	1,320 ^P

T.C- temperatura crítica P.C- pressão crítica, ETA- Parâmetro de associação, V_{cr} Volume crítico , ω - fator acêntrico, D_M - Momento Dipolar, Z_C-Fator de compressibilidade a e b - constantes para o 2º coeficiente virial
referências: T- [62] ; P - [37] ; B - [55] ; R - [54] ;