

Este exemplar corresponde à redação final
da Tese defendida por Nicolás R. L. Alba e
aprovada pela Comissão Julgadora

Compuim 27 de julho de 1992

[Assinatura]
Prof. Dr. José Walter Martins

INTERAÇÕES EM SISTEMAS BINÁRIOS E TERNÁRIOS (FASE ÚNICA)
BENZENO CICLOHEXANO METILISOBUTILCETONA
METANOL ETANOL ACETONA E ÁGUA

Tese de Doutorado

Candidato: Nicolás Miguel Rodrigo Leygue-Alba

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Instituto de Química

INTERAÇÕES EM SISTEMAS BINÁRIOS E TERNÁRIOS (FASE ÚNICA)
BENZENO CICLOHEXANO METILISOBUTILCETONA
METANOL ETANOL ACETONA E ÁGUA

Candidato: Nicolás Miguel Rodrigo Leygue-Alba

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. José Walter Martins

CAMPINAS

1990

9223420/pe

ÍNDICE

Capítulo I	
Introdução	1
Capítulo II	
II. Proposições	4
II.1 Hipótese e objetivo geral	4
II.1.1 Sistemas separativos	4
II.1.2 Mecanismos separativos em fase única	5
II.2 Objetivos específicos	10
Capítulo III	
III. Revisão bibliográfica	13
III.1 Estado líquido	13
III.2 Teorias clássicas	15
III.2.1 Teoria de Viktor Gutman	22
III.2.1.1 Considerações gerais	22
III.2.1.2 Reordenamento da densidade de carga ocasionado pelas interações moleculares	24
III.2.1.3 Parâmetros empíricos para as propriedades doadoras-aceptoras	30
III.2.1.3.1 Número doador	30
III.2.1.3.2 Número acceptor	32
III.2.1.4 Solvatação em misturas de solventes - solvatação preferencial	33
III.2.1.5 Homosseletividade e heterosseletividade	34
III.3 A fase única	35
Capítulo IV	
IV. Parte experimental	38
IV.1 Materiais	38
IV.1.1 Instrumental	38
IV.1.2 Material de vidro	39
IV.1.3 Solventes	40
IV.2 Metodologia	40
IV.2.1 Medidas de densidade	40

Capítulo V

V. Resultados e discussão	42
V.1 Sistemas binários	42
V.1.1 Estudo e equacionamento de misturas binárias aquo-orgânicas totalmente miscíveis	42
V.1.2 Misturas binárias escolhidas como padrões	45
V.1.3 Estudo comparativo das frações. Fração molar, fração em massa e fração em volume	48
V.1.4 A densidade de diferentes misturas binárias com respeito às frações	55
V.1.5 Sistemas protótipos álcool-água - funções lineares	61
V.1.6 Erros relativos. Medida das interações entre componentes	68
V.1.7 Coeficiente absoluto. Número de moléculas por mililitro (NMPm)	76
V.1.7.1 Fórmulas e cálculos do NMPm por meio da densidade	79
V.1.7.2 Gráficos entre o NMPm e a fração molar para diversos constituintes. Linearidade NMPm vs fração em massa.	82
V.1.7.3 Tentativa de equacionamento geral	85
V.1.7.4 Relação entre os dados experimentais com os valores calculados pela equação geral	87
V.1.8 Tratamento diferencial da densidade de sistemas binários	93
V.1.9 Comportamento real entre os limites da função ideal e a função aditiva. Método diferencial	96
V.1.10 Análise dos resultados obtidos pelas diversas metodologias em misturas binárias	99
V.2 Sistemas ternários de fase única	100
V.2.1 Nomenclatura vetorial aplicada à fase única	100
V.2.2 Fases únicas estudadas	101
V.2.3 Diagramas binodais: condições de comparação entre fases únicas	102
V.2.4 Gráficos das frações em massa para cada componente em fase única	113

V.2.5	Diagramas de Gibbs-Rozeboom para diferentes fases únicas. Localização dos pontos estudados	116
V.2.6	A densidade da fase única	120
V.2.7	Diagramas tridimensionais de densidade para fases únicas	126
V.2.8	A densidade da fase única em função da temperatura: coeficiente de expansão	129
V.2.9	Viscosidade na fase única	140
Capítulo VI		
VI.	Conclusões	146
ANEXOS:		
A1.	Fórmula "Potosi"	149
A2.	Equacionamento do diagrama de fases de Gibbs-Rozeboom	157
Apêndice I:	principais parâmetros físico-químicos dos componentes puros.	164
BIBLIOGRAFIA		165

- Figuras -

- Figura 1. Diagrama de blocos. Extração convencional e extração em fase única.
- Figura 2. Associação Fase Única.
- Figura 3. Solvatação iônica na fase única.
- Figura 4. Possível mecanismo de extração por fase única.
- Figura 5. Relação ΔG° para o equilíbrio $D + I \rightleftharpoons D.I$ em CCl_4 .
- Figura 6. Relação ΔG° para o equilíbrio $D + I \rightleftharpoons D.I$. Deslocamento hipsocrômico.
- Figura 7. Efeitos indutivos de complexação intermolecular.
- Figura 8. Solvatação homoseletiva e heteroseletiva.
- Figura 9. Densidade de diversas misturas binárias. Comportamento ao substituir a fração em massa e a fração molar.
- Figura 10. Modelo do cone de volume excluído.
- Figura 11. A densidade experimental comparada com a função aditiva e a função ajustada para o sistema glicerol-água.
- Figura 12. Densidade real e densidade calculada pela função ideal para o sistema etanol-água.
- Figura 13. Erros relativos entre as funções ideal e aditiva para os sistemas glicerol-água e etanol-água.
- Figura 14. Número de moléculas por mililitro nos sistemas binários - relação com a fração molar.
- Figura 15. Número de moléculas por mililitro de diversos componentes e sua relação com a massa molecular.
- Figura 16. Densidade calculada pela função geral, comparada com os dados experimentais.
- Figura 17. Variação da densidade frente à fração molar. Derivadas $\Delta\rho/\Delta f$ vs f .
- Figura 18. Derivadas comparativas entre o comportamento real e as funções ideal e aditiva.
- Figura 19. Diagramas de Gibbs-Rozeboom de sistemas ternários.
- Figura 20. Gráficos de composição das fases únicas. Representação da fração em massa em projeção espacial sobre os diagramas de Gibbs-Rozeboom.
- Figura 21. Gráficos de Gibbs-Rozeboom de todos os sistemas de fase única aqui estudados.
- Figura 22. Representações tridimensionais da densidade com respeito à fração em massa.

- Tabelas -

- Tabela 1. Distâncias internucleares e ângulos de ligação em complexos $X = O \rightarrow SbCl$.
- Tabela 2. Comprimento da ligação M - X em moléculas aceptoras nos complexos doador-aceptor.
- Tabela 3. Número doador (DN) para vários solventes, obtidos com diclorometano em $SbCl$ como referência.
- Tabela 4. Número aceptor (AN) de vários solventes.
- Tabela 5. Valores π^+ para diversos solventes, segundo a teoria de Kamlet-Taft.
- Tabela 6. Sistemas protótipos, intervalos de definição de k e valores de $\partial k/\partial f$.
- Tabela 7. Percentagem de desagregação da água nos sistemas protótipos.
- Tabela 8. Número de moléculas por mililitro, relação com a massa molecular.
- Tabela 9. Funções lineares entre o NMPm e a fração em massa para diversos sistemas binários.
- Tabela 10. Índice de correlação entre a função geral e o comportamento real dos sistemas.
- Tabela 11. Fração da área da região de fase única sobre a curva binodal do diagrama de Gibbs-Rozeboom.
- Tabela 12. Equações da curva binodal de transição de fase dos sistemas de fase única estudados.
- Tabela 13. Densidade de diferentes fases únicas calculada conforme a função aditiva e a função ideal.
- Tabela 14. Classificação das fases únicas segundo as funções aditiva e ideal.
- Tabela 15. Relação entre a densidade experimental e a densidade calculada pela função ideal e por ajuste multilinear.
- Tabela 16. Índices de correlação entre o comportamento real e a função ideal (aditividade de volumes).
- Tabela 17. Valores de energia de ativação de solventes puros.
- Tabela 18. Sistemas de fase única - energia de ativação de fluxo viscoso. Erro relativo.
- Tabela A1. Valores de (A) - fórmula de Lorentz-Lorenz.
- Tabela A2. Densidade de diferentes substâncias. Comparação entre os valores calculados e os dados experimentais.
- Tabela A3. Índice de correlação entre os valores de densidade calculados e os obtidos experimentalmente.
- Tabela A4. Sistemas de fase única.

NOTAÇÃO E DEFINIÇÃO DE TERMOS

Seguindo a nomenclatura proposta pelo idealizador do processo extrativo por fase única, definem-se os seguintes termos:

solução em fase única: por definição, neste trabalho, uma solução líquida ternária em uma só fase líquida, composta de uma solução aquosa, um solvente orgânico imiscível em água e um terceiro solvente orgânico mutuamente miscível em água e no primeiro solvente orgânico.

solução FU: visando maior clareza do texto e evitando uma cansativa repetição da expressão fase única, essa abreviação será empregada tendo sempre o sentido de solução em fase única.

consoluto: por definição, neste trabalho, qualquer solvente que, sendo miscível com dois outros, imiscíveis entre si, adicionado em excesso leva o sistema líquido ternário a uma só fase líquida.

pH_{FU}: por definição, neste trabalho, a escala arbitrária de leitura em pHmetro, com eletrodos de vidro e de calomelano, relativa às soluções em fase única.

água ou solução de separação: refere-se sempre à solução aquosa (ou simplesmente água pura), usada para romper o equilíbrio de uma solução FU, separando-a em duas fases líquidas.

fase orgânica: após a separação de fases, é a fase contendo o solvente orgânico extrator (o solvente orgânico não miscível em água).

fase "aquosa": após a separação de fases, é a fase não-orgânica; ela não contém apenas água, mas a maior parte do consoluto e provavelmente quantidades pequenas do solvente orgânico extrator; o termo será empregado em analogia ao termo fase aquosa da extração convencional.

extração FU: essa abreviação, empregada também para maior clareza do texto, terá sempre o sentido de extração por fase única e refere-se à extração efetuada a partir de uma solução FU, pela separação de fases com adição da solução de separação; será usada em contraposição à expressão extração (líquido-líquido) convencional.

AGRADECIMENTOS

Foi-se a época em que os trabalhos científicos eram feitos pelo pesquisador isolado na sua capela de sabedoria. É bom que hoje exista a necessidade de estudos e trabalhos conjuntos, pois isto desafia o ego de quem faz ciência. Não fui apenas eu que atingi o objetivo, foi a equipe que me possibilitou. Por isso agradeço a:

-Walter Martins, que me orientou no desafiante estudo da fase única, sempre incentivando com sincera amizade;

-à CAPES/PICD, pela bolsa de estudos;

-à Universidade de Caxias do Sul, por ter me dispensado durante um ano e meio para iniciar os estudos de Doutorado e facilitado o desenvolvimento deste estudo;

-aos amigos que realizaram sua iniciação científica em FU e com os quais mantive intermináveis conversas na procura de concretizar nossas idéias, à Verinha, Gisele, Rosana, Oiara, Soninha, Luciane, Venina, Denise, às Janetes e, em especial, ao Cláudio Farroupilha, pela sua originalidade em descobrir os macetes da informática, segundo as normas do Capitão Drake, auxílio valioso para que este estudo saísse à luz;

-aos amigos do Departamento Fusca, Mára, Anna Célia, Suzana e do Departamento de Matemática, Solange, Eliana, Marília, Isolda, Ângela e Eliane, pela convivência científico-sentimental;

-às queridas amigas Eliana Fadanelli e Vânia Slaviero,
por ter aprendido com elas a delicadeza de ser professor e o
significado de uma luta contínua, com valentia e fé;

-a mis hermanos brasileños, Aldo e Nora, e aos ojos de
mi comadrita Gessy, pelo incentivo recebido;

-quem leu e releu este trabalho, para corrigir os erros
portunhólicos e deixá-lo claro na língua poética de Camões foi meu
amigo Luiz Filipe Santos Hopf. A ele meu sincero agradecimento.

*-a la Promoción Esteban Bertolusso, del Don Bosco - La
Paz, por haber pasado las agradables horas de nuestra juventud.*

Dedico

El sueño de mis abuelos
se transformo en la
luz infinita que ilumina
mi alma. Mi oración
por papá Armando
y mamá Lucha.
A la mística abuelita Angelica.

A mis padres por la sencillez
de su sabiduria y la
fortaleza de su eterno perdón.

A mis hermanos: nos transportaron
del rincón escondido del universo
y nos juntamos aquí. Fue el
amor que nos trajo, fue la
fé que nos unio.

La paciencia se encarna
en el ser que me cuida y
proteje, en la mujer que
Dios me entrego.
A mi esposa.

La mitología y la ciencia
pierden toda su esencia
cuando me siento protector
de los eternos pequeños.
A mis plagas amadas,
mis hijos.

- Resumo -

Investigam-se, no presente trabalho, misturas de solventes por meio de funções lineares, equacionando-se parâmetros estáticos como densidade, número de moléculas por mililitro e viscosidade. Aplicam-se modelos lineares a misturas binárias, mostrando-se a consistência do método. A descrição das mesmas é corroborada com dados bibliográficos. Estudaram-se as misturas binárias hidroalcoólicas com metanol, etanol, 1 e 2-propanol e água.

O método de estudo é aplicado a misturas ternárias (fase única), com os solventes benzeno, metilisobutilcetona, ciclohexano, com os consolutos etanol e acetona, e água, conseguindo-se classificá-las face às interações entre os componentes. Assim, a fase única metilisobutilcetona - etanol - água é classificada como de interações fortes, a ponto de se formar uma associação na qual os componentes perdem sua identidade e passam a ser considerados como se fossem um novo solvente. Também encontram-se fases únicas como ciclohexano - acetona - água, de interações fracas, onde cada componente não é afetado pela presença dos outros.

Este método alternativo permite escolher a fase única apropriada ao processo separativo.

INTERACTIONS IN BINARY AND TERNARY SYSTEMS (BENZENE, CYCLOHEXANE,
METHYLISOBUTYKETONE, METHANOL, ETHANOL, ACETONE AND WATER).

- Abstract -

In the present study, chemical mixtures of solvents are investigated by means of linear functions using static parameters such density, number of molecules per mililitre and viscosity.

Linear models were applied to binary mixtures, and the consistency of the method is thoroughly shown. The description of the mixtures is based on bibliographic references.

The binary mixtures studied are composed of methanol, ethanol, 1 and 2-propanol and water.

The method of study is applied to ternary mixtures (single phase), composed of benzene, methylisobuthylketone or cyclohexane using as consolutes ethanol, and acetone, and water, allowing to a classification based on interactions among the components. Thus, the single phase methylisobuthylketone - ethanol - water is classified as one which has strong interactions, to the extent that the components lose their identity when associated and as a result it begin to be seen as a new solvent.

There are also single phases like cyclohexane - acetone - water, which present weak interactions insofar as each component is not affected by the presence of the others.

This alternative method allows for the choice of the single phase which best suits the separation process.

CAPÍTULO I

I. INTRODUÇÃO

Quando do início dos estudos sobre fase única, o objetivo era analisar se o processo separativo por esta técnica competia com o método clássico de extração em duas fases /93/. Após um razoável número de estudos realizados e de teses defendidas na área, pode-se concluir que existe uma equivalência entre ambos os métodos separativos. A maior diferença está no meio onde ocorrem as reações de formação dos compostos extraíveis.

No sistema convencional de duas fases, o composto extraível forma-se na fase aquosa e, por equilíbrio interfacial, transfere-se para a fase orgânica. Na extração por fase única, o composto forma-se num meio misto, onde coexistem uma parte aquosa e outra orgânica, homogeneizadas pela presença do solvente miscível em ambas as partes, chamado consoluto /93/.

O composto extraível, formado neste meio misto aquo-orgânico, é transferido junto com a parte orgânica quando se adiciona um excesso de água /94/, que desloca o equilíbrio de uma para duas fases.

Um meio misto, como a fase única, terá uma influência marcante sobre as reações de formação dos compostos extraíveis. Assim, é possível que não exista necessidade de que o ligante esteja na forma iônica para que aconteça a reação entre ele e o metal, condição imprescindível na extração convencional com

ligantes solúveis no solvente orgânico /139/. Isto permite supor que na fase única possam formam-se outros compostos complexos, de características diferentes dos formados numa fase aquosa altamente polar.

Outra diferença entre as duas técnicas é a possibilidade de separar compostos intermediários que são estáveis na fase única e não são observados na extração convencional, como acontece na extração do molibdênio em dois estados de oxidação /85/.

Embora o estudo das interações soluto-solvente em fase única esteja longe de se consolidar, é necessário, no prosseguimento dos estudos, conhecer melhor o comportamento da mistura ternária de solventes, que compõem e caracterizam a fase única, e saber se, uma vez formada, estes constituem uma associação semelhante a um só solvente /19/ (teoria do estado correspondente) e como muda esta associação com a variação das proporções dos componentes ou com a troca do consoluto /118/. Estas são algumas das questões prioritárias que ajudam a esclarecer os objetivos básicos do estudo.

No presente trabalho procura-se mostrar uma metodologia algébrica para equacionar parâmetros como densidade, número de moléculas por mililitro (NMPm) e viscosidade, de modo a analisar o tipo de associações presentes na fase única. Como a metodologia Regras Básicas das Misturas /133/ faz parte da proposta, ela será aplicada inicialmente a misturas binárias, cujos comportamentos e características já foram amplamente estudados por numerosos autores /19/, o que permitirá comparar os resultados, possibilitando uma visão mais crítica, para depois aplicá-la aos sistemas ternários de fase única.

A apresentação será desenvolvida em seis capítulos: nos três primeiros temos a conceituação do objetivo proposto e um levantamento bibliográfico sobre as principais teorias de líquidos, nos quais são analisados alguns temas que surgiram em estudos prévios de fase única. O capítulo quarto é dedicado à parte experimental, onde se descreve o material e os métodos utilizados. O capítulo quinto divide-se em duas partes: na primeira, encontram-se os métodos de análise matemática das misturas de solventes, nos quais se utilizam dados da bibliografia específica; na segunda parte, aplicam-se esses métodos no estudo dos sistemas líquidos ternários, com dados obtidos ao longo do estudo no laboratório. No capítulo sexto encontram-se as conclusões gerais e algumas sugestões para futuros estudos.

Existem dois anexos de temas que, embora específicos, serviram de complemento e auxílio: o primeiro é o método de medida da densidade de líquidos voláteis, a partir do índice de refração, a diferentes temperaturas (fórmula Potosí), e o segundo, o equacionamento do diagrama de fases de Gibbs-Rozeboom. Finalmente, apresenta-se um apêndice com os principais dados físico-químicos de cada componente estudado.

CAPÍTULO II

II. PROPOSIÇÃO

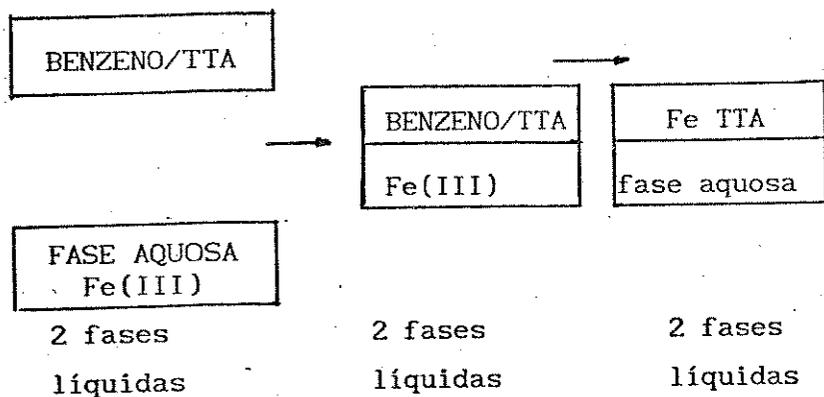
II.1 Hipótese e Objetivo Geral

II.1.1 Sistemas Separativos

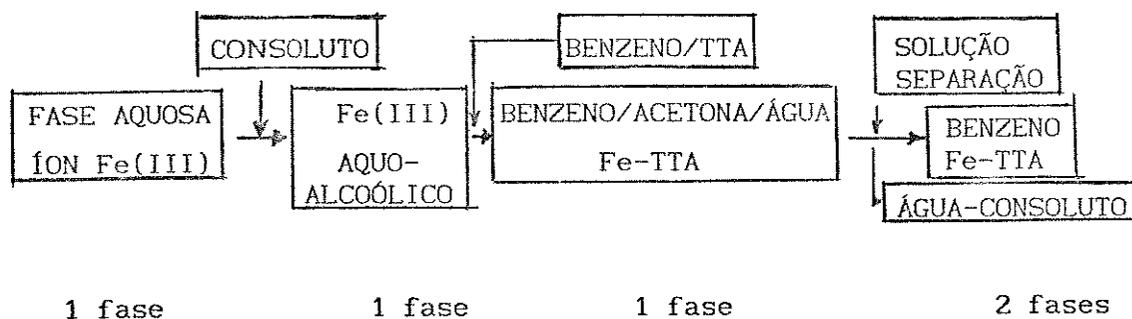
No seguinte diagrama de blocos (fig. 1) mostra-se esquematicamente as técnicas de extração líquido-líquido, tomando como exemplo uma separação de íon metálico Fe (III) com um ligante que provoca desdobramento alto de 10Dq e posição intermediária na série espectroquímica /23/. Esta característica do ligante significa que o complexo Fe(III) - Tenoiltrifluoroacetona (TTA) pode ser formado independentemente do meio, seja em meio aquoso ou na FU.

FIGURA 1. Diagrama de blocos Extração Convencional e Extração por Fase Única

Esquema I Extração líquido- líquido convencional



Esquema II- Extração líquido-líquido por FU



No diagrama de blocos da extração convencional mostra-se como o complexo Fe-TTA se forma na fase aquosa ou na interface e, devido ao equilíbrio interfacial do TTA, migra da fase aquosa para a fase orgânica.

Na fase Única o mesmo complexo forma-se num meio misto, pelo que não se descarta também a possibilidade de formar-se outros isômeros /139/ além do complexo Fe-TTA. Esta seria uma das diferenças fundamentais entre ambos processos extrativos.

O estudo aqui proposto tem como marco de referência estes processos separativos, especialmente no que diz respeito aos métodos de avaliação matemática, que permitem classificar os sistemas de FU face às suas propriedades físico-químicas.

II.1.2 Mecanismo Separativo em Fase Única

De todos os estudos feitos com a FU como sistema extrativo (93, 115, 17, 85) vem à tona um sem número de observações

muito próprias do comportamento deste sistema, que na maioria dos casos não apresenta analogia com a extração convencional. Daí surge naturalmente a curiosidade de conhecer como seriam os mecanismos dos processos extrativos em FU.

A miscibilidade total conseguida entre os componentes adicionados em proporções adequadas deu origem a uma idéia /139/ diferente sobre os estados de equilíbrio na transferência de material entre fases. As leis sobre extração convencional /91/ não podem ser aproveitadas para explicar os processos separativos da FU. Uma diferença entre ambas as técnicas reside na forma como o composto extraível é solvatado pelo solvente orgânico, já que na extração convencional a solvatação não é determinante no equilíbrio interfacial /139/ e, na FU, a solvatação poderia acontecer também no solvente orgânico e no consoluto presente.

Na separação convencional o complexo extraível, formado na parte aquosa, é mecanicamente posto em contato com a parte orgânica e, a seguir, extraído da fase aquosa /97/. Na FU, o comportamento é diferente: a parte orgânica já está em contato com a parte aquosa por meio do consoluto. Portanto a transferência de material, que é um dos fatores que determinam a velocidade de extração na técnica convencional, deixa de acontecer na separação por FU.

Quando se forma o complexo extraível na FU, pode-se esperar que ele auto-induza uma solvatação preferencial da água, do consoluto ou do solvente orgânico, dependendo disto a eficiência no processo extrativo.

Partindo desta hipótese, percebe-se que a extração está intimamente relacionada com as estruturas dinâmicas entre os

componentes da FU, cujas conformações tornam-se um parâmetro que, se conhecido, ajudará na escolha de uma FU apropriada para cada extração, tendo em vista uma maior seletividade da separação.

Também é curioso imaginar qual será a disposição espacial dos componentes da FU, tendo em vista que a insolubilidade entre o solvente orgânico e a água é superada pela adição do consoluto, mesmo que a nível molecular ainda permaneçam as diferenças entre ambos os componentes. Admitindo a hipótese geral de que a FU é um sistema estruturado, nos interessa, sobretudo, estudar o tipo de relação existente entre os componentes imiscíveis, porque, na medida em que seja possível conhecer esta relação, a escolha dos componentes da FU poderá ser feita de maneira mais específica, considerando-se a afinidade da FU com o composto a ser extraído.

O processo extrativo por FU, para um melhor estudo, pode ser dividido em dois aspectos:

- a. reações de formação do complexo extraível
- b. solvatação dos compostos formados

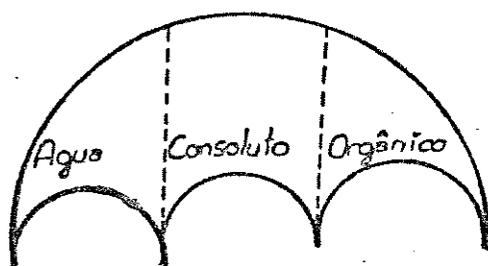
No primeiro (a), poderiam ser consideradas todas as reações que acontecem na formação do complexo extraível, como as substituições das moléculas de água de hidratação pelo novo complexante. Assim, o acerto do pHFU (escala arbitrária de acidez, definida para uma composição fixa de solventes para uma determinada FU) estaria modificando o íon metálico e protonando as moléculas de água, que poderiam sair da esfera de coordenação para o meio. Esta situação não tem importância na extração convencional, porque na saída de uma molécula de água protonada ela pode ser substituída por outra da fase aquosa. Porém, na FU, espera-se que esta substituição não seja direta, porque na saída

das moléculas de água de coordenação do íon metálico estas podem ser substituídas ou pelo consoluta ou pela água que faz parte da FU.

Também podemos montar hipóteses para o segundo aspecto (b), tentando imaginar como seria a provável solvatação dos compostos formados.

Foram traçados alguns desenhos esquemáticos, através dos quais é possível visualizar-se a noção de solvatação de forma mais específica. Propõe-se que a FU possa ser considerada como um novo solvente, constituído por partes diferentes, associadas da seguinte forma:

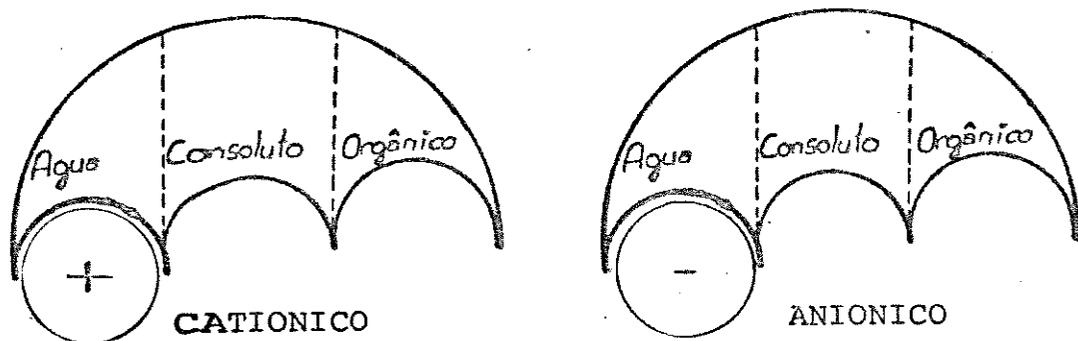
Figura 2 - Associação de Fase Única



Este desenho mostra que a parte aquosa não está em contato direto com a parte orgânica. A união entre ambas poderá ser feita através do consoluta, considerado um solvente que atenua as diferenças entre ambas as partes, conseguindo assim homogeneizar a FU.

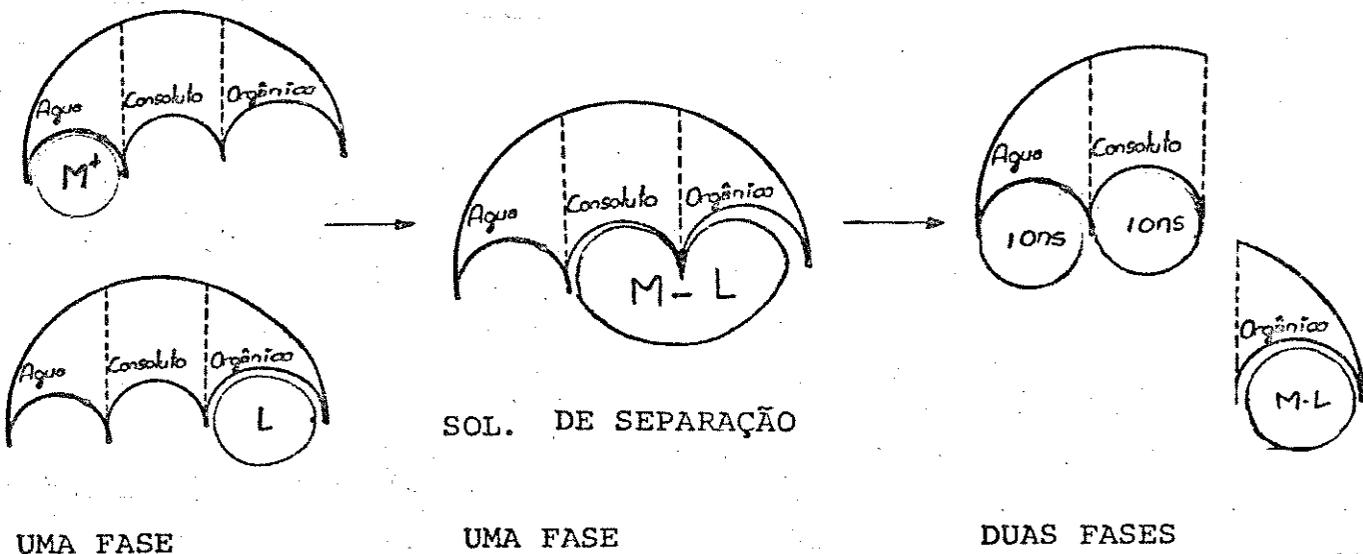
Os íons que participam das reações na formação do complexo extraível estariam solvatados, preferencialmente, com a parte aquosa da FU, como mostra a seguir a figura 3:

Figura 3. Solvatação iônica na FU



Uma vez que o ligante é, geralmente, uma molécula orgânica, existirá uma afinidade maior pelo solvente orgânico. A reação entre o íon metálico e o ligante na FU se daría entre as partes de solvatação diferente. Este processo não tem análogo na extração convencional /139/. Desta forma imaginou-se um provável mecanismo, apresentado na figura 4:

FIGURA 4: Possível mecanismo de extração em FU



O complexo extraível M-L estaria solvatado pela parte orgânica da FU ou, como alternativa, com o consoluto, para que no momento da ruptura da FU /93/ ele fosse extraído e separado pela parte orgânica. Desta forma, existiriam duas alternativas para

melhorar a seletividade da reação de formação do composto extraível: a primeira seria montar uma FU que permitisse uma troca fácil das esferas de solvatação /47/, deixando passar o complexo extraível da parte aquosa para a parte orgânica; a segunda alternativa seria montar uma FU na qual a parte orgânica tivesse uma alta afinidade pelo complexo formado, de modo a acontecer uma captura do complexo pela parte orgânica, conseguindo-se desta forma altas percentagens na extração. Estudos nesta direção são vitais para consolidar conceitos sobre a FU.

Em termos gerais, a proposta deste estudo é avaliar as diferenças entre alguns sistemas de FU, tendo em vista verificar a possibilidade da formação de associações intermoleculares entre os componentes da FU, partindo da hipótese de que o processo separativo por FU possa acontecer através do mecanismo apresentado.

II.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

Embora exista uma excelente perspectiva para os estudos sobre a conformação da FU, a maneira de abordar o assunto teve de ser restrita, de forma a atingir-se uma objetividade no estudo. Especificamente, pretendeu-se montar modelos matemáticos através de relações com parâmetros estáticos, como índice de refração e viscosidade.

Toda a modelagem matemática pode ser confirmada com a bibliografia existente sobre FU, relacionada principalmente com os aspectos separativos. Os modelos serão montados em termos de

funções lineares, de acordo com as regras de Kay /63/ para as propriedades críticas e também tendo em vista a análise das propriedades aditivas da matéria /20/, que apresentam base matemática adaptável à álgebra linear /103/.

Uma das formas para testar modelos estruturais /98/ seria analisar a existência de interações entre os componentes da FU, ou seja, encontrar contrações ou expansões na FU, com respeito aos componentes puros; isto seria um primeiro motivo para imaginar a existência de aglomerados ordenados no solvente-FU. Assim sendo, a FU teria que ser estudada, na medida do possível, fora das distorções ocasionadas pela presença de íons estranhos como normalmente se analisam as interações soluto-solvente /34,122/ porque os íons, sejam positivos ou negativos, ocasionam fenômenos de distorção, estudados nas interações soluto-solvente /106,12/. Conseqüentemente, para estudar a FU, propomos especificamente que as medidas físico-químicas sejam isentas dos efeitos de campo/106/ ou de qualquer outra perturbação que possa interferir nas estruturas existentes na FU.

Desta forma, também fica fora de cogitação estudar a FU com indicadores ou corantes, cujos comportamentos dependem do tipo de solvatação entre o solvente (FU) e o corante, aparecendo um deslocamento batocrômico ou hipsocrômico /121/, que é proporcional à energia envolvida no processo de solvatação (solvatocromia), embora esta metodologia seja bastante usada como técnica específica nas interações soluto-solvente /74/.

Os estudos das interações e o tipo de associação existente na FU são motivo fundamental do presente trabalho.

Especificamente, podemos colocar três objetivos específicos que são fundamentais:

- Estudar as interações existentes na FU através de dados físico-químicos e cálculos lineares, que combinem as características dos componentes quando puros, de forma a serem comparados com os resultados experimentais da mistura homogênea;

- Deduzir funções lineares em sistemas de dois componentes e apreciar os tipos de efeitos existentes, de maneira a fornecer subsídios que possam ser aplicados em sistemas de três componentes (FU);

- Montar gráficos que permitam interpretar melhor a relação entre as proporções dos componentes e qualquer medida que sirva como parâmetro.

Os objetivos descritos são, basicamente, os limites dentro dos quais se pretende tipificar o comportamento da FU.

CAPÍTULO III

III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

III.1 ESTADO LÍQUIDO

Todos os estudos sobre o estado líquido, que geralmente é definido recorrendo-se a uma comparação com os outros estados, ressaltam sua característica "sui-generis". Assim, considera-se o estado líquido como intermediário entre o estado gasoso e o sólido. Esta comparação prevê, de alguma forma, que os gases e os sólidos são suficientemente conhecidos, podendo servir de modelo comparativo no estudo das analogias e diferenças existentes com os líquidos.

Os líquidos têm uma rigidez maior que os gases, e menor se comparada com os sólidos. A energia cinética translacional nos gases é alta e nos sólidos é considerada nula, restando aos líquidos, novamente, a situação intermediária entre ambos.

O maior inconveniente que se tem no estudo do estado líquido é a inexistência de uma teoria consagrada, que seja o reflexo do comportamento deles. Inclusive, nega-se, a princípio, a possibilidade de encontrar-se uma equação de estado geral para os líquidos /92/. A maioria dos modelos para líquidos são extrapolações do comportamento de sólidos ou de gases.

Nos gases é possível imaginar o movimento de translação molecular e não há inconveniente em relacioná-lo com a temperatura. Também pode-se representar as magnitudes da

velocidade de acordo com o tamanho da molécula: isto é possível devido à existência de uma energia total dada pelo produto PV (pressão vezes o volume), o que significa um conhecimento detalhado sobre o comportamento dos gases, que decorre de se ter modelos matemáticos precisos.

O mesmo pode ser dito para os sólidos. As leis de Bragg /24/ da difração de raios X, permitem calcular distâncias interatômicas nas celas unitárias, possibilitando conhecer o arranjo espacial ou estrutura cristalográfica.

Entre ambos os estados abre-se um leque de distintos comportamentos, que variam entre líquidos mais parecidos com gases até líquidos mais próximos dos sólidos. Quer dizer, dependendo do líquido estudado pode-se aplicar um modelo extrapolado dos gases ou dos sólidos. Observa-se, de qualquer forma, a inexistência de modelos consistentes para serem aplicados aos líquidos. Este foi o principal obstáculo encontrado no decorrer do presente estudo.

A seguir serão expostas, de forma resumida, algumas teorias sobre líquidos, abordando distintos aspectos na compreensão deste estado da matéria.

III.2 TEORIAS CLÁSSICAS

A necessidade de teorias aprimoradas sobre os líquidos surgiu /54,61,113/ diante da importância de compreender os mecanismos de partição em cromatografia e em outros sistemas separativos /17,84/.

Assim, por exemplo, a polaridade, que ainda é conceitualizada através de métodos empíricos /54/, é um parâmetro válido no ajuste de diversos modelos experimentais para líquidos. Uma das maneiras de medir a polaridade de misturas é através de uma função empírica, que considera os parâmetros δ de Hildebrand /88/, otimizando-os em função do processo cromatográfico. Para equacionar a polaridade concretamente, consideram-se os diversos δ de Hildebrand: de solubilidade, dispersão, orientação (dipolo), excitação protônica, doação protônica, força do solvente em absorção por albumina e, finalmente, viscosidade. Com todos os δ otimizados, de forma a maximizar o valor de K (que é uma constante de equilíbrio entre a fase móvel e a fase estacionária), a polaridade da fase móvel torna-se aproximadamente igual à polaridade da fase estacionária.

Todo este tratamento, de importância prática na cromatografia, é associado diretamente ao conceito de líquido e das "estruturas" nele existentes /137/.

Pode se ver que, dependendo do modelo de líquido adotado, ter-se-á uma explicação sobre um determinado fenômeno /122,123/.

Da mesma forma que os parâmetros δ de Hildebrand servem como elementos de comparação na cromatografia, existem outros, como os Π^* que identificam novas escalas para diversas propriedades: trata-se da teoria de Kammler-Taft /1/, onde se propõe uma nova escala para quantificar o efeito do solvente sobre as transições $\Pi - \Pi^*$, $p - \Pi^*$. Os valores Π^* foram obtidos por meio de ajustes com solvente padrão, estabelecendo-se escalas empíricas de solventes baseadas em dados espectroscópicos ou resultados de reatividade química.

A função é:

$$(X Y Z) = (X Y Z) + S\Pi^*$$

onde $(X Y Z)$ é o valor de uma propriedade do solvente em estudo e $(X Y Z)$ é o valor da mesma propriedade em ciclohexano (considerado como solvente padrão). S é a medida da susceptibilidade e efeitos polares.

Kammler e Taft, ao escolherem o ciclohexano como solvente de referência, partiram da hipótese dele ser um solvente que não tem ligações Π e, portanto, sua polarizabilidade será mínima. Trata-se de um hidrocarboneto cuja atividade está relacionada com sua estrutura cíclica.

A escala é conhecida como "escala de polaridade Π^* " e foi montada sobre os efeitos de deslocamento solvatocrômico de diferentes indicadores /1/. Assim, são fornecidos diferentes valores Π^* para cada solvente, conforme listados a seguir:

Tabela 5. Valores Π^* para diversos solventes, segundo a teoria de Kammler-Taft.

SOLVENTE(*)	Π^*
ciclohexano	0.000
etanol	0.540
benzeno	0.588
acetona	0.683
anidrido acético	0.747
DMSO	1.000
água	1.090

Referência /60/.

Embora exista uma compatibilidade entre os valores de Π^* e a polaridade dos solventes situados nos extremos da tabela, é muito discutível o valor do benzeno, próximo do etanol, já que as diferenças entre as constantes dielétricas e os momentos dipolares entre ambos são acentuadas.

Na medida em que surgiam questionamentos sobre esta nova escala Π^* , foram efetuadas novas medidas e, principalmente, deduzidas equações ampliadas. Assim /60/, a equação

$$(X Y Z) = (X Y Z)_0 + a\alpha + b\beta + cSPPE$$

representa o valor da propriedade em questão (X Y Z), comparada com o valor da mesma propriedade para o ciclohexano $(X Y Z)_0$, onde α é a escala ácida das ligações doadoras de hidrogênio, β é a

escala básica das ligações aceptoras de hidrogênio e SPPE é o termo relativo ao efeito polaridade-polarizabilidade do solvente. Os valores a, b e c são obtidos por meio de ajustes por regressão linear para os diferentes solventes.

Trabalhos posteriores de Kammler e Taft melhoraram os valores de Π^* /127,128,71/, destacando o comportamento entre o solvente (meio) e um corante padrão, consequência das transições eletrônicas no corante, influenciadas pelo solvente. Também foram estudados deslocamentos de dimetil-selênio em ressonância magnética nuclear, o que aprimorou ainda mais os valores de Π^* . Um trabalho mais recente /113/ aplica esta teoria na cromatografia líquida de alta resolução obtendo resultados que permitem compreender melhor os mecanismos deste método separativo.

Mostrou-se, com algum detalhe, a teoria de Kammler-Taft pela necessidade de colocar o leitor no panorama ainda indefinido do estudo dos líquidos e por achar que as teorias sobre líquidos não são suficientemente explícitas como as dos sólidos ou gases.

As teorias mais usadas nos líquidos baseiam-se em modelos dinâmicos /109/. Assim, existem estudos sobre o efeito do solvente sobre a basicidade de piridinas 4-substituídas, estudo este realizado com modelos de supermolécula-cavidade, que é uma forma de interpretar as associações moleculares nos líquidos. O método de cálculo utilizado neste caso foi CNDO/2 /34/.

De uma forma geral, os estudos experimentais sobre líquidos utilizam técnicas de difração de raios X /99,24/ e/ou difração neutrônica /24/ a altas pressões. Este tipo de estudo conduziu ao modelo de esferas-buracos, propondo que o líquido estaria constituído por moléculas e, ao mesmo tempo, por espaços

vazios, que no conjunto justificam um comportamento fluido, natural do estado líquido /6/.

Rowlinson /112/, um dos maiores especialistas no assunto, classifica os fluidos segundo o aumento da sua ordem estrutural-molecular:

1 - Gases nobres: de moléculas monoatômicas, sem associações e de simetria esférica. Aqui deve ser considerada uma exceção muito importante, que é a do hélio, cujo comportamento anômalo foi explicado pela mecânica quântica, dando para Lev Davidovitch Landau, autor do estudo, o prêmio Nobel em Física de 1962 /31/.

2 - Moléculas diatômicas homonucleares, como as de hidrogênio, nitrogênio, e moléculas diatômicas heteronucleares, de momento dipolar desprezível como o monóxido de carbono.

3 - Hidrocarbonetos de baixo peso molecular e outras substâncias não polares, como o tetracloreto de carbono.

4 - Substâncias polares simples como o anidrido sulfuroso e haletos de metila: estas moléculas apresentam interações tipo dipolo permanente.

5 - Moléculas de grande polaridade ou assimetria elétrica como: água, amônia.

Mediante esta classificação /112/, verifica-se que os fluidos foram estudados principalmente nas suas propriedades elétricas devido ao conhecimento detalhado da constante dielétrica e do momento dipolar. Contudo, novos estudos, que combinam a ordem molecular a curtas distâncias, característica essencial dos líquidos com as propriedades elétricas, começaram a aparecer a partir de década de 1960 / 7 /.

Classicamente, os estudos sobre líquidos abrangem dois aspectos: as propriedades estáticas e as propriedades dinâmicas.

As propriedades estáticas são:

- a - termodinâmicas, que analisam comportamento em equilíbrio /7/ através de equações de estado;
- b - mecânica de fluidos, assumindo a característica de que os líquidos são fundamentalmente fluidos contínuos;
- c - propriedades parecidas com as dos gases. Estas propriedades são estudadas em condições supercríticas;
- d - funções de distribuição molecular: resultado do tratamento matemático, em meios isotrópicos /8/, dos difratogramas de raios X ou, mais recentemente, de espalhamento neutrônico;
- e - propriedades eletromagnéticas, especialmente tratando a polaridade e a polarizabilidade.

Nas propriedades dinâmicas podemos citar:

- a - técnicas espectroscópicas, que analisam as funções de distribuição dependentes do tempo;
- b - propriedades parecidas às dos sólidos, analisadas com perturbações mecânicas de alta frequência.

As classificações mostram dois pontos de vista diferentes: para Rowlinson, os estudos sobre líquidos baseiam-se em seu grau de ordenamento estrutural; para Barton /7/, os

líquidos têm comportamento e propriedades que se revelam em relação ao tipo de medida que seja feito. Assim sendo, as propriedades dinâmicas como, por exemplo, a viscosidade fornecem informações que podem ser interpretadas molecularmente. Por outro lado, quando um líquido é submetido a alta pressão, criando uma perturbação temporária, de estado crítico, torna-se possível analisar a semelhança do líquido ao sólido e, com esta informação, sugerir algumas estruturas prováveis.

Chamou-nos a atenção que muitos dos estudos em líquidos sejam basicamente trabalhos em teorias probabilísticas. Destacam-se, entre os mais importantes, os modelos computacionais de Monte Carlo /32/, justamente em homenagem ao cassino mais famoso do mundo. A relação entre a simulação computacional e as teorias sobre líquidos surge no cálculo da função de distribuição radial, que permite descrever o comportamento do líquido por modelos vetoriais que localizam as moléculas em posição e tempo.

Nesta linha, Rahman e Stillinger publicaram um estudo sobre a dinâmica molecular da água líquida /109/, considerando 216 moléculas rígidas com densidade igual a 1 g/ml. Junto às leis da mecânica clássica foram incorporados termos de potenciais pares efetivos, para definir de maneira mais exata as interações existentes na água. No estudo examinam-se as propriedades estáticas e dinâmicas numa temperatura de referência de 34,3°C. Na montagem do modelo hamiltoniano da água, além de tratá-la como um rotor assimétrico rígido, utiliza-se um potencial efetivo que depende da separação oxigênio-oxigênio. Trata-se principalmente de um estudo que, pelo detalhe matemático exposto, torna-se um bom artigo para ser lido por quem não é um especialista na área.

Prosseguindo com as teorias clássicas, escolhemos algumas teorias pelo seu significado no contexto científico e especialmente porque serão citadas na bibliografia.

A seguir, será analisada detalhadamente a teoria de Viktor Gutmann, de especial importância na descrição quali-quantitativa das interações no estado líquido.

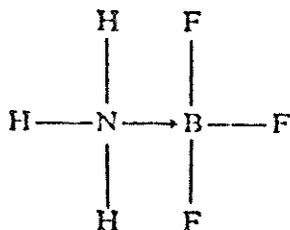
III.2.1 TEORIA DE VIKTOR GUTMANN

Os primeiros trabalhos publicados desta teoria datam de 1954 e, portanto, não se trata de um trabalho recente. Porém, a teoria em si criou uma autoconsistência na medida em que foram aparecendo novos estudos experimentais de apoio científico aos conceitos desenvolvidos por Gutmann. No livro "*Abordagem das interações moleculares. Modelo doador-aceptor*" (1978), dá-se uma ampla visão sobre as interações soluto-solvente. Mesmo antes de se analisar esta teoria, pode ser dito que se trata do estudo mais crítico e profundo sobre o assunto /43/.

III.2.1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

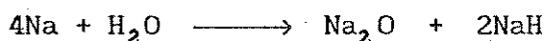
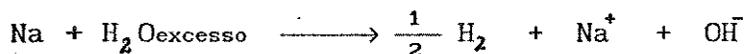
Os ácidos de Lewis são moléculas ou íons capazes de aceitar elétrons, sendo que essa aceitação deve-se à configuração eletrônica externa incompleta do íon ou molécula. Embora esses mesmos conceitos não sejam geralmente aplicados às reações de oxido-redução, eles são suficientemente amplos para que este tipo de reação possa ser considerado também nesses termos.

Analisando as moléculas de NH_3 e BF_3 ,



pode-se observar que os elétrons doados do nitrogênio para o boro fazem com que este tipo de interação classifique ambas as moléculas de acordo com os conceitos de ácido-base.

As interações do tipo doador-aceptor são o pilar da teoria de Gutmann /44/, e ressalve-se, também, que um ponto normalmente ignorado é a grande influência que a molécula recebe do ambiente em que ela está. Por exemplo, a água é um doador na presença de íons metálicos, aceptor na presença de vários ânions, forte redutor com flúor e, finalmente, oxidante com o sódio.



As duas reações justificam a importância da atuação do solvente. Conseqüentemente, a idéia atual do comportamento de uma molécula é apreciada em termos do sistema global.

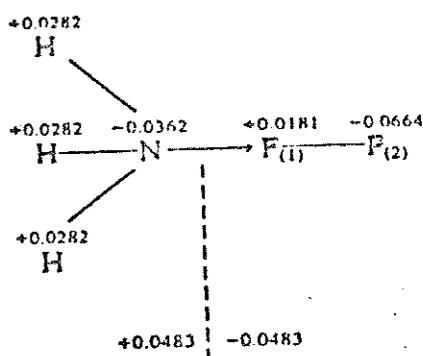
A visão do tratamento de Gutmann tem a seguinte direção:

- a. todas as interações intermoleculares são do tipo coordenativo;
- b. as regras de variabilidade molecular em diferentes

meios são dadas com base em dados cinéticos e termodinâmicos.

III.2.1.2 REORDENAMENTO DA DENSIDADE DE CARGA OCACIONADO PELAS INTERAÇÕES INTERMOLECULARES

Por meio de medidas de ressonância magnética nuclear, observou-se que a interação entre NH_3 e F_2 reordena as cargas líquidas em cada átomo, conforme o seguinte esquema:



Os reordenamentos da densidade de carga são devidos às mudanças da posição dos núcleos relativa às nuvens eletrônicas, ou à mudança na fração de carga dos átomos, com o respectivo aumento na polaridade. Esta é uma forma de demonstrar que a estrutura da molécula não é rígida mas, sim, que ela se adapta ao meio.

A variabilidade estrutural de uma molécula em diferentes solventes é refletida na sua atividade química diferente em cada ambiente, o que é explicado pelo modelo doador-aceptor.

O conceito doador-aceptor é alicerçado na comparação das estruturas de equilíbrio em solventes diferentes e independe das forças de ligação. As diferenças conformacionais são relacionadas

com as propriedades cinéticas e termodinâmicas.

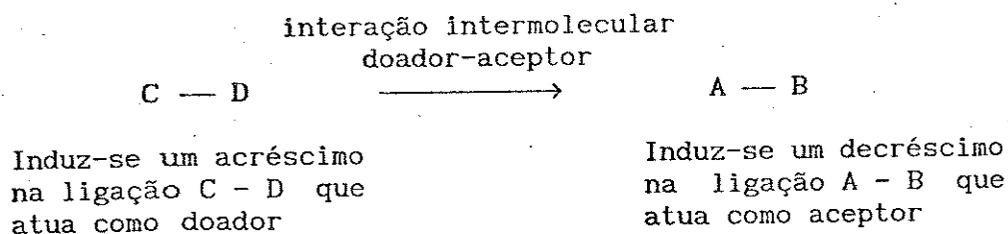
Os rearranjos da densidade de carga são devidos à transferência eletrônica e aos efeitos de polarização, que resultam da interação entre o íon acceptor e o íon doador na formação conjunta do aduto.

O SbCl_5 foi escolhido como substância padrão para estudar todos os solventes com características doadoras. As medidas energéticas entre o SbCl_5 e um solvente qualquer, fornecem dados que permitem classificar o tipo de solvente, quer dizer: se o ΔH para o aduto diminui, o comprimento da ligação Sb-O , entre o aduto e um solvente oxigenado diminui, e as ligações Sb-Cl são alongadas.

De forma resumida, descreve-se as três leis que Gutmann propõe para conceitualizar o modelo acceptor-doador, conhecidas como "*Regras da Variação do Comprimento da Ligação*".

a. Primeira Regra

A interação intermolecular doador-acceptor induz efeitos intermoleculares.



Alguns dados do SbCl_5 com solventes doadores são apresentados na tabela seguinte.

Tabela 3.1 Distâncias internucleares e ângulos de ligação em complexos $\text{X} = \text{O} \rightarrow \text{SbCl}_5$
 SbCl_5 como referência.

Doador	$-\Delta H_{\text{D. SbCl}_5}$ (kCal.mol ⁻¹)	distancia media Sb-Cl (pm)	distancia Sb ← O (pm)	angulo Cl-Sb-O (graus)
TCEC	0.2	231	240	82.6
PhCOCl	2.3	231	219	83.8
POCl ₃	11.7	233	217	85.8
Ph ₂ SO	—	235	216	86.6
Me ₂ SO ₂	14.0	235	212	86.4
DMF	26.6	235	205	87.0
HMPA	~38.0	236	205	88.3
Cl ⁻	—	247	194	90.0

*Referência /43/.

Esta regra pode ser ampliada para explicar as constantes de força de cada ligação e, desse ponto de vista, a sua relação com a espectroscopia é direta, porque variações da constante de força se detectam com efeitos batocrômicos e hipsocrômicos. Esse deslocamento da frequência de absorção foi bem estudado para o I_2 , como se pode apreciar nas figuras 5-6. O "blue shift", deslocamento para o azul, é mais conhecido, em português, como deslocamento hipsocrômico /121/.

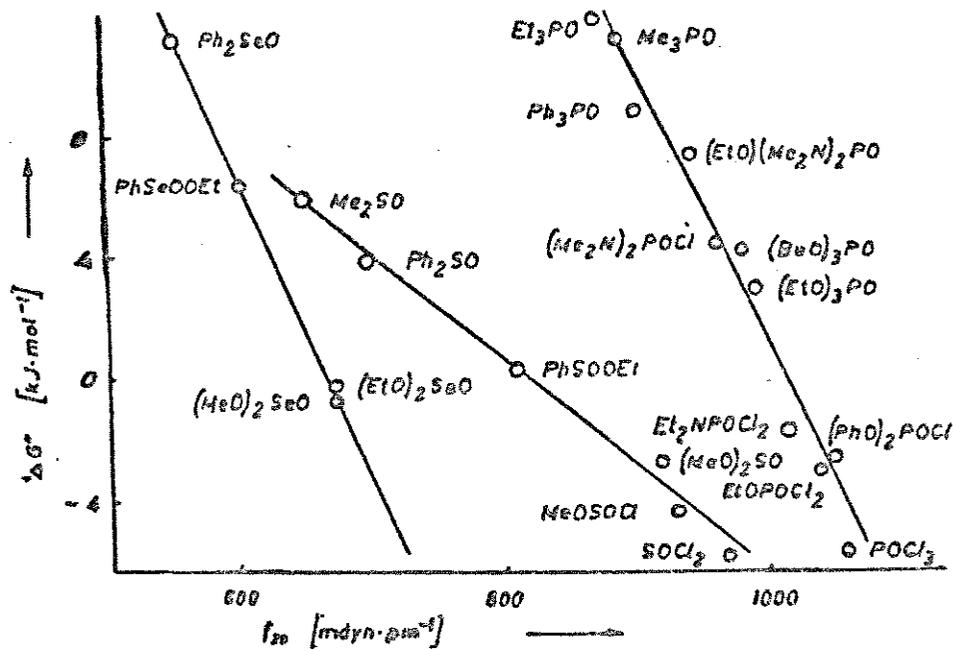
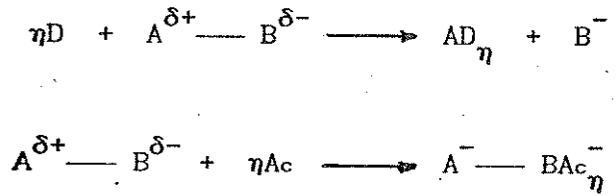


Figura 5. Relação ΔG° para o equilíbrio $D + I_2 \rightleftharpoons D \cdot I_2$ em CCl_4 e constantes de força do grupo de coordenação ZO da molécula doadora.

(Referência /43/).

Finalmente, a maior ou menor efetividade do solvente em formar o aduto doador-aceptor pode ser medida em termos da sua donicidade. Desta forma, um solvente terá uma donicidade maior quando os elétrons sejam doados facilmente.



As equações acima ilustram (a primeira) o mecanismo de localização de um solvente doador (D), ionizando o composto polar A-B, e (a segunda) o solvente acceptor interagindo para formar o aduto BAc_{η}^{-} .

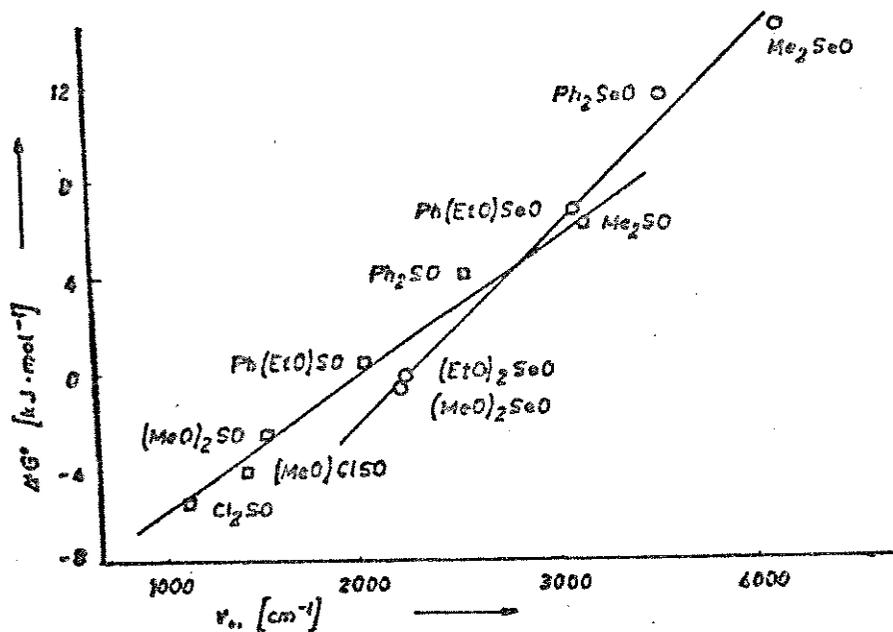
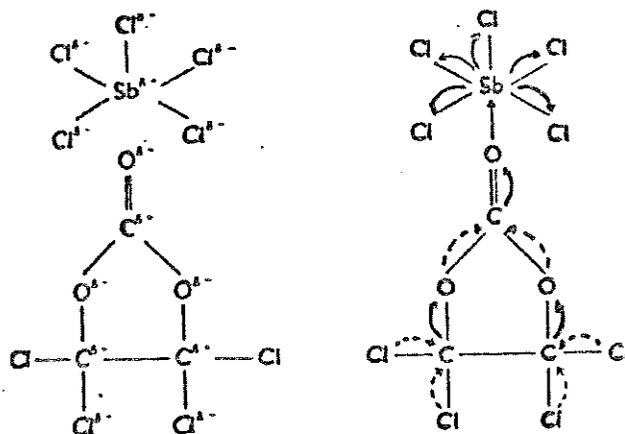


Figura 6. Relação entre ΔG° para o equilíbrio $D + I_2 \rightarrow DI_2$ e o deslocamento hipsocrômico (Referência /43/).

b. Segunda regra

As variações das distâncias internucleares não estão localizadas só nas ligações adjacentes aos sítios de interação intermoleculares, mas espalhadas ao longo de toda a molécula, induzindo alterações nas ligações moleculares.



Espécie não complexada

Espécie complexada

Figura 7. Efeitos indutivos de complexação intermolecular.

(Referência /43/).

A figura mostra como todo o "efeito cooperativo" existente não está confinado apenas ao aduto formado, mas a toda a estrutura molecular, dando-se condições para reordenamentos moleculares na solução.

c. Terceira regra

A relação entre o comprimento da ligação e o número de coordenação pode ser interpretada pela teoria do campo cristalino e, aplicando-se esses conceitos, é possível ampliar o modelo doador-aceptor de maneira a incluir os efeitos eletrônicos e suas contribuições geométrico-espaciais na formação do aduto.

Tabela 3.2 Comprimento da ligação M - X em moléculas
 ceptoras e nos complexos doador-aceptor.*

ceptor	M - X (pm)	ion complexo	X - M (pm)
CdCl ₂	223.5	CdCl ₆ ⁴⁻	253
SiF ₄	154	SiF ₆ ²⁻	171
TiCl ₄	218-221	TiCl ₆ ²⁻	235
ZrCl ₄	233	ZrCl ₆ ²⁻	245
GeCl ₄	208-210	GeCl ₆ ²⁻	235
GeF ₄	167	GeF ₆ ²⁻	177
SnBr ₄	244	SnBr ₆ ²⁻	259-264
SnCl ₄	230-233	SnCl ₆ ²⁻	241-245
SnI ₄	264	SnI ₆ ²⁻	285
PbCl ₄	243	PbCl ₆ ²⁻	248-250
PF ₅	154-157	PF ₆ ⁻	173
SbCl ₅	231	SbCl ₆ ⁻	247
SO ₂	143	SO ₄ ²⁻	150
SeO ₂	161	SeO ₄ ²⁻	174
ICl ₃	230	ICl ₄ ⁻	236
I ₂	266	I ₃ ⁻	285

*Referência /43/.

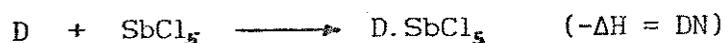
O fato de se ter tomado o SbCl₅ como referência para estudar as interações deve-se à sua estrutura piramidal, que favorece a formação de complexos octaédricos que excluem os impedimentos estéricos do aduto.

III.2.1.3 PARÂMETROS EMPÍRICOS PARA AS PROPRIEDADES DOADORAS E ACEPTORAS

III.2.1.3.1 O NÚMERO DOADOR - DN

Gutmann usou o termo "número doador" ou, mais especificamente, "donicidade", a fim de ter representação independente do solvente para a habilidade da molécula em doar seus elétrons.

Define-se como donicidade o valor da entalpia molar para a reação doador (D) com SbCl_5 , como referência acceptora, em uma solução 10^{-3}M de diclorometano.



Para outros solventes, o número doador pode ser obtido de forma indireta por deslocamento do ^{23}Na em ressonância magnética nuclear.

Tabela 3.3 Número doador (DN) para vários solventes, obtidos de medidas calorimétricas em soluções 10^{-3}M de diclorometano com SbCl_5 como padrão*

SOLVENTE	DN	SOLVENTE	DN
1,2-Dichlorethane (DCE)	-	Ethylene carbonate (EC)	16.4
Benzene	0.1	Phenylphosphonic difluoride	16.4
Thionyl chloride	0.4	Methyl acetate	16.5
Acetyl chloride	0.7	n-Butyronitrile	16.6
Tetrachloroethylene carbonate (TCEC)	0.8	Acetone (AC)	17.0
Benzoyl fluoride (BF)	2.3	Ethylacetate	17.1
Benzoyl chloride	2.3	Water	18.0
Nitromethane (NM)	2.7	Phenylphosphoric dichloride	18.5
Nitrobenzene (NB)	4.4	Diethyl ether	19.2
Acetic anhydride	10.5	Tetrahydrofuran (THF)	20.0
Phosphorus oxychloride	11.7	Diphenylphosphoric chloride	22.4
Benzonitrile (BN)	11.9	Trimethyl phosphate (TMP)	23.0
Selenium oxychloride	12.2	Tributyl phosphate (TBP)	23.7
Acetonitrile	14.1	Dimethyl formamide (DMF)	26.6
Tetramethylenesulfone (TMS)	14.8	N-Methyl pyrrolidinone (NMP)	27.3
Dioxane	14.8	N-Dimethyl acetamide (DMA)	27.8
Propandiol-(1,2)-carbonate (PDC)	15.1	Dimethyl sulfoxide (DMSO)	29.8
Benzyl cyanide	15.1	N-Diethyl formamide (DEF)	30.9
Ethylene sulphite (ES)	15.3	N-Diethyl acetamide (DEA)	32.2
iso-Butyronitrile	15.4	Pyridine (PY)	33.1
Propionitrile	16.1	Hexamethylphosphoric triamide (HMPT)	38.8

*Referência /43/.

O número doador está associado à entalpia e, portanto, cumpre as leis aditivas normais em dimensões energéticas. O mérito deste modelo está em considerar os números doadores como medidas quantitativas na formação do aduto.

III.2.1.3.2 NÚMERO ACCEPTOR - AN

Da mesma forma como para o número doador, o número acceptor é obtido utilizando um composto padrão. Sua medida é feita a partir do deslocamento químico do ^{31}P em ressonância magnética nuclear, usando-se óxido de trietilfosfina como substância padrão em hexano.

Tabela 3.4 Número acceptor (AN) de vários solventes.

SOLVENTE	AN	SOLVENTE	AN
Hexane (reference solvent)	0.0	PDC	18.3
Diethyl ether	3.9	CH_3CN	19.3
Tetrahydrofuran (THF)	8.0	DMSO	19.3
Benzene	8.2	CH_2Cl_2	20.4
CCl_4	8.6	Nitromethane (NM)	20.5
Diglyme	10.2	CHCl_3	23.1
HMPA	10.6	<i>i</i> -Propanol	33.5
Dioxane	10.8	Ethyl alcohol	37.1
Acetone	12.5	Formamide (FA)	39.8
<i>N</i> -Methyl pyrrolidione (NMP)	13.3	Methyl alcohol	41.3
DMA	13.6	Acetic acid	52.9
Pyridine	14.2	Water	54.8
Nitrobenzene (NB)	14.8	SbCl_5 in DCE	100.0
Benzonitrile (BN)	15.5	CF_3COOH	105.3
DMF	16.0	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	126.1
Dichloroethylene carbonate	16.7	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	129.1

* Referência /43/.

Em contraste com parâmetros clássicos, como constante dielétrica, momento dipolar, polarizabilidade, o número aceptor permite a interpretação de resultados em RMN, IV, Raman, UV/VIS e também de dados cinéticos.

Um cálculo aproximado da energia de ligação coordenativa é obtido facilmente pela seguinte relação:

$$\Delta H = \frac{DN \cdot AN}{100}$$

Isto permite estimar a magnitude energética da reação de formação do aduto num determinado meio.

III.2.1.4 SOLVATAÇÃO EM MISTURAS DE SOLVENTES

SOLVATAÇÃO PREFERENCIAL

Numa mistura de água e etanol, o íon Ni(II) é solvatado preferencialmente pela água, mas numa mistura piridina e água o mesmo cátion é solvatado pela piridina.

Este comportamento demonstra a especificidade da solvólise para com o soluto. É por esta particularização solvolítica que o presente estudo pode adquirir importância, na tentativa de analisar as misturas de solventes.

Para estudar melhor o comportamento de mistura de dois solventes, Gutmann conceituou o "ponto de isossolvatação", que se define como a composição limite da mistura de solventes que mantém as mesmas propriedades do soluto, antes de começar a alterar o comportamento com respeito aos solventes puros.

III.2.1.5 HOMOSSELETIVIDADE E

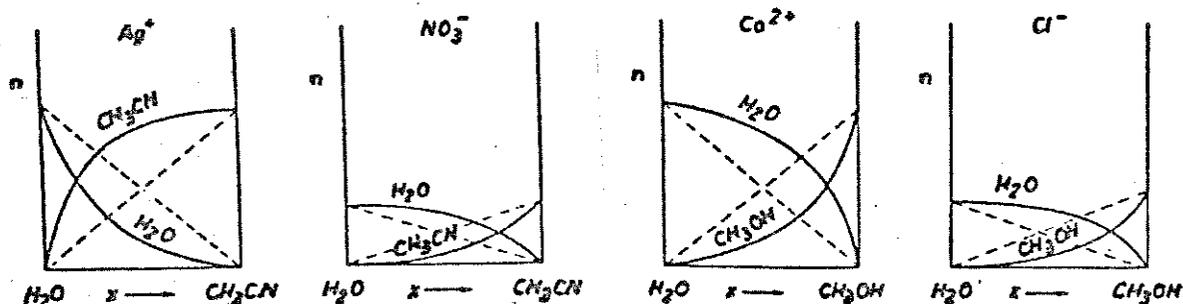
HETEROSSELETIVIDADE

Ao estudar o comportamento de AgNO_3 numa mistura água-acetonitrila e CaCl_2 em água-metanol, pôde-se ver que a prata era solvatada preferencialmente pela acetonitrila e o íon nitrato era fortemente influenciado pela água, produzindo-se assim uma solvólise heterosseletiva. Por outro lado, o cálcio e o cloreto são solvatados preferencialmente pela água, caracterizando uma homosseletividade.

Figura 8. Solvatação homosseletiva e heterosseletiva.

Heterosseletiva

Homosseletiva



$n \rightarrow$ número doador

$x \rightarrow$ fração molar

A solvólise heterosseletiva adquire importância nos processos extrativos de duas fases, o que pode ser cogitado nos estudos de separação por FU.

III. 3 A FASE ÚNICA

Acreditamos que o termo FU não se deve, apenas, ao fato de haver uma fase homogênea, mas por ela ser singular, sem paralelo entre os métodos separativos. Isto pode envolver até um certo exagero por parte de quem está trabalhando na área, contudo serão expostos alguns dos motivos pelos quais surge essa euforia nos trabalhos em fase única.

Existem duas alternativas no tratamento da FU: como método separativo e como solvente de reação.

No primeiro caso, muitos estudos foram feitos seguindo a linha de pesquisa iniciada por Martins /93/. O estudo pioneiro tinha um caráter exploratório, tendo-se iniciado com um levantamento do comportamento ácido-base para diferentes substâncias. Em termos gerais, a nova técnica apresentou condições de separar Fe e Co em percentagens maiores que 99% .

Um comportamento observado que chama a atenção neste primeiro estudo é que a adição de um terceiro íon pode promover a separação de outros dois íons (Fe com Cu e Co), o que foi confirmado posteriormente por Bezerra da Silva /14/.

Um estudo posterior /120/ mostrou que na FU água-acetona-benzeno não acontece o processo sinérgico, bastante comum na extração convencional, entre urânio, tenoil-trifluoro-acetona (TTA) e fosfato de tri n-butila. O estudo espectroscópico (600-300nm) mostrou que mesmo o aduto $U(TTA)_2$ (TBP) formado, se reconduzido à FU, perde suas características

espectrais, ou seja, sofre uma decomposição. Aqui surge uma questão: a FU seria tão diferente de seus constituintes que, mesmo contendo benzeno, seria capaz de quebrar ligações do aduto, ligações essas de alta energia? A justificativa de uma hidrólise é válida, mas não suficientemente explícita para esclarecer estas dúvidas.

Na separação de Zn com 8-hidroxiquinolina (oxima) na FU água - etanol - clorofórmio encontrou-se uma anomalia em concentrações de oxima de 0.05 M, quando o Zn é pouco extraível. Diminuindo a concentração de oxima para 0.003 M, o rendimento da extração do Zn aumenta até 58% /116/. Um equilíbrio de formação relacionado de forma inversa com a concentração do ligante é um caso bastante raro; tratar-se-ia de um comportamento onde, provavelmente, o meio pudesse exercer alguma influência na separação.

A técnica de bloqueio, na extração por FU /14/, consiste em separar-se dois íons metálicos pela adição de um terceiro íon bloqueador, que consome o quelante, evitando a extração de um dos outros dois íons. Esta técnica não tem paralelo na extração convencional.

No processo extrativo por FU existem algumas variáveis que não apresentam semelhança com a extração convencional, e entre elas poderíamos citar a solução de separação, que seria a variável que induz o processo extrativo na FU: é adicionando esta solução que a FU se separa em seus componentes, orgânico e inorgânico.

Santos /115/ realizou, recentemente, um estudo sobre esta variável, concluindo sobre a forte interação que existe entre a solução de separação e a FU, a ponto de conseguir mudar a ordem

de extração e modificar os rendimentos do processo (%E). Então, a extração em FU se dá no instante em que a solução de separação interage com a mistura, provocando mudanças no meio e, ao mesmo tempo, modificando os equilíbrios de complexação, com a conseqüente variação no pHFU. O ânion desprotonado da solução de separação interage com o complexo metal-ligante, modificando o %E de um dado ion metálico.

Entre os estudos de maior importância em FU, fora o trabalho original, está o de Eiras /28/. A meticulosidade do estudo permitiu encontrar efeitos importantes como o da substituição da base de acerto, a troca de NaOH por trietanolamina (TEA), que possibilitou uma extração quantitativa de Mn(II)-TTA. Também foi apreciado um efeito salino, utilizando NaNO_3 em quantidades da ordem de 10^3 vezes menores que as normalmente usadas na extração convencional. Finalmente, foi mostrado que a presença de Mn(II) reduz as %E de Cr(III), Cu(II) e Pb(II). Neste estudo, é difícil deixar de pensar que a FU torna-se um meio propício para reações diferentes no processo extrativo.

O trabalho de Eiras foi complementado com um estudo onde se analisou a ação de diferentes bases sobre a enolização do TTA /17/. O mecanismo proposto na extração de níquel, com TTA, cujo acerto do pHFU foi realizado por distintas bases nitrogenadas substituídas, coloca o meio como o primeiro elemento para que ocorram os equilíbrios de protonação ou desprotonação do ligante e das próprias bases.

Todos os estudos separativos de FU a relacionam, de uma forma ou de outra, com os efeitos particulares nela observados e que não têm paralelo na extração convencional.

CAPÍTULO IV

IV. PARTE EXPERIMENTAL

IV.1 MATERIAIS

IV.1.1 INSTRUMENTAL

1. As medidas de índice de refração que serviram para calcular a densidade através da fórmula proposta no anexo I foram efetuadas num refratômetro tipo Abbé, calibrado a 25°C, com dois prismas de índice de refração, $n = 1.3345$ e $n = 1.4520$. As temperaturas de medida eram de 15, 20, 25 e 30°C, mantidas constantes pela circulação de água mediante um ultratermostato.

2. As medidas de viscosidade foram tomadas paralelamente em dois tipos de viscosímetros: de Höppler e Ostwald, interligados junto ao sistema de termostatização. O viscosímetro de Ostwald foi adaptado à uma camisa de termostatização de modo a manter a temperatura constante.

O viscosímetro de Höppler era preenchido com a FU em estudo por meio de uma pipeta volumétrica, de modo a diminuir a solubilização de gases. As duas tampas do cilindro graduado interno tinham forma de sifão para evitar a formação de bolhas de ar dentro do tubo. A esfera de medida era de vidro e os tempos de queda em todas as medidas estiveram sempre dentro dos limites permissíveis ($t > 3s$ e $t < 50s$).

No viscosímetro de Ostwald, a amostra era introduzida

por meio de uma pipeta até encher aproximadamente 3/4 do bulbo superior, de maneira que, quando fosse tomada a medida, não houvesse um erro apreciável devido à pressão hidrostática do líquido excedente.

As medidas de duplicatas eram feitas transferindo o líquido para o braço de medida por meio de sucção a pressão reduzida, evitando qualquer contato entre o líquido e o tubo de sucção.

Estas medidas serviram para o cálculo das energias de associação nas fases únicas estudadas.

Todo o sistema de termostatização foi instalado na base de um ultratermostato de sensibilidade $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ e, para mantê-lo estável, foi necessário colocar em paralelo um frigomix, cuja mistura de esfriamento era composta de etanol e água (2/10).

Toda a metodologia aqui descrita refere-se às medidas em sistemas líquidos ternários de FU, uma vez que os dados referentes às misturas de dois solventes foram obtidos na bibliografia.

IV.1.2 MATERIAL DE VIDRO

Como as medidas requeriam boa precisão, calibrou-se todo o material de vidro. As pipetas volumétricas foram calibradas pelo tempo de escoamento. As pipetas graduadas, como as buretas, foram calibradas mediante pesagens de volumes conhecidos, com água destilada-deionizada, à temperatura ambiente. Os balões volumétricos também foram calibrados mediante pesagem, modificando-se o aferimento para uma nova marca de volume, tendo-se atingido uma precisão de ± 0.01 nos balões de 50ml e de

0.03 nos balões de 100ml. Todos eles tinham tampa esmerilhada para evitar qualquer evaporação das soluções preparadas.

IV.1.3 SOLVENTES

Os solventes utilizados - etanol, acetona, benzeno, cicloexano - eram de pureza p.a., das marcas Merck e Quimitra. O mais importante é que o certificado de garantia cobria a inexistência de elementos traços que eram contaminantes críticos, porque, por menor que fosse a presença de elementos metálicos, eles induziam interações que podiam ocasionar erros apreciáveis nas medidas. Conferiu-se esta garantia com medidas dos principais contaminantes, Fe, Al, Ca, pelo método de absorção atômica.

A metilisobutilcetona (MIC) era da marca Rhodia.

Todos os solventes foram analisados por cromatografia gasosa, não tendo sido identificados contaminantes, e todos os cromatogramas apresentaram um só pico pertencente ao solvente em questão.

A água destilada-deionizada mantinha-se sempre entre os limites de condutividade 0.5- 1.5 $\mu\text{mho/cm}$, valores que podem ser considerados adequados para os objetivos pretendidos.

IV.2 METODOLOGIA

IV.2.1 MEDIDAS DE DENSIDADE

As medidas de densidade foram feitas por dois métodos diferentes: pela aplicação da fórmula Potosi, conforme o anexo I, e o oscilométrico PARR, com uma balança PARR DPR2000, de precisão

10^{-5} g/ml. Este método consiste em introduzir a amostra numa cela de medida, que é um tubo de diâmetro pequeno em forma de U. Todo este sistema está submerso num banho termostático na temperatura de medida. O valor da densidade é obtido da medida da velocidade de propagação do ultrassom através da cela.

A calibração do aparelho foi feita com água destilada - deionizada nas distintas temperaturas.

Dos métodos para medir a densidade, o oscilométrico é o de maior precisão, sendo recomendado pelas normas ABNT /104/.

A preparação das soluções de FU foi efetuada adicionando-se na seqüência água - consoluto - solvente orgânico. Para estes últimos usou-se uma bureta com uma mangueira fina de teflon colocada na torneira de saída. Desta forma, mergulhava-se a bureta dentro da solução, para evitar erros devido à evaporação dos solventes.

CAPÍTULO V

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1 SISTEMAS BINÁRIOS

V.1.1 ESTUDO E EQUACIONAMENTO DE MISTURAS BINÁRIAS AQUO-ORGÂNICAS TOTALMENTE MISCÍVEIS

Existem duas formas de abordar o estudo dos líquidos: a primeira é tratar os parâmetros físico-químicos dentro dos conceitos termodinâmicos; desta forma se consegue classificar o comportamento dos líquidos pelas suas características energéticas. A segunda possibilidade é encontrar modelos matemáticos que permitam relacionar os dados experimentais e obter informação com respeito a um parâmetro físico-químico qualquer /110/. Algumas das teorias mais consagradas, como as de Debye-Hückel /101/ e Bjerrum /3/, seguem este tipo de raciocínio.

Antes de estudar a FU, podemos trabalhar com misturas de dois solventes, que, por terem sido amplamente estudadas, nos possibilitarão uma forma de conferir o método analítico-matemático aplicado no presente estudo.

O êxito do estudo depende do conhecimento de algumas misturas típicas de grande interação /107/, como as de álcoois com água. São quatro os álcoois totalmente solúveis em água e que serão estudados: metanol, etanol, iso e n-propanol. Desta série, todavia, surge a perspectiva de se poder analisar o efeito de hidrofobicidade /86,136/ do grupo CH_2 , na medida em que o aumento

destes grupos no álcool tornam o n-butanol menos solúvel em água.

Então, para esta série de álcoois, analisaremos os efeitos interativos de coesão, como as pontes de hidrogênio, um caso extremo das forças de Van der Waals /58/, e estudaremos também as forças repulsivas como o efeito hidrofóbico anteriormente citado.

Contudo, como não é possível separar ambos os tipos de interação, o que se avalia, na verdade, é o resultado final do equilíbrio existente entre as interações atrativas e repulsivas quando muda a proporção dos componentes.

A diferença entre os dados calculados pelas equações lineares apropriadas e os dados experimentais será considerada como uma medida da interação final. É interessante ver que quando se estuda a densidade como parâmetro de referência, existem maiores diferenças ao tratar misturas água-álcoois se comparadas às pequenas distorções entre acetona e água. Uma justificativa deste comportamento poderia ser atribuída à existência de pontes de hidrogênio nas soluções água-álcoois, que são de menor intensidade na mistura acetona-água /80/. O comportamento não linear da densidade das misturas água-álcoois estaria em consonância com os valores altos para a viscosidade destas soluções, o que indica a provável formação de reticulados ordenados que aumentam a viscosidade além do esperado. No caso concreto da mistura etanol-água, este incremento está em torno de 40% sobre o valor esperado. Ao contrário, o sistema acetona-água tem viscosidade cujos valores coincidem com os previstos por equações aditivas.

Visto que cada parâmetro destaca uma característica especial no estudo dos sistemas mistos (com mais de um

componente), no cruzamento dessas informações temos uma base para a classificação dos mesmos. Assim, a densidade fornece dados relativos à homogeneidade do sistema. O número de moléculas por mililitro (NMPm) retrata características a nível molecular, que não são destacadas na análise da densidade. Portanto, ambas informações são necessárias e complementares. O índice de refração fornece subsídios sobre as características elétricas das misturas. A viscosidade também ajuda a tipificar os sistemas mistos, dando informações sobre os reticulados formados nestes meios.

Então, é possível que, na análise de todos os parâmetros estudados, tenhamos uma visão global dos tipos de "interações" existentes nas misturas, tanto binárias como ternárias.

Tomando dados de densidade fornecidos na literatura /135/, propõe-se o estudo das seguintes misturas binárias protótipos: metanol, etanol, n-propanol e i-propanol com água. Esta série caracteriza-se pelo aumento sucessivo de um grupo CH_2 ; em geral esperar-se-á que haja fortes interações devido à presença de pontes de hidrogênio e agregados cíclicos aquosos /29/. Os isômeros do propanol abrem a possibilidade de entender o papel da estrutura perante as interações entre solventes. Estudar-se-ão, também, os sistemas:

-acetona-água: trata-se de um sistema contendo o grupo carbonilo e de grande volume molar do solvente não aquoso.

-glicerol-água: de comportamento peculiar, caracterizado pela semelhança com os glicóis.

-ácido fórmico-água: molécula dímica de alta polaridade, constante dielétrica alta, $\epsilon = 58$, e característica

ácida na presença de água.

Com esses exemplos dispomos de um amplo leque para entender melhor o equacionamento linear destas misturas aquosas.

V.1.2 MISTURAS BINÁRIAS ESCOLHIDAS COMO PADRÕES

Halverstadt e Kumler /48/ indicam que um comportamento linear, seguindo a função aditiva, exclui a possibilidade de uma "ação intermolecular" ou uma "interação molecular", tendo chegado a esta conclusão quando estudaram os momentos dipolares de muitos compostos aplicando funções lineares. Como este tipo de tratamento também será utilizado no presente estudo, achamos conveniente mostrar a problemática existente por trás de cada um dos modelos propostos:

ÁGUA-ÁLCOOIS - Este tipo de mistura foi estudado amplamente, destacando-se uma linha de trabalho que consiste em pesquisar a variação de uma propriedade peculiar de um soluto qualquer numa solução: assim, o soluto serve como padrão/34,33,63,105,21/, sendo caracterizado num solvente puro, que geralmente é a água. Posteriormente, estuda-se as mesmas propriedades num outro meio, que pode ser misto (aquo-orgânico) e, na comparação dos resultados, surgem subsídios que permitem concluir acerca das características dos solventes /106/.

Embora esta forma de trabalho esteja consolidada, apenas teríamos algumas ressalvas a fazer, e que, de certa forma, justificam a não-utilização de solutos padrões neste estudo: ao adicionar um soluto qualquer no solvente, seja puro ou misto, provoca-se uma perturbação no solvente e no próprio soluto de

referência; isto é devido à solubilidade entre ambos. A solubilidade é um parâmetro de suma importância, tanto que Hildebrand apóia muitos aspectos de sua teoria nesta propriedade /50/. Assim, mesmo que exista uma relação direta entre as perturbações ocasionadas pelo soluto sobre o solvente e as interações, sempre haverá a incerteza de medidas indiretas, seja das interações ou de qualquer outra propriedade que forneça dados sobre as características estruturais do solvente /66,65/.

Os princípios da homosseletividade e a heterosseletividade da solvatação de solventes mistos sobre íons metálicos /47/ foram considerados, também, como motivos que impossibilitam o uso de um soluto padrão como referência nas medidas físico-químicas para ser aplicado no estudo da FU, objetivo essencial da tese.

Macdonald, Dolan e Hyne /89/ publicaram um artigo onde se prescinde de um soluto indicador, tomando a medida da temperatura de máxima densidade, que na água é de 3.96°C, como a propriedade de estudo. Os resultados são de importância por serem dos primeiros estudos a proporem equilíbrios estruturais entre as conformações "makers" (ordenadoras) e "breakers" (ruptura). Assim, classificam o trifluoroetanol como sendo uma espécie que aumenta o tamanho do "agregado" (makers), ao contrário do tricloroetanol, que "quebra" os agregados da água (breakers). Da mesma maneira mostrou-se que o etanol e o isopropanol têm comportamentos ordenadores /89/.

A idéia mais importante discutida por Macdonald e colaboradores é que tanto as estruturas "ordenadoras" quanto as de "ruptura" estão em equilíbrio: isto significa que existe uma interdependência entre a quantidade de espécies "makers" e a

quantidade de espécies "brakers".

Finalmente, a inviabilidade de estudar as fases únicas através de perturbações do meio por solutos pré-selecionados reside no fato de que o soluto poderia associar-se a um dos solventes que fazem parte da FU, formando um sistema ordenador e, ao mesmo tempo, estar provocando uma ruptura de associações com um outro componente. Então, sugerimos que a utilização de um soluto indicador na FU não seria recomendável, restando como opção um estudo de propriedades físico-químicas através de funções lineares. Para tanto, devem ser feitas algumas deduções básicas, porém de importância, que são omitidas na bibliografia. Um exemplo é a ambigüidade na utilização da fração em massa e da fração molar, tópico que será discutido posteriormente.

Outros trabalhos, como os de Kay e Broadwater /63/ e Katz *et alli* /61/, mostram a dificuldade de um estudo que permita interpretar a estrutura de solventes mistos.

Assim, escolhemos as misturas padrão levando em consideração que o tratamento analítico-matemático deveria ser testado previamente em misturas binárias de água-álcoois: isto daria consistência e, sobretudo, segurança no tratamento posterior das misturas ternários de FU.

O êxito do trabalho está, precisamente, em escolher misturas padrão cujo comportamento seja um protótipo indiscutível e representativo entre os solventes. Por sorte, são relativamente poucos os solventes orgânicos infinitamente solúveis em água, o que restringe o leque na escolha das misturas.

A seguir, veremos de forma mais detalhada as diferenças no uso de cada uma das frações ponderais em relação às funções

aditivas, o que permitirá formar uma idéia acerca do tipo de tratamento analítico a ser seguido no presente estudo.

V.1.3 ESTUDO COMPARATIVO DAS FRAÇÕES:

FRAÇÃO MOLAR, FRAÇÃO EM MASSA E FRAÇÃO EM VOLUME

As leis aditivas da matéria estão regidas por funções lineares (será mostrado em seguida que este comportamento implica numa média ponderada). Então, a diferença entre os valores aditivos e os valores experimentais será considerada como uma medida da grandeza das interações entre os componentes que constituem a mistura binária. Assim sendo, os distintos modelos de comportamento serão sempre apoiados em funções lineares.

O comportamento aditivo da matéria fica explicitado na seguinte função, aplicável a dois componentes:

$$\delta = \delta_1 A_1 + \delta_2 A_2$$

onde δ é uma propriedade qualquer, como a tensão superficial, densidade, viscosidade, etc., e δ_1, δ_2 os valores das mesmas propriedades para os componentes (1) e (2) quando puros. A_1 e A_2 são, neste caso, frações ponderais (fração em massa, molar). Se o valor de δ , obtido por meio desta função, a partir dos componentes puros, coincidir com os valores experimentais, diremos que δ é uma propriedade aditiva. A densidade não representa um parâmetro exclusivamente aditivo mas, sim, aditivo-constitutivo /20/, quer dizer, depende do tipo de substâncias que compõem a mistura e também da quantidade dos constituintes.

Ao compararmos as expressões da média ponderada (M_p) e a própria função aditiva, vemos que ambas têm expressões semelhantes

$$M_p = \frac{\delta_1 A_1 + \delta_2 A_2 + \delta_3 A_3 + \dots + \delta_n A_n}{A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n}$$

onde A_i é o fator de ponderação e δ_i a medida da propriedade cuja média ponderada se está calculando. Como a função aditiva pode ser normalizada, qualquer fração é definida de maneira que a soma de suas parcelas sempre seja igual à unidade, então

$$\sum_{i=1}^n f_i = 1$$

Por conseguinte, o denominador da expressão da média ponderada pode ser substituído por 1, obtendo-se

$$\delta = \delta_1 A_1 + \delta_2 A_2 + \delta_3 A_3 + \dots + \delta_n A_n$$

No caso de dois componentes, a função se restringe a

$$\delta = \delta_1 A_1 + \delta_2 A_2$$

Vemos, desta forma, que uma função aditiva é simplesmente uma média ponderada das propriedades dos componentes puros, servindo também como referência de um comportamento médio ponderado. Assim, de uma mistura que contenha grande quantidade de um dos componentes, espera-se que tenha também comportamento semelhante ao do componente majoritário, caso não ocorra nenhum tipo de interação entre os constituintes da mistura. A diferença

entre o comportamento experimental e o calculado pela função é, de alguma forma, uma medida da grandeza das interações entre os componentes.

Assim sendo, temos a alternativa de aplicar a fração em massa ou a fração molar: a fração em massa não considera o tamanho molecular, particularidade que está contida na expressão da fração molar. Usou-se ambos os tipos de fração devido ao fato de os dados experimentais serem melhor ajustados às vezes com a fração em massa e às vezes com a fração molar, dependendo do tipo de propriedade que esteja sendo estudada.

A fração molar para uma mistura binária é definida como

$$f = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}}$$

onde m_1, m_2 são as massas dos componentes e M_1, M_2 suas massas moleculares.

A fração em massa é definida como:

$$g = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$$

Como condição de normalização,

$$f_1 + f_2 = 1$$

$$g_1 + g_2 = 1$$

Uma questão interessante é relacionar as frações ponderais entre si.

Conforme acima:

$$g_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad g_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$$

$$f = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} \quad f = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}}$$

O que se pretende é achar f em função de g e f em função de g

$$g_1 = \frac{1}{1 + \frac{m_2}{m_1}} \quad f_1 = \frac{1}{1 + \frac{M_1 m_2}{M_2 m_1}}$$

e

$$f_1 = \frac{M_2 g_1}{M_2 g_1 + M_1 g_2}$$

De forma semelhante mostra-se que

$$f_2 = \frac{M_1 g_2}{M_2 g_1 + M_1 g_2}$$

As funções anteriores são importantes para conceituar ambas as frações. A fração molar contém termos cruzados, como $M_1 g_2$ e $M_2 g_1$, e isto indica uma relação comutativa entre a massa molecular do componente 1 (um) e a fração em massa

do componente 2 (dois), e vice-versa. Da mesma forma, ao ser usada a fração molar nas funções aditivas, estariam sendo consideradas, de alguma forma, as possíveis interações existentes entre os componentes /52,53,19/. Este comportamento não seria apreciado se fosse utilizada a fração em massa, onde se considera uma relação direta entre a fração ponderal e a massa dos componentes.

Foi explicado que as interações entre os constituintes surgem pela afinidade que possa existir entre ambos, afinidade como conceito de uma solubilidade total entre os componentes. As interações dar-se-ão a nível de forças /105/ ou a nível de estrutura /122,112/. É preciso, então, ter em mãos uma relação de "quase-idealidade" que permita interpretar os efeitos macroscópicos destas interações presentes nas misturas homogêneas.

Por uma analogia com o estado gasoso, onde a lei de Dalton /39/ permite obter a pressão total como a soma das pressões parciais, deduziu-se uma expressão equivalente para misturas líquidas. No estado gasoso, as interações entre as moléculas se restringem a colisões elásticas, no caso ideal. Portanto, em se tratando do estado líquido, parece lógico propor que, caso existisse adição dos volumes, o comportamento estaria excluindo, de alguma maneira, as interações moleculares; quer dizer, se o volume final da mistura for igual à soma dos volumes dos componentes, tratar-se-á de um comportamento ideal /107,90/. Ou também, se o volume final não é a soma dos volumes dos componentes, então estariam acontecendo interações entre os mesmos. Assim, para dois solventes temos:

$$m_t = m_1 + m_2$$

$$V_t = V_1 + V_2$$

onde V_1 e V_2 são os volumes dos componentes, m_1 e m_2 as massas e V_t e m_t o volume e a massa total, respectivamente.

A densidade ρ da mistura será

$$\rho = \frac{m_t}{V_t}$$

$$\rho = \frac{m_1 + m_2}{V_1 + V_2}$$

Logo

$$\rho = \frac{\rho_1 + \frac{m_2}{V_1}}{1 + \frac{V_2}{V_1}}$$

Dividindo por V_1

$$\rho = \frac{\rho_1 \frac{1}{V_2} + \rho_2 \frac{1}{V_1}}{\frac{V_1 + V_2}{V_1 V_2}}$$

Como $V_t = V_1 + V_2$

$$\rho = \rho_1 \frac{V_1}{V_t} + \rho_2 \frac{V_2}{V_t}$$

Pela normalização, esta última expressão simplifica-se:

$$\rho = \rho_1 f_1 v + \rho_2 f_2 v$$

onde $f_1 v$ e $f_2 v$ são frações de volume.

Esta função, deduzida para um comportamento ideal, servirá como referência de outros modelos aditivos com a fração em massa e a fração molar. Ela adquire importância por ter partido do pressuposto da adição de volumes e chegado a uma expressão estritamente aditiva.

Embora na literatura seja usada indistintamente qualquer tipo de fração, fica evidente, por todo o exposto, que o uso das frações deve seguir critérios preestabelecidos na sua escolha. Assim, a função aditiva com respeito à fração de volume inclui um comportamento ideal, definido e válido no presente estudo, livre das interações que possam existir entre os solventes da mistura. A mesma função aditiva considerando a fração molar por levar em conta o tamanho molecular, fornecerá informações a respeito da estrutura e do tamanho do agregado /75/; finalmente, considerando a fração em massa, teríamos uma idéia sobre as relações ponderais resultantes na mistura de solventes, porém tudo de forma aproximada, devido a que nos líquidos a configuração estrutural e as interações moleculares são dinâmicas e não estáticas como nos

sólidos. Todos esses critérios representam abordagens distintas do comportamento real /107,42,117/.

Para exemplificar melhor estas variações de comportamento estudou-se a densidade como parâmetro macroscópico mensurável e o número de moléculas por mililitro (NMPm) que mesmo sendo relacionado à densidade, permite criar uma idéia molecular para diversas misturas binárias com respeito às frações em massa e molar.

V.1.4 A DENSIDADE DE DIFERENTES MISTURAS BINÁRIAS COM RESPEITO ÀS FRAÇÕES

A importância de estudar a densidade como parâmetro de referência deve-se principalmente a ela ser considerada como um "parâmetro estrutural".

A medida da massa /140/ de um solvente qualquer representa um dado para o ponto material que coincide com o centro de massa do sistema; todavia, o sistema líquido, visto macroscopicamente, possui uma homogeneidade total, de modo que a densidade pode ser definida como:

$$\rho = \frac{dm}{dv}$$

onde se apresenta a diferencial da massa com relação à diferencial do volume. As dimensões do elemento considerado (dv) devem ser tão pequenas de modo que a variação da densidade dentro desses limites possa ser desprezível, mas, por outro lado, maiores que as distâncias intermoleculares.

Num sólido não existem maiores inconvenientes, porque a homogeneidade macroscópica coexiste com a homogeneidade microscópica, mas, em qualquer modelo de líquidos /112/, a massa de

um sistema não-homogêneo se calcula mediante:

$$m = \int_{(V)} \rho \, dv$$

onde ρ é uma função das coordenadas de referência. A impossibilidade de poder localizar n associações moleculares e a dimensão dos espaços vazios existentes num líquido permite, por convenção, considerar uma densidade média:

$$\langle \rho \rangle = \frac{m}{V}$$

Embora seja dimensionalmente igual, conceitualmente é diferente, de maneira que ao estudar a densidade com respeito às frações de massa ou molar estaremos nos referindo a um comportamento macroscópico.

Para se ter uma idéia a nível molecular, a densidade deverá ser transformada em uma outra função que permita deduções a nível microscópico, sem contradizer os conceitos anteriores, pelo contrário, ampliando-os. Uma relação conveniente embora não muito utilizada, mas que é válida para os fins do presente estudo, é o número de moléculas por mililitro (NMPm), cuja inversa multiplicada por N (n^o de Avogadro) dá o volume molar, considerado um parâmetro aditivo /133/. Também a partir do NMPm é possível calcular as distâncias intermoleculares quando conhecida a massa molecular.

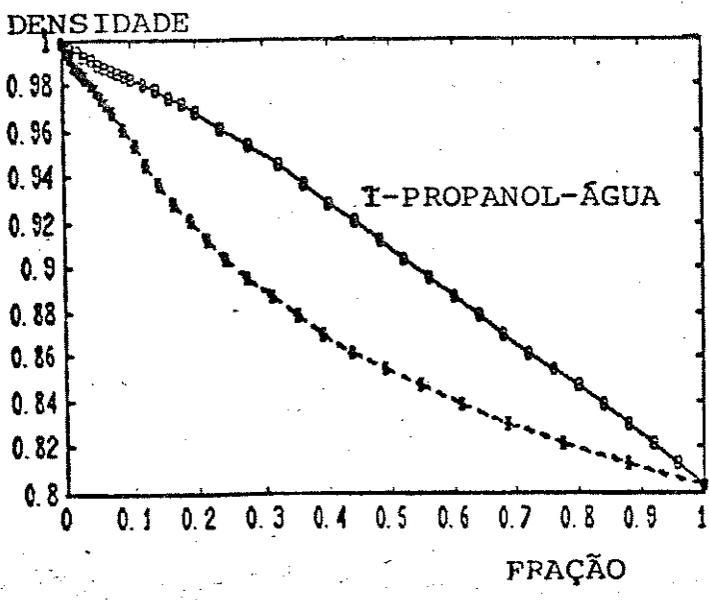
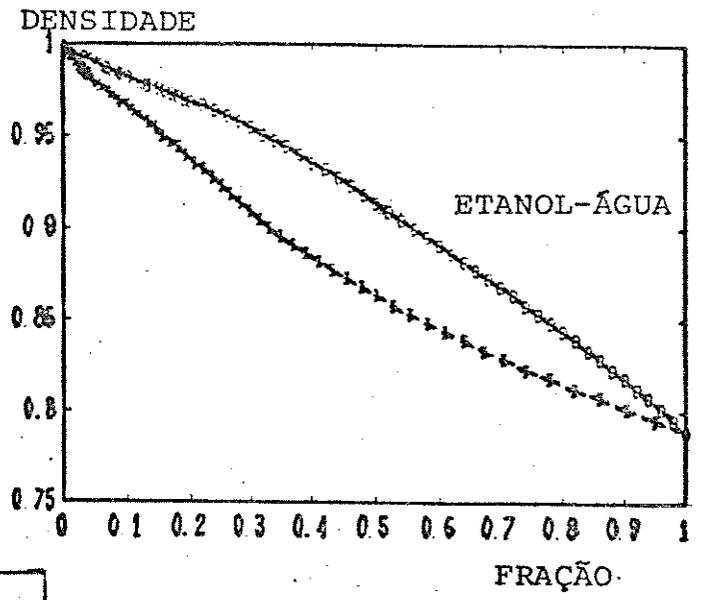
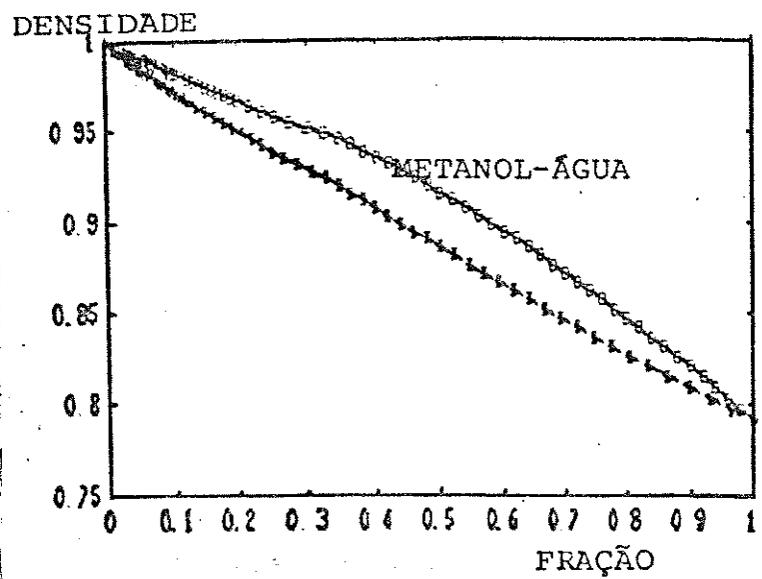
A relação entre a massa e o volume dada pela densidade é também considerada uma informação aproximada sobre o "reticulado médio" do líquido. A expressão "reticulado médio" provém da

própria característica dos líquidos: eles possuem uma ordem estrutural a curtas distâncias /7/, ao contrário dos sólidos, nos quais essa ordem permanece mesmo a longas distâncias. O reticulado médio seria, então, a média global entre o número de espécies e os espaços vazios por unidade de volume.

Um outro motivo que influenciou na escolha da densidade como parâmetro estrutural foi o fato de ela ter sido bastante estudada, de modo que hoje se tem um número considerável de tabelas e dados para diversos sistemas, facilitando enormemente o estudo pretendido, o qual, em se tratando de sistemas binários, utilizou unicamente valores de densidades fornecidos na literatura /135/.

Os sistemas binários estudados foram: metanol-água, etanol-água, 1-propanol-água, 2-propanol-água, acetona-água, etilenoglicol-água, ácido fórmico-água e glicerol-água.

Os gráficos da figura 9 mostram comportamentos diferentes que dependem da fração utilizada. Assim, comparando ambas as curvas para cada sistema, pode-se verificar que os pontos, quando representados pela fração em massa, alinham-se próximos de uma reta. Se representados em relação à fração molar, os mesmos pontos apresentam um formato bastante distinto. Este comportamento se torna interessante devido a que confirma as diferenças de interpretações que podem surgir só por mudar o tipo de fração.



As curvas de fração molar podem ser classificadas em dois tipos, crescentes e decrescentes. Crescentes para os sistemas glicerol-água, ácido fórmico-água e decrescente para os sistemas metanol-água, etanol-água, propanol-água (1 e 2 substituído). Nos sistemas decrescentes, o de metanol-água é o único que tem um formato linear com a fração molar; nos outros sistemas a curvatura acompanha o aumento da massa molecular, sendo acentuada nos casos de acetona-água e propanol-água. O formato decrescente sugere uma expansão das associações que se formam entre os componentes da mistura binária. Estas associações serão mais compactas quando a água for o componente majoritário, ao contrário de qualquer dos álcoois estudados.

Nos gráficos crescentes, como os sistemas glicerol-água e ácido fórmico-água, mantém-se a linearidade da densidade em função da fração em massa, porém com declividade positiva, e a curvatura dos gráficos densidade x fração molar não é mais simétrica, como nos casos anteriores, de declividade negativa. Seguindo o mesmo raciocínio, as associações formadas nestes dois sistemas poderão ser mais compactos quando a água for o componente minoritário.

Pode-se observar, também, que a função aditiva representa melhor o comportamento da densidade em relação à fração em massa.

V.1.5 SISTEMAS PROTÓTIPOS ÁLCOOL-ÁGUA, FUNÇÕES LINEARES, INTERAÇÕES

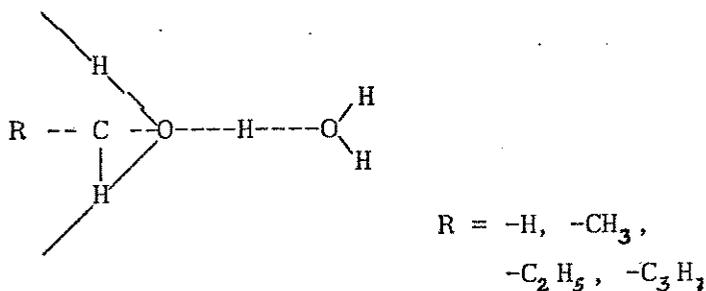
Os álcoois alifáticos de baixo peso molecular, de até quatro carbonos, são solúveis em água e, portanto, existe uma afinidade a nível molecular que permite a miscibilização dos componentes, tornando-os compatíveis em todas as proporções. Nas misturas binárias álcool-água formam-se agregados dinâmicos de diversos tipos /15/, conforme a quantidade de cada componente. Em parte, a afinidade desses sistemas é explicada pelas pontes de hidrogênio /2/ entre a molécula do álcool e da água, que podem ser, em alguns casos, energeticamente equivalentes a ligações de tipo covalente /75/. É interessante ressaltar que esta afinidade é bruscamente rompida ao passar de álcoois de quatro para cinco carbonos, resultando na insolubilidade entre o álcool pentílico e seus isômeros com água. Inclusive, o álcool iso-amílico apresenta um comportamento oposto ao de outros solventes insolúveis com água, pois trata-se de um caso em que a água se solubiliza no álcool /85/. Nota-se que o comportamento entre álcoois alifáticos de baixo peso molecular e água é regido por dois tipos de efeitos: aqueles que permitem uma solubilidade total, que poderiam ser denominados "efeitos positivos", e outros, "negativos", que não permitem a miscibilização dos álcoois em água e se manifestam de forma acentuada nas moléculas alcóolicas a partir de cinco carbonos /90/. Portanto, na medida em que possa ser compreendido este comportamento estar-se-á abrindo alternativas que permitirão, futuramente, entender os motivos pelos quais a fase

única pode servir como uma técnica analítica separativa.

O interesse ao estudar a miscibilização entre álcoois e água está, precisamente, em encontrar meios que possam auxiliar na compreensão dos fenômenos peculiares à fase única, como é o caso da transição de uma a duas fases, ruptura da FU /94/.

Como modelo apropriado ao presente estudo, escolheu-se o do volume excluído /89/. Neste modelo, propõe-se a existência de duas regiões: a parte polar, hidrofílica, do grupo -O-H, onde se dá a formação de pontes de hidrogênio -O-H---O-, e uma outra parte hidrofóbica, formada pelo grupo alquila que, devido à ligação σ , de livre rotação entre o carbono e o oxigênio, forma um cone de características hidrofóbicas /132/ (fig.10). A expansão do volume excluído pelo aumento progressivo da cadeia principal até o pentanol impede a formação de pontes de hidrogênio na parte hidrofílica, quer dizer, os efeitos positivos de miscibilização relacionados diretamente com a parte hidrofílica tornar-se-iam menores que os efeitos negativos, hidrofóbicos, produzindo, como resultado final, a imiscibilidade do pentanol em água. A existência de um estado de equilíbrio entre ambos os efeitos permite interpretar a nível molecular a miscibilização entre os componentes. O equilíbrio entre os efeitos positivos e negativos de miscibilização é semelhante ao equilíbrio estudado por Macdonald e colaboradores para as estruturas "makers" e "breakers" /89/.

Figura 10: modelo do cone de volume excluído



Os efeitos positivos e negativos estão relacionados diretamente com as interações entre os componentes.

Contudo, na literatura se encontra uma ambigüidade no conceito de interação /69,54/. Como para este estudo trata-se de um conceito de fundamental importância, descreveremos a seguir qual nossa visão, tomando como base os modelos acima discutidos.

Consideramos a interação como um estado de equilíbrio entre os efeitos positivos e negativos do modelo do cone excluído, conforme as proporções dos componentes. Desta forma, sugerimos que uma alta interação corresponde ao estado de equilíbrio de um sistema cujo comportamento está afastado das características particulares dos componentes conforme revela a comparação dos dados experimentais com os valores fornecidos pelas funções lineares. Se a discrepância for grande, entendemos que seja devida a interações acentuadas entre os componentes. Fracas interações existirão em sistemas onde se verifique uma igualdade entre os dados experimentais e os fornecidos pelas funções matemáticas usadas como referência de comportamento ideal.

Na montagem das funções de referência podem ser considerados diversos parâmetros físico-químicos como densidade, viscosidade, etc., com duas alternativas para escolha da fração

ponderal: uma com base na fração em massa e a outra considerando a fração molar, com diferentes resultados, conforme a fração utilizada.

Analisando algumas misturas protótipos de metanol, etanol, 1-propanol e glicerol em água, verificamos que a densidade de cada mistura depende fundamentalmente da quantidade de cada componente: a mistura que tenha a maior quantidade de água terá uma densidade de valor próximo ao da água; se a mistura tiver como componente majoritário o álcool, a densidade será próxima à do álcool em questão. A variação entre os valores extremos da densidade da mistura acontecerá de forma contínua em relação à quantidade dos componentes.

Propõe-se, a seguir, um cálculo da magnitude das interações entre os componentes, partindo da função aditiva já definida, e de uma função ajustada.

A função ajustada para os valores experimentais é obtida por meio de cálculo de mínimos quadrados, obtendo-se uma expressão do tipo

$$\rho_{ajus.} = A_1 f_1 + A_2 f_2$$

onde A_1 e A_2 são coeficientes de ajuste. A figura 11 é um exemplo do comportamento experimental para o sistema glicerol-água, que permite visualizar melhor a função ajustada e a função aditiva. Verifica-se que a função ajustada é uma função linear de máxima probabilidade, cujo coeficiente de correlação, R^2 , fornece o grau de aproximação entre a reta calculada e a curva experimental

É possível definir entre a função aditiva e a função ajustada uma razão de aproximação, dada por um quociente k , que está relacionado com a fração molar de um dos componentes.

$$k = \frac{\rho}{\rho_{ajus.}}$$

Esta razão é também uma nova função linear que pode ser interpretada como a primeira medida das interações entre os componentes. Pode ser justificado que o coeficiente k estaria relacionado com a estrutura do sistema. Na figura 11, pode-se ver que existem duas possibilidades para a função aditiva e a função ajustada se apresentarem: como retas paralelas ou como concorrentes. No primeiro caso, um paralelismo entre ambas

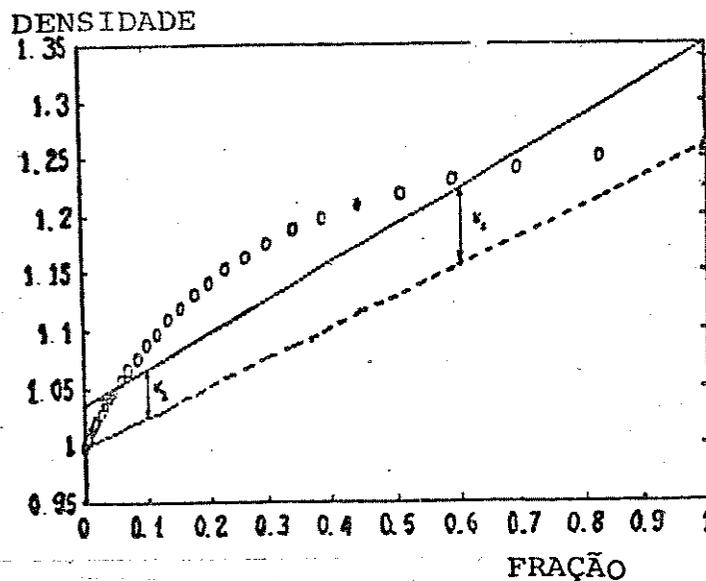


Figura 11. A densidade experimental comparada com a função aditiva e a função ajustada para o sistema glicerol-água.

as funções indica que a razão $\partial k/\partial f$ é uma constante.

Altos valores de k indicariam, de alguma forma, que existe uma modificação estrutural substancial entre os componentes, para coexistirem como sistema homogêneo. Porém, em todos os casos estudados, não existe simetria, e a curvatura é maior no extremo onde o sistema está enriquecido em água, de modo que não é possível achar só uma constante que represente todo o comportamento. É necessário, então, calcular primeiro todos os valores de k em função da quantidade de água (f_2) e, a partir desses valores, achar uma nova função linear de relação.

Na tabela 6 mostram-se diversos dados obtidos da relação entre k e f_2 . O ponto onde f_2 é igual a 1 (um) pertence à água pura e, portanto, deveria ter um único valor, independente do sistema. O fato de encontrarmos diversos valores e, ao mesmo tempo, diversas inclinações de $\partial k/\partial f$, confirma a relação entre k e o grau de estruturação de cada sistema. Assim, trata-se de uma primeira forma de classificar cada sistema, tentando obter uma noção numérica sobre sua conformação estrutural.

Tabela 6: Sistemas protótipos, intervalos de definição de k e valores de $\partial k/\partial f$

VARIÁVEIS	SISTEMA			
	metanol	etanol	1-propanol	glicerol
f_2				
0	1.0103	1.0361	1.0654	0.9355
1	1.0045	1.0103	1.0206	0.9633
$\partial k/\partial f$	-0.0060	-0.0260	-0.0450	0.0280

Da análise da tabela 6 surgem também os seguintes subsídios para o estudo de misturas de solventes: o valor de k , quando f_2 é igual a zero, será dado conforme cada álcool puro, com valores maiores que 1 (um), exceto o glicerol. Quando f_2 é igual a 1 (um), o valor de k em todos os sistemas deveria ser o mesmo, já que se trata de água pura; porém, vê-se que é diferente para cada sistema.

No sistema glicerol-água, o decréscimo do valor de k , comparado com os outros sistemas alcoólicos, sugere que inicialmente os álcoois estão mais espalhados, menos compactados, segundo o modelo de Bernal /54/, e com características "breakers". Poderíamos dizer que se trata de agregados com bastantes espaços vazios e, extrapolando a função linear de k , para f_2 igual a zero, é possível encontrar a porcentagem em quanto a água foi desagregada em relação à sua condição original devido à presença dos álcoois.

Tabela 7: Porcentagem de desagregação da água nos sistemas protótipos

	SISTEMA			
	metanol água	etanol água	1-propanol água	glicerol água
% desagregação com respeito a água $\rho = 0.99823$	0.63	1.21	2.24	-3.49*
Energia de mistura**	6.1	11.5	15.1	...

* Esse valor é de agregação (compactação), ao contrário dos outros sistemas.

** Energia de mistura [ergs], calculada conforme Langmuir

Os valores da tabela 7 têm uma estreita relação com as energias de mistura, calculadas pela teoria de Langmuir e verificadas experimentalmente por meio de medidas das pressões parciais da mistura em estado gasoso. O que chama a atenção é que o sistema glicerol-água, cujo comportamento esperado era semelhante aos álcoois, apresenta-se oposto: enquanto os álcoois desagregam a água, o glicerol, de maior massa molecular, possui a tendência de agregar, compactar ainda mais a água, que já é um sistema bastante agregado.

Essa análise se estendeu devido, principalmente, à necessidade de apresentar um modelo que ajude nas discussões a respeito do uso da fração em massa e da fração molar para, finalmente, obter dados quantitativos sobre o grau de agregação próprio dos sistemas protótipos. O resultado mais importante está relacionado com o comportamento anômalo do sistema glicerol-água, ponto que voltaremos a tratar posteriormente.

V.1.6 DESVIOS RELATIVOS COMO MEDIDA DA INTERAÇÃO ENTRE SOLVENTES

O comportamento de qualquer fenômeno físico pode ser equacionado por meio de funções empíricas /79,131/ que combinam parâmetros conhecidos, de forma a obter valores aproximados de uma outra propriedade de interesse. A modelagem matemática fornece metodologias de trabalho que minimizam a diferença entre os valores calculados e os dados experimentais. Porém, nem sempre é possível obter uma concordância absoluta: a diferença entre ambos é considerada como desvio relativo /5/, do qual se pode esperar um

comportamento aleatório ou sistemático. Caso seja aleatório, perde significado e não fornecerá nenhuma medida da distorção com respeito aos resultados experimentais /48/. Por outro lado, um comportamento com desvios sistemáticos sistemático adquire importância porque permite identificar parâmetros que pudessem ter sido desconsiderados na modelagem matemática /72/.

No estudo da densidade de sistemas binários encontrou-se um desvio relativo sistemático entre as densidades calculadas pelas funções empíricas e os valores experimentais do sistema.

Foi comentada, anteriormente, a dificuldade de se obter informações detalhadas sobre as funções aditivas com respeito às frações em massa e molar. Por isso, a seguir se deduz uma expressão para a densidade, obtida assumindo a aditividade dos volumes.

Admite-se, no presente estudo, que a condição de aditividade de volumes é uma maneira de excluir os efeitos de interação entre os componentes do sistema (comportamento ideal). Se, ao somarmos os volumes dos componentes obtemos um volume final que coincide com o volume experimental, podemos concluir que entre ambos não existe qualquer tipo de interação; em outras palavras, as associações próprias de cada componente seriam alteradas /19/ sempre considerando que a água é um dos componentes invariáveis de cada sistema.

A função ideal para a densidade do sistema em relação à proporção de cada componente pode ser assim deduzida:

Seja ρ a densidade da mistura

$$\rho = \frac{m}{V}$$

com $m = m_1 + m_2$ e $V = V_1 + V_2$

Para cada componente,

$$\rho_1 = \frac{m_1}{V_1} \quad \text{e} \quad \rho_2 = \frac{m_2}{V_2}$$

A função que expressa o comportamento ideal será:

$$\rho = \frac{\rho_1 \rho_2}{f_1 \rho_2 + f_2 \rho_1}$$

A função ideal está relacionada com a fração em massa e pode-se transformá-la com respeito à fração molar:

$$\rho = \frac{\rho_1 \rho_2 (M_1 f_1 + M_2 f_2)}{\rho_1 f_2 M_2 + \rho_2 f_1 M_1}$$

onde f_1, f_2 representam as frações molares. Se alguma das funções deduzidas previamente explicitasse o comportamento real dos sistemas, o erro relativo entre a densidade experimental e a densidade calculada seria desprezível.

A figura 12 mostra que a diferença entre as densidades calculada e experimental para o sistema etanol-água é significativa. A maior diferença acontece quando a fração molar está entre 0.2 e 0.3 (ou 0.5, se a fração for em massa). E não existe correlação entre o formato do gráfico da função ideal com aditividade de volumes em relação à fração em massa.

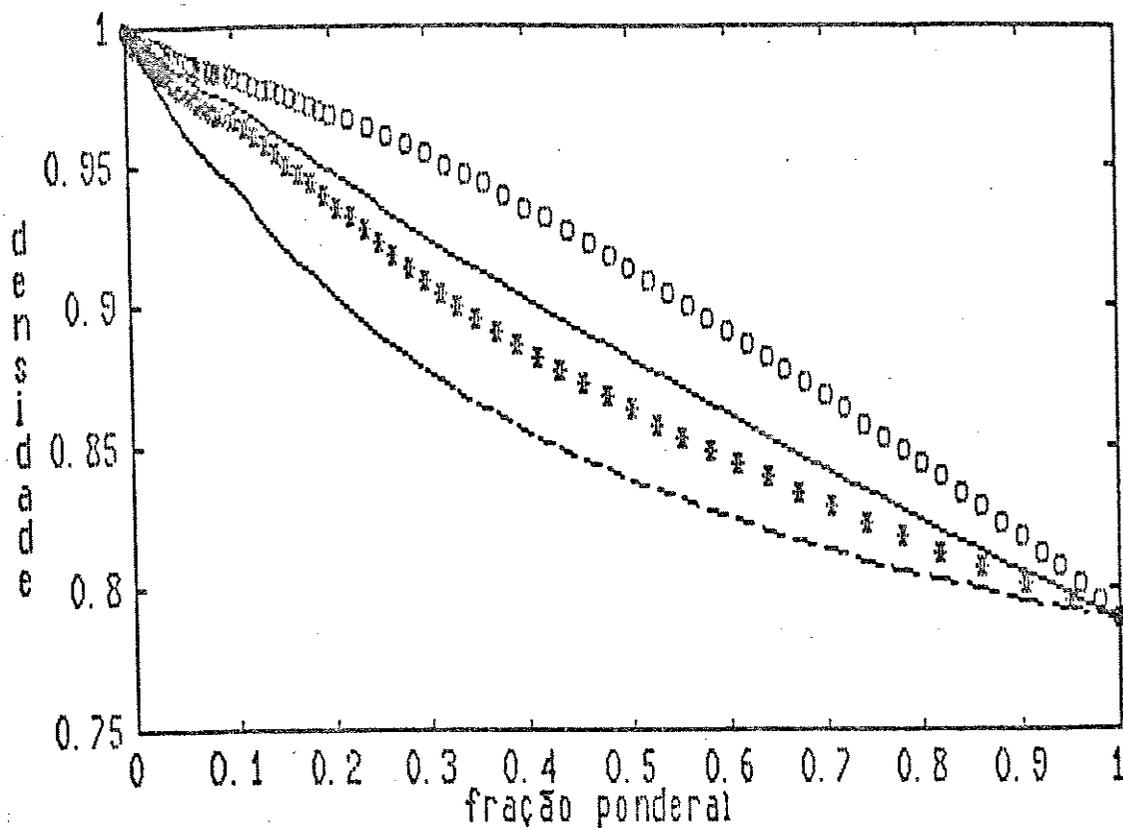


Figura 12. Densidade real e densidade calculada pela função ideal para as frações em massa e molar do sistema etanol-água

Para a fração molar, tanto o comportamento experimental quanto a função ideal têm o mesmo formato, ambos com uma leve concavidade. No caso da função ideal, a curvatura é maior para o sistema etanol-água, o mesmo ocorrendo nos outros sistemas protótipos estudados.

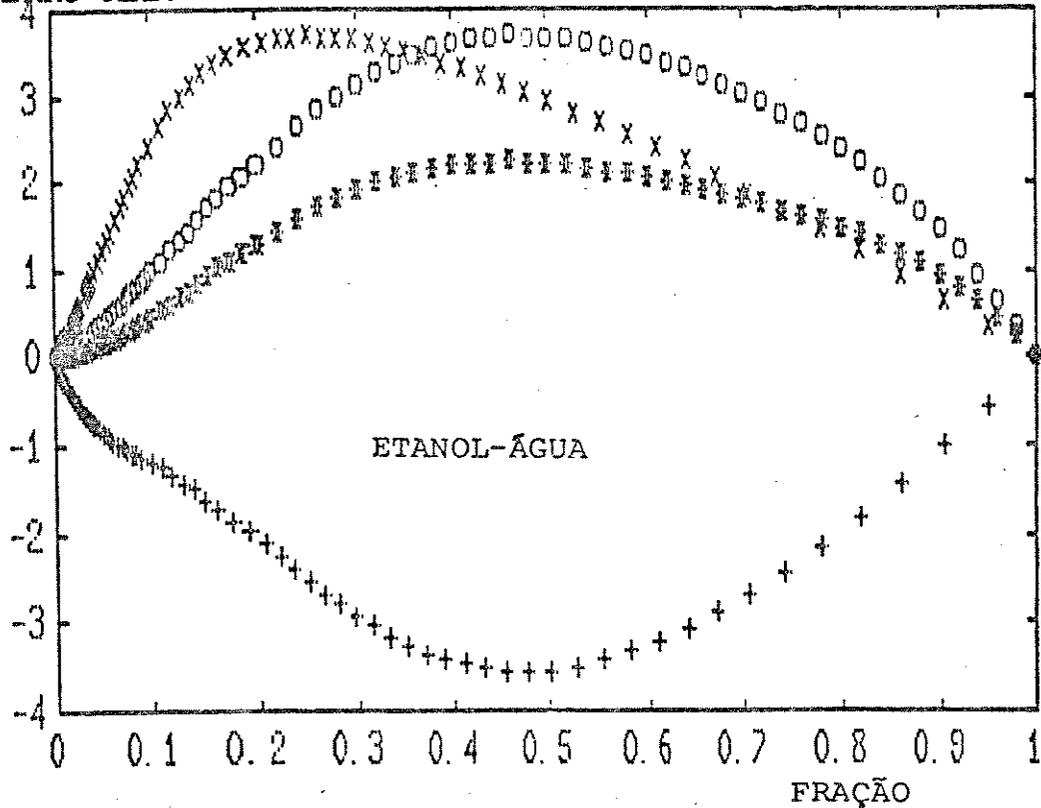
A figura 13 apresenta os desvios entre o comportamento real e a função ideal e entre o comportamento real e a função aditiva, relativos à fração em massa e fração molar para os sistemas etanol-água e glicerol-água.

Analisemos o desvio relativo com respeito à função aditiva para a fração em massa em ambos os sistemas: o formato para o primeiro sistema (etanol-água) é uma curva assimétrica, com

valor máximo ao redor de 0.45 de fração em massa. No caso do sistema glicerol-água, os desvios são menores.

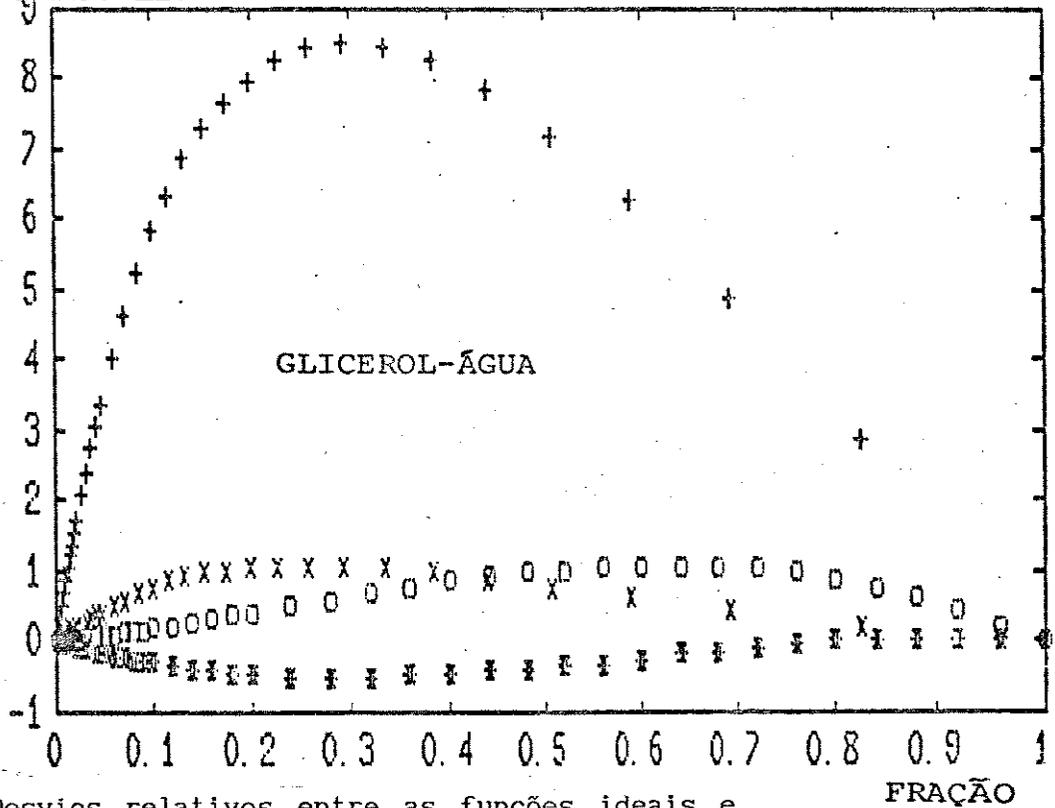
A mesma função aditiva com respeito à fração molar apresenta comportamentos contrários entre ambos os sistemas. Para etanol-água, o desvio relativo entre a densidade real e o valor fornecido pela função aditiva é negativo e aparece uma distorção em frações molares de etanol entre 0.1 e 0.25. Esta observação pode ser considerada uma prova da validade do emprego do desvio relativo como método de análise /19/. Esta distorção não é explícita nos gráficos da densidade com respeito à fração em massa ou molar. No sistema glicerol-água, a curva do desvio relativo versus fração molar é positiva. Espera-se, então, que o sistema esteja contraído, ou seja, que ocupe um volume menor do que se poderia esperar pela média ponderada entre os volumes dos componentes. Na análise do desvio relativo da função ideal pode-se apreciar que para etanol-água os valores do desvio relativo são maiores que para o sistema glicerol-água: desta forma percebe-se que pode existir uma maior interação entre etanol e água do que desta com o glicerol.

ERRO-REL.



O-F.MASSA, IDEAL
 X-F.MOL. IDEAL
 *-F.MASSA, ADITIVA
 ++-F.MOL. ADITIVA

ERRO:REL.



+ - F.MOL. ADITIVA
 * - F.MASSA ADITIVA
 X - F.MOL. IDEAL
 O - F.MASSA IDEAL

Figura 13. Desvios relativos entre as funções ideais e aditivas, de densidade, para os sistemas etanol-água e glicerol-água.

Justificar um comportamento de maior interação no sistema etanol-água não é uma tarefa simples. Se for considerada a formação de pontes de hidrogênio, o sistema favorecido será glicerol-água. Contudo, conforme o observado pelo cálculo do desviorelativo, a mistura etanol-água pode ser considerada como de maior interação.

Uma maneira de ampliar estes resultados é associar o comportamento de cada sistema a um índice de correlação, R^2 , conforme foi explicado anteriormente, considerando os valores de densidade calculados pela função ideal (que implica aditividade de volumes) e os dados experimentais de densidade obtidos da literatura /135/. Sistemas em que os valores calculados e experimentais de densidade sejam semelhantes terão índices de correlação próximos da unidade e serão considerados como sistemas de pouca interação entre os componentes. Por conseguinte, quanto menor o valor do índice de correlação, maiores as diferenças entre o comportamento ideal e o comportamento experimental do sistema. Assim, maiores serão as interações entre os componentes.

Desta forma, foi possível montar uma escala de interação para os sistemas líquidos estudados:

ESCALA DE INTERAÇÃO EM SISTEMAS LÍQUIDOS BINÁRIOS

metanol - água

etanol - água

1-propanol - água / 2-propanol - água

glicerol - água

Existem pontos que merecem maior atenção: a maneira como foi elaborada a escala de interação, mediante o emprego do índice de correlação, e o comportamento químico de cada sistema.

O índice de correlação foi calculado segundo a equação

/125/

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (y_{ic} - y_i)^2}{\sum \frac{y_i^2}{N} - \frac{(\sum y_i)^2}{N}}$$

sendo y_{ic} o valor da densidade calculado pela função ideal para o ponto de composição f_i ; y_i é a densidade experimental na mesma composição e N é o número de dados experimentais.

É importante ressaltar que o coeficiente de correlação não está associado a um ajuste, seja linear ou polinomial: ele está relacionado diretamente com a diferença entre os valores calculados e experimentais de densidade para N pontos de composição em cada sistema /125/. Desta forma se obtém um único valor numérico, que permite uma visão global de cada sistema e sua classificação relativa.

A escala de interação química para sistemas binários mostra que o sistema de maior interação, entre os estudados, é o metanol-água.

As interações entre os componentes podem ser consideradas como consequência de uma força atrativa, de modo que pode-se assumir como um novo fluido hipotético, constituído por dois tipos de partículas /19,97/. Assim, a grande interação entre o metanol e a água permite considerar tal sistema como se estivesse constituído por uma só espécie de partículas, ou melhor,

um só tipo de associação intermolecular de grande energia. Ao contrário, o sistema glicerol e água que não forma associações de grande energia deverá conter diferentes tipos de associações.

A escala de interação também pode ser justificada pelo tamanho molecular /68,69/, havendo interações significativas quando o tamanho das moléculas assim o permitir /69/.

Os tipos de associações nos sistemas estudados foram amplamente discutidas por Skripov-Galashev /122/, como pequenos "clusters" ou associações mínimas, num estudo basicamente estatístico.

V.1.7 COEFICIENTE ABSOLUTO, NÚMERO DE MOLÉCULAS POR MILILITRO (NMPm)

A densidade absoluta pode ser expressa também em termos do número de moléculas por mililitro (NMPm). Esta transformação da densidade em NMPm, embora pouco utilizada, permite ampliar a visão do empacotamento das moléculas por unidade de volume, em vez de se utilizar o volume molar, que é um parâmetro físico-químico, provavelmente aditivo.

As deduções seguintes têm por objetivo provar a aditividade do NMPm, como forma de caracterizar os sistemas multicomponentes.

A seguinte relação transforma a densidade em NMPm

$$n_v = \frac{\rho N}{M}$$

onde ρ : densidade numa temperatura definida

N: número de Avogadro

M: peso molecular

n_v : NMPm

Assim, por exemplo, para a água, a 25°C,

$$\begin{aligned}nv &= 0.99823 \times \frac{6.022 \times 10^{23}}{18} \\ &= 3.34 \times 10^{22} \text{ moléculas/ml}\end{aligned}$$

Para o etanol, à mesma temperatura,

$$\begin{aligned}nv &= 0.7893 \times \frac{6.022 \times 10^{23}}{46} \\ &= 1.03 \times 10^{22} \text{ moléculas/ml}\end{aligned}$$

Verifica-se que o NMPm para a água é, aproximadamente, três vezes maior que para o etanol, mesmo considerando-se que a diferença entre as massas moleculares é o dobro e, entre as densidades, de 20%. A importância de transformar a densidade em NMPm deve-se, principalmente, ao tipo de informações resultantes, como a razão entre a densidade e a massa molecular, razão esta que fornece uma idéia específica sobre a associação molecular.

Para objetivar melhor as relações entre o NMPm e a estrutura das associações moleculares, calculou-se o NMPm para diversos solventes puros, comparando-o à entropia padrão, ao ponto de ebulição e à massa molecular.

Vale a pena analisar os dados da tabela no conjunto dos seus valores, mesmo tendo que excluir desta comparação a água pelo seu comportamento singular /29/. A série de álcoois, todos eles infinitamente solúveis em água, é um bom exemplo para achar relações entre o tamanho molecular e a entropia como um parâmetro de estrutura.

Tabela 8. NÚMERO DE MOLÉCULAS POR VOLUME, RELAÇÃO COM A MASSA MOLECULAR.

SUBSTÂNCIA	NMPm* x10 ²²	MASSA MOLECULAR	S ⁰ (cal/K mol)	Pto. ebulição(°C)
água	3.34	18	16.72	100
metanol	1.49	32	30.3	64.7
etanol	1.03	46	38.4	78.3
acetona	0.81	58	...	56.2
n-propanol	0.81	60	...	97.2
i-propanol	0.78	60	...	82.3

*NMPm: número de moléculas por mililitro; dados obtidos à temperatura de 20°C e 1 atm de pressão /135/.

O ponto de ebulição é o limite a partir do qual o equilíbrio líquido-gás é deslocado no sentido de favorecer o estado gasoso /81/. Portanto, o deslocamento do equilíbrio dependerá de alguns fatores como o tamanho da molécula, tensão superficial, tipo de associações moleculares (estrutura), capacidade calorífica e outros menos importantes. Segundo Yavorski /140/, de todos esses, o de maior importância é o tamanho molecular, que exerce influência na formação de associações com maior ou menor NMPm.

Portanto, o NMPm não é simplesmente a própria densidade em outras unidades, já que do valor da densidade seria difícil obter uma idéia sobre a "estrutura" ou sobre as interações. Esta informação está contida no NMPm por ele considerar o tamanho da molécula. Um exemplo pode esclarecer a idéia que se pretende transmitir.

Se considerássemos a água como sendo um álcool do tipo

H-OH, poderíamos prever, por extrapolação dos valores para metanol, etanol, propanol, etc., que seu NMPm seria de $1,75 \times 10^{22}$ moléculas/ml; porém a água tem um valor calculado de $3,34 \times 10^{22}$ moléculas/ml, o que significa uma diferença em dobro do NMPm. Pode-se dizer que a água forma associações moleculares duplamente mais ordenadas que uma hipotética molécula alcoólica H-OH.

Neste item analisou-se de forma mais rigorosa as alternativas que o NMPm oferece para uma melhor visão da "estrutura" dos solventes. Inclusive, através do NMPm, classificamos o metanol como um solvente bastante compacto, conforme tínhamos visto no item V.1.6.

V.1.7.1 FÓRMULAS E CÁLCULOS DO NMPm POR MEIO DA DENSIDADE

Para se calcular o NMPm em misturas binárias encontrou-se a seguinte relação: sejam f_1 e f_2 as frações em massa dos componentes da mistura homogênea e m_1 e m_2 as massas respectivas; o número de moléculas por mililitro do componente 1 é:

$$f_1 = \frac{m_1}{mT}$$

$$n_1 = \frac{f_1 N}{M_1} mT$$

sendo M_1 a massa molecular do componente 1.

O número de moléculas totais será, logicamente, a soma:

$$n_T = \sum_{i=1}^2 n_i$$

$$n_T = \frac{f_1 N}{M_1} (m_1 + m_2) + \frac{f_2 N}{M_2} (m_1 + m_2)$$

ou

$$n_T = \rho V N \left(\frac{f_1}{M_1} + \frac{f_2}{M_2} \right)$$

sendo V o volume e ρ a densidade da mistura.

Dividindo n_T pelo volume, tem-se:

$$n_v = N \rho \left(\frac{f_1}{M_1} + \frac{f_2}{M_2} \right)$$

A última expressão do NMPm (n_v), pode ser considerada como aditiva em relação às suas frações f_1 e f_2 e ao inverso da massa molecular de cada componente M_1 e M_2 . A partir desta expressão é possível montar gráficos entre n_v e uma das frações ponderais.

A tabela a seguir mostra as funções lineares ajustadas entre o NMPm e a fração em massa (f_1) para cada sistema binário estudado.

É importante ressaltar a diferença entre o NMPm e a densidade, pois, como se pode ver, os índices de correlação linear daquele são próximos da unidade, enquanto que os ajustes lineares entre a densidade e a fração em massa nunca apresentaram índices de correlação tão altos.

Tabela 9: Funções lineares de relação entre o NMPm e a fração em massa para diversos sistemas binários

SISTEMA	f	EQUAÇÃO (nv)	R ² *
metanol-água	metanol	$(-1.85f + 3.32) \times 10^{22}$	1.000
etanol-água	etanol	$(-2.31f + 3.32) \times 10^{22}$	0.997
1-propanol água	1-propanol	$(-2.53f + 3.34) \times 10^{22}$	0.998
2-propanol água	2-propanol	$(-2.57f + 3.29) \times 10^{22}$	0.999
acetona-água	acetona	$(-2.52f + 3.34) \times 10^{22}$	0.996
etilenglicol água	etilenoglicol	$(-2.11f + 3.35) \times 10^{22}$	0.999
ác. fórmico água	ác. fórmico	$(-1.59f + 3.37) \times 10^{22}$	0.996
glicerol água	glicerol	$(-2.48f + 3.42) \times 10^{22}$	0.995
propilenoglicol água	propilenglicol	$(-2.40f + 3.34) \times 10^{22}$	1.000

*R²: índice de correlação do ajuste linear entre o NMPm e a fração em massa do componente não- aquoso.

Os resultados anteriores, além de confirmarem a validade dos tratamentos lineares propostos, abrem também a possibilidade de se deduzir uma única função (função geral) que relacione a densidade da mistura à fração em massa dos componentes e que possa servir para todos os sistemas. Dessa forma, se a pretendida função geral concordasse com os dados experimentais, teríamos em mãos uma fórmula que descreveria o tipo de associações moleculares formadas na

mistura de dois componentes, válida logicamente para os sistemas estudados. Por outro lado, se a função geral discordasse dos resultados experimentais, implicaria que o produto $f_1 \times \rho$ é variável e que a variação de ρ não acompanha a mudança de f_1 , o que implicaria de alguma forma a existência de diversos tipos de associações entre os componentes, conforme a quantidade dos mesmos.

V.1.7.2 GRÁFICOS ENTRE O NMP_m E A FRAÇÃO MOLAR PARA DIVERSOS CONSTITUINTES.

LINEARIDADE NMP_m vs FRAÇÃO EM MASSA.

Neste item pretendemos discutir a validade da relação do NMP_m como mais um parâmetro complementar à própria densidade.

A proporcionalidade linear existente entre o NMP_m e a fração em massa é de alto interesse no estudo pretendido. Assim sendo, a relação entre a fração em massa de um dos componentes e o NMP_m pode ser tratada como um comportamento aditivo por ser experimentalmente linear.

A seguir serão mostrados os gráficos entre a fração molar e o NMP_m de maneira a visualizar o tipo de comportamento existente para diversas misturas homogêneas. Tomaram-se dois exemplos de comportamentos extremos: os sistemas etanol-água e glicerol-água.

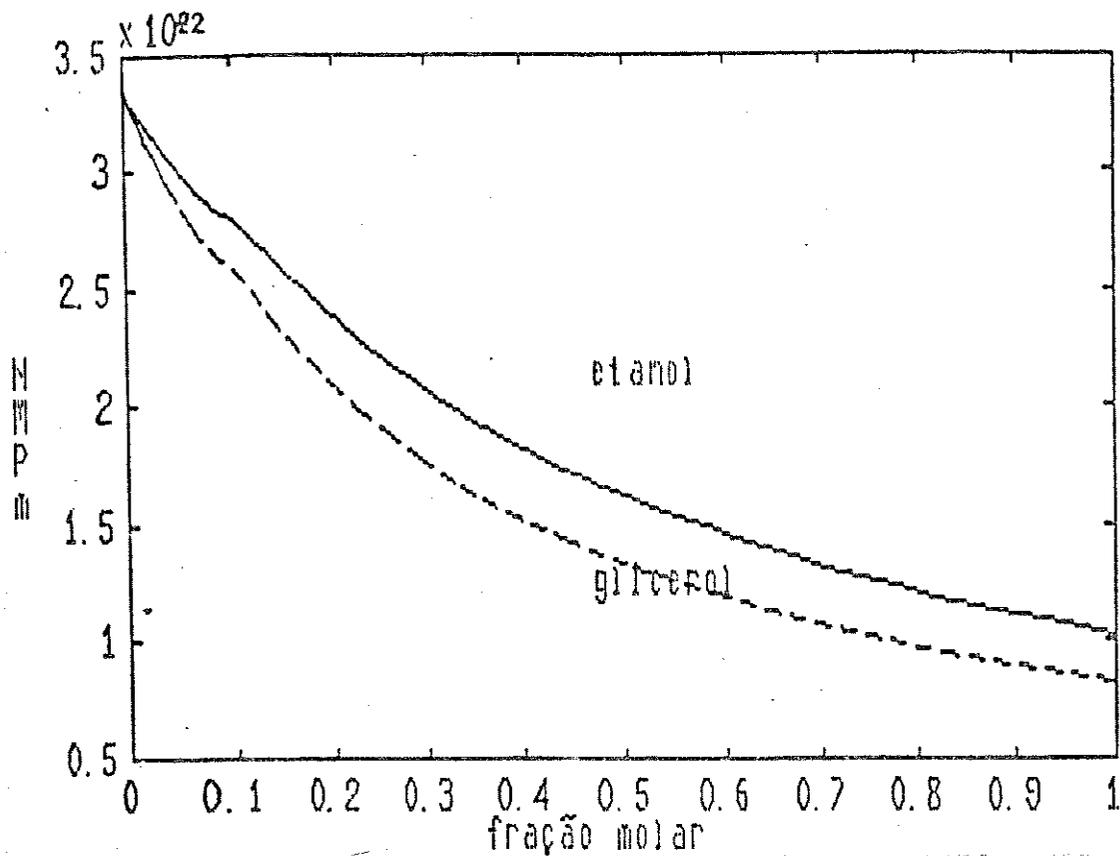


Figura 14. Número de moléculas por mililitro para sistemas binários - relação com a fração molar

Um aspecto importante é estabelecer a relação entre o NMPm e a massa molecular. Na figura seguinte se apresenta o NMPm para diversos componentes a fim de apreciar-se o comportamento do NMPm ao ser aumentada a massa molecular.

A figura 15 mostra que o aumento do NMPm é inversamente proporcional ao incremento na massa molecular. Entre os exemplos estudados não aparecem componentes que possuam distorções desta regra, excetuando a água, pois se verifica mais uma vez que ela não pode ser considerada como um álcool do tipo H-OH. Partindo disso, pode-se afirmar que as moléculas de água estão mais empacotadas, se comparadas aos álcoois. Isto, aliado ao alto valor do NMPm, indica uma ordem peculiar em seus agregados moleculares em conformidade com os estudos de Bernal /122/.

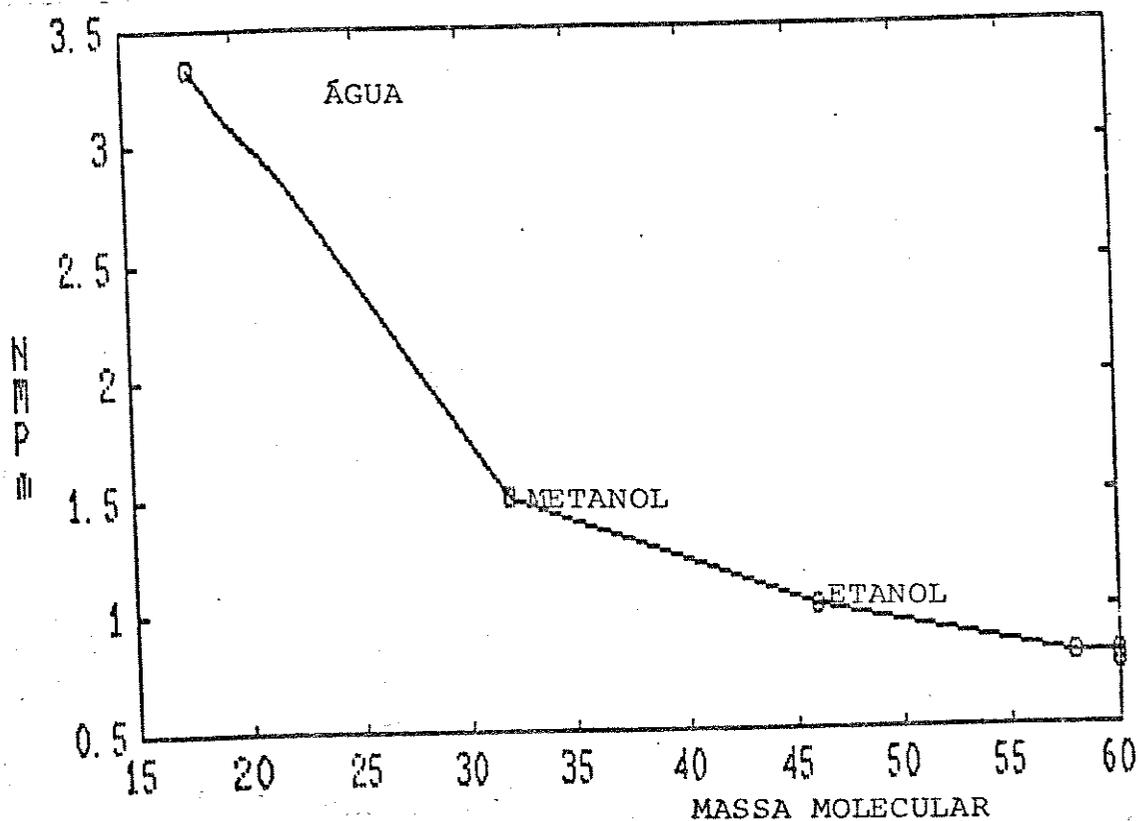


FIGURA 15. Número de moléculas por mililitro para diversos componentes e sua relação com a massa molecular.

Rowlinson /112/ explica que entre as propriedades "anormais" da água está a capacidade de associação que supera as previsões dos dados equacionados pela função de distribuição.

Para completar, podemos dizer que a água abrange características próprias de outros solventes, como alta constante dielétrica, pequena massa molecular e um momento dipolar que acentua a capacidade de associação molecular.

Voltando ao comportamento linear do NMPm e a fração em massa, abre-se a possibilidade de encontrar, indiretamente, uma função geral entre a densidade e a fração em massa que seja válida para todos os sistemas binários estudados.

V.1.7.3 TENTATIVA DE EQUACIONAMENTO GERAL

$$\rho = f(f_1)$$

Partimos da relação linear entre o NMPm e a fração em massa. Seja a função:

$$n_v = af_1 + b \quad (1)$$

n_v é o NMPm e f_1 a fração em massa do componente não aquoso (consoluto); as constantes a e b são valores calculados a partir dos componentes da mistura, conforme se verá adiante.

Uma função equivalente, deduzida anteriormente, é:

$$n_v = N\rho \left(\frac{f_1}{M_1} + \frac{f_2}{M_2} \right) \quad (2)$$

Aplicando limites, no caso da água pura ($f_1 = 0$),

teremos:

$$\text{em (1)} \quad \lim_{f_1 \rightarrow 0} af_1 + b = b$$

$$\text{em (2)} \quad \lim_{f_1 \rightarrow 0} N\rho \left(\frac{f_1}{M_1} + \frac{f_2}{M_2} \right) = \frac{N\rho_{H_2O}}{M_2}$$

No caso do consoluto puro ($f_1 = 1$), teremos:

$$\text{em (1)} \quad \lim_{f_1 \rightarrow 1} af_1 + b = a + b$$

$$\text{em (2)} \quad \lim_{f_1 \rightarrow 1} N\rho \left(\frac{f_1}{M_1} + \frac{f_2}{M_2} \right) = \frac{N\rho}{M_2}$$

Logo

$$\left\{ \begin{array}{l} b = \frac{N\rho_{H_2O}}{M_2} \\ a = (a + b - b) = \frac{N\rho_1}{M_1} - \frac{N\rho_{H_2O}}{M_2} \end{array} \right.$$

Da equação (2), resulta:

$$\rho = \frac{nv}{N\left(\frac{f_1}{M_1} + \frac{f_2}{M_2}\right)}$$

Substituindo

$$nv = af_1 + b$$

Obtém-se

$$\rho = \frac{N\left(\frac{\rho_1}{M_1} - \frac{\rho_{H_2O}}{M_2}\right)f_1 + N\frac{\rho_{H_2O}}{M_2}}{N\left(\frac{f_1}{M_1} + \frac{f_2}{M_2}\right)}$$

e

$$\rho = \frac{f_1\left(\frac{\rho}{M_1} - \frac{\rho_{H_2O}}{M_2}\right) + \frac{\rho_{H_2O}}{M_2}}{\frac{f_1}{M_1} + \frac{f_2}{M_2}}$$

Como o componente (2) é sempre água, se considerarmos a temperatura constante a 20°C, então ρ_{H_2O} / M será igual a 0.05546. Finalmente:

$$\rho = \frac{f_1 \left(\frac{\rho_1}{M_1} - 0.05546 \right) + 0.05546}{\frac{f_1}{M_1} + \frac{f_2}{M_2}} \quad (3)$$

Esta é a função que relaciona a densidade com as frações em massa. Trata-se portanto de uma relação geral para qualquer sistema binário, onde um dos componentes é necessariamente a água.

Um aspecto importante da função geral é que ela considera as massas moleculares de ambos os constituintes, o que significa que a função considera o tamanho molecular de cada componente.

Uma vez deduzida a função geral, passa-se a analisar, no item a seguir, os valores obtidos através dela, comparando-os com os resultados experimentais de cada sistema.

V.1.7.4 RELAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS COM OS VALORES CALCULADOS PELA EQUAÇÃO GERAL

A equação geral, que relaciona a densidade com a fração em massa, pode ser aplicada a cada sistema, utilizando-se o valor do índice de correlação como uma medida do ajuste entre os dados experimentais de densidade, obtidos da literatura, e os valores calculados.

Por outro lado, a função geral apresenta termos cruzados no numerador e no denominador, ou seja, termos nos quais entra um fator do componente não aquoso, multiplicado por outro da água.

Estes termos, que não são considerados nas propriedades aditivas, representam a dependência conjunta entre o componente não aquoso e a água e podem ser interpretados conforme as regras de combinação propostas por Hicks e Young /49/, que determinam as propriedades configuracionais das misturas entre fluidos.

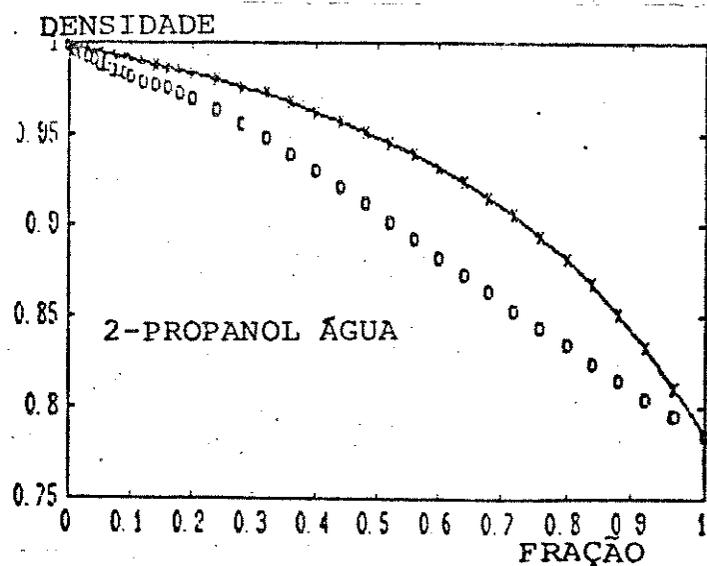
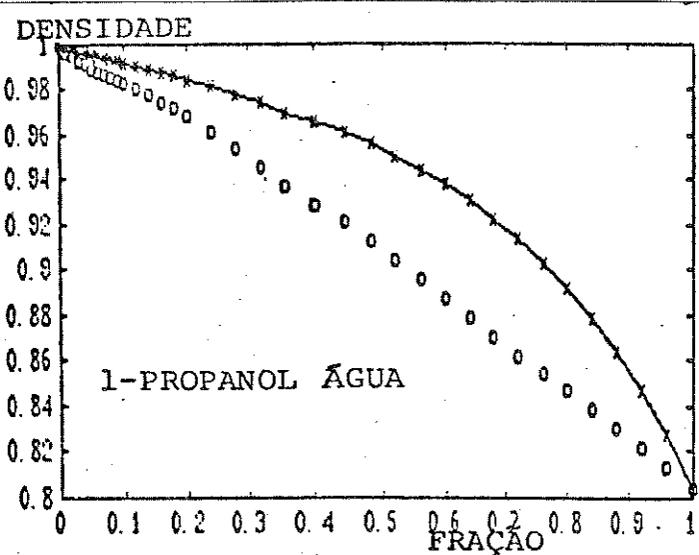
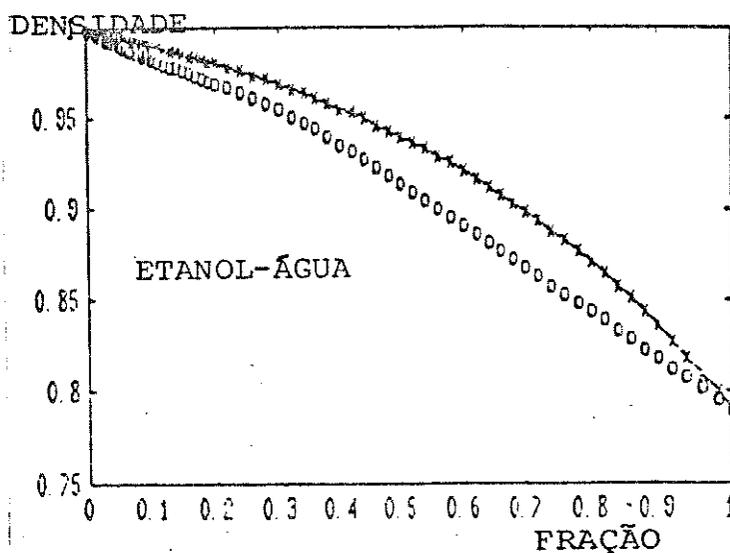
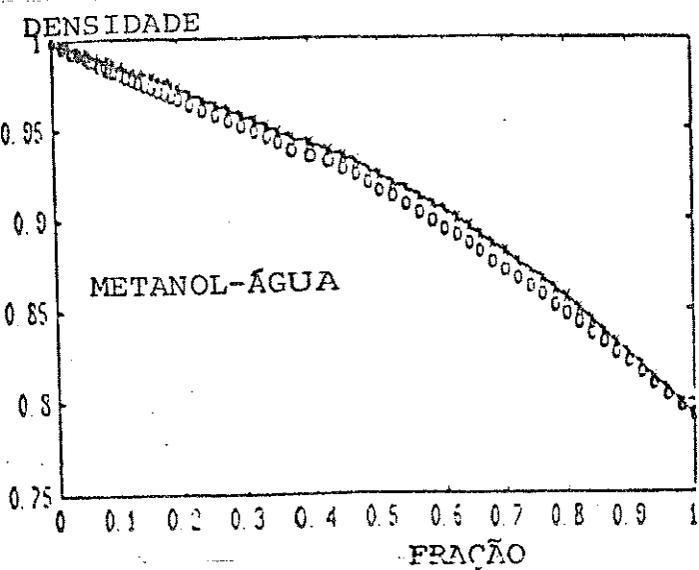
Os sistemas que apresentarem comportamentos de acordo com a função geral poderão ser considerados como sistemas que possuam interações acentuadas entre os componentes, conforme previa Berthelot /51/ para expressões com termos cruzados ($f_1 M_2, f_2 M_1$).

Na figura 16 mostramos todas as figuras dos sistemas modelo dos álcoois inferiores.

Os gráficos foram montados da seguinte forma: calculou-se a densidade da mistura através da equação geral, quer dizer, a partir dos valores de densidade e massa molecular dos componentes puros. A cada valor de densidade calculado há um respectivo dado experimental, obtido da literatura /135/. Ambos são representados, na sua dependência com a fração em massa, para todos os sistemas estudados.

No gráfico que corresponde ao sistema metanol-água, verifica-se uma boa aproximação entre os dados experimentais de densidade e os valores calculados, de modo que a equação geral representa aproximadamente o comportamento real deste sistema. A concordância diminui progressivamente até o sistema glicerol-água.

Novamente, os resultados atestam que o sistema metanol - água apresenta grandes interações entre seus componentes, interações essas que diminuem à medida que aumenta o número de carbonos na cadeia principal.



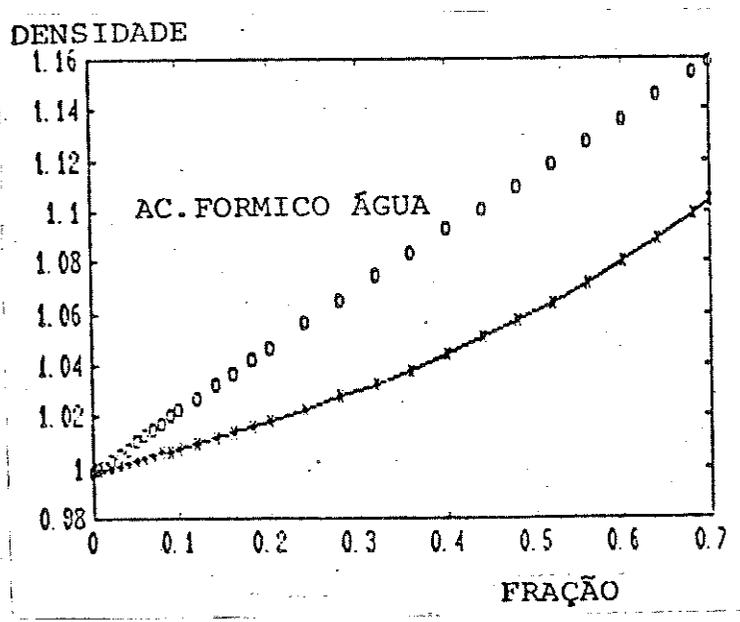
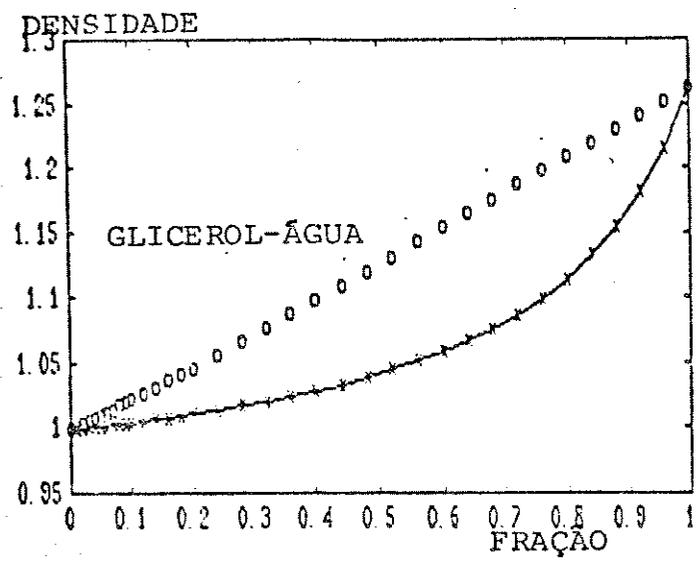


FIGURA 16. Densidade calculada pela função geral, comparada com os dados experimentais. Fração em massa.

Porém, chama a atenção o comportamento anômalo do glicerol, relativo à função geral: afinal, ele tem três grupos hidroxilas que justificariam interações enormes na presença de água, no mínimo maiores que as do metanol e do etanol, o que absolutamente não ocorre.

Os resultados são resumidos a seguir:

Tabela 10: Índice de correlação entre a função geral e o comportamento real dos sistemas

SISTEMA	ÍNDICE DE CORRELAÇÃO
metanol-água	0.9897
etanol-água	0.9207
2-propanol-água	0.8106
1-propanol-água	0.7684
glicerol-água	0.5291
ác.fórmico- água	0.5843

Com base nesses resultados, foi possível montar uma escala de interação para os sistemas estudados:

metanol-água
etanol-água
2-propanol-água
1-propanol-água
glicerol-água
ácido fórmico-água

Pela escala que representa o grau de semelhança entre a densidade real e a calculada pela função geral, diríamos que esta função descreve melhor o comportamento do sistema metanol-água, ao

contrário do sistema glicerol-água, que se afasta da função geral. Na tentativa de achar uma explicação para tal fenômeno, analisemos o comportamento do ácido fórmico. Sabemos que ele, em meio aquoso e pH inferior a 6, forma dímeros solúveis em água e que estes dímeros estão solvatados pela água, formando aglomerados. Este comportamento particular do ácido fórmico poderia ser semelhante ao do glicerol.

Assim, poderíamos dizer que o glicerol forma associações consigo próprio, solvatando-se com a água sem que haja interação, mas formando um "encapsulado" de glicerol cercado pela água. A enorme viscosidade do glicerol também fornece critérios para supor que ele forme verdadeiros agregados moleculares poliméricos, próprios dos glicóis /3/, tanto que, quando o comprimento permite, os glicóis se fecham, ciclizando suas moléculas.

Amis /3/, num estudo mais pormenorizado da mistura glicerol-água, explica que existem efeitos não eletrostáticos muito mais acentuados, dos quais depende a solubilidade. Portanto numa mistura glicerol-água, os efeitos de conformação e estrutura são prioritários sobre os outros tipos de interação /11/. Ao contrário, na mistura metanol-água, os efeitos eletrostáticos são considerados mais importantes. Inclusive, na solvatação de um cátion, a mistura glicerol-água é homosseletiva e a mistura metanol-água é heterosseletiva /47/. Isto significa que a associação metanol-água forma um par equivalente, cujas propriedades de solvatação estão espalhadas em toda a "associação" de maneira uniforme, ao contrário de glicerol-água, onde não existe uniformidade, mas independência dos constituintes.

Estes últimos argumentos consolidam e confirmam os resultados obtidos pela equação geral.

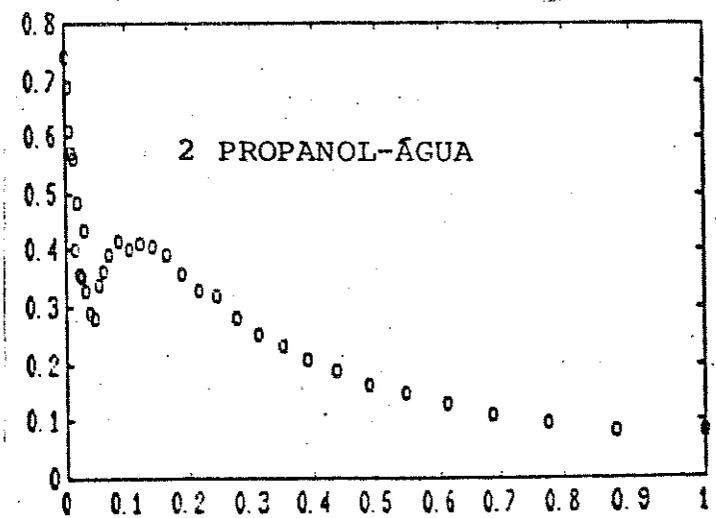
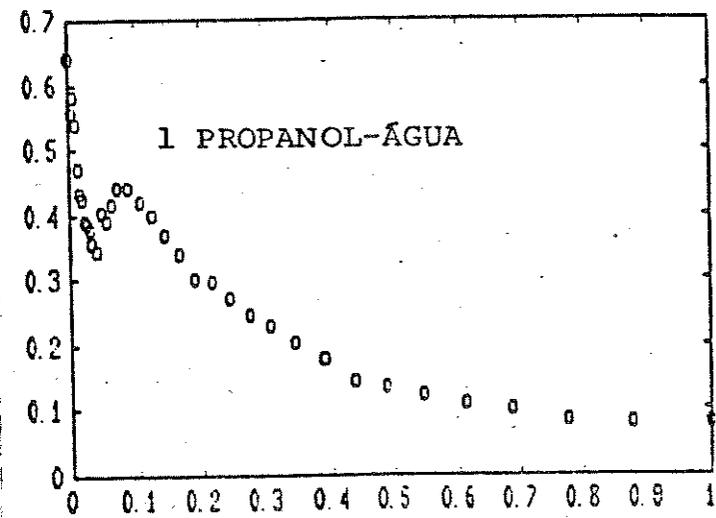
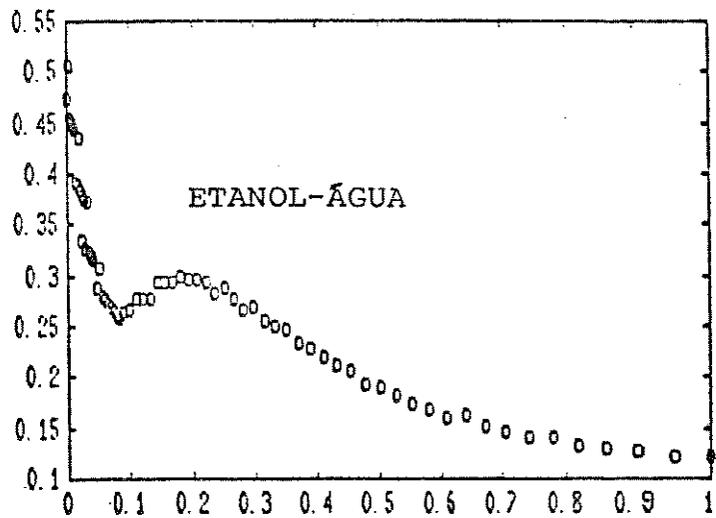
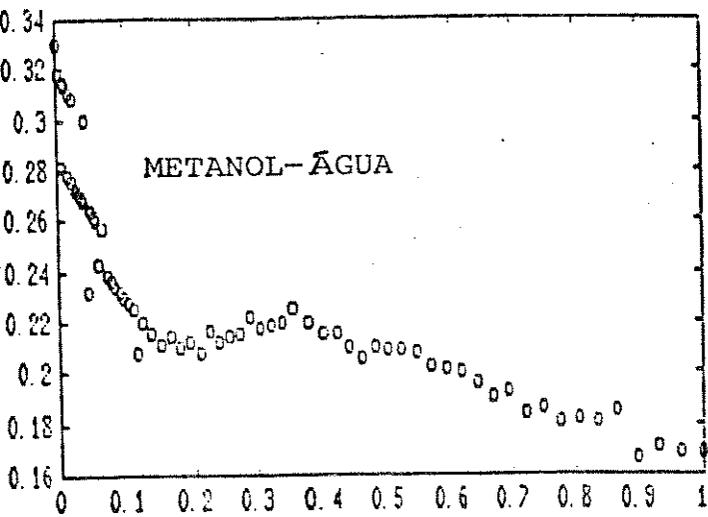
V.1.8 TRATAMENTO DIFERENCIAL DA DENSIDADE DE SISTEMAS BINÁRIOS

Aplicaram-se derivadas ao estudo de dois componentes, não com o intuito de futura adequação para a FU, mas com a possibilidade de conhecer melhor os fenômenos existentes na variação dos constituintes. Estudou-se a razão entre a variação da densidade e da fração molar contra a própria fração molar ($\Delta\rho/\Delta f_1 \times f_1$). Neste caso, utilizou-se fração molar para obter relações a nível molecular, e os gráficos obtidos são de grande utilidade pelo tipo de resultados que vêm à tona.

Assim, para o sistema metanol-água, cujas interações significativas o caracterizam também como uma associação de comportamento não-eletrostático /4/, o gráfico obtido apresenta dois máximos, um em torno de 0.35 e outro em torno de 0.52 de fração molar: isto é um indício da existência de dois tipos de associações de máxima interação.

Na figura a seguir são mostrados todos gráficos das derivadas para os sistemas estudados.

Em todos os gráficos, exceto o do glicerol, verifica-se uma queda brusca e descontínua marcada entre 0 e 0.1 da fração molar. Esta inclinação acentuada no início implicaria as grandes perturbações que sofre a água, mesmo com mínimas quantidades do outro solvente. As maiores perturbações acontecem na seqüência metanol, etanol e propanol. Isto confirma os critérios de Amis sobre os efeitos não eletrostáticos /4/.



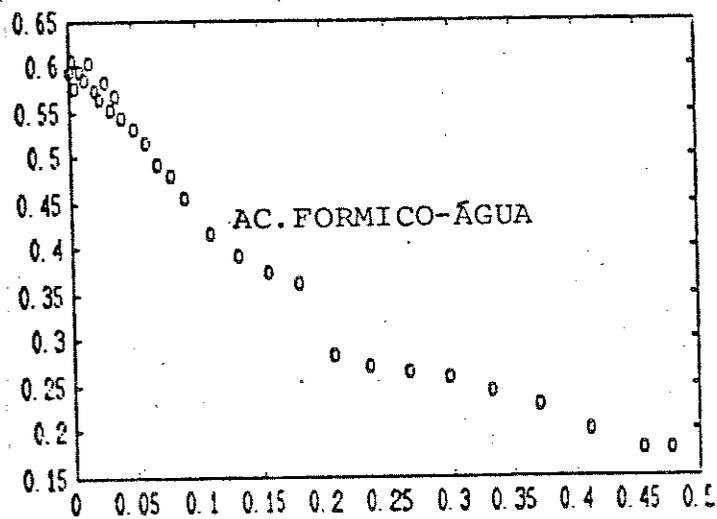
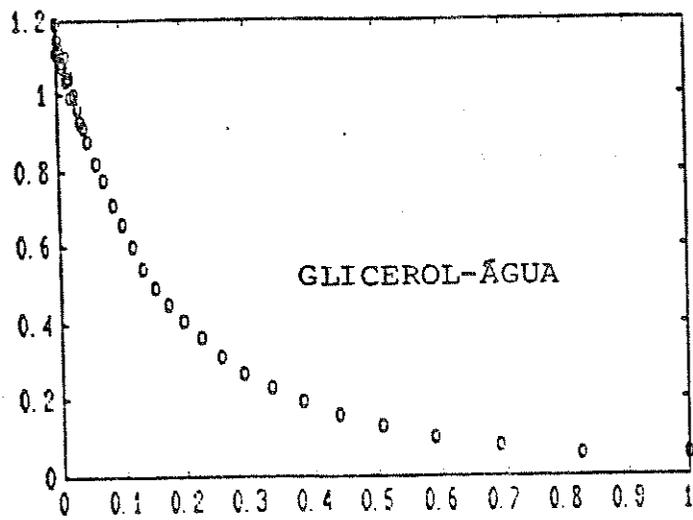


FIGURA 17. Variação da densidade frente a fração molar.

Derivadas $\partial\rho/\partial f \times \Delta f$

Após a primeira queda aparecem máximos nos gráficos, em todos os álcoois, novamente excetuando o glicerol. Assim, temos dois máximos para o metanol, como comentado anteriormente, e um máximo para os outros álcoois. Este máximo aparece logo após o declínio inicial. Finalmente, dá-se uma contínua variação decrescente à medida que aumenta a fração molar. Considerando as variações como um indicativo das interações, confirmam-se os resultados do item anterior, porque o glicerol não apresenta nenhum tipo de variação: sua curva tem um formato decrescente contínuo e sem as perturbações iniciais. A falta de interação é interpretada pelo formato contínuo da derivada. Em termos de magnitude, o maior $\Delta\rho/\Delta f$ pertence ao sistema glicerol-água, significando então a maior variação da densidade conforme muda a fração molar. Isto se deve ao tamanho da molécula do glicerol, comparada com água.

Em geral, pode-se apreciar que o método das derivadas revelou-se significativo na elucidação de problemas que estejam relacionados com as interações. A interpretação direta do método surgiu como consequência dos gráficos claros e explícitos que se obtém quando se calculam as derivadas.

V.1.9 COMPORTAMENTO REAL ENTRE OS LIMITES DA FUNÇÃO

IDEAL E FUNÇÃO ADITIVA: MÉTODO DAS DERIVADAS

No item (V.1.3) foi deduzida uma função em que se aplicava o critério da aditividade dos volumes como um comportamento supostamente ideal. O método das derivadas explica a diferença que existe entre os sistemas e, de certa forma, exclui a possibilidade de termos funções gerais de densidade para os

mesmos. Analisou-se, também, a pretendida função geral, deduzida a partir da linearidade do número de moléculas por mililitro.

Tomando como limites extremos de comportamento a função aditiva (conforme o item V.1.3), cuja derivada é uma constante, e a função ideal, podemos situar a derivada do comportamento real. Observamos que esta comparação considera $\Delta\rho/\Delta f_1$ em módulo, o que não modifica em nada as conclusões. Na figura 18 são apresentados os gráficos que relacionam ambas as funções com a fração molar do consolutivo.

Sabe-se que /107,108/, quando o comportamento de um sistema qualquer obedece à função ideal, as interações entre seus componentes são desprezíveis. Com o auxílio dos gráficos anteriores, verifica-se, mais uma vez, que o sistema glicerol-água comporta-se de maneira ideal, de modo que as interações entre o glicerol e a água são insignificantes dentro do escopo deste estudo.

Por outro lado, o sistema metanol-água apresenta um gráfico em que a derivada do comportamento real é intermediária entre as derivadas das funções ideal e aditiva. Dependendo da quantidade dos componentes, pode-se dizer qual dos comportamentos prevalece sobre o outro. Assim, para frações molares de metanol acima de 0.5, o comportamento real aproxima-se de um comportamento aditivo.

No sistema 1-propanol - água, em frações molares acima de 0.2, o comportamento é mais próximo ao ideal, sem interações entre os componentes.

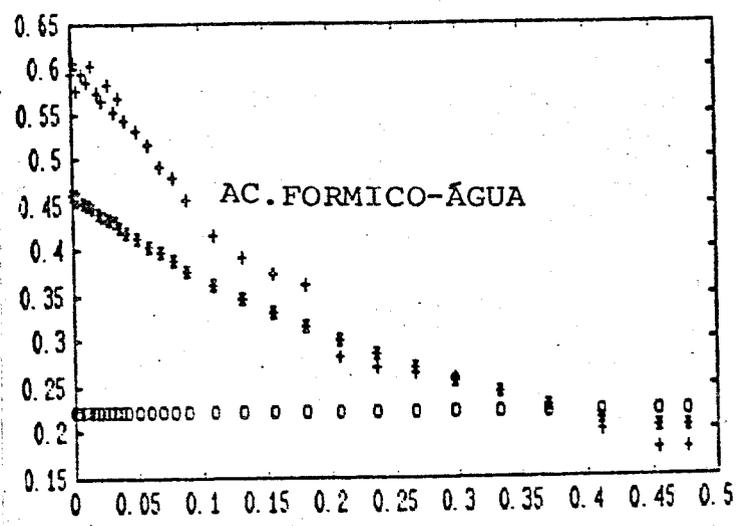
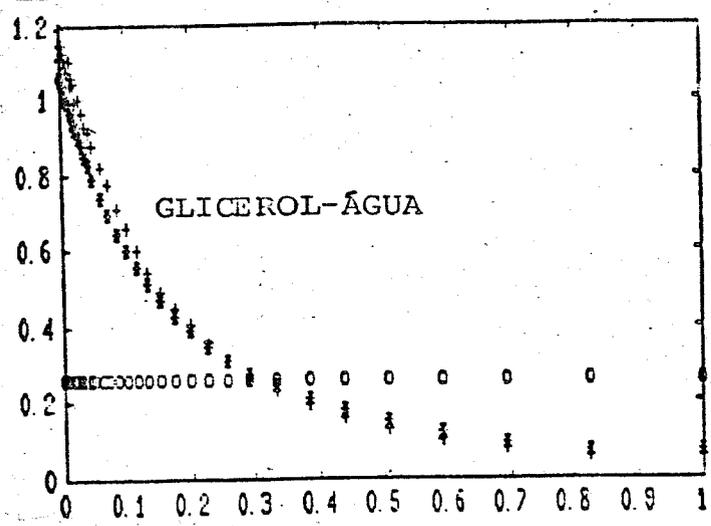
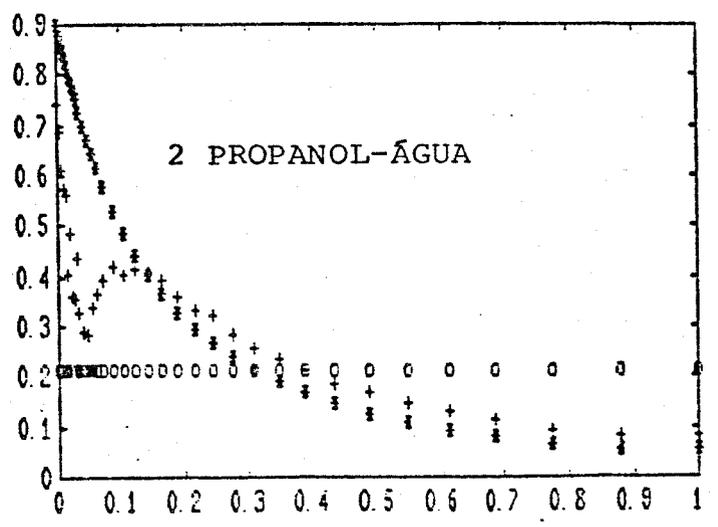
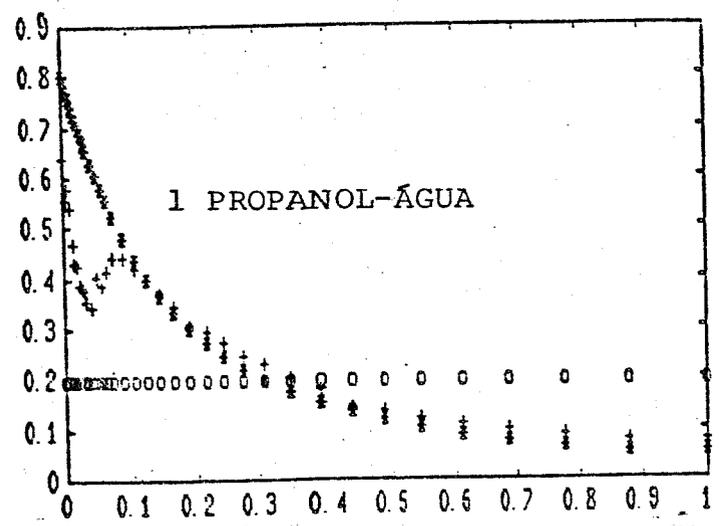
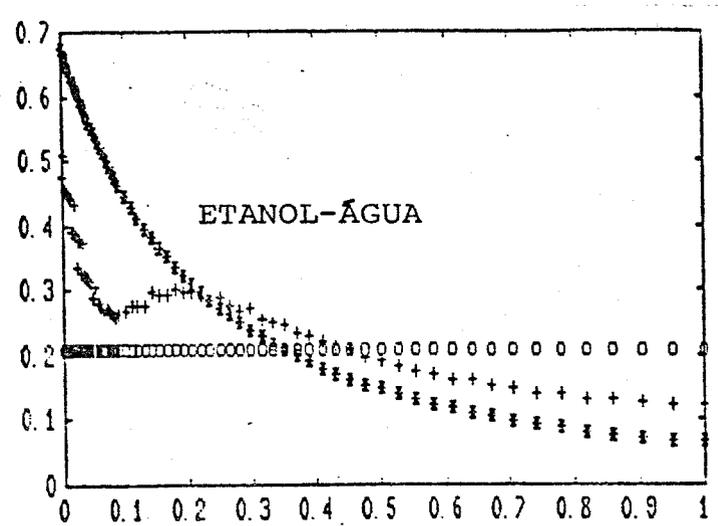
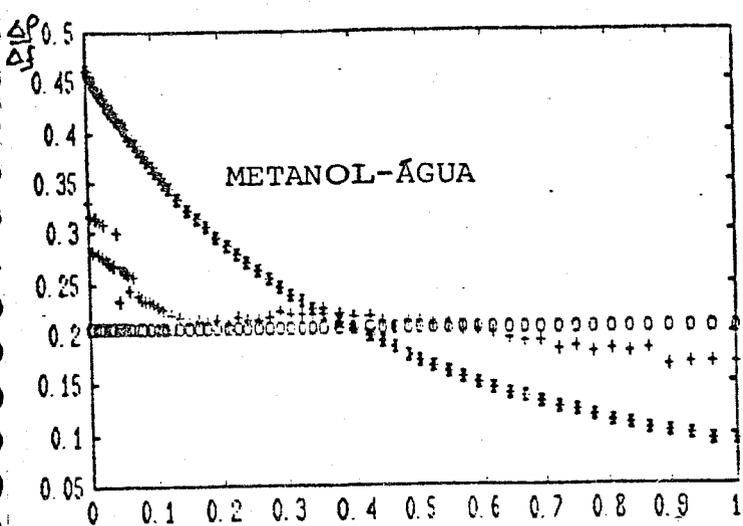


Figura 18 Derivadas comparativas entre o comportamento real (+) e as funções ideal (*) e aditiva (o).

Verifica-se também que, nos sistemas estudados, o comportamento real está entre a função aditiva e a função ideal, exceção feita ao sistema ácido fórmico-água.

V.1.10 ANÁLISE DOS RESULTADOS OBTIDOS PELAS DIVERSAS METODOLOGIAS EM MISTURAS BINÁRIAS

Em resumo, os estudos iniciaram-se pelas funções lineares ou, mais propriamente, funções aditivas, e chegou-se a mostrar que os critérios de aditividade estão estritamente ligados ao tipo de fração ponderal utilizado. Ao mesmo tempo, foi calculado o desvio relativo entre as funções ajustadas, por regressão linear do comportamento experimental, e as funções aditivas, mostrando de forma quantitativa a existência de distintos tipos de associações moleculares.

Tomar o critério da aditividade de volumes como uma forma de avaliar as interações nas associações moleculares permitiu classificar as misturas conforme uma escala de interações comparativa.

Também estudou-se a viabilidade de uma equação geral para os sistemas binários. Tal não se concretizou devido às próprias associações moleculares existentes em misturas de solventes, excluindo-se a alternativa de associações cujo NMPm seja uma média entre os componentes.

Finalmente, o tratamento das derivadas tornou o estudo mais detalhado, tendo em vista que possibilitou encontrar as quantidades dos componentes em que aparecem perturbações pronunciadas e confirmou as escalas comparativas das interações entre os solventes.

V.2 SISTEMAS TERNÁRIOS (FASE ÚNICA)

V.2.1 NOMENCLATURA VETORIAL APLICADA À FASE ÚNICA

Os dados obtidos de sistemas ternários serão apresentados seguindo a nomenclatura vetorial, que consiste em representar todos os componentes em linha e separados por vírgulas para serem diferenciados /103/. A seguir, descreve-se a metodologia utilizada neste estudo, tendo em vista facilitar a apresentação dos resultados.

Seja o vetor (f_1, f_2, f_3) , onde os valores representam a fração ponderal do componente orgânico, do consoluto e da água, respectivamente. Esta nomenclatura resume de maneira significativa a exposição de dados em tabelas e diagramas. O vetor assim constituído será denominado "vetor composição", subentendendo-se a seqüência dos constituintes.

Como em muitos casos, além do vetor composição tem-se mais duas variáveis, sendo praticamente impossível mostrar a correlação desses dados por meio de gráficos, eles serão mostrados em tabelas e, sempre que possível, será calculado um índice de correlação (R^2) como medida quantitativa que indique um modelo de comportamento. No caso de quatro variáveis (vetor composição e um parâmetro qualquer), é possível montar gráficos tridimensionais (3-D) com base nos diagramas de Gibbs-Rozeboom /126,119/, conforme se verá posteriormente.

Os mesmos diagramas de Gibbs-Rozeboom serão equacionados mediante condições de contorno, obtendo-se desta forma os limites nos quais se representa uma dada FU. A modelagem matemática do diagrama de fases tornou-se um excelente apoio para as deduções posteriores, permitindo visualizar o comportamento de cada sistema de forma gráfica, revelando alguns detalhes de cada região de composição.

V.2.2 FASES ÚNICAS ESTUDADAS

No presente estudo foram utilizados os seguintes solventes orgânicos: metilisobutilcetona (MIC), benzeno e ciclohexano. Como consolutos: etanol e acetona. Junto com água formam seis sistemas de fase única abrangendo um enorme leque nas suas características físico-químicas. O ciclohexano é um solvente apolar /60,128,113/ e, quando solubilizado em água por meio de etanol ou acetona, formará uma FU de características apolares, provavelmente da mesma forma como se comporta o glicerol na água, encapsulando-se sobre si mesmo e sem apresentar interações significativas. Ao contrário, o MIC possui um grupo carbonila não simétrico com respeito aos grupos alquila e, devido a essa estrutura, espera-se que forme associações interativas com o etanol e a própria acetona, constituindo uma fase única polar. O benzeno é não-polar pela sua simetria e ressonância nas ligações π , porém profundamente diferente do ciclohexano pelas características de donicidade /46/. Quer dizer, o benzeno tem nuvens eletrônicas ressonantes, que induzem uma reatividade eletrônica no meio, sem que participem especificamente de uma

reação. Esta indução é conhecida como donicidade, segundo a nomenclatura de Gutman /43/.

Todos esses solventes abrangem uma faixa ampla de interesse em sistemas extrativos, indo ao encontro dos objetivos deste estudo.

V.2.3 DIAGRAMAS BINODAIS: CONDIÇÕES DE COMPARAÇÃO ENTRE FASES ÚNICAS

Na análise dos diagramas de Gibbs-Rozeboon, nas tabelas das International Critical Tables /134/ (figura 19), destaca-se o comportamento regular de várias misturas ternárias.

Na composição água, etanol e um éster (que pode ser metílico, etílico ou propílico), verifica-se que quanto menor for a molécula do éster, mais próxima da base estará a linha binodal, e este efeito é simétrico e diretamente proporcional ao aumento da massa molecular. O sistema de menor área abaixo da curva binodal é o metil éster, seguido do etil éster e, finalmente, do propil éster. Num outro gráfico, os sistemas água-etanol e ésteres acéticos apresentam seqüências semelhantes de suas curvas binodais, iniciando com acetato de etila, seguido do acetato de propila, acetato de butila, acetato de i-amíla e, finalmente, acetato de benzoíla. Em todos os casos, paralelamente ao aumento da área de duas fases sob a curva binodal, há um aumento da massa molecular.

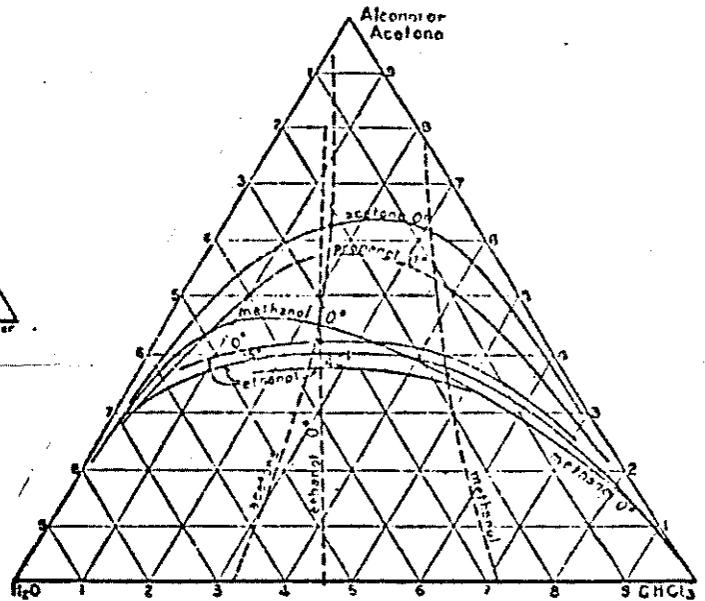
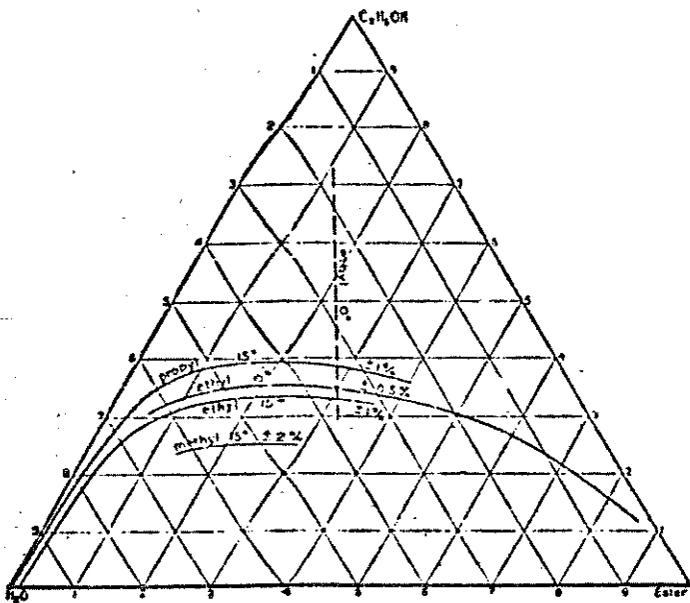
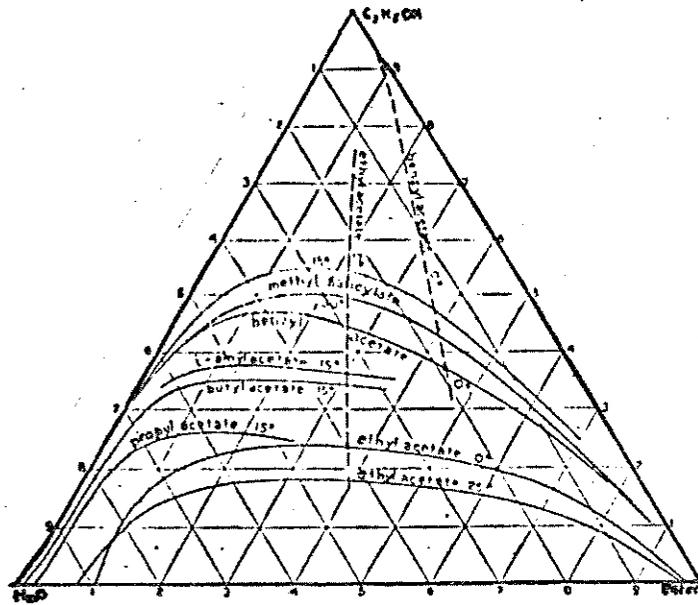


Figura 19. Diagramas de Gibbs-Rozeboom de sistemas ternários /134/.

No sistema água, álcool, clorofórmio, mudando o álcool na sequência metanol, etanol e propanol, a regra da proporcionalidade entre a área de duas fases e a massa molecular permanece invariável. À temperatura de 0°C aparecem pequenas distorções do comportamento regular devido, principalmente, a que nesta temperatura as curvas de metanol e etanol se interceptam, perdendo sua simetria.

Analisando o comportamento com respeito à temperatura, a relação é inversa: a um aumento da temperatura corresponde uma diminuição na área sob a curva binodal. Um sistema bastante estudado, numa faixa ampla de temperatura entre 50°C e 160°C, é o constituído por água, anilina e fenol. A diminuição da área pelo aumento da temperatura se dá de forma simétrica sem aparecerem distorções no formato da curva binodal. Embora se tenha um grande número de exemplos que apresentam o mesmo tipo de comportamento, sabemos da impossibilidade de propor isto como norma, existindo sempre a alternativa de achar sistemas que apresentem comportamentos contrários. Contudo, a fração de área da região de fase única /93/ em conjunto com a localização do ponto máximo ou do ponto crítico da curva binodal, seria uma referência para classificar as fases únicas, ao menos inicialmente, até que outros estudos de parâmetros físico-químicos venham corroborar a comparação inicial. Poderia se pensar que, num sistema que possui uma grande área na região de duas fases, a afinidade entre seus componentes seria menor, já que é preciso maior quantidade do consoluta para compatibilizar os dois constituintes imiscíveis de modo a se ter um sistema de fase-única.

Sugere-se, com base nos dados da tabela 11, que há uma

certa semelhança entre os sistemas MIC-acetona-água com o sistema benzeno-etanol-água pela área relativa da região onde o sistema está em fase única, segundo a representação de Gibbs-Rozeboom.

TABELA 11. Fração de área da região de fase única: área acima da linha binodal do diagrama de Gibbs-Rozeboom.

SISTEMA	ÁREA RELATIVA
MIC - ETANOL - ÁGUA	0.3145
MIC - ACETONA - ÁGUA	0.2057
BENZENO - ETANOL - ÁGUA	0.1857
BENZENO - ACETONA - ÁGUA	0.0896
CICLOEXANO - ETANOL - ÁGUA	0.0688
CICLOEXANO - ACETONA - ÁGUA	0.0507

Pelos valores da fração de área, podemos supor uma equivalência de afinidade dos componentes entre a fase única constituída por MIC-acetona-água e benzeno-etanol-água. Diremos também que de todos os sistemas estudados os mais incompatíveis seriam os formados por cicloexano por possuírem uma grande área de duas fases abaixo da linha binodal. Em contrapartida, o de maior afinidade entre os componentes seria MIC-etanol-água. Pode-se apreciar também que a compatibilidade não estaria relacionada somente com a solubilidade da água no solvente orgânico que, em todos os casos, é considerada pequena.

Para montar os gráficos de Gibbs-Rozeboom, foi seguido o tratamento proposto por REIS /111/, que escolheu a equação de

uma parábola, transformando os três valores de percentagem em peso em duas variáveis(x,y) dos eixos coordenados. No presente estudo utilizaram-se equações de retas como linhas limite do triângulo equilátero circunscrito à linha binodal (parábola).

Maiores detalhes sobre a confecção dos diagramas de Gibbs-Rozeboom são dados no adendo A2.

A seguir são mostradas tabelas com a fração em massa de cada componente da fase única no ponto de transição de fase, o valor (x,y) correspondente e as frações em massa calculadas mediante a equação da parábola ajustada. No final, se apresenta a equação da parábola para cada fase única e as condições matemáticas para que um dado ponto do sistema esteja na região de uma ou de duas fases. Essas inequações se colocadas em igualdades, transformam-se nas condições da linha binodal.

SISTEMA MIC - etanol - água

f	f	f	X	Y	f_c	f_c	f_c
.34	.33	.33	-.002	.668	.33	.34	.33
.16	.32	.52	.204	.679	.17	.31	.52
.03	.19	.77	.427	.806	.05	.17	.79
.56	.31	.13	-.251	.693	.58	.27	.15
.74	.18	.07	-.389	.816	.75	.17	.08
.79	.16	.06	-.421	.844	.79	.14	.06
.52	.29	.18	-.195	.708	.52	.30	.18
.54	.28	.18	-.206	.716	.53	.29	.18
.98	0	.02	-.556	1	.98	.01	.02
.02	0	.98	.558	1	0	.04	.96
.59	.25	.17	-.243	.751	.57	.27	.15
.45	.30	.25	-.114	.703	.44	.32	.24
.32	.31	.37	.033	.688	.30	.34	.36
.21	.31	.48	.155	.689	.20	.32	.47
.13	.30	.57	.257	.703	.14	.28	.58
.07	.28	.67	.349	.737	.08	.23	.69

Equação da curva binodal:

$$y = 1.02411x^2 - 0.03397x + 0.65913$$

Para que um dado ponto de composição (f , f , f) esteja na região de fase única, as seguintes condições devem ser satisfeitas:

$$f \geq 0$$

$$f \geq 0$$

$$1 - f - f \geq 0$$

$$1.02411 f^2 + (1.010618 + 4.09644f) f +$$

$$+ 1.02411(1 - 4f^2 + 4f) - 0.05884(1 - 2f) - 1.02261 > 0$$

ÍNDICE DE CORRELAÇÃO (R^2) DA CURVA BINODAL AJUSTADA: 0.951

SISTEMA MIC - acetona - água

f	f	f	X	Y	f_c	f_c	f_c
.02	0	.98	.555	1	.02	0	.98
.98	0	.02	-.558	1	.98	0	.02
.11	.43	.46	.203	.569	.11	.43	.46
.23	.49	.28	.025	.508	.23	.50	.27
.25	.50	.25	-.004	.499	.25	.50	.25
.78	.19	.03	-.431	.808	.77	.20	.03
.67	.29	.04	-.364	.715	.67	.29	.04
.56	.37	.06	-.288	.628	.56	.37	.07
.45	.45	.10	-.206	.551	.46	.43	.10
.34	.50	.16	-.104	.497	.35	.49	.17
.21	.49	.30	.052	.512	.21	.50	.30
.11	.43	.46	.203	.569	.11	.43	.46

Equação da curva binodal:

$$y = 1.6298x^2 + 0.00696x + 0.49769$$

Para que um dado ponto de composição (f , f , f) esteja na região de fase única, as seguintes condições devem ser satisfeitas:

$$f \geq 0$$

$$f \geq 0$$

$$1 - f - f \geq 0$$

$$1.6298f^2 - (0.271655 - 6.5192f)f + 1.6298(1 - 4f + 4f^2) + 0.01206(1 - 2f) - 1.50705 > 0$$

ÍNDICE DE CORRELAÇÃO (R^2) DA CURVA BINODAL AJUSTADA: 0.998

SISTEMA BENZENO - ETANOL - ÁGUA

f	f	f	X	Y	f_c	f_c	f_c
0	0	1	.577	1	.01	.02	.99
1	0	0	-.577	1	1	.04	.02
0	.08	.92	.528	.919	.01	.10	.91
.02	.39	.59	.329	.615	.03	.36	.60
.07	.45	.48	.237	.546	.08	.44	.49
.79	.18	.03	-.442	.822	.79	.18	.03
.69	.26	.05	-.367	.736	.68	.28	.04
.57	.34	.09	-.280	.658	.55	.38	.07
.46	.41	.13	-.189	.588	.44	.45	.11
.35	.48	.17	-.105	.524	.35	.49	.16
.25	.52	.24	-.005	.484	.25	.51	.24
.15	.53	.33	.103	.472	.16	.50	.34
.06	.48	.46	.233	.522	.08	.44	.48

Equação da curva binodal:

$$y = 1.57626x^2 - 0.05483x + 0.48597$$

Para que um dado ponto de composição (f , f , f) esteja na região de fase única, as seguintes condições devem ser satisfeitas:

$$f \geq 0$$

$$f \geq 0$$

$$1 - f - f \geq 0$$

$$1.57629f^2 - (0.05761 - 6.30516f)f + 1.57629(1-4f + 4f^2) - 0.09497(1 - 2f) - 1.54209 > 0$$

ÍNDICE DE CORRELAÇÃO (R^2) DA CURVA BINODAL AJUSTADA: 0.981

SISTEMA ACETONA - BENZENO - ÁGUA

f	f	f	X	Y	f_c	f_c	f_c
0	0	1	.577	1	.01	.02	1
0	1	0	-.577	1	1	.01	0
.41	.55	.05	-.208	.452	.40	.56	.04
.30	.63	.07	-.130	.373	.31	.61	.08
.07	.57	.36	.169	.433	.07	.58	.36
.18	.65	.17	-.007	.350	.19	.64	.18
.04	.50	.46	.246	.500	.03	.51	.46
.14	.63	.23	.050	.368	.14	.63	.23
.28	.63	.09	-.112	.369	.29	.61	.10
.40	.55	.05	-.204	.455	.40	.56	.04
.02	.43	.55	.304	.567	.01	.45	.54

Equação da curva binodal:

$$y = 1.92129x^2 + 0.01784x + 0.36466$$

Para que um dado ponto de composição (f , f , f) esteja na região de fase única, as seguintes condições devem ser satisfeitas:

$$f \geq 0$$

$$f \geq 0$$

$$1 - f - f \geq 0$$

$$1.92129f^2 - (0.8735 - 7.68516f)f + 1.92129(1 - 4f + 4f^2) + 0.0309(1 - 2f) - 1.90602 > 0$$

ÍNDICE DE CORRELAÇÃO (R^2) DA CURVA BINODAL AJUSTADA: 0.996

SISTEMA CICLOHEXANO - ETANOL - ÁGUA

f	f	f	X	Y	f_c	f_c	f_c
0	0	1	.577	1	.01	.02	.99
0	1	0	-.577	1	1	.06	.03
.17	.70	.13	-.023	.304	.19	.67	.15
.09	.69	.22	.074	.309	.10	.67	.23
.32	.61	.07	-.147	.389	.32	.62	.06
.79	.20	.01	-.448	.800	.78	.22	0
.68	.30	.02	-.384	.703	.66	.34	0
.58	.39	.03	-.319	.608	.56	.44	0
.38	.57	.05	-.185	.429	.37	.59	.05
.27	.64	.09	-.106	.358	.27	.64	.09
.17	.70	.13	-.026	.300	.19	.67	.14

Equação da curva binodal:

$$y = 2.0871x^2 - 0.06777x + 0.32824$$

Para que um dado ponto de composição (f , f , f) esteja na região de fase única, as seguintes condições devem ser satisfeitas:

$$f \geq 0$$

$$f \geq 0$$

$$1 - f - f \geq 0$$

$$2.0871f^2 - (1.0568 - 8.3484f)f + 2.0871(1 - 4f + 4f^2) - 0.117381(1 - 2f) - 2.01528 > 0$$

ÍNDICE DE CORRELAÇÃO (R^2) DA CURVA BINODAL AJUSTADA: 0.985

SISTEMA CICLOHEXANO - ACETONA - ÁGUA

f	f	f	X	Y	f_c	f_c	f_c
0	0	1	.577	1	.01	.01	.99
0	1	0	-.577	1	1	.04	.02
.71	.17	.12	-.032	.293	.19	.69	.13
.41	.56	.03	-.219	.443	.40	.58	.02
.02	.60	.38	.208	.399	.02	.61	.38
.15	.71	.14	-.010	.288	.16	.69	.15
.56	.43	.01	-.316	.573	.54	.47	.01
.48	.49	.02	-.265	.509	.46	.53	.01
.28	.66	.07	-.123	.343	.28	.65	.07
.17	.70	.13	-.026	.300	.18	.69	.13
.08	.70	.22	.084	.298	.09	.68	.23
.39	.59	.03	-.207	.413	.38	.59	.03

Equação da curva binodal:

$$2.10328x^2 - 0.04117x + 0.31075$$

Para que um dado ponto de composição (f , f , f) esteja na região de fase única, as seguintes condições devem ser satisfeitas:

$$f \geq 0$$

$$f \geq 0$$

$$1 - f - f \geq 0$$

$$2.10328f^2 - (1.13525 - 8.4131f)f + 2.1033(1 - 4f + 4f^2) - 0.07131(1 - 2f) - 2.06775 > 0$$

ÍNDICE DE CORRELAÇÃO (R^2) DA CURVA BINODAL AJUSTADA: 0.991

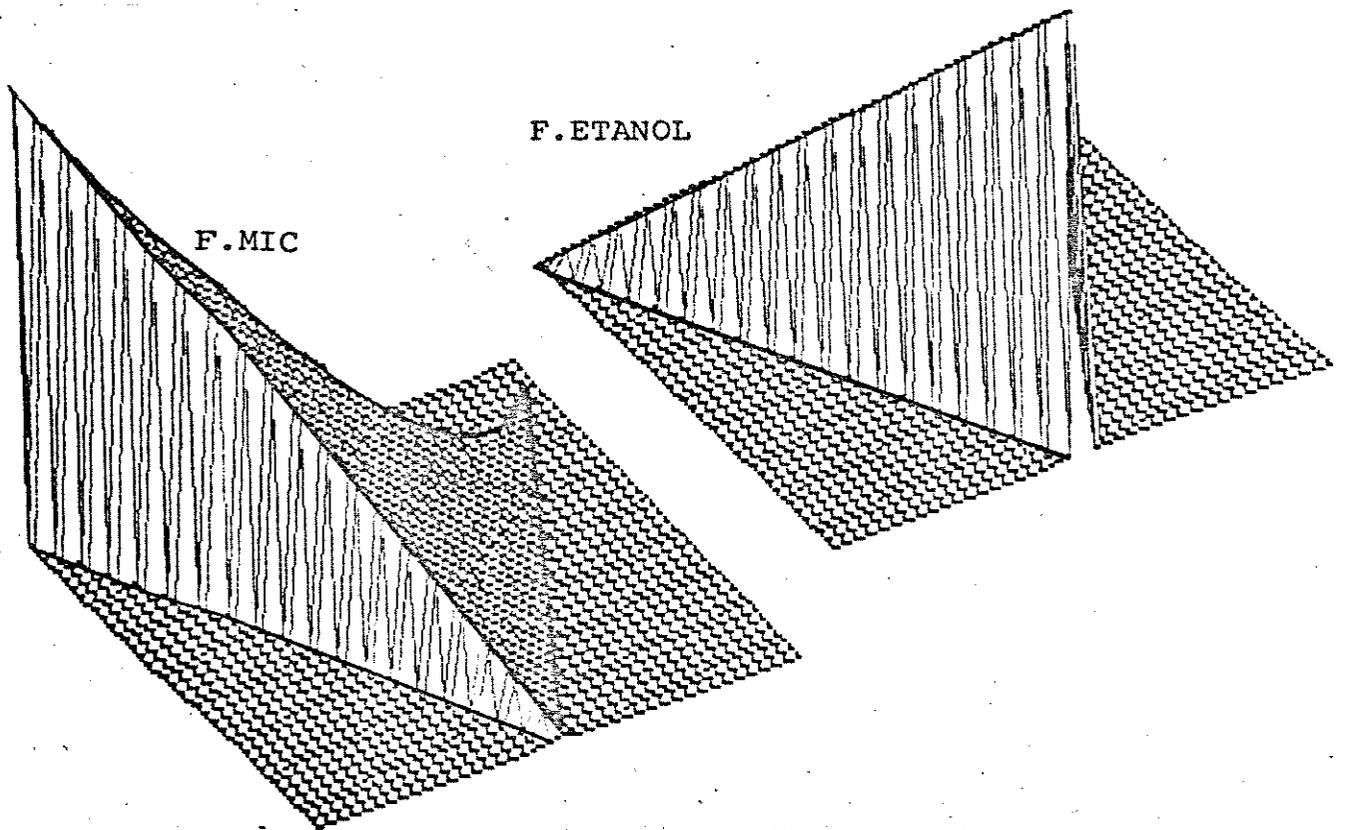
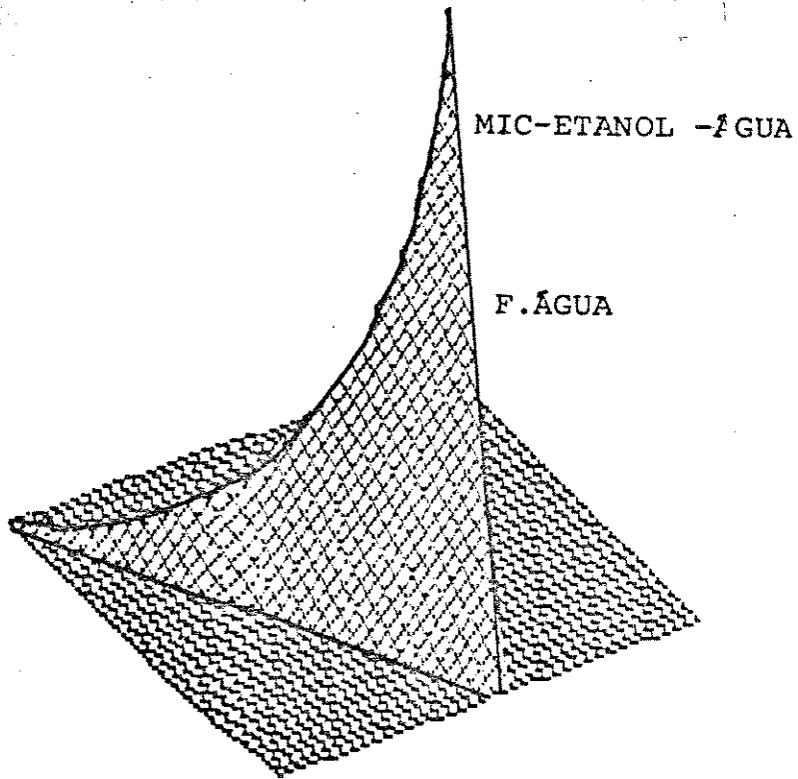
De posse dos dados experimentais, foi possível observar os efeitos ocasionados pela mudança dos componentes nos sistemas ternários, conforme será visto adiante.

V.2.4 GRÁFICOS DAS FRAÇÕES EM MASSA PARA CADA COMPONENTE DE FASE ÚNICA

Nos sistemas de fase única é possível montar um tipo de figura que não tem analogia com sistemas binários. Tomando-se como referência os diagramas de Gibbs-Rozeboon e colocando-se na dimensão espacial (z) o valor da fração ponderal de um dos componentes, montam-se gráficos cujo objetivo é dar uma imagem da composição da fase única e apreciar a distribuição ponderal de cada constituinte. Vê-se um plano de base e, de forma projetada, o aumento na concentração do componente que serve como referência. Na primeira série do sistema MIC-etanol-água encontra-se um plano ascendente no sentido esquerda-direita, que representa a fração em massa de água, cujo máximo está localizado no vértice direito (100% de água). Fica evidente o corte parabólico devido à curva binodal de transição de fase.

Este tipo de gráficos ajuda na interpretação das áreas relativas de fase-única, observando-se por exemplo, que o sistema benzeno-acetona-água apresenta menor área relativa que MIC-etanol-água.

Na figura 20 mostram-se apenas dois sistemas (dos seis estudados), a título de exemplo, uma vez que todos têm projeções semelhantes.



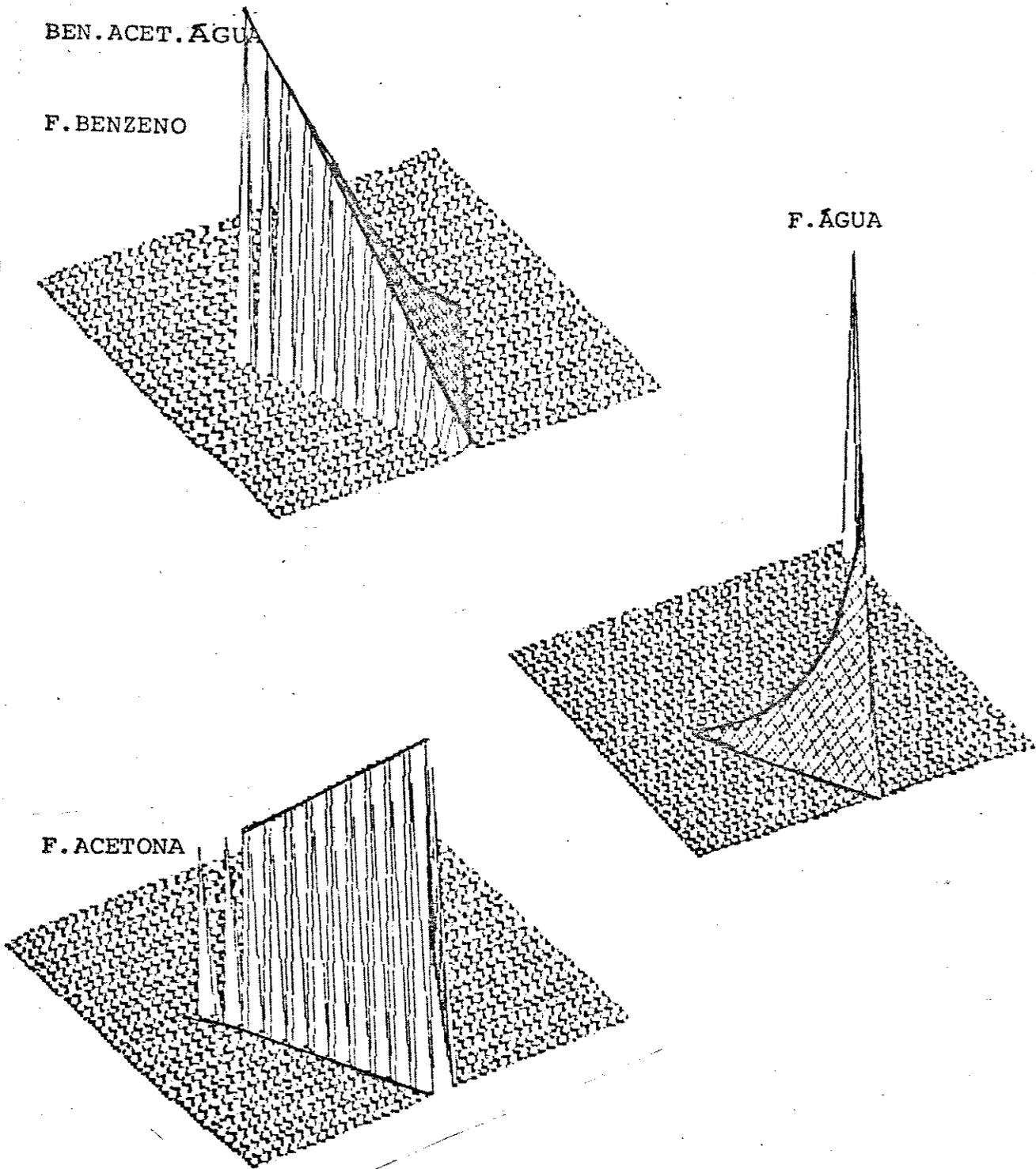
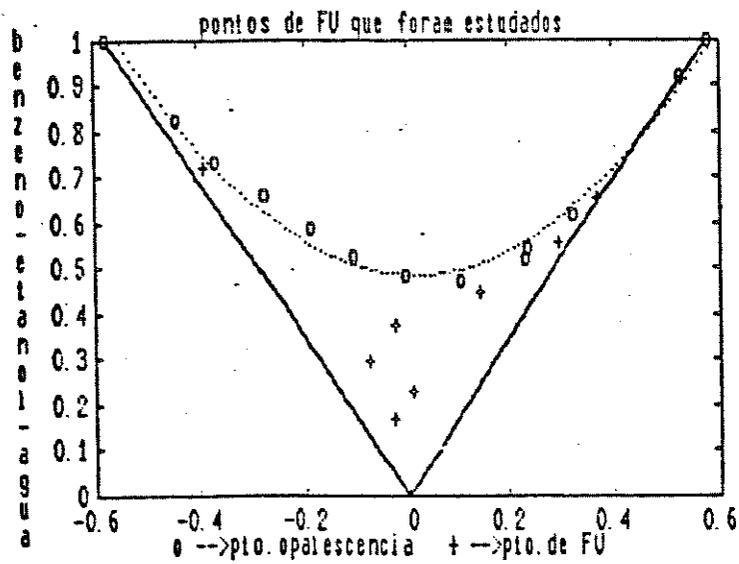
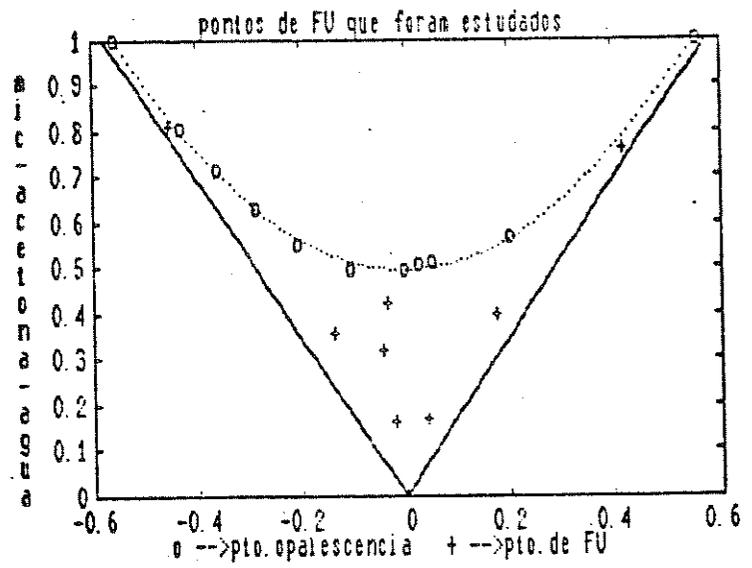
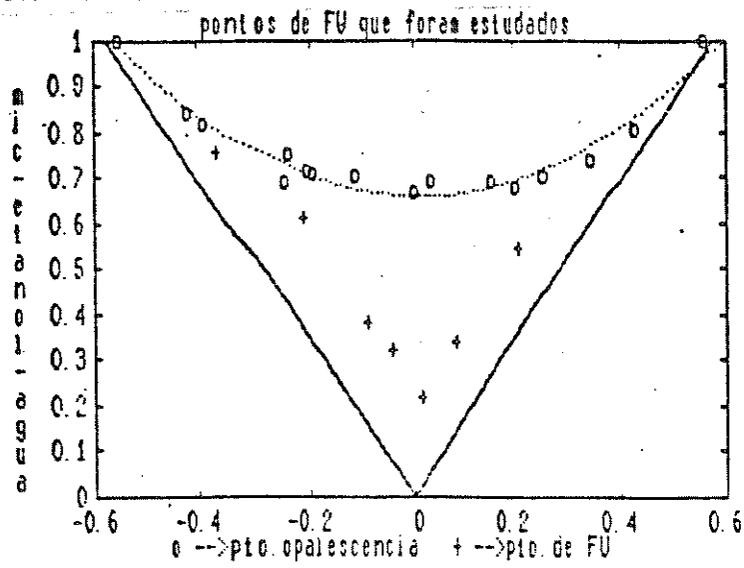


FIG U RA 20. GRÁFICOS DE COMPOSIÇÃO DAS FASES ÚNICAS: REPRESENTAÇÃO DA FRAÇÃO EM MASSA COMO PROJEÇÃO SOBRE OS DIAGRAMAS DE GIBBS-ROZEBOOM

V.2.5 DIAGRAMAS DE GIBBS-ROZEBOON PARA DIFERENTES FASES ÚNICAS. LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS ESTUDADOS DE FASE ÚNICA

Dos sistemas de fase única que foram estudados, são mostrados de forma gráfica a linha binodal de separação de fases e os pontos de fase única dos quais se mediu a densidade, o índice de refração e a viscosidade, de modo a permitir sua localização sobre cada setor da região de fase única e apreciar a distribuição abrangente das medidas efetuadas.

Nos gráficos de Gibbs-Rozeboom (figura 21) os pontos da linha binodal (marcados com o) foram obtidos pelo método do ponto de opalescência /119/ que consiste na titulação das misturas binárias dos solventes miscíveis com o terceiro componente, até atingir o ponto de turbidez, que é o limite de transição de uma para duas fases.



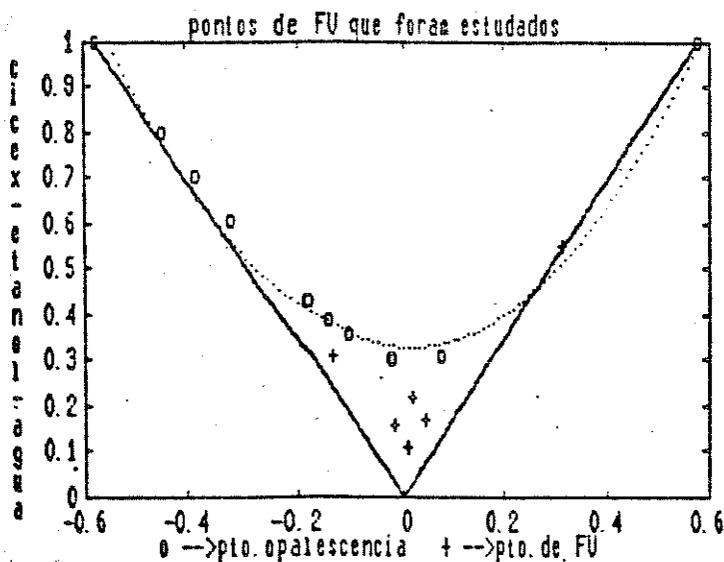
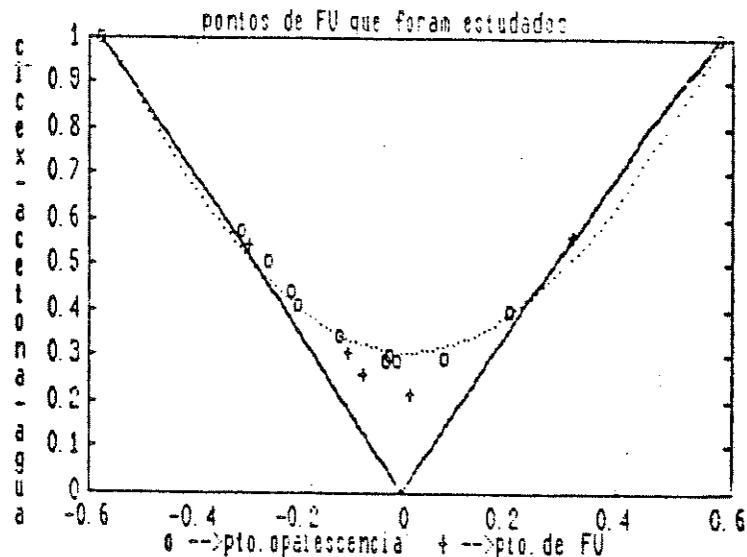
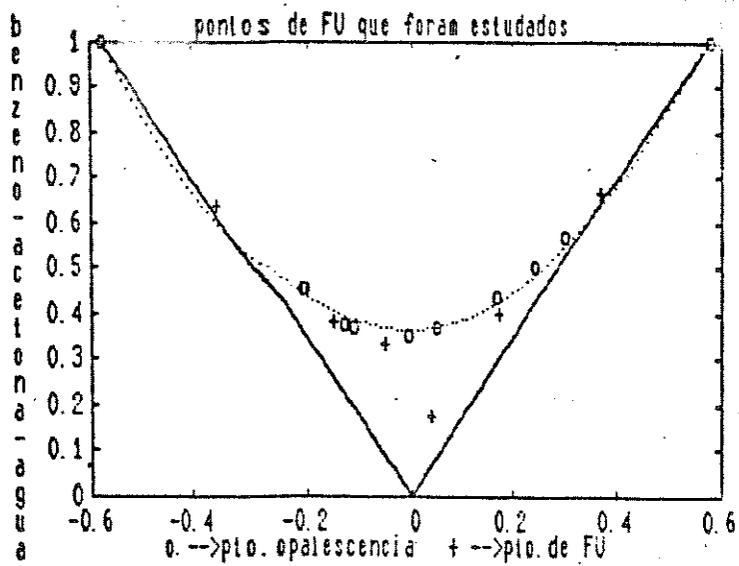


FIGURA 21. GRÁFICOS DE GIBBS-ROZENBOOM PARA TODOS OS SISTEMAS DE FASE ÚNICA ESTUDADOS

+ e o são, respectivamente, pontos de fase única e pontos limite de transição de fase (ponto de opalescência)

Novamente, pode ser apreciado nos gráficos anteriores que as áreas de fase única estão relacionadas à composição do sistema. Explicávamos também que, se a área de fase única é maior, existirá uma maior afinidade entre os componentes imiscíveis. Partindo-se deste pressuposto e comparando-se os diagramas anteriores, pode-se formar a seguinte seqüência de compatibilidade entre os componentes:

COMPATIBILIDADE ENTRE OS COMPONENTES DE SISTEMAS TERNÁRIOS

AVALIADA MEDIANTE A ÁREA RELATIVA DE FASE ÚNICA

MIC-etanol-água	↑	compatibilidade crescente
MIC-acetona-água		
benzeno-etanol-água		
benzeno-acetona-água		
ciclohexano-etanol-água		
ciclohexano-acetona-água		

Esta seqüência de compatibilidade será posteriormente comparada a outros procedimentos, o que permitirá discutir a respeito das interações existentes entre os componentes que conformam a fase única.

Assim conclui-se o levantamento preliminar sobre os distintos sistemas de FU, que forneceu uma idéia aproximada da compatibilidade entre os componentes das FUs estudadas. Nos próximos itens será seguida a metodologia aplicada ao estudo de sistemas binários.

V.2.6 A DENSIDADE NA FASE ÚNICA

Quando estudamos o comportamento de sistemas binários, tínhamos proposto uma condição importante: se a mistura apresentasse um volume final igual à soma dos volumes dos componentes ($V_T = \sum V_i$), diríamos que o comportamento é ideal, tanto que se chamou a esta relação de "função ideal". O sistema que mais se adaptou a esta condição foi o glicerol-água.

Assim sendo, tentaremos equacionar o comportamento das diferentes fases únicas, no que diz respeito à densidade com a função ideal deduzida para três componentes, seguindo o mesmo raciocínio.

Seja ρ a densidade da fase única, tal que

$$\rho = \frac{m_t}{V} \quad \text{sendo} \quad m_t = m_1 + m_2 + m_3$$

Assumindo a condição de idealidade

$$V_T = V_1 + V_2 + V_3$$

$$\rho = \frac{m_1 + m_2 + m_3}{V_1 + V_2 + V_3}$$

Para cada componente puro, $V_i = \frac{m_i}{\rho_i}$ e, substituindo acima,

$$\rho = \frac{m_1 + m_2 + m_3}{\frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2} + \frac{m_3}{\rho_3}}$$

Após algumas manipulações algébricas, obtém-se

$$\rho = \frac{\rho_1 \rho_2 \rho_3}{\rho_2 \rho_3 f_1 + \rho_1 \rho_3 f_2 + \rho_1 \rho_2 f_3}$$

sendo f_1 , f_2 , f_3 são as frações em massa de cada componente. Esta seria a função ideal para um sistema de FU. Alguns subsídios emergem da própria função: no limite, quando $f_i \rightarrow 1$, a densidade calculada tende ao valor da densidade do componente i , o que reforça a consistência da função ideal. Por outro lado, os termos cruzados relacionam-se com as interações entre os componentes, como acontecia com as misturas binárias.

Da mesma forma como nos sistemas binários, podemos definir uma função aditiva de densidade que seja uma média ponderada da densidade dos componentes da seguinte forma:

$$\rho = \rho_1 f_1 + \rho_2 f_2 + \rho_3 f_3$$

Os valores calculados com estas funções são apresentados na tabela 12. Nas três primeiras colunas são mostradas as frações em massa de cada um dos componentes. Na quarta coluna o valor da densidade experimental e, na quinta coluna, a densidade calculada pela função ideal e pela função aditiva. No rodapé de cada tabela são encontrados os coeficientes de correlação (R^2) entre os valores experimentais e os valores calculados, como uma medida da concordância entre os dados.

TABELA 13. Densidade de diferentes fases únicas calculada pelas funções ideal e aditiva

SISTEMA MIC-ETANOL-ÁGUA

mic	etanol	água	ρ_{real}	ρ_{ideal}	$\rho_{aditiva}$
0.098	0.780	0.122	0.8258	0.8109	0.8156
0.490	0.388	0.123	0.8305	0.8137	0.8200
0.197	0.681	0.123	0.8271	0.8111	0.8175
0.096	0.664	0.240	0.8522	0.8319	0.8403
0.091	0.452	0.457	0.9033	0.8737	0.8856
0.268	0.620	0.112	0.8247	0.8106	0.8150
0.693	0.245	0.062	0.8152	0.8057	0.8081

Índice de correlação da equação ideal $R^2 = 0.5772$

Índice de correlação da equação aditiva $R^2 = 0.8335$

SISTEMA BENZENO-ACETONA-ÁGUA

benzeno	acetona	água	ρ_{real}	ρ_{ideal}	$\rho_{aditiva}$
0.624	0.364	0.012	0.8482	0.8453	0.8478
0.212	0.667	0.120	0.8444	0.8293	0.8329
0.010	0.336	0.654	0.9524	0.9158	0.9270
0.054	0.824	0.122	0.8311	0.8151	0.8201
0.051	0.599	0.350	0.8943	0.8569	0.8673
0.319	0.621	0.060	0.8351	0.8269	0.8307

Índice de correlação da equação ideal $R^2 = 0.7058$

Índice de correlação da equação aditiva $R^2 = 0.8535$

SISTEMA MIC-ACETONA-ÁGUA

mic	acetona	água	ρ_{real}	ρ_{ideal}	$\rho_{aditiva}$
0.799	0.188	0.013	0.8045	0.7984	0.7989
0.196	0.681	0.123	0.8293	0.8123	0.8171
0.017	0.236	0.747	0.9651	0.9360	0.9457
0.100	0.838	0.062	0.8170	0.8011	0.8036
0.298	0.640	0.062	0.8133	0.8027	0.8052
0.049	0.828	0.123	0.8266	0.8111	0.8159
0.047	0.602	0.351	0.8863	0.8528	0.8634
0.242	0.576	0.182	0.8455	0.8231	0.8297

Índice de correlação da equação ideal $R^2 = 0.8301$

Índice de correlação da equação aditiva $R^2 = 0.9156$

SISTEMA BENZENO-ETANOL-ÁGUA

benzeno	etanol	água	ρ_{real}	ρ_{ideal}	$\rho_{aditiva}$
0.699	0.277	0.023	0.8560	0.8550	0.8558
0.109	0.830	0.062	0.8175	0.8079	0.8128
0.020	0.443	0.538	0.9235	0.8905	0.9043
0.214	0.701	0.085	0.8315	0.8218	0.8262
0.107	0.771	0.122	0.8330	0.8191	0.8243
0.005	0.345	0.650	0.9456	0.9141	0.9256
0.210	0.623	0.167	0.8523	0.8364	0.8430
0.102	0.550	0.348	0.8854	0.8609	0.8711

Índice de correlação da equação ideal $R^2 = 0.7779$

Índice de correlação da equação aditiva $R^2 = 0.9203$

SISTEMA CICLOHEXANO-ACETONA-ÁGUA

cicex	acetona	água	ρ_{real}	ρ_{ideal}	$\rho_{aditiva}$
0.535	0.452	0.013	0.7771	0.7859	0.7865
0.195	0.742	0.063	0.8017	0.7981	0.8008
0.003	0.439	0.558	0.9351	0.8940	0.9061
0.244	0.693	0.063	0.8042	0.7975	0.8003
0.096	0.781	0.123	0.8263	0.8095	0.8144

Índice de correlação da equação ideal $R^2 = 0.8825$

Índice de correlação da equação aditiva $R^2 = 0.9291$

SISTEMA CICLOHEXANO-ETANOL-ÁGUA

cicex	etanol	água	ρ_{real}	ρ_{ideal}	$\rho_{aditiva}$
0.274	0.690	0.036	0.7985	0.7923	0.7939
0.049	0.889	0.062	0.8069	0.7991	0.8017
0.004	0.447	0.548	0.9246	0.8925	0.9030
0.097	0.840	0.062	0.8063	0.7994	0.8004
0.048	0.829	0.123	0.8229	0.8096	0.8145
0.096	0.780	0.123	0.8206	0.8099	0.8132

Índice de correlação da equação ideal $R^2 = 0.8686$

Índice de correlação da equação aditiva $R^2 = 0.9394$

Observa-se, nas tabelas apresentadas, que os valores da densidade variam pouco. Isto se deve principalmente à proximidade dos valores da densidade dos componentes puros. Contudo, ao aumentar a fração em massa da água cresce a densidade da fase única. Cada sistema de fase única é representado por um número de pontos estatisticamente significativo. Em todos os casos, a função aditiva se aproxima melhor do comportamento real (veja os valores do índice de correlação na tabela 14). Isto é sugestivo, porque indica que de alguma forma os sistemas de fase única estudados apresentam um comportamento próximo à média ponderada. Aqui há uma diferença essencial com respeito aos sistemas binários. Anteriormente, observou-se que a superfície relativa de fase única estava associada à compatibilidade entre os componentes, a qual está relacionada a um aumento das "forças coesivas", um incremento das interações. Além do mais, quanto maior a diferença entre os valores experimentais de densidade e os valores calculados mediante o emprego da função ideal, mais afastado da idealidade estará o comportamento real, como resultado de fortes interações entre os componentes e para medir este comportamento o índice de correlação fornece uma medida da aproximação entre os valores experimentais de densidade e os valores calculados.

Dispomos, agora, de dois critérios de avaliação das interações entre os componentes em fase única, de modo a proceder à sua comparação:

TABELA 14. Classificação das fases únicas conforme a compatibilidade com as funções aditiva e ideal

SISTEMA	índice de correlação	
	função aditiva	função ideal
MIC - etanol - água	0.8335	0.5772
benzeno - acetona - água	0.8535	0.7058
MIC - acetona - água	0.9156	0.8301
benzeno - etanol - água	0.9203	0.7779
cicloexano - acetona - água	0.9291	0.8625
cicloexano - etanol - água	0.9394	0.8686

Quanto à classificação, a ordem anterior concorda totalmente com a das áreas relativas. O sistema de maior compatibilidade (maior área de FU) era MIC - etanol - água, portanto era esperado que seus valores de densidade experimental estivessem afastados dos previstos pela função ideal, como realmente acontece. Também se previa a semelhança entre os sistemas MIC-acetona- água e benzeno - etanol - água, comportamento que se confirma por meio da função ideal.

Da mesma tabela 14, podemos dizer que os sistemas cujo solvente orgânico é ciclohexano têm comportamentos mais próximos da função aditiva que da função ideal. O mesmo pode ser aplicado às fases únicas de benzeno. Porém as de MIC se afastam de ambas as funções, tanto da ideal quanto da aditiva. Percebe-se que as fases únicas de MIC são de grande afinidade, de comportamento que não é ideal nem aditivo. Observa-se também que o consoluta não

influencia nesse comportamento.

De forma geral, os sistemas de fase única estudados, ao contrário dos sistemas binários, apresentam um comportamento que se aproxima mais da função aditiva que da função ideal, constituindo a primeira diferença entre os sistemas de dois e três componentes.

V.2.7 DIAGRAMAS TRIDIMENSIONAIS DE DENSIDADE PARA FASES ÚNICAS

Explicamos que os gráficos de Gibbs-Rozeboom são diagramas que permitem relacionar três variáveis num só plano através de um triângulo equilátero em cujos vértices se localiza a percentagem máxima que diminui no sentido da mediana, chegando a zero de percentagem ao longo de todo o lado oposto ao vértice considerado.

Existem outros diagramas em planos através de isóclinas porém sem possibilidade de serem projetados isometricamente como no caso dos diagramas de Gibbs-Rozeboom /126/.

A partir do diagrama de Gibbs-Rozeboom, montam-se gráficos tridimensionais que representam quatro variáveis, duas independentes e duas dependentes.

Existem três frações em massa correspondentes aos três componentes da fase única, sendo uma delas dependente pela normalização das frações. A densidade constitui uma terceira variável, dependente das frações dos componentes:

$$\rho = f(f_1, f_2)$$

Desta forma é possível montar gráficos tridimensionais representando uma propriedade físico-química qualquer e as quantidades dos componentes. A título de exemplo mostram-se as projeções tridimensionais de densidade para os sistemas MIC-etanol-água, benzeno-etanol-água e benzeno-acetona-água.

Os gráficos mostram um comportamento aparentemente contínuo, o que permite equacionar a densidade de sistemas de FU através de funções lineares, obtidas por ajuste multilinear, simplificando o estudo.

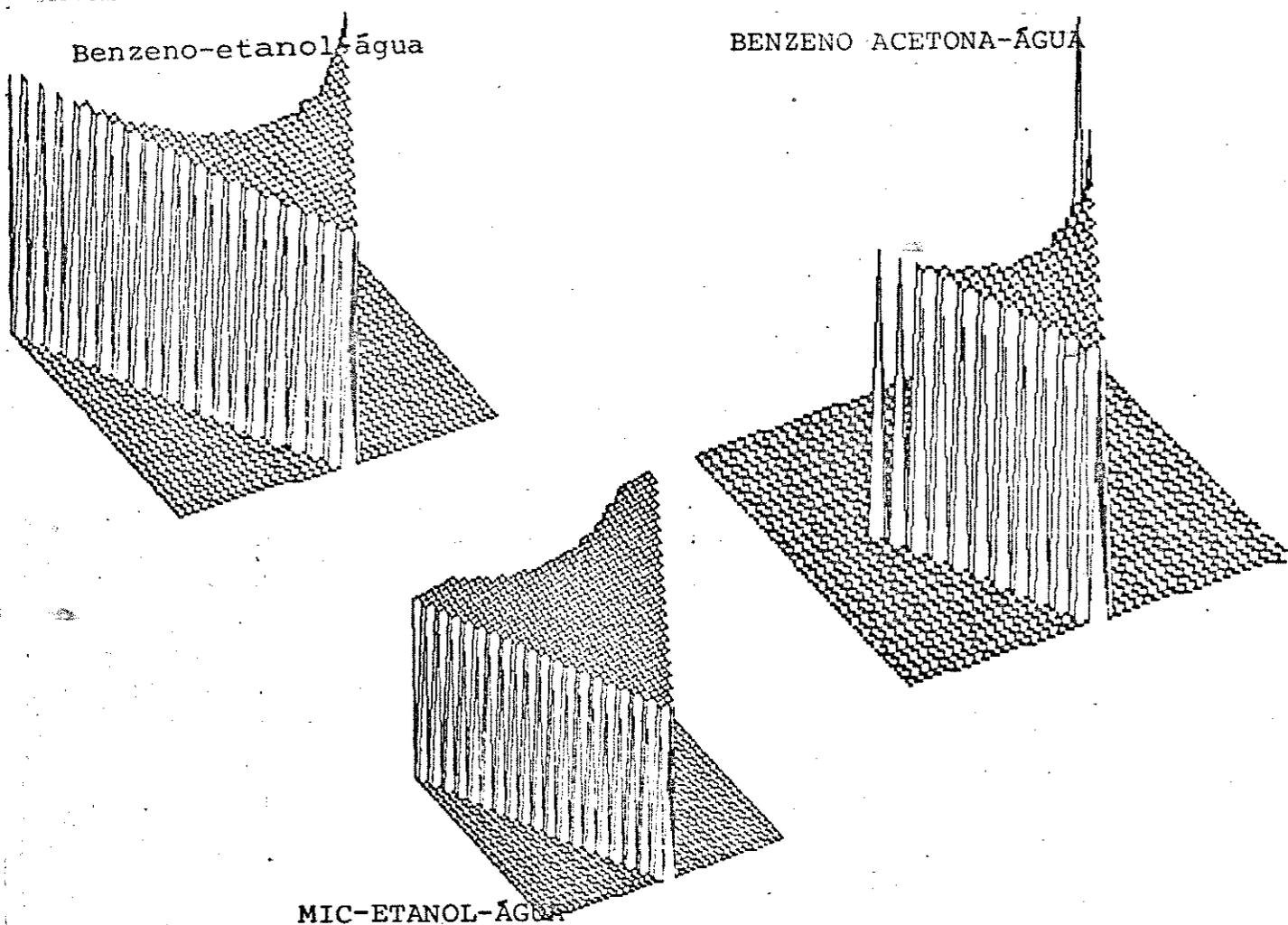


FIGURA 22. REPRESENTAÇÕES TRIDIMENSIONAIS DA DENSIDADE COM RESPEITO À FRAÇÃO EM MASSA

A relação

$$\rho = f(f_1, f_2)$$

equivale a

$$\rho = af_1 + bf_2 + c$$

Para o cálculo dos diagramas tridimensionais de densidade, os coeficientes a e b podem ser obtidos mediante ajustes multilíneares dos dados experimentais obtidos em laboratório, a 20°C. As equações para cada sistema e seu respectivo índice de correlação de ajuste multilinear são os seguintes:

$$\text{CICLOHEXANO-ETANOL-ÁGUA} : \rho = - 0.252f_1 - 0.240f_2 + 1.033 \quad (R^2=1.000)$$

$$\text{CICLOHEXANO-ACETONA-ÁGUA} : \rho = - 0.292f_1 - 0.245f_2 + 1.044 \quad (R^2=0.999)$$

$$\text{BENZENO-ETANOL-ÁGUA} : \rho = - 0.154f_1 - 0.232f_2 + 1.028 \quad (R^2=0.999)$$

$$\text{BENZENO-ACETONA-ÁGUA} : \rho = - 0.166f_1 - 0.234f_2 + 1.036 \quad (R^2=0.993)$$

$$\text{MIC-ETANOL-ÁGUA} : \rho = - 0.224f_1 - 0.231f_2 + 1.028 \quad (R^2=0.999)$$

$$\text{MIC-ACETONA-ÁGUA} : \rho = - 0.222f_1 - 0.221f_2 + 1.024 \quad (R^2=0.996)$$

O índice de correlação multilinear, em todos os sistemas de FU é próximo da unidade: isto significa que a equação de plano ajustada descreve quantitativamente a densidade do sistema como função da concentração dos componentes.

V.2.8 A DENSIDADE DA FASE ÚNICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA: COEFICIENTE DE EXPANSÃO

Os estudos anteriores de misturas binárias e ternárias foram feitos considerando sempre sistemas isotérmicos a 20°C.

Iniciamos agora um estudo onde a temperatura é mais uma variável. Incluir a temperatura numa função linear possibilita uma referência energética que até este ponto não foi levantada. O coeficiente de expansão (β) representa uma nova maneira de estudar a densidade, porque considera uma mudança no volume devido a variações da temperatura.

É comum, na maioria dos solventes, considerar que quando há aumento de temperatura há também uma expansão volumétrica, com exceção da água, que se contrai entre 0 e 4°C em 0,15% /109/, valor aparentemente insignificante, porém crucial para a existência de vida no planeta Terra.

O estudo sobre o coeficiente de expansão resume-se em partir da densidade e, considerando que não existe nenhum tipo de interação entre os constituintes da fase única, encontrar uma função ideal, que representa cada componente expandindo-se independentemente, sem interferência dos outros componentes. As inferências desta alternativa poderemos apreciar comparando com os resultados experimentais. Esta condição de comportamento ideal amplia o critério da aditividade de volumes /19/.

O estudo se fez a quatro temperaturas 15, 20, 25 e 30°C, uma faixa que é suficientemente ampla para solventes

orgânicos, já que a maiores temperaturas o trabalho experimental torna-se inconveniente pela proximidade do ponto de ebulição dos solventes.

A função ideal foi deduzida da seguinte maneira: seja $V_1 + \Delta V_1$ a expansão independente do componente 1 (um) e, da mesma forma, $V_2 + \Delta V_2$ e $V_3 + \Delta V_3$ as expansões independentes dos outros componentes.

O coeficiente de expansão térmica volumétrica β /130/ é definido como:

$$\beta = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta V / V}{\Delta T}$$

Se a expansão volumétrica da mistura é o resultado das expansões independentes dos componentes, então é possível dizer que o volume expandido é :

$$V_T + \Delta V_T = (V_1 + \Delta V_1) + (V_2 + \Delta V_2) + (V_3 + \Delta V_3)$$

Como $\Delta V_1 = \beta_1 V_1 \Delta T$

$$\Delta V_2 = \beta_2 V_2 \Delta T$$

$$\Delta V_3 = \beta_3 V_3 \Delta T$$

$$V_T + \Delta V_T = V_1 (1 + \beta_1 \Delta T) + V_2 (1 + \beta_2 \Delta T) + V_3 (1 + \beta_3 \Delta T)$$

Por outro lado:

$$\rho(T) = \frac{m}{V(T)}$$

Ou seja, a densidade em função da temperatura será inversamente proporcional ao volume expandido ($V_T + \Delta V_T$)

$$\rho = \frac{m_1 + m_2 + m_3}{V_1 (1 + \beta_1 \Delta T) + V_2 (1 + \beta_2 \Delta T) + V_3 (1 + \beta_3 \Delta T)}$$

Da mesma forma,

$$\rho = \frac{m_1 + m_2 + m_3}{\frac{m_1 (1 + \beta_1 \Delta T)}{\rho_1 (T)} + \frac{m_2 (1 + \beta_2 \Delta T)}{\rho_2 (T)} + \frac{m_3 (1 + \beta_3 \Delta T)}{\rho_3 (T)}}$$

E a equação ideal, para expansão independente, será:

$$\rho(T) = \left\{ \sum_{i=1}^3 \left[\frac{f_i}{\rho_i(T)} (1 + \beta_i \Delta T) \right] \right\}^{-1}$$

Como a temperatura de referência é 20°C (293 K), então $\Delta T = T - 293$ e $\rho_1(T)$, $\rho_2(T)$, $\rho_3(T)$ serão as densidades dos componentes puros a 20°C como temperatura padrão.

Inicialmente, montou-se uma função que relaciona a densidade com a temperatura, levando em conta os pontos experimentais e usando um ajuste multilinear entre as três frações em massa e a temperatura. Esta expressão se mostra no cabeçalho das tabelas seguintes com o nome de equação ajustada. Apresenta-se também, nas mesmas tabelas, a equação ideal.

Com a função ideal deduzida e a função obtida por um ajuste multilinear, calculou-se as densidades e os erros relativos com respeito à densidade experimental, mostrados a seguir para todos os sistemas.

TABELA 15. Relação entre a densidade experimental e a densidade calculada pela função ideal e por ajuste multilinear.

SISTEMA MIC - ETANOL - ÁGUA

Eq. ajustada: $\rho = 1.1338 f + 1.127 f + 1.3578 f - 0.0011 T$

Eq. ideal*: $\rho = 1/((f/\rho)(1+\beta dT) + (f/\rho)(1+\beta dT) + (f/\rho)(1+\beta dT))$

composição fração em massa	temperatura (K)	ρ_{real} (g/ml)	$\rho_{calc.}$ (g/ml)	e(%)	ρ_{ideal} (g/ml)	e(%)
(0.098, 0.78, 0.122)	288	.8309	.8390	.98	.8139	-2.04
	293	.8258	.8335	.94	.8098	-1.93
	298	.8199	.8280	.99	.8058	-1.72
	303	.8144	.8225	1.00	.8018	-1.55
(0.49, 0.388, 0.122)	288	.8362	.8417	.66	.8137	-2.69
	293	.8305	.8362	.69	.8093	-2.56
	298	.8245	.8307	.75	.8048	-2.39
	303	.8185	.8252	.82	.8005	-2.20
(0.197, 0.681, 0.122)	288	.8335	.8379	.74	.8139	-2.35
	293	.8271	.8342	.86	.8097	-2.10
	298	.8211	.8277	.93	.8055	-1.90
	303	.8256	.8232	.93	.8014	-1.74
(0.096, 0.664, 0.24)	288	.8579	.8662	.97	.8347	-2.70
	293	.8522	.8607	1.00	.8309	-2.50
	298	.8467	.8552	1.01	.8271	-2.32
	303	.8414	.8497	.99	.8233	-2.15
(0.091, 0.452, 0.457)	288	.9079	.9163	.92	.8756	-3.52
	293	.9033	.9108	.83	.8726	-3.40
	298	.8971	.9053	.91	.8694	-3.09
	303	.8933	.8998	.73	.8661	-3.04
(0.268, 0.62, 0.112)	288	.8305	.8379	.89	.8121	-2.21
	293	.8247	.8324	.93	.8079	-2.04
	298	.8189	.8269	.97	.8036	-1.87
	303	.8134	.8214	.98	.7994	-1.72
(0.693, 0.245, 0.062)	288	.8206	.8292	1.05	.8935	-2.09
	293	.8152	.8237	1.05	.7987	-2.03
	298	.8092	.8182	1.11	.7940	-1.88
	303	.8033	.8127	1.17	.7893	-1.74

Índice de correlação da equação ideal: 0.526

Índice de correlação da equação ajustada: 0.927

*Os valores de ρ_1 e β_1 utilizados na equação ideal podem ser encontrados no apêndice I. [$dT = T - 293$]

SISTEMA MIC - ACETONA - ÁGUA

Eq. ajustada: $\rho = 1.1571 f + 1.159 f + 1.3814 f - 0.0012 T$

Eq. ideal: $\rho = 1/((f/\rho)(1+\beta dT) + (f/\rho)(1+\beta dT) + (f/\rho)(1+\beta dT))$

composição fração em massa	temperatura (K)	ρ_{real} (g/ml)	$\rho_{calc.}$ (g/ml)	e(%)	ρ_{ideal} (g/ml)	e(%)
(0.799, 0.188, 0.013)	288	.8099	.8148	.60	.7956	-1.76
	293	.8045	.8088	.53	.7904	-1.75
	298	.7979	.8028	.61	.7853	-1.58
	303	.7917	.7968	.64	.7802	-1.45
(0.196, 0.681, 0.123)	288	.8355	.8404	.58	.8154	-2.40
	293	.8293	.8344	.61	.8103	-2.29
	298	.8226	.8284	.70	.8052	-2.11
	303	.8166	.8224	.71	.8002	-2.01
(0.017, 0.236, 0.747)	288	.9694	.9795	1.04	.9384	-3.20
	293	.9651	.9735	.87	.9357	-3.04
	298	.9610	.9675	.68	.9331	-2.90
	303	.9568	.9615	.49	.9305	-2.75
(0.100, 0.838, 0.062)	288	.8237	.8270	.40	.8054	-2.22
	293	.8170	.8210	.49	.8000	-2.07
	298	.8103	.8150	.58	.7948	-1.92
	303	.8036	.8090	.67	.7895	-1.75
(0.298, 0.64, 0.063)	288	.8198	.8266	.83	.8049	-1.82
	293	.8133	.8206	.90	.7996	-1.68
	298	.8068	.8146	.97	.7944	-1.53
	303	.8002	.8086	1.05	.7893	-1.36
(0.049, 0.828, 0.123)	288	.8332	.8407	.90	.8158	-2.09
	293	.8266	.8347	.98	.8106	-1.93
	298	.8199	.8287	1.07	.8055	-1.76
	303	.8137	.8227	1.10	.8004	-1.64

Índice de correlação da equação ideal:

Índice de correlação da equação ajustada:

SISTEMA BENZENO - ETANOL - ÁGUA

Eq. ajustada: $\rho = 1.2044 f + 1.1263f + 1.3600 f - 0.0011 T$

Eq. ideal*: $\rho = 1/((f/\rho)(1+\beta dT) + (f/\rho)(1+\beta dT) + (f/\rho)(1+\beta dT))$

composição fração em massa	temperatura (K)	ρ_{real} (g/ml)	$\rho_{calc.}$ (g/ml)	e(%)	ρ_{ideal} (g/ml)	e(%)
(0.699, 0.277, 0.024)	288	.8627	.8697	.81	.8589	-.44
	293	.8560	.8642	.96	.8543	-.20
	298	.8492	.8587	1.12	.8498	.06
	303	.8429	.8532	1.22	.8452	.28
(0.109, 0.83, 0.061)	288	.8229	.8323	1.14	.8128	-1.23
	293	.8175	.8268	1.13	.8086	-1.09
	298	.8113	.8213	1.23	.8044	-.85
	303	.8057	.8158	1.25	.8003	-.67
(0.02, 0.443, 0.537)	288	.9287	.9366	.85	.8942	-3.79
	293	.9235	.9311	.82	.8913	-3.49
	298	.9184	.9256	.78	.8884	-3.27
	303	.9134	.9201	.73	.8855	-3.06
(0.214, 0.701, 0.085)	288	.8373	.8461	1.05	.8260	-1.35
	293	.8315	.8406	1.09	.8218	-1.17
	298	.8256	.8351	1.15	.8176	-.96
	303	.8198	.8296	1.19	.8135	-.76
(0.107, 0.771, 0.122)	288	.8387	.8464	.91	.8232	-1.85
	293	.8330	.8409	.94	.8191	-1.67
	298	.8275	.8354	.99	.8151	-1.46
	303	.8210	.8299	1.09	.8111	-1.20
(0.005, 0.345, 0.65)	288	.9505	.9618	1.19	.9167	-3.56
	293	.9456	.9563	1.13	.9141	-3.43
	298	.9410	.9508	1.04	.9116	-3.13
	303	.9365	.9453	.94	.9091	-2.93
(0.21, 0.623, 0.167)	288	.8584	.8649	.76	.8404	-2.10
	293	.8523	.8594	.84	.8364	-1.87
	298	.8465	.8539	.88	.8324	-1.66
	303	.8408	.8434	.91	.8285	-1.47
(0.102, 0.55, 0.348)	288	.8908	.8988	.90	.8645	-2.96
	293	.8854	.8933	.89	.8609	-2.76
	298	.8799	.8878	.90	.8574	-2.55
	303	.8746	.8823	.88	.8540	-2.36

Índice de correlação da equação ideal: 0.804

Índice de correlação da equação ajustada: 0.961

SISTEMA BENZENO-ACETONA-ÁGUA

Eq. ajustada: $\rho = 1.2224 f + 1.1535 f + 1.389 f - 0.0012 T$

Eq. ideal* : $\rho = 1/((f/\rho)(1+\beta dT) + (f/\rho)(1+\beta dT) + (f/\rho)(1+\beta dT))$

composição fração em massa	temperatura (K)	ρ_{real} (g/ml)	$\rho_{\text{calc.}}$ (g/ml)	e(%)	ρ_{ideal} (g/ml)	e(%)
(0.624, 0.364, 0.12)	288	.8548	.8537	-.13	.8504	-.51
	293	.8482	.8477	-.06	.8453	-.44
	298	.8416	.8417	.01	.8402	-.17
	303	.8350	.8357	.09	.8352	.02
(0.212, 0.667, 0.121)	288	.8503	.8510	.08	.8337	-1.96
	293	.8444	.8450	.07	.8286	-1.88
	298	.8375	.8390	.18	.8235	-1.67
	303	.8313	.8330	.20	.8186	-1.53
(0.01, 0.336, 0.654)	288	.9559	.9626	.70	.9190	-3.86
	293	.9524	.9566	.44	.9158	-3.84
	298	.9467	.9506	.41	.9127	-3.59
	303	.9431	.9446	.16	.9096	-3.55
(0.054, 0.824, 0.122)	288	.8376	.8404	.33	.8203	-2.07
	293	.8311	.8344	.39	.8151	-1.93
	298	.8246	.8284	.45	.8100	-1.77
	303	.8192	.8224	.38	.8049	-1.75
(0.051, 0.599, 0.35)	288	.9002	.8938	-.71	.8613	-4.32
	293	.8943	.8878	-.72	.8569	-4.18
	298	.8831	.8818	-.70	.8525	-4.01
	303	.8830	.8758	-.81	.8432	-3.94
(0.319, 0.621, 0.06)	288	.8419	.8440	.25	.8321	-1.16
	293	.8351	.8380	.35	.8269	-.98
	298	.8283	.8320	.45	.8218	-.79
	303	.8217	.8260	.52	.8167	-.61

Índice de correlação da equação ideal: 0.730

Índice de correlação da equação ajustada: 0.992

SISTEMA CICEX-ETANOL-ÁGUA

Eq. ajustada: $\rho = 1.0992 f + 1.1086 f + 1.3492 f - 0.0011 T$

Eq. ideal*: $\rho = 1/((f/\rho)(1+\beta dT) + (f/\rho)(1+\beta dT) + (f/\rho)(1+\beta dT))$

composição fração em massa	temperatura (K)	ρ_{real} (g/ml)	$\rho_{calc.}$ (g/ml)	e(%)	ρ_{ideal} (g/ml)	e(%)
(0.274, 0.69, 0.036)	288	.8044	.7979	-.81	.7985	-.98
	293	.7985	.7924	-.77	.7923	-.78
	298	.7928	.7869	-.75	.7881	-.59
	303	.7883	.7814	-.88	.7840	-.55
(0.049, 0.889, 0.062)	288	.8122	.8063	-.73	.8033	-1.10
	293	.8069	.8008	-.76	.7991	-0.96
	298	.8011	.7953	-.73	.7950	-0.76
	303	.7956	.7898	-.73	.7910	-0.58
(0.004, 0.447, 0.549)	288	.9287	.9239	-.52	.8946	-3.67
	293	.9246	.9184	-.68	.8917	-3.56
	298	.9191	.9129	-.68	.8888	-3.29
	303	.9143	.9074	-.76	.8860	-3.10
(0.097, 0.84, 0.063)	288	.8118	.8060	-.71	.8029	-1.10
	293	.8063	.8005	-.71	.7988	-0.93
	298	.8009	.79850	-.73	.7947	-0.78
	303	.7952	.7895	-.71	.7906	-0.58
(0.048, 0.829, 0.123)	288	.8281	.8209	-.86	.8136	-1.75
	293	.8229	.8154	-.91	.8096	-1.62
	298	.8171	.8099	-.88	.8056	-1.40
	303	.8116	.8044	-.88	.8017	-1.22
(0.096, 0.78, 0.124)	288	.8260	.8207	-.64	.8133	-1.54
	293	.8206	.8152	-.65	.8092	-1.39
	298	.8151	.8097	-.66	.8052	-1.21
	303	.8095	.8042	-.65	.8013	-1.01

Índice de correlação da equação ideal: 0.877

Índice de correlação da equação ajustada: 0.980

SISTEMA CICEX - ETANOL - ÁGUA

Eq. ajustada: $\rho = 1.1101 f + 1.1571 f + 1.4041 f - 0.0012 T$

Eq. ideal*: $\rho = 1/((f/\rho)(1+\beta dT) + (f/\rho)(1+\beta dT) + (f/\rho)(1+\beta dT))$

composição fração em massa	temperatura (K)	ρ_{real} (g/ml)	$\rho_{calc.}$ (g/ml)	e(%)	ρ_{ideal} (g/ml)	e(%)
(0.535, 0.452, 0.013)	288	.7833	.7896	.80	.7908	.96
	293	.7731	.7836	.83	.7859	1.13
	298	.7705	.7706	.92	.7811	1.37
	303	.7639	.7716	1.00	.7763	1.62
(0.195, 0.742, 0.063)	288	.8080	.8179	1.22	.8033	-.58
	293	.8017	.8119	1.27	.7981	-.45
	298	.7947	.8059	1.41	.7930	-.21
	303	.7884	.7999	1.46	.7880	-.05
(0.003, 0.439, 0.558)	288	.9406	.9492	.91	.9976	-4.57
	293	.9351	.9432	.86	.8940	-4.40
	298	.9299	.9372	.78	.8904	-4.25
	303	.9258	.9312	.58	.8868	-4.21
(0.244, 0.693, 0.063)	288	.8106	.8156	.62	.8027	-.98
	293	.8042	.8096	.67	.7975	-.83
	298	.7978	.8036	.73	.7925	-.66
	303	.7916	.7976	.76	.7875	-.51
(0.096, 0.781, 0.123)	288	.8327	.8374	.56	.8147	-2.17
	293	.8263	.8314	.61	.8095	-2.03
	298	.8200	.8254	.65	.8045	-1.89
	303	.8140	.8194	.66	.7995	-1.38

Índice de correlação da equação ideal: 0.869

Índice de correlação da equação ajustada: 0.983

Entre a função ideal e os valores experimentais verificam-se desvios relativos máximos em torno de 5% , o que significa que a densidade experimental é sempre maior que a densidade calculada pela função ideal, e o volume da mistura de fase única é menor que a soma dos volumes dos componentes, de forma que há uma contração de volumes indicativa de interações significativas entre os componentes /19/.

A tabela 16 apresenta uma comparação dos resultados obtidos acerca da magnitude das interações entre os componentes, deduzidas a partir das funções ideais de densidade. Considera-se a função ideal de densidade a 20°C ($V_r = \sum V_i$) e a expansão independente dos componentes, conforme deduzida acima. O índice de correlação entre os valores de densidade calculados pelas duas funções e os valores experimentais fornece uma idéia da aproximação com respeito ao comportamento ideal. Um índice de correlação igual a 1 corresponde a uma identidade entre o comportamento real e o dado pela função ideal, quer dizer, os componentes da fase única não teriam nenhum tipo de associação.

A compatibilidade de ambos os resultados mostra que são válidas as condições de idealidade propostas em ambas funções. Também pode ser demonstrado que a aditividade nos volumes é um caso particular da expansão volumétrica, que ocorre isotermicamente.

TABELA 16. ÍNDICES DE CORRELAÇÃO ENTRE O COMPORTAMENTO REAL DE DENSIDADE E OS VALORES CALCULADOS PELA FUNÇÃO IDEAL : ADITIVIDADE DE VOLUMES (1) E EXPANSÃO TÉRMICA INDEPENDENTE DE CADA COMPONENTE (2)

SISTEMA	R^2 para $V_T = \sum V_i$	R^2 expansão independente
MIC-etanol-água	0.577	0.526
Benzeno-acetona-água	0.706	0.730
Benzeno-etanol-água	0.778	0.804
MIC-acetona-água	0.830	0.822
Ciclohexano-acetona-água	0.862	0.869
Ciclohexano-etanol-água	0.869	0.877

Como os índices de correlação representam critérios quantitativos, poderíamos calcular o grau de perda de identidade dos componentes quando fazem parte da fase única. Assim, o sistema de maior interação, que é o do MIC-etanol-água, apresenta uma correlação entre o comportamento ideal e o experimental de $R^2 = 0.526$, comparando com a fase única mais próxima do comportamento ideal, de menores interações, que é cicloexano-etanol-água, com $R^2 = 0.877$. Para concluir, podemos dizer que os valores coincidentes de dois cálculos distintos confirmam a hipótese de que os sistemas de fase única, devido às interações significativas e às associações que se formam entre os componentes, apresentam propriedades distintas das de seus constituintes, motivo por que devem ser tratadas como um novo

solvente.

V.2.9 VISCOSIDADE NA FASE ÚNICA

Ao longo de todo o trabalho, vinha-se comentando que a viscosidade seria um parâmetro associado à estrutura dos solventes.

Na mecânica dos fluidos /35/, a viscosidade é conceitualizada como a força de interação entre duas camadas consecutivas do líquido num modelo laminar do fluido.

O maior problema nas medidas de viscosidade surge quando se pretende definir qual o viscosímetro a ser utilizado /33,82/, porque cada tipo de medida deve ser corrigido por fatores que dependem das condições de temperatura e pressão e, também, do tipo de viscosímetro utilizado. Desta forma, prefere-se encontrar medidas relativas, tomando como padrões substâncias que tenham viscosidade quase constante em função da temperatura.

No presente estudo, foram efetuadas medidas nos viscosímetros de Höppler e Ostwald, de modo a confirmar os valores obtidos por métodos diferentes. Os cálculos apresentados neste item foram feitos com base nos dados obtidos com o viscosímetro de Höppler, que apresentou melhor reprodutibilidade nas medidas.

Uma relação importante, que interessa a este estudo, é a variação da viscosidade com relação à temperatura, porque através dela é possível obter a energia de ativação de fluxo viscoso mediante a equação de Arrhenius /64,36/

$$\eta = A e^{\Delta E/RT}$$

onde η é o coeficiente de viscosidade, ΔE a energia de ativação, R

a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta e A uma constante de proporcionalidade que depende de cada substância.

Com base nesta equação, logaritmada, foi calculada a energia de ativação para cada solvente puro, com valores de viscosidade a 15, 20, 25 e 30°C obtidos experimentalmente. A tabela abaixo mostra os valores calculados para $\Delta E/R$.

Tabela 17. Valores da energia de ativação ($\Delta E/R$) para solventes puros

SOLVENTE	$\Delta E/R \times 10^3$
água	2.1795
etanol	1.6578
benzeno	1.4650
MIC	0.8221
ciclohexano	0.7913
acetona	0.7196

Na tabela acima, destaca-se o valor extremo da água, que confirma as associações de grande interação que a constituem. No caso oposto, a acetona é um tipo de solvente que não apresenta grandes associações, inclusive porque não forma pontes de hidrogênio.

Da mesma forma, com a viscosidade em distintas composições de fase única, é possível obter a energia de ativação

experimental pela declividade da reta ajustada ao gráfico $\ln \eta \times 1/T$, segundo a equação de Arrhenius logaritmada.

$$\ln \eta = \frac{\Delta \mathcal{E}}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$

As tabelas a seguir apresentam a fração molar dos componentes de cada fase única estudada, a energia de ativação real (experimental) e a energia de ativação ideal, obtida como segue:

$$\frac{\Delta \mathcal{E}_1}{R} = \sum_{j=1}^3 \frac{\Delta \mathcal{E}_j}{R} f_j$$

São apresentados, também, os desvios relativos calculados entre a energia de ativação real e ideal. Erros relativos altos indicam uma perda de energia na formação de associações moleculares /83/. Trata-se de uma forma indireta de conhecer as interações moleculares e a conformação estrutural dos sistemas ternários de fase única.

Tabela 18. Sistemas de fase única - energia de ativação de fluxo viscoso, erro relativo

SISTEMA	f	f	$\frac{\Delta \mathcal{E}}{R}$ real	$\frac{\Delta \mathcal{E}}{R}$ ideal	desvio relativo
MIC-etanol-água	0.442	0.339	1.5430	1.4032	9.1
	0.039	0.686	2.1414	1.7681	17.1
	0.021	0.161	3.0570	2.0665	32.4
	0.243	0.419	1.8899	1.6309	13.7
	0.083	0.627	2.0761	1.7392	16.2
	0.033	0.503	2.4711	1.8720	24.2
	0.025	0.272	3.0322	2.0034	33.9
MIC-acetona-água	0.670	0.272	1.1232	0.8733	22.3
	0.096	0.572	1.3210	1.2149	8.0
	0.004	0.089	2.5644	2.0443	20.3
	0.053	0.764	1.0583	0.9923	6.2
	0.171	0.632	1.1972	1.0259	14.3
	0.022	0.661	1.1844	1.1840	0.0
	0.015	0.342	2.0926	1.6594	20.7
0.108	0.442	1.5015	1.3877	7.6	
benzeno-etanol-água	0.550	0.370	1.6216	1.5933	1.7
	0.061	0.789	1.9544	1.7243	11.8
	0.001	0.169	3.3669	2.0903	37.9
	0.270	0.565	1.8633	1.6924	9.2
	0.121	0.671	2.0407	1.7431	14.6
	0.055	0.673	2.1328	1.7890	16.1
benzeno-acetona-água	0.130	0.550	1.3940	1.2836	7.9
	0.032	0.655	1.3389	1.2011	10.3
	0.022	0.340	1.9640	1.6680	15.1
	0.073	0.748	1.0392	1.0354	0.4
	0.225	0.590	1.1537	1.1573	-0.3
cicex-etanol-água	0.025	0.827	1.9208	1.7137	10.8
	0.001	0.242	3.2262	2.0516	36.4
	0.051	0.798	1.9177	1.6930	11.7
	0.023	0.708	2.2248	1.7788	20.0
	0.046	0.679	2.2218	1.7613	20.7
cicex-acetona-água	0.428	0.524	1.3458	0.8196	39.1
	0.001	0.196	2.4529	1.8922	22.9
	0.021	0.469	1.6716	1.4650	12.3
	0.053	0.627	1.2710	1.1896	6.4

OBS.: cicex - abreviação de ciclohexano.

Funções ajustadas (mediante ajuste multilinear) para cada sistema de fase única. Seja f a fração molar do solvente orgânico, f a fração molar do consoluto e f , da água:

MIC-etanol-água

$$(\Delta\mathcal{E}/R)_r = 1.676f_1 + 0.374f_2 + 3.490f_3 \quad R^2 = 0.986$$

MIC-acetona-água

$$(\Delta\mathcal{E}/R)_r = 0.564f_1 + 1.209f_2 + 2.765f_3 \quad R^2 = 0.977$$

benzeno-etanol-água

$$(\Delta\mathcal{E}/R)_r = 1.627f_1 + 1.300f_2 + 3.715f_3 \quad R^2 = 0.998$$

benzeno-acetona-água

$$(\Delta\mathcal{E}/R)_r = 0.657f_1 + 1.193f_2 + 2.702f_3 \quad R^2 = 0.997$$

ciclohexano-etanol-água

$$(\Delta\mathcal{E}/R)_r = 1.627f_1 + 1.452f_2 + 3.753f_3 \quad R^2 = 0.998$$

ciclohexano-acetona-água

$$(\Delta\mathcal{E}/R)_r = 0.276f_1 + 2.477f_2 + 2.972f_3 \quad R^2 = 0.999$$

Os resultados das funções lineares são deveras importantes na conceitualização da fase única. Cada coeficiente das equações acima deve ser comparado com os respectivos valores obtidos para os solventes puros, de modo a verificar se houve aumento ou diminuição da energia de ativação parcial. Uma diminuição implicaria uma contração das associações do solvente em questão.

Para explicar os resultados, seguimos o esquema anterior, dividindo em dois blocos de fases únicas: com etanol e com acetona como consoluto.

A presença de etanol como consoluto é marcada pela

"contração" das associações do etanol e a "expansão" da água, o que significaria que nestas fases únicas a estrutura base estaria composta pela água e o etanol, sendo que o solvente orgânico se "expande" para adaptar-se à associação mista. No extremo deste comportamento verifica-se uma excessiva contração do etanol, com a expansão da água e do solvente orgânico. Isto reforça a afirmativa de que a fase única MIC - etanol - água adquire características próprias de um "novo solvente".

Nas outras fases únicas, a estrutura base seria formada pelo solvente orgânico e acetona. Em todos os casos, o coeficiente relativo à água, na expressão da energia de ativação, mantém-se aproximadamente constante, do que se conclui que as associações próprias da água permanecem substancialmente inalteradas nas fases únicas com acetona.

Foi possível concluir desta maneira, dado o alto valor do índice de correlação das funções ajustadas, o que aumenta o grau de confiança nas funções como representativas do comportamento real.

Permitimo-nos um comentário especial, neste final de capítulo. Ao iniciarmos os estudos na tentativa de conhecer melhor o processo de miscibilização total entre solventes incompatíveis, éramos guiados por uma curiosidade intuitiva, da mesma forma como foi a idealização da fase única como sistema extrativo. Porém, não sabíamos quão poucos estudos haviam sido feitos nesta área, o que nos encorajou ainda mais na procura de ferramentas de trabalho formais. As funções lineares foram uma saída factível, que permitiu concluir acerca das características peculiares de cada fase única.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos levam-nos a concluir que os objetivos do presente trabalho, delineados no capítulo I, foram atingidos.

O estudo de misturas binárias e ternárias de solventes aqui relatado demonstra:

- a viabilidade das funções lineares face a sua aplicabilidade na descrição do comportamento experimental da mistura de solventes;

- que a densidade e o número de moléculas por mililitro (NMPm) são parâmetros estáticos complementares que permitem classificar as misturas pelo tipo de interação entre os componentes;

- que os desvios relativos entre os valores calculados pela função ideal de densidade (admitindo a aditividade de volumes) e os dados experimentais são considerados como uma medida das interações entre componentes de uma mistura de solventes;

- que as fases únicas estudadas se distribuem num leque variado, com interações fortes (MIC - etanol - água) e com interações fracas (cicloexano - acetona - água);

- que uma linha de pesquisa profícua pode advir deste trabalho uma vez comprovada a validade do tratamento de misturas de solventes pelos modelos lineares de parâmetros estáticos.

ANEXO

A. I FÓRMULA "POTOSI"

I- DIVERSAS TÉCNICAS DE MEDIDA DA DENSIDADE -

Pode ser dito que, fora do método oscilométrico de A. PAAR /40/, de custo elevado, não existe nenhum outro que possa ser utilizado para medir a densidade em líquidos voláteis, a diferentes temperaturas. Os erros relativos, na ordem de 20% descartam qualquer intenção de uso dos métodos tradicionais /31/. Foi nessa perspectiva que decidiu-se montar um método alternativo, tomando como valor experimental um outro parâmetro que não fosse nem o volume nem a massa. Para explicar melhor em que consiste o método do índice de refração apresentaremos primeiro um breve relato histórico das relações físico-matemáticas entre o índice de refração e a densidade, e a seguir explicaremos os critérios aditivos da constante (A), para finalmente mostrar a exeqüibilidade do método proposto como " Fórmula Potosi ".

II- HISTÓRICO -

O primeiro a propor uma relação entre a densidade e o índice de refração foi Dale (1858) /102/. Tratava-se de uma relação empírica $(\eta - 1)/\rho$, que é quase independente da temperatura. Essa magnitude é de natureza aditiva e constitutiva /36/. Posteriormente, foi proposta, em conjunto com Gladstone, uma nova função (1863)

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\rho} = A \text{ (constante)}$$

onde (A) independe da temperatura. A função é conhecida na literatura como relação de Lorentz e Lorenz (1880), que publicaram estudos independentes no Ann.Phys. 9,641(1880) /36/. Lorenz deduziu a relação partindo das equações da eletrodinâmica clássica.

III- CÁLCULO DA CONSTANTE (A)

Como a constante (A) independe da temperatura, abre-se a possibilidade de utilizar essa função como base para encontrar a densidade a diferentes temperaturas, medindo o índice de refração.

Tomando a densidade de diversas substâncias puras a 20°C, junto ao índice de refração, calcula-se o valor de (A), conforme apresentado a seguir.

- TABELA A1 - Valores de (A), fórmula de Lorentz-Lorenz

SUBSTÂNCIA	DENSIDADE	ÍNDICE DE REFRAÇÃO	CONSTANTE (A)
butano	0.601	1.3326	0.3417
benzeno	0.878	1.5026	0.3356
anilina	1.021	1.5863	0.3286
ciclohexano	0.778	1.4266	0.3295
MIC*	0.797	1.3962	0.3013
acetofenona	1.028	1.5371	0.3038
benzenofenona	1.146	1.6077	0.3016
azobenzeno	1.203	1.6266	0.2944
1-propanol	0.803	1.3852	0.2919
2-propanol	0.784	1.3742	0.2911
etanol	0.789	1.3666	0.2803
acetona	0.789	1.3588	0.2785
acetaldeído	0.783	1.3316	0.2615
metanol	0.791	1.3288	0.2569
glicerol	1.261	1.4746	0.2230
ác. acético	0.783	1.3316	0.2164
H O	0.998	1.3329	0.2060

* Mic - metilisobutilcetona.

Referência /135/.

Embora ao longo de todo o estudo tenha-se evitado, na medida do possível, referir ao conceito de polaridade, agora vale a pena rever esta posição. O conceito de polaridade como critério de interação em misturas de solventes é ambíguo porque se refere, ao mesmo tempo, a interações tipo dipolo-dipolo, e a interações de carga (coulombianas) /19/. Contudo, analisando o valor da constante (A) para cada substância, podemos estabelecer uma relação com a polaridade. Assim, a água, que é um solvente eminentemente polar, tem o menor valor de (A) e, no outro extremo, o butano tem o maior valor. É interessante que em toda a tabela não exista nenhuma anomalia com esta regra proposta. Mesmo o azobenzeno, que tem um índice de refração alto ($n = 1.6266$), apresenta um valor de (A) que lhe confere uma polaridade superior ao MIC e ao próprio benzeno, o que condiz com a realidade. O azobenzeno tem um vetor de momento dipolar maior que o do MIC e, logicamente, maior se comparado com o do benzeno, que é nulo /2/.

Inclui-se na tabela o gás butano com o simples intuito de conferir sua colocação, uma vez que por ser gás deveria possuir a menor polaridade, como realmente acontece. Estudos futuros neste sentido são recomendados como uma interessante forma de quantificar a polaridade.

IV- INDEPENDÊNCIA DO VALOR DE (A) COM A TEMPERATURA -

Para analisar se a temperatura é um fator que influencia no valor da constante (A), estudou-se alguns solventes a distintas temperaturas. Calculou-se o valor de (A) a 20 °C e, a partir dele, a densidade a diferentes temperaturas, utilizando o índice de

refração. Nas tabelas seguintes pode ser apreciado o comportamento da relação de Lorentz-Lorenz.

- TABELA A2 - Densidade de diferentes substâncias calculadas e comparadas com o valor experimental

SUBSTÂNCIA	TEMPERATURA °C	η	RELAÇÃO DE LORENTZ	DENSIDADE	E(%)
água	15	1.3333	0.9990	0.9991	0.08
	20	1.3329	0.9979	0.9982	0.03
	25	1.3328	0.9976	0.9970	0.05
	30	1.3321	0.9957	0.9956	0.00
etanol	15	1.3637	0.7944	0.7936	0.10
	20	1.3613	0.7897	0.7893	0.05
	25	1.3591	0.7854	0.7851	0.04
	30	1.3573	0.7818	0.7807	0.14
benzeno	15	1.5037	0.8825	-----	----
	20	1.5006	0.8779	0.8786	0.08
	25	1.4972	0.8728	-----	----
	30	1.4941	0.8682	-----	----
MIC	15	1.3996	0.8038	-----	----
	20	1.3962	0.7978	0.7978	0.00
	25	1.3936	0.7932	-----	----
	30	1.3915	0.7882	-----	----
acetona	15	1.3620	0.79622	-----	----
	20	1.3590	0.79029	0.7899	0.00
	25	1.3561	0.78455	-----	----
	30	1.3537	0.77979	-----	----
ciclohexano	15	-----	-----	-----	----
	20	1.4262	0.7778	0.7785	0.09
	25	1.4237	0.7738	-----	----
	30	1.4210	0.7695	-----	----

Referência /135/.

Na tabela A2 nota-se que existe uma independência da constante (A) com respeito à temperatura. Os erros relativos são pequenos em se tratando de um método analítico quantitativo.

Conclui-se, então, que é possível utilizar (A) como uma constante a diferentes temperaturas. O próximo passo é extrapolar esse comportamento para misturas binárias de solventes, permitindo calcular o valor da densidade pelo índice de refração, desde que se conheça a concentração dos componentes. Anteriormente, foram discutidas as características das funções aditivas. Apresentamos, agora, um exemplo da importância destes conceitos no tratamento de misturas de solventes. Assim a fórmula de Lorentz-Lorenz foi ampliada aditivamente considerando a fração em massa como coeficiente aditivo, segundo a função:

$$\frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \times \frac{1}{\rho} = f A + f A \quad (1)$$

onde η e ρ são, respectivamente, o índice de refração e a densidade da mistura. A e A são as constantes (A) calculadas para os solventes puros. A expressão anterior mostra a aditividade da constante (A), que pode ser conferida pela aplicação da expressão acima aos sistemas binários estudados. Aplicando-se o índice de correlação como uma medida entre os valores reais de densidade, obtidos da literatura /135/, e os valores calculados, é possível comprovar a viabilidade do método. No cálculo do índice de correlação consideram-se, em média, setenta valores experimentais de densidade para cada sistema.

Na tabela seguinte se analisam cinco sistemas binários, à temperatura constante de 20°C.

- TABELA A3 - Índice de correlação entre os valores de densidade calculados pela fórmula "Potosi" e os valores obtidos experimentalmente

SISTEMA	ÍNDICE DE CORRELAÇÃO ENTRE ρ_{cal} e $\rho_{exp.}$
metanol-água	0.9993
etanol-água	0.9991
glicerol-água	0.9999
1-propanol-água	0.9993
2-propanol-água	0.9989

Da análise dos dados da tabela A3 podemos inferir que existe compatibilidade entre os dados obtidos pela fórmula aplicada e os dados experimentais. Aprecia-se também que o sistema binário glicerol-água apresenta os melhores resultados. Podem-se considerar satisfatórios os valores fornecidos pela fórmula, que será denominada "fórmula Potosi"*:

A fórmula é restrita ao cálculo da densidade de uma mistura, apenas quando se conhece sua composição e índice de refração. Contudo, quando é necessário conhecer a densidade de misturas de solventes (especialmente de solventes voláteis, sabendo-se previamente a composição), diremos que se trata de uma alternativa para ser levada em consideração.

*Em homenagem à histórica cidade boliviana.

A fórmula Potosi se torna um interessante exemplo da aplicação do comportamento aditivo da matéria. A constante (A), encontrada para cada substância, independe da temperatura e está relacionada ao volume molar /101/, constituindo um parâmetro estrutural, de comportamento totalmente aditivo, além de apresentar uma relação com a polaridade, conforme visto. Os resultados para misturas ternárias homogêneas (fases únicas) encontram-se nas tabelas abaixo, onde se apresenta também o índice de correlação entre os valores experimentais de densidade e os fornecidos pela fórmula Potosi a diversas temperaturas.

Para resumir a apresentação dos dados em sistemas de três componentes, apresenta-se o índice de correlação entre a medida experimental de densidade e o valor calculado pela fórmula Potosi para as diversas composições de cada fase única estudada, a cada temperatura.

- Tabela A4 - Sistemas de fase única

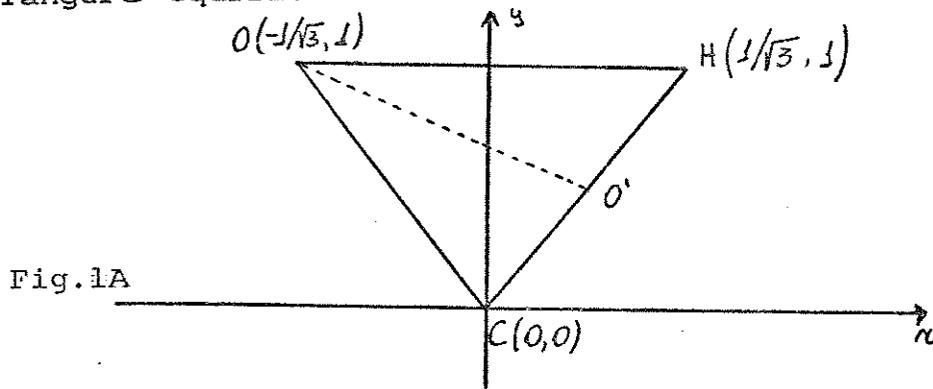
SISTEMA	TEMPERATURA °C	ÍNDICE DE CORRELAÇÃO
MIC - etanol - água	15	0.9600
	20	0.9820
	25	0.9940
	30	0.9980
MIC - acetona - água	15	0.9860
	20	0.9920
	25	0.9960
	30	0.9950
benzeno - etanol - água	15	0.9720
	20	0.9780
	25	0.9890
	30	0.9930
benzeno - acetona - água	15	0.9320
	20	0.9410
	25	0.9490
	30	0.9530
cicex - etanol - água	15	0.9860
	20	0.9920
	25	0.9970
	30	0.9970
cicex - acetona - água	15	0.9820
	20	0.9900
	25	0.9930
	30	0.9930

A fórmula Potosi revela-se um método confiável na determinação da densidade de líquidos voláteis, problema que envolve uma grande dificuldade experimental.

ANEXO II

EQUACIONAMENTO DO DIAGRAMA DE FASES DE GIBBS-ROZEBOOM

Seja o diagrama de fases de Gibbs-Rozeboom, representado pelo triângulo equilátero abaixo:



Os pontos O, H e C são definidos de forma que $\overline{OO'}$ tenha comprimento unitário.

O ponto O', equidistante de C e H, define o segmento de reta $\overline{OO'}$, que representa o eixo de referência da concentração do componente orgânico no sistema de fase única. A concentração do solvente orgânico, num ponto qualquer (P) do diagrama de fases, será dada pela distância entre sua projeção sobre o segmento $\overline{OO'}$ e o ponto O', conforme a figura a seguir.

Os índices 1, 2 e 3 referem-se, respectivamente, ao solvente orgânico, consoluta e água.

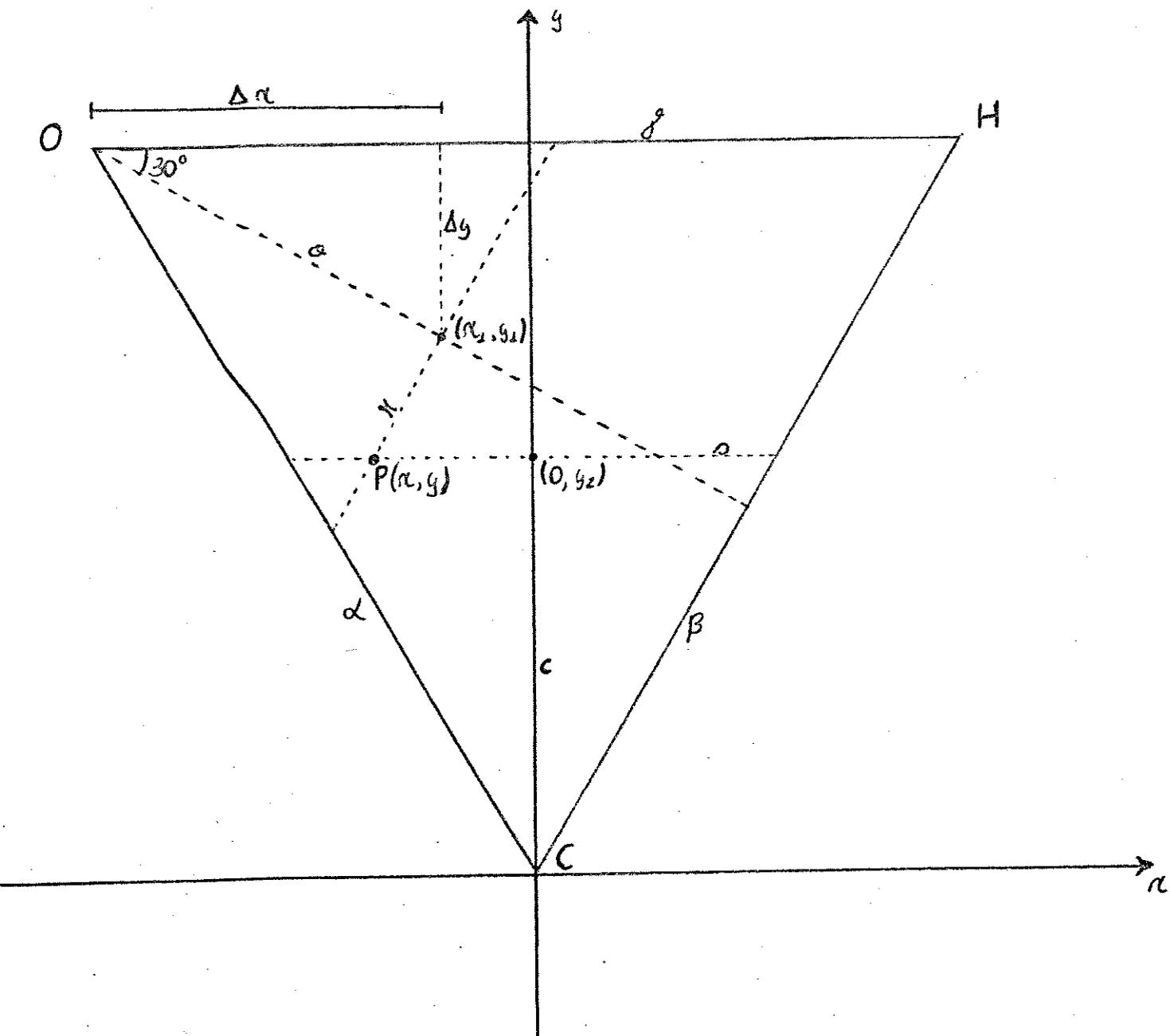


Fig. 2A

$$\alpha: y = -\left[\frac{1}{\sqrt{3}}\right]^{-1} x = -1.73205 x$$

$$\beta: y = \left[\frac{1}{\sqrt{3}}\right]^{-1} x = 1.73205 x$$

$$\gamma: y = 1$$

Na figura 2,

o : distância entre a projeção (x_1, y_1) do ponto P sobre o eixo de referência da concentração do solvente orgânico ($\overline{OO'}$) e o vértice $O(-1/\sqrt{3}, 1)$

c : distância entre a projeção $(0, y_2)$ do ponto P sobre o eixo de referência da concentração do consoluta ($\overline{CC'}$) e o vértice $C(0, 0)$

$\overline{OO'}$: reta mediana, de comprimento unitário, que representa o eixo de referência da quantidade de solvente orgânico

$\overline{CC'}$: reta mediana, de comprimento unitário, que representa o eixo de referência da quantidade de consoluta.

r : reta perpendicular a $\overline{OO'}$ no ponto (x_1, y_1)

s : reta perpendicular a $\overline{CC'}$ no ponto $(0, y_2)$

A projeção de P sobre $\overline{OO'}$ é dada por:

$$o = 1 - f_1$$

$$\Delta y = o \sin 30^\circ = \frac{1}{2} (1 - f_1) \quad \therefore \quad 1 - y_1 = \frac{1}{2} (1 - f_1)$$
$$y_1 = 1 - \frac{1}{2} (1 - f_1)$$

$$\Delta x = 0 \cos 30^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2} (1 - f_1) \therefore x_1 + \frac{1}{\sqrt{3}} = \frac{\sqrt{3}}{2} (1 - f_1)$$

$$x_1 = \frac{\sqrt{3}}{2} (1 - f_1) - \frac{1}{\sqrt{3}}$$

E a projeção de P sobre $\overline{CC'}$

$$c = 1 - f_2$$

$$\Delta y = 1 - f_2 \quad \therefore \quad y_2 - 0 = 1 - f_2$$

$$y_2 = 1 - f_2$$

$$\Delta x = 0 \quad x_2 = 0$$

Os segmentos de reta $\overline{OO'}$, r, s tem suas expressões:

$$\overline{OO'}: y = \frac{-\sqrt{3}}{3} x + \frac{2}{3}$$

$$r: y = \sqrt{3} x + 2f_1$$

$$s: y = 1 - f_2$$

O ponto P, cuja composição se pretende equacionar em termos de (x,y), encontra-se na intersecção das retas r e s.

$$1 - f_2 = \sqrt{3}x + 2f_1$$

$$x = \frac{1 - f_2 - 2f_1}{\sqrt{3}}$$

Substituindo o valor encontrado para x na expressão do segmento de reta r:

$$y = 1 - f_2$$

As coordenadas do ponto P, expressas como função da composição do sistema, são

$$P\left(\frac{1 - f_2 - 2f_1}{\sqrt{3}}, 1 - f_2\right)$$

Por outro lado, dadas as coordenadas (x,y) de um ponto qualquer no diagrama de fases, as frações em massa dos componentes serão dadas por:

$$y = 1 - f_2 \quad \rightarrow \quad \boxed{f_2 = 1 - y}$$

$$x = \frac{1 - f_2 - 2f_1}{\sqrt{3}} \quad \rightarrow \quad \boxed{f_1 = \frac{y - x\sqrt{3}}{2}}$$

E, pela condição de normalização,

$$\boxed{f_3 = 1 - f_1 - f_2}$$

APÊNDICE I

Alguns parâmetros físico-químicos utilizados:

A temperatura de 20°C

Índ. de Refração

Densidade	Água 0.99823	1.3329
	Etanol 0.7893	1.3611
	Metanol 0.7914	1.3316
	Mic 0.7978	1.3962
	Ciclohexano 0.7785	1.4266
	Acetona 0.7899	1.3588
	Benzeno 0.8786	1.5011

Massas Moleculares

Água 18
Metanol 32
Etanol 46
Acetona 58
Benzeno 78

Nº de Moléculas por mililitro $NMPm = d \cdot N/M$

BIBLIOGRAFIA

1. ABBOUD, J.L.; KAMLET, J.M.; TAFT, R.W.; *Regarding a generalized scale of solvent polarities.* J. Am. Chem. Soc., 99, 8325-8327 (1977).
2. ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; JOHNSON, C.R.; STEVENS, C.L.; *Química Orgânica.* 2^a ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1978, p.51.
3. AMIS, E.S.; *Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms.* Academic Press, New York, 1966, p.15-20.
- 4.....; *ibid.* p.26-26.
5. BACCAN, N.; DE ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S.; BARONE, J.S.; *Química Analítica Quantitativa Elementar.* Ed. Edgar Blücher Ltda, São Paulo, 1979.
6. BARTON, A.F.M.; *The Dynamic Liquid State.* Longman, London, 1974, p.85.
- 7.....; *ibid.* p.3-5.
- 8.....; *ibid.* p.37.
9. BARON, M.E.; BOS, H.J.M.; *Curso de História da Matemática - Newton e Leibniz.* Ed. Universidade de Brasília, Brasília, 1985.
10. BARROSO, L.C.; BARROSO, M.M.; CAMPOS, F.F.; DE CARVALHO, M.L.; MAIA, M.L. *Cálculo Numérico com Aplicações.* 2^a ed., Ed. Harbra Ltda, São Paulo, 1987.
11. BENNANI, N.; CORONAS, A.; PREVOST, M.; *Mélange Eau-Glycérol Données Thermodynamiques en vue de la*

- simulation de cycles a absorption. J.Chim.Phys.*
86,2125-2148(1990).
12. BERTINI, I.; LUNAZZI, L.; DEI, A.; *Advances in Solution Chemistry*. Plenum Press, New York, 1980, p.1-13.
- 13.....; *ibid.* p.275-294.
14. BEZERRA DA SILVA, E.A.; *Extração Líquido-Líquido por Fase Única. Estudo da técnica de bloqueio com Cu, Co e Ni. Sistema água - etanol - metilisobutilcetona e tenoiltrifluoroacetona*. Tese de Mestrado - Instituto de Química - Unicamp, 1983.
15. BUCHACHENKO, A.L.; *Modern Chemical Physics. Aim and Pathways to Progress*. Russ. Chem. Rev. 56, 908-934(1987).
16. BUENO, W.A.; DEGRÈVE, L.; *Manual de Laboratório de Físico-Química*. McGraw-Hill, São Paulo, 1980.
17. CAPRI NETO, A.; *Extração por Fase Única. Ação de diferentes bases sobre a enolização de tenoiltrifluoroacetona e a consequente variação na extração de Ni. Sistema água - etanol - metilisobutilcetona/ciclohexano*. Tese de Mestrado - Instituto de Química - Unicamp, 1987.
18. CARBÓ, R.; CALABUIG, B.; *Sobre las medidas de semejanza molecular: una conexión entre química cuantica e inteligencia artificial*. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF - VI Escola Latino-Americana de Química Teórica. Rio de Janeiro, 1988, p.134-149.
19. CARDOSO, N.J. *Alguns Aspectos dos Sistemas Simples e*

de Multicomponentes. Tese de Doutorado - USP -
São Paulo, 1989.

20. CASTELLAN, G.W.; *Físico-Química*. Ed. Livros Técnicos Científicos S.A., Rio de Janeiro, 1979.
21. ČOMOR, J.J.; KOPECNI, M.M.; *Excess and Partial Excess Molar Volumes of Mixing of N-N-Dibutyl-2-Ethylhexamide*. *J. Sol. Chem.* 19, 519-524 (1990).
22. CONNORS, K.; WRIGHT, J.; *Dependence of Surface Tension on Composition of Binary Aqueous-Organic Solutions*. *Anal. Chem.* 61, 194-198 (1989).
23. COTTON, F.A.; WILKINSON, G.; *Química Inorgânica Avanzada*. Ed. Limusa S.A., México, 1981.
24. CULLITY, B.D.; *Elements of X-ray Diffraction*. 3^a ed. Addison - Wesley Publishing Co., London, 1967, p. 1-31.
25. DANIELS, F.; ALBERTY, R.A.; *Curso de Físico Química Experimental*. 7^a ed., McGraw-Hill, México, 1972.
26. DEXTER, A.R.; TANNER, D.W.; *Packing Density of Ternary Mixtures of Spheres*. *Nat. Phys. Sci.* 20, 177-179 (1971).
27. DOROFEOVA, N.G.; KOVALSKAYA, V.P.; FIALKOV, Yu. Ya.; SHIYAHANAVA, F.; *Thermodynamics of Supersolvation of a Proton in Mixed Alcohol-Water Solvents*. *Sov. Prog. Chem.* 50, 31-34 (1984).
28. EIRAS, S.P.; *Extração Líquido-Líquido por Fase Única de Cr(III) e Mn(II) e Influência da Trietanolamina na Extração. Sistema Água - Etanol - Metilisobutilcetona e Tenoiltrifluoroacetona* - Tese

- de Mestrado - Instituto de Química - Unicamp, 1982.
29. EISENBERG, D.; KAUFMANN, W.; *The Structure and Properties of Water*. Oxford University Press, Oxford, 1969, p.1-27.
- 30.....; *ibid.* p.155-163.
31. FEENBERG, E.; *Microscopic Quantum Theory of the Helium Liquids*. *Am. J. Phys.* 38, 684-704 (1970).
32. FLORY, P.J. *Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures*. *J. Am. Chem. Soc.* 87, 1833-1838 (1965).
32. FLUENDY, M.A.D.; SMITH, E.B.; *The application of Monte Carlo methods to physicochemical problems*. *Quart. Rev.* 16, 241-266 (1962).
33. FRANCO, C.; COSTA, J.M.; *Viscosidad de disoluciones de perclorato de tetrametilamonio en mezclas de agua-acetonitrilo*. *Anal. Quim.* 81, 214-218, (1985).
34. GALERA, S.; ILUNCH, J.M.; OLIVA, A.; BERTAN, J.; *Interpretação teórica del efecto del disolvente sobre la basicidad de las piridinas 4-substituidas*. *Anal. Quim.*, 83, 31-36, (1987).
35. GLASSTONE, S.; LAIDLER, K.; EYRING, H.; *The theory of rate processes*. 3^aed., New York, McGraw-Hill, 1941, p. 477-551.
36. GLASSTONE, S.; *Tratado de Química Física*. 7^aed., Madrid, Aguilar, 1976, p.477.
39. GRAY, B.H.; HAIGHT, P.G.; *Principios básicos de Química*. Barcelona, Ed. Reverté, 1969, p.1-30.
40. GRIDER, J.D.; TOBIASON, J.D.; TOBIASON, F.L.; *Molecular weight determination by an improved*

temperatura monitored vapor density method.

J.Chem.Ed. 65,641-643 (1988).

- 41.....; *ibid* 40, p.641.
- 42.GUGGENHEIM, E.A.; McGLASHAN, M.L.; *Corresponding state in mixtures of slightly imperfect gases.* Proc.Roy.Soc. A206, 448-463, (1951).
- 43.GUTMAN, V.; *The donor acceptor approach to molecular interactions.* New York, Plenum Press, 1978, p.133-139.
- 44..... *ibid.* p.201-214.
- 45..... *ibid.* p.133.
- 46..... *ibid.* p.17-27.
- 47..... *ibid.* p.133-139.
- 48.HALVERSTADT, I.F.; KUMLER, W.D. *Solvent polarization error and its elimination in calculating dipole moments.* J. Am. Chem. Soc. 64,2988-2992, (1942).
- 49.HICKS, C.P.; YOUNG, C.L. *The gas-liquid critical properties of binary mixtures.* Chem.Rev. 75,119-175, (1975).
- 50.HILDEBRAND, J.H.; SCOTT, R.; *The solubility of non-electrolytes, 3^aed.* New York, Dover Publishers Inc., 1964, p.270-300.
- 51..... *ibid.* p.62-100.
- 52..... *ibid.* p.120-121.
- 53..... *ibid.* p.25-26.
- 54..... *ibid.* p.175-190.
- 55..... *ibid.* p.165.
- 56.HOEL, P.G.; PORT, S.C.; STONE, C.J.; *Introdução à*

- teoria da probabilidade.* Rio de Janeiro, Ed. Interciência, 1978, p.100.
57. HUDSON, G.H.; MCCOUBREY, J.C.; *Intermolecular forces between unlike molecules. A more complete forme of the combining rules.* Trans. Faraday Soc. 56, 761-766, (1960).
58. HUHEEY, J.; *Inorganic Chemistry.* London, Harper-Row, 1975, p.193-196.
59. JUSTICE, M.C.; JUSTICE, J.C.; *Ionic interactions in solutions. I. The association concepts and the McMillan-Mayer Theory.* J. Sol. Chem. 5, 543-561, (1976).
60. KAMLET, J.M.; ABOUD, J.L.; TAFT, R.W.; *The solvatochromic comparision method. The π^* scale of solvent polarities.* J. Am. Chem. Soc., 99, 6027-6038, (1977).
61. KATZ, E.D., LOCHMÜLLER, C.H.; SCOTT, R.; *Methanol-water association and its effect on solute retention in liquid chromatography.* Anal. Chem. 61, 349-355, (1989).
62. KAY, W.B. *Density of hydrocarbons gases and vapors.* Ind. Eng. Chem., 28, 1014-1019, (1936).
63. KAY, R.L.; BROADWATER, T.L. *Solvent Structure in aqueous mixtures. III. Ionic conductances in ethanol-water mixtures at 10 and 25°C.* J. Sol. Chem., 5, 57-76, (1976).
64. KIKOIN, A.K.; KIKOIN, I.K.; *Fisica Molecular.* Moscou, Mir, 1979, p. 350-352.

65. KING, M.B.; *The law of corresponding states for binary gas+liquid mixtures*. Trans.Farad.Soc., **54**, 149-160, (1958).
66. KOHLER, F.; *The liquid state*. Dusseldorf, Verlag-Chemie, 1972, p.23-24.
- 67..... *ibid.* p.89-91.
- 68..... *ibid.* p.219-230.
- 69..... *ibid.* p.111-131.
- 70..... *ibid.* p.157-180.
71. KOLLING, O.W.; π^* *dipolarity numbers and α scale acidities of some strong hydrogens bond donor solvent*. Anal.Chem. **56**, 2988-2990, (1984).
72. KOROLIUK, U.S.; *Manual de la teoria de probabilidades e estadística matematica*, 2^aed. Moscou, Mir, 1986, p.508-513.
73. KRUIJS, P.; *Liquid and solution structure and dynamics*. New York, Marcel Dekker, 1977.
74. KUMOI, S.; KOBAYASHI, H.; UENO, K.; *Spectrophotometric determination of water in inorganic solvents with solvatochromic dyes II*. Talanta, **19**, 505-513, (1972).
75. LAVINEL, G. I.; ROMANESCO, L. S.; *Interactions in binary liquid systems containing water and organic solvents*. Atualidades de Físico-Química Orgânica, Florianópolis, 1985, p.109-122.
76. LEHMANN, P.A.; McEACHERN, D.M.; *Diseño y construcción de un picnómetro calibrado de alta precisión y su uso en la determinación de momentos dipolares*.

- Rev. Iber. Ed. Quim., 3, 92-96, (1970).
77. LELAND, T.W. *et alli.*; *Statistical Thermodynamics of two-fluid models of mixtures.* Trans. Farad. Soc. 65, 2034-2043, (1969).
78. LEWIS, G.N.; RANDALL, M.; *Thermodynamics and the free energy of chemical substances.* New York, McGraw-Hill, 1923, p. 31-46.
79. LEVENSPIEL, O. *Engenharia das reações químicas, Vol. 2.* São Paulo, Edgard Blücher, 1974, p. 207-477.
80. LEVINE, I.N.; *Physical Chemistry.* 2^a ed. New York, McGraw-Hill, 1981.
- 81..... *ibid.* p. 182-192.
- 82..... *ibid.* p. 450-452.
- 83..... *ibid.* p. 640-681.
84. LEYGUE-ALBA, N.M.R.; FADANELLI, E.; MANDELLI, I.R.; *Índice de refração como medida da semi-polaridade da fase única.* Ciência e Cultura, 36, 509, (1984).
85. LEYGUE-ALBA, N.M.R.; *Extração líquido-líquido por fase única. Estudo da separação de molibdênio com tiocianato e água - etanol - álcool amílico. Tese de Mestrado.* Instituto de Química - Unicamp, 1980.
86. LISSANT, K.J.; *Emulsions and emulsion technology.* New York, Marcel Dekker Inc., 1974, p. 1-37.
- 87.....; *ibid.* p. 125-175.
88. LOCHMÜLLER, C.H.; BREINER, S.J., REESE, C.; KOEL, M.N.; *Characterization and prediction of retention behavior in reversed-phase chromatography using factor analytical modeling.* Anal. Chem. 61, 367-375,

- (1989).
89. MACDONALD, D.D.; DOLAN, D.; HYNE, J.B.; *The influence of substituted alcohols on the temperature of maximum density of water.* J.Sol.Chem. 6,405-416, (1976).
90. MARCUS, Y.; *Structural aspects of water in 1-octanol.* J.Sol.Chem., 19,507-517, (1990).
91. MARKUS, Y.; *Solvent extraction of inorganic species.* Chem.Rev., 63,139-170, (1963).
92. MARTIN, J.J.; *Cubic equations of state which?* Ind.Eng.Chem.Fundam. 18,81-97, (1979).
93. MARTINS, J.W.; *Extração líquido-líquido por fase única. Estudo da separação no sistema Fe-Cu-Co com tenoiltrifluoroacetona e água - acetona - ciclohexano (benzeno). Tese de Doutorado.* Instituto de Química, Unicamp, 1974.
- 94..... ibid. p.10.
- 95..... ibid. p.5.
96. McCLINTOCK, P.; *The peculiar liquid that's more like a gas.* New Scien. 99,105-109, (1983).
97. McGLASHAN, M.L.; *Thermodynamics excess functions of mixtures of molecules of different sizes.* Trans.Farad.Soc., 66, 18-24, (1970).
98. McGREEVY, R.; PUSZTAI, L.; *Reverse Monte Carlo simulation: a new technique for the determination of disordered structures.* Mol.Simul., 1,359-367, (1988).
99. MORGAN, J.; WARREN, B.E.; *X-ray analysis of the*

- structure of water.* J.Chem.Phys. 6,666-673, (1938).
- 100.MORRISON, G.H.; FRAISER, H.; *Solvent extractions in analytical chemistry.* New York, John·Wiley&Sons, 1957.
- 101.MOORE, W.J.; *Físico-Química.* Rio de Janeiro, Livro Técnico Científico - EDUSP, 1968, p.419-425.
- 102..... *ibid.* p.861.
- 103.NOBLE, B.; DANIE, J.W.; *Álgebra linear aplicada.* 2^aed.,Rio de Janeiro, Prentice-Hall do Brasil, 1986.
104. Normas técnicas da ABNT - NBR 5995/83. Padronização PB1175. Classificação CB10.
- 105.ORTEGA, J.; PAZ-ANDRADE, M.I.; RODRIGUEZ-NUÑES, E.; SARMIENTO, F.; *Excess volumes of the binary mixtures of cyclohexane with isomers of hexanol at 25°C.* J.Sol.Chem., 15, 433-439, (1986).
- 106.PAWLAK, Z.; BATES, R.G.; *Solute-solvent interactions in acid-base dissociation. Nine protonated nitrogen bases in water - DMSO solvents.* J.Sol.Chem., 4, 817-829, (1975).
- 107.PITZER, K.S.; *The volumetric and thermodynamic properties of fluids. I. Theoretical bases and virial coefficients.* J.Am.Chem.Soc., 77, 3427-3433, (1955).
- 108.PRAUSNITZ, J.M.; GUNN, R.D.; *Volumetric properties of non polar gaseous mixtures.* A.I.Ch.E.J., 4, 430-435, (1958).
- 109.RAHMAN, A.; STILLINGER, F.H.; *Molecular dynamics study of liquid water.* J.Chem.Phys. 55, 3336-3359, (1971).

110. REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; SHERWOOD, T.K.; *The properties of gases and liquids*. 3^aed., New York, McGraw-Hill, 1977.
111. REIS, E.F.; Comunicação particular.
112. ROWLINSON, J.S.; SWINTON, F.L.; *Liquid and liquid mixtures*. 3^aed., London, Butterworths Monographs in Chemistry, 1980, p.2-9.
113. SADEKM, P.C.; CARR, P.W.; KAMLET, M.J.; TAFT, R.W.; ABRAHAM, M.H.; *Study of retention processes in reversed-phase high performance liquid chromatography by the use of the solvatochromic comparison method*. Anal.Chem. 57, 2971-2978, (1985).
114. SALZBERG, H.W.; MORROW, J.I.; COHEN, S.R.; GREEN, N.E.; *Physical chemistry laboratory - principles and experiments*. New York, Macmillan, 1978, p.77.
115. SANTOS, M.M.; *Extração líquido-líquido por fase única. Estudo do comportamento de Fe, Co, Ni e Cu com soluções de separação de diferentes composições. Sistema água - etanol - metilisobutilcetona com tenoiltrifluoroacetona. Tese de Mestrado. Instituto de Química, Unicamp, 1987.*
116. SERON, L.H.; *Extração líquido-líquido por fase única. Estudo do sistema água - etanol - clorofórmio com 8-hidroxi-quinolina e Al, Fe, Cu e Zn. Tese de Mestrado. Instituto de Química, Unicamp, 1981.*
117. SHARMA, G.L., GANDHI, J.M.; *Microwave absorption and relaxation processes of some binary systems of non-rigid polar molecules in benzene solutions at*

- different temperatures. J.Mol.Liquids, 44, 93-105, (1990).*
118. SHY, Y.Y.; WANG, L.; VAN GUNSTEREN, W.F.; *On the approximation of solvent effects on the conformation and dynamics of cyclosporin A by stochastic dynamics simulation techniques. J.Mol.Simul. 1, 369-383, (1988).*
119. SIGGIA, S.; HANNA, J.G.; *Analysis of three-component systems containing two mutually immiscible components. Anal.Chem. 21, 1086-1089, (1949).*
120. SILVA DA, J. *Extração líquido-líquido por fase única de Fe, Cu e estudo de sinergismo para Co, Ni, Zn e U. Sistema água - acetona - benzeno com tenoiltrifluoroacetona e fosfato de tri-n-butila. Tese de Mestrado. Instituto de Química, Unicamp, 1978.*
121. SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C.; *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 3ªed., Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1979, p.154-209.*
122. SKRIPOV, V.P.; GALASHEV, A.E.; *The structure of simple liquids. Russ.Chem.Rev., 52, 97-116, (1983).*
123. SÓLIMO, H.N.; RIGGIO, R.; MARTINEZ, H.E.; *Excess thermodynamic properties for methylisobutylketone + tertamyl alcohol system at 25°C. J.Sol.Chem., 3, 283-289, (1986).*
124. SPALA, E.E.; RICKER, N.L.; *Thermodynamic model for solvating solutions with physical interactions.*

- Ind. Eng. Chem. Process. Dev., 21, 409-415, (1982).
125. SPIEGEL, M.; *Estatística*. 2^aed., São Paulo, McGraw-Hill, 1984.
126. SURI, S.K.; *Analysis by phase titration of three component systems containing two mutually immiscible components*. *Talanta*, 17, 577-582, (1970).
127. TAFT, R.W.; KAMLET, M.J.; *Linear solvation energy relationships*. 22. *Some further examples of the importance of the $d\delta$ term*. *Inorg. Chem.* 22, 250-254, (1983).
128. TAFT, R.W.; ABBOUD, J.L.; KAMLET, J.M.; *Linear solvation energy relationships*. 12. *The $d\delta$ term in the solvatochromic equations*. *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 1080-1086, (1981).
129. TEDDER, J.M.; NECHVATAL, A.; *Química Orgânica, un método mecanicista*. Vol.2. Bilbao, Urno S.A., 1969.
130. TIPLER, P.A.; *Física*. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1982, p. 504-508.
131. TOJO, G.; ARCE, A.; BAO, M.; QUINTELA, M.D.; *Propriedades físicas de mezclas III. Sistema ternário benzeno - ciclohexano - isopropanol a 25°C*. *Anal. Quim.*, 71, 671-674, (1975).
132. TOUBIN, V.; MEZHIDOV, U.; KRASNOBRYZH, V.G.; *The effect of hydrophobic interactions of the stability of supersaturated aqueous solutions*. *Krain. Khimi. Zh.*, 50, 485-487, (1984).
133. VIDAL, J.A.; *Mixing rules and excess properties cubic equations of state*. *Chem. Eng. Sci.*, 33, 787-791,

- (1978).
134. WASHBURN, E.W.; *International Critical Tables - Vol. III*. New York, McGraw-Hill, 1928, p.409-415.
135. WEAST, R.; ASTLE, M.J.; *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 60^aed., Florida, CRC Press Co., 1980.
136. WILLIANSON, K.L.; STENGLE, T.R.; SAEED, M.H.; BASIRI, H.G.; *NMR chemical shift of xenon in aqueous solutions of amphiphiles: a new probe of the hydrophobic environment*. *J.Sol.Chem.* **13**, 779-787, (1984).
137. WILLIANSON, K.L.; STENGLE, T.R.; SAEED, M.H.; *NMR chemical shifts of xenon in mixed aprotic solvents: a probe of liquid structure*. *J.Sol.Chem.* **15**, 777-789, (1986).
138. ZEBROSKI, E.L.; *Chelate chemistry of thenoyltrifluoroacetone and acetylacetone and hydrolysis phenomena of thenoyltrifluoroacetone*. *Ph.D. Tesis*. University of California, Report AEC. BC-63, 1947.
139. ZOLOTOV, Yu.A.; *Extraction of chelate compounds*. 1^aed., London, Ann Arbor Humphrey Sci.Publ., 1970, p.19-74.
140. YAVORSKI, B.M.; DETLAF, A.A.; *Prontuario de Fisica*. Moscou, Mir, 1988, p.35.