

Equilíbrio Líquido-Líquido de Misturas de Não Eletrólitos

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

Equilíbrio Líquido-Líquido de Misturas de Não Eletrólitos

Autor: **Luiz Stragevitch**

Orientador: **Prof. Dr. Saul G. d'Ávila**

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

Campinas, SP, Brasil

Agosto de 1997



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	1/UNICAMP
	St81e
V.	Ex.
REMB0 BC/	3200 F
PROD.	281/13 F
C 1	D <input checked="" type="checkbox"/>
PREC0	R. 11, CC
DATA	18/11/97
N.º CPD	

CM-00102551-1

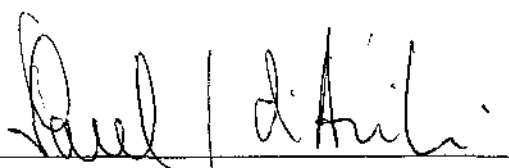
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

St81e Stragevitch, Luiz
Equilíbrio líquido-líquido de misturas de não
eletrólitos / Luiz Stragevitch. --Campinas, SP: [s.n.],
1997.


Orientador: Saul G. d'Ávila
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Equilíbrio líquido-líquido - Métodos experimentais.
2. Extração por solventes. 3. Previsão. 4. Correlação
(Estatística). I. d'Ávila, Saul G.. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
Química. III. Título.


Tese defendida e aprovada em 29 de agosto de 1997 pela banca examinadora constituída pelos seguintes professores doutores:



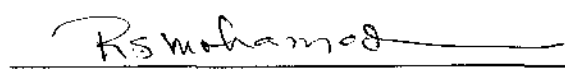
Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila



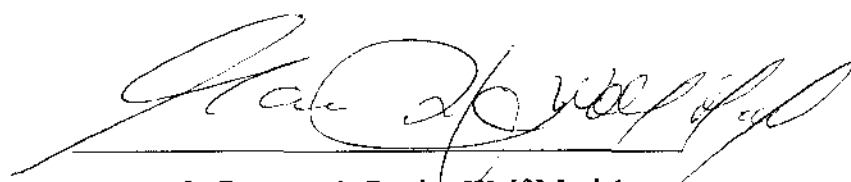
Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira



Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles

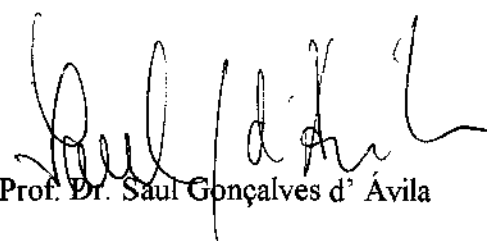


Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed



Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Esta versão corresponde à redação final da tese de doutorado defendida pelo Engenheiro Químico Luiz Stragevitch e aprovada pela comissão julgadora em 29 de agosto de 1997.



Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila

Agradecimentos

Ao Prof. Saul G. d'Ávila pela orientação e contribuição para a minha formação.

Aos colegas, professores e funcionários da Faculdade de Engenharia Química, sem os quais não seria possível a conclusão de muitas etapas.

Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – pelo suporte financeiro durante 4 anos.

À FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – pelo financiamento de programas de computador, equipamentos e produtos químicos, através do processo nº 93/1037-0.

Ao Instituto Euvaldo Lodi pelo apoio à pesquisa desenvolvida neste trabalho.

Ao FAEP – Fundo de Apoio ao Ensino e à Pesquisa, Pró-Reitoria de Pesquisa, Universidade Estadual de Campinas – e à FAPERGS – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul – pela concessão de auxílios-ponte.

Resumo

Este trabalho de pesquisa apresenta contribuições para o equilíbrio líquido-líquido (ELL) de misturas de não eletrólitos. Foi considerado a correlação, a determinação experimental, e a predição de dados de ELL. Receberam ênfase as misturas de interesse na extração de hidrocarbonetos aromáticos.

Com respeito a correlação, as equações do método baseado no princípio da máxima verossimilhança foram adaptadas para uma forma matricial geral pelo uso extenso do particionamento de matrizes. A implementação computacional foi efetuada para o caso de múltiplas restrições implícitas. O método foi aplicado na correlação de dados de ELL e equilíbrio líquido-vapor (ELV) com qualquer número de componentes, e com diferentes números de componentes simultaneamente. Ambas aplicações foram efetuadas para modelos de energia livre de Gibbs excedente.

Sobre a determinação experimental, a técnica empregada foi validada pela comparação de linhas de amarração experimentais com sistemas teste da literatura. O sistema teste foi ciclohexano/etanol/água a 25 e 50°C. Empregando esta metodologia experimental, foram medidos 55 diagramas isotérmicos de ELL diferentes, totalizando 404 linhas de amarração experimentais, envolvendo combinações de solventes para a extração de aromáticos. Desses sistemas, dois são binários, 17 são ternários e 36 são quaternários, medidos a 25, 40 e 55°C e, aproximadamente, à pressão atmosférica. Foram empregadas duas classes de hidrocarbonetos representativos, ciclohexano/benzeno e *n*-heptano/tolueno, e duas combinações do tipo amida/glicol, *N,N*-dimetilformamida (DMF)/etileno glicol (EG) e DMF/dietileno glicol (DEG). Cada sistema quaternário foi medido para três razões molares DMF/glicol, iguais a 1/3, 1/1 e 3/1, equivalentes a 25, 50 e 75% de DMF no solvente, respectivamente.

Os sistemas ternários e quaternários foram correlacionados por modificações empíricas do modelo NRTL, e aplicados na determinação das proporções ótimas dos dois solventes nas combinações DMF/EG e DMF/DEG a 55°C, e *N*-metilpirrolidona (NMP)/EG a 50°C, empregada em processos comerciais. Uma comparação do desempenho das combinações ótimas, em termos de capacidade e seletividade, mostrou a superioridade da combinação

DMF/DEG sobre DMF/EG na extração de aromáticos. Contudo, ambas foram inferiores à NMP/EG, e nenhuma das combinações superou o sulfolane.

Acerca da predição, foi demonstrado que os métodos de contribuição de grupos usuais, ASOG e UNIFAC, são inadequados para uma avaliação quantitativa de combinações de solventes na extração de aromáticos. Um novo modelo de energia livre de Gibbs excedente, denominado FHLS, foi derivado com base na teoria generalizada de van der Waals. O novo modelo foi aplicado na predição do ELV e ELL sem usar informações de mistura na estimativa dos parâmetros, apenas propriedades de componente puro. As predições foram qualitativas apenas. Na correlação de dados de ELL, do ponto de vista prático de engenharia, o modelo FHLS não oferece nenhuma vantagem sobre os modelos usuais, como NRTL e UNIQUAC. A principal aplicação do modelo FHLS foi na extrapolação do ELL em grandes faixas de temperatura, finalidade para a qual os modelos usuais são inadequados. Entretanto, a aplicação do modelo FHLS como base de um novo método de contribuição de grupos não foi bem sucedida.

Abstract

This work presents contributions to the liquid-liquid equilibrium (LLE) of nonelectrolyte solutions. Correlation, experimental measurement, and prediction of LLE data have been considered, with emphasis on mixtures applicable in the extraction of aromatic hydrocarbons.

With respect to correlation, the equations of the method based on the maximum likelihood principle have been rewritten in a suitable generalized matrix form by massively employing the partitioning of matrices. The algorithm for multiple implicit constraints has been computationally implemented, and the method was applied to the correlation of LLE and vapor-liquid equilibrium (VLE) data of mixtures with any number of compounds, and with different numbers of compounds, simultaneously. In all applications, only excess Gibbs energy models have been considered.

Regarding measurement of LLE data, the experimental technique employed was validated by matching measured tie lines with data reported in the literature for the test system cyclohexane/ethanol/water, at 25 and 50°C. Using this technique, LLE data for systems with solvent combinations for the extraction of aromatic hydrocarbons have been experimentally determined for 55 isothermal LLE data sets, amounting to 404 tie lines. All systems were measured at 25, 40, and 55°C, and at 1 atm, approximately. Among these data sets, two are binary, 17 are ternary, and 36 are quaternary. Two classes of hydrocarbons, cyclohexane/benzene and *n*-heptane/toluene, and two amide/glycol solvent combinations, *N,N*-dimethylformamide (DMF)/ethylene glycol (EG) and DMF/diethylene glycol (DEG), have been considered. Each quaternary system was measured in the ratios DMF/glycol (molar basis) of 1/3, 1/1, and 3/1, corresponding to 25, 50, and 75% of DMF in the solvent combination, respectively.

The ternary and quaternary systems were correlated with empirical modifications of NRTL, and used to calculate the optimal relative amounts of the solvents in the combinations DMF/EG and DMF/DEG at 55°C, and *N*-methylpyrrolidone (NMP)/EG at 50°C, the latter employed in industrial processes. Based on capacity and selectivity, the performances of the

optimized combinations have been compared, and DMF/DEG was found to be superior to DMF/EG for the extraction of aromatic hydrocarbons. However, better performances were observed for NMP/EG, and none of the three combinations was able to show higher extraction properties than sulfolane.

In connection with prediction, the group contribution methods of common use, ASOG and UNIFAC, were not considered suitable for a quantitative evaluation of solvent combinations in the extraction of aromatic hydrocarbons. A new excess Gibbs energy model, denoted by FHLS, has been derived from the generalized van der Waals theory. The new model was applied to the prediction of VLE and LLE data with parameters based on pure component properties only, with qualitative results. For the correlation of LLE data, from a strictly engineering point of view, the new model did not present any significant advantage over the usual models NRTL and UNIQUAC. However, application of the new model to extrapolate LLE data in large temperature ranges, for which the usual models fail completely, was promising. Use of FHLS as the base of a new group contribution method has not been successful.

Nomenclatura

A	Energia livre de Helmholtz; coeficiente da série de MacLaurin, equações (3.5-15) e (3.5-16) na página 57
a^E	Energia livre de Helmholtz excedente molar
a_i	Atividade do componente i , $a_i = x_i \gamma_i$
A_{ij}	Parâmetro energético de interação binária do par i - j nos modelos de energia livre de Gibbs excedente, em Kelvin
$A_{ij}^{(0)}, A_{ij}^{(1)}, A_{ij}^{(2)}$	Coeficientes do parâmetro energético de interação binária A_{ij} em função da temperatura, equação (2.3-4) na página 14 e equação (3.6-1) na página 70
A_{ijk}	Parâmetro ternário de interação nos modelos de energia livre de Gibbs excedente
$A_{ijk}^{(0)}, A_{ijk}^{(1)}$	Coeficientes do parâmetro ternário de interação A_{ijk} em função da temperatura, equação (3.5-27) na página 61
A_{ijkl}	Parâmetro quaternário de interação nos modelos de energia livre de Gibbs excedente
$A_{ijkb}^{(0)}, A_{ijkb}^{(1)}$	Coeficientes do parâmetro ternário de interação A_{ijkb} em função da temperatura, equação (3.5-31) na página 62
B	Coeficiente da série de MacLaurin, equações (3.5-15) e (3.5-16) na página 57; segundo coeficiente virial, cm^3/mol
b_{ij}	Parâmetro no modelo FHLS para o par ij
b_i°	Parâmetro no modelo FHLS para o fluido i puro
c	1/3 dos graus de liberdade externos da molécula
C	Número de componentes na mistura; coeficiente da série de MacLaurin, equações (3.5-15) e (3.5-16) na página 57
C_i	Termo no modelo NRTL e NRTL modificado, equação (3.5-4), página 54, e FLEXNRTL, equação (3.5-44), página 65
C_k	Número de componentes no conjunto de dados k

ΔC_p	Diferença de capacidade calorífica entre o líquido e o sólido no ponto de fusão
d	Número de conjuntos de dados
D	Coefficiente da série de MacLaurin, equações (3.5-15) e (3.5-16) na página 57
\mathbf{D}	$= \lambda + (\mathbf{F}_Y^{-1} \cdot \mathbf{F}_X)^T \cdot \delta \cdot (\mathbf{F}_Y^{-1} \cdot \mathbf{F}_X)$, matriz esparsa $\eta \times \eta$
D_{jki}	Parâmetro no modelo NRTL modificado, equação (3.5-36) na página 62
E	Coefficiente da série de MacLaurin, equação (3.5-16) na página 58
E_i	Energia do sistema no estado quântico i
E_{ik}	Parâmetro no modelo NRTL modificado, equação (3.5-33), página 62, e FLEXNRTL, equação (3.5-47), página 65
F	Resíduo percentual médio global das frações molares calculadas em um FLL, equação (B.7-2) na página 322
\mathbf{f}	Equações de restrição explícitas, matriz $N \times 1$
\mathbf{F}	Equações de restrição, $\mathbf{F} = (\mathbf{f}_1^{*T} \ \mathbf{f}_2^{*T} \ \dots \ \mathbf{f}_d^{*T})^T$, uma matriz $\mu \times 1$
$f_1, f_2, \dots, f_{M_k-K_k}$	Equações de restrição
\mathbf{F}_o	Vetor \mathbf{F} calculado usando os valores experimentais da temperatura e composições
f_i^e	Fugacidade de referência para o líquido puro i
f^I, f^{II}, f^*	Funções <i>spline</i> cúbico, fase I, fase II, e conjugada, respectivamente
\mathbf{f}_j	Equações de restrição no experimento j , $\mathbf{f}_j = (f_1 \ f_2 \ \dots \ f_{M_k-K_k})^T$, matriz $(M_k-K_k) \times 1$
\mathbf{f}_k^*	$= (\mathbf{f}_1^I \ \mathbf{f}_2^I \ \dots \ \mathbf{f}_{N_k}^I)^T$, matriz $N_k(M_k-K_k) \times 1$
F_{ijk}	ijk -Ésimo elemento de \mathbf{F}
F_{ik}	Parâmetro no modelo NRTL modificado, equação (3.5-34) na página 62, e FLEXNRTL, equação (3.5-48) na página 65
F_k	Resíduo percentual médio das frações molares calculadas em um FLL no sistema k , equação (B.7-1) na página 322

F_X	Derivadas parciais das restrições em relação às variáveis independentes, matriz esparsa $\mu \times \eta$
F_Y	Derivadas parciais das restrições em relação às variáveis dependentes, matriz esparsa $\mu \times \mu$
F_θ	Derivadas parciais das restrições em relação aos parâmetros, matriz $\mu \times L$
G	Energia livre de Gibbs; número de diferentes grupos
g^E	Energia livre de Gibbs excedente
$(g^E/RT)^0$	Energia livre de Gibbs excedente obtida a partir de dados binários ou ternários
g_{ij}	Parâmetro energético de interação binária do par i - j
Δg_{ijk}	Parâmetro ternário de interação
G_{ij}	Termo no modelo NRTL e FLEXNRTL, equação (3.5-6) na página 54, e NRTL modificado, equação (3.5-28) na página 61
h	Reta do método das paralelas; constante de Planck
H	Matriz Hessiana de G , $C - 1 \times C - 1$
Δh_m	Entalpia de fusão
Δh_{tr}	Entalpia transição da fase sólida
j	Parâmetros das frações molares efetivas no modelo FLEXNRTL
J_i	Termo no modelo NRTL e NRTL modificado, equação (3.5-5) na página 54, e FLEXNRTL, equação (3.5-45) na página 65
k_B	Constante de Boltzmann
K_i	Fator de distribuição do componente i
K_k	Número de variáveis medidas consideradas como independentes
L	Número de parâmetros para serem estimados
m	Massa de uma partícula
M_k	Número de variáveis medidas em cada ponto experimental de cada conjunto k
N	Número total de medidas experimentais, definido pela equação (2.1-1) na página 6; número de moléculas

N_A	Número de Avogadro
n_i	Número de moles do componente i
n_T	Número de moles total
N_k	Número de medidas experimentais no conjunto k
p	Expoente da propriedade estrutural s_i nos termos combinatoriais FH e SG
P	Pressão
\mathbf{P}	Pressão, matriz $N \times 1$
P_i^s	Pressão de vapor do componente i
\mathbf{P}^m	Pressão medida, matriz $N \times 1$
Q	Função partição canônica
\mathbf{Q}	$= \lambda \cdot (\mathbf{X}^{(r)} - \mathbf{X}^m) - (\mathbf{F}_Y^{-1} \cdot \mathbf{F}_X)^T \cdot \delta \cdot (\mathbf{Y}^{(r)} - \mathbf{Y}^m - \mathbf{F}_Y^{-1} \cdot \mathbf{F}^{(r)})$, matriz $\eta \times 1$
q_i	Área superficial de van der Waals normalizada da molécula i ; Volume efetivo do componente i
q_i'	Área superficial modificada de van der Waals para o componente i
$q_{r,v,e}$	Contribuições dos estados rotacionais, vibracionais, e eletrônicos à função partição
R	Constante universal dos gases, 82,0578 atm·cm ³ /mol·K; razão solvente 1/solvente 2, em base molar; largura reduzida da região atrativa do potencial do poço quadrado
\mathbf{R}	$= (\mathbf{F}_Y^{-1} \cdot \mathbf{F}_X)^T \cdot \delta \cdot (\mathbf{F}_Y^{-1} \cdot \mathbf{F}_\theta)$, matriz $\eta \times L$
r_i	Volume de van der Waals normalizado da molécula i
R_η	Parâmetro no modelo FLEXNRTL, equação (3.5-50) na página 65
R_{jki}	Parâmetro no modelo NRTL modificado, equação (3.5-35) na página 62
R_w	Razão solvente 1/solvente 2, em peso
s	Variância do ajuste
S	Função objetivo
S_a	Função objetivo de atividades
S/F	Razão solvente/alimentação, em base molar
s_i	Propriedade estrutural do componente i

S_i	Parâmetro para o componente i no modelo FLEXNRTL, equação (3.5-49) na página 65
$S_i, S_i^{(2)}, S_i^{(3)}, S_i^{(4)}$	Parâmetros para o componente i no modelo UNIQUAC modificado, equações (3.5-19), (3.5-20), (3.5-21), (3.5-22), respectivamente, página 59
S_N	Nova estimativa da função objetivo S
S_{Py}	Função objetivo de pressão e composições da fase vapor
S_x	Função objetivo de composições
s_θ	Variância estimada do parâmetro θ
S_{21}	Seletividade do solvente em extrair o soluto (2) em relação ao componente não desejado (1)
T	Temperatura
T^*	$= \varepsilon q / c k_B$
\mathbf{T}	$= (\mathbf{F}_Y^{-1} \cdot \mathbf{F}_\theta)^T \cdot \delta \cdot (\mathbf{F}_Y^{-1} \cdot \mathbf{F}_\theta)$, matriz $L \times L$
T_m	Temperatura de fusão, K
T_{tr}	Temperatura de transição da fase sólida, K
\mathbf{U}	$= -(\mathbf{F}_Y^{-1} \cdot \mathbf{F}_\theta)^T \cdot \delta \cdot (\mathbf{Y}^{(r)} - \mathbf{Y}^m - \mathbf{F}_Y^{-1} \cdot \mathbf{F}^{(r)})$, matriz $L \times 1$
v	Volume molar, cm^3/mol
V	Volume
v^*	Volume característico, correspondente ao volume do fluido no empacotamento máximo, $v^* = N_A \sigma^3 / \sqrt{2}$
v_i	Volume molar na saturação do líquido i puro
Δv_{ij}^*	Correção empírica da regra de combinação de Lorentz-Berthelot para o parâmetro estrutural do par ij
V_f	Volume livre
v^L	Volume de líquido saturado
v_w	Volume de van der Waals, cm^3/mol
x_i	Fração molar do componente i na fase líquida
x_i'	Fração molar efetiva do componente i

\mathbf{x}	Frações molares da fase líquida, matriz $\mu \times 1$ ou $C - 1 \times 1$
\mathbf{X}	Valores verdadeiros das variáveis independentes, $\mathbf{X} = (\mathbf{X}_1^{*T} \ \mathbf{X}_2^{*T} \ \dots \ \mathbf{X}_d^{*T})^T$, uma matriz $\eta \times 1$
$\Delta\mathbf{X}$	Correções dos valores verdadeiros das variáveis independentes, matriz $\eta \times 1$
\mathbf{x}'	Frações molares efetivas, matriz $C \times 1$
$\mathbf{x}^I, \mathbf{x}^{II}$	Frações molares da fase líquida I e II, respectivamente, matrizes $C \times 1$
\bar{x}_i	Fração molar média do componente i entre as análises cromatográficas efetuadas
x_i^L	Solubilidade, fração molar, do componente i sólido
X_j	Elementos de \mathbf{X}
\mathbf{X}_j	Valores verdadeiros das variáveis independentes em cada experimento j , matriz $K_k \times 1$
\mathbf{X}_k^*	$= (\mathbf{X}_1^T \ \mathbf{X}_2^T \ \dots \ \mathbf{X}_{N_k}^T)^T$, matriz $N_k K_k \times 1$
\mathbf{X}^m	Valores medidos das variáveis independentes, matriz $\eta \times 1$
\mathbf{y}	Frações molares da fase vapor, matriz $\mu \times 1$
Y	Propriedade geral
Y	$= \exp\left(\frac{T^*}{2T}\right) - 1$, equação (4.3-7) na página 175
\mathbf{Y}	Valores verdadeiros das variáveis dependentes, $\mathbf{Y} = (\mathbf{Y}_1^{*T} \ \mathbf{Y}_2^{*T} \ \dots \ \mathbf{Y}_d^{*T})^T$, uma matriz $\mu \times 1$
y_i	Fração molar do componente i na fase vapor
Y_j	Elementos de \mathbf{Y}
\mathbf{Y}_j	Valores verdadeiros das variáveis dependentes no experimento j , matriz $(M_k - K_k) \times 1$
\mathbf{Y}_k^*	$= (\mathbf{Y}_1^T \ \mathbf{Y}_2^T \ \dots \ \mathbf{Y}_{N_k}^T)^T$, matriz $N_k(M_k - K_k) \times 1$
\mathbf{y}^m	Frações molares da fase vapor medidas, matriz $\mu \times 1$
\mathbf{Y}^m	Valores medidos das variáveis dependentes, matriz $\mu \times 1$

z	Fator de compressibilidade
Z	Número de coordenação, sendo usualmente empregado $Z = 10$
$z_3, z_{\text{Amida}}, z_{\text{DMF}}$	Proporção de amida, DMF, na combinação de solventes DMF (3)/glicol (4), $= 1 - z_4$
$z_4, z_{\text{DEG}}, z_{\text{EG}}, z_{\text{Glicol}}$	Proporção de glicol, EG ou DEG, na combinação de solventes DMF (3)/glicol (4) ou NMP (3)/glicol (4), $= 1 - z_3$
z_i	Fração volumétrica efetiva do componente i , definida na equação (3.5-13)
Z_m	Número de coordenação no empacotamento máximo, $Z_m = 18$ para uma região atrativa $R = 1,5$ no potencial do poço quadrado

Letras Gregas

α	Parâmetro no fator de correção empírico ζ
α_{ij}	Parâmetro de não aleatoriedade do modelo NRTL
$\alpha_{ij}^{(0)}, \alpha_{ij}^{(1)}$	Coefficientes do parâmetro de não aleatoriedade α_{ij} do modelo NRTL em função da temperatura, equação (2.3-5) na página 14
α_{ijk}	Parâmetro de interação ternário
$\alpha_{ijk}^{(0)}, \alpha_{ijk}^{(1)}$	Coefficientes do parâmetro de interação ternário α_{ijk} do modelo NRTL em função da temperatura, equação (3.5-29) na página 61
β_P	Variâncias experimentais das pressões medidas, matriz diagonal $N \times N$
β_x	Variâncias experimentais das composições medidas na fase líquida, matriz diagonal $\mu \times \mu$
β_y	Variâncias experimentais das composições medidas na fase vapor, matriz diagonal $\mu \times \mu$
γ_i	Coefficiente de atividade do componente i na mistura
γ_i^0	Coefficiente de atividade do componente i obtido a partir de dados binários ou ternários

γ^∞	Coeficiente de atividade à diluição infinita
Γ_k	Coeficiente de atividade do grupo k
$\Gamma_k^{(i)}$	Coeficiente de atividade do grupo k em uma solução de moléculas apenas do tipo i
δ	Inversa da matriz de variâncias das variáveis dependentes, matriz diagonal $\mu \times \mu$
δ_{ij}	Parâmetros binários das frações molares efetivas no modelo FLEXNRTL
$\delta_{ij}^{(0)}, \delta_{ij}^{(1)}$	Coeficientes do parâmetro binário δ_{ij} do modelo FLEXNRTL em função da temperatura, equação (3.5-51) na página 66
δ_{ijk}	Parâmetros ternários das frações molares efetivas no modelo FLEXNRTL; parâmetro no modelo NRTL modificado, equação (3.5-37) na página 62
$\delta_{ijk}^{(0)}, \delta_{ijk}^{(1)}$	Coeficientes do parâmetro ternário δ_{ijk} do modelo FLEXNRTL em função da temperatura, equação (3.5-52) na página 66
A_{ij}	Parâmetros binários das frações molares efetivas no modelo FLEXNRTL
A_{ijk}	Parâmetros ternários das frações molares efetivas no modelo FLEXNRTL
ε	Parâmetro energético do potencial de interação intermolecular
$\Delta\varepsilon_{ij}$	Correção empírica da regra de combinação de Lorentz-Berthelot para o parâmetro energético do par ij
ζ	Fator de correção empírico, definido pela equação (3.5-9) na página 54 para sistemas ternários, e pela equação (3.5-10) na página 55 para sistemas quaternários
η	Número total de variáveis independentes, definido pela equação (2.1-3) na página 8; densidade reduzida, $\eta = \tau\rho v^*$
θ	Fator de correção da temperatura lida no termômetro de resistência, °C
Θ	Parâmetros para serem estimados, matriz $L \times 1$
$\Delta\Theta$	Correções dos parâmetros, matriz $L \times 1$
θ_i	$= \frac{q_i}{\sum_{j=1}^c x_j q_j}$, equação (4.2-12) na página 165

θ'_k	Fração de área superficial de van der Waals modificada no modelo UNIQUAC modificado, equação (3.5-23) na página 59
ϑ	Temperatura lida no termômetro de resistência
λ	Inversa da matriz de variâncias das variáveis independentes, matriz diagonal $\eta \times \eta$
Λ	Comprimento de onda de de Broglie
λ_i	Parâmetro do componente i no fator de correção empírico ζ
μ	Número total de variáveis dependentes, ou de equações de restrição, definido pela equação (2.1-4) na página 8
ν	Número de graus de liberdade
ν_{ki}	Número de ocorrências do grupo k na molécula i
ρ	Densidade, $\rho = 1/\nu$
σ	Desvio padrão observado; parâmetro estrutural do potencial de interação intermolecular
Σ	Matriz de variância-covariância dos parâmetros, $L \times L$
σ_θ	Desvio padrão estimado no parâmetro θ
τ	Constante geométrica, $\tau = \pi\sqrt{2}/6 \approx 0,7405$
τ_{ij}	Parâmetro de interação no modelo NRTL e FLEXNRTL, equação (3.5-7) na página 54, e NRTL modificado, equação (3.5-30) na página 62
τ_{ijk}, τ_{ijkl}	Coefficientes ternários e quaternários no modelo UNIQUAC modificado, equação (3.5-18) na página 59
ϕ	Coefficiente de fugacidade
ϕ	$= \sum_{j=1}^C x_j \psi_j$, equação (3.5-41) na página 64
$\Phi/2$	Potencial de interação intermolecular médio
ϕ_i	Coefficiente de fugacidade do componente i na fase vapor na mistura
ϕ_i	$= \frac{r_i}{\sum_{j=1}^C x_j r_j}$, equação (4.2-11) na página 165

ϕ_i^s	Coeficiente de fugacidade na saturação do componente i puro,
ψ_i	$= 1 + \sum_{k=1}^C x_k \delta_{ik} + \sum_{k=1}^C \sum_{l=1}^C x_k x_l \delta_{ikl} + \dots$, equação (3.5-42) na página 64
ψ_i	$= \frac{s_i^P}{\sum_{j=1}^C x_j s_j^P}$, equação (4.2-9) na página 164

Subscritos

1, 2, 3, ...	Componentes; experimentos; conjuntos de dados
a	Atividade
B	Segundo coeficiente virial
i	Componente i
j	Experimento j
k	Conjunto de dados k
K	Fator de distribuição
m	Fusão
P	Pressão; pressão constante
T	Temperatura; temperatura constante; total
tr	Transição de fase
v	Volume
V	Volume; volume constante
x	Composições da fase líquida
y	Composições da fase vapor

Superescritos

'	Efetivo; modificado
—	Média
ˆ	Estimado
*	Curva conjugada
∞	Diluição infinita
0	Estimativa inicial
I, II	Fases líquidas em equilíbrio; nos sistemas de extração de aromáticos, a fase I é o refinado, e a fase II o extrato
<i>C</i>	Combinatorial
<i>E</i>	Excedente
<i>FV</i>	Volume livre
<i>L</i>	Fase líquida
<i>m</i>	Variável medida
<i>r</i>	Número da iteração prévia
<i>R</i>	Residual
<i>T</i>	Transposta da matriz

Abreviaturas

CG	Cromatografia gasosa
DEG	Dietileno glicol
DIPPR	Design Institute for Physical Property Data
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
EG	Etileno glicol

ELL	Equilíbrio líquido-líquido
ELLV	Equilíbrio líquido-líquido-vapor
ELV	Equilíbrio líquido-vapor
ESL	Equilíbrio sólido-líquido
FH	Flory-Huggins
FHLS	Flory-Huggins/Lee-Sandler
FLL	<i>Flash</i> líquido-líquido
GLC	Cromatografia gás-líquido
ITS-90	International Temperature Scale of 1990
NIST	National Institute of Standards and Technology, Estados Unidos da América
NMP	<i>N</i> -Metilpirrolidona
p.a.	Para análise
PMV	Princípio da máxima verossimilhança
PVT	Pressão-volume-temperatura
SG	Staverman-Guggenheim
SPHCT	Simplified Perturbed Hard Chain Theory
T1, T2, T3	Termômetros padrões empregados
TEG	Trietileno glicol

Índice de Tabelas

Tabela 2.4-1. Dados experimentais de ELL usados na correlação simultânea e desvios padrões estimados.	16
Tabela 2.4-2. Correlação simultânea de dados de ELL.	17
Tabela 3.3-1. Comparação de solubilidades mútuas, frações molares experimentais de ELL.	40
Tabela 3.6-1. Correlação de dados de ELL da mistura quaternária <i>n</i> -heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4) e seus subsistemas [†] .	71
Tabela 3.6-2. Correlação de dados de ELL da mistura quaternária <i>n</i> -heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4) e seus subsistemas [†] .	87
Tabela 3.6-3. Correlação de dados de ELL da mistura quaternária <i>n</i> -heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3)/EG (4) e seus subsistemas [†] .	101
Tabela 3.6-4. Correlação de dados de ELL da mistura ternária <i>n</i> -heptano (1)/tolueno (2)/sulfolane (3) [†] .	110
Tabela 4.1-1. Desvios médios da predição do ELL para os sistemas de extração de aromáticos.	145
Tabela 4.2-1. Modificações dos termos combinatoriais de FH e SG.	165
Tabela 4.2-2. Resumo da predição de propriedades de misturas de alcanos, desvios médios globais ^{†,‡} .	167
Tabela 4.3-1. Formas preditivas do modelo FHLS.	177
Tabela 4.4-1. Correlação de dados de ELL da mistura ternária <i>n</i> -heptano (1)/benzeno (2)/acetonitrila (3) ^{†,‡} .	188
Tabela 4.4-2. Correlação de dados de ELL da mistura ternária <i>n</i> -heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3) ^{†,‡} .	191
Tabela 4.4-3. Correlação de dados de ELL da mistura ternária água (1)/ácido acético (2)/benzeno (3) ^{†,‡} .	193
Tabela A.4-1. Resumo da correlação de dados de ELV de misturas binárias.	220
Tabela B.2-1. Termômetros padrões utilizados.	231
Tabela B.2-2. Pontos de gelo obtidos e as novas correções a serem usadas.	232

Tabela B.2-3. Médias das temperaturas lidas e desvios padrões adotados.	234
Tabela B.2-4. Correções estimadas.	238
Tabela B.2-5. Temperaturas e desvios estimados pelo PMV.	238
Tabela B.3-1. Resumo das condições operacionais do cromatógrafo a gás.	241
Tabela B.5-1. Frações molares experimentais de ELL para o sistema água (1)/etanol (2)/ciclohexano (3).	249
Tabela B.6-1. Guia para acessar rapidamente a listagem dos dados e os diagramas experimentais de ELL obtidos neste trabalho.	251
Tabela B.6-2. Frações molares experimentais de ELL para o sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/EG (4).	254
Tabela B.6-3. Frações molares experimentais de ELL para o sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3)/EG (4).	257
Tabela B.6-4. Frações molares experimentais de ELL para o sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3).	266
Tabela B.6-5. Frações molares experimentais de ELL para o sistema ciclohexano (1)/DMF (3).	266
Tabela B.6-6. Frações molares experimentais de ELL para o sistema <i>n</i> -heptano (1)/tolueno (2)/EG (4).	272
Tabela B.6-7. Frações molares experimentais de ELL para o sistema <i>n</i> -heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4).	275
Tabela B.6-8. Frações molares experimentais de ELL para o sistema <i>n</i> -heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3).	284
Tabela B.6-9. Frações molares experimentais de ELL para o sistema <i>n</i> -heptano (1)/DMF (3).	284
Tabela B.6-10. Frações molares experimentais de ELL para o sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DEG (4).	290
Tabela B.6-11. Frações molares experimentais de ELL para o sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3)/DEG (4).	293
Tabela B.6-12. Frações molares experimentais de ELL para o sistema <i>n</i> -heptano (1)/tolueno (2)/DEG (4).	304

Tabela B.6-13. Frações molares experimentais de ELL para o sistema <i>n</i> -heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4).	307
Tabela B.7-1. Resumo da correlação de dados de ELV pelo modelo NRTL da mistura binária <i>n</i> -heptano (1)/tolueno (2) [†] .	324
Tabela B.7-2. Parâmetros para o cálculo do ELL da mistura <i>n</i> -heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4) e seus subsistemas ternários e binários [†] .	325
Tabela B.7-3. Parâmetros para o cálculo do ELL da mistura <i>n</i> -heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4) e seus subsistemas ternários e binários [†] .	330
Tabela B.7-4. Parâmetros para o cálculo do ELL da mistura <i>n</i> -heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3)/EG (4) e seus subsistemas ternários e binários [†] .	332
Tabela B.7-5. Parâmetros para o cálculo do ELL da mistura <i>n</i> -heptano (1)/tolueno (2)/sulfolane (3) [†] .	336
Tabela C.2-1. Predição de dados de ELV de misturas alcano/alceno, desvios médios na pressão (mmHg) ^{†,‡} .	346
Tabela C.2-2. Predição de coeficientes de atividade à diluição infinita de misturas alceno/alceno, desvios médios relativos (%) ^{†,‡} .	348
Tabela C.2-4. Predição de dados de ESL de misturas alceno/alceno, desvios médios na temperatura de fusão da mistura (°C) [†] .	350
Tabela C.2-4. (Continuação)	351
Tabela C.2-5. Predição de dados de ESL de misturas alceno/alceno, desvios médios relativos na solubilidade (%) ^{†,‡} .	352
Tabela C.3-1. Parâmetros ν^* e ϵ/k_B estimados a partir de dados de segundo coeficiente virial de substâncias puras.	355
Tabela C.3-2. Parâmetros ν^* e ϵ/k_B estimados a partir de dados PVT de substâncias puras [†] .	356
Tabela C.4-1. Parâmetros para o cálculo do ELL da mistura <i>n</i> -heptano (1)/benzeno (2)/acetonitrila (3) [†] .	357
Tabela C.4-2. Parâmetros para o cálculo do ELL da mistura <i>n</i> -heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3) [†] .	358
Tabela C.4-3. Parâmetros para o cálculo do ELL da mistura água (1)/ácido acético (2)/benzeno (3) [†] .	360

Índice de Figuras

Figura 2.4-1. Desvios locais estimados e desvios padrões globais assumidos e estimados.	18
Figura 2.4-2. Diagramas de ELL. Em todos os casos os símbolos (•) denotam o binário ciclohexano (1)/acetonitrila (4), e os símbolos (+) denotam os pontos críticos estimados. O sistema quaternário, (c) e (d), é representado por três planos com diferentes razões tolueno/benzeno, em base molar. Neste caso, as linhas de amarração calculadas não foram mostradas para evitar confusão.	19
Figura 3.1-1. Diagramas de ELL dos sistemas teste, a 25°C.	29
Figura 3.1-2. Distribuição do etanol nos sistemas teste, a 25°C.	30
Figura 3.1-3. Dispersão das linhas de amarração interpoladas, a 25°C. Interpolação efetuada simultaneamente nos dados de Bueno (1990) e Moriyoshi <i>et al.</i> (1991).	31
Figura 3.1-4. Diagramas de ELL dos sistemas teste, a 50°C.	32
Figura 3.1-5. Distribuição do etanol nos sistemas teste, a 50°C.	33
Figura 3.1-6. Dispersão das linhas de amarração interpoladas, a 50°C. Interpolação efetuada simultaneamente nos dados de Bueno (1990) e Moriyoshi <i>et al.</i> (1991).	34
Figura 3.1-7. Distribuição do etanol nos sistemas teste, a 40, 50, e 60°C.	34
Figura 3.2-1. Composições das combinações de solventes estudadas experimentalmente nos sistemas alifático (1)/aromático (2)/amida (3)/glicol (4). $z_{\text{Amida}} = 0$ corresponde ao ternário 1/2/4, e $z_{\text{Amida}} = 1$ corresponde ao ternário 1/2/3, em que z é a fração molar na combinação.	35
Figura 3.3-1. Diagrama de ELL para o sistema binário ciclohexano (1)/DMF (3).	40
Figura 3.3-2. Diagrama de ELL para o sistema binário <i>n</i> -heptano (1)/DMF (3).	41
Figura 3.3-3. Diagrama de ELL para o sistema <i>n</i> -heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3).	42
Figura 3.3-4. Sistema <i>n</i> -heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3) a 40°C. (a) Diagrama de ELL; (b) Fatores de distribuição do tolueno.	43
Figura 3.3-5. Diagrama de ELL do sistema <i>n</i> -heptano (1)/tolueno (2)/EG (4).	45
Figura 3.3-6. Sistema <i>n</i> -heptano (1)/tolueno (2)/EG (4). (a) Distribuição e (b) fatores de distribuição do tolueno.	46

- Figura 3.6-1. Diagrama de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/DMF (3). 70
- Figura 3.6-2. Diagramas de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4). Os símbolos (+) denotam os pontos críticos estimados. 75
- Figura 3.6-3. Distribuição do tolueno no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4). 76
- Figura 3.6-4. Capacidades e seletividades para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4). 77
- Figura 3.6-5. Diagramas de ELL para os subsistemas ternários do quaternário *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4). 79
- Figura 3.6-6. Efeito da composição do solvente no ELL do sistema quaternário *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4), a 55°C. (a) Curvas de z_3 constante. (b) Diagrama completo. 82
- Figura 3.6-7. Efeito da composição do solvente na distribuição do tolueno no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4), a 55°C. (a) Curvas de z_3 constante. (b) Diagrama completo. 83
- Figura 3.6-8. Efeito da composição do solvente no coeficiente de distribuição do tolueno no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4), a 55°C. (a) Curvas de z_3 constante. (b) Diagrama completo. 84
- Figura 3.6-9. Efeito da composição do solvente na capacidade e seletividade no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4), a 55°C. (a) Curvas de z_3 constante. (b) Diagrama completo. 85
- Figura 3.6-10. Diagramas de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4). Os símbolos (+) denotam os pontos críticos estimados. 88
- Figura 3.6-11. Distribuição do tolueno no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4). 89
- Figura 3.6-12. Capacidades e seletividades para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4). 90
- Figura 3.6-13. Diagramas de ELL para os subsistemas ternários do quaternário *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4). 92

- Figura 3.6-14. Efeito da composição do solvente no ELL do sistema quaternário *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4), a 55°C. (a) Curvas de z_3 constante. (b) Diagrama completo. 94
- Figura 3.6-15. Efeito da composição do solvente na distribuição do tolueno no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4), a 55°C. (a) Curvas de z_3 constante. (b) Diagrama completo. 95
- Figura 3.6-16. Efeito da composição do solvente no coeficiente de distribuição do tolueno no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4), a 55°C. (a) Curvas de z_3 constante. (b) Diagrama completo. 96
- Figura 3.6-17. Efeito da composição do solvente na capacidade e seletividade no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4), a 55°C. (a) Curvas de z_3 constante. (b) Diagrama completo. 97
- Figura 3.6-18. Diagrama de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/NMP (3). 100
- Figura 3.6-19. Diagrama de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3). 103
- Figura 3.6-20. Diagramas de ELL para os subsistemas ternários do quaternário *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3)/EG (4). 104
- Figura 3.6-21. Diagramas de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3)/EG (4). Os símbolos (+) denotam os pontos críticos estimados. 106
- Figura 3.6-22. Distribuição do tolueno no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3)/EG (4). 107
- Figura 3.6-23. Capacidades e seletividades para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3)/EG (4). 108
- Figura 3.6-24. Diagrama de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/sulfolane (3). O símbolo (+) denota o ponto crítico estimado. 111
- Figura 3.6-25. Distribuição do tolueno no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/sulfolane (3). 112
- Figura 3.6-26. Capacidades e seletividades para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/sulfolane (3). 113
- Figura 3.7-1. Diagrama de capacidade e seletividade do sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3)/EG (4), calculado por NRTL modificado a 50°C. 115

- Figura 3.7-2. Efeito da adição de EG à DMF sobre a seletividade no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4), calculado por NRTL modificado a 55°C. O aromático representativo é o tolueno; porcentagens molares. 117
- Figura 3.7-3. Efeito da adição de DEG à DMF sobre a seletividade no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4), calculado por NRTL modificado a 55°C. O aromático representativo é o tolueno; porcentagens molares. 118
- Figura 3.7-4. Efeito da adição de EG à NMP sobre a seletividade no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3)/EG (4), calculado por NRTL modificado a 50°C. O aromático representativo é o tolueno; porcentagens molares. 119
- Figura 3.7-5. Formação de pontes de hidrogênio e sítios de interação entre as moléculas de solvente. 120
- Figura 3.7-6. Composição ótima do solvente DMF/EG. Calculado por NRTL modificado a 55°C; hidrocarbonetos representativos são *n*-heptano e tolueno; porcentagens molares. 122
- Figura 3.7-7. Composição ótima do solvente DMF/DEG. Calculado por NRTL modificado a 55°C; hidrocarbonetos representativos são *n*-heptano e tolueno; porcentagens molares. 123
- Figura 3.7-8. Composição ótima do solvente NMP/EG. Calculado por NRTL modificado a 50°C; hidrocarbonetos representativos são *n*-heptano e tolueno; porcentagens molares. 124
- Figura 3.7-9. Desempenho da combinação DMF/EG e seus solventes constituintes puros. Calculado por NRTL modificado a 55°C; hidrocarbonetos representativos são *n*-heptano e tolueno; porcentagens molares. 125
- Figura 3.7-10. Desempenho da combinação DMF/DEG e seus solventes constituintes puros. Calculado por NRTL modificado a 55°C; hidrocarbonetos representativos são *n*-heptano e tolueno; porcentagens molares. 126
- Figura 3.7-11. Desempenho da combinação NMP/EG e seus solventes constituintes puros. Calculado por NRTL modificado a 50°C; hidrocarbonetos representativos são *n*-heptano e tolueno; porcentagens molares. 127
- Figura 3.7-12. Efeito da razão solvente/alimentação (*S/F*) para DMF/EG. Calculado por NRTL modificado a 55°C; hidrocarbonetos representativos são *n*-heptano e tolueno; porcentagens molares. Os números nas curvas correspondem às razões *S/F* empregadas. 128

- Figura 3.7-13. Efeito da razão solvente/alimentação (S/F) para DMF/DEG. Calculado por NRTL modificado a 55°C; hidrocarbonetos representativos são *n*-heptano e tolueno; porcentagens molares. Os números nas curvas correspondem às razões S/F empregadas. 129
- Figura 3.7-14. Efeito da razão solvente/alimentação (S/F) para NMP/EG. Calculado por NRTL modificado a 50°C; hidrocarbonetos representativos são *n*-heptano e tolueno; porcentagens molares. Os números nas curvas correspondem às razões S/F empregadas. 130
- Figura 3.7-15. Efeito da razão solvente/alimentação (S/F) para o sulfolane. Calculado por NRTL modificado a 50°C; hidrocarbonetos representativos são *n*-heptano e tolueno; porcentagens molares. Os números nas curvas correspondem às razões S/F empregadas. 131
- Figura 3.7-16. Desempenhos com uma razão solvente/alimentação $S/F = 2$. Calculado por NRTL modificado a 50°C (NMP/EG e sulfolane) e 55°C (DMF/EG e DMF/DEG); hidrocarbonetos representativos são *n*-heptano e tolueno; porcentagens molares. 132
- Figura 3.7-17. Desempenhos na extração de uma mistura típica com 60% de aromático. Calculado por NRTL modificado a 50°C (NMP/EG e sulfolane) e 55°C (DMF/EG e DMF/DEG); hidrocarbonetos representativos são *n*-heptano e tolueno; porcentagens molares. Os números nos pontos correspondem às razões S/F empregadas. 133
- Figura 4.1-1. Desempenhos preditos por ASOG a 30°C. A mistura típica neste caso contém 15% de aromáticos; hidrocarbonetos representativos são *n*-heptano e tolueno. Os pontos representam o emprego dos solventes puros, e as curvas as combinações. Os números sobre as curvas correspondem às porcentagens molares de DMF na combinação. TEG: trietileno glicol; DMSO: dimetilsulfóxido. 141
- Figura 4.1-2. Diagrama de capacidade e seletividade do sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4), predito pelo método ASOG, a 30°C. 142
- Figura 4.1-3. Desempenhos preditos por ASOG e NRTL modificado, a 55°C. A mistura típica neste caso contém 15% de aromático; hidrocarbonetos representativos são *n*-heptano e tolueno. Os pontos representam o emprego dos solventes puros, e as curvas as combinações. 143

Figura 4.1-4. Diagramas de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4).

Os pontos são os dados medidos neste trabalho, e as curvas a predição ASOG e UNIFAC.

Os símbolos (+) denotam os pontos críticos estimados. 149

Figura 4.1-5. Distribuição do tolueno no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4).

Os pontos são os dados medidos neste trabalho, e as curvas a predição ASOG e UNIFAC. 150

Figura 4.1-6. Capacidades e seletividades para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF

(3)/DEG (4). Os pontos são os dados medidos neste trabalho, e as curvas a predição ASOG e UNIFAC. 151

Figura 4.1-7. Diagramas de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3)/EG (4). Os

pontos são os dados experimentais, e as curvas a predição ASOG e UNIFAC. Os símbolos (+) denotam os pontos críticos estimados. 152

Figura 4.1-8. Distribuição do tolueno no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3)/EG (4).

Os pontos são os dados experimentais, e as curvas a predição ASOG e UNIFAC. 153

Figura 4.1-9. Capacidades e seletividades para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP

(3)/EG (4). Os pontos são os dados experimentais, e as curvas a predição ASOG e UNIFAC. 154

Figura 4.1-10. Diagramas de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4).

Os pontos são os dados medidos neste trabalho, e as curvas a predição UNIFAC. Os símbolos (+) denotam os pontos críticos estimados. 155

Figura 4.1-11. Distribuição do tolueno no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4).

Os pontos são os dados medidos neste trabalho, e as curvas a predição UNIFAC. 156

Figura 4.1-12. Capacidades e seletividades para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF

(3)/EG (4). Os pontos são os dados medidos neste trabalho, e as curvas a predição UNIFAC. 157

Figura 4.1-13. Diagramas de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/sulfolane (3). Os

símbolos (+) denotam os pontos críticos estimados. 158

Figura 4.1-14. Distribuição do tolueno no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/sulfolane (3). 159

Figura 4.1-15. Capacidades e seletividades para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/sulfolane (3). 160

- Figura 4.2-1. Coeficientes de atividade à diluição infinita do *n*-pentano em *n*-alcanos. Dados na faixa de 20-120°C, determinados por cromatografia gás-líquido (GLC). (Conforme reportados no DDB/ACT, 1994). 168
- Figura 4.2-2. Coeficientes de atividade à diluição infinita do *n*-hexano em *n*-alcanos. Dados na faixa de 20-180°C, determinados por GLC. (Conforme reportados no DDB/ACT, 1994). 169
- Figura 4.2-3. Diagramas de ESL para os sistemas *n*-heptano (1)/octacosano (*n*-C₂₈) (2) e *n*-heptano (1)/hexatriacontano (*n*-C₃₆) (2). 169
- Figura 4.2-4. Diagrama de ESL para o sistema ciclohexano (1)/docosano (*n*-C₂₂) (2). 170
- Figura 4.3-1. Diagrama de ELV para o sistema *n*-heptano (1)/*p*-xileno (2) a 39,96°C, do tipo apolar/apolar segundo a classificação de Danner e Gess (1990). (Dados experimentais conforme reportados por Danner e Gess, 1990.) 173
- Figura 4.3-2. Diagrama de ELV para o sistema CS₂ (1)/CCl₄ (2) a 25°C, do tipo apolar/apolar segundo a classificação de Danner e Gess (1990). (Dados experimentais conforme reportados por Danner e Gess, 1990.) 177
- Figura 4.3-3. Diagrama de ELV para o sistema ciclohexano (1)/2-butanona (2) a 760 mmHg, do tipo apolar/fracamente polar segundo a classificação de Danner e Gess (1990). (Dados experimentais conforme reportados por Danner e Gess, 1990.) 178
- Figura 4.3-4. Diagrama de ELV para o sistema éter dietílico (1)/acetona (2) a 30°C, do tipo fracamente polar/fracamente polar segundo a classificação de Danner e Gess (1990). (Dados experimentais conforme reportados por Danner e Gess, 1990.) 179
- Figura 4.3-5. Diagramas de ELV, (a) ciclohexano (1)/piridina (2) a 760 mmHg, (b) benzeno (1)/etanol (2) a 400 mmHg, do tipo apolar/fortemente polar segundo a classificação de Danner e Gess (1990). (Dados experimentais conforme reportados por Danner e Gess, 1990.) 180
- Figura 4.3-6. Diagrama de ELV para o sistema acetato de etila (1)/2-propanol (2) a 60°C, do tipo fracamente polar/fortemente polar segundo a classificação de Danner e Gess (1990). (Dados experimentais conforme reportados por Danner e Gess, 1990.) 181

- Figura 4.3-7. Diagrama de ELV para o sistema butilamina (1)/1-propanol (2) a 45°C, do tipo fortemente polar/fortemente polar segundo a classificação de Danner e Gess (1990). (Dados experimentais conforme reportados por Danner e Gess, 1990.) 182
- Figura 4.3-8. Diagrama de ELV para o sistema nitroetano (1)/*n*-octano (2) a 35°C, do tipo com miscibilidade parcial segundo a classificação de Danner e Gess (1990). (Dados experimentais conforme reportados por Danner e Gess, 1990.) 183
- Figura 4.3-9. Distribuição do benzeno no sistema *n*-heptano (1)/benzeno (2)/acetonitrila (3), a 25°C. (Dados experimentais conforme reportados no DDB/LLE, 1994.) 183
- Figura 4.3-10. Diagrama de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/benzeno (2)/acetonitrila (3). (Dados experimentais conforme reportados no DDB/LLE, 1994.) 184
- Figura 4.4-1. Diagramas de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/benzeno (2)/acetonitrila (3). Os símbolos (+) denotam os pontos críticos estimados. (Dados experimentais usados conforme reportados no DDB/LLE, 1994.) 187
- Figura 4.4-2. Diagramas de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3). Os símbolos (+) denotam os pontos críticos estimados. (Dados experimentais medidos neste trabalho.) 190
- Figura 4.4-3. Diagramas de ELL para o sistema água (1)/ácido acético (2)/benzeno (3). Os símbolos (+) denotam os pontos críticos estimados. (Dados experimentais usados conforme reportados no DDB/LLE, 1994.) 192
- Figura B.1-1. Aplicação da metodologia para o sistema água (1)/ácido acético (2)/tetraclorometano (3) a 25°C. Dados experimentais de Sørensen e Arlt (1980). As linhas tracejadas mostram a obtenção da curva conjugada a partir dos dados experimentais. As linhas pontilhadas ilustram a interpolação das linhas de amarração. 228
- Figura B.1-2. Coeficientes de distribuição do ácido acético no sistema água (1)/ácido acético (2)/tetraclorometano (3) a 25°C. Dados experimentais de Sørensen e Arlt (1980). 229
- Figura B.1-3. Dispersão das frações molares das linhas de amarração interpoladas em cada ponto experimental. Sistema água (1)/ácido acético (2)/tetraclorometano (3) a 25°C. 229
- Figura B.1-4. Estimativa do ponto crítico para o sistema água (1)/ácido acético (2)/tetraclorometano (3) a 25°C. Dados experimentais de Sørensen e Arlt (1980). As

- linhas tracejadas mostram a obtenção da curva conjugada a partir dos dados experimentais. As linhas pontilhadas ilustram a interpolação das linhas de amarração. 230
- Figura B.2-1. Temperatura real T e leitura \mathcal{R}_1 no termômetro de resistência “1”. 239
- Figura B.2-2. Temperatura real T e leitura \mathcal{R}_2 no termômetro de resistência “2”. 239
- Figura B.3-1. Desvios observados nas análises por cromatografia gasosa para o sistema teste água (1)/etanol (2)/ciclohexano (3). 243
- Figura B.3-2. Desvios observados nas análises por cromatografia gasosa para os sistemas ciclohexano (1)/DMF (3), ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3), ciclohexano (1)/benzeno (2)/EG (4), e ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3)/EG (4). 243
- Figura B.3-3. Desvios observados nas análises por cromatografia gasosa para os sistemas *n*-heptano (1)/DMF (3), *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3), *n*-heptano (1)/tolueno (2)/EG (4), e *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4). 244
- Figura B.3-4. Desvios observados nas análises por cromatografia gasosa para os sistemas ciclohexano (1)/benzeno (2)/DEG (4) e ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3)/DEG (4). 244
- Figura B.3-5. Desvios observados nas análises por cromatografia gasosa para os sistemas *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DEG (4) e *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4). 245
- Figura B.4-1. Célula de ELL. (a) Vista superior e corte longitudinal, com dimensões em mm; (b) Representação esquemática da montagem da célula. 246
- Figura B.4-2. Esquema da aparelhagem experimental para as medidas de ELL. 247
- Figura B.6-1. Sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/EG (4). (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.] 255
- Figura B.6-2. Sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3)/EG (4), $R = 1/3$. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.] 260
- Figura B.6-3. Sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3)/EG (4), $R = 1/1$. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.] 262

- Figura B.6-4. Sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3)/EG (4), $R = 3/1$. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.] 264
- Figura B.6-5. Sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3). (a) 25°C; (b) 40°C; (c) Influência da temperatura. [Veja parte (c) na página seguinte.] 267
- Figura B.6-6. Sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3)/EG (4). Influência da composição do solvente. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C. [Veja parte (c) na página seguinte.] 269
- Figura B.6-7. Seletividades para o sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3)/EG (4). (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. 271
- Figura B.6-8. Sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/EG (4). (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.] 273
- Figura B.6-9. Sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4), $R = 1/3$. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.] 278
- Figura B.6-10. Sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4), $R = 1/1$. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.] 280
- Figura B.6-11. Sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4), $R = 3/1$. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.] 282
- Figura B.6-12. Sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3). (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.] 285
- Figura B.6-13. Sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4). Influência da composição do solvente. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C. [Veja parte (c) na página seguinte.] 287
- Figura B.6-14. Seletividades para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4). (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. 289
- Figura B.6-15. Sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DEG (4). (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.] 291
- Figura B.6-16. Sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3)/DEG (4), $R = 1/3$. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.] 295

Figura B.6-17. Sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3)/DEG (4), $R = 1/1$ (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.] 297

Figura B.6-18. Sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3)/DEG (4), $R = 3/1$ (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.] 299

Figura B.6-19. Sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3)/DEG (4). Influência da composição do solvente. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C. [Veja parte (c) na página seguinte.] 301

Figura B.6-20. Seletividades para o sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3)/DEG (4). (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. 303

Figura B.6-21. Sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DEG (4). (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.] 305

Figura B.6-22. Sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4), $R = 1/3$. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.] 309

Figura B.6-23. Sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4), $R = 1/1$. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.] 311

Figura B.6-24. Sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4), $R = 3/1$. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.] 313

Figura B.6-25. Sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4). Influência da composição do solvente. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C. [Veja parte (c) na página seguinte.] 315

Figura B.6-26. Seletividades para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4). (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. 317

Figura B.6-27. Sistemas de ciclohexano (1)/benzeno (2) com DMF (3)/EG (4) ou DMF (3)/DEG (4). Efeito do glicol. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C. [Veja parte (c) na página seguinte.] 318

- Figura B.6-28. Sistemas de *n*-heptano (1)/tolueno (2) com DMF (3)/EG (4) ou DMF (3)/DEG (4). Efeito do glicol. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C. [Veja parte (c) na página seguinte.] 320
- Figura B.7-1. Diagramas de ELV para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2). 325
- Figura B.7-2. Dispersão das variáveis no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2), estimadas pelo PMV usando o modelo NRTL. 327
- Figura B.7-3. Dispersão das frações molares nos sistemas *n*-heptano (1)/DMF (3) e *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3), estimadas pelo PMV. 328
- Figura B.7-4. Dispersão das frações molares no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/EG (4), estimadas pelo PMV. 328
- Figura B.7-5. Dispersão das frações molares no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4), estimadas pelo PMV. 329
- Figura B.7-6. Dispersão das frações molares no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DEG (4), estimadas pelo PMV. 331
- Figura B.7-7. Dispersão das frações molares no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4), estimadas pelo PMV. 331
- Figura B.7-8. Dispersão das frações molares nos sistemas *n*-heptano (1)/NMP (3) e *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3), estimadas pelo PMV. 334
- Figura B.7-9. Dispersão das frações molares no sistema *n*-heptano (1)/NMP (3)/EG (4), estimadas pelo PMV. 334
- Figura B.7-10. Dispersão das frações molares no sistema tolueno (2)/NMP (3)/EG (4), estimadas pelo PMV. 335
- Figura B.7-11. Dispersão das frações molares no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3)/EG (4), estimadas pelo PMV. 335
- Figura B.7-12. Dispersão das frações molares no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/sulfolane (3), estimadas pelo PMV. 337

Sumário

Agradecimentos	vii
Resumo	viii
Abstract	x
Nomenclatura	xii
Índice de Tabelas	xxiv
Índice de Figuras	xxvii
Sumário	xxxix
1. Introdução	1
2. Correlação	4
2.1. Adaptação das Equações do PMV	6
2.2. Aplicação ao ELL	10
2.3. Implementação	11
2.4. Exemplo	16
2.5. Conclusões	20
3. Experimental	24
3.1. Teste da Aparelhagem	25
3.2. Sistemas de Extração de Aromáticos	35
3.3. Comparação com a Literatura	38
3.4. Interpretação	47
3.5. Modelos para a Correlação dos Sistemas Quaternários	51
3.6. Correlação dos Sistemas de Extração de Aromáticos	66
3.7. Extração de Aromáticos Usando Combinações de Solventes	113
3.8. Conclusões	133
4. Predição	138
4.1. ASOG e UNIFAC	140
4.2. Um Novo Modelo de g^E	161
4.3. Aplicação na Predição do ELV e ELL	171

4.4. Aplicação na Correlação de Dados de ELL	185
4.5. Conclusões	196
Referências	201
Apêndice A. Suplemento para Correlação	213
A.1. Dedução de $\Delta\theta$ e ΔX	213
A.2. Aplicação ao ELV Multicomponente	215
A.3. Implementação para o ELV	217
A.4. Correlação de Dados de ELV Binários	219
A.5. Teste de Estabilidade	221
Apêndice B. Suplemento para Experimental	223
B.1. Interpolação de Linhas de Amarração	223
B.2. Calibragem dos Termômetros de Resistência	231
B.3. Calibragem do Equipamento de Análise	240
B.4. Célula de ELL	245
B.5. Listagem dos Sistemas Teste	248
B.6. Listagem dos Sistemas de Extração de Aromáticos	250
B.7. Resumo da Correlação	322
Apêndice C. Suplemento para Predição	338
C.1. Modelos com Base na Mecânica Estatística	338
C.2. Resumo da Predição de Propriedades de Misturas de Alcanos	342
C.3. Parâmetros do Modelo FHLS Preditivo	354
C.4. Parâmetros Para Comparação dos Modelos	357

1. Introdução

Os processos de separação são partes essenciais de uma planta química. Em plantas químicas de grande porte, mais de 50% do investimento é realizado em equipamentos de separação.

Um dos processos de separação freqüentemente empregados é a extração líquido-líquido, como na extração de aromáticos, por exemplo. Industrialmente, os hidrocarbonetos aromáticos estão contidos em correntes multicomponentes juntamente com hidrocarbonetos alifáticos que possuem as mesmas faixas de ebulição. Isto torna a separação por destilação inviável, de modo que são produzidos em sua grande maioria por extração líquido-líquido, onde é empregado um solvente polar seletivo. Em vez de um único solvente, podem ser empregadas também combinações de solventes polares, visando aumentar o rendimento e a qualidade dos aromáticos extraídos.

Para o desenvolvimento de um novo processo de extração líquido-líquido e para a otimização de processos existentes, é fundamental o cálculo do equilíbrio de fases líquido-líquido multicomponente. Entretanto, uma das grandes dificuldades na predição do equilíbrio líquido-líquido (ELL) multicomponente para o estudo de qualquer processo de extração é a escassez de dados experimentais de ELL nas condições de interesse. Os dados experimentais disponíveis na literatura geralmente estão restritos à pequenas faixas de temperatura e composição, e são, em sua grande maioria, de misturas binárias e ternárias. Além disso, muitas vezes a predição do equilíbrio de fases líquido-líquido multicomponente não é satisfatória quando feita somente a partir de dados experimentais de misturas binárias e ternárias, havendo a necessidade de se empregar também dados experimentais de sistemas quaternários. Dados desses sistemas são bastante escassos.

Mesmo que estivessem disponíveis dados experimentais relativamente completos, com misturas binárias, ternárias e quaternárias, em faixas razoáveis de temperatura e composição, restaria ainda o problema de não disponibilidade de ferramentas para interpretação e análise desses dados. Basicamente, na prática, requer-se a correlação simultânea desses dados por um

modelo de energia livre de Gibbs excedente para que então possam ser aplicados na análise de processos de extração.

Como o cálculo do equilíbrio de fases líquido-líquido multicomponente normalmente é feito por meio de modelos de energia livre de Gibbs excedente, ainda existem as dificuldades oriundas das limitações apresentadas por esses modelos, próprias do fato de estarem baseadas em modelos moleculares extremamente simplificados.

Com o emprego de métodos de contribuição de grupos, a predição do equilíbrio de fases líquido-líquido multicomponente é extremamente prática, em termos de rapidez e custos. Entretanto, os métodos de contribuição de grupos usuais foram baseados nos modelos conhecidos de energia livre de Gibbs excedente e, portanto, apresentam as mesmas limitações.

Essas deficiências ainda existentes no cálculo do ELL, e a importância industrial da extração, motivaram este trabalho de pesquisa sobre ELL. Diante das lacunas comentadas acima, três objetivos principais podem ser destacados para este trabalho:

1. Correlação:

Desenvolvimento de um programa de computador geral para a correlação de dados experimentais de ELL. Tal programa deve permitir que sejam correlacionados conjuntos de dados com qualquer número de componentes, simultaneamente ou não, bem como em diferentes temperaturas;

2. Experimental:

Determinação de dados experimentais de ELL de sistemas ternários e quaternários, em faixas completas de composição e em amplas faixas de temperatura. Os sistemas estudados são de interesse na avaliação de combinações de solventes para a extração de hidrocarbonetos aromáticos;

3. Predição:

Avaliação e aplicação de um novo modelo de energia livre de Gibbs excedente com embasamento teórico na Mecânica Estatística, visando contribuir para o aprimoramento da predição do ELL por métodos de contribuição de grupos.

A contribuição relativa ao objetivo 1 é apresentada no Capítulo 2, página 4. Material suplementar para este capítulo pode ser encontrado no Apêndice A, página 213.

A determinação de dados experimentais de ELL, mencionada no objetivo 2, é assunto do Capítulo 3, página 24. Neste capítulo também é apresentada uma análise e aplicação dos dados experimentais obtidos. Da mesma forma, material suplementar é apresentado no Apêndice B, página 223.

A derivação e aplicação ao ELL de um novo modelo de energia livre de Gibbs excedente, com embasamento teórico na Mecânica Estatística, objetivo 3, é apresentado no Capítulo 4, página 138. Material adicional para este tópico encontra-se no Apêndice C, página 338.

Materiais e métodos utilizados, uma revisão da literatura, bem como as conclusões e sugestões para futuras pesquisas no assunto, são apresentados em cada capítulo, de acordo com o tema.

2. Correlação

O problema de estimação de parâmetros de modelos matemáticos é uma etapa importante para a análise de dados experimentais em muitas áreas da engenharia. Em particular, dados experimentais de ELL usualmente são correlacionados por modelos de energia livre de Gibbs excedente.

Uma solução prática do problema de correlação de dados de ELL, com código computacional acessível na literatura, foi apresentada por Sørensen (1981). Detalhes do algoritmo de Sørensen também são apresentados em Sørensen *et al.* (1979). O programa de Sørensen apresenta uma boa funcionalidade, pois, permite tratar diversos sistemas simultaneamente. Entretanto, somente sistemas ternários podem ser correlacionados. A técnica de otimização usada foi o método de Marquardt.

Já os algoritmos baseados no princípio da máxima verossimilhança (PMV) são técnicas superiores, pois, além de todos os dados experimentais, levam em consideração as incertezas experimentais associadas com todas as variáveis medidas. Estatisticamente, a estimativa obtida para os parâmetros do modelo é a mais adequada possível. Entretanto, a distribuição estatística dos erros deve ser conhecida e estar sujeita exclusivamente a erros aleatórios (Skjold-Jørgensen, 1983). Caso o modelo não for capaz de representar os dados dentro das incertezas experimentais, a aplicação do PMV não se justifica, reduzindo-se a um procedimento empírico (Péneloux *et al.*, 1990). Mesmo assim, nestes casos deverá ser um método empírico superior (Niesen e Yesavage, 1989). Além dos melhores valores dos parâmetros, métodos baseados no PMV também fornecem informações úteis para avaliar estatisticamente tanto o modelo como os próprios dados experimentais.

Vários algoritmos baseados no PMV têm sido apresentados para a estimativa de parâmetros de modelos a partir de dados experimentais de equilíbrio de fases. Boas discussões e revisões da literatura sobre o assunto são encontradas em Skjold-Jørgensen (1983), Péneloux *et al.* (1990), Englezos *et al.* (1990), e Novák *et al.* (1987).

Contudo, a maioria dos algoritmos consideram duas restrições, ou seja, aplicáveis somente na correlação de dados de misturas binárias. Por outro lado, os dados de ELL mais

utilizados na prática são de sistemas ternários. Além disso, na literatura dos últimos anos têm sido freqüente o aparecimento de dados de misturas quaternárias, de modo que seria desejável usar os dois tipos de informação ao mesmo tempo. Ainda, como será mostrado no Capítulo 3, muitas vezes somente com a correlação de dados experimentais quaternários é possível prever o comportamento de certas misturas, como na extração de aromáticos com combinações de solventes.

Novák *et al.* (1987) abordam a estimativa de parâmetros a partir de dados de ELL ternários, porém, sem resultados computacionais. A implementação computacional, com base no caso de duas restrições, foi feita por Bueno (1990) e Andrade (1991) para sistemas ternários e por Vianna (1991) para sistemas quaternários. Entretanto, esses programas não permitiam a correlação simultânea de vários conjuntos de dados ternários e quaternários. Além disso, da forma como as equações foram estendidas, não era possível escrever um algoritmo geral para um número de componentes genérico, dificultando sua implementação.

O método baseado no PMV apresentado neste trabalho considera um número genérico de restrições implícitas, útil para tratar dados envolvendo simultaneamente diferentes números de restrições como, por exemplo, na correlação de vários conjuntos de dados com números de componentes distintos. Além de ser um problema prático do dia-a-dia, conforme discutido acima, essa característica do método também é fundamental se o programa for usado para a estimativa de parâmetros de métodos de contribuição de grupos.

O assunto deste capítulo, discutido e aplicado nos próximos tópicos, já foi parcialmente apresentado em reuniões científicas e na literatura (Stragevitch e d'Ávila, 1993; 1994a; 1997). O método também foi aplicado por Andrade (1997) na correlação simultânea de dados de ELV, ELL, e ELLV.

2.1. Adaptação das Equações do PMV

O caso de múltiplas restrições considerado neste trabalho, do ponto de vista conceitual, não é diferente do caso mais comum de duas restrições, nem mesmo da formulação apresentada por Britt e Luecke (1973), onde o método é completamente estabelecido. Assim, a generalização apresentada aqui é no sentido de adaptação das equações do PMV para facilitar sua implementação computacional na complexa situação de múltiplas restrições. Basicamente, as equações são rescritas em uma forma matricial geral bastante conveniente. Para isso é utilizado extensivamente o particionamento de matrizes.

Por conveniência, o artifício de definir variáveis dependentes e independentes, como proposto por Anderson *et al.* (1978), é mantido, embora essa distinção entre as variáveis não seja necessária, como estabelecido por Britt e Luecke (1973). Na prática, as duas formas são equivalentes, pois, independentemente de denominações artificiais, as variáveis sempre serão distinguidas pelas incertezas associadas.

A razão pela qual a diferenciação foi mantida é que dessa forma é possível explicitamente resolver as equações de restrição não lineares, ao invés de se usar as equações linearizadas. Isso confere melhores propriedades de convergência para o algoritmo, especialmente se a estimativa inicial do conjunto de parâmetros estiver distante de um mínimo, e principalmente se estiverem sendo tratados dados de ELL, onde a não linearidade das equações é muito grande. Contudo, conceitualmente o método não sofre nenhuma alteração. Além disso, as duas formas de resolução das restrições se equivalem próximo da convergência.

Para proceder com a adaptação das equações, considera-se que há um total de N medidas experimentais. Entretanto, agora é necessário diferenciar cada ponto, pois o número de restrições envolvidas pode mudar de um ponto para outro. Para facilitar, os pontos com iguais números de restrições são agrupados, de modo que o número total de medidas N é dado por

$$N = N_1 + N_2 + \dots + N_d \quad (2.1-1)$$

em que os índices denotam os agrupamentos. Cada conjunto k possui N_k medidas, todas com o mesmo número de restrições, sendo que há d diferentes agrupamentos. Não há nenhuma limitação quanto ao número de restrições em cada agrupamento k , o qual pode ser diferente ou não. Antecipando, na implementação para o equilíbrio de fases, em geral cada agrupamento k corresponde a um sistema, embora isso não seja necessário.

Cada medida experimental de cada conjunto k consiste de M_k variáveis medidas, entre as quais K_k são consideradas como independentes, e as $M_k - K_k$, restantes como dependentes. Os valores verdadeiros das variáveis independentes em cada experimento j são postos em \mathbf{X}_j que, portanto, possui dimensões $K_k \times 1$. Fazendo uso do particionamento de matrizes, para as N_k medidas, \mathbf{X}_k^* é definido como $(\mathbf{X}_1^T \ \mathbf{X}_2^T \ \dots \ \mathbf{X}_{N_k}^T)^T$, uma matriz $N_k K_k \times 1$.

Similarmente, os valores verdadeiros das variáveis dependentes em cada experimento j são postos em \mathbf{Y}_j que, portanto, possui dimensões $(M_k - K_k) \times 1$, e \mathbf{Y}_k^* é definido como $(\mathbf{Y}_1^T \ \mathbf{Y}_2^T \ \dots \ \mathbf{Y}_{N_k}^T)^T$, uma matriz $N_k(M_k - K_k) \times 1$.

Considerando que uma medida j em dado conjunto k envolve $M_k - K_k$ variáveis dependentes, $M_k - K_k$ equações, as restrições, são necessárias para relacionar as variáveis dependentes com as independentes e com os parâmetros. Para cada experimento j , essas equações são escritas como

$$\begin{aligned} f_1(\mathbf{X}_j, \mathbf{Y}_j, \boldsymbol{\theta}) &= 0 \\ f_2(\mathbf{X}_j, \mathbf{Y}_j, \boldsymbol{\theta}) &= 0 \\ &\vdots \\ f_{M_k - K_k}(\mathbf{X}_j, \mathbf{Y}_j, \boldsymbol{\theta}) &= 0 \end{aligned} \tag{2.1-2}$$

em que $\boldsymbol{\theta}$ é uma matriz $L \times 1$ consistindo de L parâmetros indeterminados. Além do número de equações poder variar de um conjunto para outro, não há nenhuma exigência sobre a forma matemática das equações, ou seja, também podem ser matematicamente diferentes de um conjunto para outro. Isso é útil na correlação simultânea de dados de ELL, equilíbrio líquido-vapor (ELV), e equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV). As equações de restrição são atribuídas a $\mathbf{f}_j = (f_1 \ f_2 \ \dots \ f_{M_k - K_k})^T$, ou seja, uma matriz $(M_k - K_k) \times 1$, e \mathbf{f}_k^* é definido como $(\mathbf{f}_1^T \ \mathbf{f}_2^T \ \dots \ \mathbf{f}_{N_k}^T)^T$, uma matriz $N_k(M_k - K_k) \times 1$.

Para considerar todos os agrupamentos, $k = 1, 2, \dots, d$, os valores verdadeiros das variáveis independentes são atribuídos a \mathbf{X} , de modo que $\mathbf{X} = (\mathbf{X}_1^{*T} \ \mathbf{X}_2^{*T} \ \dots \ \mathbf{X}_d^{*T})^T$, uma matriz $\eta \times 1$, em que

$$\eta = N_1 K_1 + N_2 K_2 + \dots + N_d K_d \quad (2.1-3)$$

Do mesmo modo, os valores verdadeiros das variáveis dependentes são atribuídos a \mathbf{Y} , de modo que $\mathbf{Y} = (\mathbf{Y}_1^{*T} \ \mathbf{Y}_2^{*T} \ \dots \ \mathbf{Y}_d^{*T})^T$, uma matriz $\mu \times 1$, em que

$$\mu = N_1(M_1 - K_1) + N_2(M_2 - K_2) + \dots + N_d(M_d - K_d) \quad (2.1-4)$$

Finalmente, \mathbf{F} é usado para representar as equações de restrição, de modo que $\mathbf{F} = (\mathbf{f}_1^{*T} \ \mathbf{f}_2^{*T} \ \dots \ \mathbf{f}_d^{*T})^T$, uma matriz $\mu \times 1$, englobando as $M_k - K_k$ restrições de cada ponto experimental em cada agrupamento k . Como resultado, as equações de restrição são representadas na forma reduzida

$$\mathbf{F}(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \theta) = \mathbf{0} \quad (2.1-5)$$

Assumindo que os experimentos sejam independentes e que somente erros aleatórios estejam envolvidos, o PMV estabelece que a melhor estimativa dos parâmetros corresponderá ao mais provável conjunto de valores verdadeiros das variáveis (Anderson *et al.*, 1978). Seguindo Anderson *et al.* (1978) e Niesen e Yesavage (1989), os parâmetros ótimos são determinados resolvendo-se o sistema de equações (2.1-5), adotando como critério de convergência a minimização de

$$S = (\mathbf{X} - \mathbf{X}^m)^T \cdot \lambda \cdot (\mathbf{X} - \mathbf{X}^m) + (\mathbf{Y} - \mathbf{Y}^m)^T \cdot \delta \cdot (\mathbf{Y} - \mathbf{Y}^m) \quad (2.1-6)$$

em que o superescrito m denota variável medida. Assim como \mathbf{X} e \mathbf{Y} , \mathbf{X}^m e \mathbf{Y}^m têm dimensões $\eta \times 1$ e $\mu \times 1$, respectivamente, e consistem dos valores medidos das variáveis. λ é uma matriz diagonal $\eta \times \eta$, cujos valores são os inversos das variâncias para as variáveis independentes. δ é uma matriz diagonal $\mu \times \mu$, cujos valores são os inversos das variâncias para as variáveis dependentes.

A partir deste ponto, os passos a serem seguidos são exatamente os mesmos descritos

por Anderson *et al.* (1978) ou Niesen e Yesavage (1989) e não são apresentados aqui. Entretanto, podem ser encontrados resumidamente no Apêndice A.1 na página 213. As equações obtidas para as correções dos parâmetros e dos valores verdadeiros das variáveis independentes,

$$\Delta\theta = \theta^{(r+1)} - \theta^{(r)} = -(\mathbf{T} - \mathbf{R}^T \cdot \mathbf{D}^{-1} \cdot \mathbf{R})^{-1} \cdot (\mathbf{U} - \mathbf{R}^T \cdot \mathbf{D}^{-1} \cdot \mathbf{Q}) \quad (2.1-7)$$

$$\Delta\mathbf{X} = \mathbf{X}^{(r+1)} - \mathbf{X}^{(r)} = -\mathbf{D}^{-1} \cdot (\mathbf{Q} + \mathbf{R} \cdot \Delta\theta) \quad (2.1-8)$$

também são as mesmas daquelas apresentadas por Anderson *et al.* (1978) e Niesen e Yesavage (1989), exceto que as dimensões das matrizes envolvidas são, obviamente, completamente diferentes. Essas matrizes também são definidas de forma diferente:

$$\mathbf{D} = \lambda + (\mathbf{F}_Y^{-1} \cdot \mathbf{F}_X)^T \cdot \delta \cdot (\mathbf{F}_Y^{-1} \cdot \mathbf{F}_X) \quad (2.1-9)$$

$$\mathbf{R} = (\mathbf{F}_Y^{-1} \cdot \mathbf{F}_X)^T \cdot \delta \cdot (\mathbf{F}_Y^{-1} \cdot \mathbf{F}_\theta) \quad (2.1-10)$$

$$\mathbf{T} = (\mathbf{F}_Y^{-1} \cdot \mathbf{F}_\theta)^T \cdot \delta \cdot (\mathbf{F}_Y^{-1} \cdot \mathbf{F}_\theta) \quad (2.1-11)$$

$$\mathbf{U} = -(\mathbf{F}_Y^{-1} \cdot \mathbf{F}_\theta)^T \cdot \delta \cdot (\mathbf{Y}^{(r)} - \mathbf{Y}^m - \mathbf{F}_Y^{-1} \cdot \mathbf{F}^{(r)}) \quad (2.1-12)$$

$$\mathbf{Q} = \lambda \cdot (\mathbf{X}^{(r)} - \mathbf{X}^m) - (\mathbf{F}_Y^{-1} \cdot \mathbf{F}_X)^T \cdot \delta \cdot (\mathbf{Y}^{(r)} - \mathbf{Y}^m - \mathbf{F}_Y^{-1} \cdot \mathbf{F}^{(r)}) \quad (2.1-13)$$

em que o superescrito (r) denota a iteração prévia, e foi omitido nos Jacobianos para simplificar.

Analogamente ao descrito por Anderson *et al.* (1978) e Niesen e Yesavage (1989), com as estimativas de $\mathbf{X}^{(r)}$, $\mathbf{Y}^{(r)}$ e $\theta^{(r)}$ da iteração prévia, as funções $\mathbf{F}^{(r)}$ e os Jacobianos $\mathbf{F}_X^{(r)}$, $\mathbf{F}_Y^{(r)}$ e $\mathbf{F}_\theta^{(r)}$ podem ser calculados. Com esses valores as correções $\Delta\theta$ e $\Delta\mathbf{X}$ são obtidas das equações (2.1-7) e (2.1-8), e, conseqüentemente, novos valores $\theta^{(r+1)}$ e $\mathbf{X}^{(r+1)}$. Com as novas estimativas dos parâmetros e dos valores verdadeiros das variáveis independentes, novos valores $\mathbf{Y}^{(r+1)}$ para as variáveis dependentes são calculados resolvendo as equações (2.1-5). Um novo valor de S (S_N) é então calculado pela equação (2.1-6). Convergência é atingida quando $(S_N - S)/S_N$ satisfizer algum critério.

Como etapa final, para completar o esquema de estimativa de parâmetros, as equações para uma análise estatística dos erros no processo de estimação são brevemente discutidas. Para este caso em que múltiplas restrições são consideradas, o número de graus de liberdade é dado por $\nu = \mu - L$, de modo que a variância s do ajuste é calculada por

$$s = \frac{S}{\mu - L} \quad (2.1-14)$$

em que μ está definido pela equação (2.1-4). Conforme proposto por Anderson *et al.* (1978), a variância s fornece um teste estatístico para a comparação de diferentes modelos, bem como serve também para comparar o quão bem determinado modelo representa diferentes conjuntos de dados.

A matriz de variância-covariância dos parâmetros é útil para se fazer uma estimativa dos erros nos parâmetros calculados. A expressão para o caso de restrições múltiplas é a mesma daquela apresentada por Anderson *et al.* (1978),

$$\Sigma = s(\mathbf{T} - \mathbf{R}^T \cdot \mathbf{D}^{-1} \cdot \mathbf{R})^{-1} \quad (2.1-15)$$

a menos das dimensões e das definições das matrizes envolvidas.

2.2. Aplicação ao ELL

Dados experimentais de ELL são normalmente apresentados como linhas de amarração. Quando há duas fases líquidas presentes, I e II, cada linha de amarração é identificada pela temperatura T e pelas frações molares dos componentes nas duas fases em equilíbrio, $x_1^I, x_2^I, \dots, x_{C-1}^I, x_1^{II}, x_2^{II}, \dots, x_{C-1}^{II}$, em que C é o número de componentes. A pressão geralmente é constante e, pela pequena influência que exerce sobre o equilíbrio, não é considerada nas equações. Na maioria dos trabalhos não é nem apresentada, embora essa prática vem mudando na literatura mais recente. Dessa forma, há um total de $2C - 1$ variáveis medidas em cada ponto experimental.

As restrições são as equações de equilíbrio que podem ser expressas por

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II}, \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (2.2-1)$$

em que γ_i é o coeficiente de atividade do componente i .

Para uso no PMV, a equação (2.2-1) deve ser adequada à forma da equação (2.1-5). Considerando que há N_k linhas de amarração e C_k componentes no k -ésimo conjunto de dados, e que há um total de d diferentes conjuntos de dados, o ijk -ésimo elemento de \mathbf{F} é dado por

$$F_{ijk} = x_{ijk}^I \gamma_{ijk}^I - x_{ijk}^{II} \gamma_{ijk}^{II}, \quad i = 1, 2, \dots, C_k, \quad j = 1, 2, \dots, N_k, \quad k = 1, 2, \dots, d \quad (2.2-2)$$

De acordo com a equação (2.2-1), C equações devem ser satisfeitas para cada ponto experimental. Portanto, uma vez que há um total de $2C - 1$ variáveis medidas, $C - 1$ variáveis são escolhidas como sendo independentes. Por conveniência, são adotadas como variáveis independentes T e x_i^{II} , $i = 2, \dots, C - 1$. As frações molares restantes em cada linha de amarração, $x_1^I, x_2^I, \dots, x_{C-1}^I, x_1^{II}$, são, conseqüentemente, as variáveis dependentes, ou seja, $M_k - K_k = C_k$.

Dessa forma, na correlação de dados experimentais de ELL, a função objetivo (2.1-6) é dada por

$$S = \sum_{k=1}^d \sum_{j=1}^{N_k} \left\{ \left(\frac{T_{jk} - T_{jk}^m}{\sigma_{T_{jk}}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{C_k-1} \left[\left(\frac{x_{ijk}^I - x_{ijk}^{Im}}{\sigma_{x_{ijk}^I}} \right)^2 + \left(\frac{x_{ijk}^{II} - x_{ijk}^{IIm}}{\sigma_{x_{ijk}^{II}}} \right)^2 \right] \right\} \quad (2.2-3)$$

em que σ é o desvio padrão observado na variável medida.

2.3. Implementação

Como pode ser observado nos tópicos 2.1 e A.1, há a necessidade de uma intensa manipulação de matrizes. Apesar disso, devido à forma geral em que as equações foram escritas, não houveram dificuldades sérias em sua implementação computacional.

O programa de computador desenvolvido consegue tratar simultaneamente vários sistemas, binários, ternários, quaternários, enfim, com qualquer número de componentes, em várias temperaturas. Essa característica, além de ser importante na correlação de dados do dia-a-dia, é essencial na revisão e estimativa de novos parâmetros de métodos de contribuição de grupos.

O esforço computacional está diretamente relacionado ao número de linhas de amarração experimentais e ao número de restrições. Reside especialmente na solução das equações de restrição, no cálculo das matrizes Jacobianas de derivadas parciais F_X , F_Y e F_θ , e na inversão das matrizes F_Y ($\mu \times \mu$) e D ($\eta \times \eta$).

Entretanto, devido à forma das equações de restrição, equação (2.2-1) ou (2.2-2), em que apenas o modelo de coeficientes de atividade é empregado para ambas as fases, as matrizes de derivadas parciais F_X e F_Y consistem, indiretamente, das derivadas do modelo em relação às composições e em relação à temperatura. Essa característica viabiliza o cálculo dessas derivadas analiticamente. Assim, o esforço computacional nesta etapa foi bastante diminuído. O mesmo poderia ter sido feito para a matriz de derivadas parciais das restrições em relação aos parâmetros, F_θ . Neste caso consistem das derivadas do modelo de coeficientes de atividade em relação aos parâmetros de interação binária. Porém, para facilitar o emprego de modelos com extensões empíricas nos parâmetros de interação, o cálculo dessa matriz é feito numericamente, usando diferenças centrais.

Já na inversão de F_Y e D , o tempo computacional foi consideravelmente reduzido levando em conta que são matrizes esparsas. Essa característica é uma consequência da independência assumida entre as diferentes medidas. Precisamente, essas matrizes são diagonais aos blocos, e cada bloco possui um tamanho de acordo com o número de restrições envolvidas. Como resultado, sub-rotinas para o manuseio de matrizes esparsas são desnecessárias. Apenas os blocos não nulos são gerados e armazenados, e tratados individualmente pela sub-rotina de inversão de matrizes decomposição LU (Press *et al.*, 1989).

Para prevenir oscilações e convergência lenta, o método de limitação das correções nas variáveis de Law e Bailey (1963) foi empregado de forma similar à usada por Prausnitz *et al.* (1980). A aplicação dessa técnica foi essencial, especialmente para controlar instabilidades provocadas por correções exageradas nos parâmetros, os quais afetam extremamente o ELL

calculado.

Dada a característica iterativa do algoritmo, são requeridas estimativas iniciais para as variáveis e parâmetros. Para os valores verdadeiros das variáveis dependentes e independentes foram usados os correspondentes medidos, e essas estimativas iniciais foram sempre satisfatórias. A estimativa inicial para os parâmetros, por outro lado, é muito mais crítica. Dessa forma, foi adotado um procedimento similar ao usado por Sørensen (1981), com uma etapa preliminar especialmente para gerar a estimativa inicial para o algoritmo baseado no PMV. Assim, a estimativa inicial dos parâmetros é gerada através da minimização da função objetivo

$$S_a = \mathbf{F}_a^T \cdot \mathbf{F}_a \quad (2.3-1)$$

em que \mathbf{F}_a é o vetor \mathbf{F} (equação 2.1-5) em que os termos (equação 2.2-2) foram calculados usando os valores experimentais da temperatura e composições, ou seja,

$$\mathbf{F}_a = \mathbf{F}(\mathbf{X}^m, \mathbf{Y}^m, \boldsymbol{\theta}^{(0)}) \quad (2.3-2)$$

em que $\boldsymbol{\theta}^{(0)}$, no final, será a estimativa inicial desejada para o conjunto de parâmetros. O cálculo de \mathbf{F}_a é direto e, inicialmente, pode ser usado qualquer valor para os parâmetros em $\boldsymbol{\theta}^{(0)}$.

O método de Nelder e Mead (1965) foi utilizado nesta etapa preliminar. Este método é extremamente ineficiente por ser um algoritmo de busca direta, especialmente à medida que aumenta o número de parâmetros. Entretanto, minimização completa da função objetivo (2.3-1) não é necessária. Geralmente, poucas iterações são suficientes para gerar uma boa estimativa inicial. Dessa forma, o esforço computacional extra não é significativo.

Uma vez que o método de minimização de Nelder e Mead (1965) tenha sido implementado, o programa, mediante escolha, também pode ser direcionado para usar este método na minimização da função objetivo de composições,

$$S_x = (\mathbf{x}^I - \mathbf{x}^{Im})^T \cdot \boldsymbol{\beta}_{xI}^{-1} \cdot (\mathbf{x}^I - \mathbf{x}^{Im}) + (\mathbf{x}^{II} - \mathbf{x}^{IIm})^T \cdot \boldsymbol{\beta}_{xII}^{-1} \cdot (\mathbf{x}^{II} - \mathbf{x}^{IIm}) \quad (2.3-3)$$

em que \mathbf{x}^m é uma matriz $\mu \times 1$ e consiste das composições medidas em todas as linhas de amarração de todos os conjuntos de dados. \mathbf{x} é uma matriz $\mu \times 1$ e consiste das respectivas composições calculadas pelo *flash* líquido-líquido (FLL) (Null, 1970), em que a composição de

alimentação é escolhida como a composição do centro da linha de amarração experimental. β_x é uma matriz diagonal $\mu \times \mu$ consistindo das variâncias experimentais das respectivas composições medidas. O uso dessa função objetivo é útil nos casos em que a estimativa inicial gerada pela minimização de (2.3-1) não for suficiente. A nova estimativa inicial gerada dessa forma pode ser então usada outra vez com o PMV.

Foram implementados os principais modelos de energia livre de Gibbs excedente empregados para cálculos de ELL, como NRTL (Renon e Prausnitz, 1968) e UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975), bem como os métodos de contribuição de grupos ASOG (Derr e Deal, 1969) e UNIFAC (Fredenslund *et al.*, 1975). Para os modelos NRTL e UNIQUAC é prevista uma variação empírica do parâmetro de interação com a temperatura, na forma

$$A_{ij} = A_{ij}^{(0)} + A_{ij}^{(1)} T \quad (2.3-4)$$

em que A_{ij} e T estão em Kelvin. O programa permite usar a mesma forma para o parâmetro de não aleatoriedade do modelo NRTL,

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^{(0)} + \alpha_{ij}^{(1)} T \quad (2.3-5)$$

em que α_{ij} é adimensional e T está em Kelvin. Em ambos os casos, se forem estimados somente $A_{ij}^{(0)}$ e $\alpha_{ij}^{(0)}$, os modelos são equivalentes aos originais.

Além dos modelos comentados acima, uma série de outros modelos, extensões empíricas dos anteriores, bem como novos modelos, foram implementados. Esses modelos serão discutidos e usados nos Capítulos 3 e 4.

A forma em que todos os modelos citados acima foram implementados é diferente daquela apresentada nas respectivas referências originais, especialmente para os modelos UNIQUAC, ASOG e UNIFAC. Foram usadas as formas computacionalmente mais eficientes e compactas apresentadas por Novák *et al.* (1987).

No final da correlação, usando os valores finais dos parâmetros estimados, é realizado um cálculo FLL em cada linha de amarração medida, usando o ponto central da linha de amarração experimental como a alimentação. Os desvios das composições assim calculadas, em relação às composições experimentais, em geral apresentam características diferentes das variâncias estimadas pelo PMV. É importante que os resultados apresentados pelo FLL

também sejam analisados, pois, na prática, geralmente os parâmetros estimados serão utilizados para cálculos *flash*.

Com as composições calculadas pelo FLL, em cada linha de amarração é também efetuado um teste de estabilidade local. Basicamente, é testada a convexidade da energia livre de Gibbs de cada fase, similarmente ao teste proposto por Sørensen *et al.* (1979), o qual foi estendido para uma mistura multicomponente, conforme apresentado no tópico A.5, página 221. A ocorrência de fase instável em qualquer linha de amarração é mais uma indicação de que a correlação precisa ser refeita.

Além do cálculo FLL, se o sistema for ternário, é calculado também o diagrama de fases completo, usando uma adaptação do algoritmo de Sørensen e Arlt (1980). A confrontação desse diagrama com o experimental, especialmente na forma gráfica, constitui mais uma etapa importante na avaliação dos parâmetros estimados. Com isso, é possível verificar a inclinação correta das linhas de amarração preditas, bem como visualizar a forma do diagrama predito em regiões em que não haviam linhas de amarração experimentais.

Para finalizar este tópico, um breve comentário sobre a correlação de dados de ELV. No tratamento de dados de ELL de misturas ternárias e quaternárias, devido ao grande número de parâmetros de interação binária, é prática usual reduzir o número de parâmetros ajustáveis. Assim, para alguns dos pares completamente miscíveis, os respectivos parâmetros são determinados a partir de dados de ELV de misturas binárias. Os parâmetros obtidos dessa forma são mantidos fixos durante a estimativa dos restantes a partir dos dados de ELL.

Portanto, para complementar o procedimento de interpretação de dados experimentais de ELL, também se faz necessário um programa para a correlação de dados de ELV. Assim, embora se tenha acesso na literatura a esses programas com maior facilidade do que os equivalentes para o ELL, decidiu-se fazer um novo programa baseado neste algoritmo, com a mesma estrutura daquele para o ELL. Além de servir para o tratamento de misturas binárias, assim como a maioria dos outros, pode ser usado na correlação de dados de ELV de misturas multicomponentes. A aplicação na correlação de dados de ELV é discutida no Apêndice A, no tópico A.2, página 215, e a implementação computacional no tópico A.3 na página 217.

2.4. Exemplo

Para ilustrar a aplicação do algoritmo, parâmetros do modelo UNIQUAC foram estimados a partir de dados experimentais de ELL de misturas binárias, ternárias, e quaternárias, simultaneamente, envolvendo ciclohexano, tolueno, benzeno, e acetonitrila, a 25°C. Os desvios padrões nas variáveis medidas foram adotados como sendo $\sigma_T = 0,05^\circ\text{C}$ para a temperatura e $\sigma_x = 0,002$ para as frações molares. Esses valores são baseados na experiência prática em que termômetros de resistência são usados para medir a temperatura e as composições são medidas por cromatografia gasosa.

Tabela 2.4-1. Dados experimentais de ELL usados na correlação simultânea e desvios padrões estimados.

	Sistema	Número de pontos	Temperatura °C	Referência	Desvios padrões estimados	
					$T (^\circ\text{C})$	x
1	Ciclohexano Acetonitrila	1	25	^a	0,00	0,0129
2	Ciclohexano Tolueno Acetonitrila	7	25	^a	0,00	0,0038
3	Ciclohexano Benzeno Acetonitrila	6	25	^a	0,00	0,0031
4	Ciclohexano Tolueno Benzeno Acetonitrila	17	25	^b	0,00	0,0023
	Global	31			0,00	0,0029

^aNagata e Ohta (1983)

^bNagata (1985)

Para reduzir o número de parâmetros ajustáveis, neste caso um total de 12, os parâmetros envolvendo os pares de hidrocarbonetos, completamente miscíveis entre si, foram determinados separadamente a partir de dados de ELV de suas misturas binárias. O presente algoritmo estendido também foi usado neste caso. Os parâmetros assim determinados, listados na Tabela A.4-1 na página 220, foram mantidos fixos durante a correlação dos sistemas listados na Tabela 2.4-1. Uma breve discussão da aplicação na correlação de dados de ELV pode ser encontrada no Apêndice A, no tópico A.2, página 215.

Tabela 2.4-2. Correlação simultânea de dados de ELL.

Função objetivo: 320					
Variância: 3,1					
Parâmetros UNIQUAC estimados, em Kelvin					
(1=Ciclohexano, 2=Tolueno, 3=Benzeno, 4=Acetonitrila)					
$A_{14} = 625,10 \pm 6,3$					
$A_{41} = 44,200 \pm 1,0$					
$A_{24} = 26,075 \pm 5,5$					
$A_{42} = 110,87 \pm 5,5$					
$A_{34} = -35,201 \pm 4,7$					
$A_{43} = 149,41 \pm 6,5$					
Matriz de variância-covariância dos parâmetros					
39,4	-3,4	-20,2	24,7	-14,5	27,7
	1,1	-1,0	-0,4	-1,5	-0,1
		29,8	-28,4	15,6	-20,0
			29,9	-14,4	20,6
				22,1	-27,6
					41,7
Matriz de coeficientes de correlação dos parâmetros					
1	-0,52	-0,59	0,72	-0,49	0,68
	1	-0,17	-0,07	-0,30	-0,02
		1	-0,95	0,61	-0,57
			1	-0,56	0,58
				1	-0,91
					1

Convergência global do algoritmo para este exemplo foi obtida em cinco iterações, usando o esquema de inicialização descrito no tópico 2.3, e uma tolerância de 0,001 para a função objetivo S da equação (2.1-6). Os desvios padrões estimados são mostrados na Tabela 2.4-1. Os parâmetros estimados, seus respectivos desvios, bem como outras estatísticas, são apresentados na 2.4-2.

Em geral, como pode ser observado na Tabela 2.4-1, os desvios padrões médios estimados não concordam com os valores previamente assumidos para os experimentais. Na correlação de dados de ELL esse fato é comum e deve-se, em parte, às deficiências dos modelos usuais de energia livre de Gibbs excedente, tal como o modelo UNIQUAC usado neste exemplo. Além disso, deve ser levado em consideração que somente 6 do total de 12 parâmetros foram estimados e, rigorosamente, não há como assegurar a qualidade dos dados experimentais que foram usados.

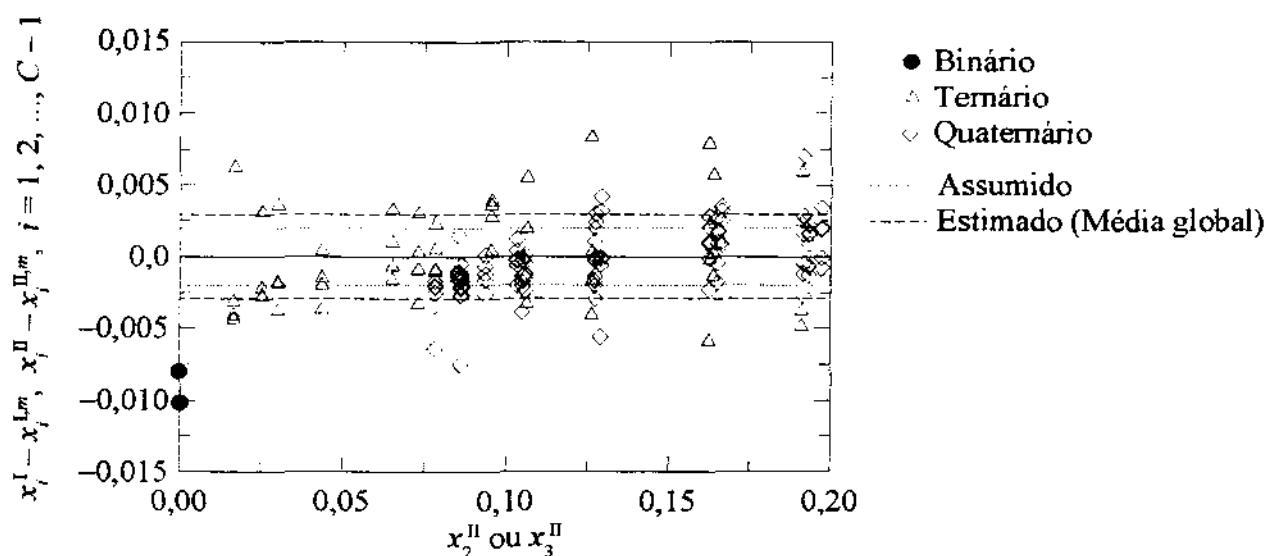


Figura 2.4-1. Desvios locais estimados e desvios padrões globais assumidos e estimados.

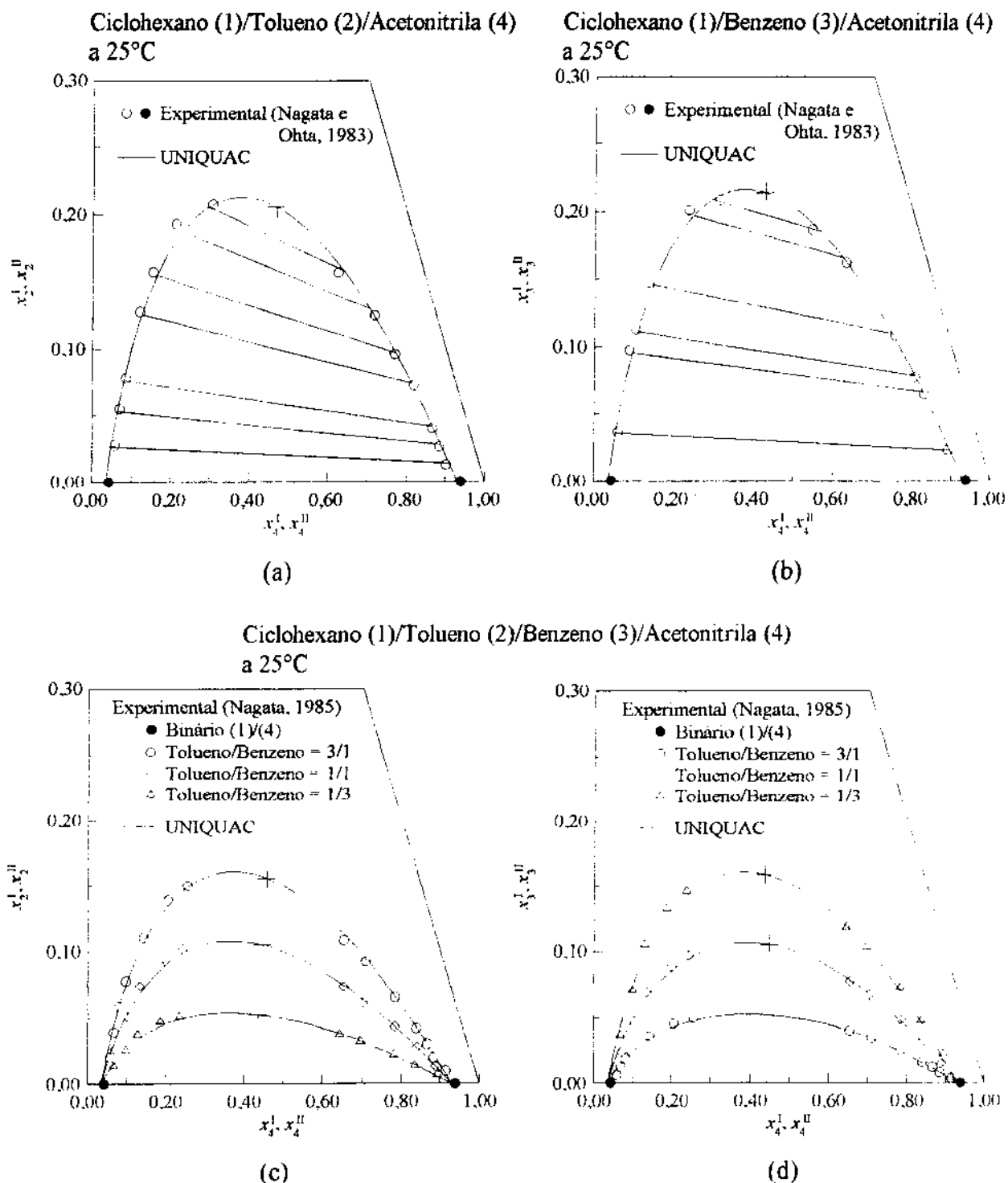


Figura 2.4-2. Diagramas de ELL. Em todos os casos os símbolos (•) denotam o binário ciclohexano (1)/acetonitrila (4), e os símbolos (+) denotam os pontos críticos estimados. O sistema quaternário, (c) e (d), é representado por três planos com diferentes razões tolueno/benzeno, em base molar. Neste caso, as linhas de amarração calculadas não foram mostradas para evitar confusão.

Entretanto, como mostrado na Figura 2.4-1, a maioria dos resíduos, cerca de 78%, está dentro da faixa dos desvios assumidos previamente. A maior discrepância é observada para o ponto experimental do sistema binário, e isso pode ser atribuído ao fato de terem sido usados métodos diferentes. O sistema binário foi determinado pelo método da turbidez, enquanto que as linhas de amarração dos sistemas e ternários e quaternário foram medidas pelo método analítico, empregando cromatografia gasosa para análise das composições. Os diagramas de fases calculados com os parâmetros da Tabela 2.4-2 são mostrados na Figura 2.4-2.

Além dos parâmetros estimados, a Tabela 2.4-2 ainda apresenta o valor da função objetivo e a variância estimada do ajuste (equação 2.1-14). Se diferentes modelos tivessem sido usados, esses valores permitiriam uma comparação direta entre eles. Na sequência aparecem os parâmetros estimados e os respectivos desvios, calculados a partir da diagonal da matriz de variância-covariância, os quais poderiam ser usados na previsão dos erros associados ao uso dos parâmetros. E finalmente, os coeficientes de correlação, os quais podem ser usados para identificar parâmetros fortemente correlacionados, a fim de alterar estratégias de correlação.

2.5. Conclusões

A generalização das equações do PMV, apresentada no tópico 2.1 na página 6, viabilizou a implementação computacional para o caso de múltiplas restrições. Pelo uso extenso do particionamento de matrizes, as equações foram adaptadas em uma forma matricial geral, adequada para o desenvolvimento de códigos compactos e eficientes.

Aplicação ao ELL e ELV multicomponente foi apresentada nos tópicos 2.2, página 10, e A.2, página 215, respectivamente. Programas foram desenvolvidos para o tratamento de dados de ELL e ELV, onde qualquer número de sistemas pode ser tratado, com qualquer número de componentes e com diferentes números de componentes simultaneamente. Um exemplo típico foi apresentado no tópico 2.4 na página 16. Além da aplicação em problemas práticos do dia-a-dia, essas características são importantes na revisão e estimativa de novos

parâmetros de métodos de contribuição de grupos, onde normalmente há um grande número de sistemas com parâmetros de grupos comuns a serem estimados.

O programa para a correlação de dados experimentais de ELL foi desenvolvido para atender necessidades práticas imediatas de correlacionar dados multicomponentes, cada vez mais frequentes na literatura dos últimos anos. Da mesma forma, valendo-se da estrutura criada, com o mesmo objetivo foi feita a aplicação ao ELV. Por essa razão é que não foram feitas considerações sobre a correlação simultânea de dados de ELL e ELV, ou até mesmo ELLV.

Entretanto, além de tratar dados experimentais com qualquer número de restrições e diferentes números de restrições simultaneamente, não há nenhuma limitação quanto à forma matemática das restrições. Assim, dada a forma geral em que a técnica foi adaptada e os programas computacionais escritos, para tratar simultaneamente dados experimentais de ELL, ELV e ELLV, basta combinar em um dos programas as sub-rotinas de cálculo das restrições e de entrada e saída de dados dos dois tipos de equilíbrio já implementados, e ainda acrescentar as respectivas sub-rotinas para o tratamento do ELLV. O restante da estrutura, especialmente a que trata da aplicação do PMV, permanece inalterada. Essa aplicação foi desenvolvida por Andrade (1997).

O sucesso da correlação de dados experimentais de ELL, usando a implementação do PMV apresentada neste trabalho, é fortemente dependente da eficiente solução das equações de restrição, as equações de equilíbrio, equação (2.2-1) na página 11. As C equações não lineares devem ser resolvidas em cada linha de amarração experimental, mantendo fixas T e x_i^{II} , $i = 2, \dots, C - 1$ nos valores verdadeiros fornecidos pelo PMV, e calculando as frações molares restantes, $x_1^{\text{I}}, x_2^{\text{I}}, \dots, x_{C-1}^{\text{I}}, x_1^{\text{II}}$.

Nesta implementação é empregado o método de Newton convencional, com controle das correções, em que para os valores iniciais das composições a serem calculadas são usados os respectivos medidos. Entretanto, são bastante frequentes falhas na convergência ou convergência para a solução trivial, especialmente com estimativas dos parâmetros distantes do ótimo. Esses problemas tendem naturalmente a desaparecer à medida que o mínimo da função objetivo vai sendo atingido. Entretanto, muitas vezes esses problemas fazem com que ocorra

divergência no processo de otimização pelo PMV, impedindo que se obtenha uma correlação satisfatória.

Já no emprego da função objetivo de composições, equação (2.3-3) na página 13, as equações de equilíbrio são resolvidas juntamente com as equações de balanço de material, ou seja, um cálculo FLL (Null, 1970). Embora mais demorada, essa metodologia é mais estável. Por isso é que muitas vezes a correlação somente é bem sucedida com a função objetivo (2.3-3). Além disso, na prática, a função objetivo de composições (2.3-3) não é muito diferente da função objetivo do PMV, apresentada na equação (2.2-3) na página 11 para o caso do ELL, pois, a temperatura não tem uma influência muito grande sobre o ELL. Assim, geralmente pouco contribui para o valor da função objetivo. Essas características, particularidades do ELL, muitas vezes fazem com que este procedimento seja adotado. A grande desvantagem em não usar o PMV seriam os testes estatísticos que não são fornecidos por outras técnicas.

Entretanto, se for preferida a minimização da função objetivo de composições (2.3-3), na implementação deste trabalho isso somente pode ser feito pelo método simplex modificado de Nelder e Mead (1965). Por ser um algoritmo de busca direta é extremamente ineficiente, requerendo um número grande de avaliações da função objetivo. Como para calcular a função objetivo é necessário se fazer o FLL em todos os pontos experimentais, o tempo computacional requerido para a correlação também é grande. Assim, uma futura revisão do programa poderia considerar algoritmos mais eficientes para minimizar a função objetivo de composições (2.3-3). Uma escolha interessante seria o método de Marquardt.

Por outro lado, as propriedades de convergência do PMV também podem ser melhoradas se em futuras revisões do programa forem considerados algoritmos mais eficientes para resolver as equações de equilíbrio. Particularmente, seria interessante considerar os métodos de Newton de intervalos/bisseção generalizada. Essas técnicas permitem encontrar com certeza todas as soluções para um sistema de equações não lineares (Kearfott e Novoa III, 1990). A única exigência é que sejam conhecidos os limites de todas as variáveis. Neste caso isso não representa nenhuma complicação pois tratam-se apenas de frações molares. Além disso, já é de domínio público uma biblioteca para operações com intervalos para funções transcendentais (Kearfott *et al.*, 1994), necessárias para os modelos de coeficientes de atividade.

Todos esses inconvenientes são de ocorrência rara na correlação de dados de ELV a baixas pressões. Na solução das equações de restrição para o ELV, equação (A.2-1) na página 215, mesmo com estimativas iniciais para os parâmetros longe do ponto ótimo ainda é possível que o diagrama de fases seja predito pelos cálculos de ponto de bolha. Isso permite que o método baseado no PMV possa evoluir e convergir, não apresentando maiores complicações. Além disso, a correlação de dados de ELV é favorecida pelo fato de que a maioria dos dados são de misturas binárias, ou seja, somente dois ou três parâmetros são estimados de cada vez. No caso do ELL em que os dados são geralmente ternários ou quaternários, há um número de parâmetros muito maior para ser estimado e, conseqüentemente, muito mais dificuldades.

3. Experimental

A disponibilidade de dados experimentais de ELL de boa qualidade é essencial para o estudo de qualquer processo de extração líquido-líquido. Entretanto, a maioria dos dados disponíveis na literatura são incompletos, e em temperaturas em torno de 25°C, muitas vezes longe das de interesse.

Além disso, a maior parte dos dados experimentais de ELL são de misturas ternárias. Dados desse tipo nem sempre são suficientes para prever o comportamento de certas misturas multicomponentes, como no caso da extração de aromáticos com combinações de solventes. Essa deficiência será demonstrada no tópico 3.6, na página 66, com as misturas estudadas experimentalmente neste trabalho.

A possibilidade de que combinações de solventes do tipo amida/glicol poderiam melhorar significativamente a extração de aromáticos foi levantada por Stragevitch e d'Ávila (1992), em especial a combinação de *N,N*-dimetilformamida (DMF) com dietileno glicol (DEG). Entretanto, todos os estudos foram baseados em dados de misturas ternárias.

Dessa forma, conforme apresentado neste capítulo, as misturas de solventes do tipo amida/glicol foram estudadas experimentalmente. Para isso, sistemas ternários e quaternários foram medidos, envolvendo sempre um hidrocarboneto alifático, um hidrocarboneto aromático, e os solventes puros, ou diretamente a combinação de solventes. Nestes casos os sistemas são quaternários. Tomou-se o cuidado de cobrir toda a faixa de composição, bem como uma faixa de temperatura ampla.

Além de servirem para um melhor entendimento do comportamento das combinações de solventes na extração de aromáticos, esses dados foram usados para testar diretamente o desempenho das combinações do tipo amida/glicol. Por serem dados bastante completos, podem ainda servir para a revisão de parâmetros de métodos de contribuição de grupos.

A determinação experimental de dados de ELL não é complexa. As maiores dificuldades estão associadas com a análise das fases em equilíbrio, principalmente à medida que aumenta o número de componentes. Uma boa discussão e revisão da literatura sobre as técnicas experimentais para o ELL pode ser encontrada em Novák *et al.* (1987).

A técnica utilizada neste trabalho vem sendo aprimorada há vários anos (Bueno, 1990; Andrade, 1991; Vianna, 1991; Stragevitch, 1992), e a descrição é apresentada no tópico 3.1, onde também é discutido o teste da montagem experimental. A determinação experimental dos sistemas de extração de aromáticos é assunto do tópico 3.2. Análise e discussão dos dados é apresentada nos tópicos 3.3 e 3.4. No tópico 3.5 são apresentados e discutidos modelos para a correlação das misturas quaternárias medidas, as quais são correlacionadas no tópico 3.6. Aplicação dos dados na extração de aromáticos é apresentada no tópico 3.7. O assunto do tópico 3.7 já foi parcialmente apresentado em congresso (Stragevitch e d'Ávila, 1996).

3.1. Teste da Aparelhagem

Para se avaliar a qualidade dos dados experimentais de ELL não há um teste de consistência tal como para dados de ELV de misturas binárias. Dessa forma, adota-se a prática de comparar os dados experimentais com os de outros autores. Para isso, sistemas teste são selecionados na literatura, pelo menos de dois autores, julgados serem de boa qualidade, e medidos experimentalmente usando a nova metodologia e aparato laboratorial propostos. As linhas de amarração assim determinadas são então interpoladas entre aquelas dos sistemas teste obtidos por outros autores. Se os desvios estiverem dentro da faixa dos erros experimentais, considera-se que a nova metodologia e o novo aparato laboratorial empregados no estudo experimental produzem dados de boa qualidade.

Com isso, os dados dos sistemas a serem determinados posteriormente, para os quais não haverão dados experimentais na literatura para fins de comparação, também serão considerados de boa qualidade. Logicamente que essa prática não confere garantia total. Entretanto, na ausência de outra possibilidade de avaliação dos dados, serve como mais um reforço ao que se deseja.

Feitas essas considerações, restam ainda dois problemas práticos a serem resolvidos: é necessário uma técnica de interpolação de linhas de amarração, e a escolha dos sistemas teste. A metodologia de interpolação de linhas de amarração usada neste trabalho é descrita no

Apêndice B, tópico B.1, na página 223. Com esta técnica não é necessário o uso de um modelo termodinâmico.

A seleção dos sistemas teste, por outro lado, é bastante complexa. Considerando reagentes de fácil obtenção e reprodutibilidade dos dados entre autores diferentes, uma pesquisa na literatura revelou que o sistema mais indicado seria água (1)/etanol (2)/ciclohexano (3). Dados para esse sistema são apresentados por: Liehr (1987) nas temperaturas de 40 e 60°C; Bueno (1990) a 25, 35 e 50°C; Moriyoshi *et al.* (1991) a 25 e 50°C; e Stephenson (1992) a 40°C. Escolheu-se fazer o estudo experimental deste trabalho nas temperaturas de 25 e 50°C. Essa faixa de temperatura está de acordo com a faixa considerada nas medidas dos sistemas de extração de aromáticos, como será apresentado no tópico 3.2.

Técnica Experimental

A célula de ELL utilizada vem sendo aprimorada há vários anos (Bueno, 1990; Andrade, 1991; Vianna, 1991; Stragevitch, 1992). Neste trabalho, novas células foram construídas e com novas modificações. Uma descrição da célula e da montagem experimental é apresentada no Apêndice B, tópico B.4, na página 245.

As medidas de temperatura foram efetuadas por meio de termômetros de resistência de platina PT100 Ω e indicadores digitais modelo PJ-Ih para a conversão da resistência medida, manufaturados pela Ecil S.A. Os termômetros de resistência foram calibrados com o auxílio de termômetros padrões. O procedimento de calibragem é apresentado no Apêndice B, tópico B.2, na página 231.

Os reagentes foram utilizados tal como supridos pelo fabricante, sem nenhum procedimento adicional de purificação. Etanol, Merck, para análise (p.a.), teor mínimo 99,8% determinado por cromatografia gasosa (CG). Ciclohexano, Merck, p.a., mínimo 99,5% CG. Exceção para a água que foi destilada e deionizada com resinas trocadoras de ions manufaturadas pela Permution Equipamentos e Produtos Químicos Ltda. Todos os reagentes foram submetidos a testes usando a técnica cromatográfica adotada para as análises. Em nenhum caso foram observados picos extras nos cromatogramas.

Várias misturas ternárias foram preparadas a fim de se cobrir toda a faixa de miscibilidade parcial. A escolha das misturas sempre foi feita com base nos diagramas já reportados na literatura. Com essa informação prévia sobre o sistema foi possível economizar esforço experimental evitando que várias linhas de amarração coincidissem. Além disso, também foi possível preparar as misturas de modo que os volumes de ambas as fases fossem sempre aproximadamente iguais, evitando que a interface ficasse próxima dos pontos de amostragem, eliminando assim o risco de contaminação da amostra com outra fase.

As misturas foram preparadas diretamente na célula de ELL, o mais rapidamente possível para minimizar a absorção de umidade. Após isso, a célula era vedada com septos, conectada ao banho termostático, e estabelecida a recirculação de água através do encamisamento. O banho utilizado, marca MLW, modelo MK 70, com a ligação externa manteve a temperatura controlada dentro de $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$.

Usando um agitador magnético, cada mistura foi agitada vigorosamente por um período de pelo menos 1h após a temperatura ter sido estabilizada. Testes preliminares mostraram que um período de decantação de 2h seria suficiente para que não fossem mais observadas variações nas composições maiores do que o erro experimental. Ou seja, 2h de decantação seriam suficientes para que o equilíbrio fosse atingido. Entretanto, na prática, o tempo de decantação foi sempre de pelo menos 5h. Isso foi devido ao fato de que os padrões para as análises eram preparados diariamente durante a decantação, e esse processo demandava em torno de 5h.

Na sequência, amostras de ambas as fases em equilíbrio eram tomadas com uma seringa de 1 ml, aquecida pelo menos 5°C acima da temperatura da mistura para evitar a separação de fases na mesma. As amostras, cada uma de $\frac{1}{2}$ ml, eram imediatamente injetadas em um frasco vedado com um septo, no qual já havia previamente igual quantidade de um solvente capaz de manter a mistura homogênea. Para a mistura água/etanol/ciclohexano foi utilizada acetona como solvente, marca Merck, p.a., mínimo 99,5% (CG), desidratada.

As análises foram efetuadas com um cromatógrafo a gás Varian STAR 3400 CX, acoplado a um integrador eletrônico IBDHTM. Foi usado o detetor de condutividade térmica e hidrogênio ultra puro, de origem eletrolítica, 99,999% (CG), como gás de arraste a uma vazão

de 36 ml/min. A separação dos componentes foi feita com uma coluna empacotada PorapakTM Q 80/100, aço inox, 2 m × 1/8", operada entre 180(1 min) e 210°C, a uma taxa de 30°C/min.

Cada uma das amostras foi analisada pelo menos três vezes, sendo o valor final tomado como a média. O pico do solvente era automaticamente descartado pelo integrador. Um padrão diferente para cada fase foi preparado gravimetricamente, o mais próximo possível da mistura sendo analisada. O procedimento de preparação dos padrões é apresentado no Apêndice B, tópico B.3, na página 240. As frações molares foram reprodutíveis dentro de $\pm 0,003$.

Cada linha de amarração foi posteriormente confirmada repetindo-se o procedimento de amostragem e análise. Nos casos em que houveram discordâncias maiores do que o desvio padrão de $\pm 0,003$, a linha de amarração foi novamente repetida.

Com esta metodologia foi levantado o sistema água (1)/etanol (2)/ciclohexano (3), a 25 e 50°C. No próximo subtópico, as linhas de amarração obtidas são comparadas com os dados da literatura. A listagem dos dados experimentais pode ser encontrada no Apêndice B, tópico B.5, na página 248.

Comparação com os Sistemas Teste da Literatura

O diagrama de ELL do sistema teste água (1)/etanol (2)/ciclohexano (3), a 25°C, determinado experimentalmente neste trabalho, é comparado com os dados de Bueno (1990) e Moriyoshi *et al.* (1991) na Figura 3.1-1. A concordância entre os dados deste trabalho e os dos outros dois autores pode ser visualmente constatada. Para facilitar essa visualização, na Figura 3.1-2 é apresentada a distribuição do etanol entre as fases.

Além da comparação visual, são necessários números comprovando a reprodução dos dados. Por esse motivo é que foi desenvolvido o método de interpolação de linhas de amarração apresentado no Apêndice B, tópico B.1, na página 223. Com esta metodologia, o propósito original era o de se conseguir linhas de amarração interpoladas dentro dos desvios padrões experimentais, e isso foi conseguido conforme demonstrado naquele tópico.

Entretanto, aplicação da metodologia simultaneamente aos dados de Bueno (1990) e Moriyoshi *et al.* (1991) revelou que isso não seria possível com esses dados, tal como pode ser

confirmado na Figura 3.1-3, onde foram obtidos desvios acima dos $\pm 0,003$ assumidos previamente. Dessa forma, agora espera-se que a reprodutibilidade seja considerada se os desvios observados estiverem nas mesmas faixas daqueles apresentados pelos dados de Bueno (1990) e Moriyoshi *et al.* (1991), como apresentado Figura 3.1-3.

A Figura 3.1-3 ainda apresenta outra característica importante. Os maiores desvios são observados em composições menores de 5% molar de etanol, ou seja, as linhas de amarração mais próximas da base do diagrama. Isso se deve principalmente aos erros experimentais que relativamente têm muito mais peso nesta região já que composições muito pequenas precisam ser medidas. Muitas dessas composições possuem valores até menores do que os próprios desvios. O mesmo ocorre quando a técnica de interpolação é aplicada. Por exemplo, esses desvios são grandes relativamente às frações molares do ciclohexano na fase I, e por isso projetam desvios igualmente grandes, só que agora em relação a frações molares de maior grandeza, como as do etanol na fase I.

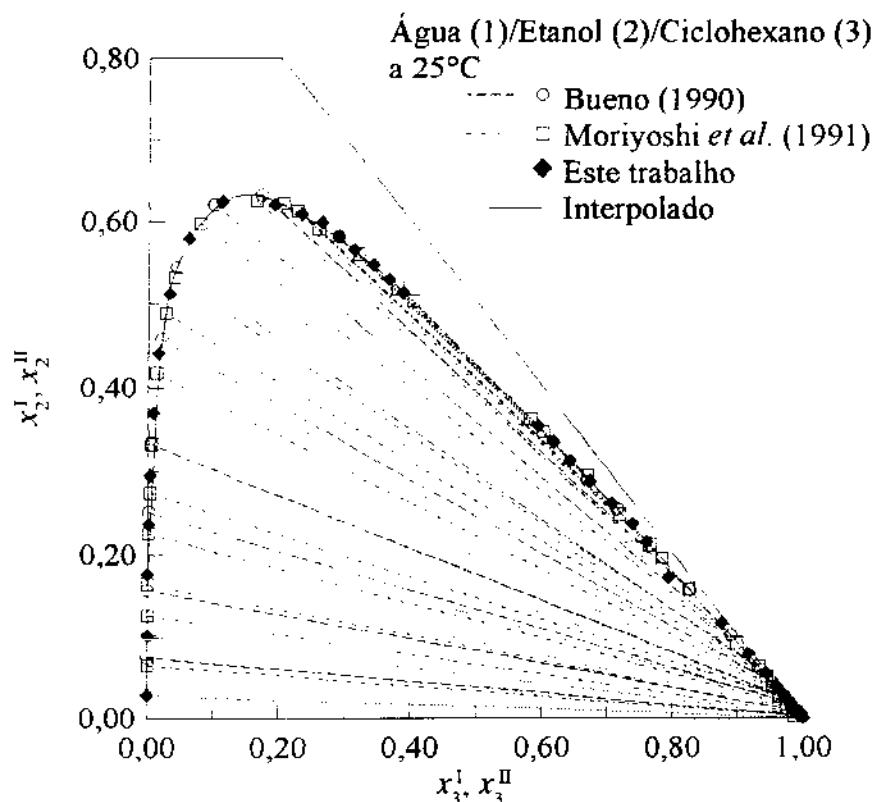


Figura 3.1-1. Diagramas de ELL dos sistemas teste, a 25°C.

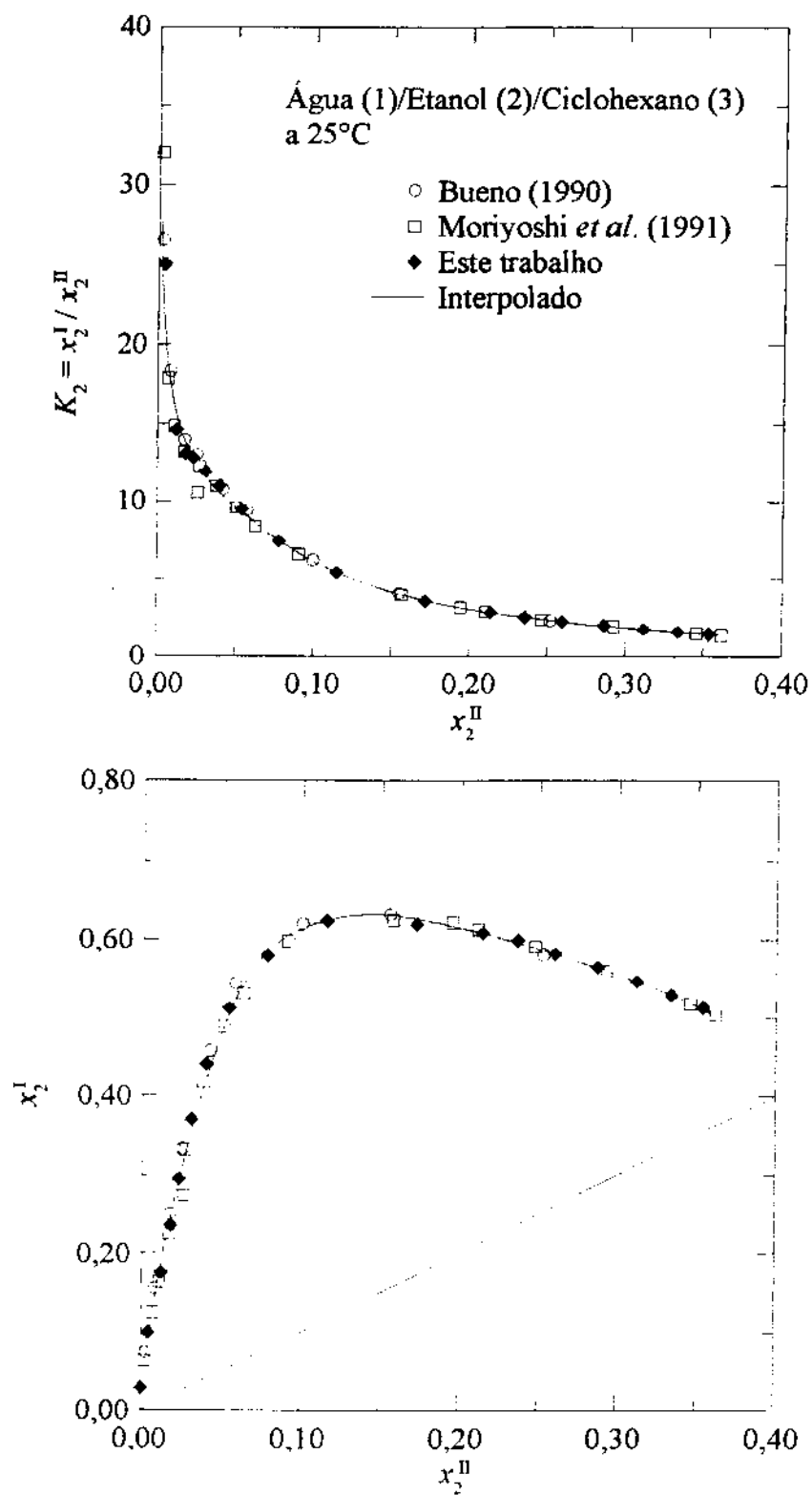


Figura 3.1-2. Distribuição do etanol nos sistemas teste, a 25°C.

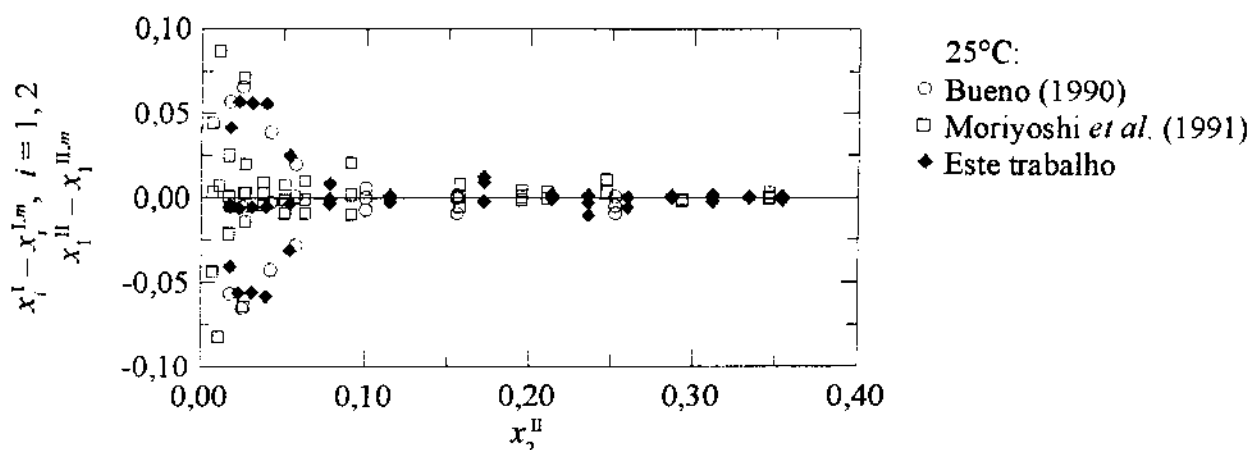


Figura 3.1-3. Dispersão das linhas de amarração interpoladas, a 25°C. Interpolação efetuada simultaneamente nos dados de Bueno (1990) e Moriyoshi *et al.* (1991).

O mesmo procedimento foi aplicado para os dados determinados a 50°C. Entretanto, como pode ser observado nas Figuras 3.1-4 e 3.1-5, há uma sensível discordância entre as linhas de amarração da região mais próxima do ponto crítico. A inconsistência dessas linhas de amarração reportadas por Moriyoshi *et al.* (1991) pôde ser confirmada experimentalmente. Para isso, as composições medidas por esses autores foram usadas para preparar misturas com composições globais equivalentes. Quando aquecidas a 50°C, miscibilidade total foi observada.

Mais uma prova dessa inconsistência é apresentada na Figura 3.1-7. Nessa figura, além dos dados a 50°C, são mostrados os dados a 40 e 60°C, reportados na literatura por Liehr (1987) e Stephenson (1992). Assim, é de se esperar que os dados a 50°C se situem entre os dados a 40 e 60°C. Isso acontece para os dados medidos neste trabalho, mas não para as referidas linhas de amarração medidas por Moriyoshi *et al.* (1991).

Dessa forma, no procedimento de comparação numérica foi excluída a extensão em que a discordância foi comprovada. A dispersão observada nas linhas de amarração interpoladas é apresentada na Figura 3.1-6.

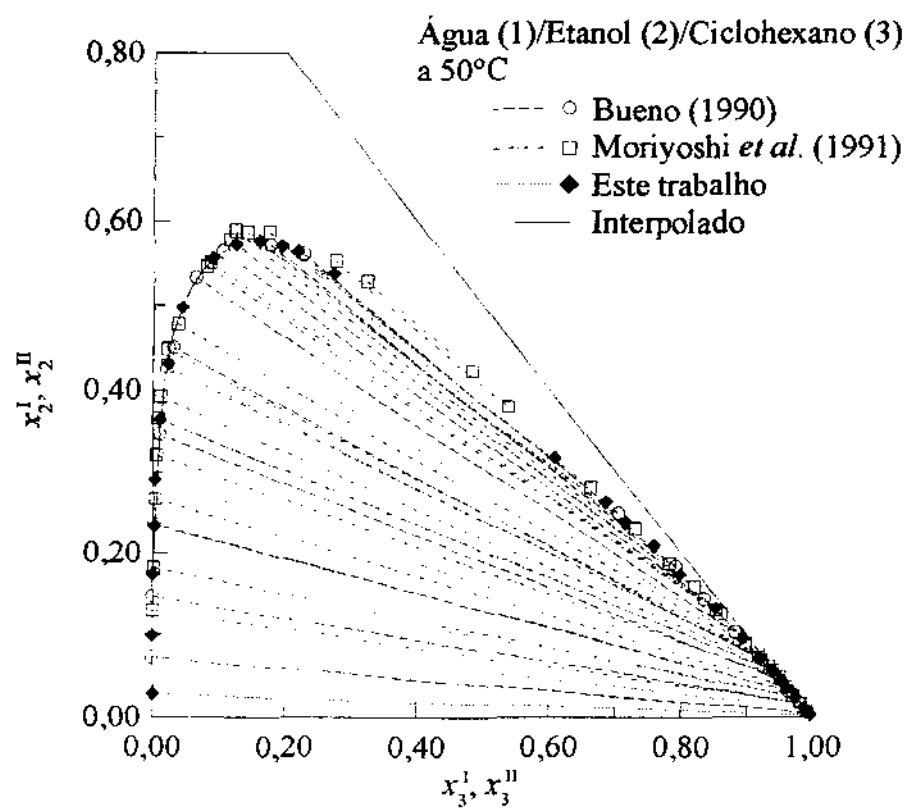


Figura 3.1-4. Diagramas de ELL dos sistemas teste, a 50°C.

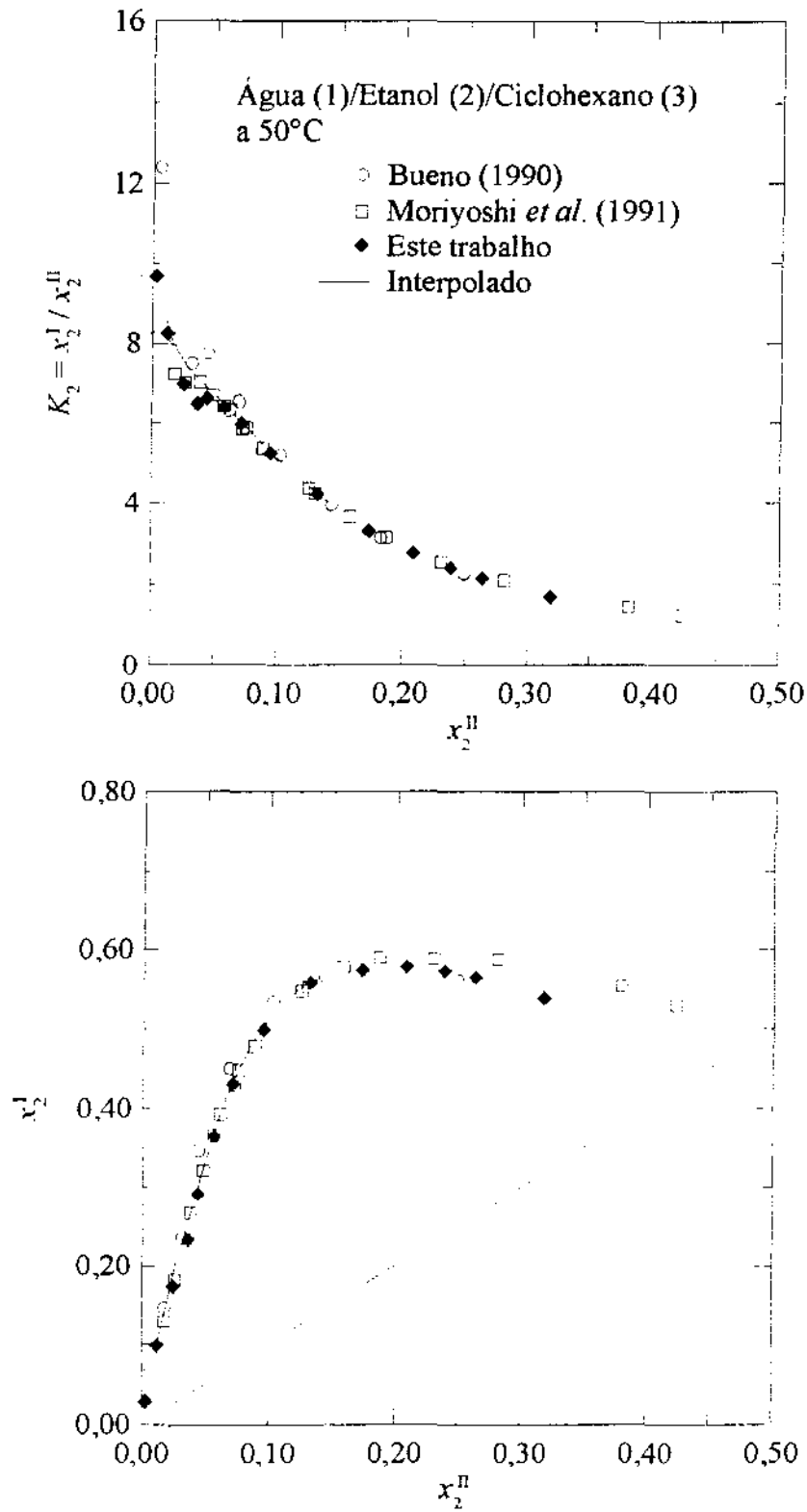


Figura 3.1-5. Distribuição do etanol nos sistemas teste, a 50°C.

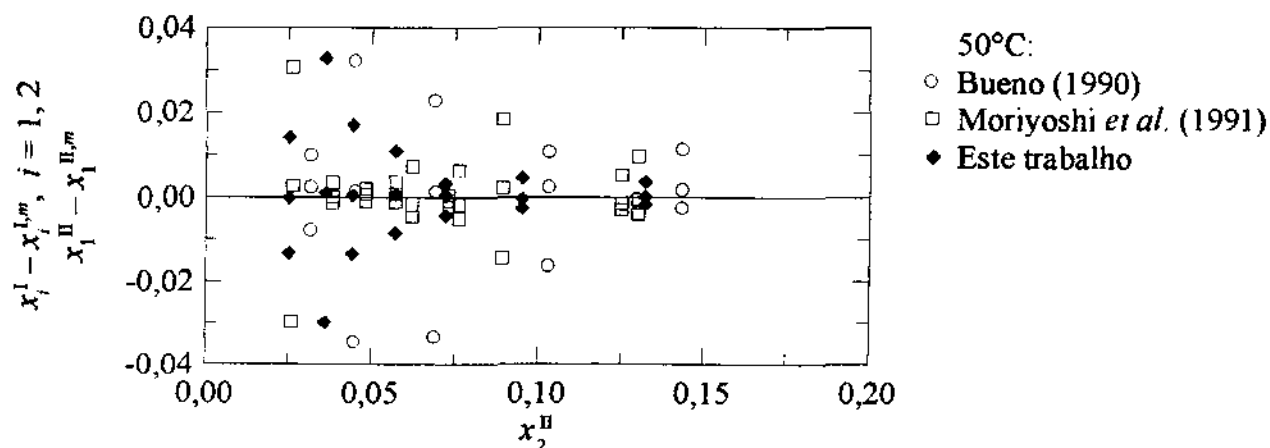


Figura 3.1-6. Dispersão das linhas de amarração interpoladas, a 50°C. Interpolação efetuada simultaneamente nos dados de Bueno (1990) e Moriyoshi *et al.* (1991).

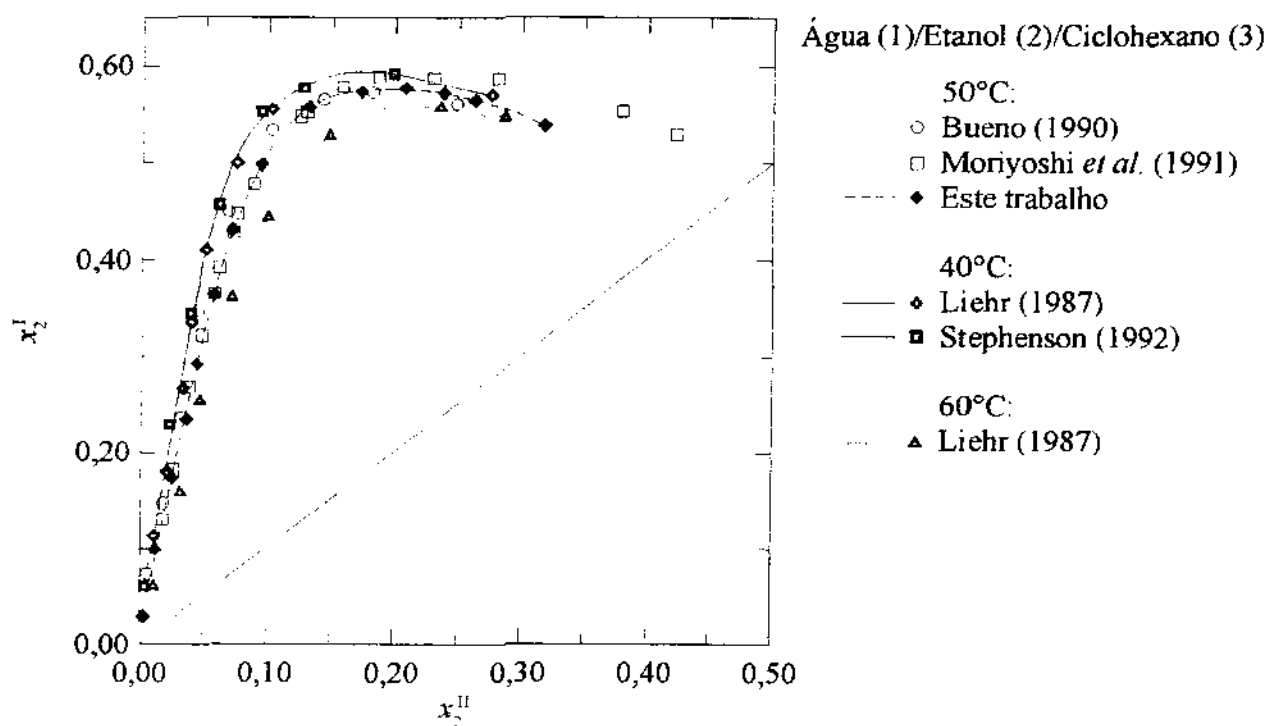


Figura 3.1-7. Distribuição do etanol nos sistemas teste, a 40, 50, e 60°C.

3.2. Sistemas de Extração de Aromáticos

Conforme já apresentado previamente, um dos objetivos deste trabalho é estudar e compreender melhor as combinações de solventes para a extração de aromáticos, especialmente as misturas do tipo amida/glicol. Há várias amidas e glicóis que satisfazem aos requisitos básicos para a extração de aromáticos, discutidos por Lo *et al.* (1983), como por exemplo, densidade e ponto de ebulição. Entre os mais comuns e acessíveis foram selecionados *N,N*-dimetilformamida (DMF), etileno glicol (EG), e dietileno glicol (DEG). Dessa forma, as combinações de solventes estudadas experimentalmente neste trabalho foram DMF/EG e DMF/DEG.

Entre os hidrocarbonetos, duas classes distintas em faixas de ebulição foram escolhidas para comporem as misturas com DMF e os glicóis: ciclohexano/benzeno e *n*-heptano/tolueno. O uso variado de hidrocarbonetos também será importante posteriormente para a determinação de parâmetros de métodos de contribuição de grupos a partir dos dados experimentais obtidos neste trabalho.

Para cobrir toda a faixa de composição escolheu-se estudar três planos na região bifásica do sistema quaternário, determinados por razões molares $R = \text{solvente 1/solvente 2}$ iguais a 1/3, 1/1 e 3/1. Além disso, também foram estudados os sistemas ternários em que um dos solventes não esteja presente. Isso garantiu que toda a faixa de composição relativa dos dois solventes fosse coberta, conforme ilustrado na Figura 3.2-1.

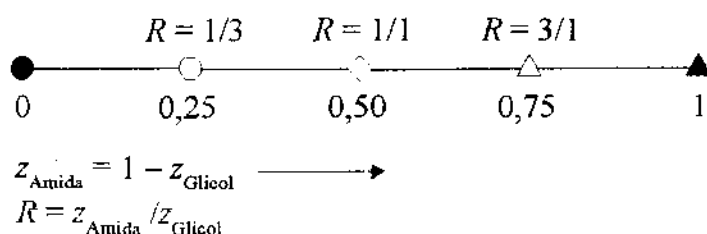


Figura 3.2-1. Composições das combinações de solventes estudadas experimentalmente nos sistemas alifático (1)/aromático (2)/amida (3)/glicol (4). $z_{\text{Amida}} = 0$ corresponde ao ternário 1/2/4, e $z_{\text{Amida}} = 1$ corresponde ao ternário 1/2/3, em que z é a fração molar na combinação.

Para alguns dos sistemas ternários há dados na literatura. Entretanto, conforme mostrado no tópico 3.3 na página 38, além de haver discordância entre os dados dos vários autores, as temperaturas também não correspondem às estudadas neste trabalho. Dessa forma, todos os sistemas ternários envolvendo os alifáticos e os aromáticos com a amida e os glicóis puros foram medidos.

Os sistemas ternários com DMF pura como solvente foram os mais difíceis de serem medidos, os quais apresentam uma faixa de miscibilidade parcial muito pequena. Por isso, foram também medidos os sistemas binários de ambos os alifáticos com DMF.

Não somente cobrir toda a faixa de composição, mas também uma faixa de temperatura razoável foram preocupações constantes durante a aquisição dos dados. Além disso, também foram levadas em consideração temperaturas de interesse industrial. A extração de aromáticos é feita industrialmente em temperaturas em torno de 50°C. Dessa forma, todos os dados experimentais foram obtidos nas temperaturas de 25, 40 e 55°C. Todos os diagramas isotérmicos foram medidos à pressão aproximadamente atmosférica.

Foram empregados os mesmos equipamentos descritos no tópico 3.1 na página 26. A técnica experimental utilizada é bastante similar à descrita naquele tópico. A célula de ELL e a montagem experimental são apresentados no Apêndice B, tópico B.4, na página 245. O procedimento de calibragem dos termômetros de resistência, empregados nas medidas de temperatura, é apresentado no Apêndice B, tópico B.2, na página 231.

Os reagentes foram utilizados tal como supridos pelo fabricante, sem nenhuma purificação adicional. Ciclohexano, Merck, p.a., mínimo 99,5% CG. Benzeno, Merck, p.a., mínimo 99,7% CG. *n*-Heptano, Merck, extra puro, teor >99% CG. Tolueno, Merck, p.a., mínimo 99,5%. DMF, Merck, 99,5% CG. EG, Merck, p.a., mínimo 99,5% CG. DEG, Merck, teor >99% CG. Ainda foram usados mais dois reagentes como solventes para as análises cromatográficas: 1,4-Dioxano, Merck, p.a., mínimo 99,5% CG, para as misturas de ciclohexano com benzeno, e Etanol, Merck, p.a., mínimo 99,8% CG, para as misturas de *n*-heptano com tolueno. Todos os reagentes foram submetidos a testes usando a técnica cromatográfica adotada para as análises. Em nenhum caso foram observados picos extras nos cromatogramas.

Na aquisição de dados experimentais de ELL é importante alguma informação prévia sobre o equilíbrio de fases do sistema a ser estudado, por várias razões: ser possível a distribuição das linhas de amarração por toda a faixa de miscibilidade parcial; economizar esforço experimental evitando que linhas de amarração coincidam ou fiquem muito próximas; permitir a preparação das misturas de modo que os volumes de ambas as fases sejam sempre aproximadamente iguais, evitando que a interface fique próxima dos pontos de amostragem, eliminando assim o risco de contaminação da amostra com outra fase; preparar as misturas de referência para as análises cromatográficas, as quais devem estar o mais próximo possível das composições das fases em equilíbrio.

Entretanto, para a maioria dos sistemas estudados não havia nenhuma informação. Assim, inicialmente, três linhas de amarração foram determinadas de forma aleatória. Com base nessas linhas de amarração, usando um modelo como NRTL ou UNIQUAC, foi possível uma estimativa inicial do diagrama de fases para orientar o levantamento experimental dos pontos seguintes. À medida que aumentava o número de linhas de amarração disponíveis, uma orientação mais precisa era possível.

A preparação das misturas para a carga das células, termostatização, agitação, decantação, e amostragem das fases em equilíbrio foram efetuadas exatamente conforme descrito na técnica experimental a partir da página 26. Neste caso, entretanto, as amostras foram mantidas homogêneas com novos solventes. Para as misturas de ciclohexano com benzeno foi usado 1,4-dioxano, e etanol para as misturas de *n*-heptano com tolueno. As quantidades de solvente empregadas podem ser encontradas na Tabela B.3-1 na página 241.

As análises também foram efetuadas conforme já descrito a partir da página 26. O procedimento de preparação dos padrões é apresentado no Apêndice B, tópico B.3, na página 240. Nas análises das misturas de extração de aromáticos, entretanto, a separação dos componentes foi feita com uma coluna empacotada 10% CarbowaxTM 20M sobre ChromosorbTM W-HP, 80/100, aço inox, 2m × 1/8". Um resumo das condições de operação do cromatógrafo é apresentado na Tabela B.3-1 na página 241. Assim como anteriormente, as frações molares foram reproduzíveis dentro de $\pm 0,003$.

Cada linha de amarração foi posteriormente confirmada repetindo-se o procedimento de amostragem e análise. Nos casos em que houveram discordâncias maiores do que o desvio padrão de $\pm 0,003$, a linha de amarração foi novamente repetida.

Com esta metodologia foram medidos os sistemas discutidos no início deste tópico. Considerando as diferentes temperaturas, 53 diagramas de fases diferentes foram medidos, totalizando 404 linhas de amarração. A listagem dos dados experimentais e os diagramas de fases podem ser encontrados no Apêndice B, tópico B.6, a partir da página 250. Para encontrar rapidamente a listagem dos dados ou o diagrama de fases de um sistema específico, pode ser usado o guia da Tabela B.6-1 na página 251.

Para alguns dos sistemas ternários estudados há dados na literatura. Mesmo assim, pelo fato de serem dados incompletos em relação à proposta deste trabalho, o levantamento experimental foi feito. Com isso, no tópico seguinte é feita uma breve discussão sobre a comparação dos dados obtidos neste trabalho e os respectivos reportados na literatura.

3.3. Comparação com a Literatura

Conforme discutido no tópico anterior, alguns dos sistemas ternários estudados neste trabalho já haviam sido reportados na literatura. Porém, como mostrado neste tópico, são apenas alguns sistemas e não cobrem as faixas de temperatura desejadas. Além disso, em geral, dados reportados por dois autores diferentes apresentam discordâncias. Com isso, todos esses sistemas foram determinados. Dessa forma, neste tópico esses dados são comparados com aqueles obtidos neste trabalho a fim de mostrar as concordâncias, bem como discutir as discordâncias.

Neste caso poderia ter sido aplicado o método de interpolação de linhas de amarração, tal como feito e discutido no tópico 3.1 na página 28 para os sistemas teste. Entretanto, os conjuntos de dados da literatura em questão não são completos o suficiente para essa tarefa. Assim, a comparação apresentada aqui é essencialmente qualitativa, sem o aparato numérico empregado para os sistemas teste.

Os sistemas binários e ternários com DMF pura apresentam uma faixa de miscibilidade parcial muito pequena e uma grande variação com a temperatura, conforme mostram as Figuras B.6-5c (página 268) e B.6-12d (página 286), e foram os mais difíceis de serem medidos. Esses sistemas apresentaram o maior índice de repetição dos experimentos. Dessa forma, discordância entre os dados de autores diferentes não foi surpresa.

Para o sistema ciclohexano (1)/DMF (3) dados são apresentados na literatura por Surový *et al.* (1982) e Hradetzky *et al.* (1989). A Figura 3.3-1 apresenta o diagrama de ELL, em que a curva é o diagrama calculado pelo modelo NRTL para facilitar a visualização dos pontos experimentais. Os parâmetros NRTL foram estimados a partir dos dados da literatura apenas. Qualitativamente, há uma concordância entre todos os dados experimentais.

A solubilidade a 25°C pode ser comparada diretamente com o valor de Surový *et al.* (1982), como mostrado na primeira parte da Tabela 3.3-1. Para a fase I a diferença é perfeitamente explicada já que o desvio padrão das medidas feitas neste trabalho é $\pm 0,003$. Entretanto, para a fase II, ocorre uma diferença de 0,008. Surový *et al.* (1982) reportaram um desvio de $\pm 0,005$ para os sistemas ternários, o que, com os $\pm 0,003$ deste trabalho, explicaria a diferença ocorrida. Por outro lado, esses autores afirmam que os dados de solubilidade mútua teriam uma precisão maior, $\pm 0,001$. Neste caso, os erros experimentais em questão não seriam suficientes para esclarecer a diferença e dados de um terceiro autor seriam necessários. Entretanto, conforme mencionado no início deste tópico, essa diferença pode ser atribuída às dificuldades de medir esse sistema.

Para o sistema *n*-heptano (1)/DMF (3) dados são apresentados na literatura por Steib (1965), Surový *et al.* (1982), e Hradetzky *et al.* (1989). A Figura 3.3-2 apresenta o diagrama de ELL, em que, novamente, a curva é o diagrama calculado pelo modelo NRTL para facilitar a visualização dos pontos experimentais. Os parâmetros NRTL foram estimados a partir dos dados da literatura apenas, excluindo três pontos apresentados por Steib (1965) nas temperaturas de 20, 40 e 60°C que claramente destoam dos demais. Para os demais pontos, qualitativamente, há uma concordância.

As solubilidades a 25 e 40°C podem ser comparadas diretamente com os valores de Surový *et al.* (1982), como mostrado na segunda parte da Tabela 3.3-1. Todas as diferenças podem ser explicadas pelos desvios padrões observados.

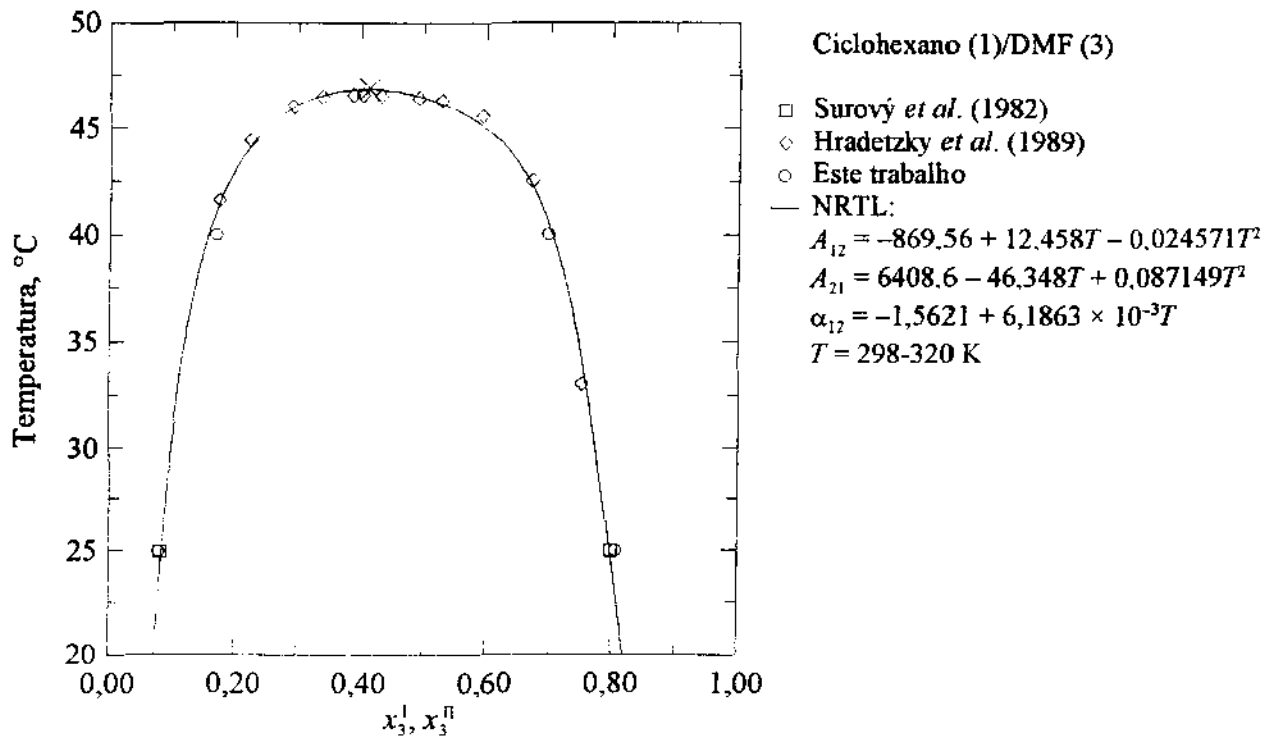


Figura 3.3-1. Diagrama de ELL para o sistema binário ciclohexano (1)/DMF (3).

Tabela 3.3-1. Comparação de solubilidades mútuas, frações molares experimentais de ELL.

Temperatura		Fase I		Fase II	
°C	Referência	x_1	x_3	x_1	x_3
Ciclohexano (1)/DMF (3)					
25	Surový <i>et al.</i> (1982)	0,918	0,082	0,201	0,799
	Este trabalho	0,920	0,080	0,193	0,807
	(Diferença:)	0,002		0,008	
<i>n</i> -Heptano (1)/DMF (3)					
25	Surový <i>et al.</i> (1982)	0,928	0,072	0,079	0,921
	Este trabalho	0,927	0,073	0,084	0,916
	(Diferença:)	0,001		0,005	
40	Surový <i>et al.</i> (1982)	0,883	0,117	0,111	0,889
	Este trabalho	0,886	0,114	0,116	0,884
	(Diferença:)	0,003		0,005	

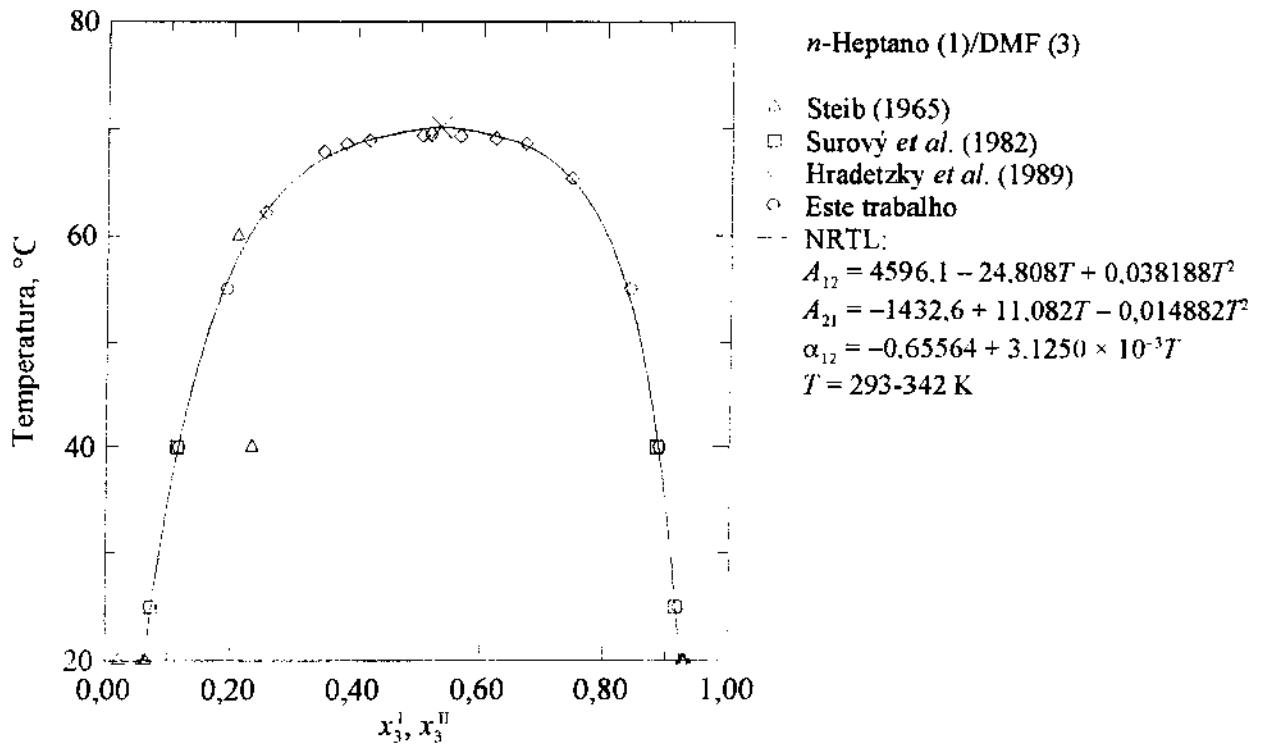


Figura 3.3-2. Diagrama de ELL para o sistema binário *n*-heptano (1)/DMF (3).

Para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3) não há dados na literatura exatamente a 25°C, porém, a 24°C (Kikic *et al.*, 1975). Essa pequena diferença de temperatura permite que uma comparação qualitativa possa ser feita, ilustrada na Figura 3.3-3. Embora esse sistema apresente uma grande variação com a temperatura, conforme apresentado na Figura B.6-12d na página 286, comparando com a Figura 3.3-3 conclui-se facilmente que apenas 1°C não é suficiente para explicar as grandes diferenças observadas.

Diante dessa contradição, para auxiliar na análise dos dados, também foram apresentados na Figura 3.3-3 os dados a 20°C, reportados por Kreft *et al.* (1990). Com isso duas incompatibilidades podem ser observadas: na fase I, fase à esquerda na Figura 3.3-3, as duas curvas binodais, a 20 e 24°C, cruzam-se, o que não é esperado para este sistema a diferentes temperaturas; na fase II, fase à direita na Figura 3.3-3, observa-se uma solubilidade menor a 24°C do que a 20°C, comportamento que também não é esperado neste caso. Com isso, conclui-se que um desses conjuntos de dados, ou ambos, são inconsistentes, e foram considerados inadequados para fins de comparação. A região bifásica maior encontrada por

Kikic *et al.* (1975) pode ter sido causada pela presença de água na DMF, a qual aumenta a região heterogênea devido à pequena solubilidade com os hidrocarbonetos.

Adicionalmente, como mostrado acima, os dados deste trabalho para *n*-heptano (1)/DMF (3) concordam com os de Surový *et al.* (1982). Assim, para reforçar as conclusões sobre o ternário *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3), os dados para o par *n*-heptano (1)/DMF (3), de Surový *et al.* (1982), também foram apresentados na Figura 3.3-3. Como pode ser observado, os dados ternários deste trabalho seguem a mesma tendência do binário, estando de acordo com os de Surový *et al.* (1982).

Para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3) a 40°C, dados são apresentados na literatura por Heinrich e Dojčanský (1975) e por Surový *et al.* (1982). A Figura 3.3-4 apresenta a comparação. Uma boa concordância pode ser observada para os dados deste trabalho e os de Surový *et al.* (1982). Também concordam com os dados de Heinrich e Dojčanský (1975), exceto para alguns pontos na fase I, fase à esquerda na Figura 3.3-4(a), à medida que se aproxima da base do diagrama, indicando a inconsistência desses pontos.

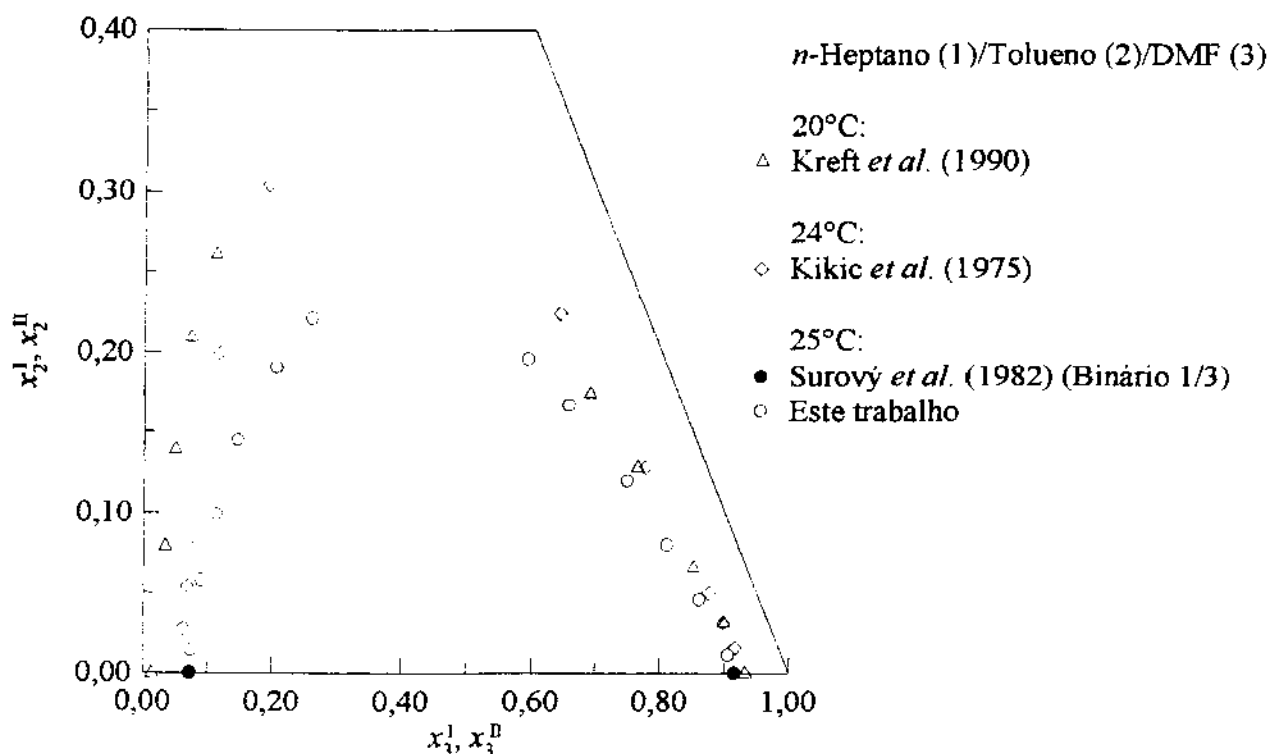


Figura 3.3-3. Diagrama de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3).

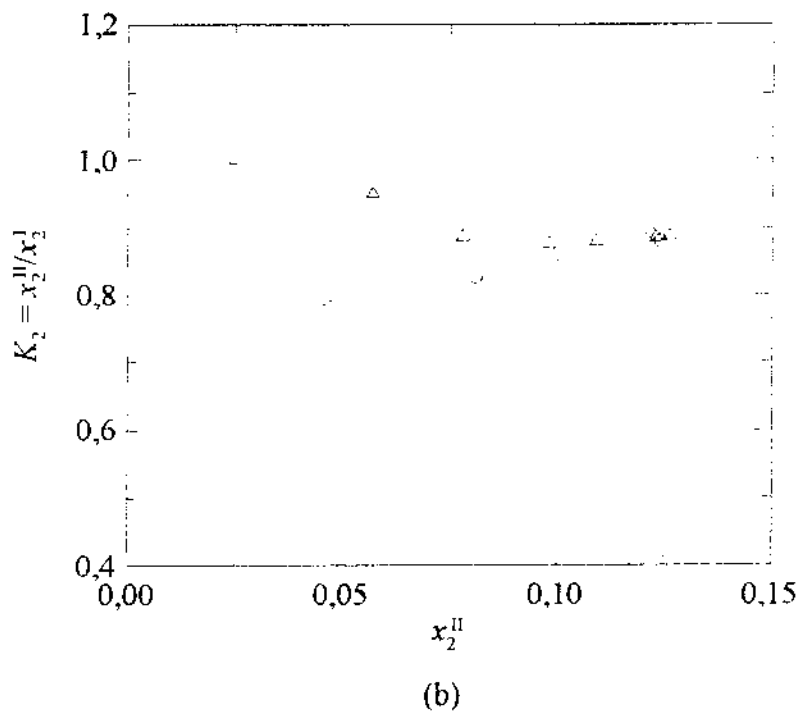
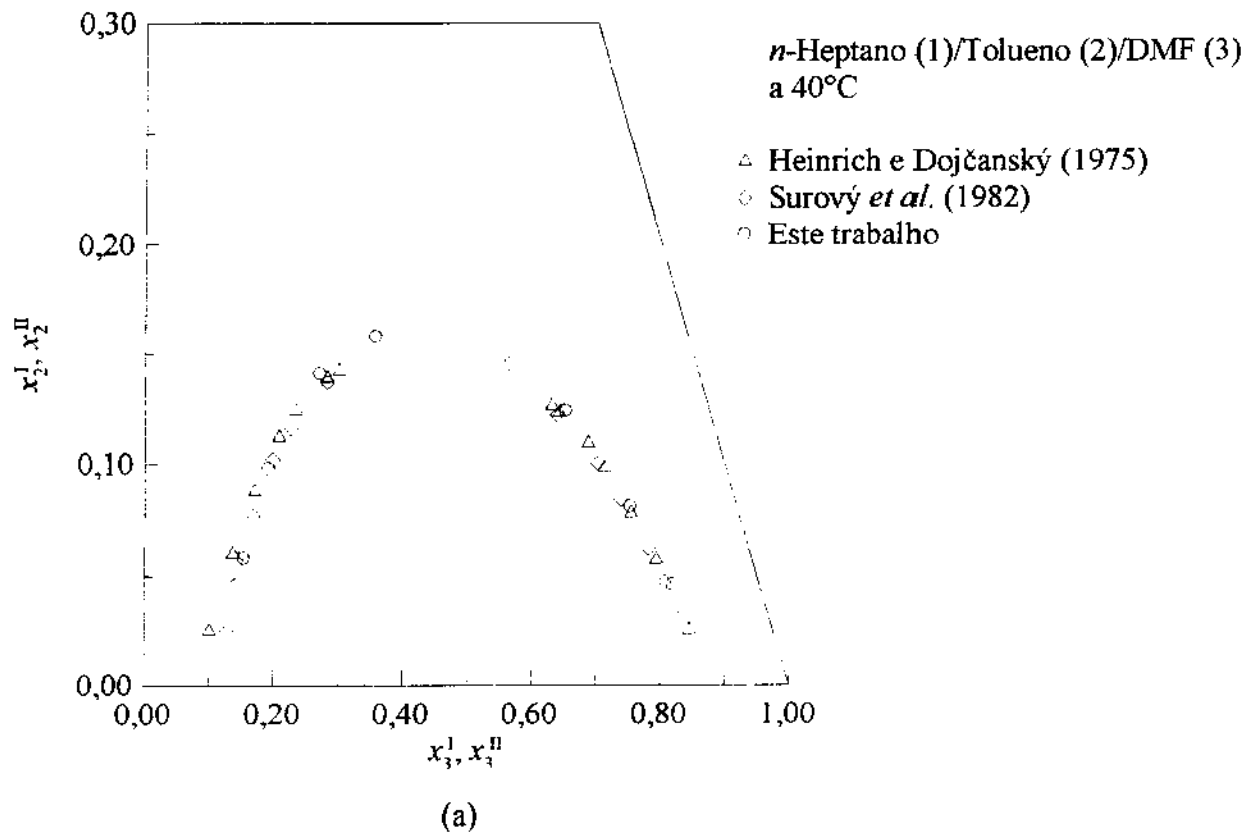


Figura 3.3-4. Sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3) a 40°C. (a) Diagrama de ELL; (b) Fatores de distribuição do tolueno.

Para evidenciar mais essa inconsistência, na parte (b) da Figura 3.3-4 são apresentados os fatores de distribuição do tolueno, onde os dados de Heinrich e Dojčanský (1975) apresentam um comportamento não usual, diferente dos dados deste trabalho e Surový *et al.* (1982), os quais concordam entre si. As diferenças no fator de distribuição ocorrem exatamente nos pontos onde a discordância é observada no diagrama de fases da Figura 3.3-4(a).

Para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/EG (4) dados experimentais são reportados na literatura por Graczová *et al.* (1992), porém, a 50°C. Entretanto, como pode ser constatado na Figura B.6-8d na página 274, a influência da temperatura sobre este sistema é pequena. Dessa forma, qualitativamente pode ser feita uma comparação com os dados deste trabalho a 55°C.

A comparação do diagrama de fases é apresentada na Figura 3.3-5, onde pode ser observada a concordância da inclinação das linhas de amarração. Entretanto, quando é comparada a distribuição do tolueno entre as duas fases, tal como na Figura 3.3-6(a), aparentemente há uma divergência dos dados. Porém, isso deve-se à pequena escala que foi empregada na abscissa da Figura 3.3-6(a). Quando são apresentados juntamente os desvios padrões experimentais, as diferenças são explicadas.

O mesmo ocorre para os fatores de distribuição do tolueno, Figura 3.3-6(b). Neste caso, os desvios padrões dos fatores de distribuição foram estimados considerando a propagação de erros. Uma vez que o fator de distribuição seja definido por

$$K_2 = \frac{x_2^{\text{II}}}{x_2^{\text{I}}} \quad (3.3-1)$$

a estimativa do desvio padrão, considerando a propagação de erros, é dada por

$$\begin{aligned} \sigma_{K_2} &= \sqrt{\left(\frac{\partial K_2}{\partial x_2^{\text{I}}}\right)^2 \sigma_{x_2^{\text{I}}}^2 + \left(\frac{\partial K_2}{\partial x_2^{\text{II}}}\right)^2 \sigma_{x_2^{\text{II}}}^2} \\ &= \frac{\sigma_x}{x_2} \sqrt{1 + K_2^2} \end{aligned} \quad (3.3-2)$$

em que σ_x é o desvio padrão observado para as frações molares, 0,003 neste trabalho para todas as frações molares em ambas as fases.

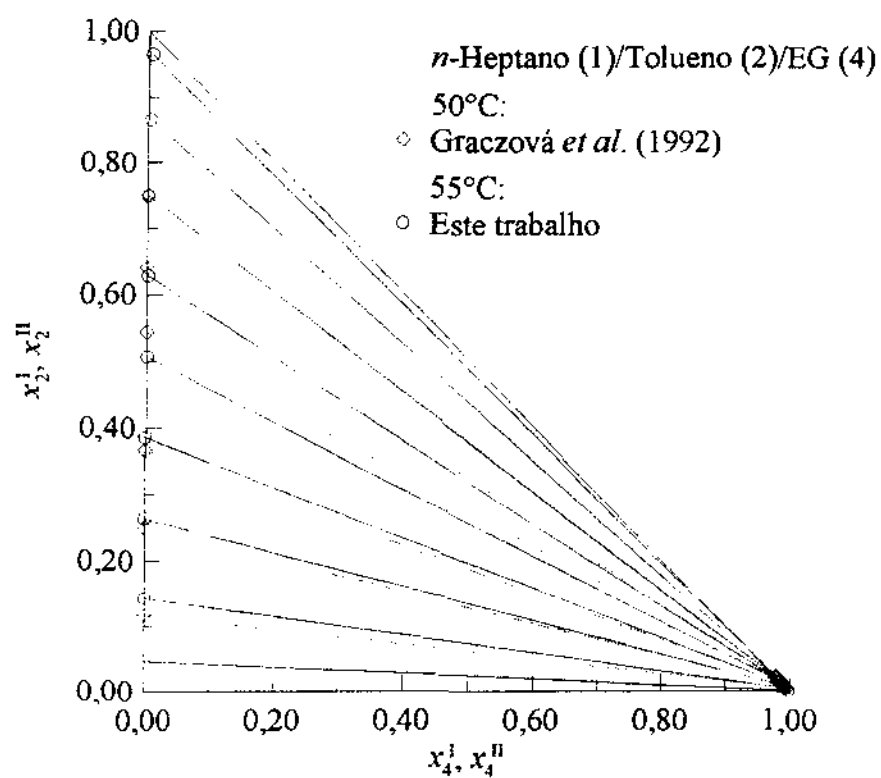
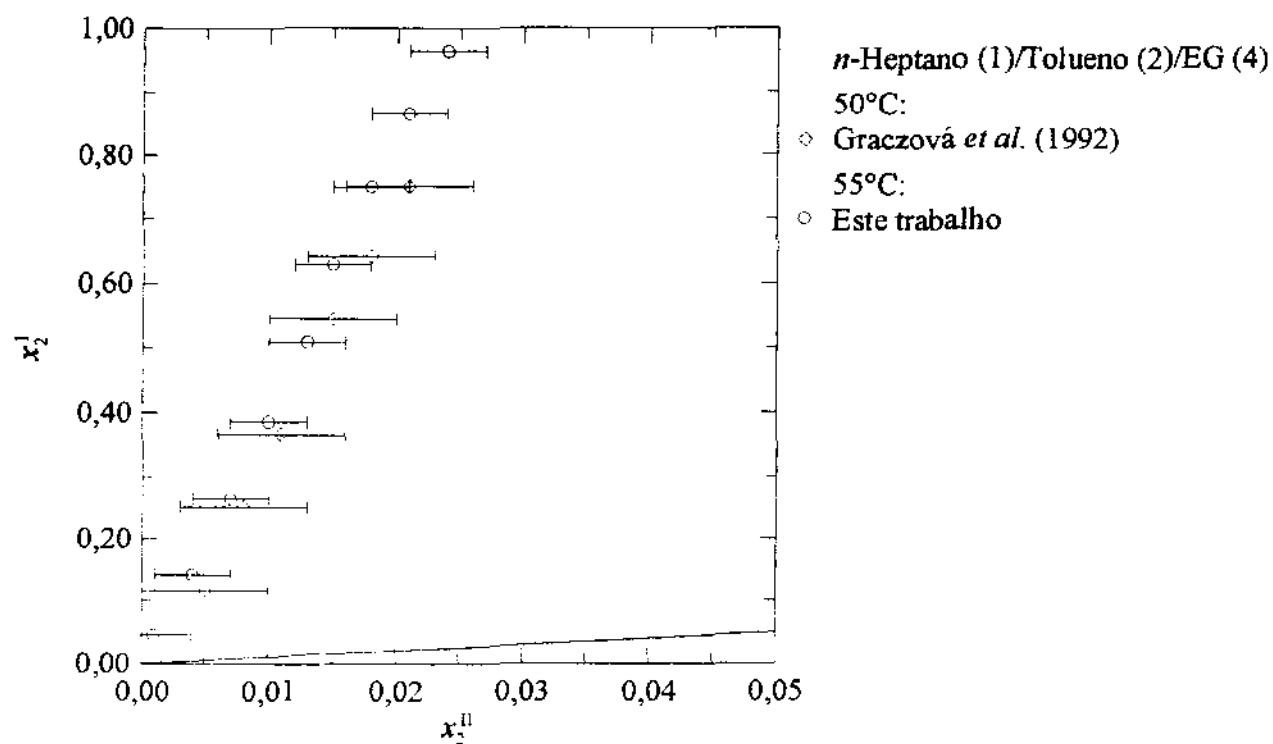
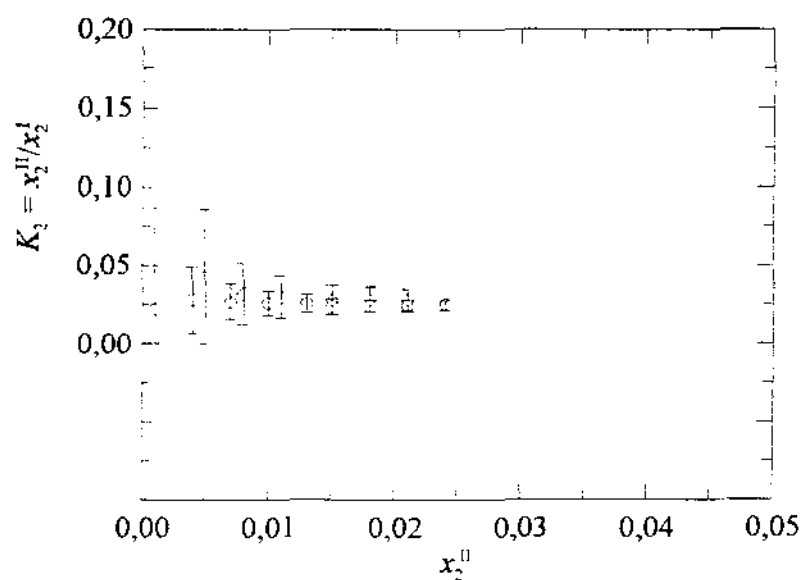


Figura 3.3-5. Diagrama de ELL do sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/EG (4).



(a)



(b)

Figura 3.3-6. Sistema n -heptano (1)/tolueno (2)/EG (4). (a) Distribuição e (b) fatores de distribuição do tolueno.

3.4. Interpretação

Neste tópico é apresentada uma análise dos dados experimentais medidos neste trabalho envolvendo as combinações de solventes para a extração de aromáticos. Essencialmente, são avaliados e discutidos os efeitos da temperatura, da composição do solvente e dos diferentes glicóis empregados. Correlação e aplicação dos dados na avaliação das combinações de solventes para a extração de aromáticos são apresentadas, respectivamente, nos tópicos 3.6, página 66, e 3.7, página 113.

Durante a discussão, apresentada ao longo deste tópico, são feitas inúmeras referências aos diagramas de fases experimentais, diagramas de seletividades, e diagramas comparando o efeito dos diferentes glicóis empregados. Esses diagramas encontram-se no tópico B.6. Para facilitar o acesso a esses diagramas, toda referência feita neste tópico aos números das figuras contendo os diagramas são seguidas do número da página (entre parênteses) onde a mesma encontra-se. Além disso, é fornecido um guia na Tabela B.6-1 na página 251 se for desejado localizar o diagrama de fases ou a listagem dos dados de um sistema específico.

Efeito da Temperatura

A influência da temperatura é pequena sobre os sistemas ternários em que o solvente é o glicol puro, como pode ser observado para o sistema ciclohexano/benzeno/EG na Figura B.6-1d (256), para *n*-heptano/tolueno/EG na Figura B.6-8d (274), para ciclohexano/benzeno/DEG na Figura B.6-15d (292), e para *n*-heptano/tolueno/DEG na Figura B.6-21d (306). Opostamente, os maiores efeitos são observados nos sistemas ternários com DMF pura como solvente, como na Figura B.6-5c (268) para ciclohexano/benzeno/DMF, e na Figura B.6-12d (286) para *n*-heptano/tolueno/DMF. O sistema ciclohexano/benzeno/DMF nem mesmo pôde ser medido a 55°C, pois, ciclohexano e DMF tornam-se totalmente miscíveis em uma temperatura em torno de 47°C.

Dados os efeitos opostos observados nos sistemas com os solventes puros, nos sistemas

quaternários a influência da temperatura diminui à medida que a composição do glicol aumenta no solvente, em proporções intermediárias às observadas nos solventes puros, como mostram as Figuras B.6-2d (261), B.6-3d (263) e B.6-4d (265) para ciclohexano/benzeno/DMF/EG, as Figuras B.6-9d (279), B.6-10d (281) e B.6-11d (283) para *n*-heptano/tolueno/DMF/EG, as Figuras B.6-16d (296), B.6-17d (298) e B.6-18d (300) para ciclohexano/benzeno/DMF/DEG, e as Figuras B.6-22d (310), B.6-23d (312) e B.6-24d (314) para *n*-heptano/tolueno/DMF/DEG.

As composições da fase I, o refinado, são claramente mais afetadas pela temperatura do que as da fase II, o extrato. Entretanto, esse efeito é pequeno nos sistemas ternários com glicol puro como solvente, como mostram as Figuras B.6-1d (256), B.6-8d (274), B.6-15d (292), e B.6-21d (306). Nos sistemas quaternários com $R = 1/3$, o efeito é significativo somente para composições apreciáveis de aromático no refinado. Nos sistemas em que o soluto é o benzeno, ocorre a partir de 50% de benzeno no refinado, conforme as Figuras B.6-2d (261) e B.6-16d (296). Para o tolueno essas composições são mais elevadas, a partir de 60% de tolueno no refinado, conforme as Figuras B.6-9d (279) e B.6-22d (310). Para as outras composições de solvente, $R = 1/1$ e $3/1$, a temperatura afeta bastante as composições do refinado em toda a faixa, como mostram as Figuras B.6-3d (263), B.6-10d (281), B.6-17d (298) e B.6-23d (312) para $R = 1/1$, e as Figuras B.6-4d (265), B.6-11d (283), B.6-18d (300) e B.6-24d (314) para $R = 3/1$.

Entre as classes de hidrocarbonetos estudadas, os sistemas com ciclohexano/benzeno são mais afetados do que os correspondentes com *n*-heptano/tolueno. Porém, o fator de distribuição do hidrocarboneto aromático entre as fases é pouco sensível à temperatura, mesmo nos sistemas com DMF pura como solvente, onde é observado o maior efeito da temperatura sobre as composições. Com isso, tem-se que a capacidade de extração dos solventes empregados é praticamente constante na faixa de temperatura estudada.

As composições do hidrocarboneto alifático são bastante afetadas, aumentando no extrato com a temperatura, especialmente para $R = 1/1$ e $3/1$, e nos sistemas com DMF pura. Desse modo, a seletividade do solvente na extração do aromático, em relação ao alifático, diminui com a temperatura. As seletividades são apresentadas nas Figuras B.6-7 (271), B.6-14 (289), B.6-20 (303) e B.6-26 (317), embora nessas Figuras seja difícil de visualizar o efeito da temperatura.

Efeito da Composição do Solvente

Para cada temperatura, a composição do solvente afeta sensivelmente o diagrama de equilíbrio de fases. À medida que a composição do glicol aumenta no solvente, a região bifásica aumenta significativamente, fazendo com que haja uma transição dos sistemas do tipo “1” para sistemas do tipo “2”, conforme mostram as Figuras B.6-6 (269), B.6-13 (287), B.6-19 (301) e B.6-25 (315).

Os sistemas ternários com DMF pura como solvente e os quaternários com $R = 3/1$ e $R = 1/1$ são do tipo “1”. Os sistemas ternários com glicol puro como solvente e os quaternários com $R = 1/3$ são do tipo “2”, exceto para o sistema ciclohexano/benzeno/DMF/DEG, como pode ser observado na Figura B.6-16d (296) ou B.6-19 (301), o qual é do tipo “1”.

Empregando DMF pura como solvente, altas capacidades são observadas, de acordo com as Figuras B.6-6 (269), B.6-13 (287), B.6-19 (301) e B.6-25 (315), e baixas seletividades, como mostram as Figuras B.6-7a (271), B.6-14a (289), B.6-20a (303) e B.6-26a (317). Nas mesmas Figuras pode ser observado um comportamento inverso quando os glicóis puros são usados como solvente, ou seja, baixas capacidades, porém, altas seletividades.

Conforme demonstrado por Weimer e Prausnitz (1966), em misturas de um solvente polar com hidrocarbonetos aromáticos, os grupos polares dos solventes agem como receptores dos elétrons π dos aromáticos. Assim, as altas capacidades apresentadas pela DMF pura como solvente podem ser interpretadas como o resultado de uma pequena tendência de associação das moléculas de DMF entre si. Com isso, mais grupos amida estariam desocupados, facilitando a interação dos elétrons π das moléculas de aromático com o grupo polar amida. Porém, a frágil estruturação da DMF permite que esta também seja quebrada por moléculas do hidrocarboneto alifático, resultando nas baixas seletividades observadas experimentalmente.

Por outro lado, as altas seletividades e baixas capacidades apresentadas pelos glicóis, quando empregados puros como solvente, são um reflexo da alta estruturação desses solventes, resultado das ligações por pontes de hidrogênio. As moléculas de hidrocarboneto encontram dificuldades em quebrar essa estrutura para interagir com o glicol.

Um aumento da quantidade de DMF no solvente aumenta o fator de distribuição do aromático entre as duas fases em todas temperaturas, ou seja, aumenta a capacidade de extração do aromático, de acordo com as Figuras B.6-6 (269), B.6-13 (287), B.6-19 (301) e B.6-25 (315). Por outro lado, para cada temperatura, diminui a seletividade em relação aos não aromáticos, como apresentam as Figuras B.6-7a (271), B.6-14a (289), B.6-20a (303) e B.6-26a (317).

Esse comportamento pode estar mostrando que a DMF é capaz de quebrar a estabilidade da estrutura do glicol. Com isso, o acesso das moléculas de aromático aos grupos polares nas moléculas de solvente seria facilitado, causando o aumento na capacidade. Contudo, a quebra da estruturação do glicol também facilita a interação dos hidrocarbonetos alifáticos, causando o decréscimo na seletividade.

Efeito do Glicol

Nos sistemas quaternários com *n*-heptano/tolueno, os diagramas de fases apresentam regiões bifásicas de tamanhos aproximadamente iguais para os glicóis empregados nas combinações de solventes, EG e DEG, como pode ser observado na Figura B.6-28 (320). A maior diferença é observada para altas composições de aromático no refinado na curva de $R = 1/3$, acima de 75% de tolueno, em que a região bifásica no sistema com DEG é menor.

Para os sistemas com ciclohexano/benzeno a extensão da região bifásica também é semelhante para os dois glicóis, conforme apresentado na Figura B.6-27 (318). Novamente, as diferenças principais acontecem em altas composições de aromático no refinado. Ocorrem acima de 45% de benzeno no refinado para $R = 1/1$, e em torno de 60% para $R = 1/3$. Em $R = 1/3$ observa-se a maior diferença, ou seja, a curva com EG é do tipo “2”, enquanto que a com DEG é do tipo “1”.

A semelhança dos diagramas de fases ocorre em cada temperatura. Dessa forma, na faixa estudada, o efeito da temperatura possui praticamente a mesma proporção sobre os sistemas com os diferentes glicóis.

Embora as combinações com EG e DEG apresentem regiões bifásicas semelhantes, as composições do hidrocarboneto aromático na fase II, o extrato, são completamente distintas, sendo maiores nos sistemas com DEG. Com isso, os fatores de distribuição do hidrocarboneto aromático entre as fases é mais elevado nesses sistemas, ou seja, a combinação de solventes DMF/DEG possui capacidades de extração dos aromáticos maiores do que a combinação DMF/EG. Por outro lado, a combinação DMF/DEG também solubiliza maiores quantidades do hidrocarboneto alifático. Conseqüentemente, a combinação DMF/DEG apresenta seletividades mais baixas do que DMF/EG.

Os comportamentos distintos observados para os dois glicóis poderiam ser explicados pela diferença de tamanho das moléculas de glicol. Além disso, há mais grupos metileno apolares no DEG do que no EG, bem como não pode ser desconsiderada a presença do heteroátomo no DEG, dificultando, dessa forma, as conclusões. Contudo, como resultado, por ser uma molécula menor, o EG deve estar formando uma estrutura mais difícil de ser quebrada pelas moléculas de hidrocarboneto, resultando nas menores capacidades e maiores seletividades observadas experimentalmente.

Somente com uma análise direta dos dados medidos ainda não é possível indicar qual a combinação mais recomendada para a extração de aromáticos. Uma avaliação mais completa, em que várias combinações de solventes são comparadas, é apresentada no tópico 3.7 a partir da página 113.

3.5. Modelos para a Correlação dos Sistemas Quaternários

O objetivo da correlação, discutida neste tópico e no seguinte, é de representar quantitativamente os sistemas quaternários, de modo que possam ser empregados na avaliação das combinações de solventes na extração de aromáticos. Os modelos foram sendo empregados em ordem crescente de complexidade, à medida que a representação dos dados não foi sendo

satisfatória.

A primeira tentativa em correlacionar os dados de ELL medidos neste trabalho foi usando os modelos UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975) e NRTL (Renon e Prausnitz, 1968) originais. Entretanto, provavelmente pelo fato de que foram usados dois solventes fortemente polares, com efeitos opostos, com os parâmetros estimados eram calculados diagramas de fases distorcidos, tanto o quaternário como os subsistemas ternários.

Já os subsistemas ternários separadamente foi possível correlacionar. Entretanto, ao serem fixados durante a correlação do quaternário, este não era representado nem mesmo qualitativamente. Por outro lado, o sistema quaternário também pôde ser correlacionado separadamente. Contudo, a predição dos subsistemas ternários era totalmente inadequada.

Todas essas dificuldades eram refletidas na representação da capacidade e seletividade, fundamental para uma análise correta da comparação das diversas combinações de solventes para a extração de aromáticos. O efeito sobre essas grandezas tomava proporções muito maiores, pois, tratam-se de razões entre coeficientes de atividade calculados.

Dessa forma, começaram a ser considerados modelos mais complexos, com extensões empíricas. Neste tópico são apresentados os modelos testados na correlação dos dados de ELL das misturas quaternárias. Basicamente, foram empregadas modificações empíricas dos modelos UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975) e NRTL (Renon e Prausnitz, 1968).

Em geral, as modificações consideradas neste tópico foram aplicadas na literatura para a correlação de sistemas ternários, com o objetivo principal de evitar a distorção dos subsistemas binários, de ELV e ELL. Neste trabalho, esses modelos empíricos foram estendidos para serem aplicados na correlação de sistemas quaternários, com o objetivo básico de evitar a distorção dos subsistemas ternários.

Todas as modificações empíricas foram introduzidas na expressão para a energia livre de Gibbs excedente do modelo original. Assim, a expressão analítica do novo modelo de coeficientes de atividade foi obtida a partir da relação

$$RT \ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (n_T g^E)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j, j \neq i}, \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (3.5-1)$$

em que n_i é o número de moles do componente i , e n_T o número de moles total.

Devido à complexidade dos modelos com as extensões empíricas empregadas neste trabalho, toda vez que foi empregada a relação (3.5-1), a expressão analítica final do modelo de coeficientes de atividade sempre foi testada numericamente, usando derivadas aproximadas por diferenças centrais. Com isso foi possível garantir que a expressão analítica correta sempre foi empregada.

UNIQUAC e NRTL Originais

Conforme antecipado na introdução deste tópico, as primeiras tentativas em correlacionar os dados de ELL medidos neste trabalho foi empregando os modelos UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975) e NRTL (Renon e Prausnitz, 1968) originais. Esses modelos foram considerados inicialmente pelo fato de que são os mais usuais em cálculos práticos de engenharia. Além da conclusão de que não se poderia representar as misturas quaternárias adequadamente com esses modelos, nesses cálculos preliminares foram observados resultados mais promissores para o modelo NRTL. A provável razão para isso talvez seja o terceiro parâmetro α para cada par ij .

Dessa forma, visando dispor da maior flexibilidade matemática possível, na maioria dos casos as extensões empíricas foram aplicadas ao modelo NRTL. Assim, as equações do modelo NRTL original, na forma apresentada por Novák *et al.* (1987), são transcritas abaixo para futuras referências, a fim de facilitar comparações com as estruturas matemáticas dos modelos estendidos.

Segundo Novák *et al.* (1987), a energia livre de Gibbs excedente é expressa por

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{k=1}^C x_k \frac{C_k}{J_k} \quad (3.5-2)$$

Usando a relação (3.5-1), obtém-se para o coeficiente de atividade

$$\ln \gamma_i = \frac{C_i}{J_i} + \sum_{k=1}^C \frac{x_k G_{ik}}{J_k} \left(\tau_{ik} - \frac{C_k}{J_k} \right) \quad (3.5-3)$$

em que

$$C_k = \sum_{j=1}^C x_j G_{jk} \tau_{jk} \quad (3.5-4)$$

$$J_k = \sum_{j=1}^C x_j G_{jk} \quad (3.5-5)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (3.5-6)$$

$$\tau_{ij} = \frac{A_{ij}}{T} \quad (3.5-7)$$

Extensão do Método de Cha e Prausnitz (1985)

Uma das primeiras correções empíricas empregadas na tentativa de correlacionar os dados quaternários foi uma extensão do método proposto por Cha e Prausnitz (1985). Originalmente, o propósito desses autores era a correlação de dados de ELL de sistemas ternários sem que fossem distorcidos os diagramas de ELV e ELL dos pares binários envolvidos. Para isso, propuseram que a energia livre de Gibbs excedente fosse da forma

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right) = \zeta \left(\frac{g^E}{RT}\right)^0 \quad (3.5-8)$$

O termo $(g^E/RT)^0$ é uma expressão multicomponente e seria obtido a partir de dados experimentais de ELV para os pares de componentes completamente miscíveis, e a partir de dados experimentais de ELL, solubilidade mútua, para os pares de componentes que apresentassem miscibilidade parcial. O fator de correção empírico ζ possui a forma

$$\zeta = \exp(\alpha x_1^{\lambda_1} x_2^{\lambda_2} x_3^{\lambda_3}) \quad (3.5-9)$$

em que as constantes α e λ_i , $\lambda_i \geq 1 \forall i$, são obtidas a partir de dados experimentais de ELL ternários. Esse fator se reduz à unidade toda vez que o ternário se degenera em um binário. Portanto, não afeta o ELV ou ELL binário calculado.

Usando essa idéia básica, o termo $(g^E/RT)^0$, que é uma expressão multicomponente, foi obtido a partir de dados experimentais de ELL ternários. O fator de correção empírico ζ foi estendido para a forma

$$\zeta = \exp(\alpha x_1^{\lambda_1} x_2^{\lambda_2} x_3^{\lambda_3} x_4^{\lambda_4}) \quad (3.5-10)$$

em que as constantes α e λ_i agora são estimadas a partir de dados experimentais de ELL quaternários. Esse fator se reduz à unidade toda vez que o quaternário se degenera em um de seus subsistemas ternários. Portanto, não distorce o ELL ternário calculado.

Usando a relação (3.5-1) obtém-se

$$\ln \gamma_i = \zeta \ln \gamma_i^0 + \zeta \alpha x_i^{\lambda_i - 1} \left(\prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^4 x_k^{\lambda_k} \right) [\lambda_i - x_i(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4)] \left(\frac{g^E}{RT} \right)^0 \quad (3.5-11)$$

Empregando o modelo NRTL original para calcular $\ln \gamma_i^0$ e $(g^E/RT)^0$, a representação dos dados experimentais quaternários obtida com os parâmetros estimados ficou longe de ser satisfatória. Os maiores desvios foram observados na fase I. Essencialmente, as frações molares dos solventes, x_3 e x_4 , nesta fase, são muito pequenas, fazendo com que o fator de correção calculado pela equação (3.5-10) seja sempre próximo da unidade, exercendo assim um efeito pequeno. Nagata e Usui (1989) também concluíram em estudos preliminares que esse método é limitado a sistemas ternários e não funciona para cálculos de ELL quaternários.

Expansão de Wohl

As indicações eram da necessidade de modelos matematicamente mais flexíveis, e com um número maior de parâmetros. Neste sentido, uma equação interessante de ser considerada é a expansão de Wohl (1946). Na equação de Wohl, a energia livre de Gibbs excedente é uma expansão em série de potências nas frações volumétricas efetivas dos componentes. A forma multicomponente pode ser expressa por

$$\frac{g^E}{RT \sum_{i=1}^C x_i q_i} = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C A_{ij} z_i z_j + \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C \sum_{k=1}^C A_{ijk} z_i z_j z_k + \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C \sum_{k=1}^C \sum_{l=1}^C A_{ijkl} z_i z_j z_k z_l + \dots \quad (3.5-12)$$

A fração volumétrica efetiva do componente i é definida como

$$z_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^C x_j q_j} \quad (3.5-13)$$

em que q_i é o volume efetivo do componente i . As constantes A_{ij} , A_{ijk} , A_{ijkl} , ... são parâmetros de interação. Para que seja satisfeita a convenção simétrica de normalização dos coeficientes de atividade, $g^E \rightarrow 0$ à medida que $x_i \rightarrow 1$, $\forall i$, tem-se que $A_{ii} = A_{iii} = A_{iiii} = \dots = 0$, $\forall i$. Além disso, foi levado em conta que $A_{ji} = A_{ij}$, $A_{ikj} = A_{jik} = A_{jki} = A_{kij} = A_{kji} = A_{ijk}$, e $A_{ijlk} = A_{ikjl} = A_{iklj} = A_{iljk} = A_{ilkj} = A_{jilk} = A_{jlik} = A_{jkil} = A_{jkli} = A_{jklj} = A_{jklj} = A_{kjlj} = A_{kjlj} = A_{klji} = A_{klji} = A_{ljkj} = A_{ljkj} = A_{ljkj} = A_{ljkj} = A_{ljkj}$, $\forall i, j, k, l$.

Na prática, para a correlação dos dados de ELL quaternários, foram considerados exatamente o número de termos apresentados na equação (3.5-12), ou seja, até os termos característicos de interações 4 a 4. Além disso, foi adotada a simplificação de que $q_i/q_j = 1$, $\forall i, j$, de modo que as frações volumétricas efetivas possam ser substituídas pelas frações molares. Isso simplifica extremamente o processo de estimativa de parâmetros, sendo provável que não haja perda sensível do potencial de representação dos dados. Contudo, isso pode ser prontamente compensado pela adição de alguns termos extras.

Com essas simplificações, usando a relação (3.5-1), obtém-se para o coeficiente de atividade

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = & 2 \sum_{k=1}^C A_{ik} x_k - \sum_{j=1}^C \sum_{k=1}^C A_{ijk} x_j x_k + 3 \sum_{k=1}^C \sum_{l=1}^C A_{ikl} x_k x_l - 2 \sum_{j=1}^C \sum_{k=1}^C \sum_{l=1}^C A_{ijkl} x_j x_k x_l \\ & + 4 \sum_{k=1}^C \sum_{l=1}^C \sum_{m=1}^C A_{iklm} x_k x_l x_m - 3 \sum_{j=1}^C \sum_{k=1}^C \sum_{l=1}^C \sum_{m=1}^C A_{ijklm} x_j x_k x_l x_m + \dots \end{aligned} \quad (3.5-14)$$

O modelo (3.5-14) foi aplicado na correlação simultânea dos sistemas ternários e

quaternários. O número de parâmetros foi sendo aumentado gradativamente. Entretanto, não foi possível representar os dados experimentais, mesmo com um número grande de parâmetros. O comportamento qualitativo dos fatores de distribuição era predito incorretamente, e as seletividades, principal objetivo para a análise das combinações de solventes, apresentaram erros grosseiros. Nem mesmo os diagramas de fases preditos apresentavam comportamentos fisicamente aceitáveis. A principal conclusão que se pode tirar é de que formas polinomiais são inadequadas para representar o ELL multicomponente.

Extensão da Correção por Séries

Se uma expansão em série sozinha não é suficiente para o ELL, como a de Wohl, talvez uma combinação com outros modelos, como NRTL, seja adequada. Essa foi a idéia de Surový *et al.* (1982b) para correlacionar sistemas ternários de ELL. Com isso, os sistemas binários não são distorcidos. Novamente, usando a idéia aplicada a sistemas ternários, foi testada uma extensão para correlacionar os dados de ELL quaternários.

Basicamente, Surový *et al.* (1982b) assumiram que a diferença entre o valor da energia livre de Gibbs excedente medida experimentalmente em um sistema ternário, (g^E/RT) , e o valor correspondente calculado a partir de informações dos dados binários somente, $(g^E/RT)^0$, é devida às interações 3 a 3. Essa diferença foi aproximada pelos termos ternários na série de MacLaurin. Usando uma expansão de quarta ordem para (g^E/RT) e $(g^E/RT)^0$, os únicos termos que não se cancelam são os ternários, ou seja,

$$\begin{aligned} \left(\frac{g^E}{RT}\right) - \left(\frac{g^E}{RT}\right)^0 &= x_1 x_2 x_3 (A x_1 x_2 x_3 + B x_1^2 x_2 x_3 + C x_1 x_2^2 x_3 + D x_1 x_2 x_3^2) \\ &= x_1 x_2 x_3 (A_{123,1} x_1 + A_{123,2} x_2 + A_{123,3} x_3) \end{aligned} \quad (3.5-15)$$

em que foram usadas as definições $A_{123,1} = A + B$, $A_{123,2} = A + C$, e $A_{123,3} = A + D$.

Para estender o método e aplicar para sistemas quaternários, neste trabalho assumiu-se que a diferença entre o valor da energia livre de Gibbs excedente medida experimentalmente em

um sistema quaternário, $(g^E/RT)_*$, e o valor correspondente calculado a partir de informações dos dados ternários somente, $(g^E/RT)^0$, é devida às interações 4 a 4. Usando uma expansão de quinta ordem na série de MacLaurin para (g^E/RT) e $(g^E/RT)^0$, os únicos termos que não se cancelam são os quaternários, ou seja,

$$\begin{aligned} \left(\frac{g^E}{RT}\right) - \left(\frac{g^E}{RT}\right)^0 &= x_1x_2x_3x_4(Ax_1x_2x_3x_4 + Bx_1^2x_2x_3x_4 + Cx_1x_2^2x_3x_4 + Dx_1x_2x_3^2x_4 + Ex_1x_2x_3x_4^2) \\ &= x_1x_2x_3x_4(A_{1234,1}x_1 + A_{1234,2}x_2 + A_{1234,3}x_3 + A_{1234,4}x_4) \end{aligned} \quad (3.5-16)$$

em que foram usadas as definições $A_{1234,1} = A + B$, $A_{1234,2} = A + C$, $A_{1234,3} = A + D$, e $A_{1234,4} = A + E$. Usando a relação (3.5-1) obtém-se

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + x_1x_2x_3x_4A_{1234,i} + \left(\prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^4 x_k\right) (1 - 4x_i) \left(\sum_{k=1}^4 A_{1234,k}x_k\right) \quad (3.5-17)$$

O modelo NRTL foi empregado para calcular $\ln \gamma_i^0$. Entretanto, a magnitude da correção introduzida não foi suficiente, e uma boa representação dos dados experimentais quaternários não foi conseguida. Assim como na aplicação da extensão do método de Cha e Prausnitz (1985), os maiores desvios também foram observados na fase I, e foram causados, aparentemente, pelo mesmo motivo: as frações molares dos solventes, x_3 e x_4 , na fase I, são muito pequenas, fazendo com que o fator de correção da equação (3.5-17) seja próximo de zero, exercendo assim um efeito insuficiente sobre os sistemas quaternários.

UNIQUAC Modificado

Uma vez que correções mais simples, como o método de Cha e Prausnitz (1985) e Surový *et al.* (1982b), discutidas acima, não foram suficientes, faz-se necessário testar extensões mais complexas. Nesse sentido, foi aplicado o modelo UNIQUAC, modificado por Nagata (1989). A modificação empírica foi introduzida por Nagata somente no termo residual, o qual é reproduzido a seguir:

$$\ln \gamma_i^R = -q_i' \left\{ \ln S_i + \sum_{k=1}^C \frac{\theta_k'}{S_k} \left(\tau_{ik} - S_k^{(2)} \right) + 2 \left(\frac{1}{2} \sum_{l=1}^C \theta_l' \tau_{lik} - S_k^{(3)} \right) + 3 \left(\frac{1}{6} \sum_{l=1}^C \sum_{m=1}^C \theta_l' \theta_m' \tau_{lmk} - S_k^{(4)} \right) \right\} \quad (3.5-18)$$

$$S_k = S_k^{(2)} + S_k^{(3)} + S_k^{(4)} \quad (3.5-19)$$

$$S_k^{(2)} = \sum_{l=1}^C \theta_l' \tau_{lk} \quad (3.5-20)$$

$$S_k^{(3)} = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^C \sum_{m=1}^C \theta_l' \theta_m' \tau_{lmk} \quad (3.5-21)$$

$$S_k^{(4)} = \frac{1}{6} \sum_{l=1}^C \sum_{m=1}^C \sum_{n=1}^C \theta_l' \theta_m' \theta_n' \tau_{lmnk} \quad (3.5-22)$$

$$\theta_k' = \frac{x_k q_k'}{\sum_{l=1}^C x_l q_l'} \quad (3.5-23)$$

$$\tau_{ik} = \exp \left(-\frac{A_{ik}}{T} \right) \quad (3.5-24)$$

em que q_i' é a área superficial de van der Waals modificada, A_{ij} é o parâmetro de interação binária do modelo original, estimado a partir de dados de ELV ou ELL de misturas binárias, e τ_{ijk} e τ_{ijkl} são coeficientes ternários e quaternários, determinados a partir de dados experimentais de ELL de misturas ternárias e quaternárias, respectivamente. Devido à convenção simétrica de normalização dos coeficientes de atividade, $\tau_{iii} = \tau_{iii} = 0$. Nagata ainda considerou nulo todos os coeficientes ternários e quaternários com dois índices iguais, bem como $\tau_{jki} = \tau_{kji}$, e $\tau_{jkli} = \tau_{kili} = \tau_{ilki} = \tau_{ljk} = \tau_{lkj} = \tau_{kij} = \tau_{kji} \forall i \neq j \neq k \neq l$.

Pelo fato de não haverem dados de ELV e solubilidade mútua para todos os pares binários, alguns parâmetros A_{ij} foram estimados juntamente com os coeficientes ternários τ_{ijk} a partir dos dados de ELL dos sistemas ternários. Dessa forma foi possível correlacionar satisfatoriamente os sistemas ternários. Entretanto, para as misturas quaternárias estudadas neste trabalho, o mesmo não foi conseguido com o ajuste dos coeficientes quaternários.

Esses coeficientes podem ter valores tanto positivos como negativos, conforme usado por Nagata. Com isso, foi observada a tendência dos termos contendo esses coeficientes de cancelarem entre si, afetando pouco os cálculos de ELL quaternários. Além disso, coeficientes com valores negativos trazem uma complicação adicional em sua estimativa, pois, podem causar singularidades no cálculo de $\ln S_i$ na equação (3.5-18). Isso tornou a estimativa dos coeficientes mais difícil, pois, as singularidades ocorriam com grande frequência. Por outro lado, usando as restrições $\tau_{ijk} \geq 0$ e $\tau_{ijkl} \geq 0$, os resultados foram inferiores.

Em seu próprio trabalho Nagata apresenta ganhos muito modestos com a adição dos coeficientes quaternários ao modelo UNIQUAC. Na prática, as melhorias apresentadas não justificariam a complexidade introduzida. Nagata também propôs uma modificação semelhante para a equação de Wilson (Nagata e Watanabe, 1992). Porém, apresenta os mesmos resultados obtidos com o modelo UNIQUAC modificado. A mesma extensão é ainda introduzida no modelo NRTL (Nagata e Nakajima, 1991). Em geral, os resultados obtidos neste caso foram sensivelmente inferiores, principalmente em sistemas do tipo “2” nos quais a separação de fases em algumas linhas de amarração não pôde ser predita. Assim, essas modificações não foram avaliadas com os sistemas em estudo neste trabalho.

NRTL Modificado

Para aumentar a flexibilidade do modelo NRTL, Connemann *et al.* (1990) substituíram o parâmetro original τ_{ij} , equação (3.5-7), pela modificação

$$\tau_{ij} = \frac{(g_{ij} - g_{jj}) + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i,j}}^C x_k \Delta g_{ijk}}{RT} \quad (3.5-25)$$

A correção introduzida poderia ser analisada como uma tentativa de se considerar a influência exercida por um terceiro componente k nas interações entre duas moléculas do tipo i e j (Keil *et al.*, 1994). Entretanto, na prática, é mais uma correção empírica para aumentar a flexibilidade do modelo e não necessariamente tem significado físico. Uma vantagem dessa

extensão empírica, em relação ao método de Cha e Prausnitz (1985) e à correção por séries de Surový *et al.* (1982b), discutidos anteriormente, é que sua aplicação para sistemas multicomponentes é direta.

Neste trabalho, a equação (3.5-25) é rescrita em uma forma mais conveniente,

$$\tau_{ij} = \frac{A_{ij} + \sum_{k=1}^C x_k A_{ijk}}{T} \quad (3.5-26)$$

em que $A_{ijk} \neq A_{jik}$ e $A_{ijk} = A_{jik} = 0 \forall i, j, k$. Assim como foi introduzida a dependência da temperatura em A_{ij} , equação (2.3-4) na página 14, a mesma forma foi preliminarmente considerada para A_{ijk} ,

$$A_{ijk} = A_{ijk}^{(0)} + A_{ijk}^{(1)} T \quad (3.5-27)$$

em que A_{ijk} e T estão em Kelvin.

Além da introdução da dependência com a temperatura, foi também considerado neste trabalho a substituição do parâmetro G_{ij} , equação (3.5-6), por uma modificação similar à usada para o parâmetro τ_{ij} , equação (3.5-26),

$$G_{ij} = \exp \left[- \left(\alpha_{ij} + \sum_{k=1}^C x_k \alpha_{ijk} \right) \tau_{ij} \right] \quad (3.5-28)$$

em que τ_{ij} é calculado pela equação (3.5-26), α_{ij} é o parâmetro de não aleatoriedade do modelo NRTL, e α_{ijk} são parâmetros empíricos adicionais para contribuir para o aumento da flexibilidade, sendo que $\alpha_{ijk} = \alpha_{jik}$ e $\alpha_{ijk} = \alpha_{jik} = 0 \forall i, j, k$. A mesma dependência com a temperatura de α_{ij} , equação (2.3-5) na página 14, é introduzida em α_{ijk} ,

$$\alpha_{ijk} = \alpha_{ijk}^{(0)} + \alpha_{ijk}^{(1)} T \quad (3.5-29)$$

em que α_{ijk} é adimensional e T está em Kelvin.

Como o objetivo final é a correlação de sistemas quaternários, adicionalmente foi considerada a introdução de termos quaternários em τ_{ij} , na forma

$$\tau_{ij} = \frac{A_{ij} + \sum_{k=1}^C x_k A_{ijk} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^C \sum_{l=1}^C x_k x_l A_{ijkl}}{T} \quad (3.5-30)$$

em que $A_{ijkl} \neq A_{jikl}$ e $A_{iikl} = A_{ijkl} = A_{iilk} = A_{ijlk} = 0 \forall i, j, k, l$. O fator $\frac{1}{2}$ foi usado na contribuição dos termos quaternários, pois, foi considerado que $A_{ijkl} = A_{jikl}$ e $A_{jilk} = A_{jikl} \forall i, j, k, l$.

Igualmente, para correlacionar dados em grandes faixas de temperatura, foi adotada a mesma dependência com a temperatura usada para A_{ijk} , ou seja,

$$A_{ijkl} = A_{ijkl}^{(0)} + A_{ijkl}^{(1)} T \quad (3.5-31)$$

em que A_{ijkl} e T estão em Kelvin. No caso em que for estimado apenas $A_{ijk}^{(0)}$, a extensão é equivalente à apresentada por Connemann *et al.* (1990).

Introduzindo os parâmetros τ_{ij} e G_{ij} modificados na expressão de g^E , equação (3.5-2), e usando a relação (3.5-1) obtém-se

$$\ln \gamma_i = \frac{C_i}{J_i} + \sum_{k=1}^C \frac{x_k}{J_k} \left[G_{ik} \left(\tau_{ik} - \frac{C_k}{J_k} \right) - \left(E_{ik} - F_{ik} \frac{C_k}{J_k} \right) \right] \quad (3.5-32)$$

em que

$$E_{ik} = \sum_{j=1}^C x_j G_{jk} \left(\tau_{jk} R_{jki} - \frac{D_{jki}}{T} \right) \quad (3.5-33)$$

$$F_{ik} = \sum_{j=1}^C x_j G_{jk} R_{jki} \quad (3.5-34)$$

$$R_{jki} = \alpha_{jk} \frac{D_{jki}}{T} + \tau_{jk} \delta_{jki} \quad (3.5-35)$$

$$D_{jki} = A_{jki} - \sum_{l=1}^C x_l A_{jkl} + \sum_{l=1}^C x_l A_{jkil} - \sum_{l=1}^C \sum_{m=1}^C x_l x_m A_{jklm} \quad (3.5-36)$$

$$\delta_{jki} = \alpha_{jki} - \sum_{l=1}^C x_l \alpha_{jkl} \quad (3.5-37)$$

sendo que G_{jk} é calculado pela equação (3.5-28) e τ_{jk} pela equação (3.5-30).

Comparando a equação (3.5-32) com a original, equação (3.5-3), vemos que a maior flexibilidade matemática do novo modelo se deve essencialmente ao segundo termo entre parênteses na equação (3.5-32).

Durante a aplicação preliminar deste modelo aos sistemas de extração de aromáticos medidos neste trabalho, pôde ser constatada a impossibilidade de representar os dados em todas as temperaturas simultaneamente, pelo menos com a dependência de temperatura considerada nos parâmetros, como nas equações (2.3-4), (2.3-5), (3.5-27), (3.5-29), e (3.5-31). Além disso, o modelo estendido se mostrou pouco sensível aos parâmetros ternários α_{ijk} , sendo conseguida a mesma qualidade na representação dos dados do que se fossem desconsiderados.

FLEXNRTL

Com o objetivo de aumentar a flexibilidade do modelo UNIQUAC, Rarey (1996) sugeriu que as frações molares fossem substituídas por composições efetivas. As composições efetivas foram relacionadas com as frações molares por (Rarey, 1996)

$$x_i' = \frac{x_i \left(1 + \sum_{k \neq i} \Delta_{ik} + \sum_{k \neq i} \sum_{l \neq i} \Delta_{ikl} + \dots \right)}{\sum_{n_i} x_{n_i} \left(1 + \sum_{k \neq n_i} \Delta_{nk} + \sum_{k \neq n_i} \sum_{l \neq n_i} \Delta_{nkl} + \dots \right)} \quad (3.5-38)$$

em que

$$\Delta_{ik} = \sum_j \delta_{ik}^{(j)} x_k^j, \quad \Delta_{ikl} = \sum_j \delta_{ikl}^{(j)} (x_k x_l)^j, \quad \dots \quad (3.5-39)$$

sendo δ_{ij} parâmetros binários, δ_{ijk} parâmetros ternários, etc., os quais devem ser estimados juntamente com os parâmetros originais A_{ij} .

Rarey substituiu as frações molares da expressão de g^E do modelo UNIQUAC pelas frações molares efetivas da equação (3.5-38), $g^E = g^E(\mathbf{x}')$, e usando a relação (3.5-1) derivou o modelo FLEXQUAC. O objetivo principal de Rarey foi o de obter um modelo mais flexível

para a correlação de misturas binárias de ELV, tais como água/butanóis e água/ciclohexanona, as quais não podem ser adequadamente representadas por UNIQUAC.

Neste trabalho, entretanto, preferiu-se aplicar um procedimento similar ao modelo NRTL, e com isso derivar um novo modelo que foi denominado de FLEXNRTL. Essa alternativa foi escolhida considerando o parâmetro adicional α_{ij} no modelo NRTL, o qual pode sempre proporcionar uma flexibilidade extra.

Contudo, se por um lado FLEXNRTL possui o parâmetro adicional α_{ij} , no modelo FLEXQUAC parâmetros ajustáveis agora foram introduzidos no termo combinatorial. Assim, baseando-se apenas nessas considerações, torna-se difícil fazer uma análise preliminar sobre qual dos dois modelos poderia apresentar um desempenho melhor. É necessário testar simultaneamente os dois modelos diretamente na correlação de inúmeros sistemas.

Para derivar o modelo FLEXNRTL, a equação (3.5-38) foi rescrita em uma forma mais conveniente. Para isso, foi adotado o parâmetro $j = 1$, e a fração molar efetiva definida como

$$x'_i = \frac{x_i \psi_i}{\phi} \quad (3.5-40)$$

em que

$$\phi = \sum_{j=1}^C x_j \psi_j \quad (3.5-41)$$

sendo que ψ_i é dado por

$$\psi_i = 1 + \sum_{k=1}^C x_k \delta_{ik} + \sum_{k=1}^C \sum_{l=1}^C x_k x_l \delta_{ikl} + \dots \quad (3.5-42)$$

Neste trabalho, foram considerados $\delta_{ii} = \delta_{jj} = 0$, $\delta_{ij} \neq \delta_{ji}$, $\delta_{iik} = \delta_{jjk} = 0$, $\delta_{ijk} \neq \delta_{jik}$, $\forall i, j, k$.

Substituindo as frações molares da equação (3.5-2) pelas respectivas efetivas, a energia livre de Gibbs excedente é expressa por

$$\frac{g^E(\mathbf{x}')}{RT} = \phi^{-1} \sum_{k=1}^C x_k \psi_k \frac{C_k}{J_k} \quad (3.5-43)$$

em que C_k e J_k foram redefinidos como

$$C_k = \sum_{j=1}^C x_j \psi_j G_{jk} \tau_{jk} \quad (3.5-44)$$

$$J_k = \sum_{j=1}^C x_j \psi_j G_{jk} \quad (3.5-45)$$

em que G_{ij} e τ_{ij} continuam sendo calculados pelas equações (3.5-6) e (3.5-7), respectivamente.

Usando a relação (3.5-1), obtém-se para o coeficiente de atividade

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = \phi^{-1} \left\{ \frac{\psi_i C_i}{J_i} + \sum_{k=1}^C \frac{x_k \psi_k}{J_k} \left[\psi_i G_{ik} \left(\tau_{ik} - \frac{C_k}{J_k} \right) - \left(E_{ik} - F_{ik} \frac{C_k}{J_k} \right) \right] \right. \\ \left. - \sum_{k=1}^C x_k R_{ki} \frac{C_k}{J_k} + \left(1 - \frac{\psi_i - S_i}{\phi} \right) \sum_{k=1}^C x_k \psi_k \frac{C_k}{J_k} \right\} \end{aligned} \quad (3.5-46)$$

em que

$$E_{ik} = \sum_{j=1}^C x_j R_{ji} G_{jk} \tau_{jk} \quad (3.5-47)$$

$$F_{ik} = \sum_{j=1}^C x_j R_{ji} G_{jk} \quad (3.5-48)$$

$$S_i = \sum_{k=1}^C x_k R_{ki} \quad (3.5-49)$$

$$R_{ij} = \left(\sum_{k=1}^C x_k \delta_{jk} - \delta_{ji} \right) + \left[2 \sum_{k=1}^C \sum_{l=1}^C x_k x_l \delta_{jkl} - \sum_{k=1}^C x_k (\delta_{jk} + \delta_{ki}) \right] + \dots \quad (3.5-50)$$

Comparando a equação (3.5-46) com a expressão original (3.5-3) na página 53, o modelo FLEXNRTL apresenta uma estrutura matemática mais complexa. Mesmo em relação ao modelo NRTL modificado, equação (3.5-32) na página 62, FLEXNRTL apresenta um número maior de termos.

Assim como foi introduzida a dependência da temperatura em A_{ij} , equação (2.3-4) na página 14, preliminarmente foi considerado para δ_{ij} e δ_{ijk} a forma

$$\delta_{ij} = \delta_{ij}^{(0)} + \frac{\delta_{ij}^{(1)}}{T} \quad (3.5-51)$$

$$\delta_{ijk} = \delta_{ijk}^{(0)} + \frac{\delta_{ijk}^{(1)}}{T} \quad (3.5-52)$$

em que δ_{ij} e δ_{ijk} são adimensionais, e T está em Kelvin.

O novo modelo derivado funciona bem para a correlação de sistemas ternários. Contudo, apesar da forma matemática aparentemente muito flexível, durante a aplicação preliminar deste modelo aos sistemas de extração de aromáticos medidos neste trabalho, pôde ser constatada a impossibilidade de representar os dados em todas as temperaturas simultaneamente, pelo menos com a dependência de temperatura considerada, como nas equações (2.3-4), (2.3-5), (3.5-51), e (3.5-52). Na representação dos sistemas quaternários medidos em uma temperatura apenas, o modelo FLEXNRTL não apresentou resultados superiores ao modelo NRTL modificado.

Mais considerações sobre a aplicação dos modelos NRTL modificado e FLEXNRTL na redução de dados de ELL podem ser encontradas no próximo tópico.

3.6. Correlação dos Sistemas de Extração de Aromáticos

A redução dos dados experimentais a um conjunto de parâmetros permite que o diagrama de fases completo possa ser calculado para o sistema quaternário, em toda faixa de composição do solvente. Se esses parâmetros representarem corretamente as capacidades e seletividades observadas experimentalmente, será possível identificar no diagrama as regiões com extremos, onde possivelmente localiza-se a combinação ótima entre os solventes empregados.

Conforme já antecipado no tópico anterior, em uma avaliação preliminar os melhores resultados na correlação dos sistemas quaternários foram obtidos com o modelo NRTL

estendido empiricamente. Entre as extensões empregadas foram selecionados dois modelos para uso na correlação das misturas quaternárias. Esses modelos são denominados NRTL modificado e FLEXNRTL neste trabalho, os quais foram apresentados e discutidos no tópico anterior.

As primeiras tentativas foram em correlacionar os conjuntos de dados simultaneamente nas três temperaturas em que foram medidos. Para isso, uma dependência com a temperatura foi usada nos parâmetros, dada pela equação (2.3-4) na página 14 para A_{ij} , equação (2.3-5) na página 14 para α_{ij} , equação (3.5-27) na página 61 para A_{ijk} , equação (3.5-31) na página 62 para A_{ijkl} , equação (3.5-51) na página 66 para δ_{ij} , e equação (3.5-52) na página 66 para δ_{ijk} .

Antes de iniciar a correlação dos dados da mistura quaternária, foram correlacionados alguns subsistemas binários e ternários. As misturas binárias foram mantidas fixas na correlação dos sistemas ternários. Esses, por sua vez, foram então fixados na correlação dos sistemas quaternários. Desse modo, o número de parâmetros para ser obtido a partir de determinado conjunto de dados foi menor, facilitando grandemente o processo de estimativa. Além disso, ao se fixar um subsistema, há a garantia de que sua distorção será evitada.

Entretanto, uma representação satisfatória somente foi conseguida para sistemas binários e ternários, para ambos os modelos empregados. Por outro lado, para a aplicação dos parâmetros na avaliação do desempenho das combinações de solventes, discutida no próximo tópico, a correlação dos dados em função da temperatura, rigorosamente, não é necessária. Além disso, a temperatura não tem uma influência grande sobre as capacidades e seletividades dos sistemas com DMF/glicol estudados neste trabalho, conforme comentado no tópico 3.4 na página 47. Dessa forma, os dados foram correlacionados na temperatura de 55°C somente. Essa é a temperatura mais próxima da empregada industrialmente na extração de aromáticos, em torno de 50°C.

O objetivo da correlação apresentada neste tópico é a avaliação do desempenho das novas combinações de solventes DMF/glicol. Assim, para que possa ser feita uma comparação com a mistura de solventes NMP/EG e com o sulfolane, usados na extração de aromáticos em processos industriais, também foram correlacionados os dados experimentais ternários e quaternários a 50°C, apresentados na literatura para esses solventes comerciais.

Como não há dados experimentais para NMP/EG envolvendo ciclohexano e benzeno, os hidrocarbonetos representativos utilizados foram *n*-heptano e tolueno. Dessa forma, os sistemas correlacionados neste tópico foram apenas os que envolvem *n*-heptano e tolueno.

Todas as correlações foram efetuadas usando o PMV, com o programa descrito no tópico 2.3 na página 11. Conforme apresentado ao longo deste tópico, nem todos os parâmetros foram estimados simultaneamente em cada etapa. Desse modo, as variâncias apresentadas foram recalculadas no final, considerando o número total de parâmetros obtidos.

Não foi possível estabelecer uma sequência bem definida para ser seguida na estimativa dos parâmetros. Em geral, o conjunto final foi conseguido após muitas tentativas, sendo fornecido como valor inicial para a tentativa seguinte os parâmetros estimados previamente. Essa característica foi observada sempre que o número de parâmetros a serem estimados era maior de 4 ou, em alguns casos, 6.

Como o objetivo final é a aplicação dos parâmetros na análise das combinações de solventes, foi dada uma atenção especial para uma boa representação de capacidades e seletividades. Essas grandezas são difíceis de serem correlacionadas, pois, tratam-se de razões de frações molares medidas ou de razões de coeficientes de atividade calculados.

Apesar do grande número de parâmetros estimados para cada mistura, em geral 2, 3, ou 4 parâmetros foram estimados de cada vez. Os valores obtidos para esses parâmetros eram então fixados, e a correlação dos mesmos sistemas refeita para outros dois ou três parâmetros diferentes. Este procedimento foi repetido dezenas de vezes até se chegar aos resultados apresentados. Os parâmetros ternários e quaternários foram adicionados gradativamente à medida que foram necessários.

Os desvios padrões assumidos para as temperaturas e frações molares foram aqueles apresentados no tópico 3.2 na página 35, ou seja, 0,05°C para a temperatura e 0,003 para as frações molares. Nos casos em que dados da literatura foram correlacionados, foram empregados os desvios apresentados nas respectivas referências.

***n*-Heptano/Tolueno/DMF/EG**

A correlação dos dados para esta mistura quaternária foi iniciada pelo par *n*-heptano (1)/tolueno (2). Este par de componentes é extremamente importante, pois, encontra-se nos dois subsistemas ternários medidos, *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3), e *n*-heptano (1)/tolueno (2)/EG (4). Ao estimar o par (1)/(2) previamente, a correlação simultânea dos dois subsistemas ternários pôde ser evitada.

O par *n*-heptano (1)/tolueno (2) é completamente miscível. Por isso foram utilizados dados de ELV. Como não há na literatura nenhum sistema na temperatura de 55°C, entre os dados disponíveis dois sistemas foram escolhidos em temperaturas próximas, ou seja, um conjunto de dados P-T-x a 40°C, e outro P-T-x-y a 200 mmHg (59-67°C), apresentados por Gmehling *et al.* (1980b). Os dois sistemas foram correlacionados simultaneamente, de modo que as temperaturas de interesse para a correlação dos outros sistemas, 50 e 55°C, fossem indiretamente consideradas nos parâmetros estimados. Os resultados da correlação dos parâmetros do par *n*-heptano (1)/tolueno (2) estão resumidos na Tabela B.7-1 na página 324. Os diagramas de fases são apresentados na Figura B.7-1 na página 325. Os parâmetros podem ser encontrados na Tabela B.7-2 na página 325. O espalhamento das variáveis estimadas pelo PMV, em relação às medidas, é apresentado na Figura B.7-2 na página 327.

Para o par *n*-heptano (1)/DMF (3) foram medidos dados de ELL, a 25, 40 e 55°C. Como o objetivo final é a correlação do sistema quaternário a 55°C, poderia ser usado apenas o dado de solubilidade mútua a 55°C. Com isso, sendo o sistema binário, há duas equações de equilíbrio, as quais podem ser resolvidas para os dois parâmetros de interação binária A_{13} e A_{31} , desde de que seja atribuído um valor para α_{13} . Entretanto, com essa abordagem, há o problema da melhor escolha para o parâmetro α_{13} , e o PMV não pode ser aplicado.

Por outro lado, ao se correlacionar somente os dados nas três temperaturas, assumindo uma dependência dos parâmetros com a temperatura, dada pelas equações (2.3-4) e (2.3-5), a temperatura crítica da região bifásica é predita incorretamente, como mostrado pela curva pontilhada na Figura 3.6-1. Mesmo com o uso de pontos adicionais mais próximos do ponto crítico, a forma do diagrama de fases calculado não muda sensivelmente. Na verdade, para que

essa região possa ser representada adequadamente, é necessário reforçar a dependência com a temperatura do parâmetro de interação. Assim, neste caso foi empregada a forma

$$A_{ij} = A_{ij}^{(0)} + A_{ij}^{(1)} T + A_{ij}^{(2)} T^2 \quad (3.6-1)$$

em que A_{ij} e T estão em Kelvin.

Usando a forma da equação (3.6-1) para A_{ij} e a forma da equação (2.3-5) para α_{ij} , oito parâmetros precisam ser determinados. Desse modo, os dados obtidos neste trabalho a 25, 40 e 55°C são insuficientes. Portanto, foram utilizados adicionalmente um ponto a 20°C, apresentado por Steib (1965), e outro próximo da região crítica a 68,7°C, medido por Hradetzky *et al.* (1989). Com isso, o diagrama binário pôde ser representado satisfatoriamente, como mostra a Figura 3.6-1. O resumo da correlação é apresentado na Tabela 3.6-1, onde pode ser observado que o desvio padrão médio global estimado nas frações molares está dentro da faixa do assumido. O mesmo acontece com os desvios locais, conforme a Figura B.7-3 na página 328. Os parâmetros podem ser encontrados na Tabela B.7-2 na página 325.

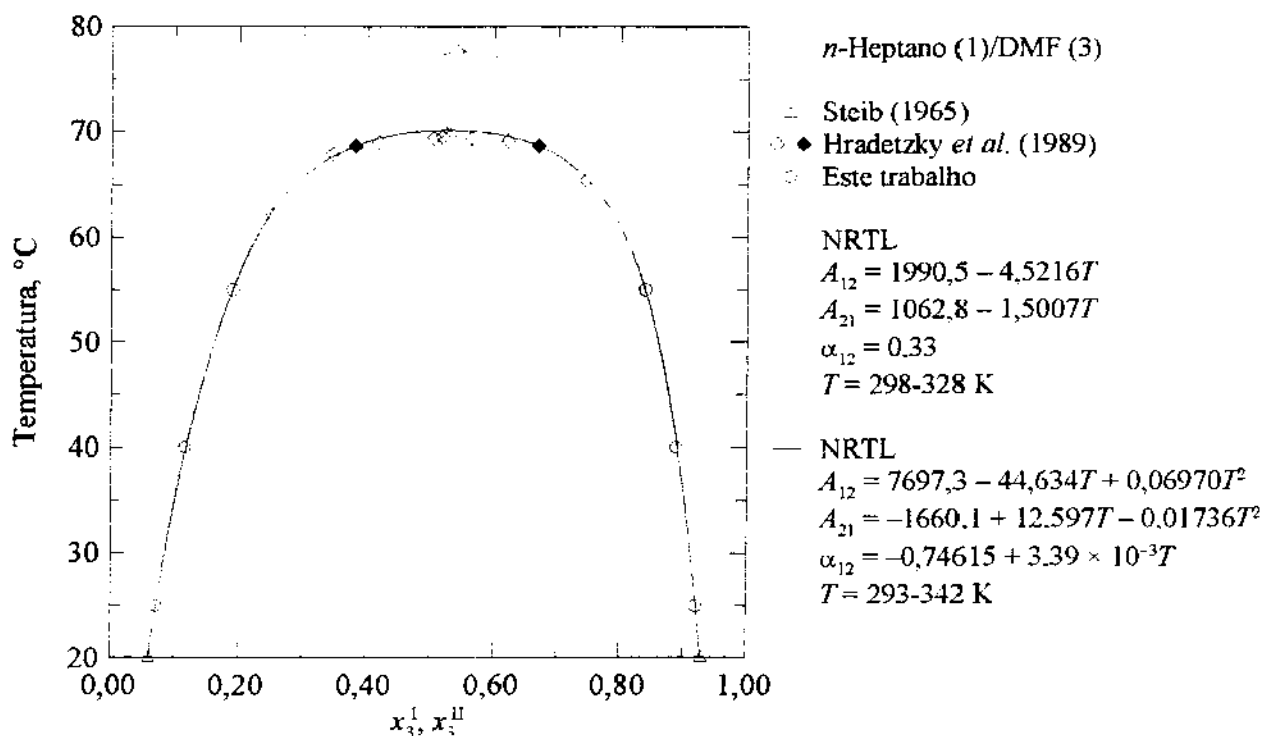


Figura 3.6-1. Diagrama de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/DMF (3).

Tabela 3.6-1. Correlação de dados de ELL da mistura quaternária *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4) e seus subsistemas[†].

Sistema	Nº de pontos	Temp. (°C)	Ref.	Modelo	Nº de parâmetros estimados	Função objetivo	Variância	σ_x^{\dagger}	$F(\%)^{\S}$
<i>n</i> -Heptano (1)	3 [†]	25-55	a	NRTL				0,0015	0,13
DMF (3)	1 [†]	20	b					0,0014	0,10
	1 [†]	68,7	c					0,0003	0,14
Global:	5	20-68,7			8	1,42	0,71	0,0012	0,13
<i>n</i> -Heptano (1)	5	55	a	NRTL Modificado	9	4,42	0,74	0,0014	0,18
Tolueno (2)				FLEXNRTL	7	10,2	1,27	0,0022	0,28
DMF (3)									
<i>n</i> -Heptano (1)	9 [#]	25	a	NRTL				0,0003	0,043
Tolueno (2)	9 [#]	40	a					0,0003	0,041
EG (4)	9 [#]	55	a					0,0003	0,048
Global:	27	25-55			10	1,19	0,017	0,0003	0,044

(Continua)

Tabela 3.6-1. (Continuação)

Sistema		Nº de pontos	Temp. (°C)	Ref.	Modelo	Nº de parâmetros estimados	Função objetivo	Variância	σ_x^\dagger	$F(\%)^§$
<i>n</i> -Heptano (1)	$R = 1/3$	10 [*]	55	a	NRTL Modificado				0,0023	0,32
Tolueno (2)	$R = 1/1$	8 [*]	55	a					0,0036	0,47
DMF (3)	$R = 3/1$	7 [*]	55	a					0,0051	0,98
EG (4)	Global:	25	55			15	222,2	2,61	0,0037	0,62
	$R = 1/3$				FLEXNRTL				0,0040	0,47
	$R = 1/1$								0,0035	0,45
	$R = 3/1$								0,0079	0,74
	Global:					17	456,2	5,50	0,0052	0,56

[†] Os parâmetros estão listados na Tabela B.7-2 na página 325.

[‡] Desvio padrão médio estimado pelo PMV, nas frações molares.

[§] Resíduo das frações molares calculadas por um FLL, segundo as equações (B.7-1) e (B.7-2) na página 322.

[¶] Correlacionados simultaneamente.

[#] Correlacionados simultaneamente.

^{*} Correlacionados simultaneamente.

^a Este trabalho.

^b Steib (1965).

^c Hradetzky *et al.* (1989).

Os parâmetros dos pares dos demais subsistemas binários foram estimados a partir dos dados ternários, exceto o par DMF (3)/EG (4). Este par, que é a combinação de solventes e, portanto, completamente miscível, teve os parâmetros estimados a partir dos dados da mistura quaternária, pois, nenhum sistema ternário envolvendo DMF e EG ao mesmo tempo foi medido.

Uma vez que a correlação dos subsistemas binários tenha sido esgotada, o próximo passo foi proceder com a redução dos subsistemas ternários para os quais os dados de ELL foram medidos, mantendo fixos os subsistemas binários já correlacionados.

O sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3) não pôde ser representado adequadamente pelo modelo NRTL original. Desse modo, foi correlacionado por ambos, NRTL modificado e FLEXNRTL.

Como pode ser observado na Tabela 3.6-1, para o modelo FLEXNRTL foi estimado um número menor de parâmetros, pois, a adição de novos parâmetros ternários além dos usados não causou nenhuma alteração significativa. Embora os desvios médios estimados sejam um pouco maiores do que aqueles observados para o modelo NRTL modificado, ainda estão dentro da faixa dos desvios padrões experimentais assumidos previamente, mostrando que também é adequado para a representação desse sistema. Mesmo os desvios locais, em sua maioria, estão dentro da faixa do observado, como mostra a Figura B.7-3 na página 328. Os diagramas de fases medidos e preditos são apresentados juntamente com o sistema quaternário, na Figura 3.6-2. A Figura 3.6-3 apresenta a distribuição do tolueno, o soluto, e capacidades e seletividades podem ser encontradas na Figura 3.6-4. O diagrama de fases para este sistema também é apresentado na Figura 3.6-5, onde aparecem todos os subsistemas ternários. Os parâmetros estão listados na Tabela B.7-2 na página 325.

Os dados do subsistema ternário *n*-heptano (1)/tolueno (2)/EG (4) foram correlacionados simultaneamente para todas as temperaturas em que foram medidos, 25, 40 e 55°C. Este procedimento foi adotado visando posteriormente empregar o mesmo conjunto de parâmetros para a correlação do sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3)/EG (4), cujos dados foram medidos a 50°C. Na prática isso não seria necessário, pois, conforme apresentado e discutido no tópico 3.4 na página 47, a temperatura possui uma influência pequena sobre esse sistema, sendo que provavelmente um conjunto de parâmetros estimado a 55°C seria aplicável

a 50°C. Porém, como as ferramentas computacionais disponíveis permitem que sejam correlacionados em todas as temperaturas, esse procedimento mais rigoroso foi preferido.

Os resultados da correlação estão apresentados na Tabela 3.6-1. Neste caso não foi necessária a adição de nenhum parâmetro ternário, ou seja, o modelo NRTL original foi capaz de representar os dados adequadamente. Provavelmente, os parâmetros ternários foram desnecessários pelo fato de que as solubilidades apresentam uma variação pequena ao longo do diagrama de fases. Assim, a flexibilidade matemática do modelo NRTL original foi suficiente.

Como pode ser observado na Tabela 3.6-1, todos os desvios padrões médios estimados estão bem abaixo dos valores assumidos previamente, bem como os próprios desvios locais, apresentados na Figura B.7-4 na página 328. Os diagramas de fases medidos e preditos são apresentados juntamente com o sistema quaternário, na Figura 3.6-2. A Figura 3.6-3 apresenta a distribuição do tolueno, o soluto, e capacidades e seletividades podem ser encontradas na Figura 3.6-4. O diagrama de fases para este sistema também é apresentado na Figura 3.6-5, em que aparecem todos os subsistemas ternários. Os parâmetros estão listados na Tabela B.7-2 na página 325.

Os outros dois subsistemas ternários, *n*-heptano (1)/DMF (3)/EG (4) e tolueno (2)/DMF (3)/EG (4), não foram medidos. Dessa forma, os parâmetros ternários restantes, bem como o par (3)/(4), foram estimados a partir dos dados da mistura quaternária. Com isso, a introdução dos parâmetros quaternários foi desnecessária.

A correlação dos sistemas quaternários foi iniciada pelo par DMF (3)/EG (4), e os parâmetros ternários foram sendo adicionados gradativamente. Os resultados da correlação das misturas quaternárias são apresentados na Tabela 3.6-1. Como pode ser observado, os desvios padrões médios estimados estão acima dos valores assumidos previamente. Além disso, há uma grande concentração de desvios locais fora da faixa, de acordo com a Figura B.7-5 na página 329, antecipando que a representação dos dados medidos não atingiu as expectativas. Os diagramas de fases medidos e preditos são mostrados na Figura 3.6-2, a distribuição do tolueno na Figura 3.6-3, e as capacidades e seletividades na Figura 3.6-4. Os parâmetros estão listados na Tabela B.7-2 na página 325.

Nas curvas calculadas para as misturas quaternárias, apresentadas nas Figuras 3.6-2, 3.6-3 e 3.6-4, foram usadas razões $R = \text{DMF/EG}$ um pouco diferentes daquelas apresentadas

nas figuras. Na determinação experimental das linhas de amarração, as combinações de solventes foram realmente preparadas com $R = 1/3$, $1/1$ e $3/1$, gravimetricamente. Porém, os valores de R calculados com as frações molares medidas são ligeiramente diferentes. Para evitar a falsa impressão de um ajuste inadequado ao se comparar curvas experimentais e calculadas com razões R diferentes, a curva de $R = 1/3$ foi calculada com 0,37, $R = 1/1$ com 1,05, e $R = 3/1$ com 3,09. Esses valores são médias das razões R obtidas nas linhas de amarração medidas.

Analisando os diagramas de fases medidos e preditos, apresentados na Figura 3.6-2, os diagramas da distribuição do tolueno, Figura 3.6-3, e as capacidades e seletividades, Figura 3.6-4, pode ser observado que as maiores dificuldades de representação dos dados ocorrem para altas quantidades de DMF no solvente, sendo a curva de $R = 3/1$ a que apresenta os maiores desvios. Felizmente, como será mostrado no tópico 3.7 na página 113, as combinações ótimas e, portanto, de maior interesse industrial, estão localizadas em regiões onde predomina o glicol no solvente.

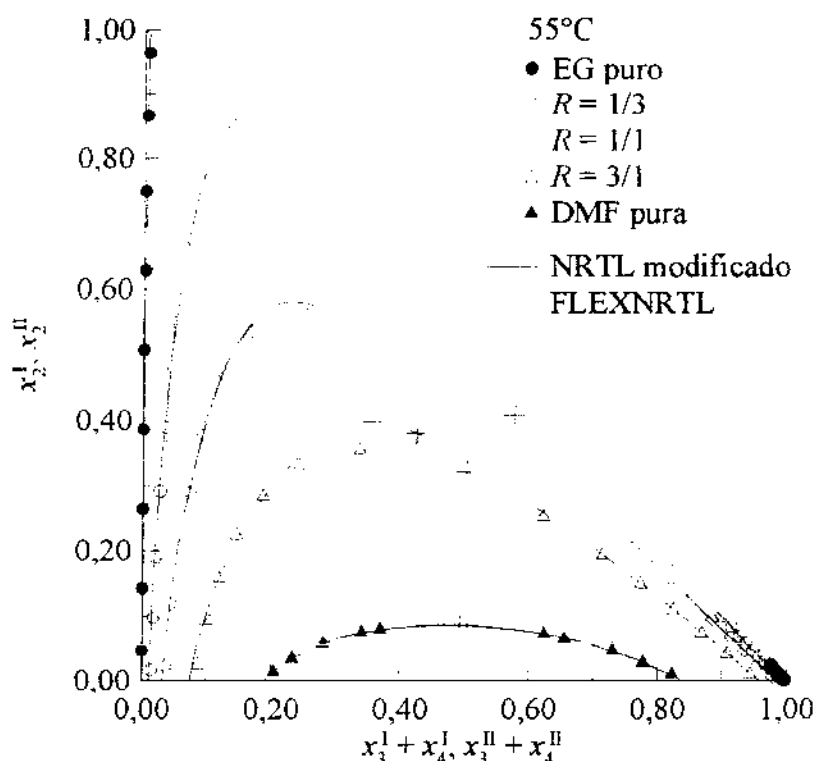


Figura 3.6-2. Diagramas de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4). Os símbolos (+) denotam os pontos críticos estimados.

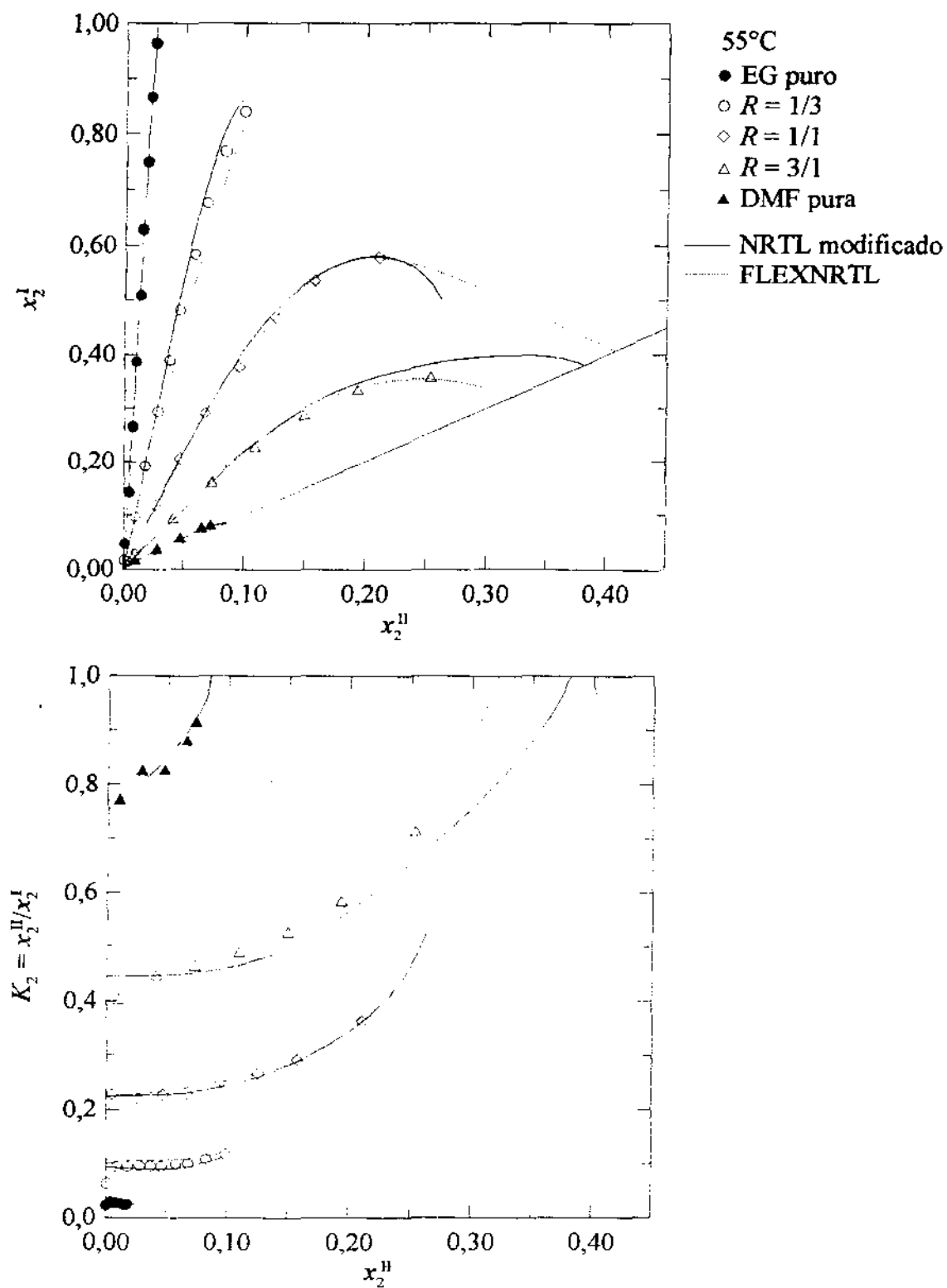


Figura 3.6-3. Distribuição do tolueno no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4).

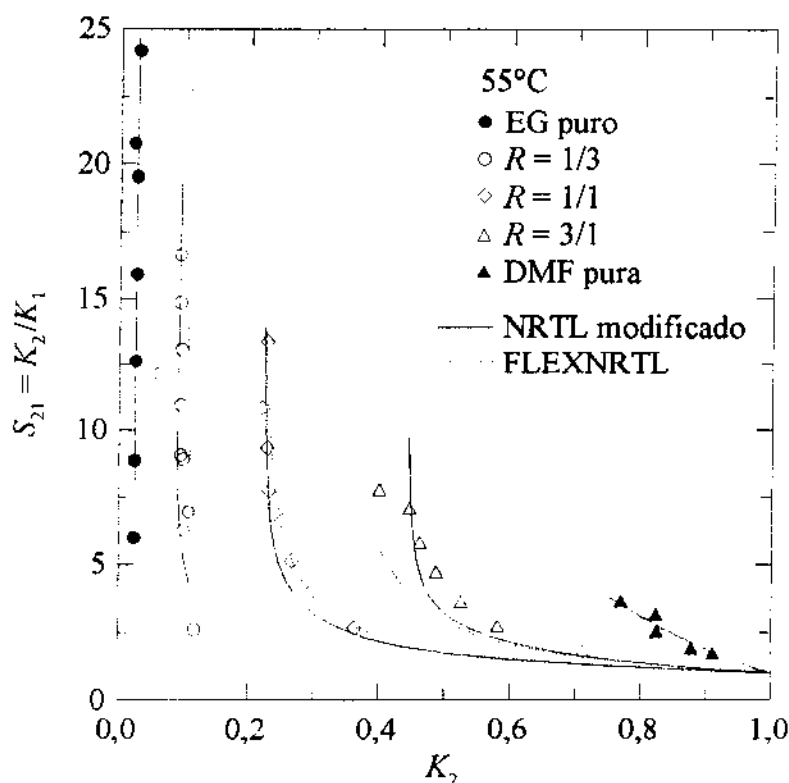


Figura 3.6-4. Capacidades e seletividades para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4).

De acordo com os testes estatísticos fornecidos pelo PMV, apresentados na Tabela 3.6-1 e na Figura B.7-5 na página 329, o modelo NRTL modificado representa melhor os dados da mistura quaternária do que o modelo FLEXNRTL, pois, a variância e os desvios apresentados pelo modelo FLEXNRTL são mais pronunciados. Para a curva de $R = 3/1$, o modelo NRTL modificado apresenta um resíduo maior nas frações molares calculadas pelo FLL. Isso deve-se ao fato deste modelo não conseguir representar a região próxima do ponto crítico, onde são observados os maiores desvios, elevando assim o resíduo médio.

Apesar da forma matemática do modelo FLEXNRTL ser aparentemente mais flexível do que a do modelo NRTL modificado, os resultados foram inferiores. Além disso, o processo de estimativa dos parâmetros do modelo FLEXNRTL foi constatado na prática ser mais difícil. As razões para isso não puderam ser completamente compreendidas. Uma das causas prováveis talvez seja a forte intercorrelação dos parâmetros de interação binária A_{ij} e os parâmetros introduzidos com as frações molares efetivas.

Outro problema detectado, com ambos os modelos, NRTL modificado e FLEXNRTL, foi a previsão de curvas distorcidas, sem significado físico, próximo ao ponto crítico, em torno de $z_3 = 0,5$ ($R = 1/1$), em uma região onde não há linhas de amarração medidas. O problema foi mais pronunciado no modelo NRTL modificado. Isso pode ser observado na Figura 3.6-3, em que as curvas para diferentes valores de R tendem a interceptar-se.

A explicação para esse fenômeno é simples: trata-se de uma das desvantagens de se trabalhar com modelos modificados empiricamente, sem embasamento teórico, ou seja, tentou-se uma extrapolação com um modelo empírico para uma região do diagrama onde os dados não haviam sido medidos. Nesses modelos, os parâmetros de interação são função da composição. O ELL, por sua vez, é altamente sensível à pequenas mudanças nesses parâmetros. Assim, nas regiões próximas dos pontos críticos em que, em geral, as composições de todos os componentes são elevadas, os parâmetros acabam tendo um efeito mais pronunciado, provocando as distorções nas curvas calculadas. Felizmente, capacidades e seletividades, o objetivo final da correlação, são pouco afetadas com essas distorções, pois, nessa região ambas possuem valores próximos da unidade. Na Figura 3.6-4, o efeito do problema não chega a ser observado. A solução do problema é possível se forem medidas linhas de amarração adicionais nas regiões em que ocorrem as distorções, e o processo de estimativa reconduzido.

Uma vez que os subsistemas ternários *n*-heptano (1)/DMF (3)/EG (4) e tolueno (2)/DMF (3)/EG (4) não foram medidos, podem agora ser preditos com os parâmetros estimados a partir dos dados da mistura quaternária. Na Figura 3.6-5 são apresentados todos os diagramas de fases dos subsistemas ternários.

O subsistema ternário *n*-heptano (1)/tolueno (2)/EG (4) é representado igualmente por ambos os modelos NRTL modificado e FLEXNRTL uma vez que foi correlacionado pelo modelo NRTL original, ou seja, todos os parâmetros empíricos adicionais são nulos. NRTL modificado e FLEXNRTL representam o sub-ternário *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3) com pequenas diferenças apenas, pois, os dados foram correlacionados por ambos os modelos. As maiores diferenças, como era de se esperar, são observadas para os subsistemas preditos, *n*-heptano (1)/DMF (3)/EG (4) e tolueno (2)/DMF (3)/EG (4). O efeito das distorções comentadas acima é também refletido nos subsistemas não fixados, como pode ser observado para tolueno (2)/DMF (3)/EG (4) predito pelo modelo FLEXNRTL.

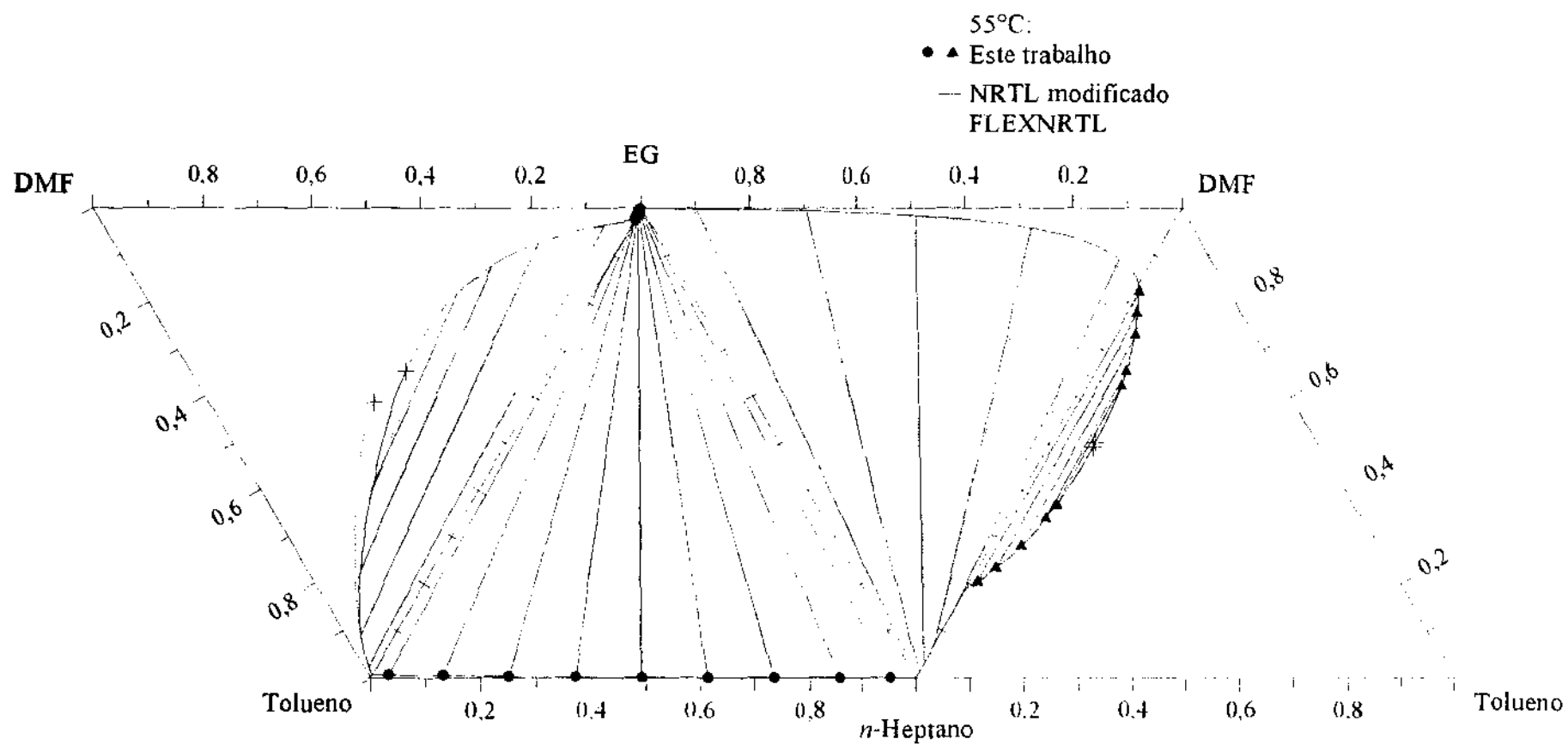


Figura 3.6-5. Diagramas de ELL para os subsistemas ternários do quaternário *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4).

Com todos os parâmetros estimados, o diagrama de fases completo também pode ser calculado. Com isso pode-se ter uma visualização mais clara dos efeitos da composição do solvente. Para isso, centenas de diagramas de fases quaternários foram calculados, cada um com uma dada razão $R = \text{DMF/EG} = z_3/z_4 = z_3/(1 - z_3)$ constante. Na prática a composição do solvente foi variada desde EG puro ($z_3 = 0$) até DMF pura ($z_3 = 1$), e para cada z_3 uma curva calculada, de modo que fosse gerada toda a superfície do diagrama quaternário.

Embora se tenha obtido uma melhor representação dos dados experimentais com o modelo NRTL modificado do que com FLEXNRTL, as distorções das curvas calculadas por NRTL modificado, próximo ao ponto crítico, dificultam um pouco a visualização da superfície. As distorções observadas nas curvas calculadas por FLEXNRTL são menores, praticamente imperceptíveis. Assim, como a visualização é qualitativa, as superfícies do diagrama de fases e da distribuição do tolueno foram calculadas por FLEXNRTL. Já as seletividades e capacidades, pouco afetadas pelas distorções e melhor representadas por NRTL modificado, foram então calculadas por este último modelo.

O efeito da composição do solvente sobre o diagrama de ELL é apresentado na Figura 3.6-6, sobre a distribuição do tolueno na Figura 3.6-7, e sobre o coeficiente de distribuição do tolueno na Figura 3.6-8, calculados pelo modelo FLEXNRTL a 55°C, com os parâmetros listados na Tabela B.7-2 na página 325. O diagrama de seletividades e capacidades, calculado por NRTL modificado a 55°C, é mostrado na Figura 3.6-9. Os parâmetros usados no modelo NRTL modificado também encontram-se listados na Tabela B.7-2 na página 325.

Em cada uma das Figuras, 3.6-6 a 3.6-9, na parte (a) são apresentadas algumas curvas de z_3 constante selecionadas. Os valores de z_3 escolhidos vão de $z_3 = 0$ (EG puro) até $z_3 = 1$, em intervalos de 0,05.

Os efeitos mais bruscos do solvente sobre o ELL são observados para altos valores de z_3 , como pode ser observado na Figura 3.6-6. Partindo-se de DMF pura, $z_3 = 1$, pequenas quantidades de EG provocam um aumento substancial da região bifásica. Em composições de z_3 em torno de 0,5, o subsistema ternário tolueno (2)/DMF (3)/EG (4) começa a apresentar separação de fases, de modo que ocorre a transição dos sistemas quaternários do tipo 1 para o tipo 2. Mais precisamente, a transição acontece em $z_3 = 0,48$, que é a composição do solvente no ponto crítico do subsistema tolueno (2)/DMF (3)/EG (4), predita por FLEXNRTL. Esse

subsistema é a janela apresentada pelo diagrama da Figura 3.6-6(b), no lado direito, o qual é o plano em que a composição do *n*-heptano é nula.

Os outros subsistemas ternários também podem ser observados na Figura 3.6-6(b). *n*-Heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3) encontra-se na parte frontal, plano em que $z_3 = 1$, ou seja, $z_4 = 0$. Já *n*-heptano (1)/tolueno (2)/EG (4) está na parte posterior, no plano em que $z_3 = 0$, ou $z_4 = 1$. Finalmente, *n*-heptano (1)/DMF (3)/EG (4) se situa na base do diagrama, pois, neste plano a composição do tolueno é nula. Obviamente, nesse último subsistema há uma distorção pelo fato da base do diagrama da Figura 3.6-6(b) não ser triangular, tal como na Figura 3.6-5.

Conforme apresentado na Figura 3.6-7, as quantidades de tolueno tornam-se maiores na fase I, o refinado, à medida que z_3 diminui, ou seja, à medida que cresce a proporção de EG no solvente, provocada pela perda de capacidade do solvente, a qual pode ser constatada na Figura 3.6-8. Entretanto, devido ao aumento da seletividade, o qual pode ser observado na Figura 3.6-9, diminui a quantidade de *n*-heptano na fase II, o extrato, de modo que, relativamente, a presença de tolueno aumenta no extrato à medida que cresce a proporção de EG no solvente. A partir da região de transição dos sistemas do tipo 1 para tipo 2, o EG começa a predominar no solvente, apresentando capacidades mais baixas e, pela alta seletividade, ocorre o esgotamento do *n*-heptano na fase II. Conseqüentemente, a quantidade de tolueno no extrato volta a diminuir.

Os fatores de distribuição do tolueno sofrem uma queda sensível com a adição de pequenas quantidades de EG no solvente, como mostra a Figura 3.6-8. Essa redução é provocada pela baixa capacidade do EG em relação à da DMF. Por outro lado, de acordo com a Figura 3.6-9, a seletividade aumenta substancialmente. O aumento da quantidade de EG no solvente influencia a capacidade e a seletividade continuamente. Porém, a proporção em que a capacidade decresce e a seletividade aumenta tendem a ser menores para altas quantidades de EG no solvente.

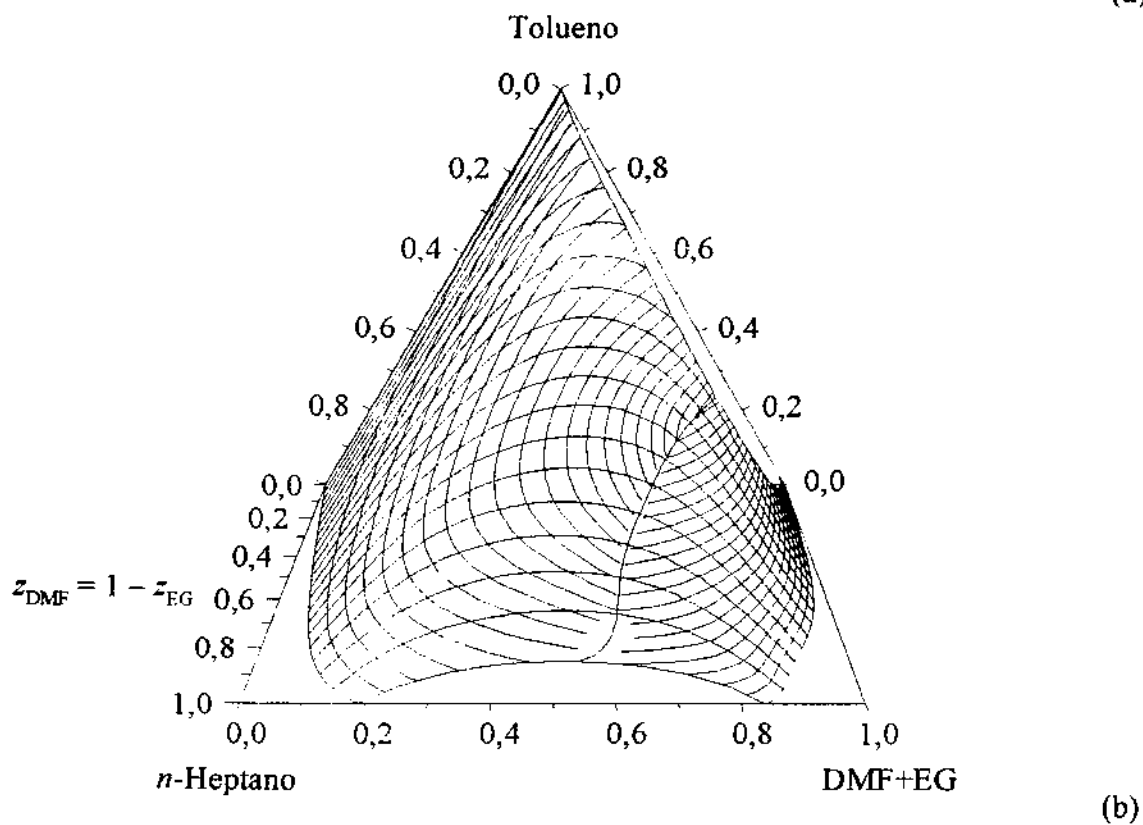
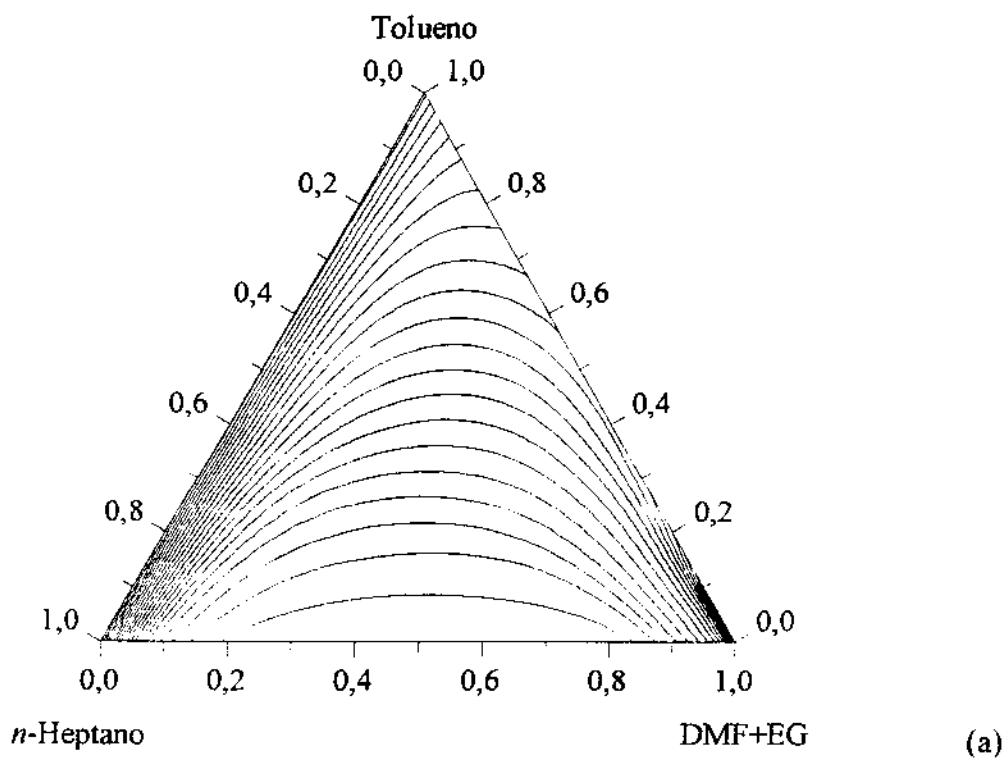
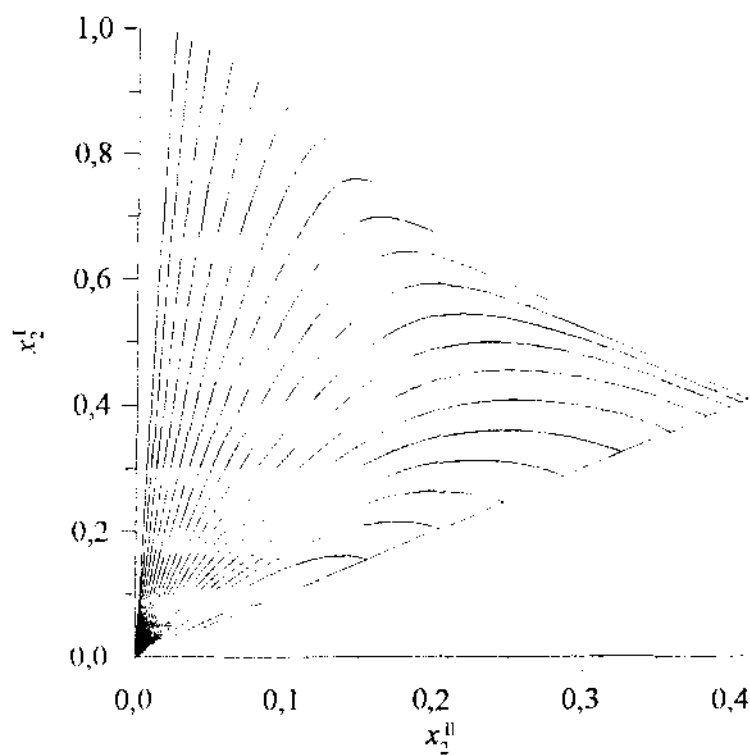
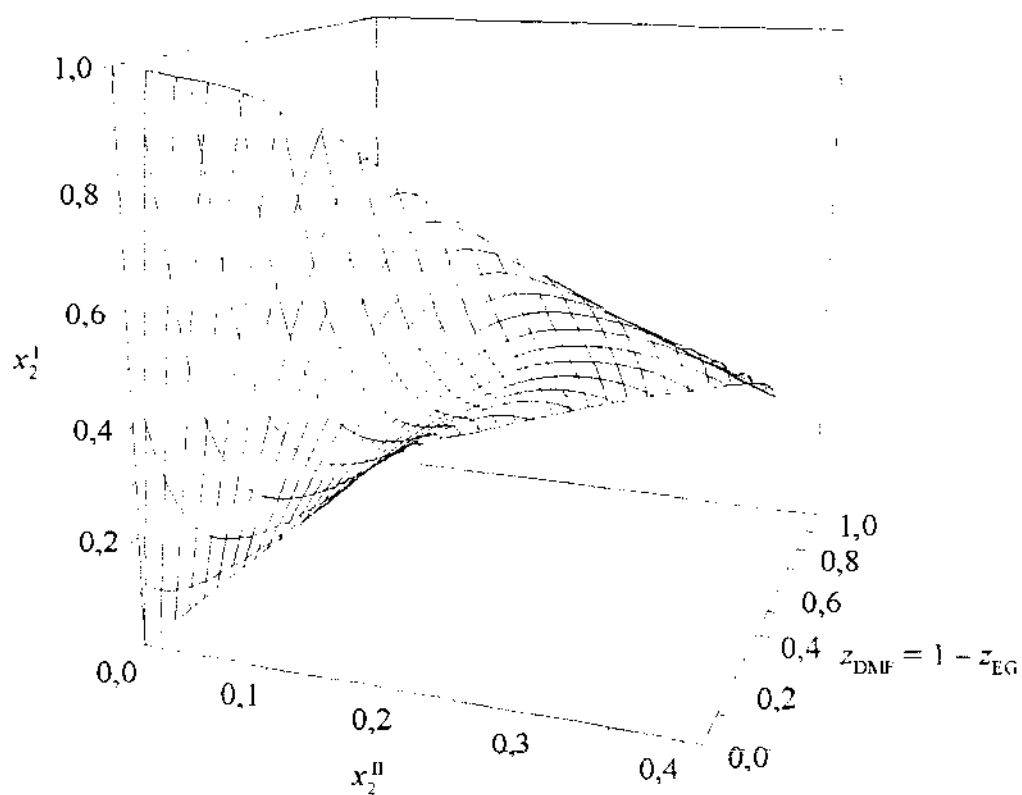


Figura 3.6-6. Efeito da composição do solvente no ELL do sistema quaternário *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4), a 55°C. (a) Curvas de z_3 constante. (b) Diagrama completo.



(a)



(b)

Figura 3.6-7. Efeito da composição do solvente na distribuição do tolueno no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4), a 55°C. (a) Curvas de z_3 constante. (b) Diagrama completo.

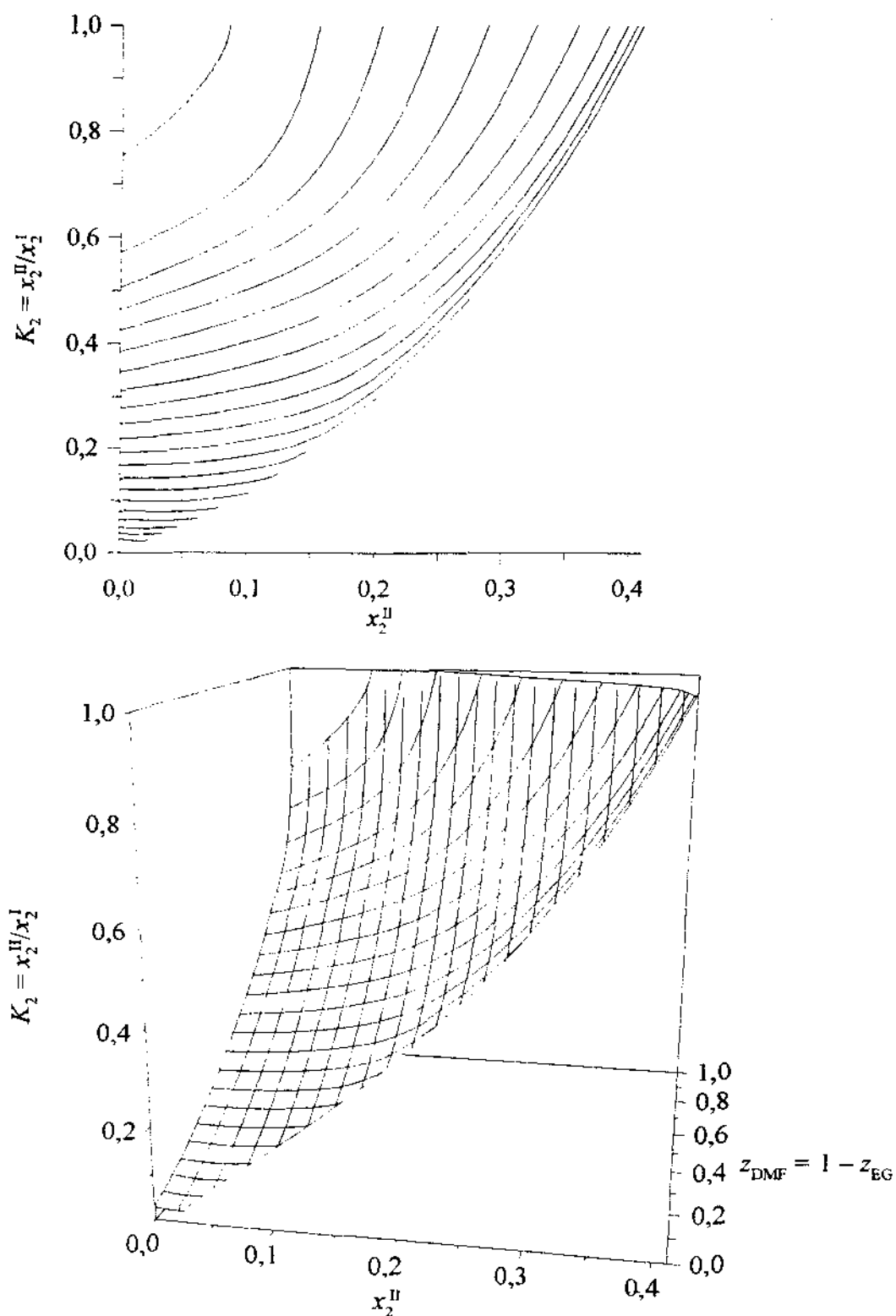


Figura 3.6-8. Efeito da composição do solvente no coeficiente de distribuição do tolueno no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4), a 55°C. (a) Curvas de z_3 constante. (b) Diagrama completo.

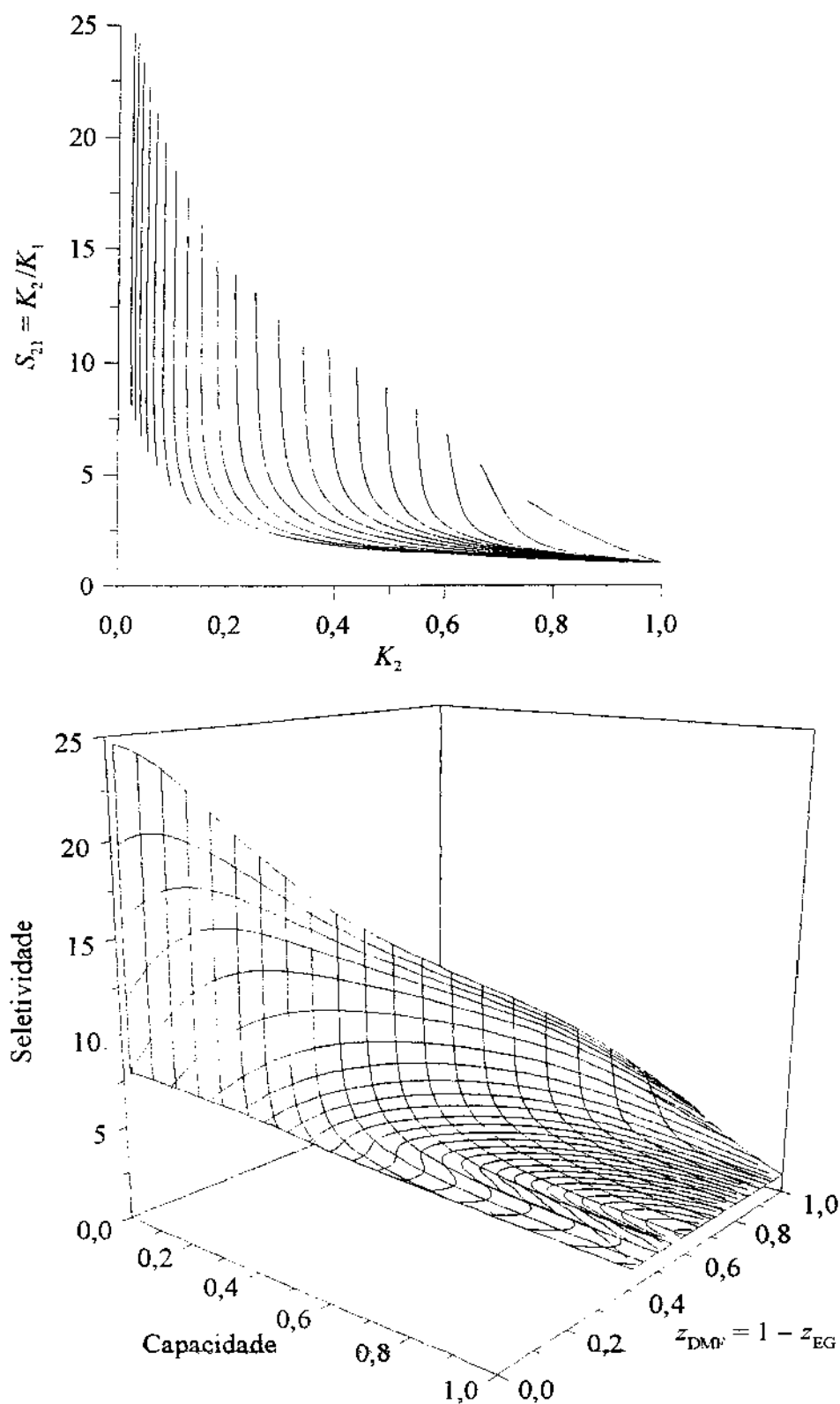


Figura 3.6-9. Efeito da composição do solvente na capacidade e seletividade no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4), a 55°C. (a) Curvas de z_3 constante. (b) Diagrama completo.

***n*-Heptano/Tolueno/DMF/DEG**

Entre as misturas quaternárias correlacionadas, esta foi a que apresentou menos dificuldades. Provavelmente, uma das causas seja a solubilidade mais elevada dos hidrocarbonetos em DEG do que a observada em EG. Com isso, os efeitos da adição de DEG no solvente são mais suaves, exigindo assim menos da estrutura matemática do modelo.

Em face dos resultados preliminares obtidos na correlação da mistura *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4), apresentados no subtópico anterior, e também do alto esforço computacional requerido para calcular o ELL com os modelos empíricos, o modelo FLEXNRTL não foi usado para a correlação da presente mistura. Somente foi adotado o modelo NRTL modificado.

Iniciando a correlação pelos subsistemas binários, tem-se que o *n*-heptano (1)/tolueno (2) e *n*-heptano (1)/DMF (3) são os mesmos já correlacionados no subtópico anterior. O mesmo acontece com o sistema ternário *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3). Os resultados da correlação podem ser encontrados na Tabela B.7-1 na página 324 para *n*-heptano (1)/tolueno (2), e na Tabela 3.6-1 na página 71 para *n*-heptano (1)/DMF (3) e o ternário *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3). Os parâmetros são apresentados na Tabela B.7-2 na página 325.

Dessa forma, a correlação propriamente dita para esta mistura iniciou com o subsistema ternário *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DEG (4). Assim como para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/EG (4), neste caso o modelo NRTL original também foi suficiente. Novamente, a flexibilidade da estrutura matemática do modelo NRTL original foi capaz de representar a pequena variação das solubilidades ao longo do diagrama de fases.

O resumo dos resultados da correlação são apresentados na Tabela 3.6-2. O desvio padrão médio estimado está bem abaixo do valor assumido previamente, bem como a grande maioria dos desvios locais, mostrados na Figura B.7-6 na página 331. O diagrama de fases medido e predito pode ser comparado na Figura 3.6-10, em que também são apresentados as curvas do sistema quaternário. A Figura 3.6-11 apresenta a distribuição do tolueno, o soluto, e capacidades e seletividades podem ser encontradas na Figura 3.6-12. O diagrama de fases para este sistema também é apresentado na Figura 3.6-13, onde aparecem todos os subsistemas ternários. Os parâmetros estão listados na Tabela B.7-3 na página 330.

Tabela 3.6-2. Correlação de dados de ELL da mistura quaternária *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4) e seus subsistemas[†].

Sistema	Nº de pontos	Temp. (°C)	Ref.	Modelo	Nº de parâmetros estimados	Função objetivo	Variância	σ_x^{\ddagger}	$F(\%)^{\S}$
<i>n</i> -Heptano (1) DMF (3)	[¶]								
<i>n</i> -Heptano (1) Tolueno (2) DMF (3)	[¶]								
<i>n</i> -Heptano (1) Tolueno (2) DEG (4)	6	55	a	NRTL	6	3,06	0,26	0,0011	0,14
<i>n</i> -Heptano (1) Tolueno (2) DMF (3) DEG (4)	$R = 1/3$ $R = 1/1$ $R = 3/1$ Global:	8 [#] 6 [#] 5 [#] 19	55 55 55 55	a a a	NRTL Modificado			0,0032 0,0057 0,0044 0,0044	0,36 0,63 0,69 0,55

[†] Os parâmetros estão listados na Tabela B.7-3 na página 330.

[‡] Desvio padrão médio estimado pelo PMV, nas frações molares.

[§] Resíduo das frações molares calculadas por um FLL, segundo as equações (B.7-1) e (B.7-2) na página 322.

[¶] A correlação deste subsistema é apresentada na regressão da mistura *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4), discutida no subtópico anterior. Veja um resumo na Tabela 3.6-1 na página 71 e os parâmetros na Tabela B.7-2 na página 325.

[#] Correlacionados simultaneamente.

^a Este trabalho.

Os subsistemas ternários, *n*-heptano (1)/DMF (3)/DEG (4) e tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4), não foram medidos. Dessa forma, os parâmetros ternários restantes, bem como o par (3)/(4), foram estimados a partir dos dados da mistura quaternária. Com isso, a introdução dos parâmetros quaternários novamente foi desnecessária.

Os procedimentos de correlação dos sistemas quaternários foram similares aos descritos para a mistura no sub-tópico anterior, iniciando pelo par DMF (3)/DEG (4), e os parâmetros ternários sendo adicionados gradativamente. Os resultados da correlação das misturas quaternárias são apresentados na Tabela 3.6-2. Os diagramas de fases medidos e preditos são mostrados na Figura 3.6-10, os diagramas da distribuição do tolueno na Figura 3.6-11, e as capacidades e seletividades na Figura 3.6-12. Os parâmetros estão listados na Tabela B.7-3 na página 330.

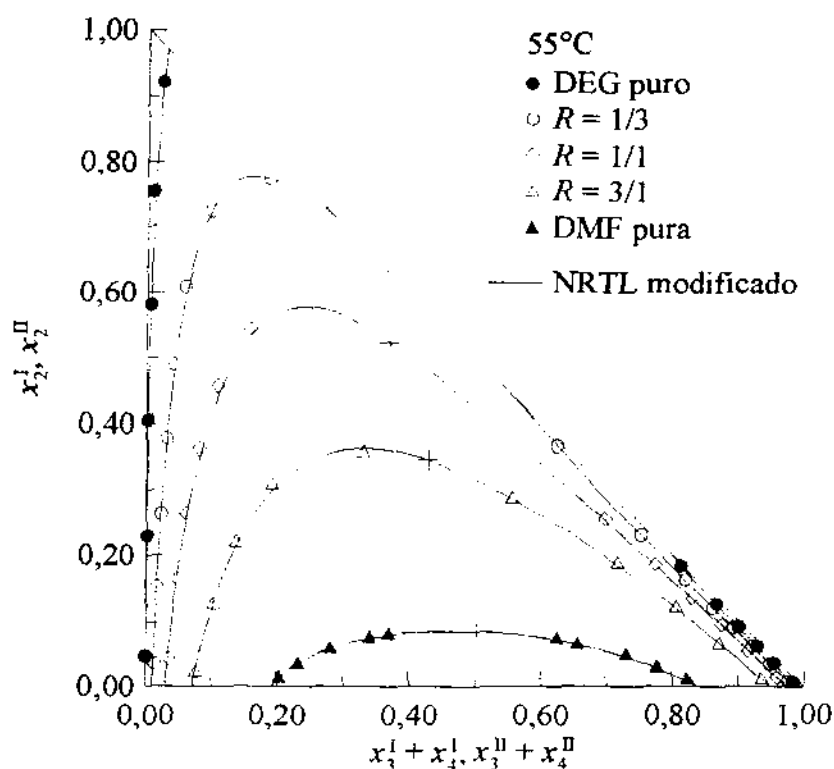


Figura 3.6-10. Diagramas de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4). Os símbolos (+) denotam os pontos críticos estimados.

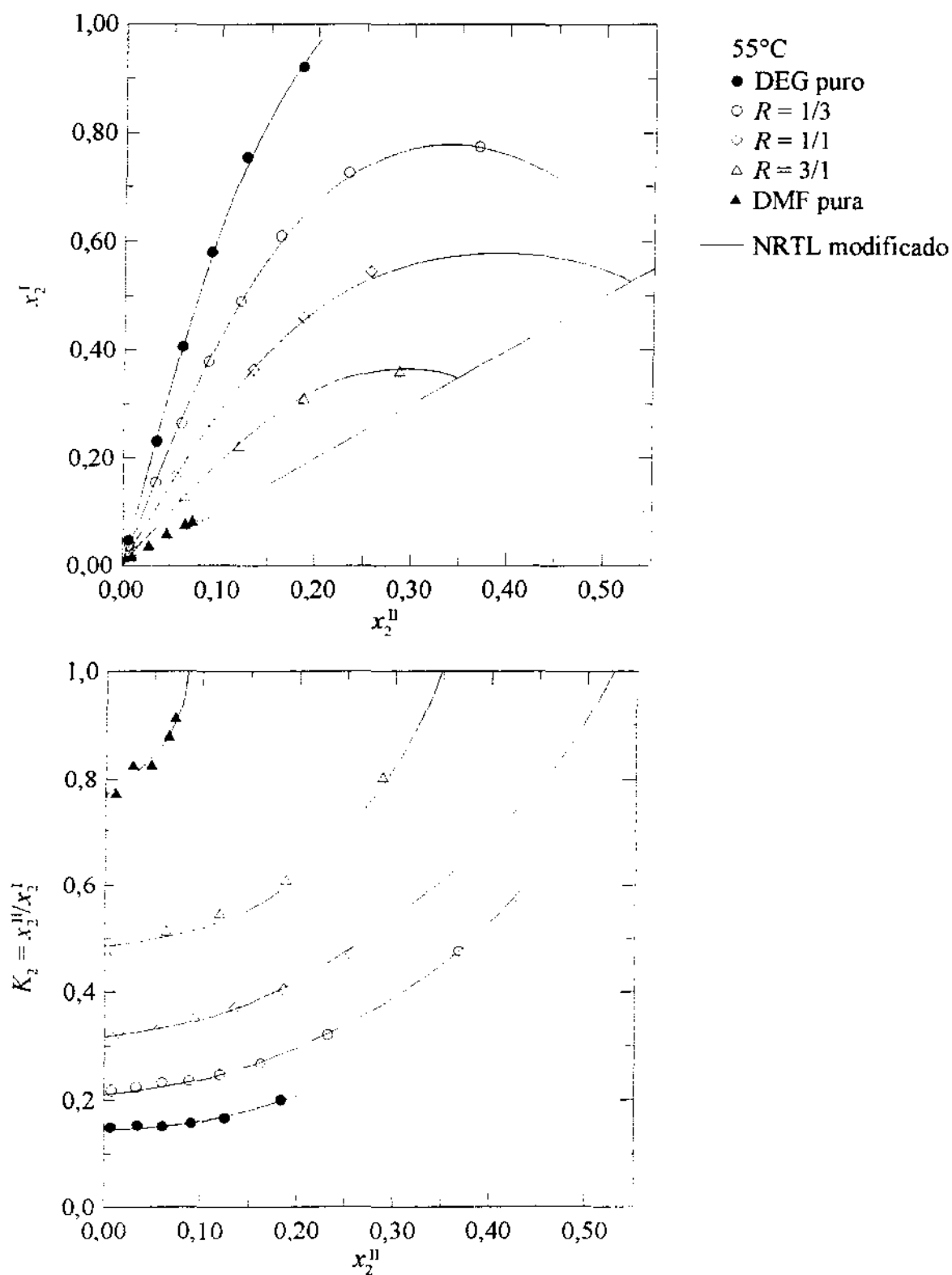


Figura 3.6-11. Distribuição do tolueno no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4).

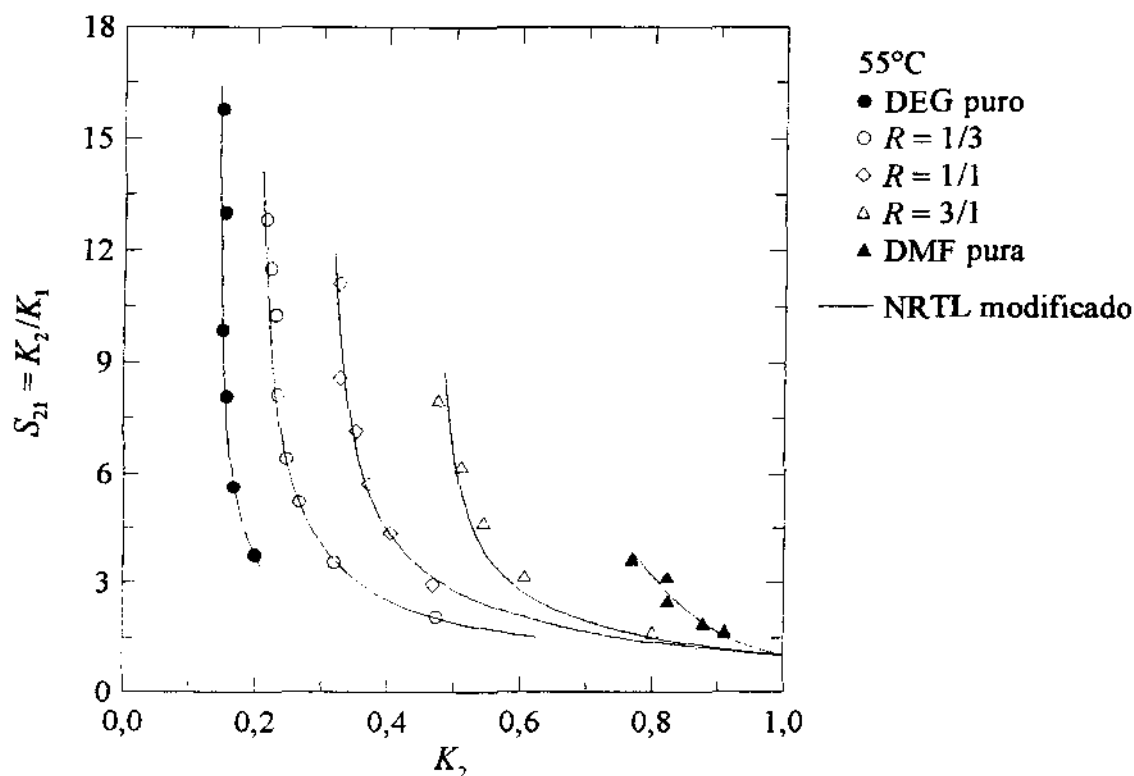


Figura 3.6-12. Capacidades e seletividades para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4).

Novamente, nas curvas calculadas para as misturas quaternárias, apresentadas nas Figuras 3.6-10, 3.6-11 e 3.6-12, foram usadas razões $R = \text{DMF/DEG}$ um pouco diferentes daquelas apresentadas nas figuras. Na determinação experimental das linhas de amarração, as combinações de solventes foram realmente preparadas com $R = 1/3$, $1/1$ e $3/1$, gravimetricamente. Porém, os valores de R calculados com as frações molares medidas são ligeiramente diferentes. Para evitar a falsa impressão de um ajuste inadequado ao se comparar curvas experimentais e calculadas com razões R diferentes, a curva de $R = 1/3$ foi calculada com 0,34, $R = 1/1$ com 1,02, e $R = 3/1$ com 3,1. Esses valores são médias das razões R obtidas nas linhas de amarração medidas.

De acordo com os desvios padrões médios estimados pelo PMV, apresentados na Tabela 3.6-2, e os desvios locais mostrados na Figura B.7-7 na página 331, nem todas as linhas de amarração medidas puderam ser representadas dentro do erro esperado. Esse mesmo limite foi atingido na correlação do sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4), apresentada

no subtópico anterior. Além disso, novamente as maiores dificuldades de representação dos dados foram observadas para altas quantidades de DMF no solvente.

O problema da previsão de curvas distorcidas próximo ao ponto crítico, sem significado físico, detectado no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4), neste caso não foi observado. Provavelmente, isso deve-se ao fato das diferenças de solubilidade serem menos pronunciadas neste sistema, redundando em parâmetros de interação com uma variação menor em função da composição. Assim, o efeito das composições elevadas nas regiões próximas dos pontos críticos não excede a correção esperada, e as distorções nas curvas calculadas não são observadas.

Uma vez que os subsistemas ternários *n*-heptano (1)/DMF (3)/DEG (4) e tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4) não foram medidos, podem agora ser preditos com os parâmetros estimados a partir dos dados da mistura quaternária. Na Figura 3.6-13 são apresentados todos os diagramas de fases dos subsistemas ternários.

Com todos os parâmetros estimados, o diagrama de fases completo também pode ser calculado. Com isso pode-se ter uma visualização mais clara dos efeitos da composição do solvente. Para isso, centenas de diagramas de fases quaternários foram calculados, cada um com uma dada razão $R = \text{DMF/DEG} = z_3/z_4 = z_3/(1 - z_3)$ constante. Na prática a composição do solvente foi variada desde DEG puro ($z_3 = 0$) até DMF pura ($z_3 = 1$), e para cada z_3 uma curva calculada, de modo que fosse gerada toda a superfície do diagrama quaternário.

O efeito da composição do solvente sobre o diagrama de ELL é apresentado na Figura 3.6-14, sobre a distribuição do tolueno na Figura 3.6-15, sobre o coeficiente de distribuição do tolueno na Figura 3.6-16, e sobre as seletividades e capacidades na Figura 3.6-17, calculados pelo modelo NRTL modificado a 55°C, com os parâmetros listados na Tabela B.7-3 na página 330. Em cada uma das Figuras, 3.6-14 a 3.6-17, na parte (a) são apresentadas algumas curvas de z_3 constante selecionadas. Os valores de z_3 escolhidos vão de $z_3 = 0$ (DEG puro) até $z_3 = 1$, em intervalos de 0,05.

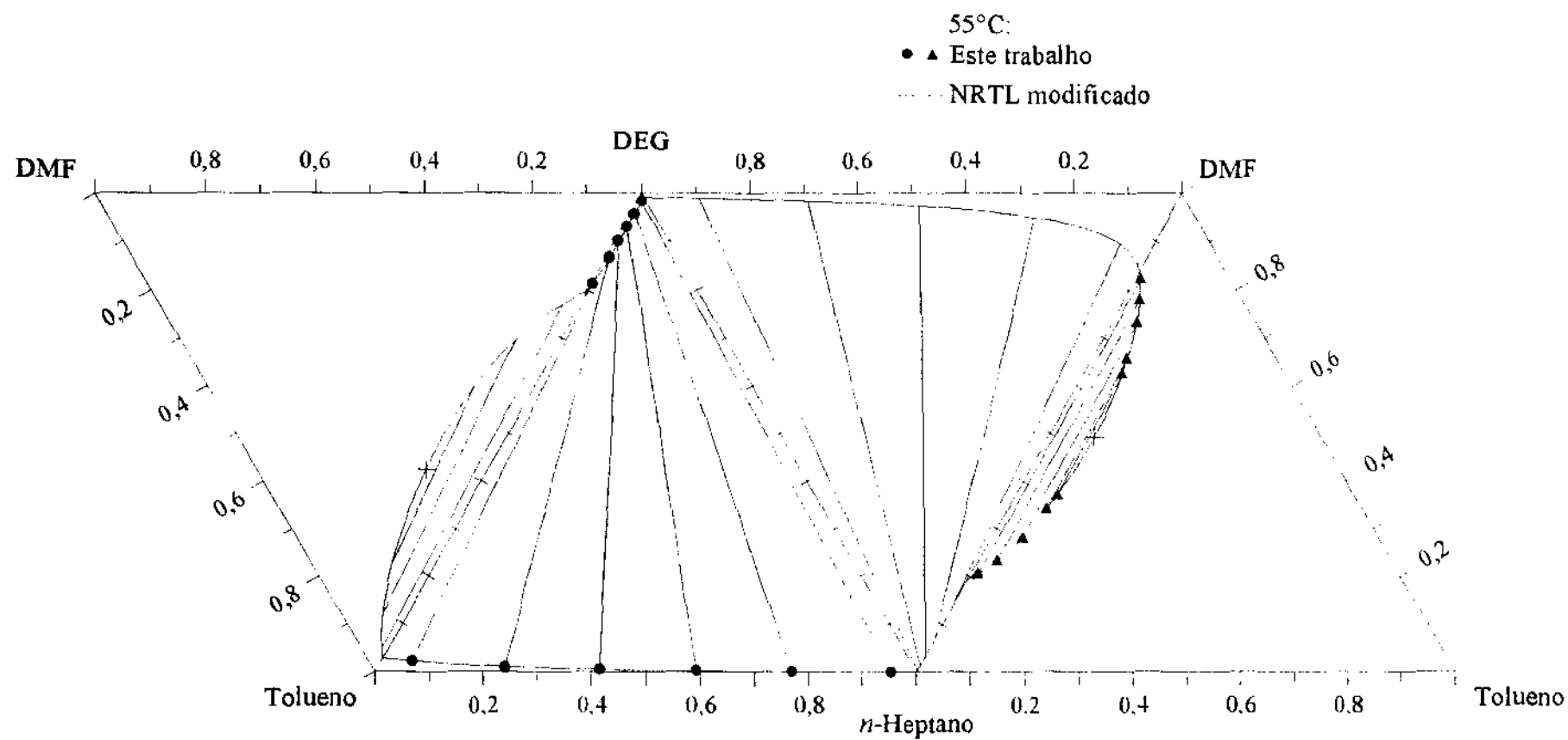


Figura 3.6-13. Diagramas de ELL para os subsistemas ternários do quaternário *n*-heptano (1)/toluene (2)/DMF (3)/DEG (4).

Assim como na mistura *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4), neste caso os maiores efeitos do solvente sobre o ELL também são observados para altos valores de z_3 , como pode ser observado na Figura 3.6-14. Partindo-se de DMF pura, $z_3 = 1$, pequenas quantidades de DEG aumentam substancialmente a região bifásica. Em $z_3 = 0,27$, o subsistema ternário tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4) começa a apresentar separação de fases, de modo que ocorre a transição dos sistemas quaternários do tipo 1 para o tipo 2. A composição $z_3 = 0,27$ é a fração molar do solvente no ponto crítico do subsistema tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4), predita por NRTL modificado. Esse subsistema é a janela apresentada pelo diagrama da Figura 3.6-14(b), no lado direito, o qual é o plano em que a composição do *n*-heptano é nula.

Os outros subsistemas ternários também podem ser visualizados na Figura 3.6-14(b). *n*-Heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3) encontra-se na parte frontal, plano em que $z_3 = 1$, ou seja, $z_4 = 0$. Já *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DEG (4) está na parte posterior, no plano em que $z_3 = 0$, ou $z_4 = 1$. Finalmente, *n*-heptano (1)/DMF (3)/DEG (4) se situa na base do diagrama, pois, neste plano a composição do tolueno é nula. Nesse último subsistema, a distorção, em relação à Figura 3.6-13, deve-se ao fato da base do diagrama da Figura 3.6-14(b) não ser triangular.

Conforme apresentado na Figura 3.6-15, qualitativamente o comportamento é o mesmo daquele observado para a mistura *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4). As quantidades de tolueno tornam-se maiores na fase I, o refinado, à medida que z_3 diminui, ou seja, à medida que cresce a proporção de DEG no solvente, provocada pela perda de capacidade do solvente, a qual pode ser constatada na Figura 3.6-16. Entretanto, devido ao aumento da seletividade, o qual pode ser observado na Figura 3.6-17, diminui a quantidade de *n*-heptano na fase II, o extrato, de modo que, relativamente, a presença de tolueno aumenta no extrato à medida que cresce a proporção de DEG no solvente. A partir da região de transição dos sistemas do tipo 1 para tipo 2, o DEG começa a predominar no solvente, apresentando capacidades mais baixas e, pela alta seletividade, ocorre o esgotamento do *n*-heptano na fase II. Conseqüentemente, a quantidade de tolueno no extrato volta a diminuir.

Os fatores de distribuição do tolueno sofrem uma queda sensível com a adição de pequenas quantidades de DEG no solvente, como mostra a Figura 3.6-16. Essa redução é provocada pela baixa capacidade do DEG em relação à da DMF. Por outro lado, de acordo com a Figura 3.6-17, há um aumento da seletividade.

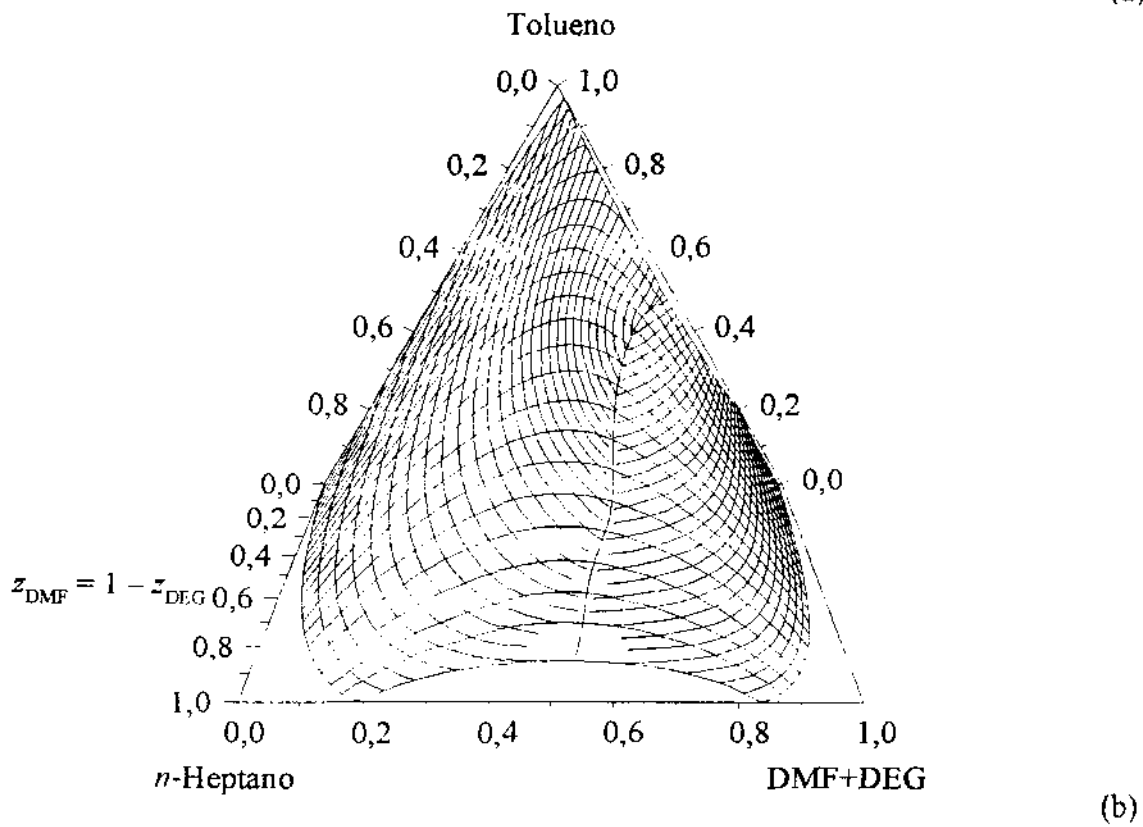
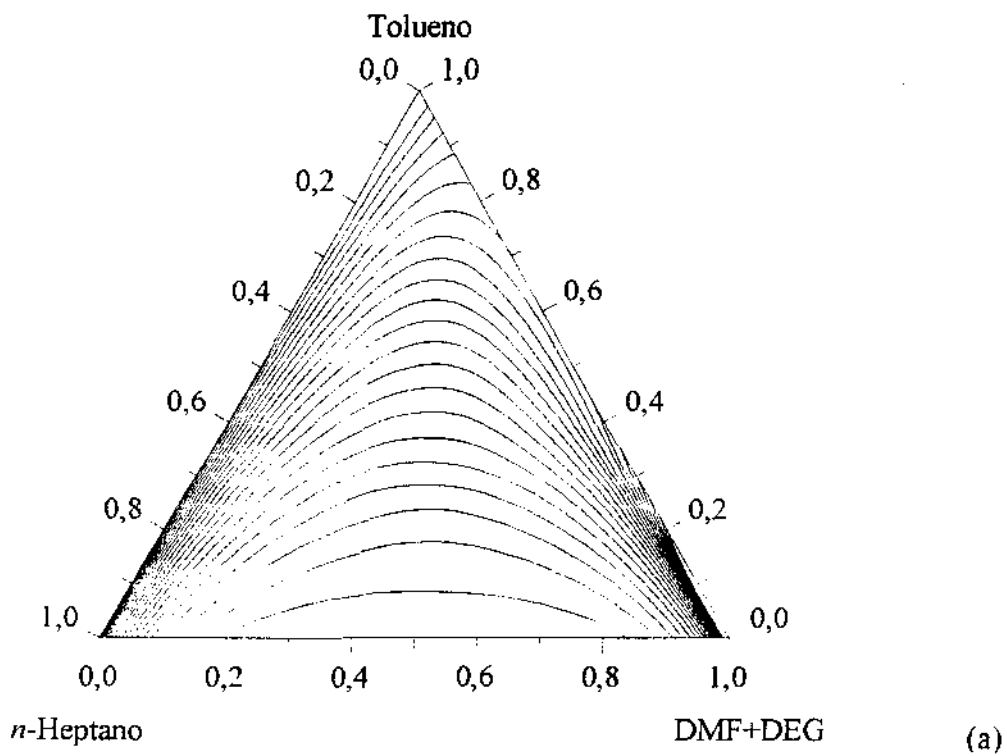
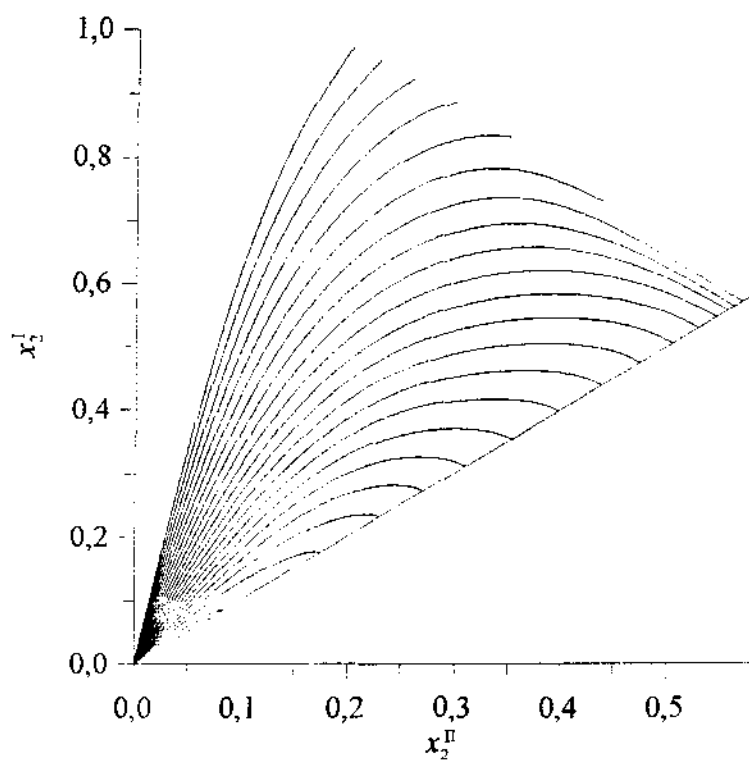
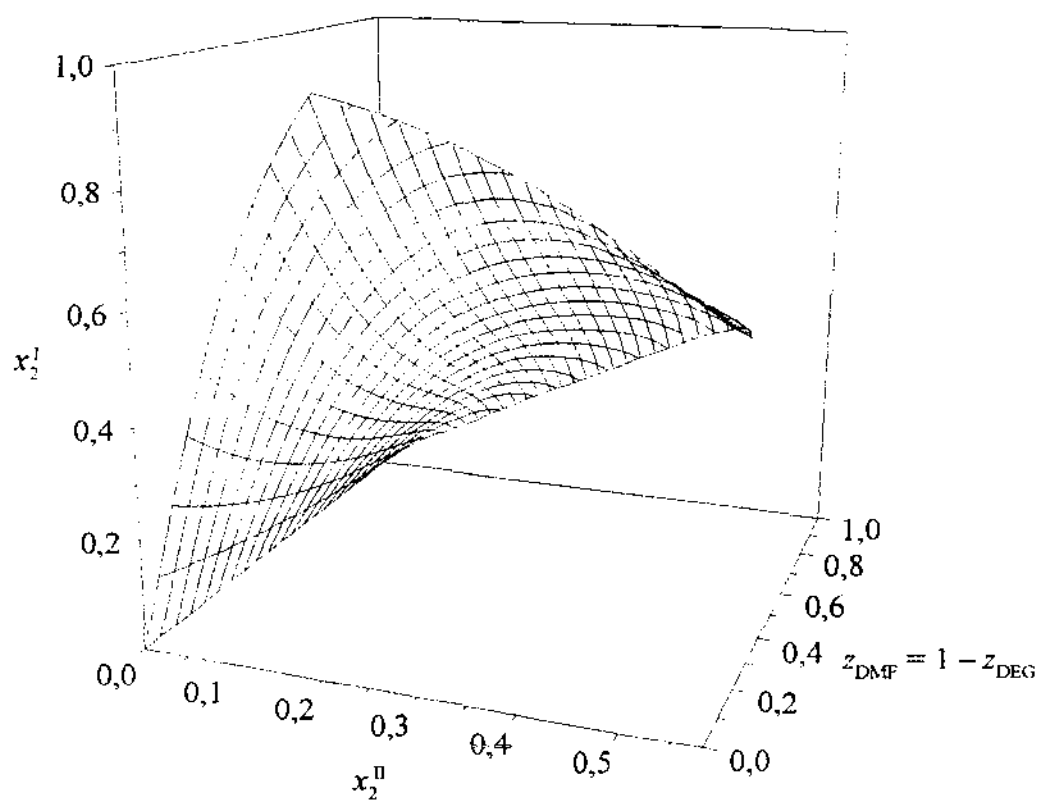


Figura 3.6-14. Efeito da composição do solvente no ELL do sistema quaternário *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4), a 55°C. (a) Curvas de z_3 constante. (b) Diagrama completo.

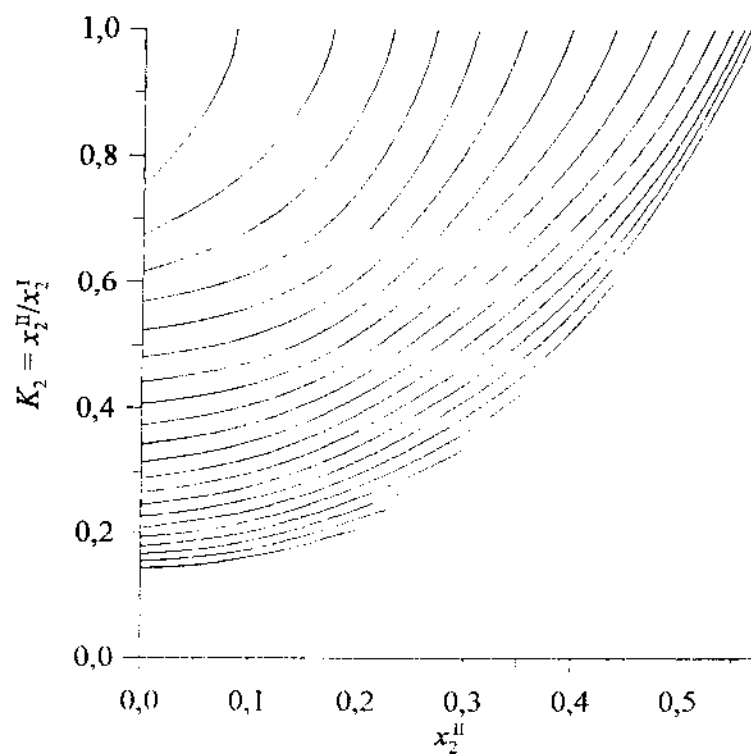


(a)

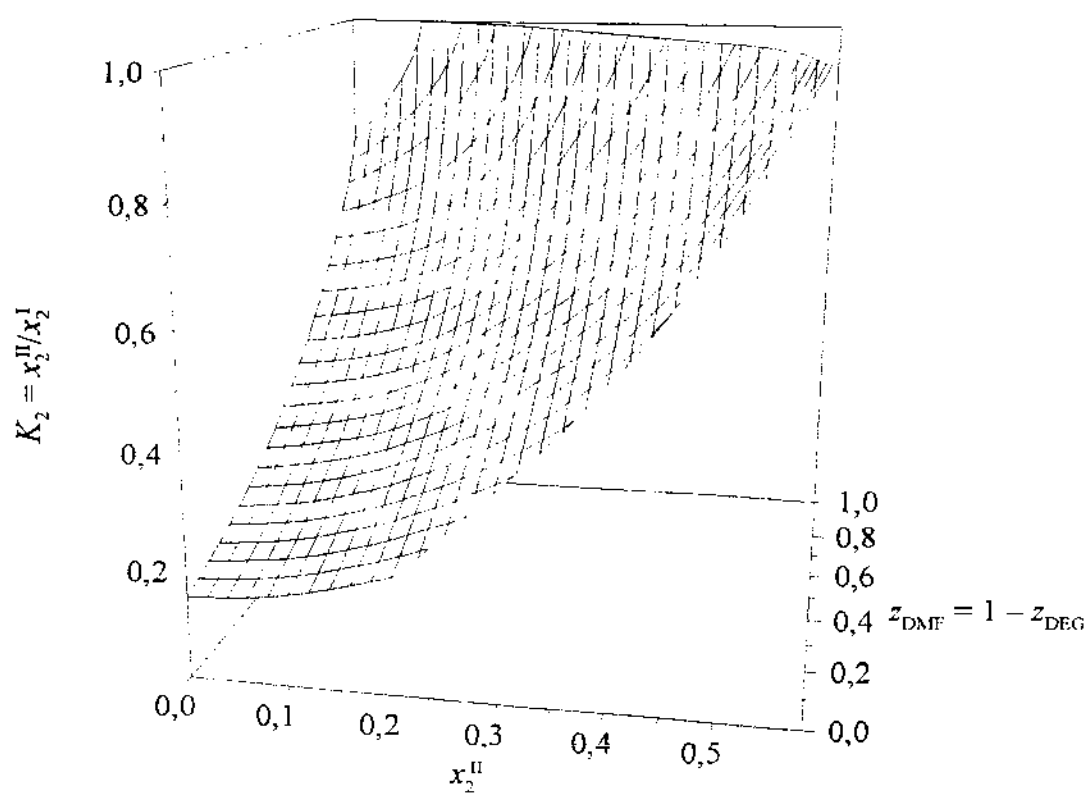


(b)

Figura 3.6-15. Efeito da composição do solvente na distribuição do tolueno no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4), a 55°C. (a) Curvas de z_3 constante. (b) Diagrama completo.

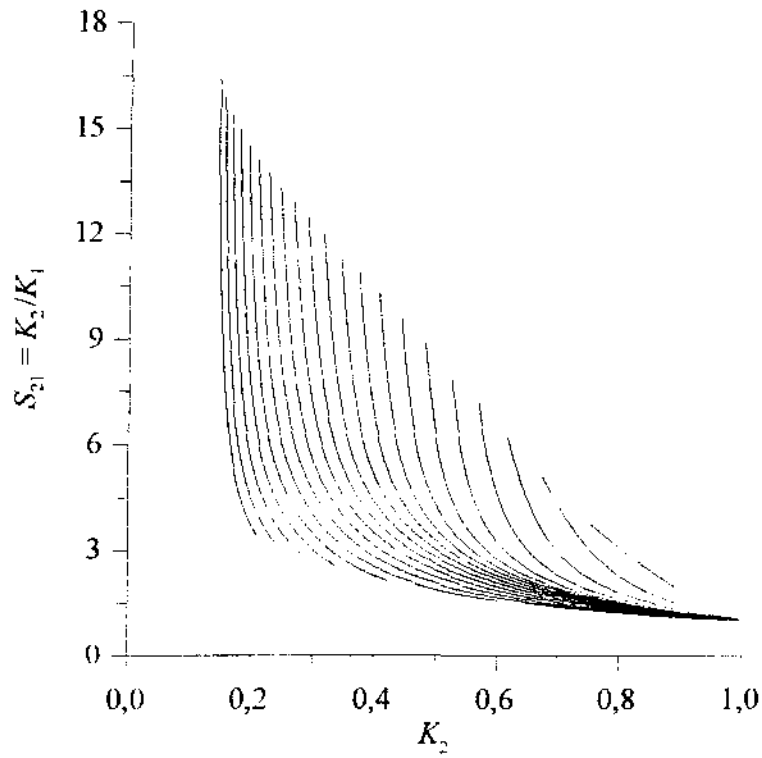


(a)

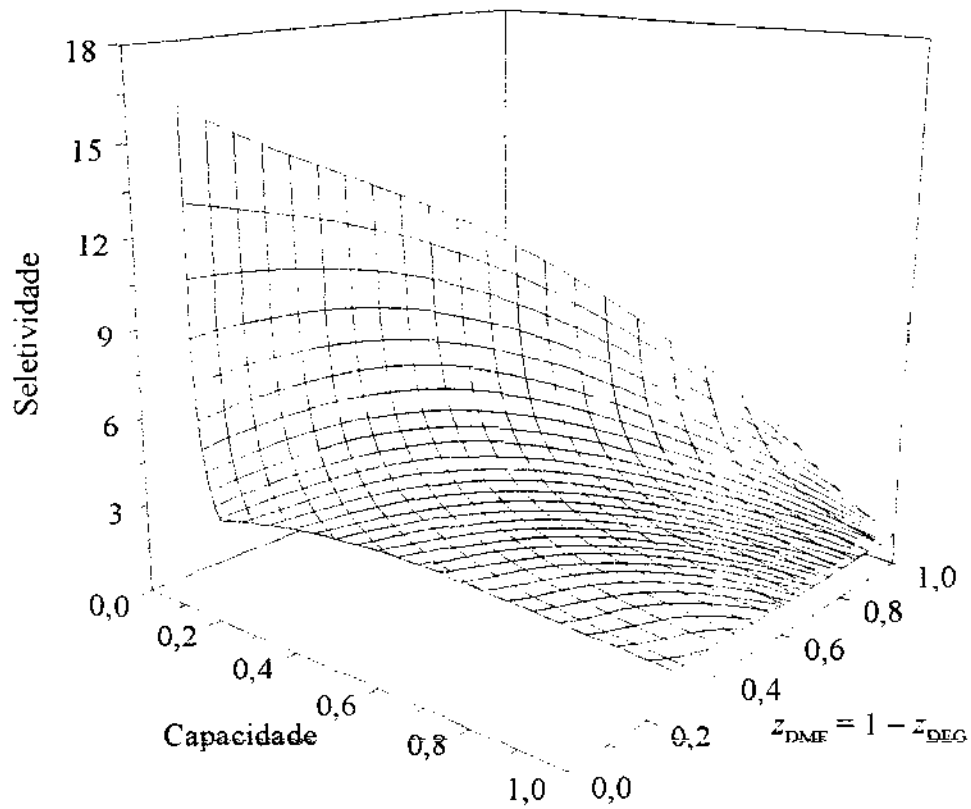


(b)

Figura 3.6-16. Efeito da composição do solvente no coeficiente de distribuição do tolueno no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4), a 55°C. (a) Curvas de z_3 constante. (b) Diagrama completo.



(a)



(b)

Figura 3.6-17. Efeito da composição do solvente na capacidade e seletividade no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4), a 55°C. (a) Curvas de z_3 constante. (b) Diagrama completo.

***n*-Heptano/Tolueno/NMP/EG**

Os dados para a mistura quaternária *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3)/EG (4) foram medidos por Ferreira *et al.* (1984a) e Graczová e Surový (1992) a 50°C. Assim como na correlação das misturas quaternárias de DMF com glicol, neste caso a redução dos dados também foi iniciada pelos subsistemas binários e ternários.

O subsistema binário *n*-heptano (1)/tolueno (2) e o ternário *n*-heptano (1)/tolueno (2)/EG (4) já foram correlacionados no subtópico em que é discutida a correlação da mistura quaternária *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4), na página 69. Os dados para o subsistema *n*-heptano (1)/tolueno (2) foram correlacionados na faixa de 40-67°C, e *n*-heptano (1)/tolueno (2)/EG (4), medidos neste trabalho, na faixa de 25-55°C, de modo que os parâmetros podem ser usados neste caso, a 50°C. Os resultados da correlação podem ser encontrados na Tabela B.7-1 na página 324 para *n*-heptano (1)/tolueno (2), e na Tabela 3.6-1 na página 71 para *n*-heptano (1)/tolueno (2)/EG (4). Os parâmetros estão listados na Tabela B.7-2 na página 325.

Os dados para o subsistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3) são apresentados na literatura somente até 40°C (Nagpal e Rawat, 1981; Ferreira *et al.*, 1984b). Entretanto, a temperatura de interesse é de 50°C, temperatura na qual foram medidos os dados da mistura quaternária. Por esse motivo, neste caso em particular, a redução dos dados da mistura binária *n*-heptano (1)/NMP (3) em função da temperatura foi de extrema importância, visto que a predição do ELL do sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3) a 50°C será determinada basicamente pelos parâmetros do par (1)/(3). Para *n*-heptano (1)/NMP (3) há dados na temperatura de 50°C.

Dados para o subsistema *n*-heptano (1)/NMP (3) são apresentados na literatura por vários autores (Gustin e Renon, 1973; Fabries *et al.*, 1977; Ferreira *et al.*, 1984b; Bernabe *et al.*, 1988; Hradetzky *et al.*, 1989; Graczová *et al.*, 1992). Entretanto, a discordância entre os dados dos vários autores é grande, conforme mostra a Figura 3.6-18. Isso dificultou a escolha dos dados para a estimativa dos parâmetros do par (1)/(3). A mesma situação é encontrada ao se comparar os dados de *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3), medidos a 40°C por Nagpal e

Rawat (1981) e Ferreira *et al.* (1984b), apresentados na Figura 3.6-19.

As diferenças observadas seriam basicamente devidas ao uso de NMP no estudo experimental com diferentes graus de contaminação por água, notável por aumentar a região bifásica devido à pequena solubilidade com os hidrocarbonetos. Ferreira *et al.* (1984b) afirmam que seus dados foram medidos sem a interferência do problema da presença da água na NMP. Além disso, na correlação do sistema quaternário *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3)/EG (4), serão usados os dados do mesmo autor (Ferreira *et al.*, 1984a). Considerando esses fatos, preferiu-se correlacionar os dados de Ferreira *et al.* (1984b) para os subsistemas *n*-heptano (1)/NMP (3) e *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3).

Os dados do sistema *n*-heptano (1)/NMP (3) foram medidos por Ferreira *et al.* (1984b) na faixa de 15-50°C. Assim, para que fosse predita a solubilização total em uma temperatura entre 53-55°C, conforme prevêem os dados de Bernabe *et al.* (1988) e Hradetzky *et al.* (1989), foi utilizado no parâmetro de interação a dependência com a temperatura dada pela equação (3.6-1), página 70. Para o parâmetro α_j foi usada a forma da equação (2.3-5), página 14.

Com isso, foi obtida a representação do diagrama de ELL apresentada na Figura 3.6-18. O resumo da correlação é apresentado na Tabela 3.6-3. Os parâmetros podem ser encontrados na Tabela B.7-4 na página 332. Como pode ser observado na Tabela 3.6-3 e na Figura B.7-8 na página 334, os desvios padrões estimados nas frações molares estão acima do desvio de 0,003 assumido na correlação. Entretanto, esse espalhamento não chega a surpreender depois das enormes diferenças que foram observadas entre os dados de vários autores. Assim como nos sistemas com DMF pura como solvente, medidos neste trabalho, os sistemas usando NMP pura como solvente também apresentam uma região bifásica muito pequena, e grandes dificuldades em sua determinação.

Os parâmetros dos pares dos demais subsistemas binários foram estimados a partir dos dados ternários. Conforme já discutido, para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3) foram usados os dados de Ferreira *et al.* (1984b) a 40°C. Neste caso foi empregado o modelo NRTL modificado e apenas um par de parâmetros ternários foi necessário. Inclusão de mais parâmetros ternários não diminuiu os desvios, apresentados na Tabela 3.6-3 e na Figura B.7-8 na página 334. Esses desvios já eram esperados serem maiores do que o assumido, conforme discutido anteriormente. Os parâmetros podem ser encontrados na Tabela B.7-4 na página 332.

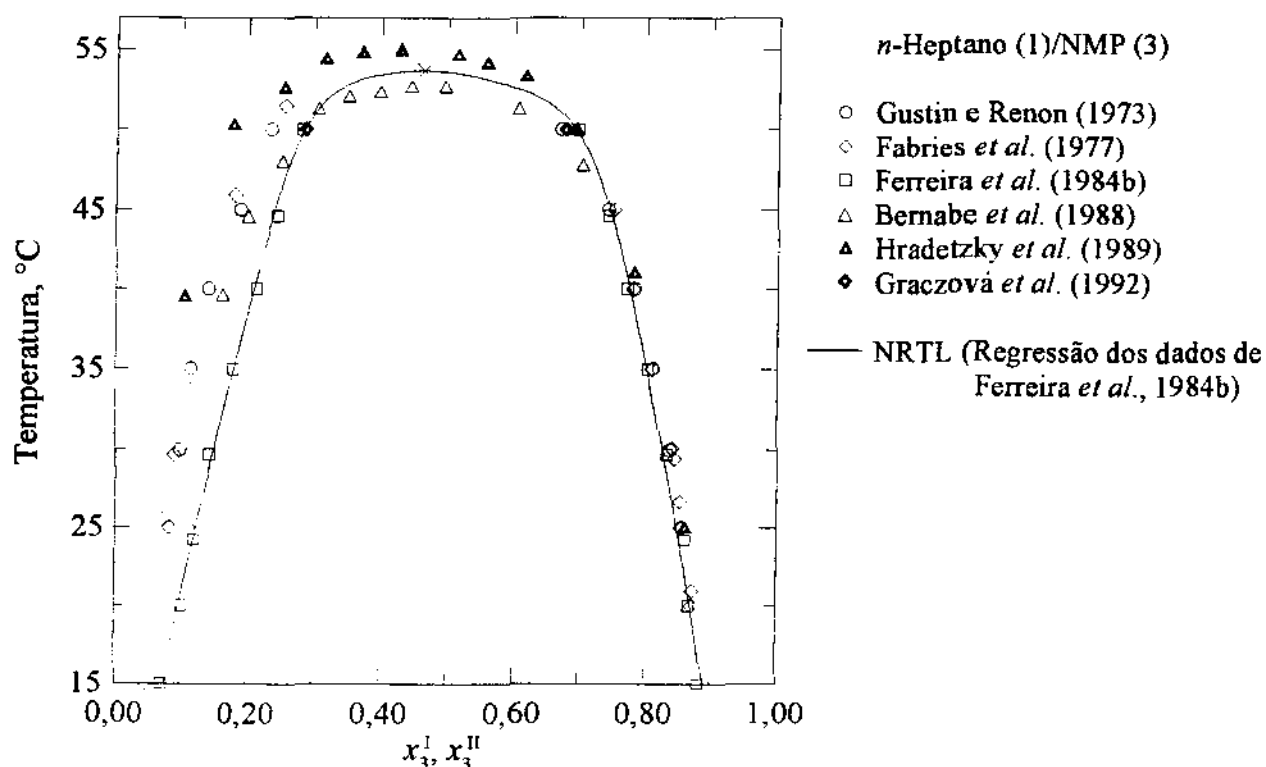


Figura 3.6-18. Diagrama de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/NMP (3).

O diagrama de ELL é apresentado na Figura 3.6-19. Nesta Figura, além do diagrama experimental e calculado a 40°C, é apresentada a predição obtida a 50°C. Essa informação foi usada na sequência para completar a correlação da mistura quaternária a 50°C. Além da Figura 3.6-19, o diagrama de ELL do sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3) também pode ser encontrado na 3.6-20, onde aparecem todos os subsistemas ternários, bem como na Figura 3.6-21, juntamente com o sistema quaternário. Os parâmetros estão listados na Tabela B.7-4 na página 332.

Tabela 3.6-3. Correlação de dados de ELL da mistura quaternária *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3)/EG (4) e seus subsistemas[†].

Sistema	Nº de pontos	Temp. (°C)	Ref.	Modelo	Nº de parâmetros estimados	Função objetivo	Variância	σ_x^{\dagger}	$F(\%)^{\S}$
<i>n</i> -Heptano (1) NMP (3)	8	15-50	a	NRTL	8	39,0	4,87	0,0048	0,46
<i>n</i> -Heptano (1) Tolueno (2) NMP (3)	3	40	a	NRTL Modificado	5	33,3	8,3	0,0052	0,85
<i>n</i> -Heptano (1) Tolueno (2) EG (4)	1								
<i>n</i> -Heptano (1) NMP (3) EG (4)	3 [#] 7 [#] 10	50 50 50	b c	NRTL Modificado				0,0035 0,0032 0,0033	0,28 0,30 0,30
Tolueno (2) NMP (3) EG (4)	6	50	c	NRTL Modificado	6(+3 [*])	25,8 20,0	1,08 1,66	0,0047	0,63

(Continua)

Tabela 3.6-3. (Continuação)

Sistema		Nº de pontos	Temp. (°C)	Ref.	Modelo	Nº de parâmetros estimados	Função objetivo	Variância	σ_x^\dagger	$F(\%)^§$
<i>n</i> -Heptano (1)	$R_w = 50/50$	9**	50	b	NRTL Modificado				0,0040	0,43
Tolueno (2)	$R_w = 62/38$	8**	50	b					0,0050	0,84
NMP (3)	$R_w = 70/30$	8**	50	b					0,0068	0,79
EG (4)	$R_w = 20/80$	5**	50	c					0,0029	0,39
	$R_w = 40/60$	4**	50	c					0,0029	0,45
	$R_w = 60/40$	4**	50	c					0,0055	0,64
Global:		38	50			6	499,1	3,42	0,0049	0,64

[†] Os parâmetros estão listados na Tabela B.7-4 na página 332.

[‡] Desvio padrão médio estimado pelo PMV, nas frações molares.

[§] Resíduo das frações molares calculadas por um FLL, segundo as equações (B.7-1) e (B.7-2) na página 322.

[¶] A correlação deste subsistema foi apresentada na regressão da mistura *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4), discutida no subtópico da correlação da mistura *n*-heptano/tolueno/DMF/EG na página 69. Veja um resumo na Tabela 3.6-1 na página 71 e os parâmetros na Tabela B.7-2 na página 325.

[#] Correlacionados simultaneamente.

^{*} Correlacionados simultaneamente para estimar os parâmetros A_{34} , A_{43} , e α_{34} , fixados posteriormente na correlação desses sistemas separadamente, para a estimativa dos parâmetros ternários. Veja o texto para mais detalhes.

^{**} Correlacionados simultaneamente.

^a Ferreira *et al.* (1984b).

^b Ferreira *et al.* (1984a).

^c Graczová e Surový (1992).

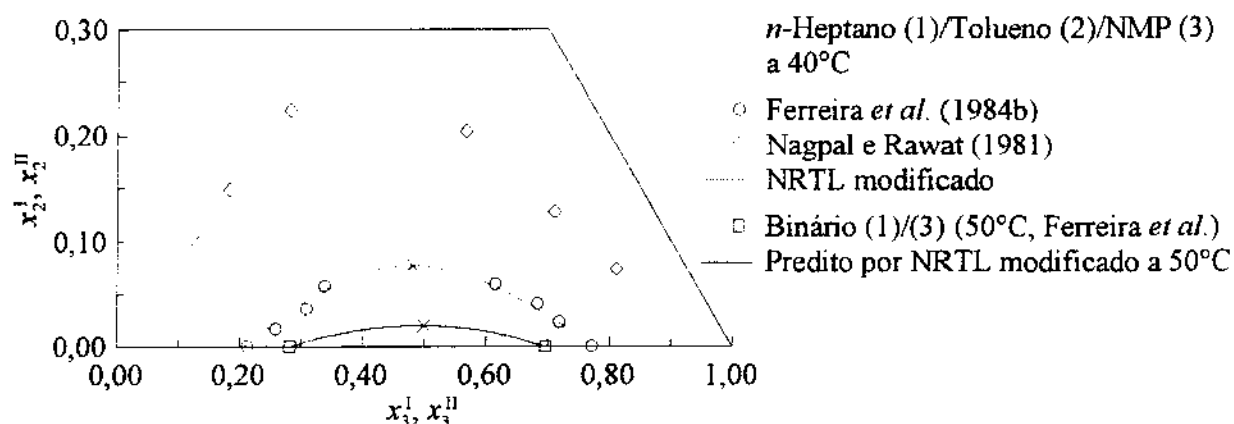


Figura 3.6-19. Diagrama de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3).

Na correlação das misturas quaternárias *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4), discutida na página 69, e *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4), apresentada na página 86, não haviam dados para os subsistemas ternários *n*-heptano (1)/DMF (3)/glicol (4) e tolueno (2)/DMF (3)/glicol (4). Assim, os parâmetros ternários remanescentes foram estimados a partir dos dados da mistura quaternária, não sendo necessário o uso de parâmetros quaternários.

Neste caso, entretanto, dados para o subsistema ternário *n*-heptano (1)/NMP (3)/EG (4) são apresentados por Ferreira *et al.* (1984a) e Graczová e Surový (1992), a 50°C. Graczová e Surový (1992) também mediram o subsistema tolueno (2)/NMP (3)/EG (4), a 50°C. Dessa forma, todos os parâmetros ternários podem ser estimados a partir de dados ternários somente.

Para evitar que um grande número de parâmetros tivesse de ser estimado ao mesmo tempo, foi preferido correlacionar cada um dos subsistemas ternários separadamente. Como entre eles ainda há um parâmetro em comum que não foi estimado, o par NMP (3)/EG (4), os subsistemas *n*-heptano (1)/NMP (3)/EG (4) e tolueno (2)/NMP (3)/EG (4) foram correlacionados simultaneamente somente para estimar o par (3)/(4), sendo todos os parâmetros ternários mantidos fixos. O valor obtido para o par (3)/(4) foi então fixado na nova correlação de cada sistema separadamente para a estimativa dos parâmetros ternários. Com os novos parâmetros ternários, a correlação simultânea voltou a ser feita, para melhorar os valores do par (3)/(4). Esse procedimento cíclico foi repetido várias vezes até que a representação dos dois subsistemas ternários fosse satisfatória.

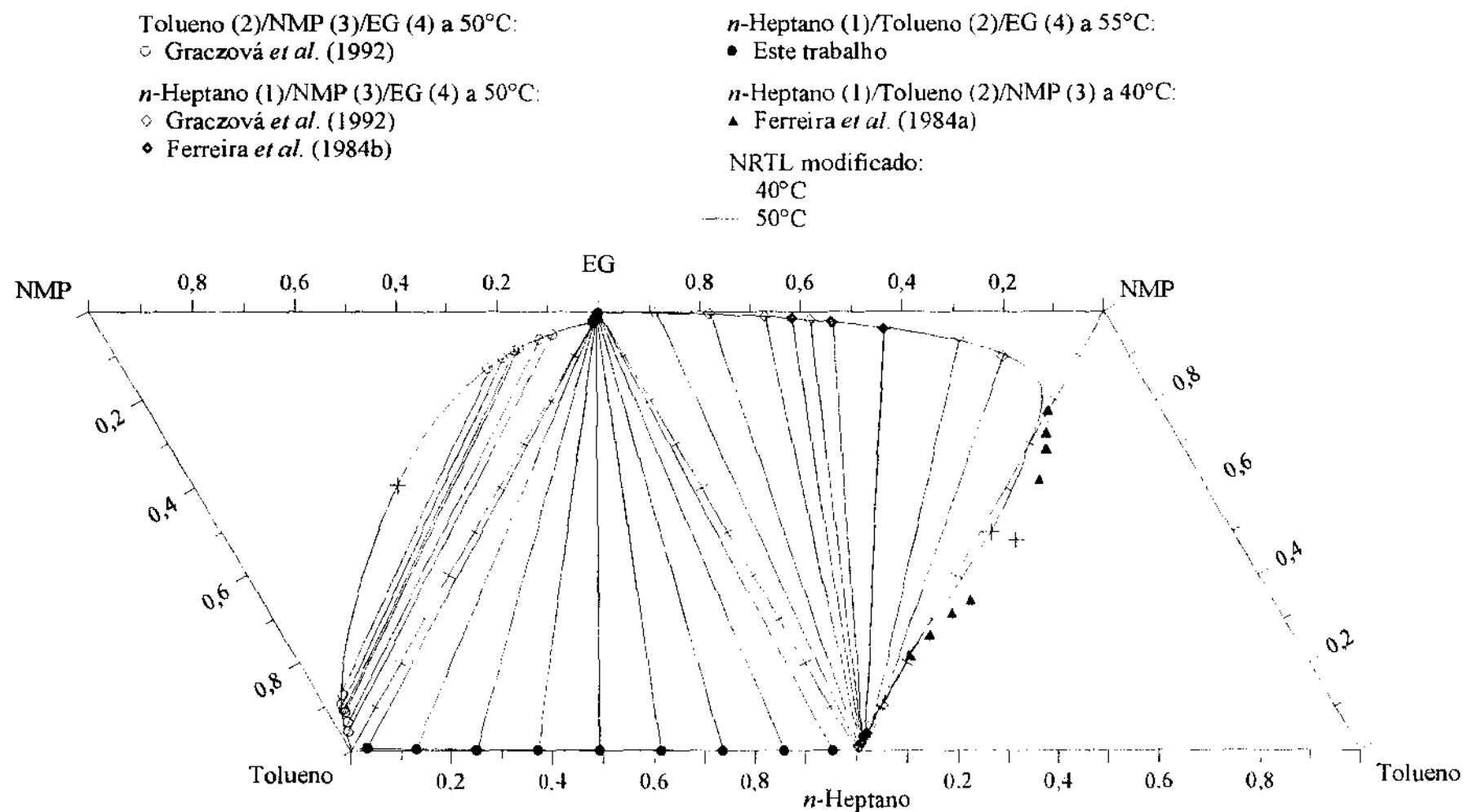


Figura 3.6-20. Diagramas de ELL para os subsistemas ternários do quaternário *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3)/EG (4).

Os resultados da correlação estão resumidos na Tabela 3.6-3. Os desvios padrões adotados para as frações molares foram aqueles apresentados nas respectivas referências dos dados, ou seja, 0,003 para as linhas de amarração medidas por Ferreira *et al.* (1984a), e 0,005 para os dados de Graczová e Surový (1992). Com isso, obteve-se desvios padrões médios estimados dentro do esperado, embora muitos desvios locais foram maiores, de acordo com as Figuras B.7-9 e B.7-10 na página 334. Os diagramas de ELL são apresentados na Figura 3.6-20, e os parâmetros podem ser encontrados na Tabela B.7-4 na página 332.

Como todos os parâmetros ternários puderam ser estimados a partir de dados ternários, agora as misturas quaternárias podem ser usadas para a estimativa dos parâmetros quaternários. Assim como na estimativa dos parâmetros ternários, os parâmetros quaternários foram sendo adicionados gradativamente. Os resultados da correlação das misturas quaternárias são apresentados na Tabela 3.6-3.

Um ajuste sensivelmente melhor pôde ser obtido com a adição de mais parâmetros quaternários, especialmente as seletividades e capacidades da curva em que $R_w = 70/30$, apresentadas na Figura 3.6-23. Entretanto, na grande faixa em que não há dados medidos, entre $R_w = 70/30$ e NMP pura, o diagrama de fases era predito de forma totalmente incorreta. Dessa forma preferiu-se usar apenas três pares de parâmetros quaternários.

Como resultado, conforme apresentado na Tabela 3.6-3 e na Figura B.7-11 na página 335, os desvios padrões estimados ficaram acima do assumido, embora para os dados de Graczová e Surový (1992) tenha sido usado o desvio padrão de 0,005, enquanto que no restante dos dados, medidos por Ferreira *et al.* (1984a), foi empregado o valor 0,003. Os diagramas de ELL medidos e preditos são mostrados na Figura 3.6-21, o diagrama da distribuição do tolueno na Figura 3.6-22, e das capacidades e seletividades na Figura 3.6-23. Os parâmetros estão listados na Tabela B.7-4 na página 332.

Nas curvas calculadas para as misturas quaternárias, apresentadas nas Figuras 3.6-21, 3.6-22 e 3.6-23, foram usadas razões $R = \text{NMP/EG}$ médias calculadas a partir dos dados experimentais, cujos valores são ligeiramente diferentes daqueles apresentados nas figuras. Isso contribui para evitar uma falsa impressão de ajuste inadequado ao se comparar curvas experimentais e calculadas com razões R diferentes. A curva de $R_w = 50/50$ foi calculada com $R = 0,636$, $R_w = 62/38$ com $R = 0,98$, $R_w = 70/30$ com $R = 1,48$, $R_w = 20/80$ com $R = 0,16$, $R_w =$

40/60 com $R = 0,43$, e $R_w = 60/40$ com $R = 0,96$.

Analisando as Figuras 3.6-21, 3.6-22, e 3.6-23, pode ser observada uma grande faixa de z_3 em que não há dados medidos, entre a curva de NMP pura ($z_3 = 1$) e a curva de $R_w = 70/30$ ($z_3 \cong 0,6$). Considerando esse fato e que foram usados mais parâmetros empíricos, os parâmetros quaternários, foi observado um agravamento dos problemas das distorções das curvas calculadas próximo ao ponto crítico, especialmente na região de $z_3 = 0,6-1$, onde não há dados medidos. Felizmente, como será mostrado no próximo tópico, essa não é a região de maior interesse industrial, razão provável pela qual os autores que mediram os dados da mistura quaternária não demonstraram preocupação com essa faixa.

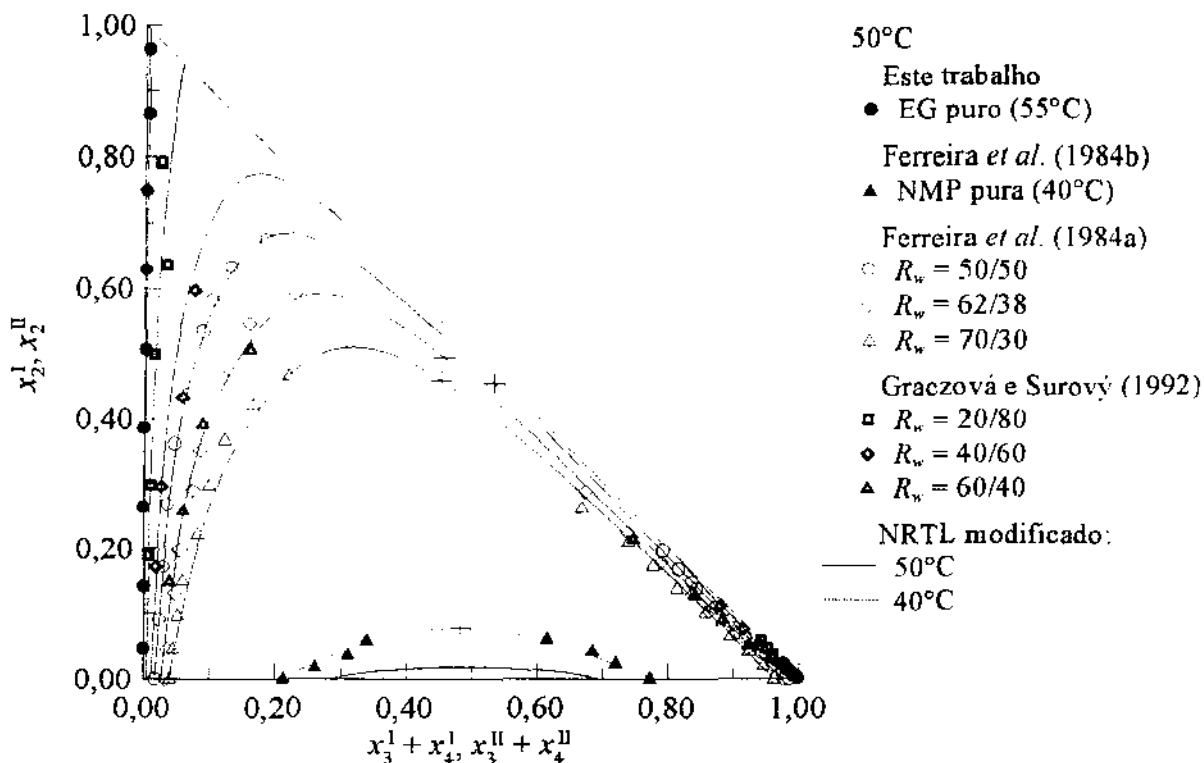


Figura 3.6-21. Diagramas de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3)/EG (4). Os símbolos (+) denotam os pontos críticos estimados.

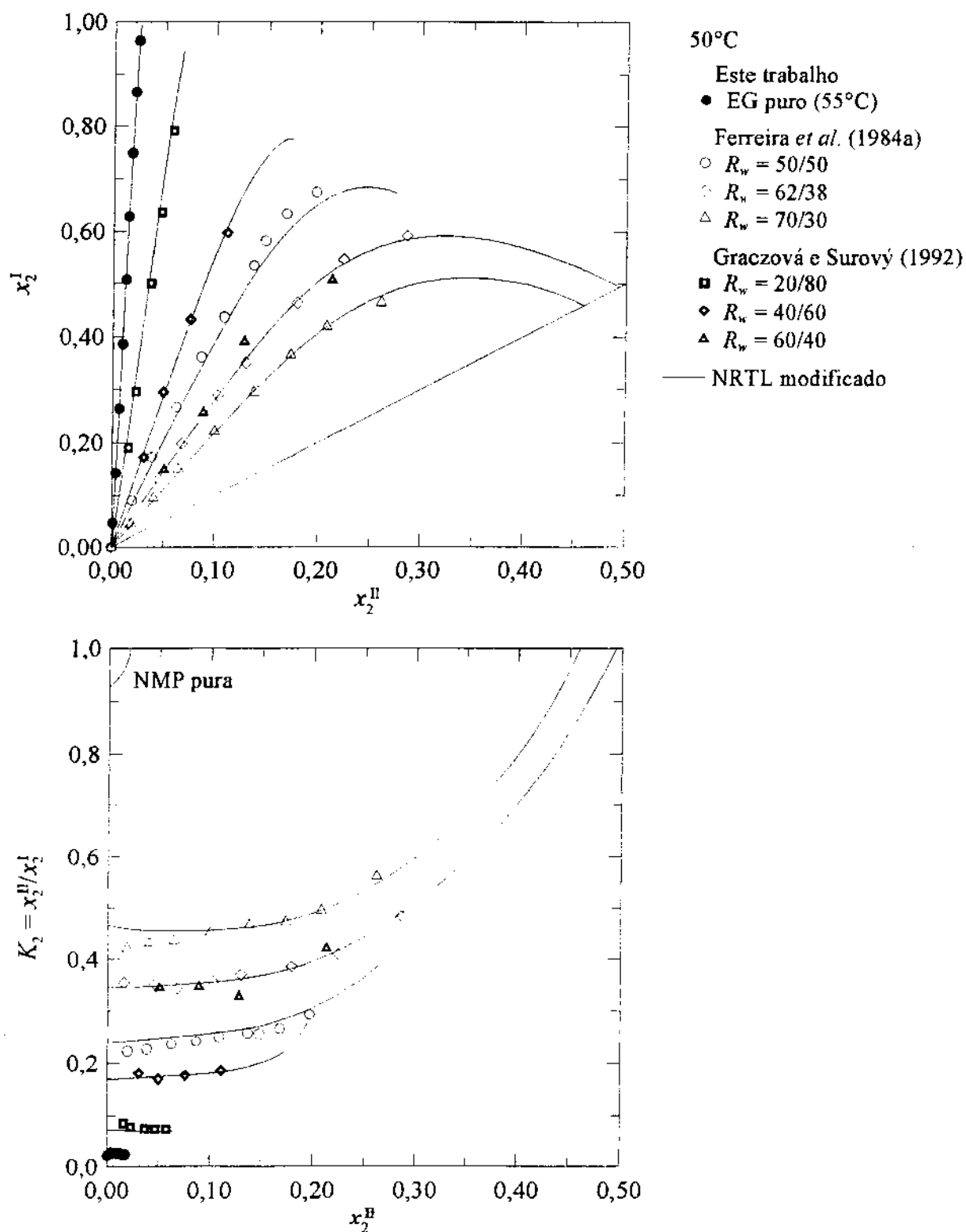


Figura 3.6-22. Distribuição do tolueno no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3)/EG (4).

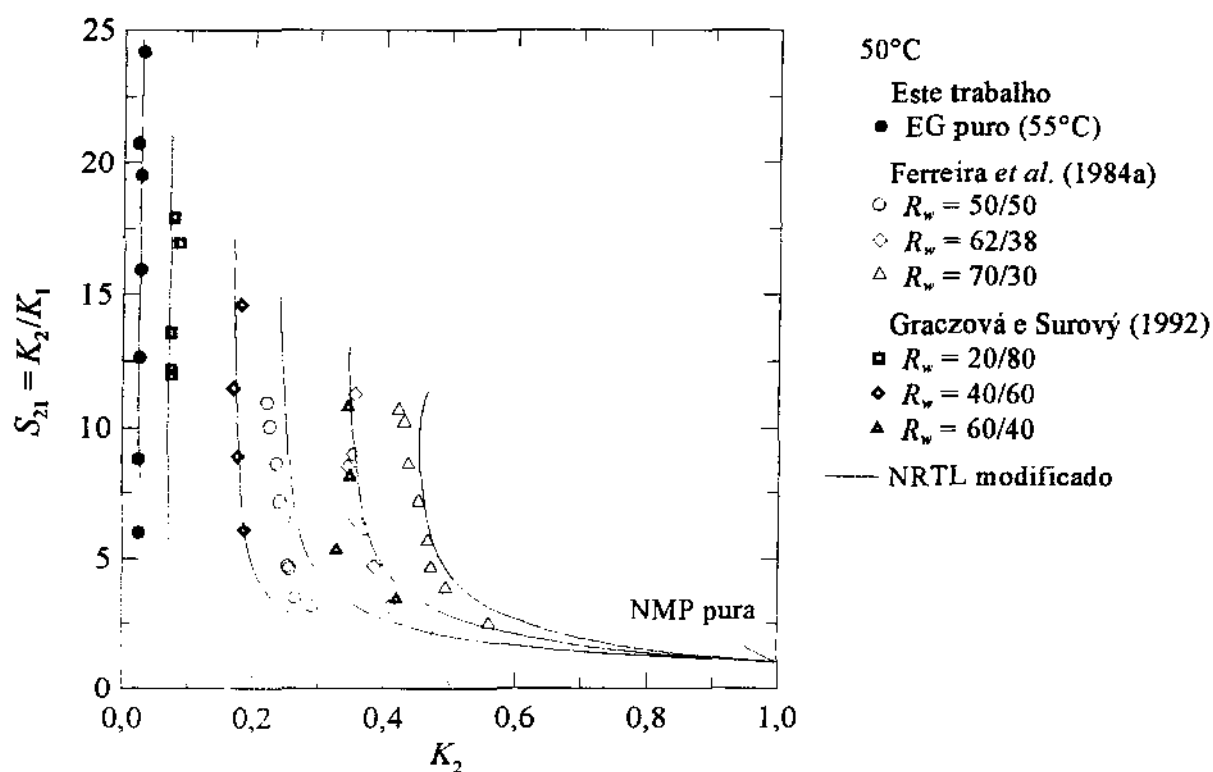


Figura 3.6-23. Capacidades e seletividades para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3)/EG (4).

n-Heptano/Tolueno/Sulfolane

Finalmente, para que o sulfolane, solvente empregado industrialmente na extração de aromáticos, pudesse ser usado no próximo tópico para fins de comparação de desempenhos com as combinações de solventes, foi necessária a correlação dos dados da mistura ternária *n*-heptano (1)/tolueno (2)/sulfolane (3). Para isso, foram utilizados os dados a 50°C, reportados na literatura por De Fré e Verhoeve (1976).

O subsistema binário *n*-heptano (1)/tolueno (2) é o mesmo já correlacionado no subtópico em que é discutida a correlação da mistura quaternária *n*-heptano (1)/tolueno

(2)/DMF (3)/EG (4), na página 69. Os dados para o subsistema *n*-heptano (1)/tolueno (2) foram correlacionados na faixa de 40-67°C, de modo que os parâmetros podem ser usados neste caso, a 50°C. Os resultados da correlação podem ser encontrados na Tabela B.7-1 na página 324, e os parâmetros estão listados na Tabela B.7-2 na página 325.

O passo seguinte foi correlacionar os dados de solubilidade mútua do par *n*-heptano (1)/sulfolane (3), apresentados por De Fré e Verhoeve (1976) na faixa de 25-100°C. Como a solubilidade mútua é pequena, e na faixa em que os dados estão disponíveis não ocorre uma temperatura de solução, foi usada a forma do parâmetro de interação dada pela equação (2.3-4) na página 14. Para o parâmetro α_{13} não foi usada dependência com a temperatura.

Contudo, ao se correlacionar a mistura ternária, com os pares (1)/(2) e (1)/(3) fixos, sérias dificuldades foram experimentadas, de modo que a correlação do par *n*-heptano (1)/sulfolane (3) separadamente foi abandonada. Assim, foram ajustados simultaneamente o sistema ternário e o dado de solubilidade mútua a 50°C. Com isso, apenas dois pares de parâmetros ternários foram necessários, além dos parâmetros binários (1)/(3) e (2)/(3).

Os resultados da correlação estão resumidos na Tabela 3.6-4. Ao se analisar os desvios padrões médios estimados na Tabela 3.6-4 e, principalmente, os desvios locais apresentados na Figura B.7-12 na página 337, pode ser observada uma das prováveis causas das dificuldades em correlacionar o sistema ternário fixando o par (1)/(3): os altos desvios apresentados pelo binário. Isso indica que o dado binário não apresenta a mesma tendência do ternário, de modo que, uma vez fixo, torna difícil para o modelo representar adequadamente as linhas de amarração mais próximas da diluição infinita do tolueno.

Os diagramas de ELL medidos e calculados são apresentados na Figura 3.6-24, a distribuição do tolueno na Figura 3.6-25, e capacidades e seletividades na Figura 3.6-26. Os parâmetros estão listados na Tabela B.7-5 na página 336.

Tabela 3.6-4. Correlação de dados de ELL da mistura ternária *n*-heptano (1)/tolueno (2)/sulfolane (3)[†].

Sistema	Nº de pontos	Temp. (°C)	Ref.	Modelo	Nº de parâmetros estimados	Função objetivo	Variância	σ_x^{\ddagger}	$F(\%)^{\S}$
<i>n</i> -Heptano (1) Sulfolane (3)	1 [¶]	50	a					0,0040	0,28
<i>n</i> -Heptano (1) Tolueno (2) Sulfolane (3)	9 [¶]	50	a					0,0011	0,21
Global:	10	50		NRTL Modificado	10	15,3	0,80	0,0013	0,21

[†] Os parâmetros estão listados na Tabela B.7-5 na página 336.

[‡] Desvio padrão médio estimado pelo PMV, nas frações molares.

[§] Resíduo das frações molares calculadas por um FLL, segundo as equações (B.7-1) e (B.7-2) na página 322.

[¶] Correlacionados simultaneamente.

^a De Fré e Verhoeve (1976).

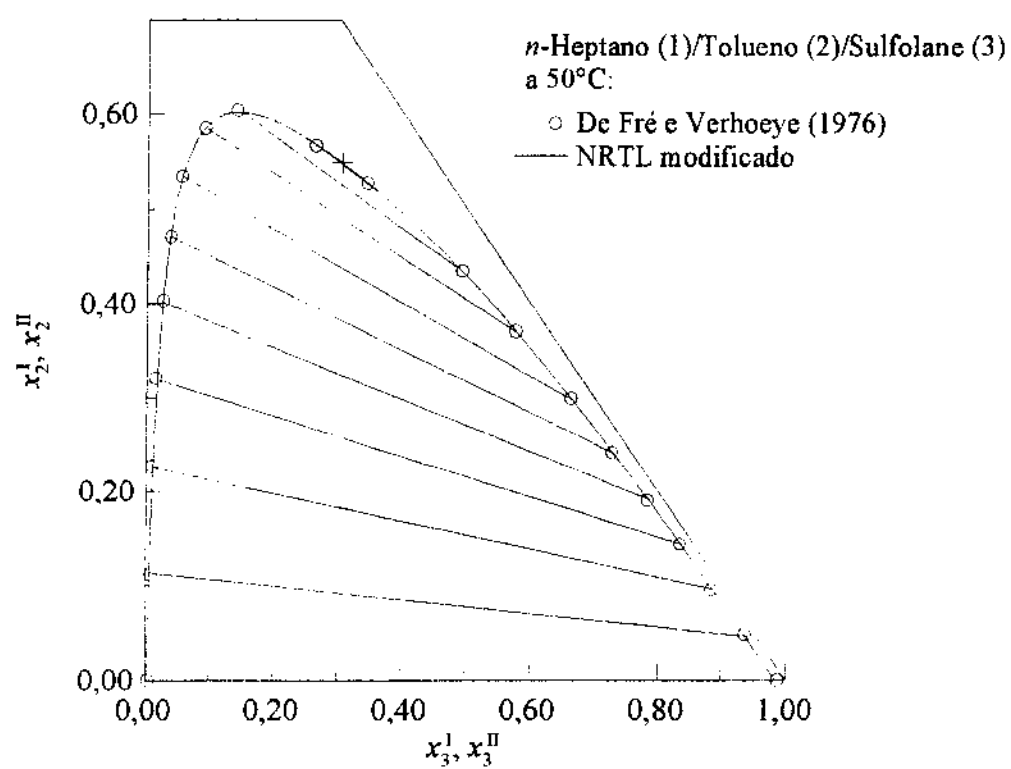


Figura 3.6-24. Diagrama de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/sulfolane (3). O símbolo (+) denota o ponto crítico estimado.

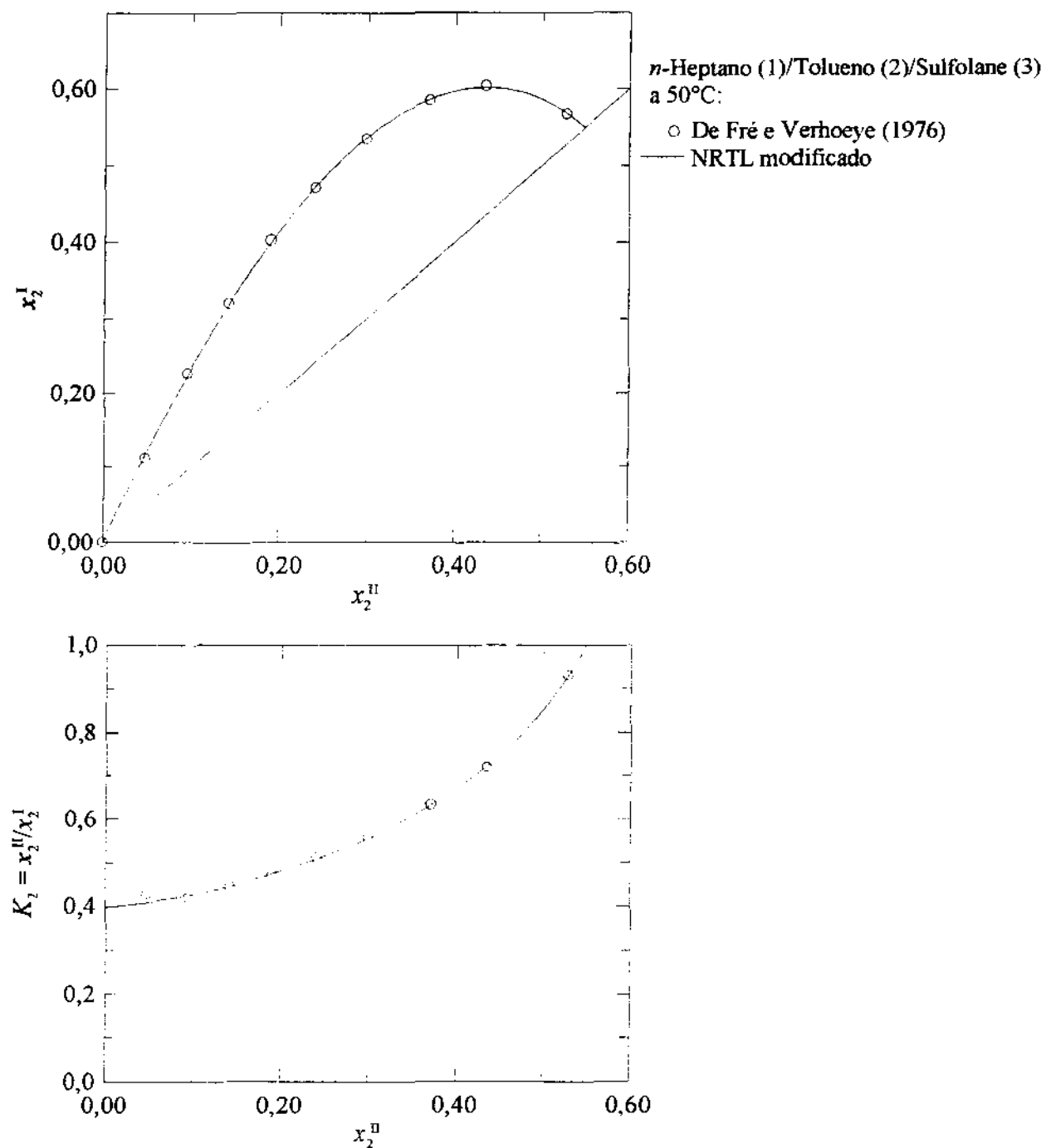


Figura 3.6-25. Distribuição do tolueno no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/sulfolane (3).

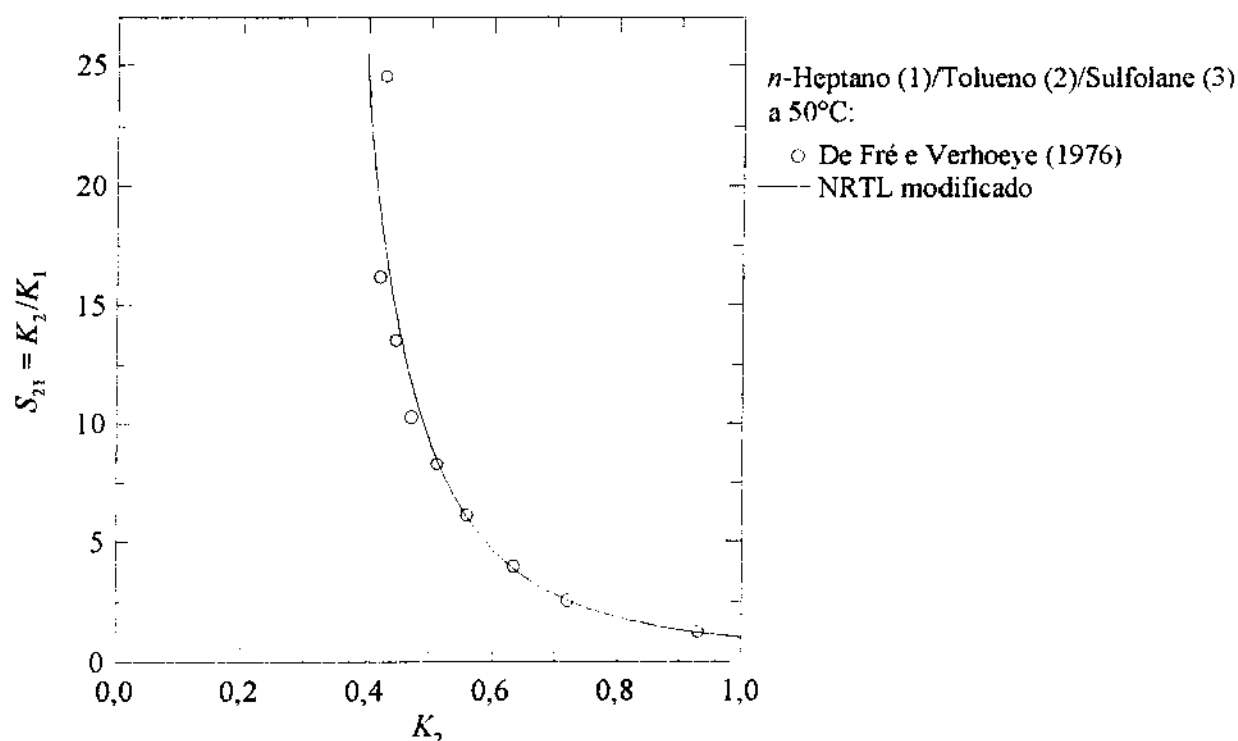


Figura 3.6-26. Capacidades e seletividades para o sistema n -heptano (1)/tolueno (2)/sulfolane (3).

3.7. Extração de Aromáticos Usando Combinações de Solventes

Com todos os parâmetros estimados, o diagrama de fases completo pôde ser calculado. Além de facilitar a visualização dos efeitos da composição do solvente, como foi demonstrado no tópico anterior, esses parâmetros também servem para a busca, em toda faixa de composição, por extremos na capacidade e seletividade. Com isso, a combinação solvente 1/solvente 2 ótima pode ser encontrada, e diferentes misturas de solventes comparadas quanto ao desempenho na extração.

Entre as características que determinam a escolha de um solvente para a extração, as mais importantes são a capacidade e a seletividade. De forma indireta, capacidade e seletividade são usadas para medir, respectivamente, o rendimento e a qualidade dos hidrocarbonetos aromáticos extraídos.

Entretanto, como se observa na prática, um solvente polar apresenta somente uma dessas características. Dessa forma, surgiu a idéia de se buscar alternativas na combinação de um solvente de alta seletividade e baixa capacidade com um de alta capacidade e baixa seletividade. Esse foi o caso do processo comercial de extração de aromáticos Arosolvan, em que é empregada a combinação de solventes NMP/EG.

Industrialmente, a extração de aromáticos é feita a partir de misturas multicomponentes de hidrocarbonetos, as quais contêm, em média, 60% de aromáticos. Um hidrocarboneto alifático e um aromático representativos desta mistura são escolhidos para um estudo preliminar do desempenho de um solvente, ou de uma combinação de solventes, em termos de capacidade e seletividade.

A capacidade, usada para representar o rendimento de aromáticos, é definida pelo fator de separação do aromático nas duas fases líquidas em equilíbrio,

$$K_2 = \frac{x_2^{\text{II}}}{x_2^{\text{I}}} = \frac{\gamma_2^{\text{I}}}{\gamma_2^{\text{II}}} \quad (3.7-1)$$

em que x é a fração molar, γ o coeficiente de atividade, I a fase extraída, o refinado, e II a fase rica em solvente, o extrato. O índice 2 é usado para representar o aromático na mistura ternária alifático (1)/aromático (2)/ solvente (3) e na mistura quaternária alifático (1)/aromático (2)/ solvente 1 (3)/solvente 2 (4), para as quais as equações de equilíbrio são resolvidas.

A seletividade, usada para representar a pureza dos aromáticos extraídos, é definida como a razão dos fatores de separação do aromático e do alifático,

$$S_{21} = \frac{K_2}{K_1} \quad (3.7-2)$$

em que o índice 1 é usado para representar o alifático.

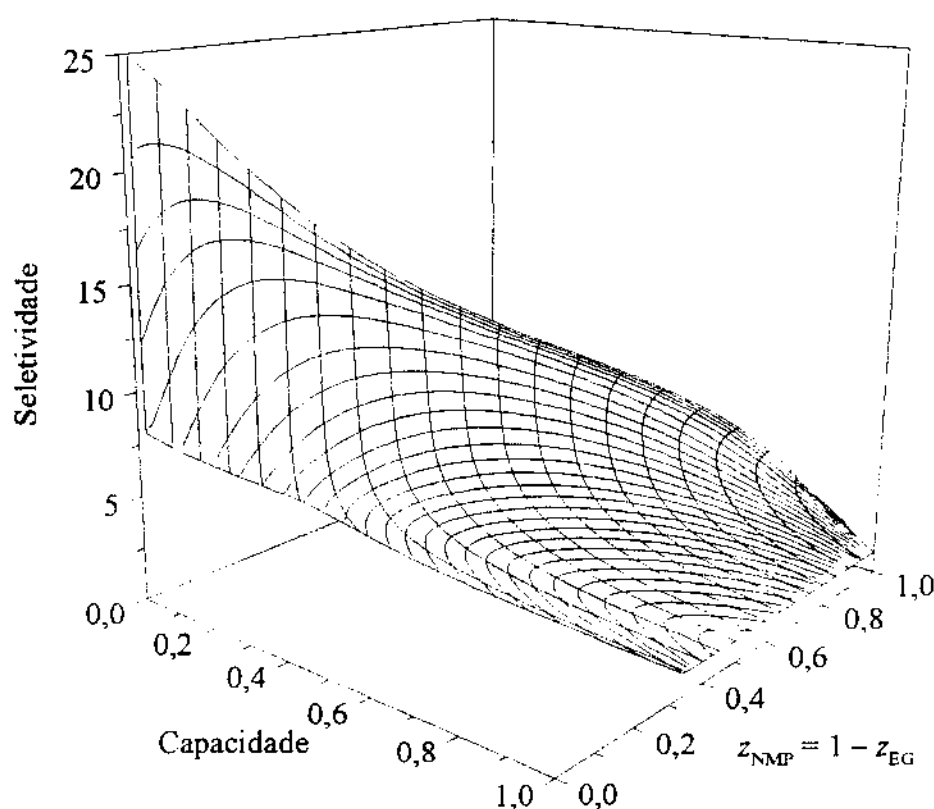


Figura 3.7-1. Diagrama de capacidade e seletividade do sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3)/EG (4), calculado por NRTL modificado a 50°C.

Altos rendimentos significam que o aromático deve estar distribuído preferencialmente no extrato (fase II) e um mínimo no refinado (fase I), o que, segundo a equação (3.7-1), traduz-se em alta capacidade. Por sua vez, um produto de boa qualidade significa que o solvente deve extrair preferencialmente o aromático com um mínimo de contaminação pelo alifático, ou seja, o maior fator de separação possível para o aromático e o menor possível para o alifático. Assim, de acordo com a equação (3.7-2), altas purezas do produto podem ser traduzidas por altas seletividades.

Em um estudo preliminar de combinações de solventes em que foi empregado o método de contribuição de grupos ASOG para prever capacidades e seletividades (Stragevitch e d'Ávila, 1992), os melhores desempenhos foram obtidos para a mistura DMF/DEG, cujo diagrama de capacidade e seletividade é apresentado na Figura 4.1-2 na página 142. Comparando com as capacidades e seletividades da Figura 3.7-1, para mistura NMP/EG, usada

comercialmente em processos industriais, os desempenhos da combinação DMF/DEG são extraordinários, próximos dos de uma combinação de solventes ideal.

Entretanto, o diagrama de capacidades e seletividades, calculado com base nos dados medidos neste trabalho, apresentado na Figura 3.6-17 na página 97, mostra que o comportamento da mistura DMF/DEG é diferente. A Figura 4.1-2 nada mais é do que uma predição incorreta do método ASOG, cujos parâmetros de interação de grupos foram determinados a partir de dados de misturas ternárias somente. No tópico 4.1, página 140, é mostrado que os métodos de contribuição de grupos usuais, ASOG e UNIFAC, são inadequados para a análise de combinações de solventes para a extração de aromáticos. Contudo, esse resultado somou no conjunto de motivações deste trabalho para uma investigação mais rigorosa da combinação DMF/DEG.

O comportamento das combinações de solventes pode ser melhor analisado tomando-se um dos solventes como base. Nesta categoria geralmente são incluídos os solventes de baixa seletividade, porém, alta capacidade, como a DMF, estudada neste trabalho, e a NMP. O outro solvente é o agente adicionado ao primeiro para melhorar a seletividade. Neste caso, o solvente apresenta alta seletividade e baixa capacidade, como os glicóis EG e DEG.

Usando essa sistemática, a seletividade foi relacionada com a quantidade de glicol adicionada ao solvente base e com o conteúdo de aromático no extrato, como mostra a Figura 3.7-2 para a combinação DMF/EG. As interações mais importantes do soluto, o aromático, com o solvente, que determinam os níveis de capacidade e seletividade, acontecem no extrato. Como pode ser observado na Figura 3.7-2, para uma quantidade constante de aromático no extrato, a seletividade apresenta um ponto de máximo em função do teor de EG na combinação. Os máximos locais da seletividade, enfatizados pela curva pontilhada na Figura 3.7-2, são as combinações ótimas do solvente em função do teor de aromático extraído.

A mesma relação também foi considerada para a combinação DMF/DEG, apresentada na Figura 3.7-3, e para a mistura comercial NMP/EG, na Figura 3.7-4. O comportamento dos pontos de máximo apresentados pela combinação comercial NMP/EG são bastante parecidos com os da mistura DMF/EG. A combinação DMF/DEG é nitidamente diferente, apresentando extremos locais mais suaves e o rápido deslocamento destes para a composição em que há DEG puro no solvente.

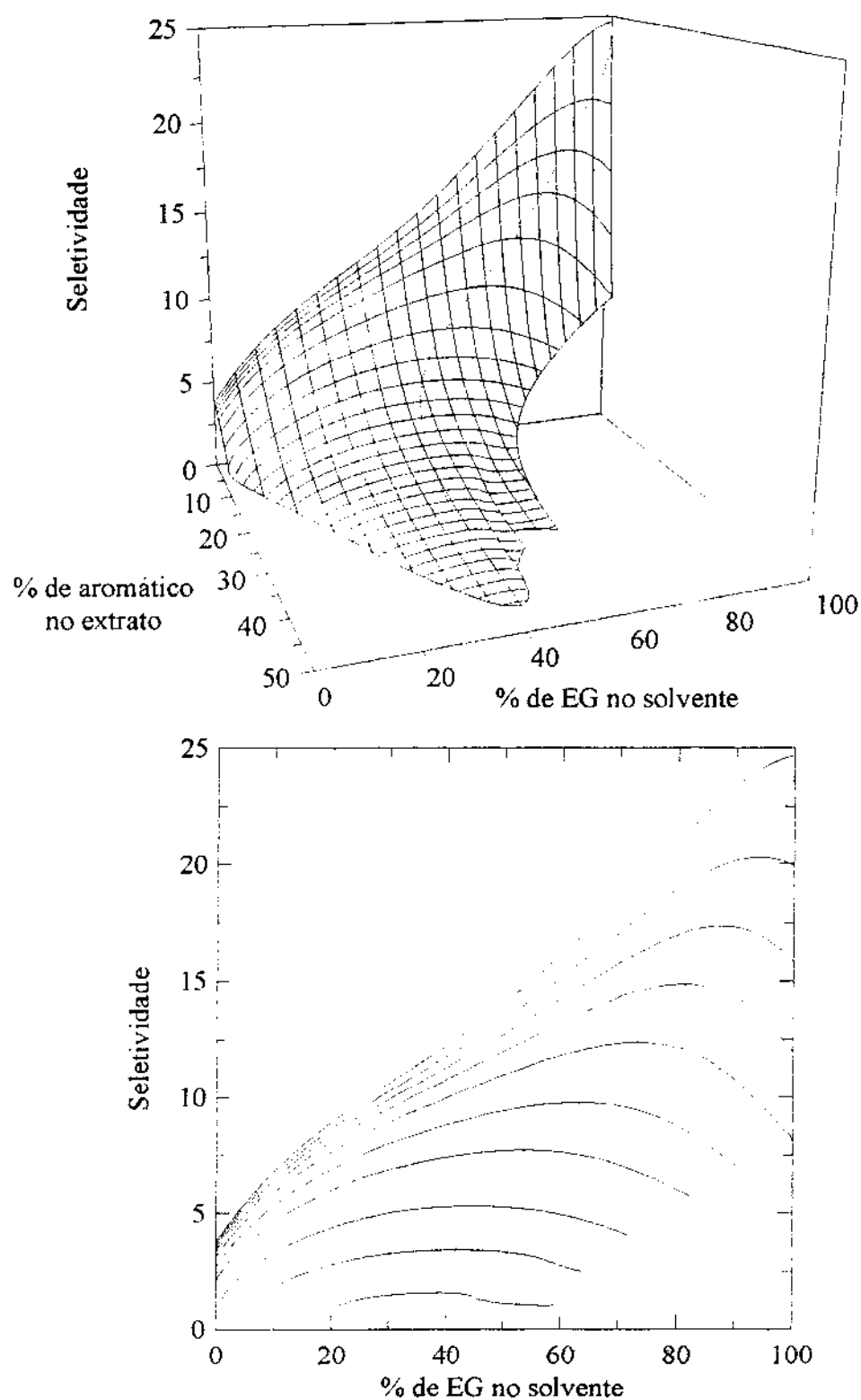


Figura 3.7-2. Efeito da adição de EG à DMF sobre a seletividade no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4), calculado por NRTL modificado a 55°C. O aromático representativo é o tolueno; porcentagens molares.

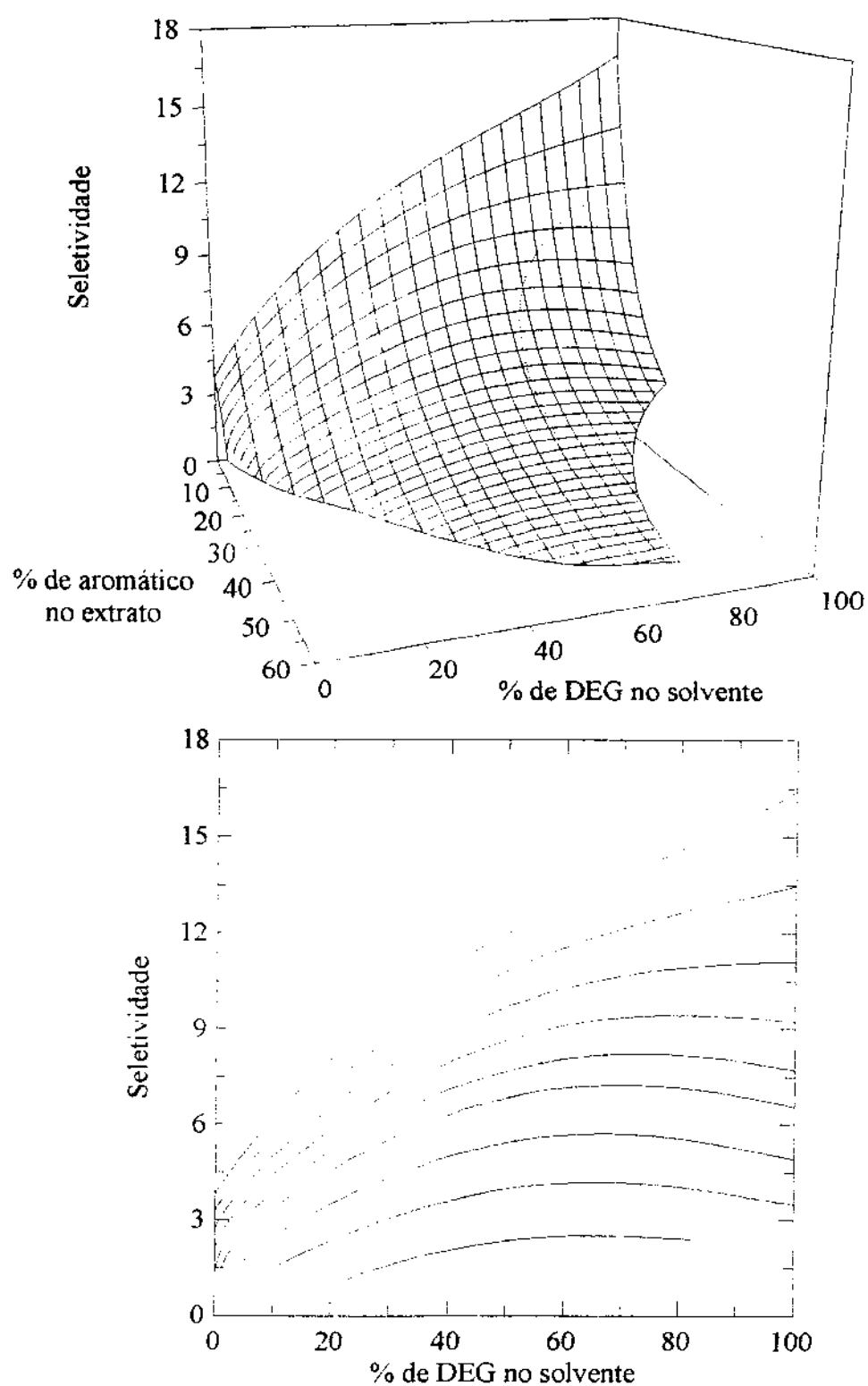


Figura 3.7-3. Efeito da adição de DEG à DMF sobre a seletividade no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4), calculado por NRTL modificado a 55°C. O aromático representativo é o tolueno; porcentagens molares.

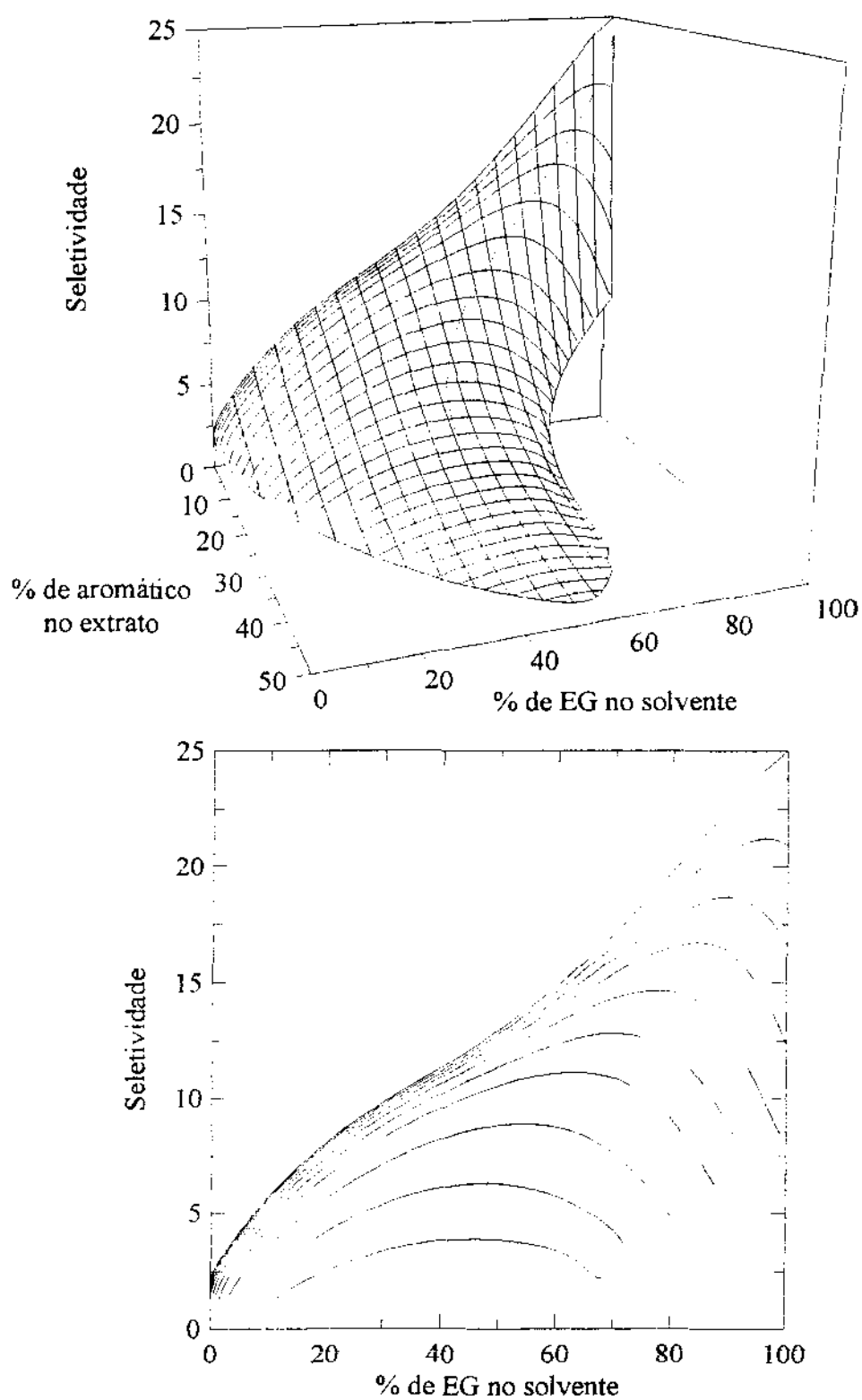


Figura 3.7-4. Efeito da adição de EG à NMP sobre a seletividade no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3)/EG (4), calculado por NRTL modificado a 50°C. O aromático representativo é o tolueno; porcentagens molares.

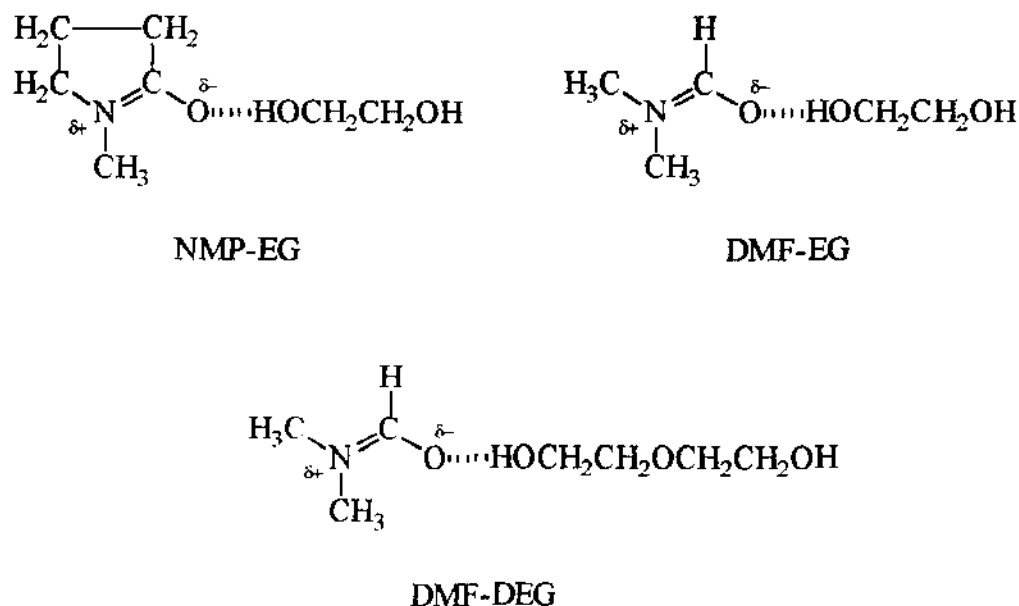


Figura 3.7-5. Formação de pontes de hidrogênio e sítios de interação entre as moléculas de solvente.

Os máximos na seletividade também foram observados por Wardencki e Tameesh (1981) para a combinação NMP/EG, em que foi empregada cromatografia gás-líquido em seu estudo. Esses autores tentaram explicar esse aumento na seletividade pela intensificação das interações da combinação de solventes com o aromático devido a formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas de NMP e EG. Com isso, uma carga parcial positiva resultaria no átomo de nitrogênio da NMP, como ilustrado na Figura 3.7-5. O átomo de nitrogênio positivamente carregado serviria de centro eletrofílico, tornando a molécula de NMP uma receptora mais ativa dos elétrons π dos hidrocarbonetos aromáticos.

A adição de mais glicol proporciona a formação de novos sítios ativos, de modo que a seletividade aumenta continuamente, até um ponto em que todas as moléculas de NMP estariam complexadas. Com nova adição de glicol, não haverão mais moléculas de NMP livres e novos sítios não serão formados. Além disso, a associação das moléculas de EG entre si tende a aumentar com maiores proporções de EG, de modo que a seletividade começa a decrescer.

A NMP tem uma estrutura parecida com a DMF, pelo menos em termos de grupos polares, como mostra a Figura 3.7-5. Assim, o mesmo mecanismo pode ser usado para explicar o comportamento das misturas DMF/glicol. A formação dos sítios de interação de DMF/EG e DMF/DEG também encontram-se ilustrados na Figura 3.7-5.

Contudo, ao se comparar as Figuras 3.7-2 e 3.7-3, as combinações de DMF com os glicóis EG e DEG apresentam comportamentos diferenciados, e isso deve-se às interações mais intensas do DEG com os hidrocarbonetos, conforme já discutido no tópico 3.4 a partir da página 47. Assim, haveria uma certa competição entre os sítios ativos formados e as próprias moléculas de DEG pelas de aromático, fazendo com que seja necessário adicionar mais DEG para ser observado um ponto de máximo, como mostra a Figura 3.7-3, em relação à quantidade de EG. A posterior adição de mais DEG provoca apenas um pequeno decréscimo na seletividade, apesar de novos sítios não serem formados. Essa compensação seria causada pela interação das moléculas de aromático com o próprio DEG.

À medida que diminui a quantidade de aromáticos no extrato, a posição da combinação ótima se desloca para a direção de maior proporção de glicol no solvente, para as três combinações, de acordo com as Figuras 3.7-2 a 3.7-4. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de haver menos moléculas de aromático para interagir com os sítios ativos, de modo que a formação de ligações por pontes de hidrogênio entre moléculas de glicol seria favorecida. Como resultado, maiores quantidades de glicol são requeridas. Nesse caso, haveria a possibilidade de formação de sítios com as moléculas do solvente base somente nas pontas das associações de moléculas de glicol.

Para pequenas composições de aromático, nem todos sítios formados encontram moléculas do hidrocarboneto para interagir. Dessa forma, como apenas alguns desses sítios são usados, os ganhos são insuficientes para provocar um extremo. Como resultado, os máximos locais da seletividade começam a posicionar-se sobre o glicol puro, ou seja, a combinação de solventes não seria mais necessária, podendo ser usado o glicol somente.

Outra informação importante que as Figuras 3.7-2 a 3.7-4 fornecem é de que existe uma combinação de solvente ótima para cada teor de aromático. Assim, de acordo com a mistura de hidrocarbonetos a ser extraída, a combinação de solventes pode ser ajustada para que a

extração seja efetuada com o máximo desempenho possível. Essa é mais uma das vantagens de se empregar combinações de solventes.

Para determinar a combinação ótima em função da alimentação a ser extraída, as curvas que localizam os extremos locais da seletividade, as curvas pontilhadas nas Figuras 3.7-2 a 3.7-4, foram usadas para relacionar diretamente as composições ótimas do solvente com a quantidade de aromático presente na alimentação, em base livre de solvente. Essa relação é apresentada na Figura 3.7-6 para a combinação DMF/EG, na Figura 3.7-7 para DMF/DEG, e na Figura 3.7-8 para a combinação NMP/EG. Em todos os casos foram empregadas diferentes razões solvente/alimentação, em base molar, denotadas nas Figuras por S/F . O uso das combinações ótimas apresentadas nas Figuras 3.7-6 a 3.7-8 garantem que a extração será feita com o máximo de seletividade e capacidade.

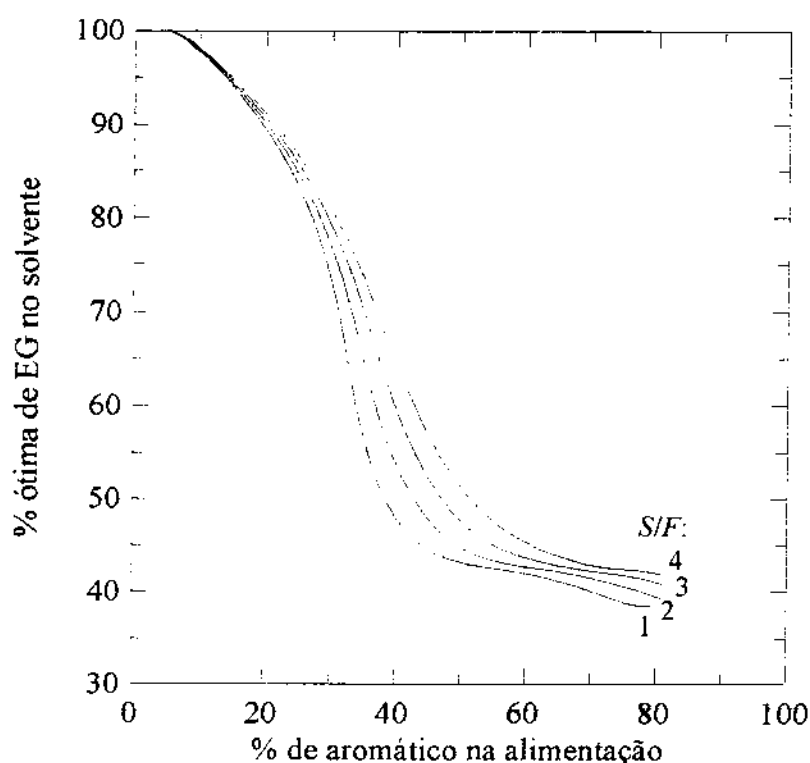


Figura 3.7-6. Composição ótima do solvente DMF/EG. Calculado por NRTL modificado a 55°C; hidrocarbonetos representativos são *n*-heptano e tolueno; porcentagens molares.

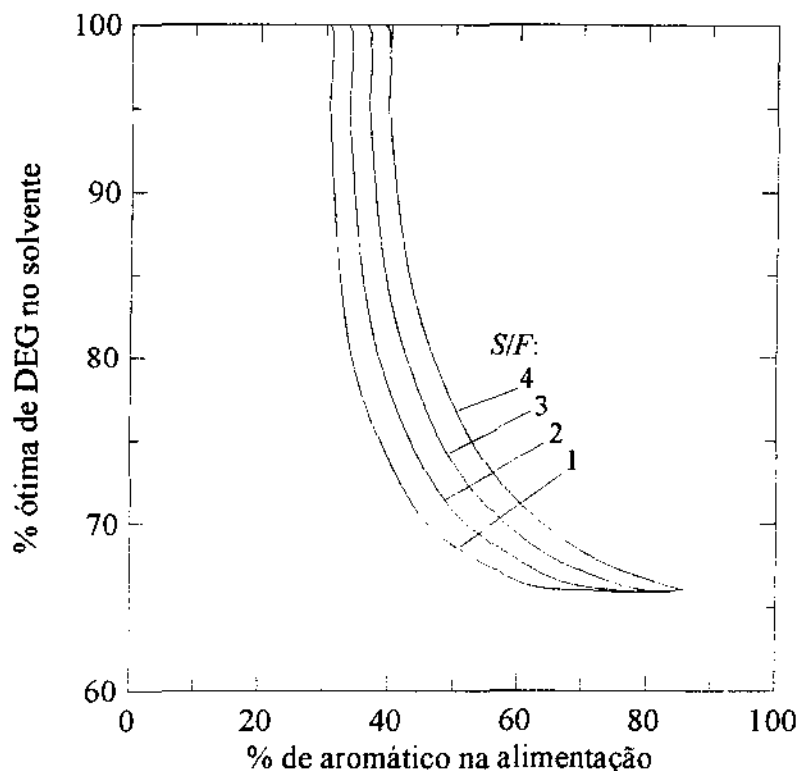


Figura 3.7-7. Composição ótima do solvente DMF/DEG. Calculado por NRTL modificado a 55°C; hidrocarbonetos representativos são *n*-heptano e tolueno; porcentagens molares.

Misturas de hidrocarbonetos típicas apresentam um teor de aromáticos de 60%. Considerando uma razão $S/F = 2$, de acordo com a Figura 3.7-8 a combinação NMP/EG ótima seria 51% molar de EG. Industrialmente, é mais comum se falar nos equivalentes em base mássica, de modo que 51% molar de EG corresponde a uma razão NMP/EG = 62/38 em peso. Esse é o valor normalmente adotado no processo Arosolvan.

Considerando, por outro lado, uma razão $S/F = 4$ na Figura 3.7-8, obtém-se uma combinação ótima com 54% molar de EG. Essa proporção equivale a NMP/EG = 58/42 em peso. Esse valor foi reportado por Ferreira *et al.* (1984a) como tendo sido empregado em um extrator industrial. A concordância dessas duas combinações ótimas determinadas com valores reportados na literatura demonstram a validade dessa metodologia de avaliação. Como esses valores foram empregados em processos reais, serve também para mostrar a sua aplicabilidade em problemas práticos de extração com combinações de solventes.

Usando as mesmas condições, 60% de aromáticos e razões $S/F = 2$ e 4, de acordo com a Figura 3.7-6 a combinação DMF/EG ótima apresenta um teor de 42 e 46% molar de EG, respectivamente. Ao serem convertidos para base mássica, tem-se DMF/EG = 62/38 e 58/42. Esses valores, em peso, são iguais àqueles obtidos para a combinação NMP/EG.

A combinação DMF/DEG, por sua vez, requer proporções maiores de DEG na combinação quando comparada com EG, conforme já discutido acima. Para uma mistura de hidrocarbonetos contendo 60% de aromáticos, a combinação ótima apresenta um teor de 67% molar de DEG para uma razão $S/F = 2$, e 71% molar para $S/F = 4$, de acordo com a Figura 3.7-7. Esses valores correspondem, respectivamente, a DMF/DEG = 25/75 e 22/78 em peso.

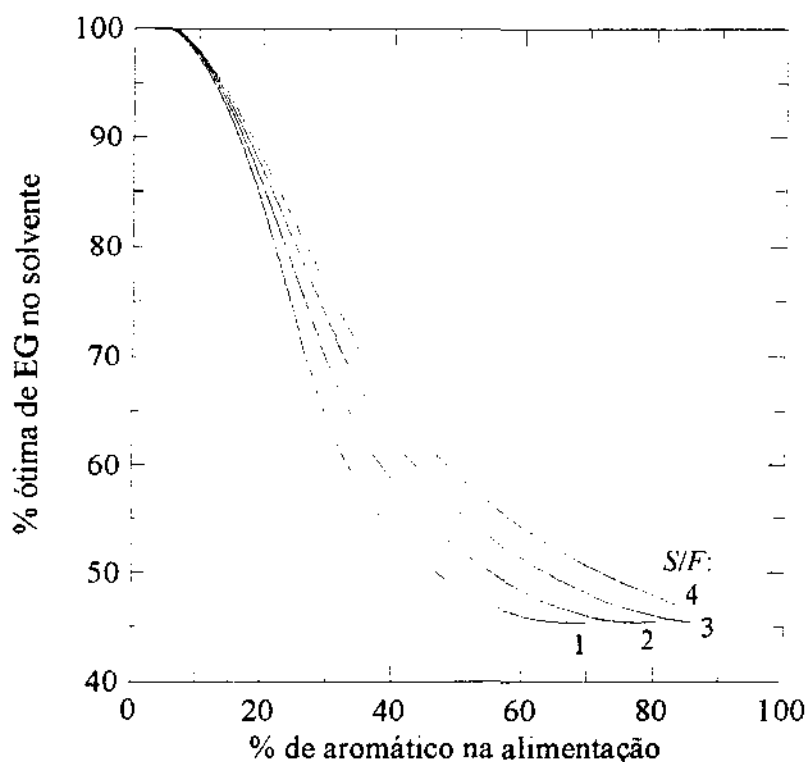


Figura 3.7-8. Composição ótima do solvente NMP/EG. Calculado por NRTL modificado a 50°C; hidrocarbonetos representativos são *n*-heptano e tolueno; porcentagens molares.

O desempenho das misturas de solventes, em relação ao desempenho dos solventes quando empregados puros, é comparado nas Figuras 3.7-9 a 3.7-11. Nessas Figuras, foram empregadas as combinações ótimas determinadas. São apresentadas as curvas correspondentes a uma razão $S/F = 2$ para evitar que as figuras fiquem confusas. O comportamento qualitativo para as outras razões S/F é o mesmo.

Em relação aos glicóis puros, as combinações apresentam um decréscimo na seletividade, porém, um ganho na capacidade. Para misturas de hidrocarbonetos típicas com 60% de aromáticos, relativamente os ganhos em capacidade são mais expressivos do que a queda na seletividade, pelo menos para as combinações DMF/DEG e NMP/EG. Para DMF/EG, o decréscimo da seletividade possui uma proporção ligeiramente mais acentuada.

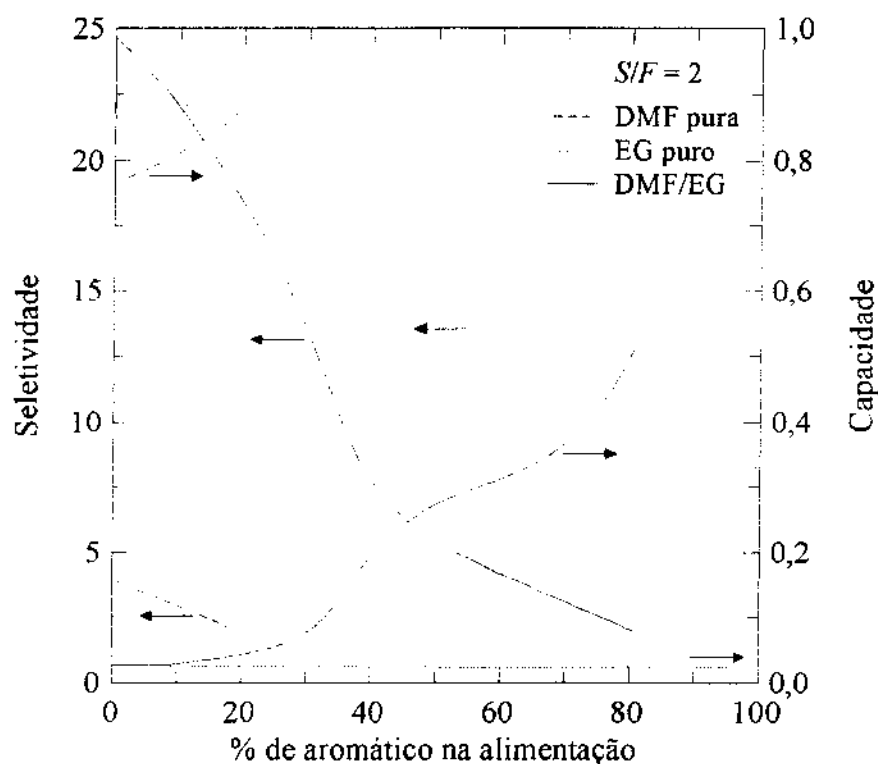


Figura 3.7-9. Desempenho da combinação DMF/EG e seus solventes constituintes puros. Calculado por NRTL modificado a 55°C; hidrocarbonetos representativos são *n*-heptano e tolueno; porcentagens molares.

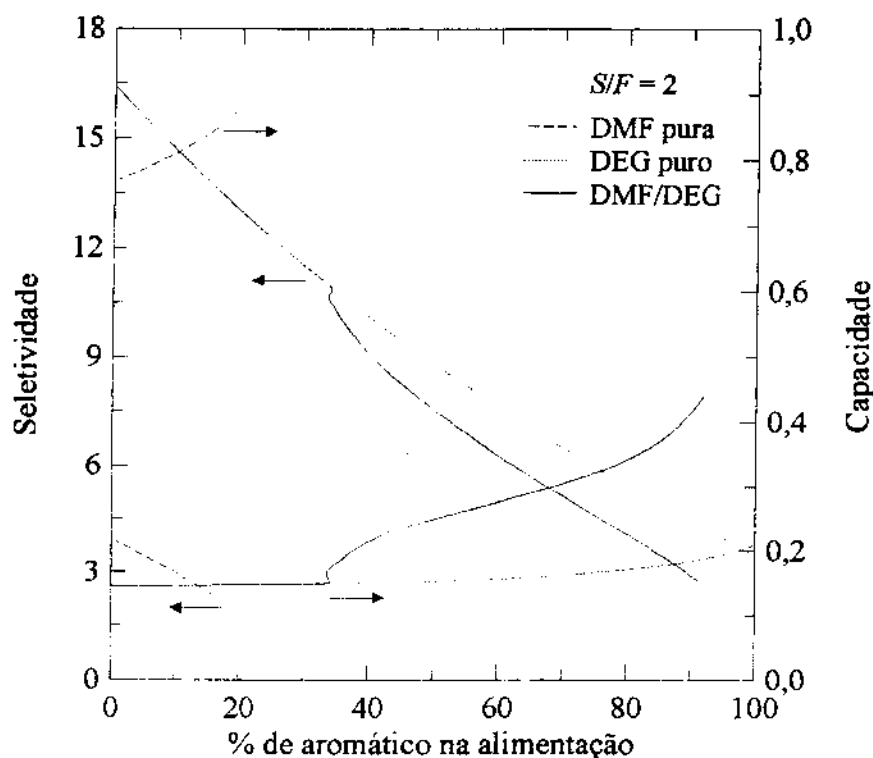


Figura 3.7-10. Desempenho da combinação DMF/DEG e seus solventes constituintes puros. Calculado por NRTL modificado a 55°C; hidrocarbonetos representativos são *n*-heptano e tolueno; porcentagens molares.

Por outro lado, em relação ao solvente base puro, DMF e NMP, há grandes ganhos em seletividade. Embora a capacidade diminua, os solventes base puros não seriam aplicáveis às misturas de hidrocarbonetos típicas com 60% de aromático. Como pode ser observado nas Figuras 3.7-9 e 3.7-10, misturas ordinárias com mais de 20% de aromáticos não apresentariam separação de fases com DMF puro. A DMF pode ser usada pura na extração de frações mais pesadas, com hidrocarbonetos alifáticos, monoaromáticos e diaromáticos na faixa de C_{15} - C_{17} , como apresentado por Rahman *et al.* (1984). Para a NMP, seu uso puro para a extração de misturas ordinárias é mais crítico ainda do que no caso da DMF pura. Como mostra a Figura 3.7-11, a separação de fases deixa de existir para teores de aromáticos muito pequenos.

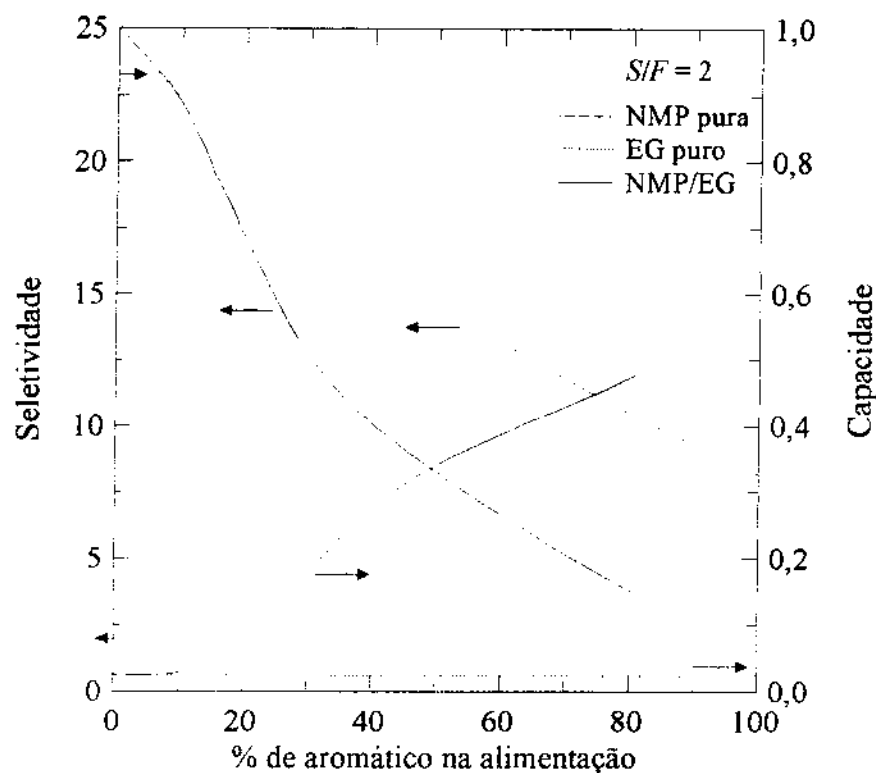


Figura 3.7-11. Desempenho da combinação NMP/EG e seus solventes constituintes puros. Calculado por NRTL modificado a 50°C; hidrocarbonetos representativos são *n*-heptano e tolueno; porcentagens molares.

O efeito da razão solvente/alimentação no desempenho das combinações de solventes é apresentado nas Figuras 3.7-12 a 3.7-14. As s Figuras 3.7-6 a 3.7-8 também são úteis para esta análise. Como pode ser observado, para as combinações de solventes usadas, a razão solvente/alimentação tem uma influência menor quando comparada com o efeito causado pela S/F no caso de um solvente puro, como o sulfolane, apresentado na Figura 3.7-15. Assim, razões S/F menores podem ser empregadas para as combinações de solventes. Conseqüentemente, as dimensões da coluna serão menores, bem como haverá um custo energético menor na etapa de recuperação do solvente.

Essa diferença deve-se basicamente à flexibilidade da combinação, cuja composição pode ser ajustada de acordo com a alimentação, conforme ilustrado nas Figuras 3.7-6 a 3.7-8. No caso do solvente puro, a falta de flexibilidade deve ser compensada com maiores taxas de solvente para que diferentes cargas de hidrocarbonetos possam ser extraídas.

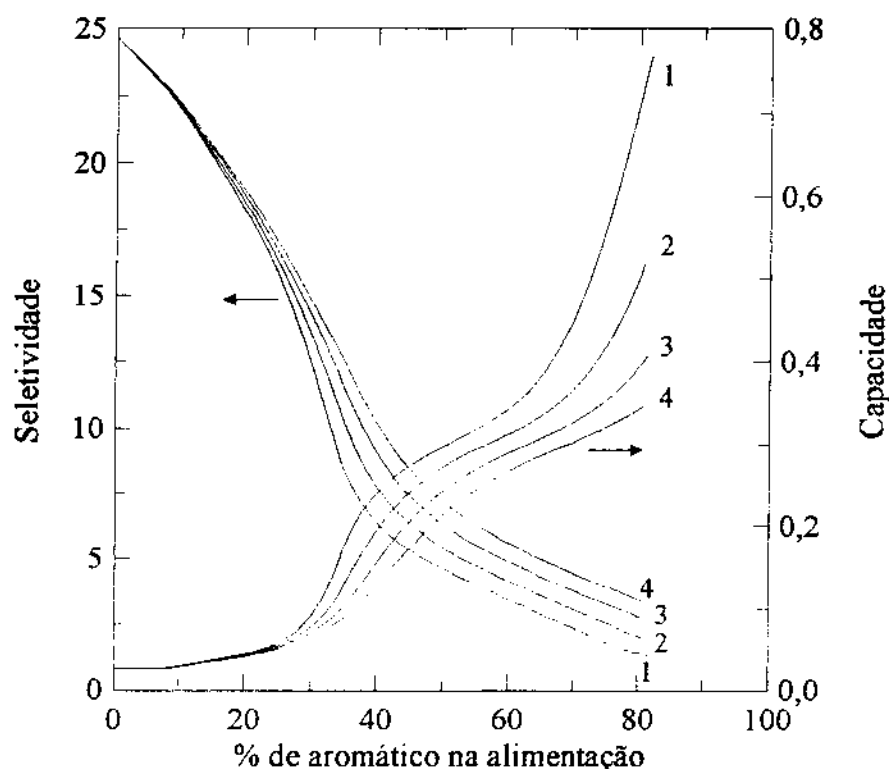


Figura 3.7-12. Efeito da razão solvente/alimentação (S/F) para DMF/EG. Calculado por NRTL modificado a 55°C ; hidrocarbonetos representativos são *n*-heptano e tolueno; porcentagens molares. Os números nas curvas correspondem às razões S/F empregadas.

As Figuras 3.7-12 a 3.7-15 mostram que maiores razões S/F provocam um aumento da seletividade. Por outro lado, a capacidade apresenta uma redução. Contudo, a quantidade ótima de solvente a ser empregada somente pode ser determinada com base nos índices absolutos desejados para a recuperação e a qualidade do aromático extraído. No processo de extração como um todo, a razão solvente/alimentação a ser empregada também é fortemente influenciada pela etapa de recuperação do solvente, onde deve ser levado em consideração o custo energético. Desse modo, seu valor será o ótimo entre a qualidade desejada para o aromático, o rendimento na extração, e o custo energético para repor o solvente no sistema.

Diante dessas considerações, para determinar a melhor razão S/F , o processo de extração global precisa ser simulado. Nesta etapa, como a otimização é específica para determinada carga de hidrocarbonetos, podem ser usadas as Figuras 3.7-6 a 3.7-8, pois, estas garantem que a extração em cada etapa está sendo feita com o máximo de seletividade e

capacidade. Isso evita que, para cada simulação, essa mistura precise também ser otimizada, reduzindo extremamente o esforço computacional.

A descontinuidade observada nas curvas da Figura 3.7-13 corresponde ao ponto em que passa a ser mais vantajoso empregar DEG puro ao invés da combinação. Sua continuidade, ilustrada com as curvas pontilhadas na Figura 3.7-10, é obtida mantendo o uso de DEG puro. O mesmo também ocorre nas Figuras 3.7-12 e 3.7-14, embora seja mais difícil de constatar, pois, o uso de EG puro passa a ser vantajoso somente para teores de aromático muito baixos.

Uma comparação direta do desempenho das combinações de solventes estudadas neste trabalho com a combinação NMP/EG e sulfolane, usados em processos industriais, pode ser obtida das Figuras 3.7-12 a 3.7-15. Para isso, as curvas correspondentes à razão $S/F = 2$ são apresentadas na Figura 3.7-16. As outras curvas não estão apresentadas para evitar confusão. Porém, para qualquer uma das razões usadas, a forma do diagrama da Figura 3.7-16 não muda.

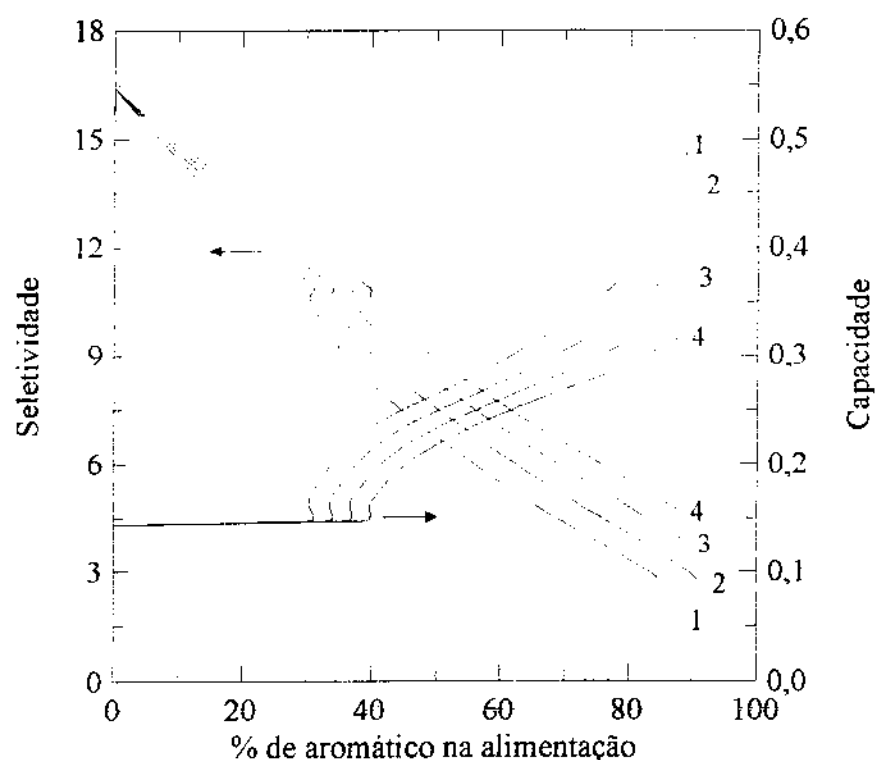


Figura 3.7-13. Efeito da razão solvente/alimentação (S/F) para DMF/DEG. Calculado por NRTL modificado a 55°C ; hidrocarbonetos representativos são *n*-heptano e tolueno; porcentagens molares. Os números nas curvas correspondem às razões S/F empregadas.

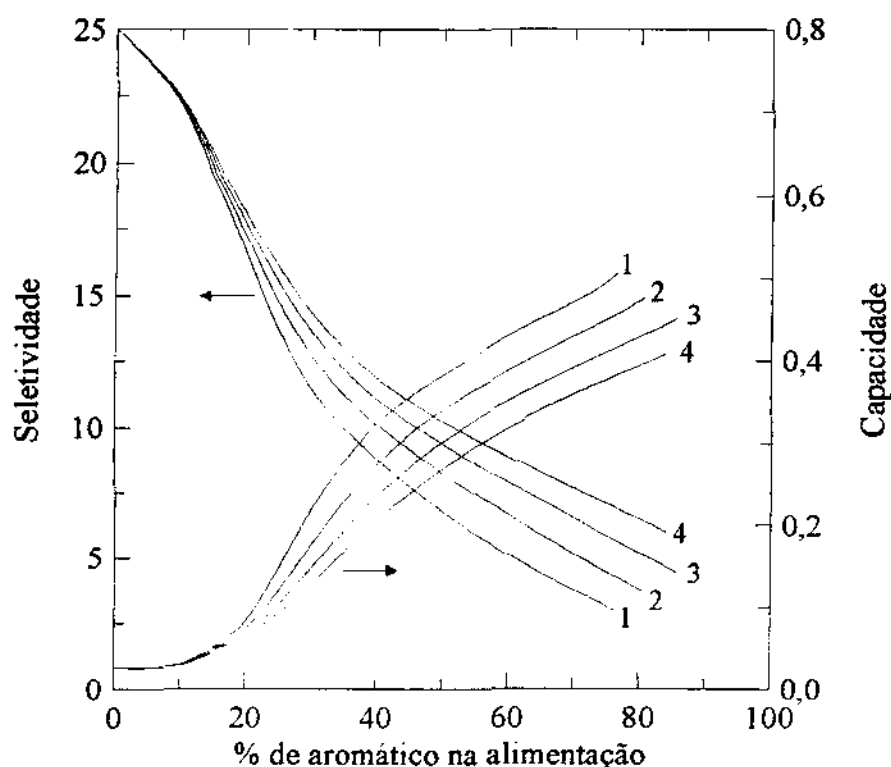


Figura 3.7-14. Efeito da razão solvente/alimentação (S/F) para NMP/EG. Calculado por NRTL modificado a 50°C; hidrocarbonetos representativos são *n*-heptano e tolueno; porcentagens molares. Os números nas curvas correspondem às razões S/F empregadas.

A Figura 3.7-16 mostra a superioridade do sulfolane. Para qualquer teor de aromático na carga, o sulfolane apresenta níveis de capacidade e seletividade superiores aos das combinações. DMF/EG e NMP/EG apresentam desempenhos bastante próximos. Porém, à medida que aumenta a teor de aromáticos a ser extraído, a combinação DMF/EG é superada.

As combinações DMF/EG e DMF/DEG exibem uma inversão no comportamento. Devido às capacidades mais baixas e seletividades mais altas do EG em relação ao DEG, DMF/EG apresenta seletividades maiores para misturas com baixos níveis de aromático, porém, menores capacidades. Entretanto, a seletividade apresenta uma queda mais acentuada do que a observada para DMF/DEG, de modo que a combinação DMF/EG é superada em misturas com maior conteúdo de aromático. Por outro lado, o aumento na capacidade de DMF/EG também é mais acentuado do que o apresentado por DMF/DEG, de modo que nas misturas de interesse com 60% de aromático, DMF/EG é superior em termos de capacidade.

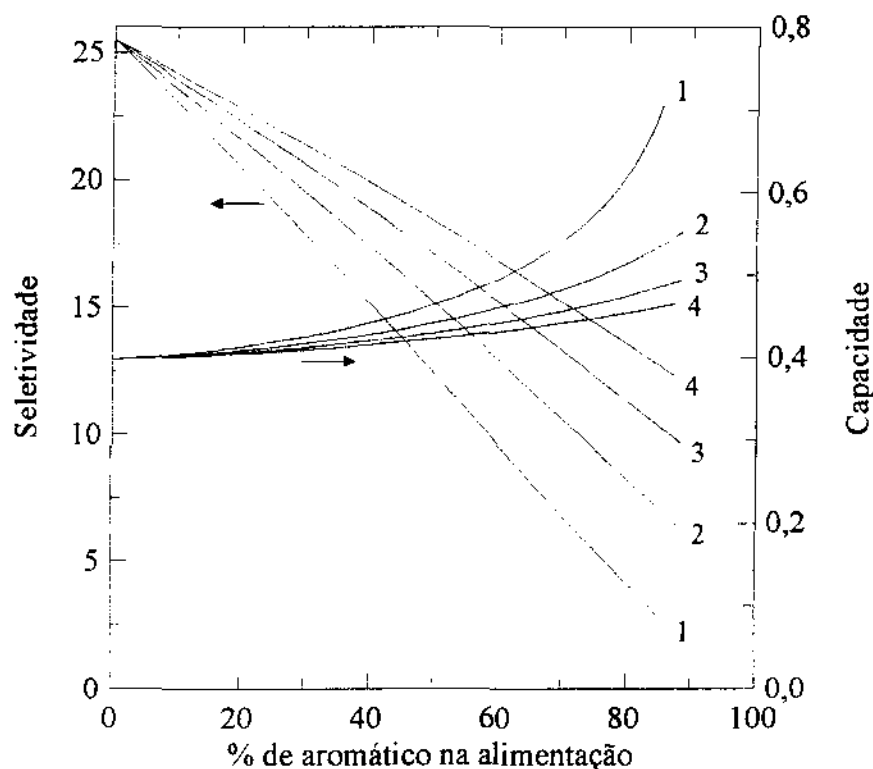


Figura 3.7-15. Efeito da razão solvente/alimentação (S/F) para o sulfolane. Calculado por NRTL modificado a 50°C; hidrocarbonetos representativos são *n*-heptano e tolueno; porcentagens molares. Os números nas curvas correspondem às razões S/F empregadas.

As várias razões S/F empregadas são comparadas na Figura 3.7-17 para uma mistura típica com 60% de aromáticos. Além de mostrar mais uma vez a superioridade do sulfolane sobre as combinações, a Figura 3.7-17 também mostra um desempenho melhor da combinação com NMP sobre as combinações com DMF. Entre as combinações DMF/glicol, para esta mistura típica de hidrocarbonetos, a combinação DMF/DEG é superior a DMF/EG.

Um processo de extração precisa ser otimizado globalmente com um simulador de processos, incluindo as etapas de destilação para retornar o solvente ao sistema. As combinações ótimas das misturas de solventes, determinadas com base na análise de desempenho em termos de seletividade e capacidade, servem de um excelente ponto de partida para a análise do processo de extração global usando o simulador. Com isso, um grande esforço computacional poderá ser economizado. Muito provavelmente, no processo otimizado, a combinação ótima do solvente será igual àquela encontrada no procedimento apresentado.

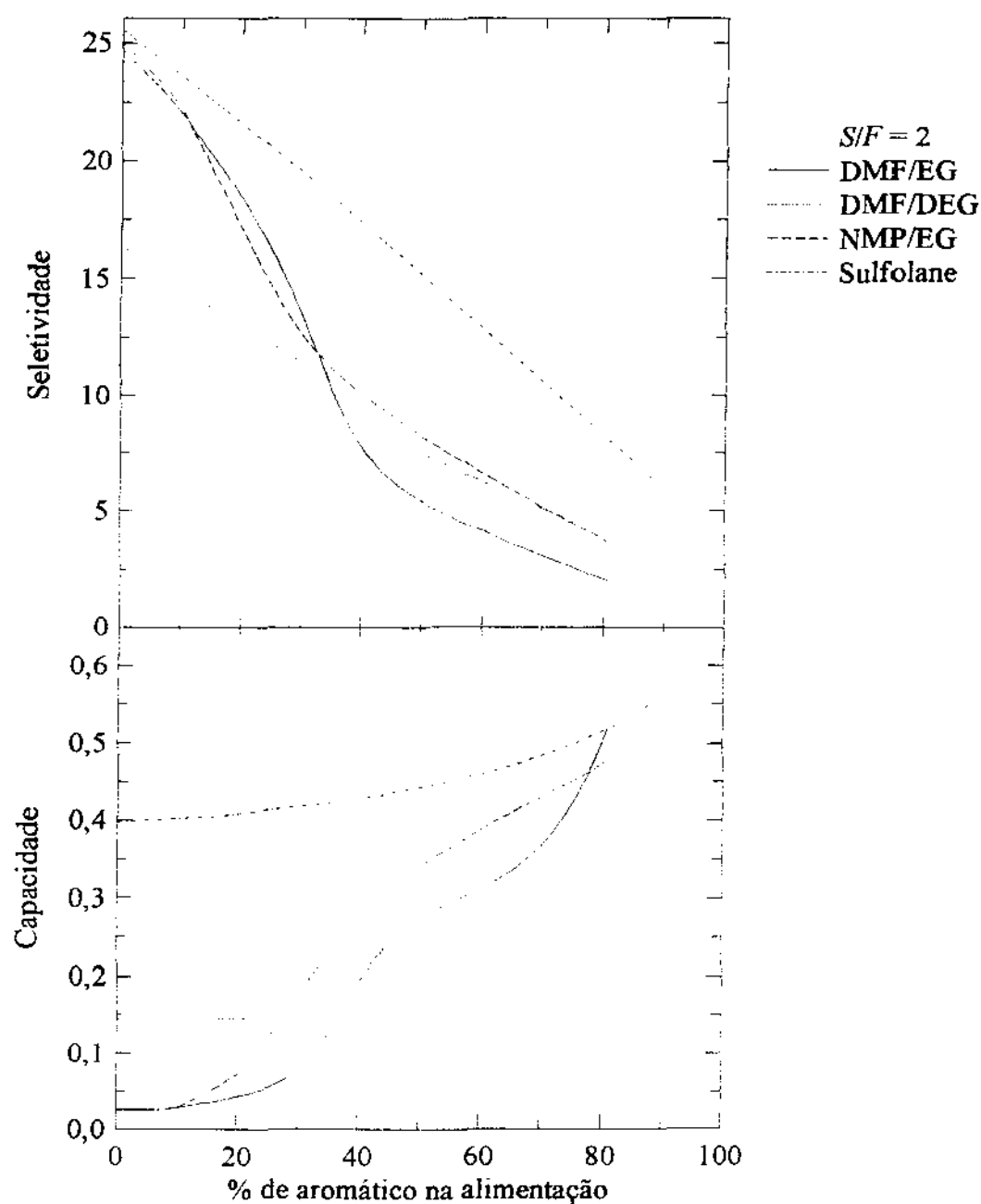


Figura 3.7-16. Desempenhos com uma razão solvente/alimentação $S/F = 2$. Calculado por NRTL modificado a 50°C (NMP/EG e sulfolane) e 55°C (DMF/EG e DMF/DEG); hidrocarbonetos representativos são *n*-heptano e tolueno; porcentagens molares.

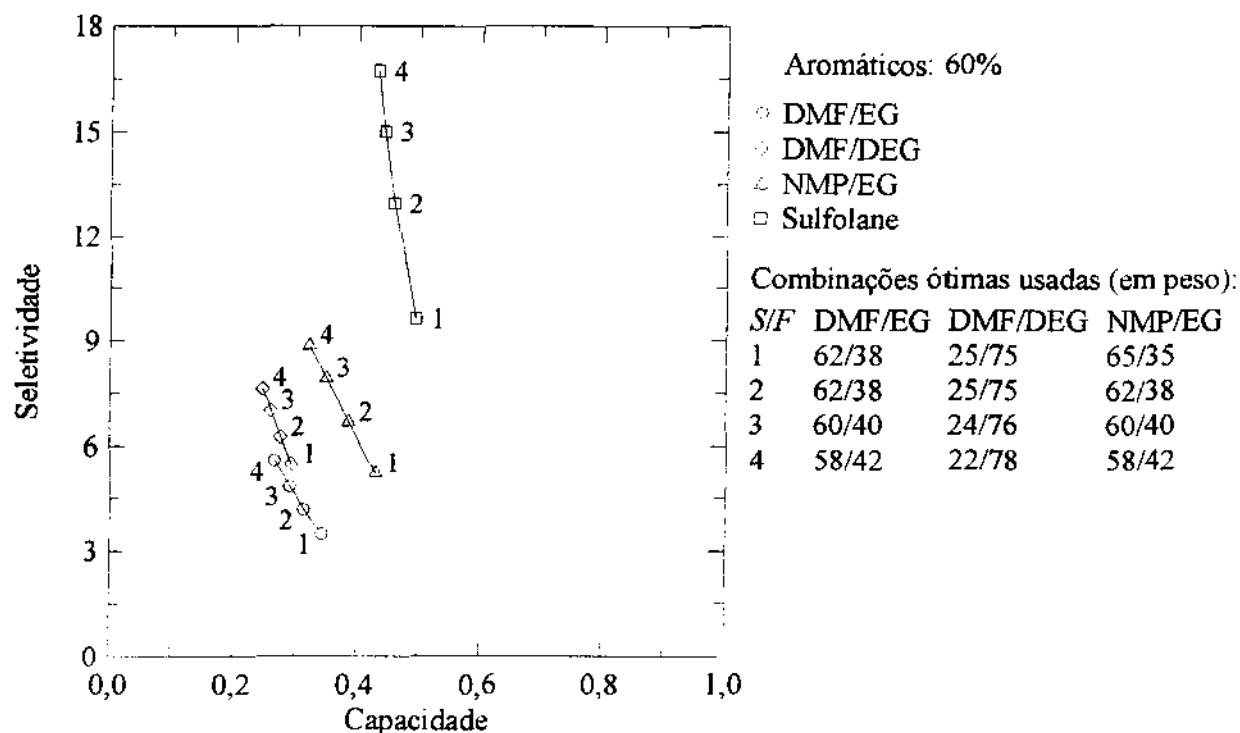


Figura 3.7-17. Desempenhos na extração de uma mistura típica com 60% de aromático. Calculado por NRTL modificado a 50°C (NMP/EG e sulfolane) e 55°C (DMF/EG e DMF/DEG); hidrocarbonetos representativos são *n*-heptano e tolueno; porcentagens molares. Os números nos pontos correspondem às razões *S/F* empregadas.

3.8. Conclusões

A técnica experimental empregada neste trabalho para medir linhas de amarração de ELL foi validada de acordo com o procedimento de comparação de linhas de amarração experimentais com sistemas teste da literatura, reportados por mais de um autor. Para a comparação numérica das linhas de amarração, foi empregada uma técnica baseada no método *spline* modificado e na idéia do método das paralelas. O sistema teste usado foi ciclohexano/etanol/água a 25 e 50°C.

Usando a metodologia experimental, foram medidos sistemas binários, ternários e quaternários envolvendo combinações de solventes para a extração de aromáticos. No total,

foram medidos 53 diagramas de fases isotérmicos diferentes, totalizando 404 linhas de amarração experimentais. Desses sistemas, 17 são ternários e 36 quaternários. Além disso, também foram medidos os sistemas binários ciclohexano/DMF e *n*-heptano/DMF, na faixa de 25-55°C. Foram empregadas duas classes diferentes de hidrocarbonetos representativos, ciclohexano/benzeno e *n*-heptano/tolueno, bem como duas combinações do tipo amida/glicol, DMF/EG e DMF/DEG.

Os sistemas quaternários foram medidos em três planos na região bifásica, determinados por razões molares $R = \text{solvente 1/solvente 2}$ iguais a 1/3, 1/1 e 3/1, as quais equivalem a 25, 50 e 75% de DMF no solvente, respectivamente. Além disso, também foram estudados os sistemas ternários com glicol puro e DMF pura como solvente, ou seja, 0 e 100% de DMF no solvente. Com isso, os dados medidos cobrem toda a faixa de composição relativa dos dois solventes empregados na combinação.

Não somente toda a faixa de composição foi coberta, mas também uma faixa de temperatura razoável foi considerada nas medidas. Assim, todos os dados experimentais foram obtidos nas temperaturas de 25, 40 e 55°C e, aproximadamente, à pressão atmosférica.

Alguns poucos sistemas obtidos neste trabalho já haviam sido reportados na literatura, mais precisamente os binários ciclohexano/DMF e *n*-heptano/DMF, e os ternários *n*-heptano/tolueno/DMF, a 25 e 40°C, e *n*-heptano/tolueno/EG a 50°C. Foram feitas comparações com os dados medidos neste trabalho. Em geral, foram observadas concordâncias, e as poucas discordâncias foram explicadas.

O efeito da temperatura observado nos dados medidos cresce à medida que aumenta a proporção de DMF no solvente. Nas linhas de amarração medidas com o glicol puro como solvente e nas combinações com altas proporções de glicol, a influência da temperatura é menor.

A influência da composição da combinação de solventes sobre o ELL é extremamente grande. Os sistemas em que foi empregada DMF pura como solvente apresentam uma região bifásica pequena, com altas solubilidades. À medida que o glicol é adicionado ao solvente, a região bifásica aumenta e os sistemas apresentam uma transição do tipo 1 para o tipo 2. No extremo oposto da combinação de solventes, em que o solvente é o glicol puro, ao contrário do

que acontece com DMF pura como solvente, os sistemas apresentam a maior região bifásica, com solubilidades baixas em toda a faixa de composição.

Devido provavelmente a essas características opostas dos dois solventes polares empregados nas combinações, grandes dificuldades foram encontradas na correlação dos dados por modelos de energia livre de Gibbs excedente. Na prática, os dados não puderam ser representados pelos modelos usuais, como UNIQUAC e NRTL. Foi necessário empregar modificações empíricas desses modelos. Mesmo assim, não foi possível correlacionar os dados das misturas quaternárias simultaneamente nas três temperaturas em que foram medidos.

Em geral, os modelos empíricos foram estendidos para as misturas quaternárias usando como ponto de partida a extensão previamente apresentada na literatura para a correlação de sistemas ternários. Embora resultados satisfatórios foram obtidos para os sistemas ternários, os modelos não conseguiram representar adequadamente os sistemas quaternários. Os modelos mais apropriados foram NRTL modificado e FLEXNRTL, sendo o primeiro adotado por ter apresentado menos dificuldades na obtenção dos parâmetros.

Para a estimativa dos parâmetros dos modelos empíricos foi usado o PMV e o programa discutido no Capítulo 2. Os parâmetros foram sendo estimados gradativamente, sendo inicialmente correlacionados dados de subsistemas binários. Os parâmetros determinados nesta etapa foram então fixados na correlação dos sistemas ternários, que por sua vez foram então mantidos fixos na correlação final dos sistemas quaternários. Essa foi a única forma de evitar a distorção dos sistemas binários e ternários.

Contudo, em cada etapa não pôde ser estabelecida uma metodologia bem definida sobre a melhor estratégia a adotar. Em cada caso foram necessárias inúmeras tentativas. Com a estimativa parcial de cada correlação, todos os diagramas eram calculados. Caso a representação não fosse satisfatória em qualquer diagrama, em especial o diagrama de capacidades e seletividades, a correlação era repetida novamente, usando como nova estimativa inicial os valores parciais obtidos no passo anterior.

Como todo modelo empírico é inadequado para se fazer extrapolações, com o uso desses modelos foram obtidos diagramas sem significado físico em faixas em que não haviam linhas de amarração medidas, geralmente em regiões próximas aos pontos críticos. Foi observado que à medida que aumentasse o número de parâmetros ternários e quaternários, o

problema tendia a se agravar. Na maioria dos casos isso foi parcialmente resolvido refazendo-se diversas vezes a correlação.

Com os parâmetros estimados, o diagrama de fases completo foi calculado e com isso foi possível visualizar mais claramente os efeitos da composição da combinação de solventes sobre o ELL, contribuindo para um melhor entendimento do comportamento das misturas de solventes. Esses parâmetros também foram empregados na avaliação do desempenho das combinações de solventes estudadas neste trabalho na extração de aromáticos. A combinação NMP/EG e o sulfolane, solventes empregados em processos industriais, foram usados para fins de comparação.

Os valores ótimos determinados para a combinação NMP/EG reproduzem as proporções empregadas industrialmente. Isso mostra a validade e a aplicabilidade da metodologia em problemas de extração práticos que empreguem combinações de solventes. Além de NMP/EG, as combinações ótimas foram também obtidas para as outras misturas, DMF/EG e DMF/DEG. Com essas combinações ótimas, uma comparação de desempenhos para uma mistura de hidrocarbonetos típica com 60% aromáticos, em termos de capacidade e seletividade, mostrou a superioridade da combinação DMF/DEG sobre DMF/EG. Contudo, ambas foram inferiores à NMP/EG, e nenhuma das combinações foi capaz de superar o sulfolane.

A simulação do processo global de extração, incluindo as etapas de destilação para recuperação do solvente, pode ser considerada em estudos futuros. Para isso, é necessário empregar um simulador de processos em que, em princípio, tempos computacionais maiores seriam demandados em função das simulações. Neste caso, as etapas preliminares de avaliação das combinações de solventes, com base no desempenho em termos de capacidade e seletividade, apresentadas neste capítulo, podem simplificar o esforço necessário para a análise do processo global de extração.

Nesta pesquisa futura, seria interessante correlacionar também os sistemas em que os hidrocarbonetos representativos são ciclohexano/benzeno. Desse modo, a simulação do processo pode ser feita considerando quatro hidrocarbonetos ao mesmo tempo, ou seja, ciclohexano, *n*-heptano, benzeno e tolueno. Dessa forma, a representação da fração encontrada na indústria seria mais realística.

Outro estudo a ser considerado futuramente é medir o ELL para a combinação NMP/DEG. Como o desempenho da combinação DMF/DEG foi superior a DMF/EG para misturas típicas, é possível que também NMP/DEG apresente desempenhos superiores a NMP/EG.

Foi demonstrada a pouca flexibilidade dos modelos usuais de energia livre de Gibbs excedente, incapazes de representar corretamente os sistemas medidos neste trabalho. Futuras pesquisas também deverão concentrar-se na melhor compreensão dos modelos NRTL modificado, FLEXNRTL e FLEXQUAC. Alternativamente, outros modelos empíricos e, principalmente, modelos com um embasamento teórico na Mecânica Estatística, podem ser considerados para aprimorar a correlação apresentada.

4. Predição

Os modelos de coeficientes de atividade comumente usados em cálculos de engenharia foram desenvolvidos baseados em modelos moleculares simplificados, como por exemplo a equação de Wilson (Wilson, 1964) e o modelo UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975), de modo que muitas são as deficiências apresentadas. Por outro lado, a aparente eficiência desses modelos é simplesmente um resultado das limitadas faixas de densidade em que são empregados, da forma matemática bastante flexível e, principalmente, dos parâmetros ajustáveis.

Devido à ausência de um melhor embasamento teórico, esses modelos apresentam determinadas características indesejáveis, como a alta sensibilidade dos parâmetros com a temperatura, e a forte intercorrelação dos parâmetros entre si. Além disso, muitas misturas não podem ser representadas adequadamente, e as possibilidades de extrapolações são bastante restritas. Essas limitações tornam-se mais evidentes no ELL, pois, os modelos simplificados precisam ser aplicados simultaneamente para ambas as fases líquidas, diferentemente do ELV em que a fase vapor pode ser até mesmo considerada ideal para muitas aplicações. No caso do ELL, os modelos ainda precisam satisfazer critérios de estabilidade para a separação de fases líquidas.

Os métodos de predição por contribuição de grupos mais usuais, como o ASOG (Derr e Deal, 1969) e o UNIFAC (Fredenslund *et al.*, 1975) foram baseados, respectivamente, nos modelos de Wilson e UNIQUAC. Portanto, sofrem das mesmas deficiências.

Para contornar isso, correções empíricas têm sido propostas, sobretudo no método UNIFAC, como por exemplo nos trabalhos de Weidlich e Gmehling (1987) e Larsen *et al.* (1987). Essas modificações consistem essencialmente na introdução de coeficientes empíricos no termo combinatorial e no parâmetro de interação, permitindo que este varie com a temperatura, e a estimativa dos parâmetros estruturais dos grupos aos dados da mistura. Isso melhora a correlação dos dados experimentais devido ao número maior de parâmetros ajustáveis agora presentes. Porém, os coeficientes empíricos adicionados não têm significado

físico e não podem ser generalizados, fazendo com que o método de predição passe a ser uma correlação apenas.

Por outro lado, os modelos com um melhor embasamento teórico em geral precisam menos parâmetros ajustáveis para representar os dados experimentais. Além disso, esses parâmetros podem ser relacionados com propriedades moleculares, de modo que é fácil sua generalização de uma mistura para outra, característica fundamental para um método de predição.

As vantagens de se empregar novos modelos com base na Mecânica Estatística, discutidas acima, foram demonstradas por Lee e Sandler (1987) na correlação de dados de ELV de misturas binárias. Usando um modelo simples, obtiveram quantitativamente a mesma ou melhor representação dos dados de ELV medidos do que os modelos usuais. Entretanto, os parâmetros estimados do novo modelo apresentaram uma variação menor com a temperatura, bem como mostraram-se sensivelmente menos intercorrelacionados entre si.

Em um método de predição por contribuição de grupos também é importante a etapa da definição dos grupos funcionais. Wu e Sandler (1991a) propuseram uma redefinição dos grupos com base na Mecânica Quântica. O simples fato de empregar os grupos redefinidos com um embasamento teórico melhorou as predições do método UNIFAC, bem como indicou que na versão atual da matriz UNIFAC há grupos definidos desnecessariamente (Wu e Sandler, 1991b).

O objetivo original deste trabalho em relação à predição do ELL era de combinar esses dois fatos e desenvolver um novo método de contribuição de grupos. Com essas características esperava-se que a predição do ELL pudesse ser feita com maior precisão, mesmo que o modelo fosse mais simples do que os usuais, e com um número menor de parâmetros. As misturas envolvidas na extração de aromáticos receberiam ênfase. Entretanto, em face das dificuldades encontradas na representação das misturas estudadas experimentalmente neste trabalho, conforme apresentado no Capítulo 3, nos tópicos 3.5 e 3.6, a partir da página 51, os objetivos deste capítulo precisaram ser redimensionados para um alcance menos ambicioso.

No tópico 4.1 é demonstrado que os métodos de predição por contribuição de grupos em sua forma atual, em estrutura matemática e matrizes de parâmetros, são inadequados para a predição do ELL das misturas envolvendo as combinações de solventes avaliadas neste

trabalho. Um novo modelo de energia livre de Gibbs excedente é apresentado no tópico 4.2 na página 161. No tópico seguinte, tópico 4.3 na página 171, o novo modelo é aplicado na predição do ELV e ELL em uma forma mais primitiva do que nos métodos ASOG e UNIFAC, ou seja, sem ainda usar dados de misturas. Finalmente, no tópico 4.4 na página 185, o novo modelo é empregado na correlação de dados experimentais de ELL. Neste tópico também é discutida a viabilidade de sua aplicação na forma de contribuição de grupos para o ELL.

4.1. ASOG e UNIFAC

Em um estudo preliminar de combinações de solventes em que foi empregado o método de contribuição de grupos ASOG para predizer capacidades e seletividades (Stragevitch e d'Ávila, 1992), os melhores desempenhos foram obtidos para a mistura DMF/DEG. Na Figura 4.1-1 são apresentados os desempenhos preditos para a combinação DMF/DEG e para outras misturas de solventes empregadas neste trabalho, bem como para o sulfolane. Além disso, para fins de ilustração apenas, também foram incluídos outros solventes que, no passado, já foram considerados na extração de aromáticos, como o furfural, acetonitrila, trietileno glicol (TEG), e dimetilsulfóxido (DMSO).

Na Figura 4.1-1 foi usada uma razão S/F típica de 3/1. Contudo, a alimentação foi escolhida como tendo um teor de aromáticos de 15% apenas, pois, como apresentado na Figura 3.7-10 na página 126, não há separação de fases para misturas com teor de aromático superior a 20% quando o solvente é DMF pura. Com isso, o uso de um teor de aromáticos mais baixo facilita a ilustração dos ganhos observados com o emprego da combinação em relação aos solventes puros. Contudo, ao usar uma alimentação mais típica com 60% de aromáticos, as conclusões qualitativas não mudam.

Os desempenhos surpreendentemente positivos da combinação DMF/DEG superam todos os outros solventes, entre eles o sulfolane e a combinação NMP/EG, usados em processos comerciais. O diagrama completo de capacidade e seletividade predito para a combinação DMF/DEG é apresentado na Figura 4.1-2. Os desempenhos se aproximam dos de

uma combinação de solventes ideal, apresentando, simultaneamente, altas capacidades e altas seletividades. Qualitativamente, um resultado similar é obtido empregando-se o método UNIFAC.

Entretanto, o diagrama de capacidades e seletividades, calculado com base nos dados medidos neste trabalho, apresentado na Figura 3.6-17 na página 97, mostra que o comportamento da mistura DMF/DEG é diferente. As Figuras 4.1-1 e 4.1-2 nada mais são do que predições incorretas do método ASOG, cujos parâmetros de interação de grupos foram determinados a partir de dados de ELL de misturas ternárias somente.

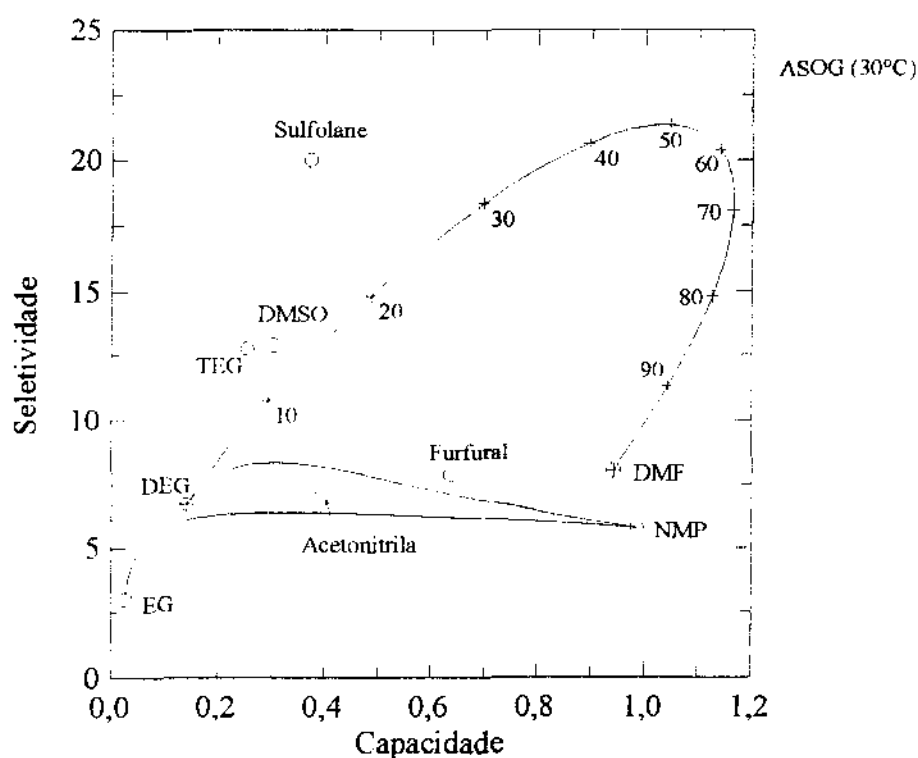


Figura 4.1-1. Desempenhos preditos por ASOG a 30°C. A mistura típica neste caso contém 15% de aromáticos; hidrocarbonetos representativos são *n*-heptano e tolueno. Os pontos representam o emprego dos solventes puros, e as curvas as combinações. Os números sobre as curvas correspondem às porcentagens molares de DMF na combinação. TEG: trietileno glicol; DMSO: dimetilsulfóxido.

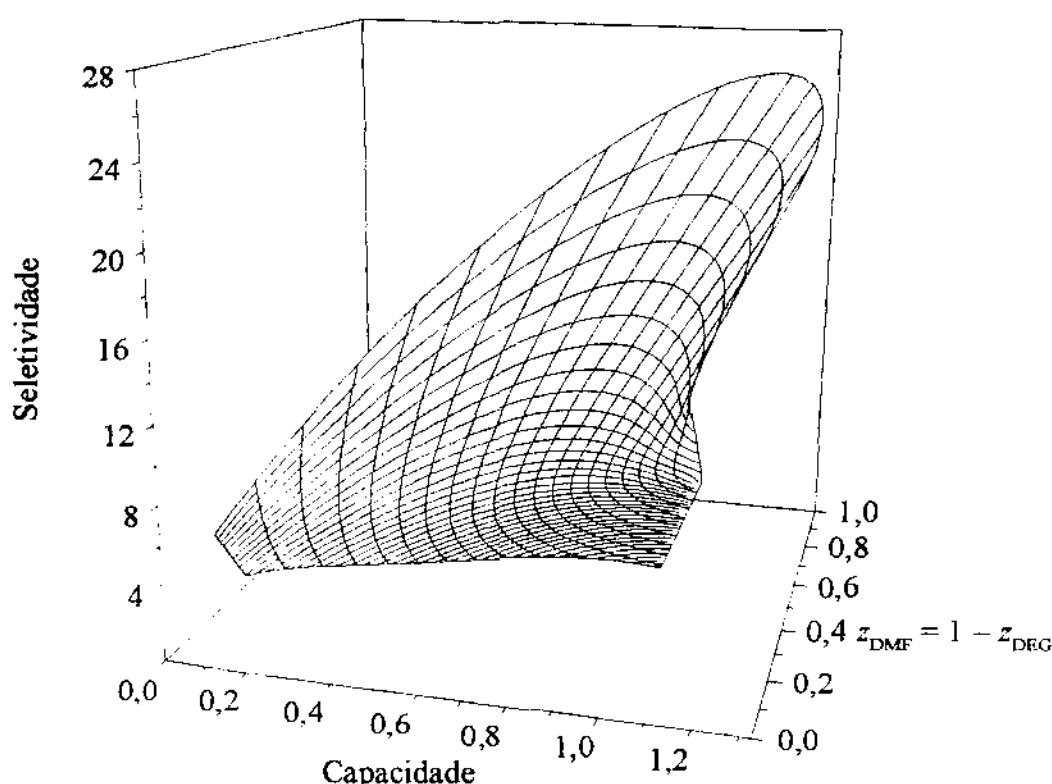


Figura 4.1-2. Diagrama de capacidade e seletividade do sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4), predito pelo método ASOG, a 30°C.

Uma comparação direta da predição ASOG com os dados medidos neste trabalho é apresentada na Figura 4.1-3. Neste caso, para calcular a curva com o modelo NRTL modificado foram empregados os parâmetros listados na Tabela B.7-3 na página 330. Conforme discutido no Capítulo 3, no tópico 3.6, a partir da página 86, e ilustrado na Figura 3.6-12 na página 90, esses parâmetros conseguem representar satisfatoriamente as capacidades e seletividades medidas a 55°C. Dessa forma, na Figura 4.1-3 fica evidente a predição incorreta obtida com o método ASOG.

Esses resultados são uma pequena amostra das limitações dos métodos de contribuição de grupos existentes para a predição do ELL. Além disso, os parâmetros desses métodos foram baseados em dados de misturas ternárias, mostrando novamente que a predição do ELL das misturas quaternárias envolvendo as combinações de solventes não pode ser predito adequadamente com informações de misturas ternárias somente. Essa conclusão já havia sido

discutida nos tópicos 3.5 e 3.6, a partir da página 51, onde nem mesmo foi possível correlacionar simultaneamente as misturas ternárias e quaternárias.

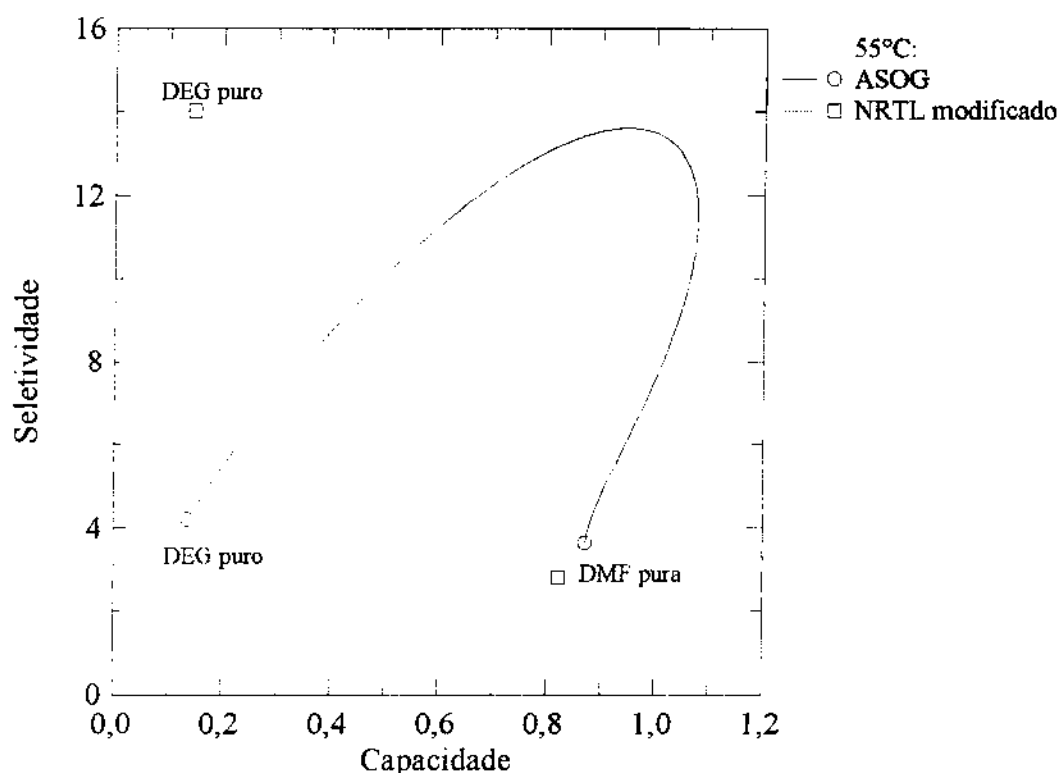


Figura 4.1-3. Desempenhos preditos por ASOG e NRTL modificado, a 55°C. A mistura típica neste caso contém 15% de aromático; hidrocarbonetos representativos são *n*-heptano e tolueno. Os pontos representam o emprego dos solventes puros, e as curvas as combinações.

Uma comparação mais completa da predição do ELL para as combinações de solventes consideradas neste trabalho é apresentada na Tabela 4.1-1. Em todas as predições efetuadas neste tópico com o método ASOG foi usada uma matriz de parâmetros de interação específicos para o ELL, encontrada em Stragevitch (1992). A matriz de parâmetros de interação para o método UNIFAC também é específica para o ELL, e é apresentada por Magnussen *et al.* (1981), com parâmetros adicionais de Stragevitch (1992).

Além do método UNIFAC original, foi também considerada a modificação proposta por Weidlich e Gmehling (1987). Parâmetros para o UNIFAC modificado são apresentados por

Gmehling *et al.* (1993), em função da temperatura, e seriam aplicáveis na predição de uma série de propriedades, entre elas o ELL, embora na determinação desses parâmetros tenham sido empregadas informações de misturas binárias somente. Entretanto, das misturas estudadas neste trabalho, somente há parâmetros disponíveis para *n*-heptano/tolueno/DMF/EG.

A comparação apresentada na Tabela 4.1-1 foi efetuada realizando-se um cálculo FLL, usando como alimentação o ponto central da linha de amarração medida, na temperatura medida. O desvio médio apresentado para cada sistema foi então calculado pela equação (B.7-1) na página 322, usando as frações molares obtidas com o FLL. Um desvio médio global também foi calculado para uma classe de sistemas, de acordo com a equação (B.7-2) na página 322.

Os desvios médios globais obtidos para a mistura *n*-heptano/tolueno/DMF/DEG e seus subsistemas ternários, em torno de 5%, aparentemente não chega a ser exagerado. Entretanto, os diagramas de ELL na Figura 4.1-4, a distribuição do tolueno na Figura 4.1-5 e, especialmente, capacidades e seletividades na Figura 4.1-6, mostram que a predição é inadequada para a análise do desempenho da combinação de solventes na extração de aromáticos.

Embora não apresentadas as figuras, para a mistura ciclohexano/benzeno/DMF/DEG os diagramas são igualmente preditos de forma incorreta. Contudo, os desvios médios são apresentados na Tabela 4.1-1 para o método UNIFAC. A predição para essa mistura usando o método ASOG não é possível pelo fato de que alguns parâmetros não estão disponíveis para o grupo $-\text{CH}_2-$ cíclico do ciclohexano.

Para a mistura *n*-heptano/tolueno/DMF/DEG e seus subsistemas ternários, o desvio médio global apresentado pelo método UNIFAC é ligeiramente superior ao do ASOG. Como pode ser constatado na Tabela 4.1-1, os maiores desvios são observados para o subsistema ternário em que a DMF é o solvente, especialmente a 55°C. A causa mais provável é que os parâmetros tenham sido estimados a partir de dados em torno de 25°C somente, de modo que a dependência com a temperatura do modelo não é suficiente para prever a grande variação de solubilidade observada experimentalmente nesse sistema.

Tabela 4.1-1. Desvios médios da predição do ELL para os sistemas de extração de aromáticos.

Sistema	Nº de pontos	T (°C)	Ref.	F (%) [†]		
				ASOG [‡]	UNIFAC [§]	UNIFAC Modificado [*]
1 <i>n</i> -Heptano	<i>R</i> = 1/3	8	25	a	4,19	4,02
Tolueno	<i>R</i> = 1/1	7			4,37	9,66
DMF	<i>R</i> = 3/1	6			2,99	4,70
DEG	<i>R</i> = 1/3	8	40		4,74	4,06
	<i>R</i> = 1/1	7			4,58	8,65
	<i>R</i> = 3/1	6			2,84	4,93
	<i>R</i> = 1/3	8	55		5,05	4,10
	<i>R</i> = 1/1	6			4,33	4,44
	<i>R</i> = 3/1	5			3,19	5,21
2 <i>n</i> -Heptano		6	25	a	1,81	5,66
Tolueno		5	40		6,84	9,52
DMF		5	55		12,57	13,67
3 <i>n</i> -Heptano		6	25	a	0,72	1,18
Tolueno		6	40		1,36	1,31
DEG		6	55		2,16	1,53
Global (Sistemas 1-3):	95	25-55			4,67	6,19
4 Ciclohexano	<i>R</i> = 1/3	8	25	a		4,82
Benzeno	<i>R</i> = 1/1	7				4,41
DMF	<i>R</i> = 3/1	6				3,07
DEG	<i>R</i> = 1/3	7	40			4,99
	<i>R</i> = 1/1	7				4,69
	<i>R</i> = 3/1	6				3,75
	<i>R</i> = 1/3	7	55			5,26
	<i>R</i> = 1/1	6				4,64
	<i>R</i> = 3/1	5				4,40
5 Ciclohexano		5	25	a		7,75
Benzeno		4	40			13,69
DMF						
6 Ciclohexano		6	25	a		2,44
Benzeno		6	40			3,13
DEG		6	55			3,69
Global (Sistemas 1-6):	181	25-55				5,73

(Continua)

Tabela 4.1-1. (Continuação.)

Sistema		Nº de pontos	T (°C)	Ref.	F (%) [†]		
					ASOG [‡]	UNIFAC [§]	UNIFAC Modificado [¶]
7 <i>n</i> -Heptano Tolueno NMP EG	<i>R_w</i> = 50/50	9	50	b	4,33	5,24	
	<i>R_w</i> = 62/38	8			5,88	6,80	
	<i>R_w</i> = 70/30	8			5,44	6,11	
	<i>R_w</i> = 20/80	5	50	c	1,58	1,99	
	<i>R_w</i> = 40/60	4			2,65	3,35	
	<i>R_w</i> = 60/40	4			4,94	5,76	
	<i>R_w</i> = 50/50	8	60	b	4,10	4,81	
	<i>R_w</i> = 62/38	9			5,26	5,77	
	<i>R_w</i> = 70/30	8			5,99	6,21	
	<i>R_w</i> = 50/50	7	70	b	4,27	4,50	
	<i>R_w</i> = 62/38	7			4,99	5,18	
	<i>R_w</i> = 70/30	8			5,19	5,05	
8 <i>n</i> -Heptano NMP EG		3	50	b	0,81	0,88	
		7	50	c	1,74	1,12	
		3	60	b	0,84	0,73	
		3	70	b	0,75	0,80	
9 Tolueno NMP EG		6	50	c	3,85	4,19	
10 <i>n</i> -Heptano Tolueno NMP		4	40	d	8,71	10,14	
11 <i>n</i> -Heptano Tolueno EG		9	55	a	2,16	1,39	
12 <i>n</i> -Hexano Benzeno NMP EG	<i>R_w</i> = 50/50	6	50	e	4,17	4,59	
	<i>R_w</i> = 62/38	6			5,11	5,28	
	<i>R_w</i> = 70/30	6			5,02	4,82	
	<i>R_w</i> = 50/50	6	60		4,17	4,33	
	<i>R_w</i> = 62/38	6			5,22	5,02	
	<i>R_w</i> = 70/30	6			5,32	4,67	
13 <i>n</i> -Hexano NMP EG		3	50	e	0,64	1,21	
		3	60		0,83	1,35	
Global (Sistemas 7-13):		162	40-70		4,60	4,93	

(Continua)

Tabela 4.1-1. (Continuação.)

Sistema	Nº de pontos	T (°C)	Ref.	F (%) [†]		
				ASOG [‡]	UNIFAC ^{§,¶}	UNIFAC Modificado [¶]
14 <i>n</i> -Heptano	<i>R</i> = 1/3	10	a		4,94	28,93
Tolueno	<i>R</i> = 1/1	10			8,28	30,22
DMF	<i>R</i> = 3/1	10			5,16	29,34
EG	<i>R</i> = 1/3	10			4,84	28,59
	<i>R</i> = 1/1	9			6,66	29,13
	<i>R</i> = 3/1	8			4,63	28,05
	<i>R</i> = 1/3	10			4,66	28,16
	<i>R</i> = 1/1	8			4,97	27,68
	<i>R</i> = 3/1	7			4,04	26,43
15 <i>n</i> -Heptano		6	a		5,34	23,78
Tolueno		5			9,54	15,86
DMF		5			13,02	15,27
16 <i>n</i> -Heptano		9	a		1,06	2,81
Tolueno		9			1,21	3,42
EG		9			1,39	4,07
Global (Sistemas 14-16):		125			5,66	25,06
17 Ciclohexano	<i>R</i> = 1/3	10	a		5,26	
Benzeno	<i>R</i> = 1/1	10			6,49	
DMF	<i>R</i> = 3/1	9			6,08	
EG	<i>R</i> = 1/3	10			5,20	
	<i>R</i> = 1/1	9			6,67	
	<i>R</i> = 3/1	9			5,16	
	<i>R</i> = 1/3	10			5,14	
	<i>R</i> = 1/1	8			6,13	
	<i>R</i> = 3/1	7			3,84	
18 Ciclohexano		5	a		7,75	
Benzeno		4			13,69	
DMF						
19 Ciclohexano		9	a		1,24	
Benzeno		9			1,37	
EG		9			1,53	
Global (Sistemas 14-19):		243			5,64	

(Continua)

Tabela 4.1-1. (Continuação)

Sistema	Nº de pontos	T (°C)	Ref.	F (%) [†]		
				ASOG [‡]	UNIFAC [§]	UNIFAC Modificado [¶]
20 <i>n</i> -Heptano	10	25	f	1,79	1,03	
Tolueno	10	50		3,11	2,84	
Sulfolane	10	75		2,17	2,38	
	8	100		2,39	2,77	
Global (Sistema 20):	38	25-100		2,41	2,35	

[†] Resíduo das frações molares calculadas por um FLL, segundo as equações (B.7-1) e (B.7-2) na página 322.

[‡] Parâmetros ASOG específicos para o ELL, encontrados em Stragevitch (1992).

[§] Parâmetros UNIFAC específicos para o ELL, encontrados em Magnussen *et al.* (1981) e Stragevitch (1992).

[¶] Modificação de Weidlich e Gmehling (1987) com parâmetros encontrados em Gmehling *et al.* (1993).

[#] Para o par DMF/EG foram usados os parâmetros reportados na última revisão para o ELV (Hansen *et al.*, 1991).

^a Este trabalho.

^b Ferreira *et al.* (1984a).

^c Graczová e Surový (1992).

^d Ferreira *et al.* (1984b).

^e Ferreira *et al.* (1984c).

^f De Fré e Verhoeve (1976).

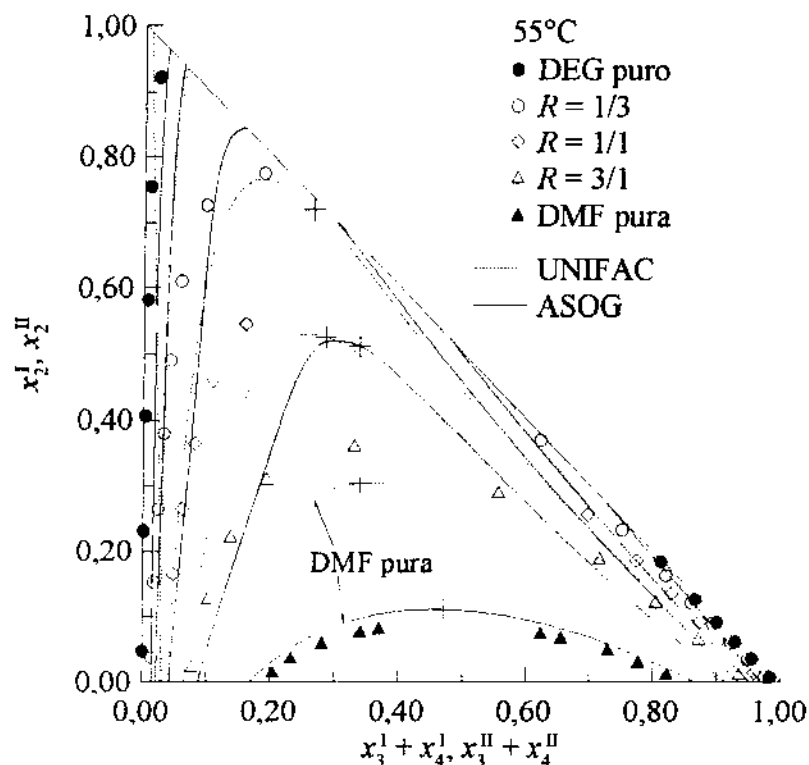


Figura 4.1-4. Diagramas de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4). Os pontos são os dados medidos neste trabalho, e as curvas a predição ASOG e UNIFAC. Os símbolos (+) denotam os pontos críticos estimados.

Para os sistemas envolvendo a combinação NMP/EG, os desvios obtidos com o método ASOG e com o método UNIFAC também são comparáveis, como apresentado na Tabela 4.1-1. Para ambos os métodos os desvios aumentam sistematicamente com o aumento da quantidade de NMP no solvente, sendo que os maiores desvios são observados no subsistema ternário *n*-heptano/tolueno/NMP.

Os desvios médios globais, abaixo de 5%, novamente não são exagerados. Entretanto, a análise dos diagramas de ELL na Figura 4.1-7, da distribuição do tolueno na Figura 4.1-8, e capacidades e seletividades na Figura 4.1-9, mostram que a predição é inadequada para a análise da combinação de solventes, assim como no caso de DMF/DEG.

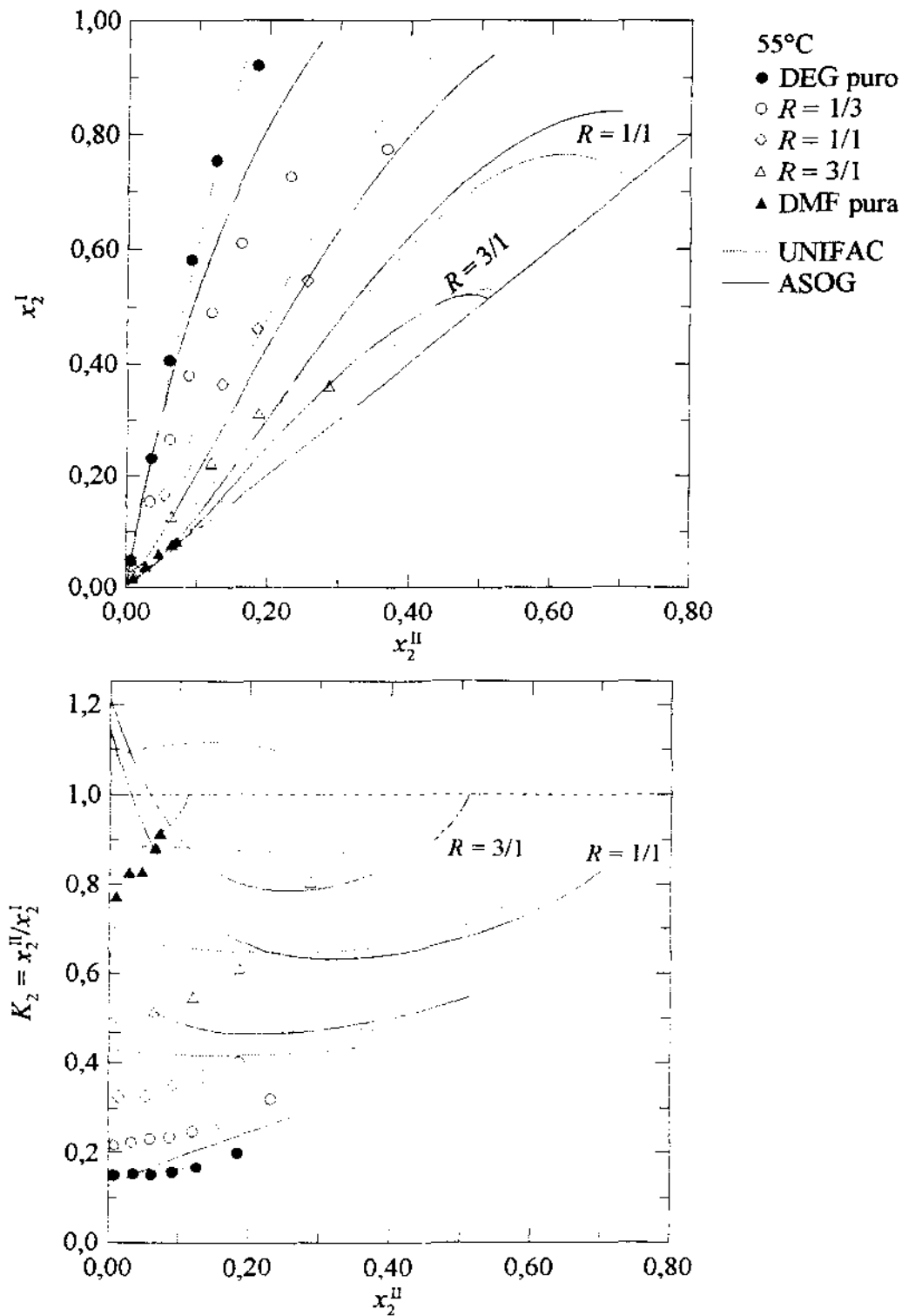


Figura 4.1-5. Distribuição do tolueno no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4). Os pontos são os dados medidos neste trabalho, e as curvas a predição ASOG e UNIFAC.

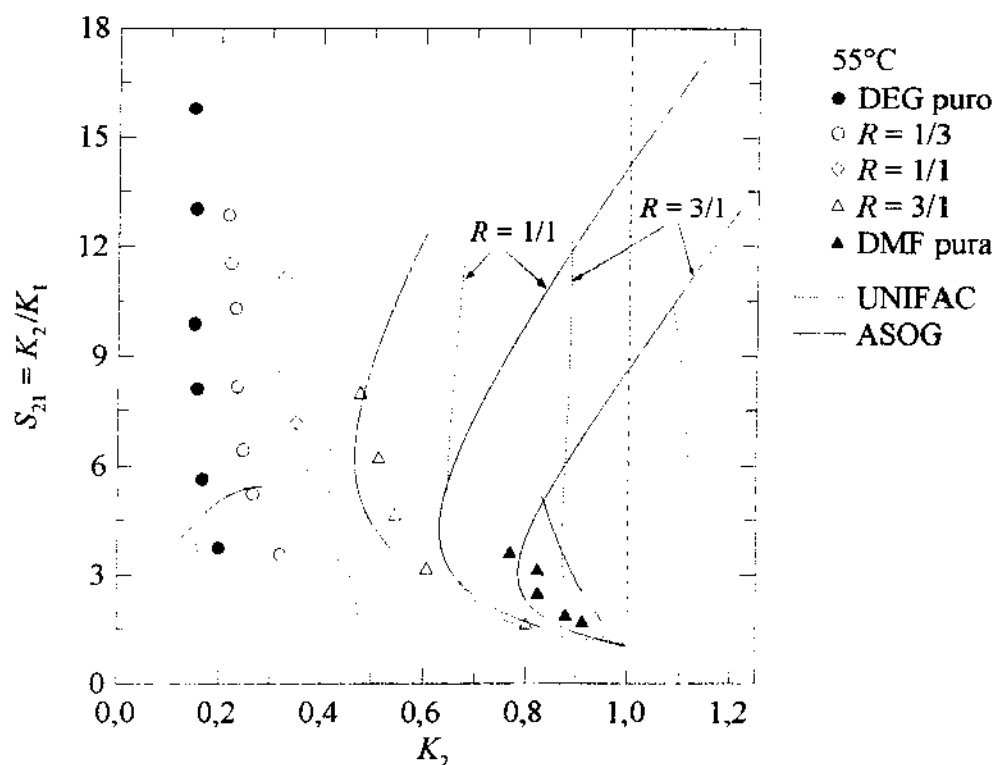


Figura 4.1-6. Capacidades e seletividades para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4). Os pontos são os dados medidos neste trabalho, e as curvas a predição ASOG e UNIFAC.

Parâmetros específicos do ELL não estão disponíveis na literatura para os grupos constituintes de DMF e EG. Desse modo, para que a predição UNIFAC fosse possível para as misturas envolvendo a combinação DMF/EG, foram empregados os parâmetros equivalentes do ELV, disponíveis na revisão de Hansen *et al.* (1991) do UNIFAC para o ELV. Para o método ASOG, entretanto, esses parâmetros não estão disponíveis nem mesmo para o ELV.

Por outro lado, entre as misturas medidas e/ou avaliadas no Capítulo 3, a mistura *n*-heptano/tolueno/DMF/EG é a única que pode ser predita pelo método UNIFAC modificado (Weidlich e Gmehling, 1987). Neste método, os parâmetros apresentam uma dependência quadrática com a temperatura. A matriz, apresentada por Gmehling *et al.* (1993), destina-se também para a predição do ELL, embora tenham sido empregadas informações de ELL de misturas binárias somente na obtenção dos parâmetros. Essa característica é importante para ilustrar a predição das misturas quaternárias a partir de misturas binárias somente.

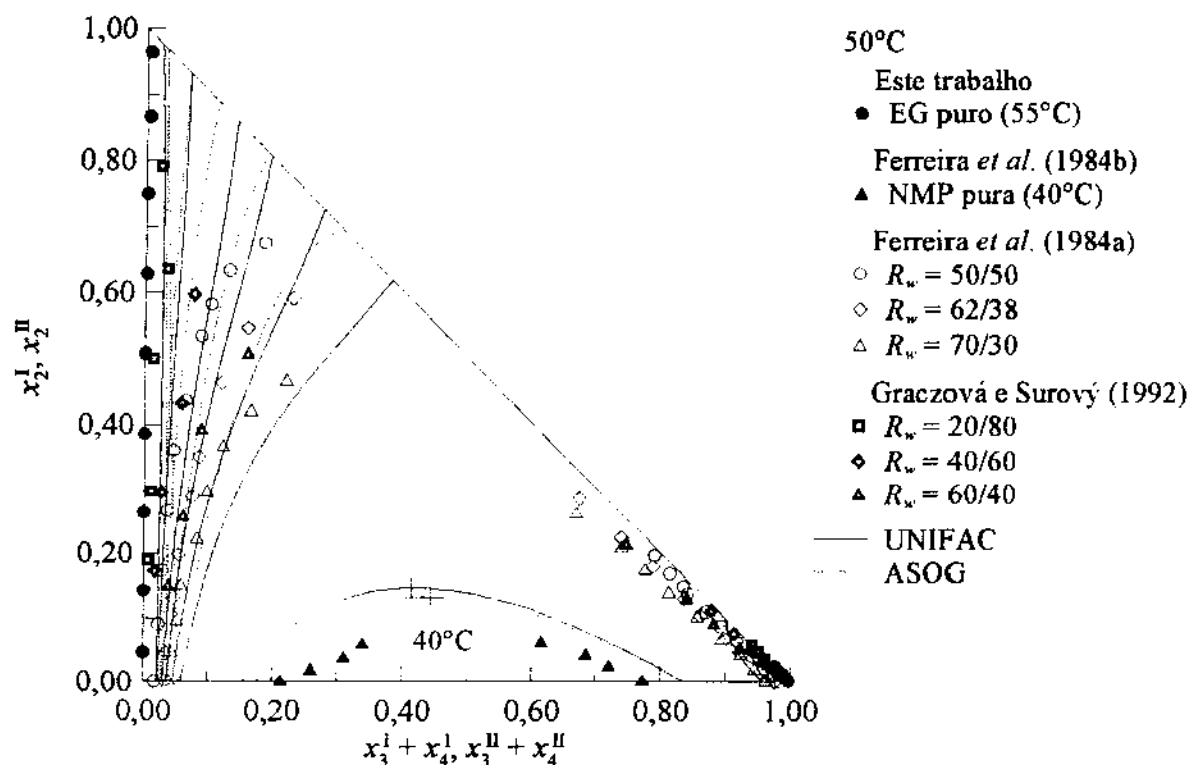


Figura 4.1-7. Diagramas de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3)/EG (4). Os pontos são os dados experimentais, e as curvas a predição ASOG e UNIFAC. Os símbolos (+) denotam os pontos críticos estimados.

Como pode ser observado na Tabela 4.1-1, os desvios encontrados para o método UNIFAC original são da mesma ordem de grandeza daqueles observados para as outras misturas, em torno de 5%. Entretanto, assim como no caso das misturas DMF/DEG e NMP/EG, os diagramas de ELL na Figura 4.1-10, da distribuição do tolueno na Figura 4.1-11, e capacidades e seletividades na Figura 4.1-12, mostram que a predição é inadequada para a análise da combinação de solventes na extração de aromáticos.

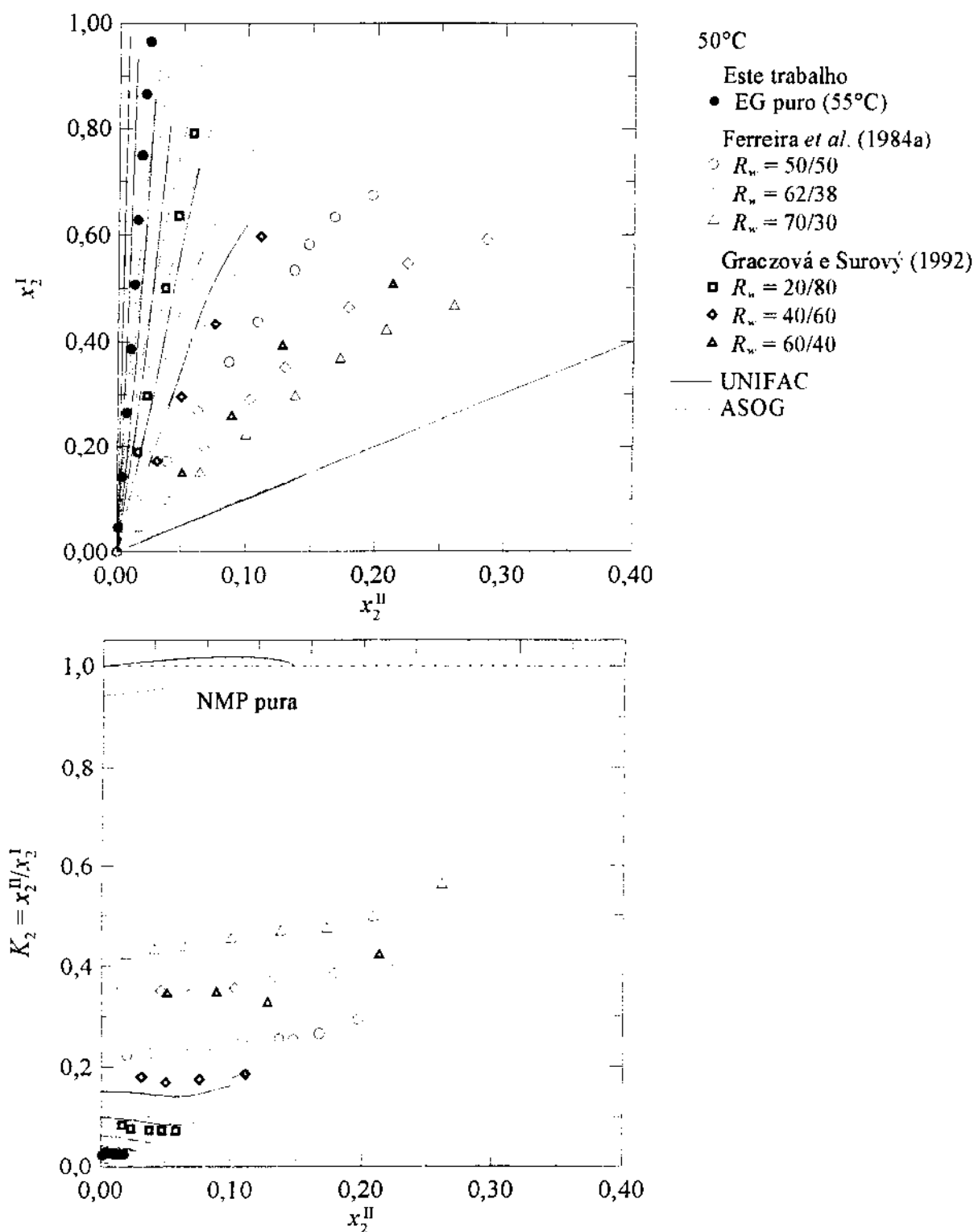


Figura 4.1-8. Distribuição do tolueno no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3)/EG (4). Os pontos são os dados experimentais, e as curvas a predição ASOG e UNIFAC.

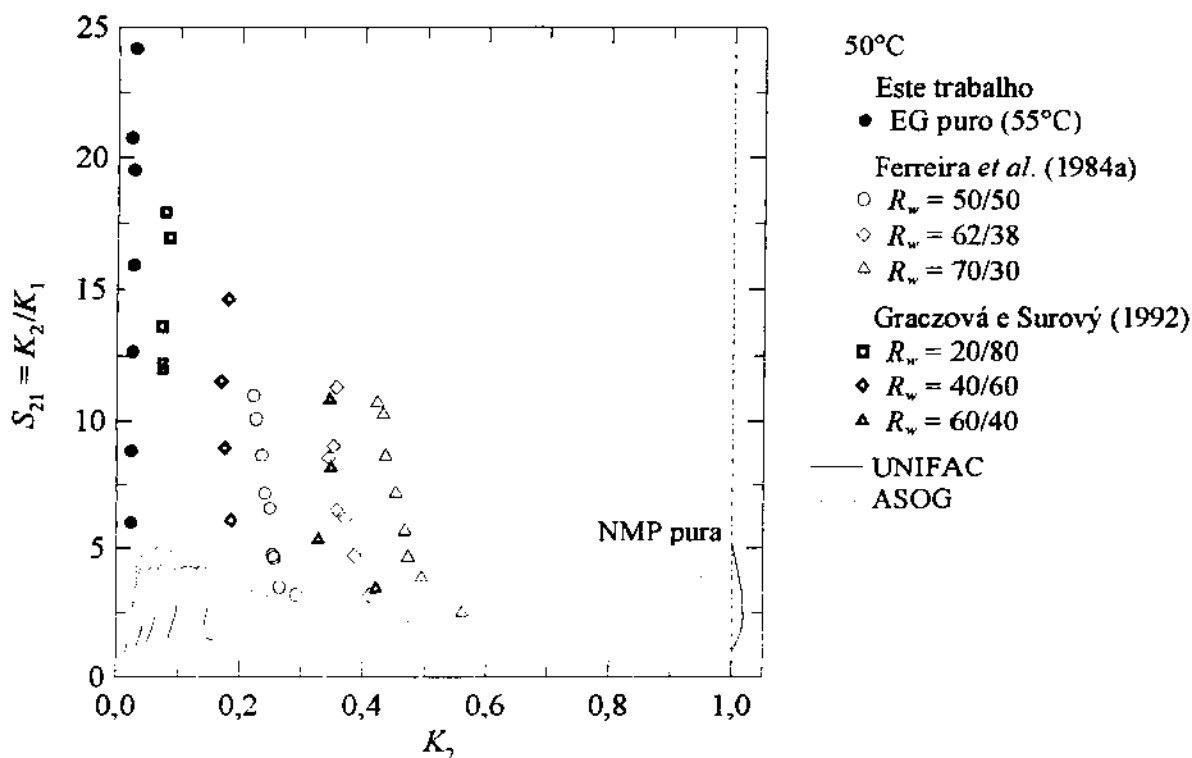


Figura 4.1-9. Capacidades e seletividades para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3)/EG (4). Os pontos são os dados experimentais, e as curvas a predição ASOG e UNIFAC.

O método UNIFAC modificado, por sua vez, apresenta desvios muito maiores do que o método UNIFAC original. Esse resultado novamente reforça a dificuldade em predizer o ELL das misturas quaternárias com informações de misturas inferiores. Se não foi possível com dados de misturas ternárias, usando misturas binárias somente a dificuldade é maior ainda. Os diagramas de ELL, distribuição do tolueno e capacidades e seletividades estão tão seriamente incorretos que a maior parte deles nem pôde ser incluída na escala das Figuras 4.1-10 a 4.1-12, sendo apresentadas somente as curvas preditas por UNIFAC original.

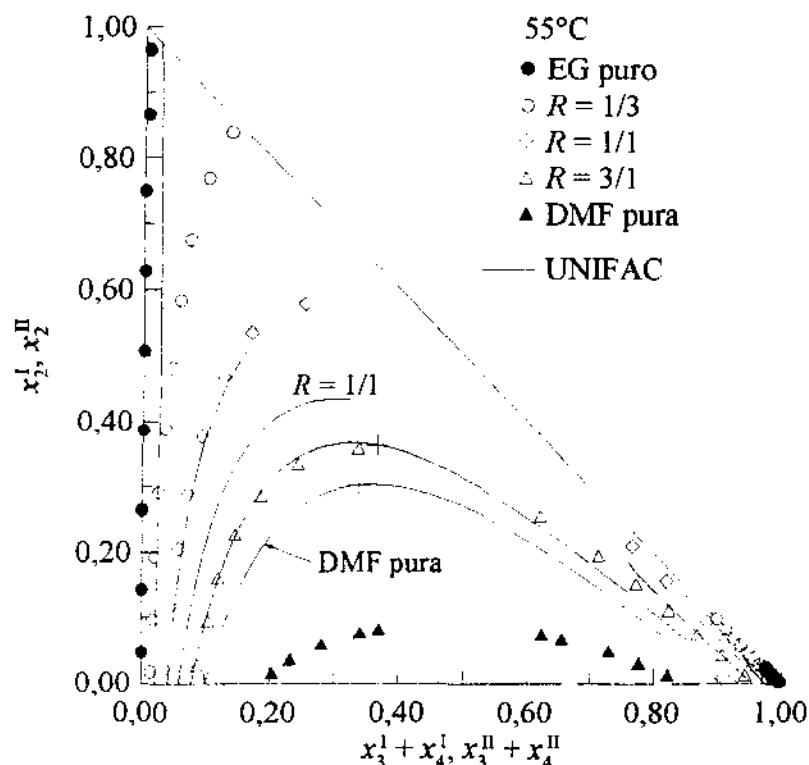


Figura 4.1-10. Diagramas de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4). Os pontos são os dados medidos neste trabalho, e as curvas a predição UNIFAC. Os símbolos (+) denotam os pontos críticos estimados.

Para finalizar, na última parte da Tabela 4.1-1 é apresentada a predição para o sistema ternário *n*-heptano/tolueno/sulfolane. Neste caso são obtidos os menores desvios, uma vez que foram empregados parâmetros estimados a partir de dados ternários na predição de uma mistura também ternária. Os diagramas de ELL e a distribuição do tolueno, apresentados nas Figuras 4.1-13 e 4.1-14, respectivamente, refletem os desvios mais baixos. Entretanto, mesmo assim a predição de capacidades e seletividades é duvidosa para uma análise do sulfolane na extração de aromáticos, como mostrado na Figura 4.1-15.

Os resultados apresentados neste tópico comprovam mais uma vez as dificuldades discutidas nos tópicos 3.5 e 3.6, a partir da página 51. Os modelos usuais de energia de Gibbs excedente, como NRTL e UNIQUAC, não são adequados para representar simultaneamente dados de ELL de misturas ternárias e quaternárias em que estejam envolvidos dois solventes polares, como no caso das combinações de solventes para a extração de aromáticos.

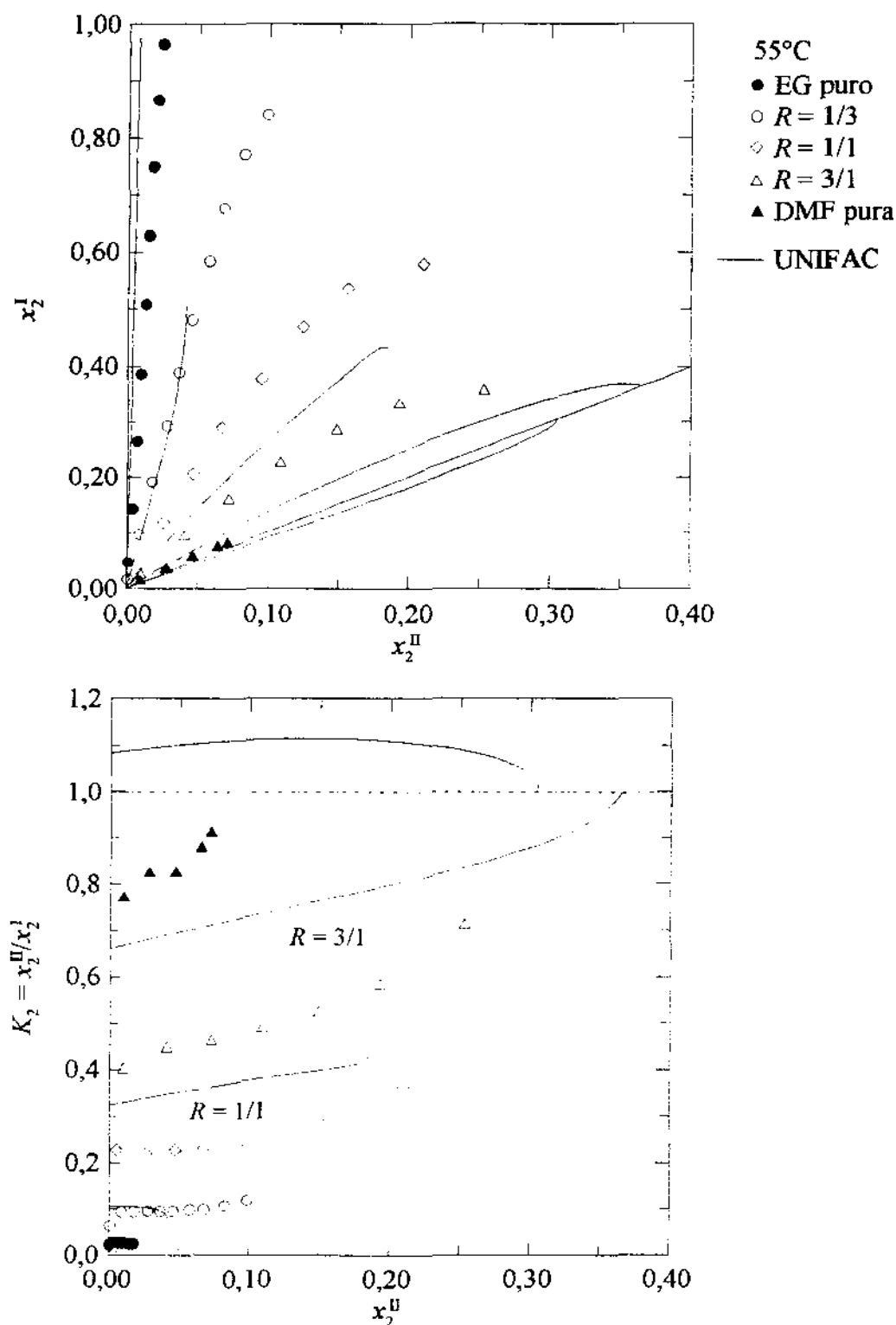


Figura 4.1-11. Distribuição do tolueno no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4). Os pontos são os dados medidos neste trabalho, e as curvas a predição UNIFAC.

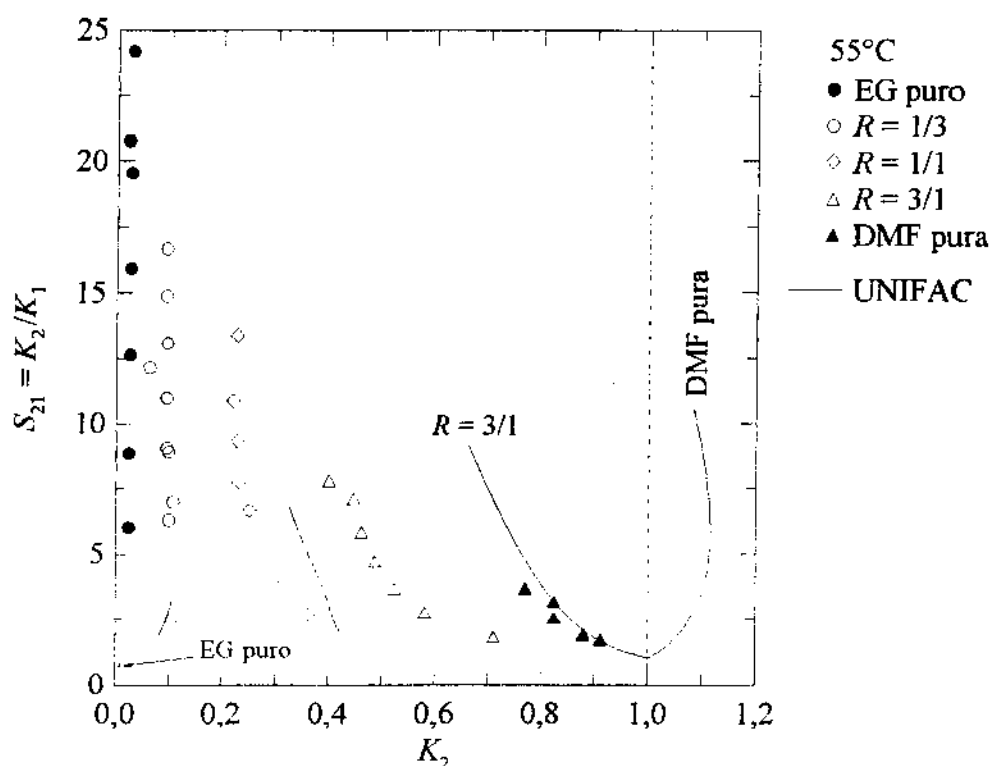


Figura 4.1-12. Capacidades e seletividades para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4). Os pontos são os dados medidos neste trabalho, e as curvas a predição UNIFAC.

Por outro lado, modificações empíricas dos modelos NRTL e UNIQUAC, discutidas no tópico 3.5 a partir da página 51, aumentam significativamente a flexibilidade da estrutura matemática dos modelos. Mesmo assim, ainda apresentaram sérias dificuldades na representação das misturas, conforme mostrado no tópico 3.6, a partir da página 66.

Finalmente, foi mostrado neste tópico que os métodos usuais de predição do ELL, os métodos de contribuição de grupos ASOG e UNIFAC, em sua forma atual, apresentam predições incorretas. Muitas das predições não foram nem mesmo qualitativas, especialmente capacidades e seletividades. Desse modo, esses métodos de predição são inadequados para uma avaliação das combinações de solventes na extração de aromáticos.

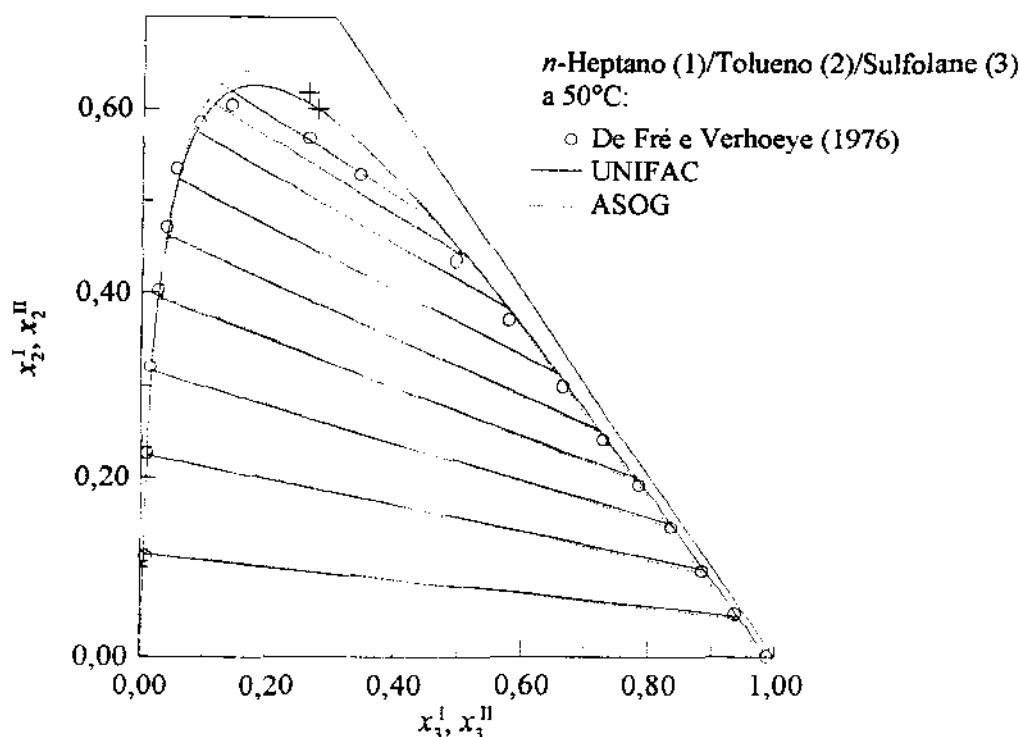


Figura 4.1-13. Diagramas de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/sulfolane (3). Os símbolos (+) denotam os pontos críticos estimados.

Diante dessa situação em relação à predição do ELL de misturas quaternárias envolvendo dois solventes polares, três alternativas podem ser consideradas:

1. Revisão das matrizes de parâmetros de grupos dos métodos usuais, empregando os dados medidos neste trabalho;
2. Introdução de modificações empíricas nos métodos de contribuição de grupos usuais;
3. Emprego de novos modelos com embasamento teórico na Mecânica Estatística.

Os métodos de contribuição de grupos ASOG e UNIFAC foram baseados, respectivamente, nos modelos de Wilson e UNIQUAC, ou seja, possuem estruturas semelhantes, apresentando muitas das mesmas limitações. A equação de Wilson não se aplica ao ELL, e o modelo UNIQUAC não funciona para as misturas ternárias e quaternárias envolvendo as combinações de solventes, conforme já discutido. Desse modo, é de se esperar que igualmente não funcionarão os métodos ASOG, UNIFAC, ou UNIFAC modificado, se as matrizes de parâmetros forem revisadas, de modo que a alternativa 1 não serve.

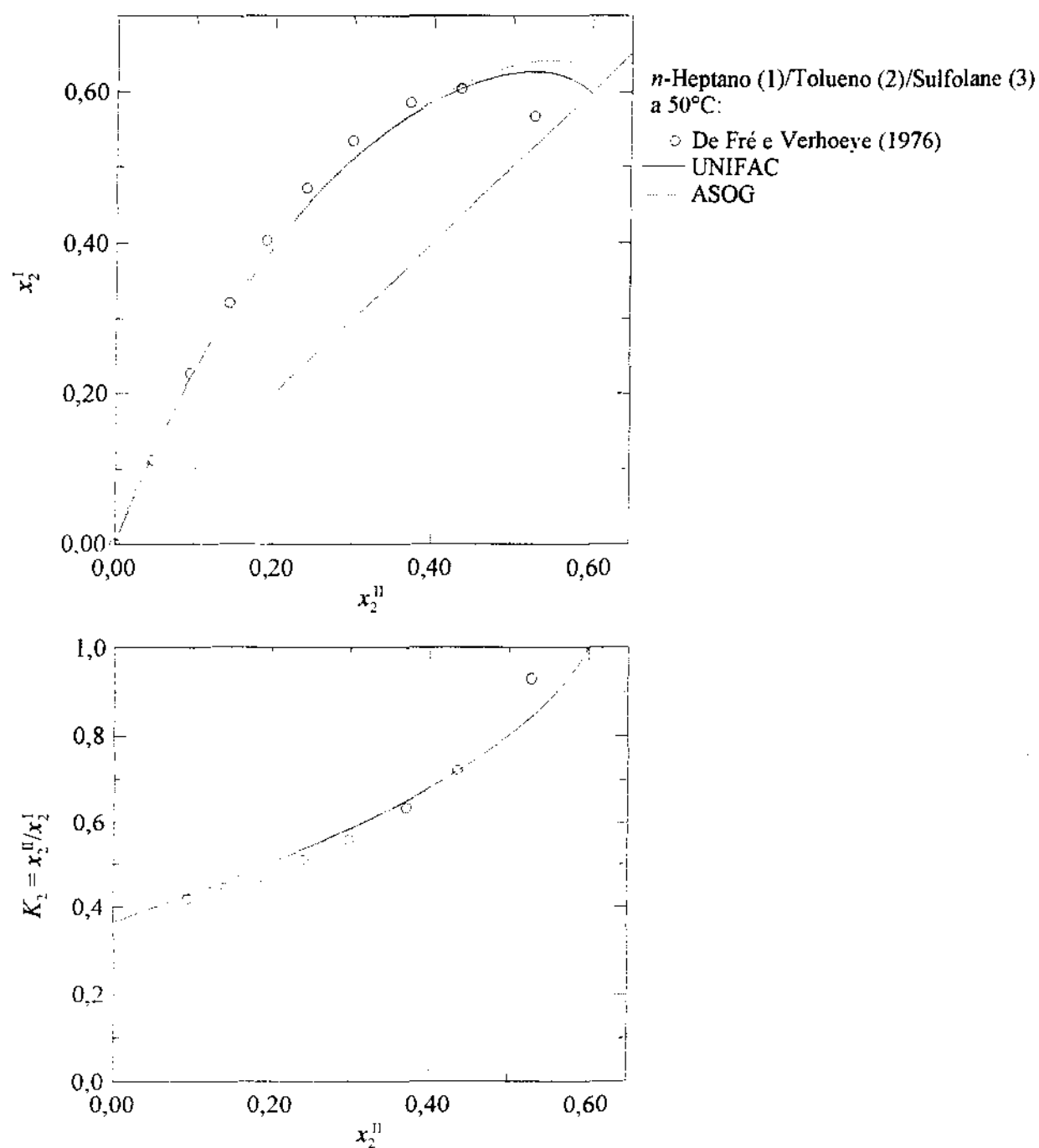


Figura 4.1-14. Distribuição do tolueno no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/sulfolane (3).

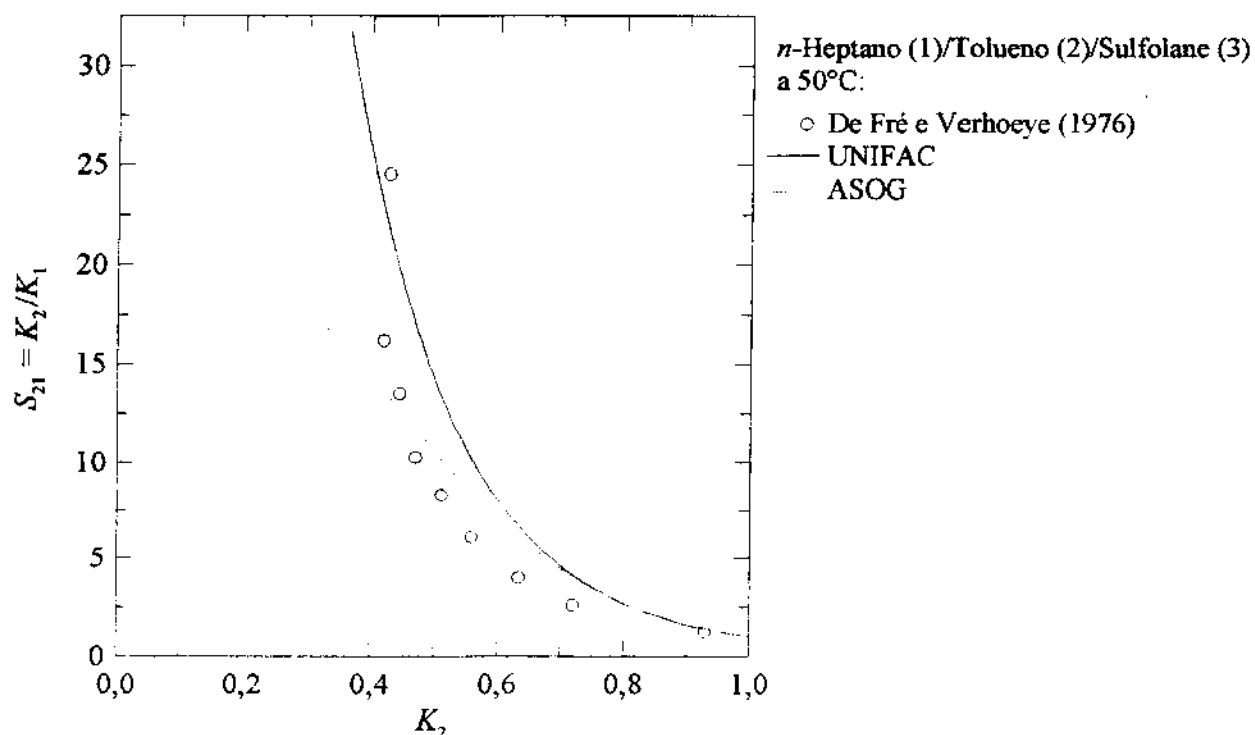


Figura 4.1-15. Capacidades e seletividades para o sistema n -heptano (1)/tolueno (2)/sulfolane (3).

Já as modificações empíricas dos modelos, apresentadas e discutidas no tópico 3.5 a partir da página 51, também apresentaram sérias limitações, conforme demonstrado no tópico 3.6, a partir da página 66. Desse modo, aplicar modificações empíricas semelhantes aos métodos de contribuição de grupos resultará em dificuldades iguais ou mais graves, já que um número maior de dados de ELL deverá ser representado com menos parâmetros. Com isso, descarta-se também a possibilidade 2.

Assim, resta a alternativa de se buscar modelos com um melhor embasamento teórico na Mecânica Estatística. Esse é o assunto dos próximos tópicos deste capítulo.

4.2. Um Novo Modelo de g^E

Conforme demonstrado do Capítulo 3, mais especificamente nos tópicos 3.5 e 3.6, a partir da página 51, os modelos usuais de energia livre de Gibbs excedente apresentam sérias limitações para representar os dados de ELL de muitas misturas. Além disso, também foi mostrado que modificações empíricas desses modelos ainda oferecem dificuldades para representar misturas ternárias e quaternárias com dois solventes polares.

Os métodos de predição do ELL por contribuição de grupos, por estarem baseados nos modelos usuais de energia livre de Gibbs excedente, apresentam as mesmas limitações. Conforme mostrado no tópico anterior, as predições obtidas com os métodos ASOG e UNIFAC são inadequadas para a análise de combinações de solventes na extração de aromáticos.

Dessa forma, conforme discutido no final do tópico anterior, uma alternativa para contribuir para a solução do problema é a aplicação de modelos com embasamento teórico na Mecânica Estatística. Neste tópico são apresentadas as equações de um novo modelo de energia livre de Gibbs excedente, derivado com base na teoria generalizada de van der Waals. Os passos para a derivação de modelos termodinâmicos com base na Mecânica Estatística são apresentados resumidamente no tópico C.1 na página 338. De acordo com a equação (C.1-8) na página 341, são necessárias considerações sobre o potencial de interação intermolecular, o termo residual, e sobre o volume livre.

Termo Residual

O termo residual empregado é praticamente o mesmo apresentado por Lee e Sandler (1987), o qual foi derivado a partir de um novo modelo de composição local proposto por Lee *et al.* (1985), validado com base em dados de simulação molecular de fluidos interagindo de acordo com o potencial intermolecular do poço quadrado. Esse modelo, embora simples, representa bem os números de coordenação de fluidos interagindo com o potencial do poço

quadrado, puros e suas misturas, sem nenhum parâmetro ajustado, bem como satisfaz as exigências de consistência de Flemr (1976) e McDermott e Ashton (1977).

Além dessas razões, o novo termo já foi aplicado na correlação de dados de ELV de misturas binárias, e as deficiências típicas dos modelos usuais, discutidas no início deste capítulo, foram observadas em uma escala menor (Lee e Sandier, 1987). Finalmente, outro motivo para sua escolha é que trata-se de uma expressão analítica simples. Atualmente, esse ainda é um fator importante para sua aplicação em cálculos de engenharia.

A expressão para o potencial médio é (Lee *et al.*, 1985)

$$\frac{\Phi}{2k_B T} = -Z_m \ln \left[1 + \frac{v^*}{v} (e^{\varepsilon/2k_B T} - 1) \right] \quad (4.2-1)$$

em que Z_m é o número de coordenação no empacotamento máximo, e seu valor é 18 para uma região atrativa $R = 1,5$ no potencial do poço quadrado; v^* é um volume característico, e neste caso corresponde ao volume do fluido no empacotamento máximo, $v^* = N_A \sigma^3 / \sqrt{2}$, em que N_A é o número de Avogadro, e σ é o parâmetro de tamanho do potencial do poço quadrado; v é o volume molar; ε é o parâmetro energético do potencial do poço quadrado; e, finalmente, k_B é a constante de Boltzmann.

Similarmente, para misturas tem-se

$$\frac{\Phi}{2k_B T} = -Z_m \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C x_i x_j \ln \left[1 + \frac{v_{ij}^*}{v} (e^{\varepsilon_{ij}/2k_B T} - 1) \right] \quad (4.2-2)$$

Substituindo as equações (4.2-1) e (4.2-2) na equação (C.1-8), página 341, obtém-se para a energia livre de Gibbs excedente residual

$$\left(\frac{g^E}{RT} \right)^R = -Z_m \left[\sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C x_i x_j \ln b_{ij} - \sum_{i=1}^C x_i \ln b_{ii}^0 \right] \quad (4.2-3)$$

em que foram definidos

$$b_{ij} = 1 + \frac{v_{ij}^*}{v} (e^{\varepsilon_{ij}/2k_B T} - 1) \quad (4.2-4)$$

$$b_{ii}^{\circ} = 1 + \frac{v_i^*}{v_i} (e^{\varepsilon_i/2k_B T} - 1) \quad (4.2-5)$$

Na equação (4.2-5) v_i é o volume molar do líquido i puro. Na equação (4.2-4) v é o volume molar da mistura. Na derivação na equação (4.2-3) o processo de mistura foi a volume e temperatura constantes, conforme discutido na derivação da equação (C.1-8) na página 341. Portanto, o volume molar da mistura pode ser expresso por

$$v = \sum_{i=1}^C x_i v_i \quad (4.2-6)$$

Aplicando a relação (C.1-10) à equação (4.2-3) obtém-se para o coeficiente de atividade

$$\ln \gamma_i^R = -Z_m \left[2 \sum_{j=1}^C x_j \ln b_{ij} + \left(1 - \frac{v_i}{v} \right) \sum_{j=1}^C \sum_{k=1}^C x_j x_k \left(\frac{b_{jk} - 1}{b_{jk}} \right) - \sum_{j=1}^C \sum_{k=1}^C x_j x_k \ln b_{jk} - \ln b_{ii}^{\circ} \right] \quad (4.2-7)$$

A expressão analítica (4.2-7) foi verificada efetuando-se a derivada da equação (C.1-10) numericamente, da mesma forma como feito para todos os modelos estendidos no tópico 3.5.

Expressões similares às equações (4.2-3) e (4.2-7) são apresentadas por Lee e Sandler (1987). A diferença está no fato de que, em sua derivação, Lee e Sandler (1987) aproximaram os volumes molares por $v \cong 2v^*$. Esta suposição não se aplica para a maioria dos líquidos. Entretanto, os erros cometidos ao se fazer mais esta aproximação serão levados em conta de forma efetiva nos parâmetros que serão posteriormente ajustados a partir de dados experimentais e, certamente, não apresentará consequências mais sérias.

Porém, um dos objetivos da utilização deste novo modelo é a sua aplicação na predição e, neste caso, essas aproximações podem ser importantes. Contudo, ao manter o volume do líquido, significa que mais um parâmetro será necessário. Entretanto, isso não representa nenhuma dificuldade, pois, volumes molares de líquido são de fácil obtenção na literatura e, em último caso, podem ser facilmente preditos (Reid *et al.*, 1988).

Termo Combinatorial

Desde as modificações propostas por Kikic *et al.* (1980), trabalho do qual resultou o termo combinatorial empregado no modelo UNIFAC modificado de Larsen *et al.* (1987), muitas outras expressões têm sido reportadas. Grande parte são modificações dos termos de Flory-Huggins (FH) e Staverman-Guggenheim (SG). Revisões da literatura e discussões completas e atualizadas sobre os inúmeros modelos combinatoriais e de volume livre são apresentadas por Kontogeorgis *et al.* (1994), Coutinho *et al.* (1995), Voutsas *et al.* (1995), e Kontogeorgis *et al.* (1997). Uma das preocupações constantes em todos esses trabalhos também foi o tratamento de moléculas grandes, como polímeros.

Neste trabalho, entretanto, o interesse está na aplicação do novo modelo a misturas ordinárias de ELL, sem a presença de polímeros, de modo que o termo de volume livre pôde ser desconsiderado, mantendo assim a simplicidade do modelo. Contudo, no termo combinatorial obtido na equação (C.1-8) na página 341, do tipo FH, foi feita uma pequena modificação, a qual é justificada no restante deste tópico. Essencialmente, são comparadas diferentes formas do termo FH. Para ilustração, são apresentados resultados com as mesmas variações empregadas no termo SG.

Todas as modificações do termo combinatorial de FH consideradas neste trabalho podem ser representadas pela forma geral

$$\ln \gamma_i^C = 1 - \psi_i + \ln \psi_i \quad (4.2-8)$$

$$\psi_i = \frac{s_i^p}{\sum_{j=1}^c x_j s_j^p} \quad (4.2-9)$$

Analogamente, o termo combinatorial de SG pode ser expresso por

$$\ln \gamma_i^C = 1 - \psi_i + \ln \psi_i - \frac{Z}{2} q_i \left(1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (4.2-10)$$

$$\phi_i = \frac{r_i}{\sum_{j=1}^c x_j r_j} \quad (4.2-11)$$

$$\theta_i = \frac{q_i}{\sum_{j=1}^c x_j q_j} \quad (4.2-12)$$

em que r_i e q_i são, respectivamente, o volume e a área de van der Waals normalizados (Abrams e Prausnitz, 1975), e Z é o número de coordenação, sendo usualmente empregado o valor 10.

As variações consideradas neste trabalho são conseguidas atribuindo-se uma propriedade estrutural a s_i e um valor a p , de acordo com a Tabela 4.2-1. Foram empregados o volume molar do líquido v_i (cm³/mol) e o volume de van der Waals normalizado r_i (Abrams e Prausnitz, 1975), e $p = 1$, correspondendo aos modelos originais, e também $p = 2/3$ (Kikic *et al.*, 1980).

Tabela 4.2-1. Modificações dos termos combinatoriais de FH e SG.

	Termo combinatorial							
	FH- v	FH- r	FH- $v^{2/3}$	FH- $r^{2/3}$	SG- v	SG- r	SG- $v^{2/3}$	SG- $r^{2/3}$
s_i	v_i	r_i	v_i	r_i	v_i	r_i	v_i	r_i
p	1	1	2/3	2/3	1	1	2/3	2/3
Parâmetros extras [†]	—	1 (r)	—	1 (r)	2 (r, q)	2 (r, q)	2 (r, q)	2 (r, q)

[†] Por componente, em relação aos parâmetros já necessários no termo residual.

As misturas aplicáveis na avaliação de termos combinatoriais são aquelas em que as interações energéticas podem ser desprezadas, como as misturas de alcanos. Assim, as propriedades de misturas de hidrocarbonetos alifáticos foram preditas usando somente as equações (4.2-8) e (4.2-10) para representar a não idealidade da fase líquida. Os dados experimentais de misturas binárias alceno/alceno empregados na comparação são de ELV de

pressão total, dados de coeficientes de atividade à diluição infinita, e dados de equilíbrio sólido-líquido (ESL). Nas misturas escolhidas há uma diferença apreciável de tamanho entre os componentes.

Os resultados, expressos em desvios médios globais envolvendo todas as misturas consideradas, são apresentados na Tabela 4.2-2. Como referência, na Tabela 4.2-2 também foram incluídos os desvios considerando a fase líquida como ideal. O procedimento para a predição é apresentado no tópico C.2 na página 342. Naquele tópico também são apresentados os desvios médios para cada mistura separadamente, como na Tabela C.2-1 na página 346 para dados de ELV, Tabela C.2-2 na página 348 para dados de coeficientes de atividade à diluição infinita, e nas Tabelas C.2-4, página 351, e C.2-5, página 352, para dados de ESL.

Os desvios na predição dos dados de ESL são apresentados de duas formas: desvios médios na temperatura de fusão da mistura, e desvios médios relativos na solubilidade. Os altos desvios observados na solubilidade decorrem do fato de que a maioria dos dados de ESL considerados estão na região diluída. Assim, mesmo que os desvios absolutos sejam baixos, frações molares pequenas podem corresponder a desvios relativos grandes ao serem calculados pelas equações (C.2-10) e (C.2-11) na página 345.

A principal conclusão que se pode tirar da Tabela 4.2-2 é de que os termos combinatoriais, FH e SG com $p = 2/3$, são sensivelmente superiores aos originais com $p = 1$, os quais superestimam a correção à não idealidade. A Tabela 4.2-2 também mostra que, para cálculos em engenharia, todas as formas com $p = 2/3$ são equivalentes.

Os resultados da Tabela 4.2-2 são ilustrados nas Figuras 4.2-1 e 4.2-2 com dados de coeficientes de atividade à diluição infinita para o *n*-pentano e o *n*-hexano em solventes alifáticos. Nas Figuras 4.2-1 e 4.2-2 pode ser observado o sistemático melhor desempenho dos termos que empregam $p = 2/3$.

Os dados de coeficientes de atividade à diluição infinita utilizados neste trabalho correspondem à situação em que o soluto é uma molécula pequena comparada ao solvente. Em geral, a situação oposta é observada nos dados de ESL empregados, em que o soluto é a molécula maior. Na Figura 4.2-3 são apresentados os diagramas de ESL para os sistemas *n*-heptano/octacosano (*n*-C₂₈) e *n*-heptano (1)/hexatriacontano (*n*-C₃₆). Como pode ser observado, tem-se a mesma situação ilustrada nas Figuras 4.2-1 e 4.2-2.

Tabela 4.2-2. Resumo da predição de propriedades de misturas de alcanos, desvios médios globais ^{††}.

Tipo de dado	Sistemas [§]	Temperatura (°C)	Nº de pontos	Ideal	FH- <i>v</i>	FH- <i>r</i>	FH- <i>v</i> ^{2/3}	FH- <i>r</i> ^{2/3}	SG- <i>v</i>	SG- <i>r</i>	SG- <i>v</i> ^{2/3}	SG- <i>r</i> ^{2/3}
Pressão de vapor da mistura (mmHg)												
ELV (Pressão total)	C ₆ /C ₁₀₋₂₀	15,15/60	220	3,16	3,14	4,39	0,98	1,23	2,77	4,04	1,08	1,01
Coeficiente de atividade à diluição infinita (%)												
γ^∞	C ₅₋₈ /C ₁₀₋₃₆	20/180	648		17,1	22,3	4,1	5,2	15,6	20,9	4,7	4,4
Temperatura de fusão da mistura (°C)												
ESL	C ₅₋₁₂ /C ₈₋₃₆	-73,64/69,7	420	2,54	3,53	4,34	1,15	1,29	3,25	4,06	1,10	1,16
Solubilidade (%)												
				28,0	105,2	166,5	14,8	18,5	89,3	144,0	13,2	15,0

[†] Definição dos termos combinatoriais na Tabela 4.2-1.

^{††} As misturas empregadas, os desvios médios de cada sistema, e as referências podem ser encontrados na Tabela C.2-1 na página 346 (ELV), Tabela C.2-2 na página 348 (γ^∞), e nas Tabelas C.2-4, página 351, e C.2-5, página 352 (ESL).

[§] Além de *n*-alcanos, inclui alcanos ramificados e cíclicos.

Na Figura 4.2-4 é apresentado o diagrama de ESL para o sistema ciclohexano/docosano ($n\text{-C}_{22}$). Esta figura, além de ilustrar novamente a significativa melhora na predição com $\text{FH-}\nu^{2/3}$, também mostra que a predição foi especialmente correta na região diluída de soluto, região esta a mais importante na prática. Além disso, na Figura 4.2-4 foram obtidos resultados bons mesmo para uma mistura com ciclohexano em que a suposição de solução atérmica é uma aproximação mais grosseira do seria com outro alcano não cíclico.

A conclusão de que as formas com $p = 2/3$ são significativamente superiores em relação às formas com $p = 1$ justifica a utilização da modificação. Por outro lado, entre as formas com $p = 2/3$, os resultados diferem muito pouco. Do ponto de vista prático, para cálculos em engenharia, todas as formas com $p = 2/3$ são equivalentes, de modo que outro critério precisa ser adotado para a escolha final, e esse critério é a simplicidade.

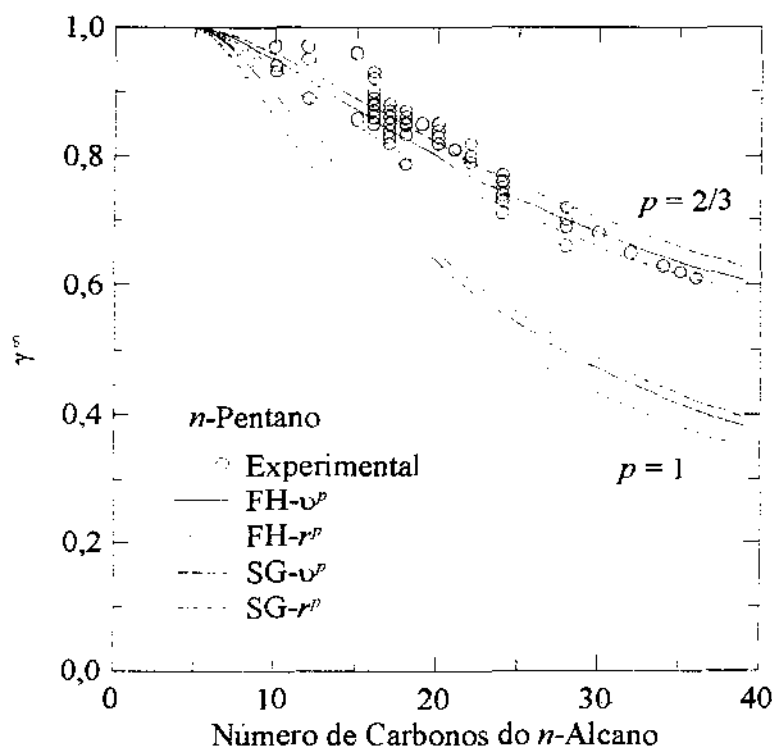


Figura 4.2-1. Coeficientes de atividade à diluição infinita do n -pentano em n -alcenos. Dados na faixa de 20-120°C, determinados por cromatografia gás-liquido (GLC). (Conforme reportados no DDB/ACT, 1994).

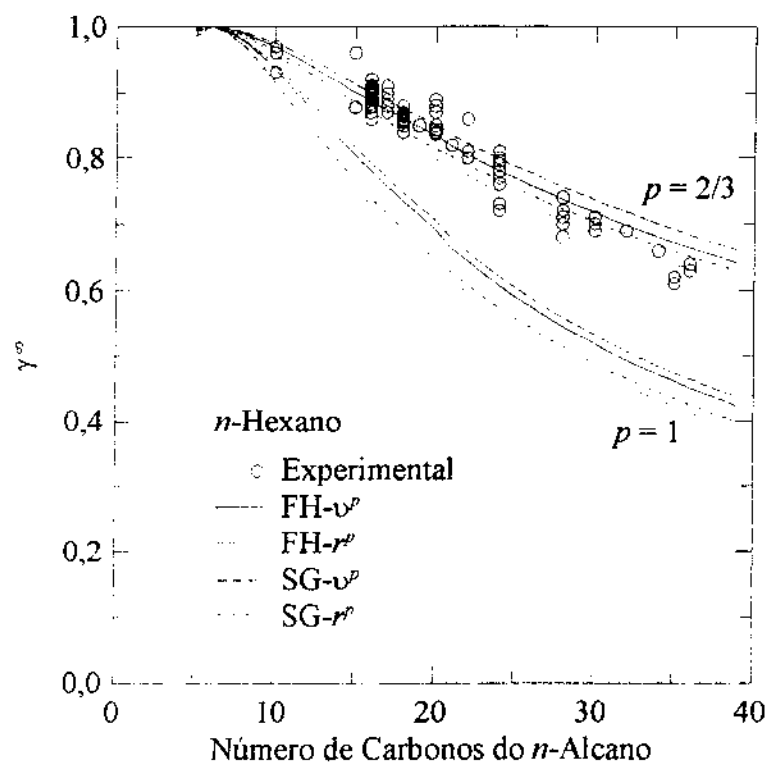


Figura 4.2-2. Coeficientes de atividade à diluição infinita do *n*-hexano em *n*-alcanos. Dados na faixa de 20-180°C, determinados por GLC. (Conforme reportados no DDB/ACT, 1994).

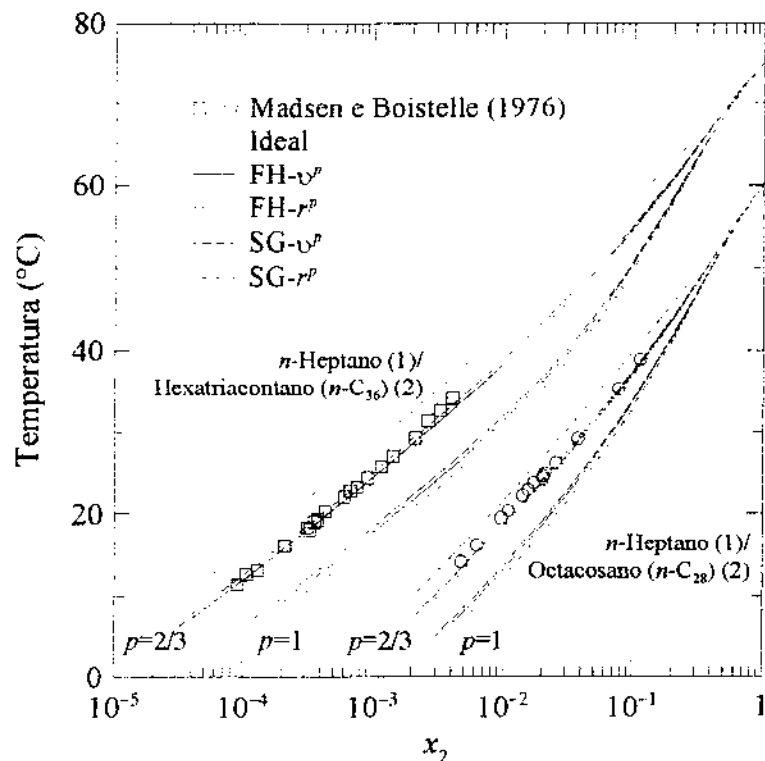


Figura 4.2-3. Diagramas de ESL para os sistemas *n*-heptano (1)/octacosano (*n*-C₂₈) (2) e *n*-heptano (1)/hexatriacontano (*n*-C₃₆) (2).

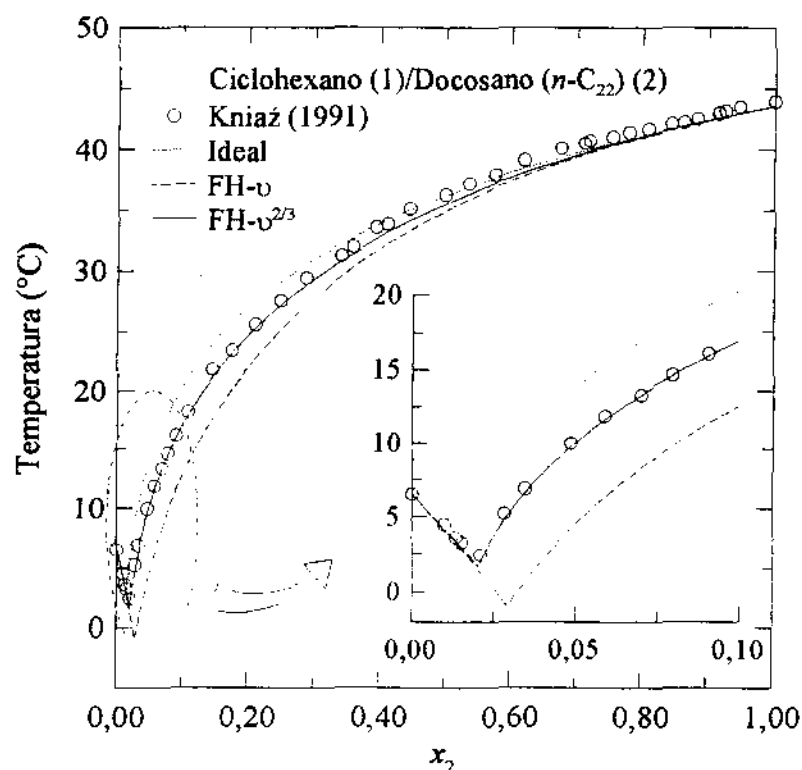


Figura 4.2-4. Diagrama de ESL para o sistema ciclohexano (1)/docosano ($n\text{-C}_{22}$) (2).

Os termos FH são algebricamente mais simples do que todas as formas SG, sendo que estas ainda requerem dois parâmetros adicionais por componente, r e q , conforme a Tabela 4.2-1, em relação aos já necessários no termo residual da equação (4.2-7) na página 163. Assim, as formas SG foram descartadas. Já as formas FH- $v^{2/3}$ e FH- $r^{2/3}$ são matematicamente de igual complexidade. Entretanto, de acordo com a Tabela 4.2-1, o termo FH- $v^{2/3}$ não requer nenhum parâmetro extra, sendo, portanto, o escolhido.

Uma vez definido o modelo, este já pode ser empregado na predição e correlação de dados de ELV e ELL. Este é o assunto dos tópicos seguintes. Como o novo modelo constitui-se de um termo combinatorial do tipo Flory-Huggins (FH) e um termo residual proposto por Lee e Sandler (LS), por simplicidade, será referenciado como modelo FHLS.

4.3. Aplicação na Predição do ELV e ELL

Os métodos de contribuição de grupos são empregados para prever o equilíbrio de fases de misturas novas com base na informação experimental de equilíbrio disponível para outras misturas similares. O objetivo de empregar o modelo FHLS na forma de contribuição de grupos é nesse mesmo sentido. No próximo tópico, tópico 4.4, a partir da página 185, são feitas algumas considerações sobre a aplicação do modelo FHLS nesta forma.

Entretanto, os parâmetros \dot{v}^* e ε/k_B estão diretamente relacionados aos parâmetros do potencial empregado e possuem um significado bem definido, podendo ser estimados a partir de propriedades termodinâmicas e de transporte dos componentes puros, como dados de segundo coeficiente virial (Prausnitz *et al.*, 1986). Assim, empregando regras de combinação para \dot{v}_{ij}^* e ε_{ij}/k_B , como as do tipo Lorentz-Berthelot,

$$\dot{v}_{ij}^* = \left[\frac{(\dot{v}_i^*)^{1/3} + (\dot{v}_j^*)^{1/3}}{2} \right]^3 \quad (4.3-1)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (4.3-2)$$

os parâmetros estimados a partir de propriedades de componente puro podem ser usados para prever o equilíbrio de fases de misturas com o modelo FHLS. Neste tópico é feita uma exploração preliminar do modelo FHLS usando esta forma de predição mais primitiva.

A relação do segundo coeficiente virial B com a função potencial intermolecular do poço quadrado é dada por (Prausnitz *et al.*, 1986)

$$B = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3 R^3 \left[1 - \frac{R^3 - 1}{R^3} \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \right] \quad (4.3-3)$$

em que N_A é o número de Avogadro, σ é o parâmetro de tamanho do potencial do poço quadrado, R é a largura reduzida da região atrativa, ε é o parâmetro energético, e k_B é a constante de Boltzmann.

A extensão da região atrativa R está diretamente relacionada ao número de coordenação no empacotamento máximo, Z_m na equação (4.2-7) na página 163. Neste trabalho foi empregado $Z_m = 18$, o qual equivale a uma região atrativa $R = 1,5$.

Rescrevendo a equação (4.3-3) em função do volume característico $v^* = N_A \sigma^3 / \sqrt{2}$, tem-se que

$$B = 4\tau v^* R^3 \left[1 - \frac{R^3 - 1}{R^3} \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \right] \quad (4.3-4)$$

em que τ é uma constante geométrica dada por $\tau = \pi\sqrt{2}/6 \approx 0,7405$.

Para estimar os parâmetros v^* e ε/k_B a partir de dados de segundo coeficiente virial, B , foi usado o PMV. A função objetivo minimizada foi

$$S = \sum_{j=1}^N \left[\left(\frac{B_j - B_j^m}{\sigma_{B_j}} \right)^2 + \left(\frac{T_j - T_j^m}{\sigma_{T_j}} \right)^2 \right] \quad (4.3-5)$$

Este caso de aplicação do PMV corresponde à situação de uma restrição, dada pela equação (4.3-4). Quando disponíveis, foram empregados os dados experimentais recomendados por Dymond e Smith (1980), bem como as incertezas σ_B . Para as substâncias em que os dados experimentais não estão disponíveis foram empregados os segundos coeficientes viriais calculados pela correlação DIPPR (Daubert e Danner, 1985). Em todos os casos o parâmetro R foi mantido fixo em 1,5 para ser consistente com o valor usado para Z_m .

Um resumo da estimativa dos parâmetros a partir de dados de segundo coeficiente virial, para todas as substâncias usadas neste tópico, é apresentado na Tabela C.3-1 na página 355. Em todos os casos em que foi aplicado o modelo FHLS, os valores dos volumes molares de líquido empregados sempre foram valores experimentais a 25°C, obtidos de Daubert e Danner (1985).

Para testar a capacidade preditiva do novo modelo no ELV foram empregados os dados padrões recomendados por Danner e Gess (1990). Em todos os cálculos foi considerada apenas a não idealidade da fase líquida, predita por FHLS, e as pressões de vapor foram calculadas pela correlação DIPPR (Daubert e Danner, 1985). Um exemplo da predição do ELV usando os parâmetros v^* e ε/k_B estimados a partir de dados de segundo coeficiente virial é apresentado na

Figura 4.3-1. O sistema binário em consideração, *n*-heptano/*p*-xileno, é uma mistura apolar. Contudo, como pode ser observado pelos coeficientes de atividade na parte inferior da Figura 4.3-1, há um desvio da idealidade apreciável na fase líquida, o qual é qualitativamente predito.

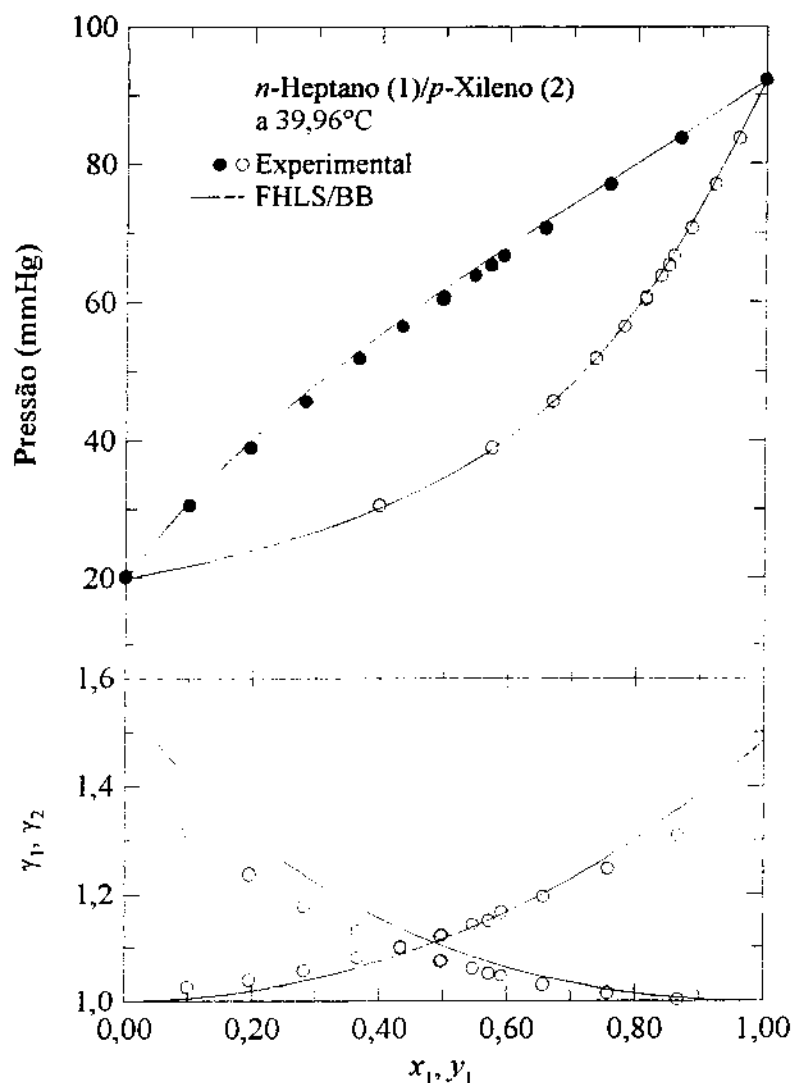


Figura 4.3-1. Diagrama de ELV para o sistema *n*-heptano (1)/*p*-xileno (2) a 39,96°C, do tipo apolar/apolar segundo a classificação de Danner e Gess (1990). (Dados experimentais conforme reportados por Danner e Gess, 1990.)

Na Figura 4.3-1 foi empregada a notação FHLS/BB para diferenciar a maneira pela qual os parâmetros foram estimados. BB indica que ambos os parâmetros \bar{v}^* e a/k_B foram estimados a partir de dados de segundo coeficiente virial de substância pura. Foram ainda consideradas outras duas formas de obtenção dos parâmetros, as quais são discutidas a seguir.

Os parâmetros estimados a partir de dados de segundo coeficiente virial nem sempre são fisicamente corretos, especialmente tratando-se do parâmetro estrutural \bar{v}^* . Por exemplo, observando a Tabela C.3-1, página 355, \bar{v}^* do ciclohexano é maior do que o \bar{v}^* do *n*-heptano e do *n*-octano, embora a molécula de ciclohexano seja menor. O mesmo pode ser observado com benzeno e *p*-xileno. Quando compostos polares são envolvidos, a situação tende a piorar.

Neste trabalho, o problema pôde ser parcialmente resolvido substituindo-se o valor de \bar{v}^* pelo volume de van der Waals v_w , calculado por contribuição de grupos de acordo com o procedimento apresentado por Bondi (1968). O volume de van der Waals, em cm^3/mol , pode ser mais facilmente calculado multiplicando-se o parâmetro estrutural r do UNIFAC por 15,17. Nos casos em que \bar{v}^* foi aproximado por v_w , o modelo foi identificado por WB, sendo ainda mantido a/k_B estimado a partir de dados de segundo coeficiente virial. Contudo, ao se empregar os parâmetros nessa forma, não há uma consistência entre \bar{v}^* e a/k_B , e nem sempre os resultados melhoram.

A suposição $\bar{v}^* = v_w$ é uma aproximação razoável, pois, foi observada com muita frequência por Bondi (1964). Neste trabalho, isso também foi constatado quando os parâmetros \bar{v}^* e a/k_B foram consistentemente estimados a partir de dados PVT empregando a equação de estado equivalente, como pode ser observado na Tabela C.3-2 na página 356. O uso de dados PVT será discutido posteriormente.

Todos esses problemas observados são consequência do fato dos potenciais de interação intermolecular não serem realísticos, apenas aproximações, tal como o potencial do poço quadrado em que o modelo FHLS foi essencialmente baseado. Isso também faz com que os parâmetros apresentem grandes variações dependendo do tipo de dado empregado, como segundos coeficientes viriais ou dados de viscosidade de gases (Prausnitz *et al.*, 1986). Foi ainda observado neste trabalho que diferentes faixas de temperatura também podem causar grandes variações nos parâmetros.

Assim, a recomendação é de que para obter os parâmetros nesses casos devem ser empregados os dados mais similares possíveis daqueles a serem preditos (Prausnitz *et al.*, 1980). Portanto, para se obter resultados quantitativos, nada mais adequado do que estimá-los a partir de dados de ELL. Esse é o assunto discutido no tópico seguinte, tópico 4.4 a partir da página 185.

Entretanto, para continuar a explorar a forma de predição mais primitiva do modelo FHLS com valores de v^* fisicamente corretos e consistentes com os respectivos ε/k_B , uma saída é estimá-los a partir de dados de pressão de vapor e volumes de líquido, usando a equação de estado equivalente, neste caso a equação SPHCT de Kim *et al.* (1986). Nos casos em que os parâmetros v^* e ε/k_B foram estimados a partir de dados PVT de substância pura, empregando a equação de estado equivalente, é usada a notação FHLS/EE.

A equação SPHCT de Kim *et al.* (1986) para um fluido puro é dada por

$$z = \frac{P}{\rho RT} = 1 + c \left[\frac{4\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^3} - Z_m \frac{\rho v^* Y}{1 + \rho v^* Y} \right] \quad (4.3-6)$$

em que $\rho = 1/v$ é a densidade, c é 1/3 dos graus de liberdade externos da molécula, $\eta = \tau \rho v^*$, $\tau = 0,7405$, e Y é dado por

$$Y = \exp\left(\frac{T^*}{2T}\right) - 1 \quad (4.3-7)$$

em que $T^* = \varepsilon q / ck_B$, sendo q a área segmental normalizada. A expressão para o coeficiente de fugacidade é

$$\ln \phi = c \left[\frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} - Z_m \ln(1 + \rho v^* Y) \right] + (z - 1) + \ln z \quad (4.3-8)$$

Maiores detalhes sobre a equação SPHCT podem ser encontrados em Kim *et al.* (1986).

A equação SPHCT possui três parâmetros ajustáveis independentes para um fluido puro, v^* , T^* , c , os quais foram estimados empregando-se dados de pressão de vapor e volume de líquido saturado. Em geral, foram empregados 10 pontos gerados a partir das correlações DIPPR (Daubert e Danner, 1985) em uma faixa de temperatura de 290-400 K. Foi escolhida uma faixa de temperatura mais restrita pois não é o objetivo principal a precisa representação

dos dados PVT, mas sim obter estimativas dos parâmetros para posteriormente serem empregados no modelo FHLS. Além disso, uma faixa de temperatura menor facilitou a estimativa dos parâmetros, particularmente para substâncias polares.

A equação SPHCT (4.3-6) não é cúbica no volume e foi resolvida com o método de Topliss *et al.* (1988). Raízes e extremos isolados com o método de Topliss foram resolvidos com os algoritmos de convergência quadrática de van Wijngaarden-Dekker-Brent (Press *et al.*, 1989).

No processo de correlação, a função objetivo minimizada foi

$$S = \sum_{j=1}^N \left[\left(\frac{P_j - P_j^{\text{ph}}}{\sigma_{P_j}} \right)^2 + \left(\frac{V_j^L - V_j^{L,\text{ph}}}{\sigma_{V_j}} \right)^2 \right] \quad (4.3-9)$$

em que para as incertezas experimentais σ_P e σ_V foram usados os valores atribuídos por Daubert e Danner (1985). Um resumo da correlação dos parâmetros para as substâncias empregadas neste tópico é apresentado na Tabela C.3-2 na página 356.

Ao se usar a equação de estado somente para estimar os parâmetros dá a impressão de esforço desnecessário, pois, o ELL não precisa ser necessariamente calculado por um modelo de energia livre de Gibbs excedente. Também pode ser calculado por uma equação de estado, de modo que poderia ter sido usada diretamente a equação SPHCT no cálculo do ELL ao invés de apenas usá-la para estimar os parâmetros a serem empregados no modelo FHLS.

Entretanto, resultados satisfatórios na correlação do ELL empregando equações de estado são ainda bastante limitados. Porém, se as equações de estado forem combinadas com modelos de associação e adicionados termos empíricos polares, bons resultados são obtidos, como nos trabalhos de Yu e Arons (1991) e Anderko e Malanowski (1989), embora que para sistemas binários, para os quais a maioria das aplicações ainda se resume. Mais recentemente, bons resultados na correlação de sistemas ternários foram obtidos em alguns casos, como apresentado por Yu e Chen (1994).

Equações mais simples, entretanto, sem o uso de modelos de associação, apresentam resultados apenas qualitativos e, conforme apresentado por Lüdecke e Prausnitz (1985), às vezes não oferecem a possibilidade de representar sistemas ternários de ELL, ficando restritas a misturas binárias. Recentemente, Mathias e Klotz (1994) ainda reconhecem que há deficiências

para a representação de sistemas ternários de ELL. Este é justamente o caso da equação SPHCT. Rigorosamente, essa equação foi derivada para ser aplicada somente a misturas apolares. Diante das considerações acima, é razoável empregar a equação de estado somente para se obter as primeiras aproximações dos parâmetros.

Tabela 4.3-1. Formas preditivas do modelo FHLS.

Notação	Parâmetros estimados a partir de:	
	\hat{v}^*	ϵ/k_B
FHLS/BB	Dados de segundo coeficiente virial	Dados de segundo coeficiente virial
FHLS/WB	Volume de van der Waals	Dados de segundo coeficiente virial
FHLS/EE	Dados PVT via equação de estado SPHCT	Dados PVT via equação de estado SPHCT

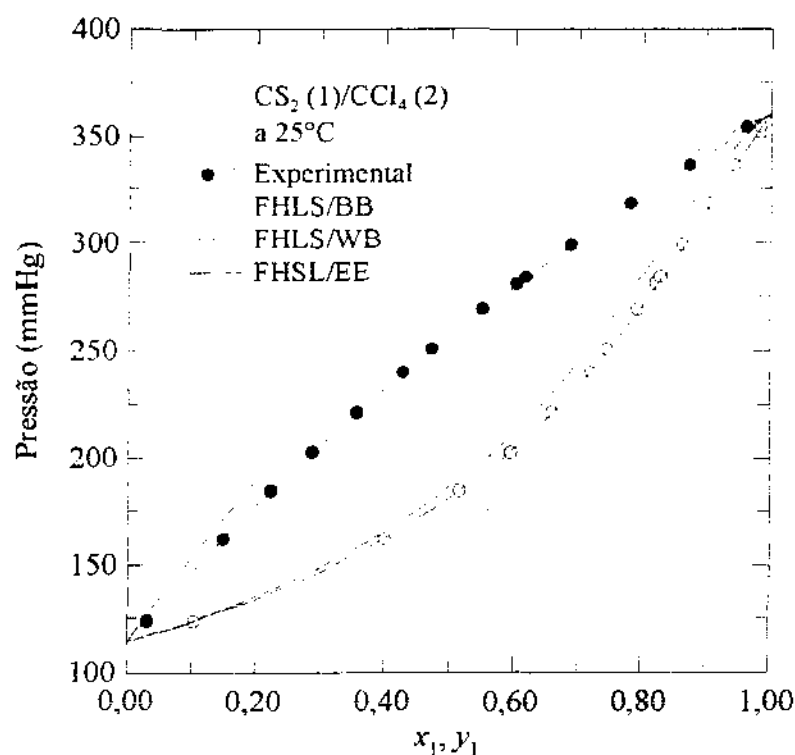


Figura 4.3-2. Diagrama de ELV para o sistema CS₂ (1)/CCl₄ (2) a 25°C, do tipo apolar/apolar segundo a classificação de Danner e Gess (1990). (Dados experimentais conforme reportados por Danner e Gess, 1990.)

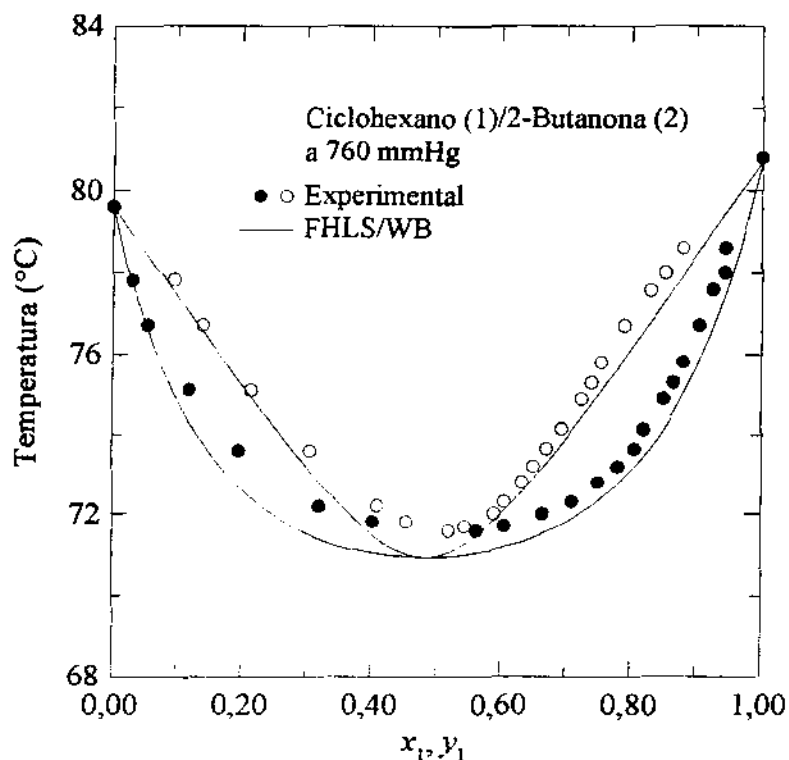


Figura 4.3-3. Diagrama de ELV para o sistema ciclohexano (1)/2-butanona (2) a 760 mmHg, do tipo apolar/fracamente polar segundo a classificação de Danner e Gess (1990). (Dados experimentais conforme reportados por Danner e Gess, 1990.)

As maneiras pelas quais os parâmetros \bar{v}^* e ϵ/k_B foram obtidos estão resumidas na Tabela 4.3-1. Um exemplo da importância de parâmetros fisicamente corretos e consistentes é mostrado na Figura 4.3-2 para a mistura CS_2/CCl_4 . Empregando os parâmetros estimados a partir de dados de segundo coeficiente virial, forma BB, o modelo FHLS apresenta uma predição incorreta da não idealidade da fase líquida. Ao ser substituído o volume característico pelo volume de van der Waals, forma WB, ocorre uma melhoria significativa em relação a BB. Porém, ao se empregar os parâmetros estimados a partir de dados PVT, forma EE, o modelo FHLS fornece uma predição até mesmo quantitativa.

Os exemplos apresentados até aqui, Figuras 4.3-1 e 4.3-2, foram de misturas apolares. Entretanto, misturas polares também podem ser consideradas, como o sistema ciclohexano/2-butanona ilustrado na Figura 4.3-3. De acordo com a classificação de Danner e Gess (1990), é uma mistura de uma substância apolar (ciclohexano) e outra fracamente polar

(2-butanona). Embora a predição seja qualitativa apenas, o modelo FHLS corretamente prevê a existência do ponto de azeotropia.

Outro exemplo envolvendo compostos fracamente polares é apresentado na Figura 4.3-4 para a mistura éter dietílico/acetona. Assim como no exemplo anterior, a existência do azeótropo foi predita pelo modelo FHLS.

Não somente misturas de compostos moderadamente polares, mas também com substâncias fortemente polares foram consideradas. Contudo, à medida que a complexidade da mistura aumenta, os resultados tendem a ser menos expressivos. Porém, mesmo assim foram obtidos resultados bastante animadores, como na Figura 4.3-5(a) em que é apresentado o sistema ciclohexano/piridina. O ciclohexano é apolar, e a piridina fortemente polar, de modo que formam uma mistura altamente não ideal, a qual é adequadamente predita pelo modelo FHLS.

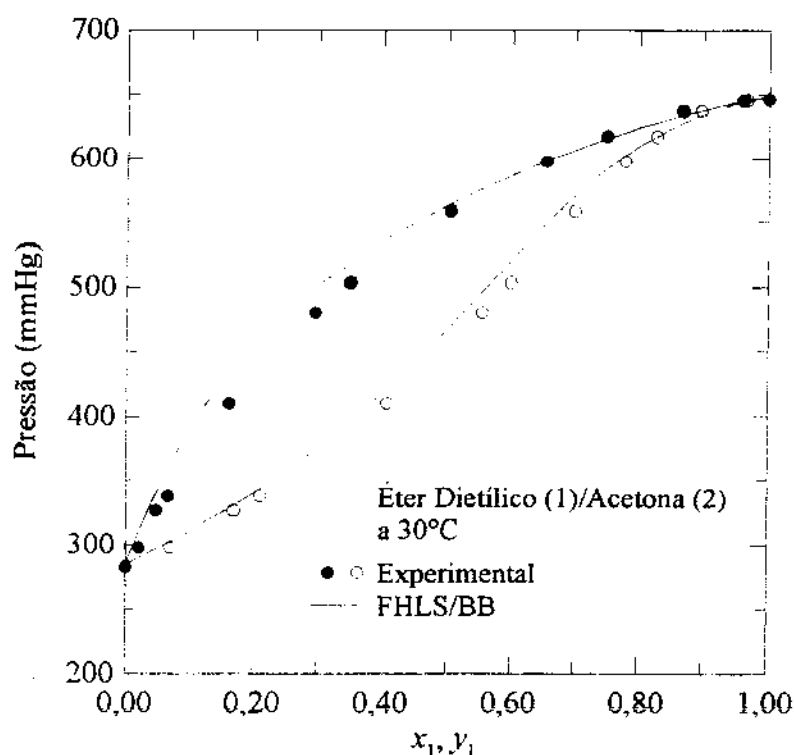
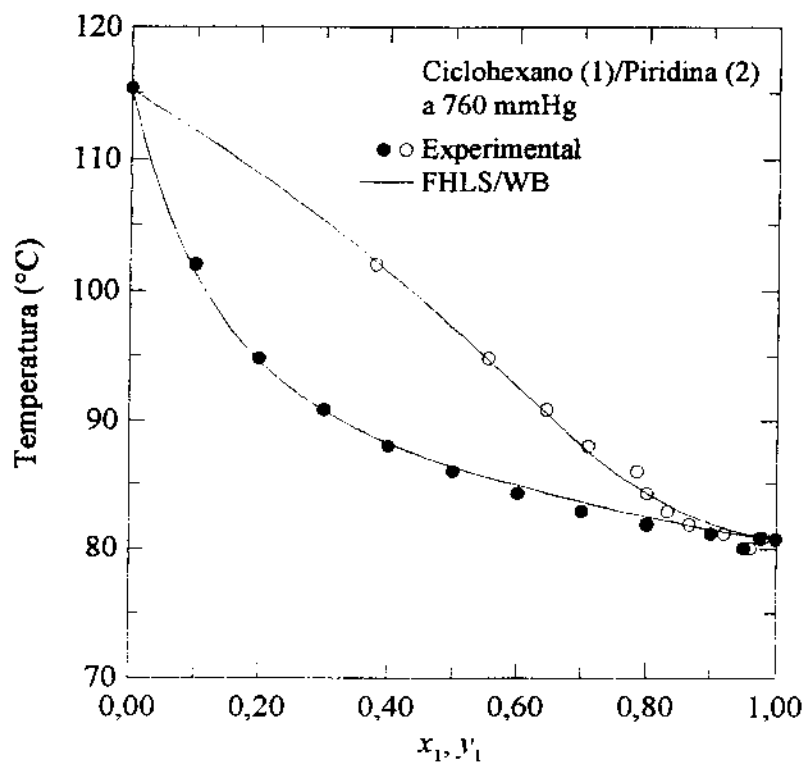
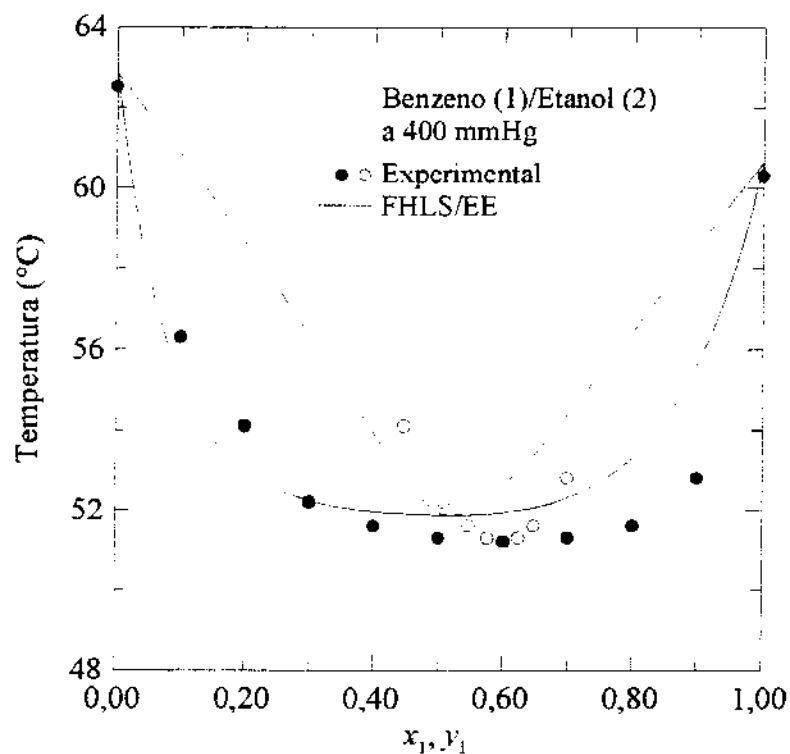


Figura 4.3-4. Diagrama de ELV para o sistema éter dietílico (1)/acetona (2) a 30°C, do tipo fracamente polar/fracamente polar segundo a classificação de Danner e Gess (1990). (Dados experimentais conforme reportados por Danner e Gess, 1990.)



(a)



(b)

Figura 4.3-5. Diagramas de ELV, (a) ciclohexano (1)/piridina (2) a 760 mmHg, (b) benzeno (1)/etanol (2) a 400 mmHg, do tipo apolar/fortemente polar segundo a classificação de Danner e Gess (1990). (Dados experimentais conforme reportados por Danner e Gess, 1990.)

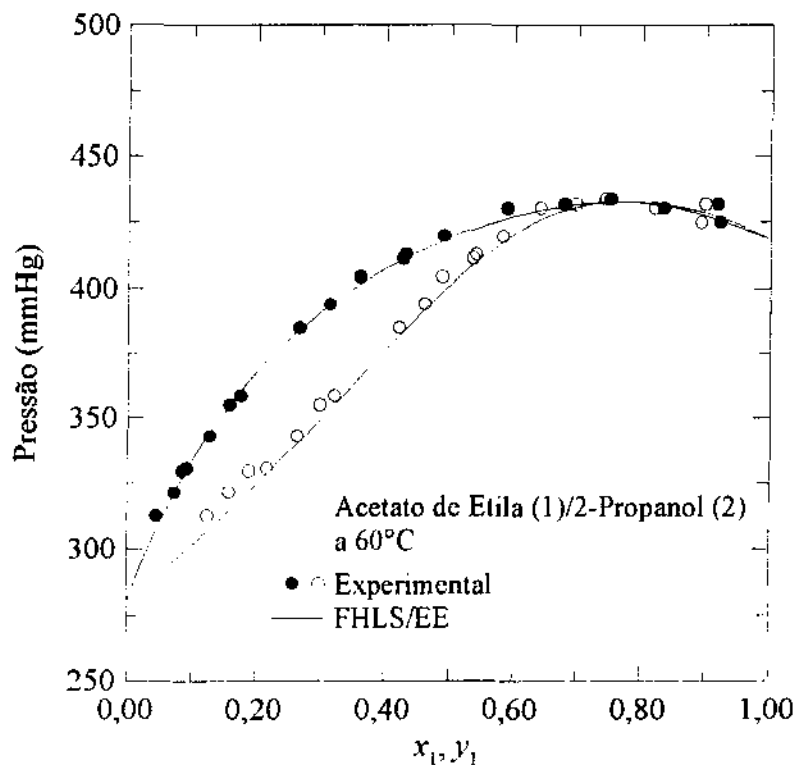


Figura 4.3-6. Diagrama de ELV para o sistema acetato de etila (1)/2-propanol (2) a 60°C, do tipo fracamente polar/fortemente polar segundo a classificação de Danner e Gess (1990). (Dados experimentais conforme reportados por Danner e Gess, 1990.)

Um teste ainda mais severo é apresentado na Figura 4.3-5(b) para o sistema benzeno/etanol. Esta mistura também é do tipo apolar/fortemente polar, porém, o etanol forma ligações por pontes de hidrogênio e, portanto, uma mistura altamente não ideal com o hidrocarboneto. A predição, apesar de qualitativa apenas, acontece na direção adequada, prevendo a existência do ponto de azeotropia.

O exemplo seguinte, apresentado na Figura 4.3-6, consiste do sistema acetato de etila/2-propanol, em que um dos componentes é considerado fracamente polar (acetato de etila) e o outro fortemente polar (2-propanol), também apresentando ligações por pontes de hidrogênio. A predição do modelo FHLS está próxima de uma representação quantitativa dos dados.

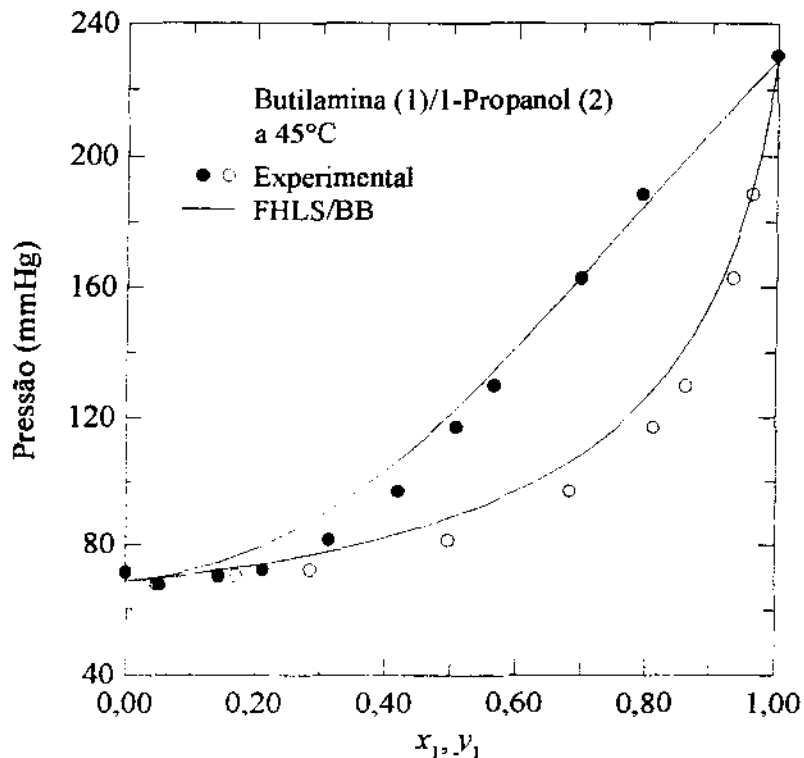


Figura 4.3-7. Diagrama de ELV para o sistema butilamina (1)/1-propanol (2) a 45°C, do tipo fortemente polar/fortemente polar segundo a classificação de Danner e Gess (1990). (Dados experimentais conforme reportados por Danner e Gess, 1990.)

O sistema apresentado na Figura 4.3-7 consiste de dois compostos fortemente polares, butilamina/1-propanol. Nesta mistura ocorrem ambos os fenômenos de quebra e formação de novas ligações por pontes de hidrogênio, sendo observado um desvio negativo da idealidade, a qual é corretamente predita por FHLS, embora qualitativamente.

Como último exemplo da aplicação na predição do ELV, é apresentado um sistema em que ocorre miscibilidade parcial. A mistura, nitroetano/*n*-octano, é ilustrada na Figura 4.3-8. O modelo FHLS prediz qualitativamente o ELV, o ELL, e o ponto trifásico de ELLV.

O resultado apresentado na Figura 4.3-8 já antecipa os resultados obtidos na predição do ELL. Em geral, como era de se esperar, foram menos expressivos do que aqueles obtidos para o ELV. Mesmo assim, alguns dos resultados foram bastante surpreendentes, como o ilustrado na Figura 4.3-9.

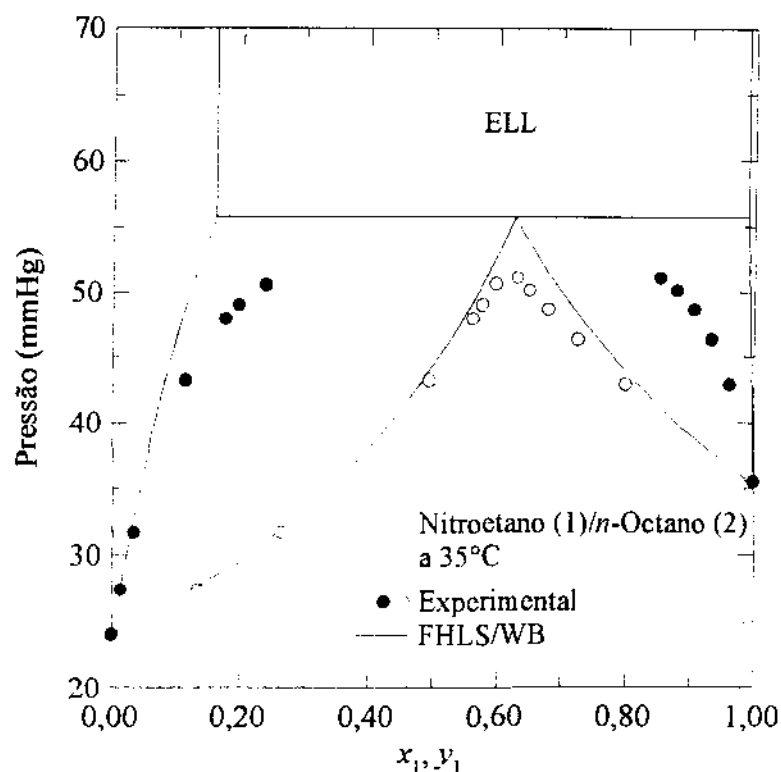


Figura 4.3-8. Diagrama de ELV para o sistema nitroetano (1)/*n*-octano (2) a 35°C, do tipo com miscibilidade parcial segundo a classificação de Danner e Gess (1990). (Dados experimentais conforme reportados por Danner e Gess, 1990.)

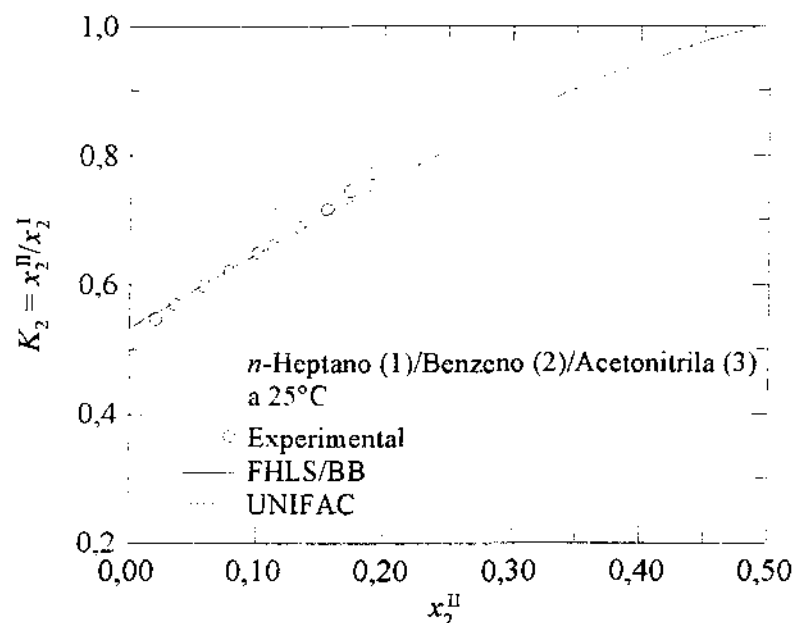


Figura 4.3-9. Distribuição do benzeno no sistema *n*-heptano (1)/benzeno (2)/acetonitrila (3), a 25°C. (Dados experimentais conforme reportados no DDB/LLE, 1994.)

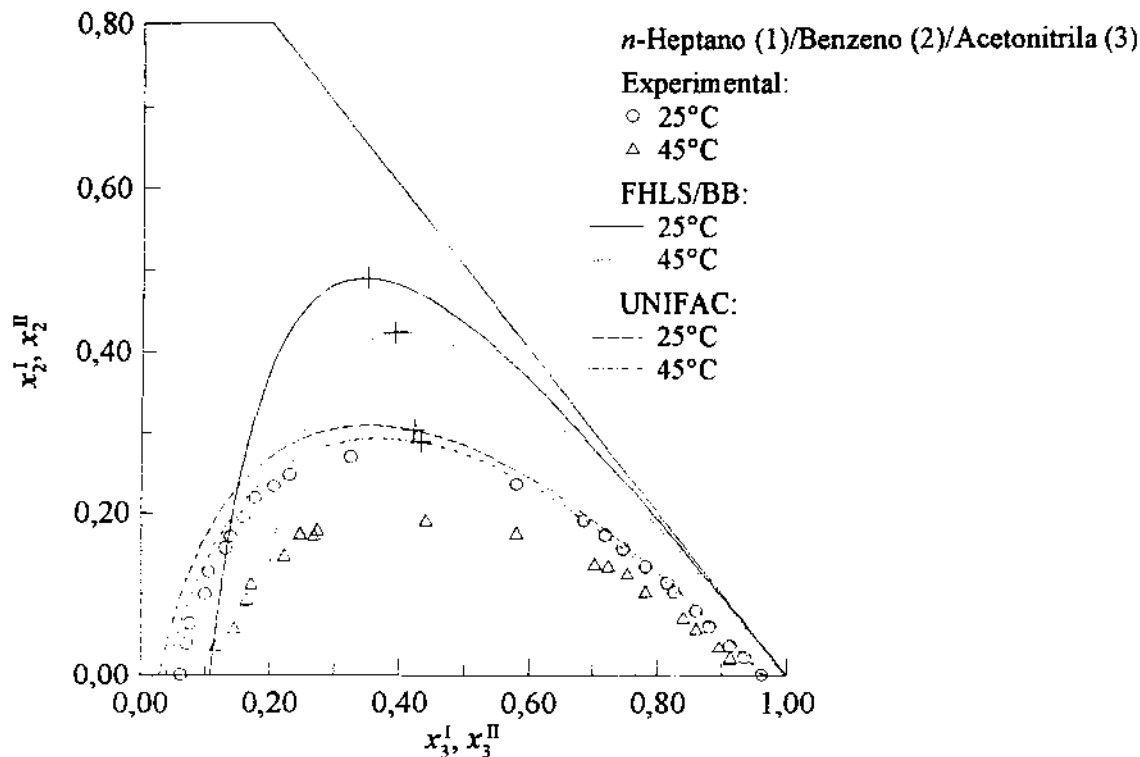


Figura 4.3-10. Diagrama de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/benzeno (2)/acetonitrila (3). (Dados experimentais conforme reportados no DDB/LLE, 1994.)

A Figura 4.3-9 mostra a distribuição do benzeno entre as fases líquidas em equilíbrio no sistema ternário *n*-heptano/benzeno/acetonitrila, a 25°C. O modelo FHLS apresenta uma boa predição dos fatores de distribuição do soluto benzeno, exceto para a região próxima do ponto crítico. Mesmo a predição UNIFAC chega a ser inferior neste caso.

O resultado da Figura 4.3-9 é importante, pois, em geral a predição de fatores de distribuição no ELL é difícil. Além disso, a predição foi correta na região de baixas concentrações do soluto. Esta é a região de maior interesse industrial na extração.

Entretanto, apesar de predizer corretamente a distribuição do soluto, o modelo FHLS falhou em prever adequadamente a extensão da região heterogênea, ou seja, previu apenas qualitativamente as solubilidades mútuas das duas fases, conforme ilustrado na Figura 4.3-10. Porém, a predição UNIFAC, apesar de melhor, também pode ser considerada qualitativa apenas.

Na Figura 4.3-10 também são apresentados os dados medidos a 45°C. Como pode ser observado, há uma variação substancial das solubilidades, especialmente na fase I, a fase rica em hidrocarbonetos. Esse é o fato mais importante a ser notado na Figura 4.3-10, a variação da região heterogênea predita por FHLS, em uma proporção bastante próxima da observada experimentalmente. Já o método UNIFAC apresentou uma alteração pequena, apesar da apreciável diferença de temperatura, de 20°C.

A diferença apresentada por FHLS é própria da dependência intrínseca do modelo com a temperatura. Ao serem correlacionados os dados para a estimativa dos parâmetros FHLS, estes apresentarão uma variação com a temperatura menor do que seria observada no método UNIFAC e em outros modelos usuais, como UNIQUAC e NRTL. A Figura 4.3-10 indica que há grandes possibilidades do modelo FHLS representar simultaneamente o sistema em ambas as temperaturas sem que seja necessário introduzir uma dependência empírica dos parâmetros com a temperatura. Essas conclusões são verificadas no tópico seguinte, e esse sistema voltará a ser discutido.

Os resultados apresentados neste tópico, obtidos com o emprego do modelo FHLS na sua forma preditiva mais primitiva possível, foram bastante animadores. Entretanto, a maioria das predições foram qualitativas apenas, e nem sempre foram o caso, particularmente para o ELL. Dessa forma, para ser útil em cálculos de engenharia, o modelo FHLS precisa ser empregado com sucesso na correlação dos dados de ELL. Posteriormente, em função de seu desempenho, poderá então ser aplicado na predição do ELL com base em informações de ELL de misturas similares. Esse é o assunto do tópico seguinte.

4.4. Aplicação na Correlação de Dados de ELL

Para aplicar o modelo FHLS na correlação de dados de equilíbrio de fases de misturas, as regras de combinação de Lorentz-Berthelot para v_{ij}^* e ε_{ij}/k_B , equações (4.3-1) e (4.3-2) na página 171, foram modificadas para

$$v_{ij}^* = \left[\frac{(v_i^*)^{1/3} + (v_j^*)^{1/3}}{2} \right]^3 + \Delta v_{ij}^* \quad (4.4-1)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} + \Delta \varepsilon_{ij} \quad (4.4-2)$$

em que Δv_{ij}^* e $\Delta \varepsilon_{ij}$ são correções a serem estimadas a partir dos dados medidos para a mistura. Para essas correções valem as considerações de que $\Delta v_{ii}^* = \Delta v_{jj}^* = 0$, $\Delta \varepsilon_{ii} = \Delta \varepsilon_{jj} = 0$, $\Delta v_{ji}^* = \Delta v_{ij}^*$, e $\Delta \varepsilon_{ji} = \Delta \varepsilon_{ij}$.

Em geral, estimando-se apenas Δv_{12}^* e $\Delta \varepsilon_{12}$ é suficiente para representar adequadamente um grande número de misturas binárias de ELV. Nessa forma, o modelo FHLS é equivalente ao modelo UNIQUAC em número de parâmetros. Para dados de ELL ternários, entretanto, resultados quantitativos somente foram conseguidos estimando-se também os parâmetros ε_i/k_B . Neste caso, o modelo torna-se equivalente ao modelo NRTL em número de parâmetros. Contudo, os parâmetros ε_i/k_B também podem ser estimados para dados de ELV e, com isso, em muitos casos podem ser obtidas representações mais adequadas do equilíbrio de fases, como por exemplo, os sistemas água/butanóis e água/ciclohexanona.

Mantendo os volumes característicos v^* fixos foi satisfatório para todos os casos testados. Assim, quando os parâmetros ε_i/k_B também forem estimados, para v^* pode ser usado o valor do volume de van der Waals, v_w . Dessa forma, não é necessário usar a etapa inicial de estimativa dos parâmetros a partir de dados de substância pura, simplificando assim o processo de correlação.

Para exemplificar a aplicação do modelo FHLS na correlação de dados de ELL, voltou-se a considerar o sistema *n*-heptano/benzeno/acetonitrila, comentado no final do tópico anterior, onde foi cogitado que o novo modelo poderia apresentar parâmetros menos dependentes da temperatura. Para avaliar a influência da temperatura sobre os parâmetros do modelo, os dados nas diferentes temperaturas poderiam simplesmente serem correlacionados, separadamente, e então analisada a variação dos parâmetros no intervalo de temperatura.

Entretanto, os parâmetros estimados geralmente não seguem uma função comportada. É sabido que um conjunto de dados de ELL, em uma mesma temperatura, pode ser representado por dois ou mais conjuntos de parâmetros completamente distintos, especialmente

para dados de ELL ternários e quaternários em que o número de parâmetros é grande. Dessa forma, esse procedimento não é conclusivo.

A influência da temperatura foi então analisada correlacionando-se os dados medidos a 25°C para a mistura *n*-heptano/benzeno/acetonitrila. Com os parâmetros estimados a 25°C, foi predito o diagrama de fases a 45°C. Os diagramas de fases medidos e preditos são comparados na Figura 4.4-1.

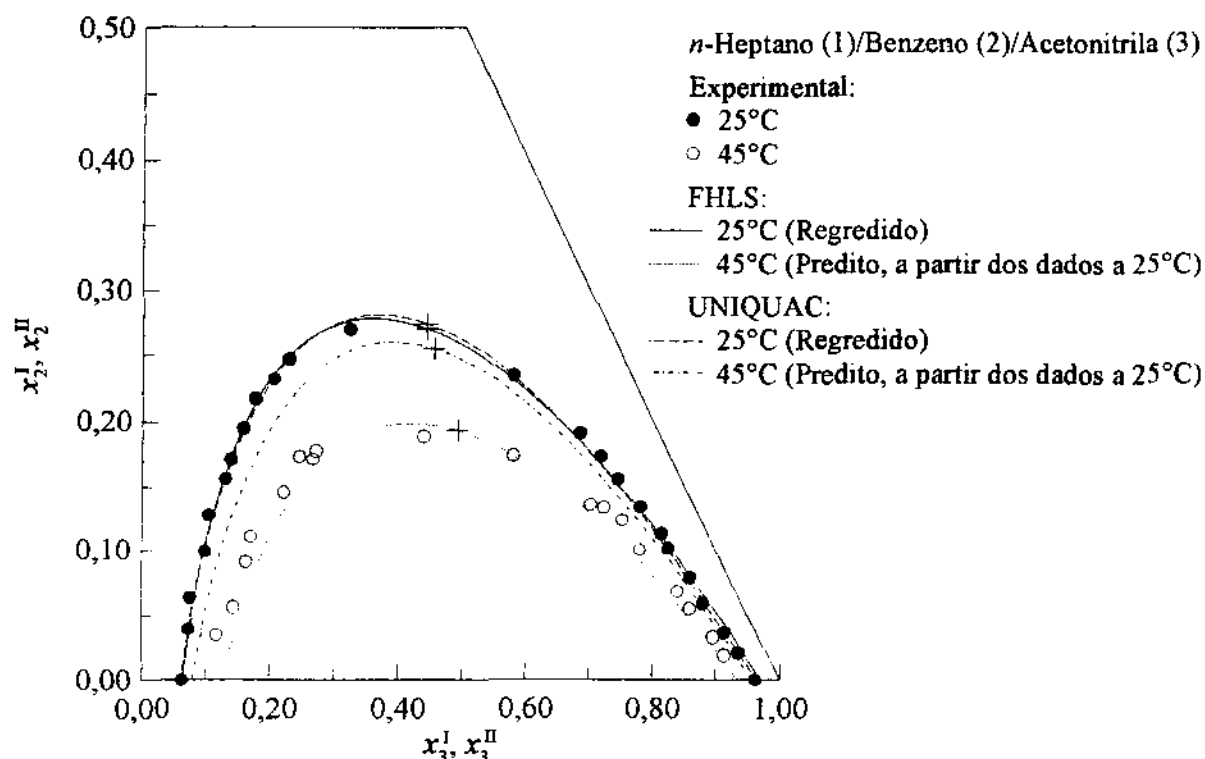


Figura 4.4-1. Diagramas de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/benzeno (2)/acetonitrila (3). Os símbolos (+) denotam os pontos críticos estimados. (Dados experimentais usados conforme reportados no DDB/LLE, 1994.)

O mesmo procedimento foi também efetuado com os modelos UNIQUAC e NRTL. Como pode ser observado na Figura 4.4-1, os modelos FHLS e UNIQUAC representam igualmente os dados a 25°C, bem como o modelo NRTL, o qual não foi mostrado na Figura para fins de clareza. Como mostra a Figura 4.4-1, o modelo FHLS prevê corretamente as

grandes variações de solubilidade observadas experimentalmente. O modelo UNIQUAC, por sua vez, previu uma variação muito menor do que a observada.

Um resumo da correlação é apresentado na Tabela 4.4-1. O modelo FHLS apresentou uma variância levemente superior aos outros modelos, indicando que os dados foram melhor representados por UNIQUAC e NRTL. Contudo, os resíduos calculados por um FLL foram menores. A explicação disso é dada pelas linhas de amarração mais próximas do ponto crítico, região na qual foram observados os maiores desvios para o modelo FHLS.

Tabela 4.4-1. Correlação de dados de ELL da mistura ternária *n*-heptano (1)/benzeno (2)/acetonitrila (3)^{†,‡}.

Modelo		Nº de parâmetros estimados	Variância	σ_x §	$F(\%)$ ¶	Incerteza nos parâmetros (%) #	Intercorrelação (%) #
UNIQUAC	25°C	6	1,65	0,0031	0,63	3,8	85
NRTL	$N = 9$	9	1,60	0,0028	0,56	16,5	83
FHLS		9	2,19	0,0033	0,45	5,0	50

[†] Dados experimentais usados conforme reportados no DDB/LLE (1994).

[‡] Os parâmetros estão listados na Tabela C.4-1 na página 357.

§ Desvio padrão médio estimado pelo PMV, nas frações molares.

¶ Resíduo das frações molares calculadas por um FLL, segundo as equações (B.7-1) e (B.7-2) na página 322.

Valores médios.

Na Tabela 4.4-1 também são apresentados os valores médios das incertezas nos parâmetros estimados, calculados pelo PMV. Esses desvios são diretamente influenciados pelas incertezas associadas às variáveis medidas, mas também sofrem os efeitos da estrutura do modelo. Embora grosseira, fornecem uma medida de confiabilidade do modelo. Desse modo, o valor calculado também serve de parâmetro para a avaliação do modelo. Neste caso, o modelo

FHLS foi praticamente equivalente ao UNIQUAC. Nos exemplos seguintes, entretanto, será mostrado que em geral são observadas incertezas menores nos parâmetros do modelo FHLS.

Outra variável avaliada na Tabela 4.4-1 foi a intercorrelação dos parâmetros entre si. No caso do ELL é mais difícil se avaliar o grau de intercorrelação entre os parâmetros, pois, diferentemente da correlação de dados de ELV de misturas binárias, na correlação de dados de ELL ternários ou quaternários há um número grande de parâmetros e, geralmente, precisam ser correlacionados com várias tentativas, empregando combinações de 2 ou 3 parâmetros. Esse procedimento foi descrito no tópico 3.6, página 66.

Assim, a intercorrelação entre os parâmetros foi avaliada entre todos os pares de parâmetros possíveis de serem estimados, e calculado o valor médio. Essa foi a saída para se ter uma indicação do grau de intercorrelação, e pode ser considerada adequada já que esta técnica é provável de ser empregada na estimativa dos parâmetros FHLS a partir de dados de ELL. Obviamente, foram considerados nos valores médios somente os casos em que houve convergência na tentativa de correlação dos parâmetros escolhidos. Isso é razoável, pois, logicamente que uma tentativa fracassada de melhorar o ajuste seria naturalmente descartada, e outra combinação de parâmetros seria escolhida para ser estimada. Com esse procedimento foram calculados os valores médios apresentados na Tabela 4.4-1, em que pode ser observado um menor grau de intercorrelação dos parâmetros do modelo FHLS.

Além disso, nos modelos UNIQUAC e NRTL foi observado que todos os pares de parâmetros estimados apresentaram altos graus de intercorrelação. Já no modelo FHLS isso sempre ocorria com somente um ou, no máximo, dois pares, de modo que fica mais fácil adotar um procedimento de substituição do par por uma combinação linear.

Outro exemplo é apresentado na Figura 4.4-2 com os dados medidos neste trabalho para o sistema *n*-heptano/tolueno/DMF. Novamente, os dados foram correlacionados a 25°C, e preditos os diagramas em temperaturas mais altas, 40 e 55°C, utilizando os parâmetros estimados a partir dos dados a 25°C somente. Como apresentado na Figura 4.4-2, novamente a extrapolação com o modelo FHLS foi correta, agora em uma faixa de temperatura sensivelmente maior, de 30°C.

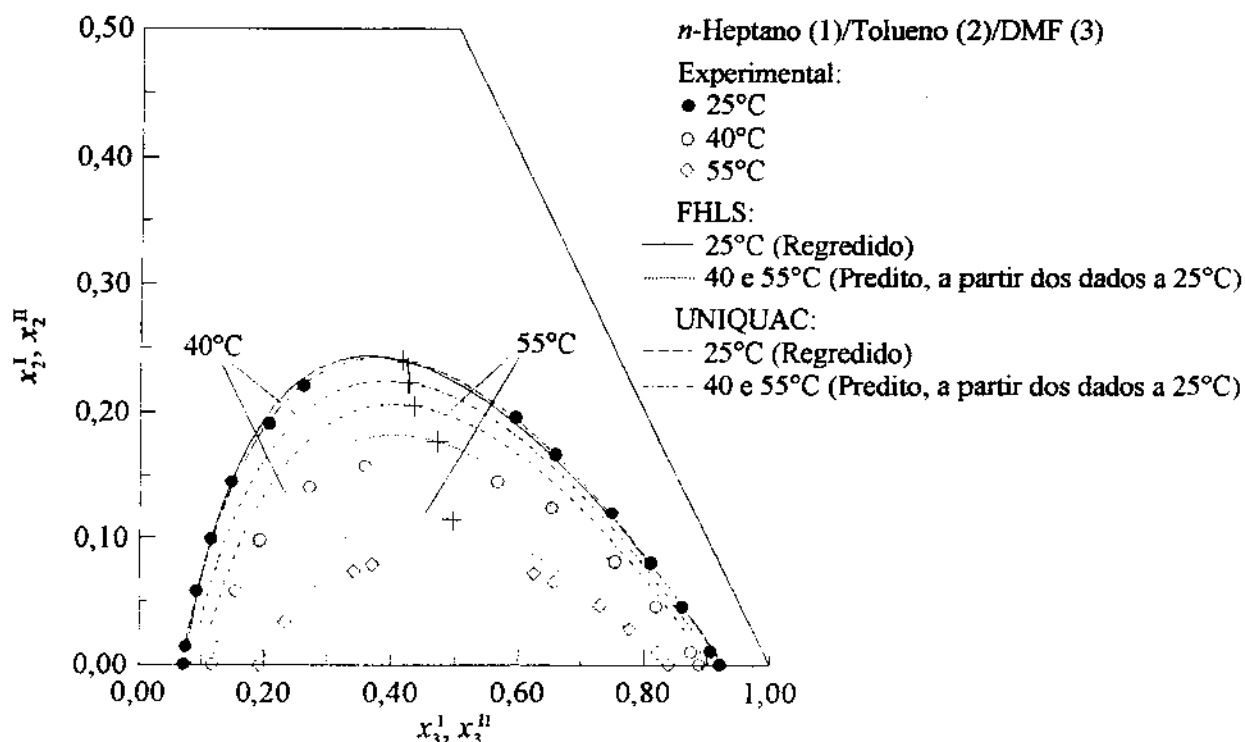


Figura 4.4-2. Diagramas de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3). Os símbolos (+) denotam os pontos críticos estimados. (Dados experimentais medidos neste trabalho.)

O resumo da correlação é apresentado na Tabela 4.4-2, onde também foram incluídos os resultados da correlação para as outras temperaturas. Assim como no caso anterior, o modelo FHLS sistematicamente apresentou variâncias um pouco mais elevadas. Entretanto, mesmo assim o modelo FHLS representou os dados dentro do desvio padrão assumido, 0,003 para as frações molares, de modo que também seria adequado para fins práticos.

Contudo, uma representação mais refinada pode ser conseguida permitindo que o parâmetro ν^* seja estimado, pois, a aproximação $\nu^* = \nu_w$, como usado, é arbitrária e não há nenhuma garantia de que seja a mais adequada. Entretanto, a correlação de ν^* não foi efetuada, pois, neste caso, o maior número de parâmetros dificultaria a comparação do modelo FHLS com os modelos usuais NRTL e UNIQUAC. Por outro lado, como pode ser observado na Tabela 4.4-2, para todas as temperaturas, o modelo FHLS apresentou incertezas menores nos parâmetros estimados, bem como graus de intercorrelação médios mais baixos.

Tabela 4.4-2. Correlação de dados de ELL da mistura ternária *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)^{†,‡}.

Modelo		Nº de parâmetros estimados	Variância	σ_x §	$F(\%)$ ¶	Incerteza nos parâmetros (%) #	Intercorrelação (%) #
UNQUAC	25°C	6	0,49	0,0015	0,22	39,8	87
NRTL	<i>N</i> = 6	9	0,53	0,0014	0,21	10,9	75
FHLS		9	2,17	0,0028	0,33	2,1	51
UNQUAC	40°C	6	1,01	0,0021	0,51	2,9	73
NRTL	<i>N</i> = 5	9	1,43	0,0020	0,57	17,5	82
FHLS		9	2,38	0,0026	0,54	0,92	59
UNQUAC	55°C	6	0,67	0,0017	0,29	3,8	84
NRTL	<i>N</i> = 5	9	0,98	0,0017	0,29	65,7	84
FHLS		9	1,12	0,0018	0,29	0,42	66

[†] Dados experimentais medidos neste trabalho, listados na Tabela B.6-8 na página 284.

[‡] Os parâmetros estão listados na Tabela C.4-2 na página 358.

§ Desvio padrão médio estimado pelo PMV, nas frações molares.

¶ Resíduo das frações molares calculadas por um FLL, segundo as equações (B.7-1) e (B.7-2) na página 322.

Valores médios.

Um teste ainda mais severo da capacidade de extrapolação com a temperatura do modelo FHLS é apresentado na Figura 4.4-3, para o sistema água/ácido acético/benzeno. Assim como nos outros casos, os parâmetros foram estimados a 25°C, e usados para predizer o diagrama de fases em temperaturas mais elevadas, a 120°C neste caso, em uma temperatura quase 100°C acima daquela em que os parâmetros foram estimados. Mesmo assim, os modelo FHLS qualitativamente conseguiu prever de forma correta a região de miscibilidade parcial.

O resumo da correlação dos dados a 25°C para a mistura água/ácido acético/benzeno é apresentado na Tabela 4.4-3. Como pode ser concluído, a mesma tendência dos exemplos anteriores foi observada, com variâncias maiores para o modelo FHLS, porém, menores incertezas nos parâmetros e menores graus de intercorrelação.

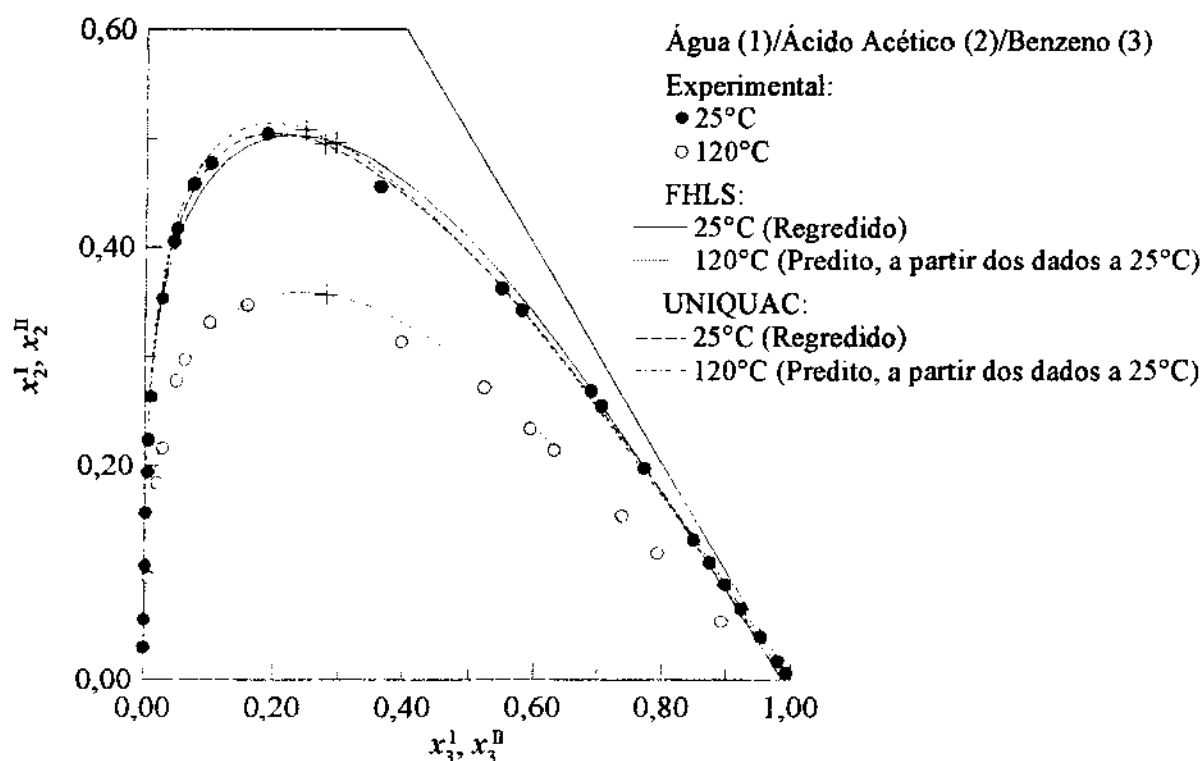


Figura 4.4-3. Diagramas de ELL para o sistema água (1)/ácido acético (2)/benzeno (3). Os símbolos (+) denotam os pontos críticos estimados. (Dados experimentais usados conforme reportados no DDB/LLE, 1994.)

Assim como esses exemplos, poderiam ter sido apresentados muitos outros, ou até mesmo poderia ter sido feito um trabalho envolvendo todos os sistemas reportados no DDB/LLE (1994). Essa é uma tarefa que consome apenas tempo, e certamente as conclusões não mudariam. Ao invés disso, foi avaliada a aplicação do novo modelo na correlação das misturas ternárias e quaternárias com as combinações de solventes medidas neste trabalho, bem como sua aplicação na forma de contribuição de grupos.

Entretanto, mesmo apresentando características superiores em relação aos modelos UNIQUAC e NRTL, não foi possível correlacionar com o modelo FHLS os sistemas ternários e quaternários com misturas de solventes. O modelo FHLS possui uma dependência intrínseca muito forte com a temperatura, fato que lhe confere as excelentes propriedades para extrapolação quando comparado com os modelos usuais. Porém, para correlacionar dados

ternários e quaternários isotérmicos é mais importante a flexibilidade matemática nas composições.

Tabela 4.4-3. Correlação de dados de ELL da mistura ternária água (1)/ácido acético (2)/benzeno (3)^{†‡}.

Modelo		Nº de parâmetros estimados	Variância	σ_x §	$F(\%)$ ¶	Incerteza nos parâmetros (%) #	Intercorrelação (%) *
UNIQUAC	25°C	6	1,42	0,0029	0,36	16,1	85
NRTL	$N = 12$	9	1,55	0,0028	0,36	40,4	78
FHLS		9	6,79	0,0059	0,72	1,2	54

[†] Dados experimentais usados conforme reportados no DDB/LLE (1994).

[‡] Os parâmetros estão listados na Tabela C.4-3 na página 360.

§ Desvio padrão médio estimado pelo PMV, nas frações molares.

¶ Resíduo das frações molares calculadas por um FLL, segundo as equações (B.7-1) e (B.7-2) na página 322.

Valores médios.

Por outro lado, por ter apresentado um grande poder de extrapolação com a temperatura, o modelo FHLS pode ter uma aplicação importante no ELL, pois, a maioria dos dados experimentais na literatura estão em temperaturas em torno de 25°C. Industrialmente, entretanto, geralmente interessam temperaturas mais altas, de modo que o modelo FHLS oferece uma excelente opção para extrapolação, se comparado com os modelos UNIQUAC e NRTL que apresentam uma dependência intrínseca com a temperatura totalmente inadequada para fins práticos de extrapolação.

A dependência intrínseca com a temperatura mais adequada possível, parâmetros com menores incertezas, e menores graus de intercorrelação entre os parâmetros, são atributos recomendados para que um modelo de energia livre de Gibbs excedente seja a base para um

método de contribuição de grupos. Essas características, entretanto, não são observadas nos modelos base dos métodos ASOG e UNIFAC, os modelos de Wilson e UNIQUAC, respectivamente. Dessa forma, seria interessante avaliar a aplicação do modelo FHLS na forma de contribuição de grupos.

Para aplicar o modelo FHLS na forma de contribuição de grupos foram considerados os critérios de solução de grupos de Wilson e Deal (1962), assim como efetuado para os métodos ASOG (Derr e Deal, 1969) e UNIFAC (Fredenslund *et al.*, 1975). Entre as várias regras de Wilson e Deal (1962), a que diretamente considera o modelo FHLS é aquela que expressa a contribuição dos grupos para as interações intermoleculares,

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^G v_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (4.4-3)$$

em que a soma é efetuada sobre os G diferentes grupos na mistura, v_{ki} é o número de vezes que o grupo k aparece na molécula i , e $\ln \Gamma_k$ e $\ln \Gamma_k^{(i)}$ são calculados pelo modelo FHLS, equação (4.2-7) na página 163, sendo $\ln \Gamma_k^{(i)}$ o coeficiente de atividade do grupo k em uma mistura de moléculas apenas do tipo i .

A diferenciação do termo $\ln \Gamma_k$ de $\ln \Gamma_k^{(i)}$ é dada basicamente pela fração de grupo. O primeiro é função das frações de grupo na mistura de C componentes, enquanto que o segundo é função das frações de grupo em uma mistura de moléculas do tipo i apenas. Contudo, o último termo na equação (4.2-7), $\ln b_{ii}''$, não possui dependência com a composição e, conseqüentemente, é o mesmo tanto em $\ln \Gamma_k$ como em $\ln \Gamma_k^{(i)}$, de modo que ocorre seu cancelamento. Desafortunadamente, esse termo parece desempenhar um papel importante na flexibilidade matemática do modelo, pois, na forma de contribuição de grupos, não foi possível correlacionar satisfatoriamente sistemas ternários de ELL.

Uma indicação de que o cancelamento desse termo seja uma das razões prováveis da impossibilidade de representar adequadamente o ELL foi observada na aplicação do modelo FHLS na forma molecular. Foi constatado que a representação quantitativa do ELL somente era possível ao serem incluídos no esquema de correlação os parâmetros ϵ_i/k_B . São esses

parâmetros que justamente compõem o termo $\ln b_{ii}^{\circ}$, o qual, na forma de contribuição de grupos, não mais existe.

O termo $\ln b_{ii}^{\circ}$ provém do potencial de interação do fluido i puro, de acordo com a equação (C.1-8) na página 341, e deve estar presente em qualquer modelo de g^E derivado via função partição generalizada de van der Waals. Assim, se este termo realmente é essencial para a flexibilidade do modelo, outros métodos de contribuição de grupos com base em modelos derivados da função partição generalizada de van der Waals poderão sofrer da mesma deficiência. Isso mostra mais uma das limitações desses modelos, mesmo que tenham um embasamento teórico.

Os resultados deste tópico demonstram que mesmo modelos com embasamento teórico na Mecânica Estatística apresentam sérias limitações. Como conclusão, o campo para a derivação de novos modelos ainda está aberto. Como sugestão, para prever quantitativamente o ELL em que dois ou mais compostos fortemente polares estejam envolvidos, como no caso das combinações de solventes, atualmente uma saída seria o emprego de modelos numéricos mais complexos, usando a simulação molecular.

As simulações moleculares estão livres das aproximações feitas para derivar os modelos analíticos. Desse modo, podem ser extremamente superiores às abordagens fenomenológicas. Na simulação molecular é feita uma abordagem em termos moleculares, considerando direta e explicitamente as forças intermoleculares. Com a rápida expansão das capacidades de memória e processamento dos computadores, a simulação molecular é cada vez mais uma alternativa a ser considerada. O principal problema ainda é a definição dos potenciais a serem empregados na simulação para que os resultados sejam quantitativos.

Dessa forma, entre as 3 alternativas apresentadas ao final do tópico 4.1, na página 158, deve-se acrescentar uma quarta: simulação molecular. Esta deverá ser a opção mais indicada para obter predições quantitativas enquanto modelos analíticos mais adequados não sejam desenvolvidos. Na ausência de um potencial de interação numérico com o qual se possa produzir resultados quantitativos via simulação molecular, a saída continua sendo medir os dados de ELL no laboratório. Contudo, mesmo com o emprego da simulação molecular, os parâmetros do potencial a ser usado ainda deverão ser obtidos de alguma informação experimental, embora não necessariamente de ELL.

4.5. Conclusões

Diante das dificuldades encontradas na correlação dos dados das misturas estudadas experimentalmente neste trabalho, conforme apresentado nos tópicos 3.5 e 3.6, a partir da página 51, já era de se esperar que a predição do ELL dessas misturas com os métodos de contribuição de grupos usuais fosse insatisfatória, e isso foi demonstrado no tópico 4.1 a partir da página 140. De acordo com os tópicos 3.5 e 3.6, nem mesmo foi possível correlacionar simultaneamente as misturas ternárias e quaternárias. As matrizes de parâmetros de interação de grupos dos métodos ASOG e UNIFAC foram determinadas a partir de dados de ELL de misturas ternárias somente.

Já no método UNIFAC modificado de Weidlich e Gmehling (1987) os parâmetros possuem uma dependência quadrática com a temperatura. A matriz, apresentada por Gmehling *et al.* (1993), destina-se, em princípio, para a predição de várias propriedades, entre elas o ELL, embora na determinação dos parâmetros tenham sido empregadas informações de ELL de misturas binárias somente. Na aplicação do método UNIFAC modificado às misturas medidas neste trabalho, os erros foram mais pronunciados do que os observados com ASOG e UNIFAC. Se a predição das misturas quaternárias a partir de misturas ternárias somente foi inadequada, mais difícil ainda o é com o emprego dos parâmetros estimados a partir de dados binários.

Usando os dados medidos neste trabalho, os parâmetros do método UNIFAC modificado poderão ser revistos em pesquisas futuras. Durante o levantamento experimental, essa foi uma das preocupações, de modo que foram consideradas amplas faixas de temperatura, e toda a faixa de composição. Entretanto, devido a impossibilidade de representar adequadamente os dados com os modelos usuais e da dificuldade encontrada com os modelos estendidos, isso também não será possível com o UNIFAC modificado, no qual a principal diferença é a dependência dos parâmetros de interação com a temperatura. Os parâmetros assim revisados deverão servir apenas para aplicações qualitativas.

Além de predizer incorretamente os diagramas de ELL, as capacidades e seletividades são preditas erroneamente em uma proporção ainda maior, por se tratarem de razões de

coeficientes de atividade. Assim, a avaliação de combinações de solventes é totalmente inadequada com o emprego desses métodos, como demonstrado com os dados medidos neste trabalho. Mesmo para misturas ternárias, como aquelas com sulfolane, a análise de capacidades e seletividades preditas por contribuição de grupos é duvidosa.

Os resultados deste capítulo revelam as limitações dos métodos de contribuição de grupos existentes para a predição do ELL. As conclusões dos tópicos 3.5 e 3.6 foram reforçadas. Mais uma vez foi mostrado que os modelos usuais de energia livre de Gibbs excedente não são adequados para representar simultaneamente dados de ELL de misturas ternárias e quaternárias em que estejam envolvidos dois solventes polares, como no caso das combinações de solventes para a extração de aromáticos. Os métodos de predição são inadequados para uma avaliação das combinações de solventes na extração de aromáticos.

Com esses resultados foram buscadas alternativas para a predição do ELL de misturas quaternárias envolvendo dois solventes polares. Uma alternativa escolhida para investigação neste trabalho foi a avaliação de um novo modelo com embasamento teórico na Mecânica Estatística. Conforme já discutido acima, a revisão das matrizes de parâmetros de grupos do métodos usuais, empregando os dados medidos neste trabalho, bem como a introdução de modificações empíricas nos métodos de contribuição de grupos usuais, foram descartadas. Porém, poder ser consideradas em trabalhos futuros para fins qualitativos apenas.

O novo modelo considerado neste trabalho foi derivado com base na teoria generalizada de van der Waals. O termo residual usado foi apresentado por Lee e Sandler (1987). O termo de volume livre foi desprezado, pois, o interesse imediato era sobre o ELL de misturas orgânicas ordinárias, sem a presença de polímeros. Finalmente, para o termo combinatorial do novo modelo foi empregada uma modificação do termo de Flory-Huggins, escolhida com base na predição de propriedades de misturas de alcanos, como dados de ELV, coeficientes de atividade à diluição infinita, e dados de ESL.

O novo modelo, FHLS, foi inicialmente aplicado na predição do ELV e ELL em uma forma mais primitiva de predição, ou seja, sem usar informações de mistura na estimativa dos parâmetros. Foram empregados apenas dados dos componentes puros, como dados de segundo coeficiente virial e dados de pressão de vapor e volume de líquido saturado. Os resultados para o ELV foram bastante animadores, mesmo para misturas com substâncias fortemente polares.

Para o ELL, entretanto, como já esperado, os resultados foram menos expressivos, embora surpreendentes em alguns casos. Contudo, a maioria das predições foram qualitativas apenas, e nem sempre foram o caso. Dessa forma, para ser útil em cálculos de engenharia, o modelo FHLS foi empregado na correlação dos dados de ELL.

Do ponto de vista prático de engenharia, para a correlação de dados de ELL, o modelo FHLS não oferece nenhuma vantagem sobre os modelos usuais, como NRTL e UNIQUAC. O modelo FHLS até mesmo fornece representações ligeiramente inferiores dos dados, conforme observado pelas variâncias que foram sistematicamente um pouco mais pronunciadas. Por outro lado, o modelo FHLS apresenta parâmetros com incertezas menores, bem como graus de intercorrelação mais baixos, se comparados com os modelos NRTL e UNIQUAC. Porém, a grande vantagem do modelo FHLS é a sua dependência intrínseca com a temperatura. Com isso, foram obtidas boas extrapolações do ELL em grandes faixas de temperatura, ao passo que os modelos usuais apresentam resultados nem mesmo qualitativos.

O modelo FHLS não foi capaz de representar os sistemas ternários e quaternários com misturas de solventes, medidos neste trabalho. Apesar disso, o modelo FHLS pode ter uma aplicação importante para extrapolação de dados de ELL. A maioria dos dados experimentais na literatura estão em temperaturas em torno de 25°C. Industrialmente, entretanto, geralmente interessam temperaturas mais altas, de modo que o modelo FHLS oferece uma excelente opção para extrapolação, se comparado com os modelos UNIQUAC e NRTL que apresentam uma dependência intrínseca com a temperatura totalmente inadequada para fins práticos de extrapolação.

As incertezas menores nos parâmetros, os graus de intercorrelação menores, e a excelente dependência intrínseca com a temperatura fazem do modelo FHLS uma opção interessante para ser o modelo base de um novo método de contribuição de grupos. Entretanto, com a aplicação dos critérios de solução de grupos, ocorre o cancelamento de alguns termos. Esses termos, aparentemente, eram importantes na flexibilidade matemática do modelo, pois, na forma de contribuição de grupos, não foi possível correlacionar satisfatoriamente sistemas ternários de ELL.

Os resultados obtidos com o modelo FHLS demonstram que mesmo modelos com embasamento teórico na Mecânica Estatística apresentam sérias limitações. Dessa forma, ainda

existe um enorme campo para a derivação de novos modelos, com um melhor embasamento teórico e maior flexibilidade matemática. Assim, para prever quantitativamente o ELL em que dois ou mais compostos fortemente polares estejam envolvidos, como no caso das combinações de solventes, uma sugestão deste trabalho para ser considerada em pesquisas futuras é o uso de modelos numéricos mais complexos, via simulação molecular.

A viabilidade do emprego da simulação molecular cresce a cada dia com a rápida expansão das capacidades de memória e processamento dos computadores. Entretanto, o principal problema ainda é a definição dos potenciais a serem empregados na simulação molecular para que sejam produzidos resultados quantitativos. Dessa forma, na ausência de um potencial de interação numérico adequado, a saída ainda continua sendo medir os dados de ELL no laboratório.

Referências

- Abrams, D.S., and Prausnitz, J.M., 1975. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AIChE J.*, **21**, 116-128.
- Anderko, A., Malanowski, S., 1989. "Calculation of Solid-Liquid, Liquid-Liquid and Vapor-Liquid Equilibria by Means of an Equation of State Incorporating Association", *Fluid Phase Equilib.*, **48**, 223-241.
- Anderson, T.F., Abrams, D.S. and Grens II, E.A., 1978. Evaluation of Parameters for Nonlinear Thermodynamic Models. *AIChE J.*, **24**(1), 20-29.
- Andrade, M.H.C. de, 1991. "Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor de Misturas Ternárias: Algoritmo de Cálculo e Aspectos Termodinâmicos". Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, SP.
- Andrade, M.H.C. de, 1997. "Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor e Simulação de Colunas de Destilação Trifásicas". Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, SP.
- Barford, N.C., 1985. "Experimental Measurements: Precision, Error and Truth", 2ª edição, John Wiley & Sons, Chichester.
- Bernabe, D., Romero-Martinez, A., Trejo, A., 1988. "Liquid-Liquid Coexistence Curves for Binary Systems", *Fluid Phase Equilib.*, **40**, 279-288.
- Bondi, A., 1964. "van der Waals Volumes and Radii", *J. Phys. Chem.*, **68**(3), 441-451.
- Bondi, A., 1968. "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses", John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Britt, H.I., and Luecke, R.H., 1973. The Estimation of Parameters in Nonlinear, Implicit Models. *Technometrics*, **15**(2), 233-247.
- Bueno, S.M.A., 1990. "Equilíbrio Líquido-Líquido de Misturas Ternárias Água-Etanol-Solvente". Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, SP.

- Cha, H.-T., Prausnitz, J.M., 1985. "Thermodynamic Method for Simultaneous Representation of Ternary Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**(3), 551-555.
- Connemann, M., Gaube, J., Karrer, L., Pfennig, A., Reuter, U., 1990. "Measurement and Representation of Ternary Vapour-Liquid-Liquid Equilibria", *Fluid Phase Equilib.*, **60**, 99-118.
- Coolidge, A.S., 1928, "Phase Equilibria for Three-Component Systems Containing Two Liquid Phases, the Complete Composition of at Least One of Which is Known", *International Critical Tables*, Vol. III, McGraw-Hill, New York.
- Coutinho, J.A.P., Andersen, S.I., Stenby, E.H., 1995. "Evaluation of Activity Coefficient Models in Prediction of Alkane Solid-Liquid Equilibria", *Fluid Phase Equilib.*, **103**, 23-29.
- Danner, R.P., Gess, M.A., 1990. "A Data Base Standard for the Evaluation of Vapor-Liquid-Equilibrium Models", *Fluid Phase Equilib.*, **56**, 285-301.
- Daubert, T.E., Danner, R.P., 1985. "Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds", Design Institute for Physical Property Data, American Institute of Chemical Engineers, New York.
- DDB/ACT, 1994. Dortmund Data Bank, Infinite Dilution Activity Coefficients Section, 1994. DDB Software & Separation Technology Gmbh, Oldenburg, Germany.
- DDB/LLE, 1994. Dortmund Data Bank, Liquid-Liquid Equilibrium Section, 1994. DDB Software & Separation Technology Gmbh, Oldenburg, Germany.
- De Fré, R.M., Verhoeve, L.A., 1976. Phase Equilibria in Systems Composed of an Aliphatic and an Aromatic Hydrocarbon and Sulpholane. *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **26**, 469-487.
- Derr, E.L., Deal, C.H., 1969. "Analytical Solution of Groups: Correlation of Activity Coefficients Through Structural Group Parameters", *Ind. Eng. Chem., Symp. Ser.*, **32**, 40-51.

- Domańska, U., Hofman, T., Rolińska, J., 1987. "Solubility and Vapor Pressures in Saturated Solutions of High-Molecular-Weight Hydrocarbons", *Fluid Phase Equilib.*, **32**, 273-293.
- Dymond, J.H., Smith, E.B., 1980. "The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures", Clarendon Press, Oxford.
- Edgar, T.F., Himmelblau, D.M., 1989. "Optimization of Chemical Processes", McGraw-Hill Book Company, New York.
- Englezos, P., Kalogerakis, N., Trebble, M.A. and Bishnoi, P.R., 1990b. Estimation of Multiple Binary Interaction Parameters in Equations of State Using VLE Data. Application to the Trebble-Bishnoi Equation of State. *Fluid Phase Equilib.*, **58**, 117-132.
- Fabries, J.-F., Gustin, J.-L., Renon, H., 1977. "Experimental Measurements of Phase Equilibrium Properties for Systems Containing *n*-Heptane, Benzene, *N*-Methylpyrrolidone, and Monoethanolamine. Representation by the NRTL Equation", *J. Chem. Eng. Data*, **22**(3), 303-308.
- Fernández-García, J.G., Guillemin, M., Boissonnas, Ch.G., 1968. "Propriétés Thermodynamiques des Mélanges Binaires. Énergie Libre et Entropie de Formation des Solutions de l'Hexadécane dans les Isomères de l'Hexane", *Helv. Chim. Acta*, **51**(7), 1733-1737.
- Ferreira, P.O., Barbosa, D., Medina, A.G., 1984a. "Phase Equilibria for the Separation of Aromatic and Nonaromatic Compounds Using Mixed Solvents. Part I. The System *n*-Heptane-Toluene-*N*-Methylpyrrolidone/Monoethyleneglycol", *Fluid Phase Equilib.*, **15**, 309-322.
- Ferreira, P.O., Ferreira, J.B., Medina, A.G., 1984b. "Liquid-Liquid Equilibria for the system *N*-Methylpyrrolidone + Toluene + *n*-Heptane: UNIFAC Interaction Parameters for *N*-Methylpyrrolidone", *Fluid Phase Equilib.*, **16**, 369-379.
- Ferreira, P.O., Barbosa, D., Medina, A.G., 1984c. "Phase Equilibria for the Separation of Aromatic and Nonaromatic Compounds Using Mixed Solvents. Part II. The System *n*-Hexane-Benzene-*N*-Methylpyrrolidone/Monoethyleneglycol", *Fluid Phase Equilib.*, **18**, 185-195.

- Flemr, V., 1976. "A Note on Excess Gibbs Energy Equations Based on Local Composition Concept", *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **41**(11), 3347-3349.
- Fredenslund, Aa., Jones, R.L., Prausnitz, J.M., 1975. "Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures", *AIChE J.*, **21**, 1086-1099.
- Gmehling, J., Li, J., Schiller, M., 1993. "A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 178-193.
- Gmehling, J., Onken, U., and Arlt, W., 1980a. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Vol. 1. Part 6a. DECHEMA. Frankfurt/Main.
- Gmehling, J., Onken, U., and Arlt, W., 1980b. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Vol. 1. Part 6b. DECHEMA. Frankfurt/Main.
- Gmehling, J., Onken, U., and Arlt, W., 1980c. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Vol. 1, Part 7. DECHEMA. Frankfurt/Main.
- Gómez-Ibáñez, J.D., Shieh, J.J.C., 1965. "The Excess Free Energy of Mixtures of Cyclohexane and *n*-Hexadecane", *J. Phys. Chem.*, **69**(5), 1660-1666.
- Gómez-Ibáñez, J.D., Shieh, J.J.C., Thorsteinson, E.M., 1966. "The Excess Free Energy of Mixtures of Cyclohexane and *n*-Dodecane", *J. Phys. Chem.*, **70**(6), 1998-2002.
- Gómez-Ibáñez, J.D., Wang, F.T., 1971. "The Excess Gibbs Energy of Mixtures of Cyclohexane with *n*-Eicosane and Two Other *n*-Alkanes. A Relation of Congruence", *J. Chem. Thermodyn.*, **3**(6), 811-817.
- Gracsová, E., Surový, J., Bařmcová, S., 1992. "Ternary Corrections in Liquid-Liquid Equilibria Computation for Three-Component Systems Containing Components of Mixed Solvent *N*-Methylpyrrolidone-Ethylene Glycol", *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **57**, 7-15.
- Gracsová, E., Surový, J., 1992. "Ternary Corrections in the Liquid-Liquid Equilibria for Four-Component Systems Heptane-Toluene-*N*-Methylpyrrolidone-Ethylene Glycol", *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **57**, 17-25.

- Gustin, J.-L., Renon, H., 1973. "Heats of Mixing of Binary Mixtures of *N*-Methylpyrrolidone, Ethanolamine, *n*-Heptane, Cyclohexane, and Benzene by Differential Flow Calorimetry", *J. Chem. Eng. Data*, **18**(2), 164-166.
- Hansen, K.H., Rasmussen, P., Fredenslund, A., Schiller, M., Gmehling, J., 1991. "Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 5. Revision and Extension", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2352-2355.
- Heinrich, J., Dojčanský, J., 1975. "The Calculation of Ternary Liquid Equilibria from the Binary Data", *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **40**, 2221-2231.
- Hildebrand, J.H., Scott, R.L., 1950. "The Solubility of Nonelectrolytes", Dover Publications, Inc., New York.
- Hill, T.L., 1960. "An Introduction to Statistical Thermodynamics", Dover Publications, Inc. (reimpressão de 1986), New York.
- Hradetzky, G., Hammerl, I., Bittrich, H.-J., Wehner, K., Kisan, W., 1989. "Selective Solvents. Data on Dimethylformamide - *N*-Methylcaprolactam - *N*-Methylpyrrolidone", Elsevier, Amsterdam.
- Kearfott, R.B., Novoa III, M., 1990. "INTBIS, a Portable Interval Newton/Bisection Package", *ACM Trans. Math. Softw.*, **16**(2), 152-157.
- Kearfott, R.B., Dawande, M., Du, K., Hu, C., 1994. "INTLIB, a Portable Fortran 77 Interval Standard-Function Library", *ACM Trans. Math. Softw.*, **20**(4), 447-459.
- Keil, B., Paul, H.-I., Pfennig, A., Gaube, J., 1994. "Investigation of the Separation of Ternary Mixtures Forming Two Liquid Phases by Distillation", *Int. Chem. Eng.*, **34**(3), 315-319.
- Kikic, I., Alessi, P., Conte, G., 1975. "L'Équilibre Liquide-Liquide dans le Système *n*-Heptane-Diméthylformamide-Oxyde Perfluorocyclique", *J. Chimie Phys.*, **71**(6), 815-817.
- Kikic, I., Alessi, P., Rasmussen, P., Fredenslund, A., 1980. "On the Combinatorial Part of the UNIFAC and UNIQUAC Models", *Can. J. Chem. Eng.*, **58**, 253-258.
- Kim, C.-H., Vimalchand, P., Donohue, M.D., Sandler, S.I., 1986. "Local Composition Model for Chainlike Molecules: A New Simplified Version of the Perturbed Hard Chain Theory", *AIChE J.*, **32**(10), 1726-1734.

- Kniaz, K., 1991. "Solubility of *n*-Docosane in *n*-Hexane and Cyclohexane". *J. Chem. Eng. Data*, **36**(4), 471-472.
- Kniaz, K., 1991b. "Influence of Size and Shape Effects on the Solubility of Hydrocarbons: the Role of the Combinatorial Entropy". *Fluid Phase Equilib.*, **68**, 35-46.
- Kontogeorgis, G.M., Coutikos, P., Tassios, D., Fredenslund, A., 1994. "Improved Models for the Prediction of Activity Coefficients in Nearly Athermal Mixtures. Part I. Empirical Modifications of Free-Volumes Models", *Fluid Phase Equilib.*, **92**, 35-66.
- Kontogeorgis, G.M., Nikolopoulos, G.I., Fredenslund, A., Tassios, D.P., 1997. "Improved Models for the Prediction of Activity Coefficients in Nearly Athermal Mixtures. Part II. A Theoretically-Based G^E -Model Based on the van der Waals Partition Function", *Fluid Phase Equilib.*, **127**, 103-121.
- Kreft, I., Paschke, A., Winkelmann, J., 1990. "Surface Tensions and Interfacial Tensions in Three Ternary Systems", *Z. phys. Chemie, Leipzig*, **271**(4), 695-702.
- Larsen, B.L., Rasmussen, P., Fredenslund, A., 1987. "A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1372-1381.
- Law, V.J., and Bailey, R.V., 1963. A Method for the Determination of Approximate System Transfer Functions. *Chem. Eng. Sci.*, **18**, 189-202.
- Lee, K.-H., Lombardo, M., Sandler, S.I., 1987. "The Generalized van der Waals Partition Function. II. Application to the Square-Well Fluid", *Fluid Phase Equilib.*, **21**, 177-196.
- Lee, K.-H., Sandler, S.I., 1987. "The Generalized van der Waals Partition Function—IV. Local Composition Models for Mixtures of Unequal Size Molecules", *Fluid Phase Equilib.*, **34**, 113-147.
- Liehr, C., 1987. Data Sets #5542 and 5543 in Dortmund Data Bank, Liquid-Liquid Equilibrium Section, 1994. DDB Software & Separation Technology GmbH, Oldenburg, Germany.
- Lo, T.C., Baird, M.H.I., Hanson, C., 1983. "Handbook of Solvent Extraction", John Wiley & Sons, Inc., New York.

- Lüdecke, D., Prausnitz, J.M., 1985. "Phase Equilibria for Strongly Nonideal Mixtures from an Equation of State with Density-Dependent Mixing Rules", *Fluid Phase Equilib.*, **22**, 1-19.
- Madsen, H.E.L., Boistelle, R., 1976. "Solubility of Long-Chain *n*-Paraffins in Pentane and Heptane", *J. C. S. Faraday I*, **72**(4), 1078-1081.
- Madsen, H.E.L., Boistelle, R., 1979. "Solubility of Octacosane and Hexatriacontane in Different *n*-Alkane Solvents", *J. C. S. Faraday I*, **75**(5), 1254-1258.
- Magnussen, T., Rasmussen, P., Fredenslund, A., 1981. "UNIFAC Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **20**, 331-339.
- Marsh, K.N., Ott, J.B., Costigan, M.J., 1980a. "Excess Enthalpies, Excess Volumes, and Excess Gibbs Free Energies for (*n*-Hexane+*n*-Decane) at 298.15 and 308.15K", *J. Chem. Thermodyn.*, **12**, 343-348.
- Marsh, K.N., Ott, J.B., Richards, A.E., 1980b. "Excess Enthalpies, Excess Volumes, and Excess Gibbs Free Energies for (*n*-Hexane+*n*-Undecane) at 298.15 and 308.15K", *J. Chem. Thermodyn.*, **12**, 897-902.
- Mathias, P.M., Klotz, H.C., 1994. "Take a Closer Look at Thermodynamic Property Models", *Chem. Eng. Progress*, **90**(6), 67-75.
- McDermott, C., Ashton, N., 1977. "Note on the Definition of Local Composition", *Fluid Phase Equilib.*, **1**, 33-35.
- McGlashan, M.L., Williamson, A.G., 1961. "Thermodynamics of Mixtures of *n*-Hexane+*n*-Hexadecane", *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 588-600.
- Moriyoshi, T., Uosaki, Y., Takahashi, K., e Yamakawa, T., 1991. "(Liquid+Liquid) Equilibria of (Water+Ethanol+Cyclohexane) at the Temperatures 298.15 and 323.15 K", *J. Chem. Thermodynamics*, **23**, 37-42.
- Nagata, I., 1985. Quaternary Liquid-Liquid Equilibrium for Acetonitrile-Cyclohexane-Toluene-Benzene. *Fluid Phase Equilib.*, **24**, 259-267.
- Nagata, I., 1989. "Correlation of Quaternary Liquid-Liquid Equilibrium Data by Means of a Modification of the UNIQUAC Model", *Thermochim. Acta*, **155**, 263-276.

- Nagata, I., Nakajima, J., 1991. "Modification of the NRTL Model for Ternary and Quaternary Liquid-Liquid Equilibrium Calculations", *Fluid Phase Equilib.*, **70**, 275-292.
- Nagata, I., and Ohta, T., 1983. Liquid-Liquid Equilibria for the Systems Acetonitrile-Benzene-Cyclohexane, Acetonitrile-Toluene-Cyclohexane, and Methanol-Ethanol-Cyclohexane. *J. Chem. Eng. Data*, **28**, 256-259.
- Nagata, I., Usui, Y., 1989. "Correlation of Ternary Liquid-Liquid Equilibrium Data and Prediction of Quaternary Liquid-Liquid Equilibrium Data by Means of the UNIQUAC Model", *Thermochim. Acta*, **140**, 121-138.
- Nagata, I., Watanabe, T., 1992. "Modification of the Wilson Equation for Correlating Quaternary Liquid-Liquid Equilibrium", *Thermochim. Acta*, **208**, 43-59.
- Nagpal, J.M., Rawat, B.S., 1981. "Liquid-Liquid Equilibria for Toluene-Heptane-*N*-Methylpyrrolidone and Benzene-Heptane Solvents", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **31**, 146-150.
- Nelder, J.A., and Mead, R., 1965. A Simplex Method for Function Minimization. *Computer J.*, **7**, 308-313.
- Niesen, V.G., and Yesavage, V.F., 1989. Application of a Maximum Likelihood Method Using Implicit Constraints to Determine Equation of State Parameters from Binary Phase Behavior Data. *Fluid Phase Equilib.*, **50**, 249-266.
- Novák, J.P., Matouš, J. and Pick, J., 1987. "Liquid-Liquid Equilibria", Elsevier, Amsterdam.
- Null, H.R., 1970. "Phase Equilibrium in Process Design", Wiley-Interscience, New York.
- Nunhez, J.R., Mori, M., d'Ávila, S.G., 1993. "Fitting Thermodynamic Data Using the Modified Spline Technique", *Computers Chem. Eng.*, **17**(11), 1091-1099.
- Ott, J.B., Goates, J.R., 1983. "(Solid+Liquid) Phase Equilibria in Binary Mixtures Containing Benzene, a Cycloalkane, an *n*-Alkane, or Tetrachloromethane. An Equation for Representing (Solid+Liquid) Phase Equilibria", *J. Chem. Thermodyn.*, **15**, 267-278.
- Ott, J.B., Marsh, K.N., Stokes, R.H., 1981. "Excess Enthalpies, Excess Volumes, and Excess Gibbs Free Energies for (*n*-Hexane+*n*-Dodecane) at 298.15 and 308.15K", *J. Chem. Thermodyn.*, **13**, 371-376.

- Péneloux, A., Neau, E. and Gramajo, A., 1990. Variance Analysis Fifteen Years Ago and Now. *Fluid Phase Equilib.*, **56**, 1-16.
- Prausnitz, J.M., Anderson, T.F., Grens, E.A., Eckert, C.A., Hsieh, R., O'Connell, J.P., 1980. "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.
- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., de Azevedo, E.G., 1986. "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 2^a edição, Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
- Press, W.H., Flannery, B.P., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T., 1989. "Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing", Cambridge University Press, Cambridge.
- Rahman, M., Mikitenko, P., Asselineau, L., 1984. "Solvent Extraction of Aromatics from Middle Distillates", *Chem. Eng. Sci.*, **39**(11), 1543-1558.
- Rarey, J., 1996. Comunicação particular, intermediada pelo Prof. J. Gmehling, Lehrstuhl Technische Chemie, Universität Oldenburg, Oldenburg, Alemanha.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E., 1988. "The Properties of Gases and Liquids", 4th edition, McGraw-Hill Book Company, New York.
- Renon, H., Prausnitz, J.M., 1968. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE J.*, **14**, 135-144.
- Sandler, S.I., 1985. "The Generalized van der Waals Partition Function. I. Basic Theory", *Fluid Phase Equilib.*, **19**, 233-257.
- Seyer, W.F., 1938. "Mutual Solubilities of Hydrocarbons. II. The Freezing Point Curves of Dotriacontane (Dicetyl) in Dodecane, Decane, Octane, Hexane, Cyclohexane and Benzene", *J. Am. Chem. Soc.*, **60**(4), 827-830.
- Skjold-Jørgensen, S., 1983. On Statistical Principles in Reduction of Thermodynamic Data. *Fluid Phase Equilib.*, **14**, 273-288.
- Sørensen, J.M., Magnussen, T., Rasmussen, P., Fredenslund, A., 1979. Liquid-Liquid Equilibrium Data: Their Retrieval, Correlation and Prediction. Part II: Correlation. *Fluid Phase Equilib.*, **3**, 47-82.
- Sørensen, J.M., 1981. ESTM: Estimation of UNIQUAC and NRTL Parameters from Ternary Liquid-Liquid Equilibrium Data. MAN 8106, IKT.

- Sørensen, J.M., Arlt, W., 1980. Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection, DECHEMA, Frankfurt. Vol. V, Part 2, p. 3.
- Steib, H., 1965. Data Sets #3907, 3909, 3911, and 3932 in Dortmund Data Bank, Liquid-Liquid Equilibrium Section, 1994. DDB Software & Separation Technology GmbH, Oldenburg, Germany.
- Stephenson, R.M., 1992. "Mutual Solubilities: Water-Ketones, Water-Ethers, and Water-Gasoline-Alcohols", *J. Chem. Eng. Data*, **37**, 80-95.
- Stragevitch, L., 1992. "Equilíbrio Líquido-Líquido em Extração de Aromáticos". Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, SP.
- Stragevitch, L., d'Ávila, S.G., 1992. "Uso de Misturas de Solventes em Extração de Aromáticos", *Anais do 9º Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Salvador, BA, **1**, 216-223.
- Stragevitch, L., d'Ávila, S.G., 1993. "Aplicação do Princípio da Máxima Verossimilhança na Estimativa de Parâmetros de Modelos Não-Lineares Envolvendo Simultaneamente Diferentes Números de Restrições Implícitas". *Anais do XIV Congresso Ibero Latino-Americano de Métodos Computacionais em Engenharia*, IPT, São Paulo, SP, Vol. **II**, 987-996.
- Stragevitch, L., d'Ávila, S.G., 1994a. "Aplicação do Princípio da Máxima Verossimilhança Generalizado na Correlação de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor Multicomponente". *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, São Paulo, SP, Vol. **I**, 162-167.
- Stragevitch, L., d'Ávila, S.G., 1994b. "Interpolação de Linhas de Amarração Usando o Método *Spline* Modificado". *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, São Paulo, SP, Vol. **II**, 1131-1136.
- Stragevitch, L., d'Ávila, S.G., 1996. "Extração de Aromáticos Usando Combinações de Solventes". *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Rio de Janeiro, RJ, Vol. **II**, 1302-1307.

- Stragevitch, L., d'Ávila, S.G., 1997. "Application of a Generalized Maximum Likelihood in the Reduction of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data". *Brazilian J. Chem. Eng.*, **14**(1), 41-52.
- Surový, J., Dojčanský, J., Bafřncová, S., 1982. "Some Information on Calculating the Liquid-Liquid Equilibrium of Ternary Systems. An Improvement of Prediction of Liquid-Liquid Equilibrium in Ternary Systems from Binary Equilibrium Data", *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **47**, 1420-1432.
- Surový, J., Dojčanský, J., Bafřncová, S., 1982b. "The Calculation of Ternary Liquid-Liquid (L-L) Equilibrium Data Using a Correction to the Excess Gibbs Free Energy", *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **47**, 2380-2392.
- Topliss, R.J., Dimitrelis, D., Prausnitz, J.M., 1988. "Computational Aspects of a Non-Cubic Equation of State for Phase-Equilibrium Calculations. Effect of Density-Dependent Mixing Rules", *Computers Chem. Eng.*, **12**(5), 483-489.
- Vera, J.H., Prausnitz, J.M., 1972. "Generalized van der Waals Theory for Dense Fluids", *Chem. Eng. J.*, **3**, 1-13.
- Vianna, R.F., 1991. "Efeitos da Adição de Eletrólito no Equilíbrio Líquido-Líquido". Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, SP.
- Voutsas, E.C., Kalospiros, N.S., Tassios, D.P., 1995. "A Combinatorial Activity Coefficient Model for Symmetric and Asymmetric Mixtures", *Fluid Phase Equilib.*, **109**, 1-15.
- Wardencki, W., Tameesh, A.H.H., 1981. "Evaluation of Extraction Properties of *N*-Methylpyrrolidone and Ethylene Glycol Mixtures by Gas Chromatography", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **31**, 86-92.
- Ween, S., 1968. "Care and Use of Liquid-in-Glass Laboratory Thermometers", *ISA Transactions*, **7**(2), 93-100.
- Weidlich, U., Gmehling, J., 1987. A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, h^E , and γ^E . *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1372-1381.
- Weimer, R.F., Prausnitz, J.M., 1966. "Ultraviolet Spectra and Complex Formation in Mixtures of Polar Organic Solvents and Aromatic Hydrocarbons", *Spectrochimica Acta*, **22**, 77-80.

- Wilson, G.M., 1964. "Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing", *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 127-130.
- Wilson, G.M., Deal, C.H., 1962. "Activity Coefficients and Molecular Structure". *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1**(1), 20-23.
- Wohl, K., 1946. "Thermodynamic Evaluation of Binary and Ternary Liquid Systems", *Trans. AIChE*, **42**(5), 215-249.
- Wu, H.S., Sandler, S.I., 1991a. "Use of Ab Initio Quantum Mechanics Calculations in Group Contribution Methods. 1. Theory and the Basis for Group Identifications", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 881-889.
- Wu, H.S., Sandler, S.I., 1991b. "Use of Ab Initio Quantum Mechanics Calculations in Group Contribution Methods. 2. Test of New Groups in UNIFAC", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 889-897.
- Yu, M., Arons, J. de S., 1991. "Phase Behaviour of Hydrocarbon-Water Systems from a Simple Lattice-Fluid Equation of State", *Fluid Phase Equilib.*, **67**, 1-14.
- Yu, M.-L., Chen, Y.-P., 1994. "Correlation of Liquid-Liquid Phase Equilibria Using SAFT Equation of State", *Fluid Phase Equilib.*, **94**, 149-165.

Apêndice A. Suplemento para Correlação

Neste apêndice é apresentado material suplementar para o Capítulo 2. No tópico A.1 estão resumidas algumas etapas omitidas na adaptação das equações do PMV para a forma geral, como discutido no tópico 2.1 na página 6. A aplicação do algoritmo estendido na redução de dados de ELV multicomponente é o assunto do tópico A.2, e a respectiva implementação computacional é apresentada no tópico A.3. O tópico A.4 traz um resumo da correlação de sistemas binários de ELV usada para fixar parâmetros no exemplo apresentado no tópico 2.4. No tópico A.5 é apresentado o teste de estabilidade de uma fase homogênea, adaptado neste trabalho para uma mistura multicomponente.

A.1. Dedução de $\Delta\theta$ e ΔX

As etapas intermediárias entre a equação (2.1-6) e as equações (2.1-7) e (2.1-8) (veja na página 8) são apresentados resumidamente neste tópico. Esses passos são exatamente os mesmos descritos por Anderson *et al.* (1978) e Niesen e Yesavage (1989).

Uma vez que um critério de convergência foi adotado, o qual é a minimização da função objetivo (2.1-6), a próxima etapa é rescrevê-la em função somente das variáveis independentes e dos parâmetros. Isso é possível, em princípio, através das equações de restrição (2.1-5). Assim, as condições necessárias para minimizar a função objetivo (2.1-6) tornam-se

$$\frac{\partial S}{\partial \mathbf{X}} = 0 \quad (\text{A.1-1})$$

$$\frac{\partial S}{\partial \theta} = 0 \quad (\text{A.1-2})$$

Para eliminar \mathbf{Y} da equação (2.1-6), as restrições (2.1-5) são linearizadas por uma

expansão de primeira ordem em série de Taylor em torno da mais recente estimativa dos parâmetros e valores verdadeiros das variáveis,

$$\mathbf{F} \equiv \mathbf{F}^{(r)} + \mathbf{F}_X^{(r)} \cdot (\mathbf{X} - \mathbf{X}^{(r)}) + \mathbf{F}_Y^{(r)} \cdot (\mathbf{Y} - \mathbf{Y}^{(r)}) + \mathbf{F}_\theta^{(r)} \cdot (\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^{(r)}) \quad (\text{A.1-3})$$

em que a referência denotada pelo superescrito r é a iteração prévia. $\mathbf{F}^{(r)}$ consiste dos valores de \mathbf{F} na iteração anterior e tem dimensões $\mu \times 1$. $\mathbf{F}_X^{(r)}$ é uma matriz esparsa de tamanho $\mu \times \eta$, contendo as derivadas de \mathbf{F} em relação às variáveis independentes. $\mathbf{F}_Y^{(r)}$ é uma matriz esparsa $\mu \times \mu$, contendo as derivadas de \mathbf{F} em relação às variáveis dependentes. Finalmente, $\mathbf{F}_\theta^{(r)}$ contém as derivadas de \mathbf{F} em relação aos parâmetros, e tem dimensões $\mu \times L$. Este procedimento de linearização é similar ao adotado por Niesen e Yesavage (1989).

Por definição $\mathbf{F} = 0$, e o sistema de μ equações (A.1-3) pode ser então resolvido para $\mathbf{Y} - \mathbf{Y}^{(r)}$ em termos de \mathbf{X} , $\boldsymbol{\theta}$ e dos valores de \mathbf{F} na iteração prévia,

$$\mathbf{Y} - \mathbf{Y}^{(r)} = -\mathbf{F}_Y^{-1} \cdot [\mathbf{F}^{(r)} + \mathbf{F}_X \cdot (\mathbf{X} - \mathbf{X}^{(r)}) + \mathbf{F}_\theta \cdot (\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^{(r)})] \quad (\text{A.1-4})$$

Para simplificar, o superescrito r foi omitido nas matrizes Jacobianas.

Substituindo a equação (A.1-4) na equação (2.1-6) obtém-se

$$\begin{aligned} S = & (\mathbf{X} - \mathbf{X}^m)^T \cdot \boldsymbol{\lambda} \cdot (\mathbf{X} - \mathbf{X}^m) \\ & + \{ \mathbf{Y}^{(r)} - \mathbf{Y}^m - \mathbf{F}_Y^{-1} \cdot [\mathbf{F}^{(r)} + \mathbf{F}_X \cdot (\mathbf{X} - \mathbf{X}^{(r)}) + \mathbf{F}_\theta \cdot (\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^{(r)})] \}^T \cdot \boldsymbol{\delta} \\ & \cdot \{ \mathbf{Y}^{(r)} - \mathbf{Y}^m - \mathbf{F}_Y^{-1} \cdot [\mathbf{F}^{(r)} + \mathbf{F}_X \cdot (\mathbf{X} - \mathbf{X}^{(r)}) + \mathbf{F}_\theta \cdot (\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^{(r)})] \} \end{aligned} \quad (\text{A.1-5})$$

As condições de mínimo, equações (A.1-1) e (A.1-2), são aplicadas à função objetivo (A.1-5), resultando no seguinte sistema de $\eta + L$ equações:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\lambda} \cdot (\mathbf{X} - \mathbf{X}^m) - (\mathbf{F}_Y^{-1} \cdot \mathbf{F}_X)^T \cdot \boldsymbol{\delta} \cdot \{ \mathbf{Y}^{(r)} - \mathbf{Y}^m - \mathbf{F}_Y^{-1} \cdot [\mathbf{F}^{(r)} + \mathbf{F}_X \cdot (\mathbf{X} - \mathbf{X}^{(r)}) + \mathbf{F}_\theta \cdot (\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^{(r)})] \} &= 0 \\ (\mathbf{F}_Y^{-1} \cdot \mathbf{F}_\theta)^T \cdot \boldsymbol{\delta} \cdot \{ \mathbf{Y}^{(r)} - \mathbf{Y}^m - \mathbf{F}_Y^{-1} \cdot [\mathbf{F}^{(r)} + \mathbf{F}_X \cdot (\mathbf{X} - \mathbf{X}^{(r)}) + \mathbf{F}_\theta \cdot (\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^{(r)})] \} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.1-6})$$

Resolvendo (A.1-6) para os incrementos $\boldsymbol{\theta}^{(r+1)} - \boldsymbol{\theta}^{(r)}$ e $\mathbf{X}^{(r+1)} - \mathbf{X}^{(r)}$ chega-se às equações

(2.1-7) e (2.1-8).

A.2. Aplicação ao ELV Multicomponente

No tratamento de dados experimentais de ELL multicomponente, devido ao grande número de parâmetros ajustáveis, a correlação de dados experimentais de ELV também se faz necessária, conforme discutido no tópico 2.3 na página 11. A redução de dados de ELV usando o algoritmo estendido é apresentada neste tópico.

Reduzir o número de parâmetros a serem estimados a partir dos dados de ELL é importante. Além de facilitar a estimativa dos parâmetros restantes, também ajuda a preservar a significância física dos parâmetros estimados, uma característica importante para posteriormente se fazer extrapolações.

Dados experimentais de ELV, em um sistema com C componentes, são completamente caracterizados pela pressão P , temperatura T , frações molares da fase líquida x_1, x_2, \dots, x_{C-1} , e frações molares da fase vapor y_1, y_2, \dots, y_{C-1} , totalizando $2C$ variáveis medidas em cada ponto experimental. As restrições são as equações de equilíbrio, as quais, usando a abordagem gamma-fi para descrever o ELV, podem ser expressas por

$$Py_i\phi_i = x_i\gamma_i f_i^\circ, \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (\text{A.2-1})$$

em que ϕ_i é coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor na mistura, γ_i é o coeficiente de atividade do componente i na fase líquida, e f_i° é a fugacidade de referência para o componente i , calculada por

$$f_i^\circ = P_i^s \phi_i^s \exp\left[\frac{v_i(P - P_i^s)}{RT}\right] \quad (\text{A.2-2})$$

em que P_i^s é a pressão de vapor do componente i , ϕ_i^s é o coeficiente de fugacidade na saturação do componente i puro, v_i é o volume molar na saturação do líquido i puro, e R é a constante universal dos gases.

Como há C equações de restrição e $2C$ variáveis medidas em cada ponto, C dessas variáveis são adotadas como sendo as independentes. Por conveniência, escolhe-se a temperatura e as $C - 1$ frações molares da fase líquida. As restantes, pressão e as $C - 1$ frações molares da fase vapor, são, conseqüentemente, as variáveis dependentes.

Assim, na correlação de dados experimentais de ELV, a função objetivo (2.1-6) é dada por

$$S = \sum_{k=1}^d \sum_{j=1}^{N_k} \left\{ \left(\frac{P_{jk} - P_{jk}^m}{\sigma_{P_{jk}}} \right)^2 + \left(\frac{T_{jk} - T_{jk}^m}{\sigma_{T_{jk}}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{C-1} \left[\left(\frac{x_{ijk} - x_{ijk}^m}{\sigma_{x_{ijk}}} \right)^2 + \left(\frac{y_{ijk} - y_{ijk}^m}{\sigma_{y_{ijk}}} \right)^2 \right] \right\} \quad (\text{A.2-3})$$

em que σ é o desvio padrão observado na variável medida.

A descrição acima é adequada para dados experimentais em que todas as variáveis, pressão, temperatura, frações molares da fase líquida, e frações molares da fase vapor, são medidas. Esse tipo de dado é conhecido como P-T-x-y. Entretanto, existe outra classe de dados muito importante em que as frações molares da fase vapor não são medidas. São os dados de pressão total, ou P-T-x. Neste caso, o número de variáveis medidas em cada ponto é de apenas $C + 1$, ou seja, $P, T, x_i, i = 1, 2, \dots, C - 1$. De acordo com a classificação anterior, haveria somente uma variável dependente para as mesmas C restrições. Para contornar isso, nesses casos as C restrições (A.2-1) são combinadas em uma só,

$$P = \sum_{i=1}^C \frac{x_i \gamma_i f_i^c}{\phi_i} \quad (\text{A.2-4})$$

já que o método também se aplica para o caso de uma restrição. Neste caso, o termo em y não contribui para a função objetivo da equação (A.2-3).

A.3. Implementação para o ELV

O programa desenvolvido para a correlação de dados experimentais de ELV possui a mesma estrutura básica daquele descrito no tópico 2.3, página 11, para a correlação de dados de ELL. Para fixar parâmetros durante a correlação de dados de ELL, geralmente dados de ELV de misturas binárias são suficientes. Dessa forma, poderiam ter sido usados programas disponíveis para tal tarefa, como o de Prausnitz *et al.* (1980).

Entretanto, optou-se pelo desenvolvimento de um novo programa baseado no algoritmo estendido. Isso facilita o manuseio de arquivos de dados existentes, a implementação futura de novos modelos e da correlação simultânea de dados de ELL, ELV e ELLV. Também deve ser ressaltado que, com base no programa para o ELL, a implementação para o ELV foi extremamente rápida, pois apenas tiveram de ser alteradas as sub-rotinas para o cálculo das restrições e para entrada e saída de dados.

Como ferramenta, um programa para a correlação de dados de ELV multicomponente também é importante. Por possuir a mesma estrutura do programa para o ELL, é permitida a correlação simultânea de dados experimentais de misturas binárias, ternárias, etc., podendo ser útil nos casos em que não há dados para uma mistura binária, mas sim para aqueles componentes em uma mistura ternária ou quaternária. Dessa forma, os respectivos parâmetros de interação binária podem ser obtidos pela correlação da mistura multicomponente.

Além disso, frequentemente o comportamento de misturas líquidas multicomponentes altamente não ideais não pode ser previsto de forma adequada da maneira usual, ou seja, somente a partir da informação experimental de cada um dos pares de substâncias que a compõem. Isto se deve a alterações na intensidade das interações intermoleculares observadas nas misturas binárias separadamente, associado ainda às deficiências dos modelos termodinâmicos empregados para prever a não idealidade da fase líquida. Assim, a solução do problema envolveria a correlação de dados de misturas ternárias, ou mesmo quaternárias.

Para o caso do ELV, a estimativa inicial para os parâmetros não chega a ser tão crítica quanto no caso do ELL. Entretanto, foi adotado o mesmo procedimento com uma etapa preliminar especialmente para gerar a estimativa inicial para o algoritmo baseado no PMV.

Neste caso, a estimativa inicial dos parâmetros é gerada através da minimização da função objetivo

$$S_{py} = (\mathbf{P} - \mathbf{P}^m)^T \cdot \beta_p^{-1} \cdot (\mathbf{P} - \mathbf{P}^m) + (\mathbf{y} - \mathbf{y}^m)^T \cdot \beta_y^{-1} \cdot (\mathbf{y} - \mathbf{y}^m) \quad (\text{A.3-1})$$

em que \mathbf{P}^m é uma matriz $N \times 1$ e consiste dos valores das pressões medidas em todos os pontos de todos os conjuntos de dados, sendo N definido pela equação (2.1-1). \mathbf{P} é uma matriz $N \times 1$ e consiste das respectivas pressões obtidas por um cálculo de ponto de bolha. \mathbf{y}^m é uma matriz $\mu \times 1$, sendo μ definido pela equação (2.1-4), e consiste das frações molares da fase vapor medidas em todos os pontos de todos os conjuntos de dados. \mathbf{y} é uma matriz $\mu \times 1$ e consiste das respectivas composições obtidas por um cálculo de ponto de bolha. β_p e β_y são matrizes diagonais $N \times N$ e $\mu \times \mu$, respectivamente, consistindo das variâncias experimentais das respectivas variáveis medidas. Para o cálculo de S_{py} , pode ser usada qualquer estimativa inicial para os parâmetros.

Analogamente, o método de Nelder e Mead (1965) também foi utilizado nesta etapa preliminar, e minimização completa da função objetivo (A.3-1) não é necessária, sendo suficientes poucas iterações para gerar uma boa estimativa inicial. Entretanto, bons ajustes também podem ser obtidos completando a minimização da equação (A.3-1).

Os mesmos modelos de energia livre de Gibbs excedente implementados para o ELL foram mantidos, sendo ainda acrescentado a equação de Wilson (Wilson, 1964). A mesma dependência com a temperatura dos parâmetros de interação, dadas pelas equações (2.3-4) e (2.3-5), página 14, pode ser usada, mediante escolha.

No final da correlação, usando os valores finais dos parâmetros estimados, é realizado um cálculo de pressão de ponto de bolha em cada ponto experimental, fixando as frações molares da fase líquida e a temperatura nos valores experimentais, independentemente se o conjunto de dados é isotérmico ou isobárico. No segundo caso, além do cálculo de pressão de ponto de bolha, é também realizado um cálculo de temperatura de ponto de bolha, fixando as frações molares da fase líquida e a pressão nos valores experimentais. Os desvios da pressão, temperatura e composições da fase vapor assim calculadas, em relação às respectivas experimentais, em geral apresentam características diferentes das variâncias estimadas pelo

PMV, e sua análise também importante, pois, na prática, geralmente os parâmetros estimados serão utilizados para esses tipos de cálculos.

Além disso, se sistema for binário, é calculado também o diagrama de fases completo, isotérmico ou isobárico, de acordo com o conjunto de dados. A confrontação desse diagrama com o experimental, especialmente na forma gráfica, constitui mais uma etapa importante na avaliação dos parâmetros estimados.

Para finalizar, além dos dados P-T-x-y e P-T-x discutidos no tópico A.2, ainda existem outros dois tipos de dados experimentais de ELV. São os dados do tipo P-x-y e T-x-y, encontrados menos freqüentemente na literatura. Neste programa, a correlação de dados desses dois tipos foi implementada somente através da minimização da função objetivo (A.3-1), em que somente o termo em y é usado. Nestes casos, basta desativar a correlação usando o PMV e orientar o programa para completar a minimização da equação (A.3-1). Para dados P-x-y é realizado um cálculo de temperatura de ponto de bolha na pressão medida, e para dados T-x-y é realizado um cálculo de pressão de ponto de bolha na temperatura medida. Por esse motivo é que somente o termo em y da equação (A.3-1) é usado.

A.4. Correlação de Dados de ELV Binários

A correlação de dados experimentais de ELV de misturas binárias está resumida na Tabela A.4-1. Os parâmetros estimados foram mantidos fixos durante a correlação simultânea de dados de ELL apresentada no exemplo do tópico 2.4.

Para simplificar, foi adotada a hipótese de que os desvios padrões, $\sigma_P = 0,1$ mmHg, $\sigma_T = 0,05^\circ\text{C}$, $\sigma_x = 0,001$ e $\sigma_y = 0,003$, são os mesmos em todos os conjuntos de dados usados. As constantes de Antoine para o cálculo das pressões de vapor, e os parâmetros UNIQUAC de componente puro, foram usados tal como apresentados nas respectivas fontes dos dados experimentais. Além disso, foi assumida fase vapor ideal, e a correção de Poynting não foi considerada.

Tabela A.4-1. Resumo da correlação de dados de ELV de misturas binárias.

Sistema	Nº de pontos	Temp. °C	Tipo	Ref.	Desvios padrões estimados				Função objetivo	Variância	Parâmetros estimados, em Kelvin	
					<i>P</i> mmHg	<i>T</i> °C	<i>x</i>	<i>y</i>			<i>A</i> ₁₂	<i>A</i> ₂₁
1 Benzeno (1)/ Ciclohexano (2)	11	25	P-T-x-y	^a p. 237	0,01	0,01	0,0002	0,0014	3,1	0,16	-24,279 ± 3,4	81,459 ± 4,0
2 Ciclohexano (1)/ Tolueno (2)	10	25	P-T-x	^a p. 279	0,04	0,03	0,0004		7,2	0,40	62,749 ± 7,7	-15,857 ± 6,8
3 [†] Benzeno (1)/ Tolueno (2)	9	20	P-T-x	^b p. 292	0,45	0,26	0,0029					
4 [†] Benzeno (1)/ Tolueno (2)	9	30	P-T-x	^b p. 293	0,19	0,20	0,0015					
Global (sistemas 3 e 4):					0,34	0,23	0,0022		625	18	250,99 ± 27,6	-135,64 ± 14,2

[†]Correlacionado simultaneamente.^aGmehling *et al.* (1980a)^bGmehling *et al.* (1980c)

A.5. Teste de Estabilidade

Muitas vezes, pode acontecer que o ELL calculado usando o conjunto final de parâmetros estimado não corresponda a um mínimo na energia livre de Gibbs. Uma vez que as equações de ELL, as equações de isoatividades, estão baseadas em um critério necessário mas não suficiente para o equilíbrio, o critério de derivada nula da superfície da energia livre de Gibbs, G , este critério também pode ser satisfeito em um ponto de máximo ou um ponto de sela. Dessa forma, é necessário avaliar a derivada segunda de G para testar a convexidade da superfície.

Na implementação do programa de correlação de dados de ELL, conforme mencionado no tópico 2.3 na página 11, em toda linha de amarração calculada com a estimativa final dos parâmetros é efetuado o teste de estabilidade local. A ocorrência de fase instável em qualquer linha de amarração significa que os parâmetros estimados são inadequados, e a correlação deve ser refeita.

Sørensen *et al.* (1979) formularam o teste para sistemas binários e ternários. Contudo, o objetivo principal neste trabalho em relação à correlação é o tratamento de misturas multicomponentes. Dessa forma, neste tópico é apresentado o teste de estabilidade de uma fase homogênea, o qual neste trabalho foi estendido para uma mistura multicomponente.

Conforme apresentado por Sørensen *et al.* (1979), a derivada segunda da energia livre de Gibbs, com $C - 1$ frações molares independentes, pode ser calculada por

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x_i \partial x_j} = \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial x_j} - \frac{\partial \ln a_C}{\partial x_j} \right) - \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial x_C} - \frac{\partial \ln a_C}{\partial x_C} \right), \quad i, j = 1, 2, \dots, C - 1 \quad (\text{A.5-1})$$

em que a_i é a atividade do componente i , definida como $a_i = x_i \gamma_i$. As derivadas no lado direito da igualdade da equação (A.5-1) são calculadas considerando as C frações molares como independentes. Essas mesmas derivadas são necessárias para o PMV, estando, portanto, já disponíveis. Na implementação do programa são calculadas analiticamente, conforme apresentado no tópico 2.3 na página 11.

Para facilitar a análise do teste de convexidade da energia livre de Gibbs G da mistura,

os termos da equação (A.5-1) são colocados em uma matriz \mathbf{H} , chamada matriz Hessiana de G , cujas dimensões são $C - 1 \times C - 1$. As frações molares x_i são colocadas em um vetor \mathbf{x} , cujas dimensões são $C - 1 \times 1$.

Duas das relações do caráter de G com o estado de \mathbf{H} são as seguintes (Edgar e Himmelblau, 1989): G é estritamente convexa se \mathbf{H} é definida positiva; e G é côncava se \mathbf{H} é semidefinida negativa.

A matriz \mathbf{H} é definida positiva se (Edgar e Himmelblau, 1989)

$$(\mathbf{x}^T \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{x}) > 0 \quad (\text{A.5-2})$$

e é semidefinida negativa se

$$(\mathbf{x}^T \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{x}) \leq 0 \quad (\text{A.5-3})$$

Portanto, basta calcular $(\mathbf{x}^T \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{x})$ e testar seu sinal. A fase será estável se $(\mathbf{x}^T \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{x}) > 0$. Do contrário, a fase será instável.

Apêndice B. Suplemento para Experimental

Neste apêndice é apresentado material suplementar para o Capítulo 3. No tópico B.1 é apresentado uma técnica de interpolação de linhas de amarração em sistemas ternários, necessária para o teste da aparelhagem apresentado no tópico 3.1 na página 25. Essa técnica, desenvolvida neste trabalho, já foi comunicada em congresso (Stragevitch e d'Ávila, 1994b). Os procedimentos de calibragem dos equipamentos são discutidos nos tópicos B.2 e B.3. O tópico B.4 traz uma descrição da célula de ELL e da montagem experimental utilizadas. Os dados experimentais determinados são apresentados nos tópicos B.5 e B.6. O tópico B.7 apresenta um resumo da correlação dos dados experimentais envolvendo as combinações de solventes estudadas neste trabalho, bem como dos sistemas usados para fins de comparação.

B.1. Interpolação de Linhas de Amarração

Durante uma investigação experimental é freqüente nos depararmos com a necessidade de interpolar pontos em um conjunto de dados experimentais, porém, sem o uso de modelos termodinâmicos. Esta situação é bastante complicada quando se trata de interpolar pontos amarrados entre si em duas fases em equilíbrio, como é o caso da interpolação de linhas de amarração de equilíbrio líquido-líquido em sistemas ternários.

Particularmente, isto é importante quando se quer avaliar a qualidade de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido. Uma apresentação mais detalhada do problema é feita no tópico 3.1 na página 25. Entretanto, conforme exposto naquele tópico, para isso é necessário que a técnica permita interpolar linhas de amarração com erros dentro das faixas dos desvios padrões experimentais.

Neste tópico é mostrado como isso foi conseguido de uma maneira prática usando o computador. A metodologia apresentada está baseada na combinação do método das paralelas

de Coolidge (1928) e o método *spline* modificado de Nunhez *et al.* (1993), onde podem ser levadas em consideração as incertezas experimentais associadas com todas frações molares medidas, pois baseia-se no PMV.

Teoria

Conforme já apresentado no tópico 2.2 na página 10, uma linha de amarração de um sistema ternário com duas fases em equilíbrio é caracterizada por oito variáveis: pressão P , temperatura T , e as composições de cada um dos três componentes em ambas as fases, $\mathbf{x}^I = (x_1^I \ x_2^I \ x_3^I)^T$, e $\mathbf{x}^{II} = (x_1^{II} \ x_2^{II} \ x_3^{II})^T$.

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

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

$$\begin{aligned} x_1^I \gamma_1^I(T; \mathbf{x}^I) &= x_1^{II} \gamma_1^{II}(T; \mathbf{x}^{II}) \\ x_2^I \gamma_2^I(T; \mathbf{x}^I) &= x_2^{II} \gamma_2^{II}(T; \mathbf{x}^{II}) \\ x_3^I \gamma_3^I(T; \mathbf{x}^I) &= x_3^{II} \gamma_3^{II}(T; \mathbf{x}^{II}) \end{aligned} \tag{B.1-1}$$

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

$$\begin{aligned} x_1^I + x_2^I + x_3^I &= 1 \\ x_1^{II} + x_2^{II} + x_3^{II} &= 1 \end{aligned} \tag{B.1-2}$$

Na equação (B.1-1), γ_i é o coeficiente de atividade do componente i .

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

Para calcular uma linha de amarração sem o uso desses modelos, as três equações de igualdade de atividade foram substituídas por outras três dadas pelas funções *spline*, ajustadas de acordo com o método *spline* modificado (Nunhez *et al.*, 1993). Essas equações são

$$x_2^I = f^I(x_3^I) \quad (\text{B.1-3})$$

$$x_2^{II} = f^{II}(x_3^{II}) \quad (\text{B.1-4})$$

$$x_2^* = f^*(x_3^*) \quad (\text{B.1-5})$$

em que f é a função *spline* cúbico. As equações (B.1-3) e (B.1-4) provêm do alisamento dos dados nos dois ramos da curva binodal, correspondentes às fases I e II, respectivamente. A equação (B.1-5) vem do alisamento da curva conjugada do método das paralelas (Coolidge, 1928), denotada aqui pelo asterisco (*) superescrito. Na Figura B.1-1, as funções *spline* das equações (B.1-3) e (B.1-4) são as curvas que alisam os pontos experimentais representados por círculos e quadrados vazados, respectivamente, e a função *spline* da equação (B.1-5) é a curva que alisa os quadrados cheios obtidos da interseção das retas paralelas aos lados do diagrama, as quais contêm os pontos experimentais em cada ramo da curva binodal, conforme o método das paralelas o requer.

Desse modo, com as equações (B.1-3), (B.1-4), (B.1-5) e (B.1-2) tem-se um novo conjunto de restrições. Sua solução será uma linha de amarração interpolada num sistema ternário bifásico, diretamente das experimentais, sem o uso de um modelo termodinâmico.

Para resolvê-lo fixa-se uma das seis frações molares. Por conveniência, escolhe-se a fração molar do componente 3 na fase II, x_3^{II} . Com esta, a função *spline* f^{II} , equação (B.1-4), fornece x_2^{II} , e f^* , equação (B.1-5), fornece x_2^* , pois a reta do método das paralelas na fase II possui inclinação de 90° . Com x_2^* , a outra reta do método das paralelas, correspondente à fase I, pode ser encontrada, pois sua inclinação é conhecida (135°) e deve interceptar a função f^* , ou seja, deve conter o ponto (x_3^{II}, x_2^*) . Denotando essa reta por h^I , tem-se que

$$h^I(x_3^I) = -x_3^I + (x_2^* + x_3^II) \quad (\text{B.1-6})$$

Quando h^I cruzar a função *spline* f^I , equação (B.1-3), será possível encontrar x_3^I e, conseqüentemente, x_2^I . Para isso é necessário resolver a equação

$$h^I(x_3^I) = f^I(x_3^I) \quad (\text{B.1-7})$$

A maneira mais simples de resolver (B.1-7) é empregando Newton-Raphson, pois a primeira derivada de f^I está prontamente disponível no método *spline*. Entretanto, como as funções *spline* são cúbicas, (B.1-7) também pode ser resolvida analiticamente. As frações molares restantes, x_1^I e x_1^{II} , são obtidas das equações (B.1-2).

Aplicação

Para exemplificar a metodologia foram usados os dados experimentais para o sistema água (1)/ácido acético (2)/ tetraclorometano (3) a 25°C (Sørensen e Arlt, 1980). As três funções *spline*, equações (B.1-3), (B.1-4) e (B.1-5), foram obtidas usando o método *spline* modificado com o desvio padrão usual de 0,002 para todas as frações molares medidas. Os resultados estão ilustrados na Figura B.1-1.

As linhas tracejadas na Figura B.1-1 representam 3 linhas de amarração experimentais. Essas linhas também ilustram como a curva conjugada foi obtida a partir das linhas de amarração experimentais. As linhas pontilhadas representam duas linhas de amarração interpoladas, onde pode ser observada a inclinação correta das linhas interpoladas. A consistência das inclinações das linhas de amarração interpoladas pode também ser confirmada na Figura B.1-2 onde são apresentados os coeficientes de distribuição do ácido acético.

As próprias linhas de amarração experimentais usadas foram interpoladas para verificar se os desvios apresentados estão dentro da faixa assumida. A dispersão das frações molares das linhas de amarração interpoladas é mostrada na Figura B.1-3. O desvio máximo encontrado em relação às interpoladas pela metodologia apresentada foi de 0,0006, bem abaixo do desvio padrão assumido de 0,002.

Se as linhas de amarração experimentais disponíveis estiverem suficientemente próximas da região crítica, a metodologia pode ser estendida para estimar o ponto crítico. Para os objetivos deste trabalho a determinação do ponto crítico não tem utilidade prática. É apresentada aqui apenas para fins de ilustração já que originalmente esse era o propósito do método das paralelas.

Para estimar o ponto crítico é necessário usar o método *spline* modificado para unir os dois ramos da curva binodal e as duas curvas conjugadas. Isso é possível pois o método das paralelas se aplica tanto na parte inferior como superior do diagrama. Essas duas curvas alisadas deverão se interceptar no ponto crítico. Aplicação para o mesmo sistema é ilustrada na Figura B.1-4. Neste caso não se dispõe de informações sobre o ponto crítico para que pudesse ser feita uma comparação com os valores obtidos, $x_1 = 0,141$, $x_2 = 0,605$, e $x_3 = 0,254$. Supõe-se que quanto maior a proximidade das linhas de amarração experimentais do ponto crítico, tanto melhor este será estimado pelo método apresentado.

Esta metodologia para interpolação de linhas de amarração também se aplica para sistemas do tipo “2”, de maneira análoga. Comparando com a Figura B.1-1, a única diferença que poderá ser observada para um sistema do tipo “2” é que as linhas de amarração experimentais poderão se estender em uma região heterogênea mais ampla. Isso não traz nenhuma complicação adicional.

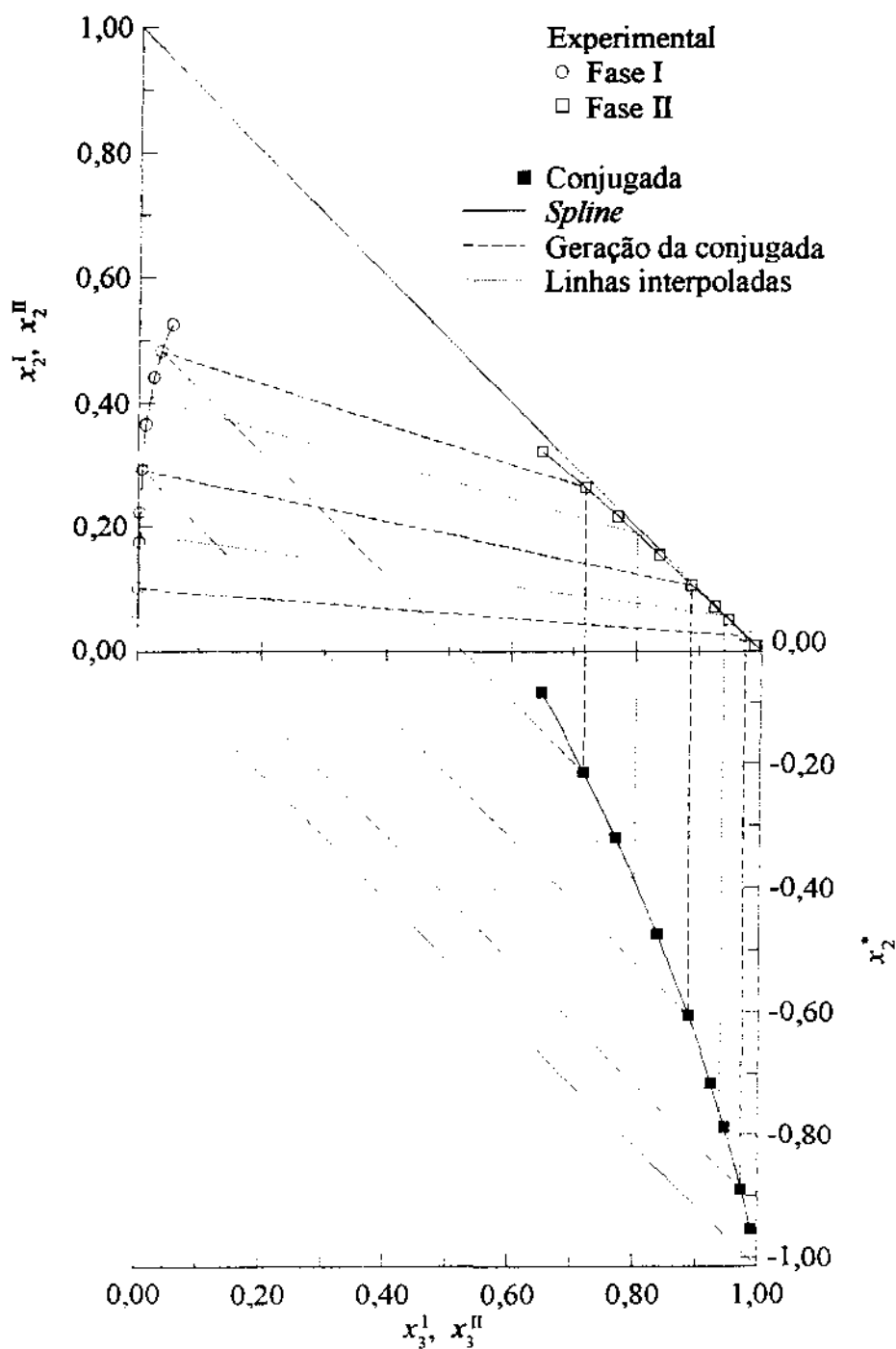


Figura B.1-1. Aplicação da metodologia para o sistema água (1)/ácido acético (2)/tetraclorometano (3) a 25°C. Dados experimentais de Sørensen e Arlt (1980). As linhas tracejadas mostram a obtenção da curva conjugada a partir dos dados experimentais. As linhas pontilhadas ilustram a interpolação das linhas de amarração.

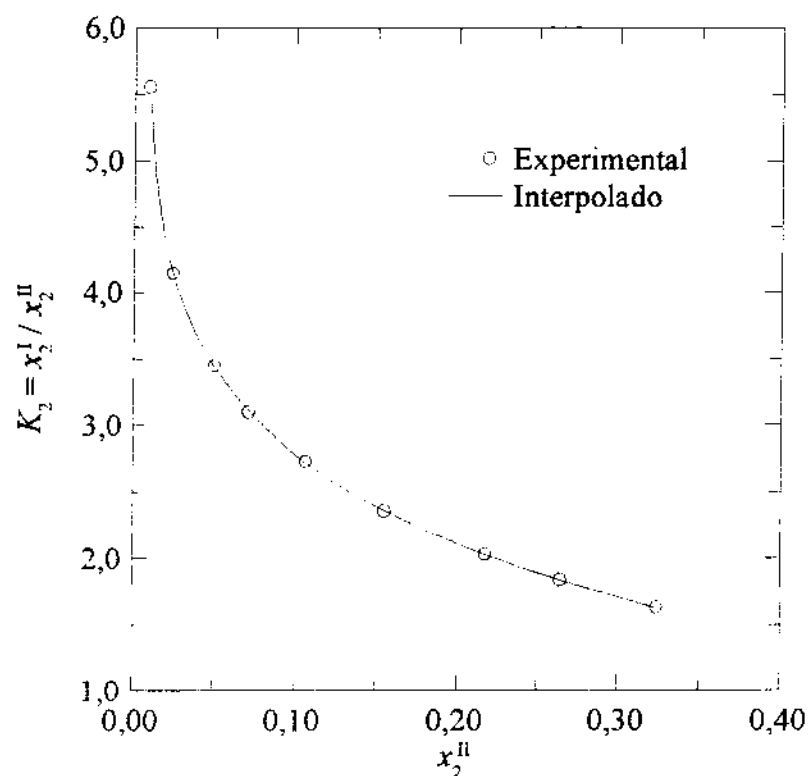


Figura B.1-2. Coeficientes de distribuição do ácido acético no sistema água (1)/ácido acético (2)/tetraclorometano (3) a 25°C. Dados experimentais de Sørensen e Arlt (1980).

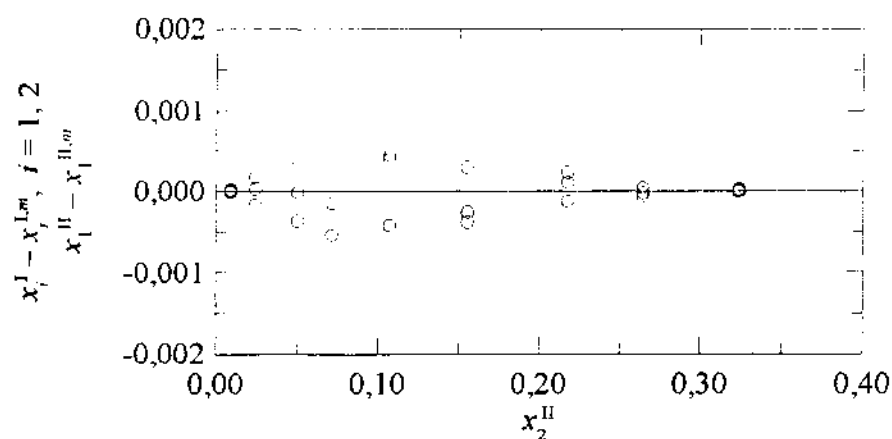


Figura B.1-3. Dispersão das frações molares das linhas de amarração interpoladas em cada ponto experimental. Sistema água (1)/ácido acético (2)/tetraclorometano (3) a 25°C.

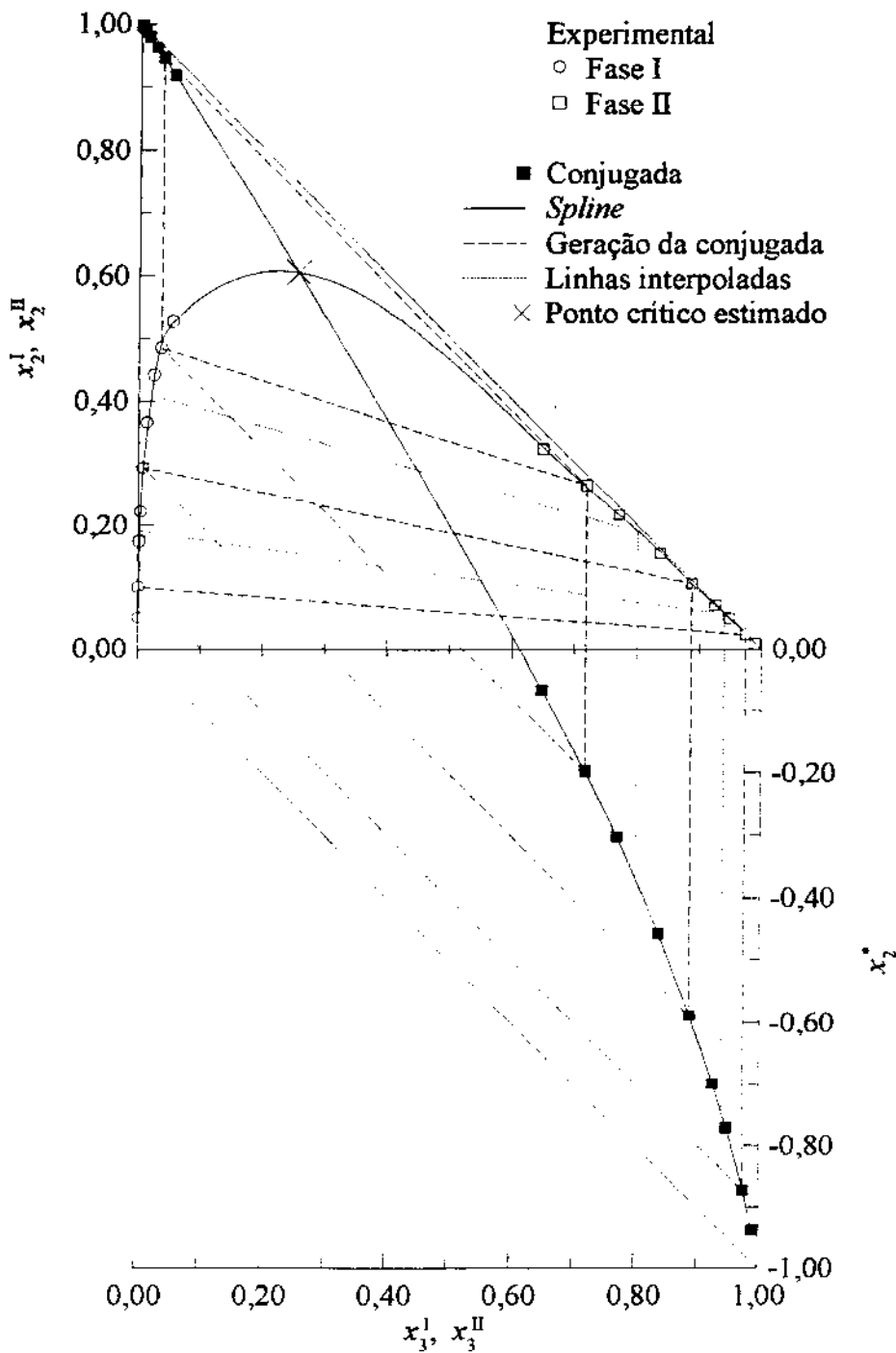


Figura B.1-4. Estimativa do ponto crítico para o sistema água (1)/ácido acético (2)/tetraclorometano (3) a 25°C. Dados experimentais de Sørensen e Arlt (1980). As linhas tracejadas mostram a obtenção da curva conjugada a partir dos dados experimentais. As linhas pontilhadas ilustram a interpolação das linhas de amarração.

B.2. Calibragem dos Termômetros de Resistência

As medidas de temperatura foram feitas com termômetros de resistência de platina PT100 Ω . Para converter a resistência medida foi usado um indicador digital modelo PJ-Ih. Ambos os equipamentos foram manufaturados pela Ecil S.A. Para ser possível o trabalho experimental com mais de uma célula de ELL simultaneamente, foram empregados dois termômetros de resistência, identificados neste tópico com os números “1” e “2”.

Antes de serem usados, os termômetros de resistência foram calibrados com termômetros padrões. Para cobrir toda a faixa de temperatura de interesse, foram utilizados três termômetros padrões de mercúrio em vidro da Ever Ready Thermometer Co., Inc., identificados na Tabela B.2-1. Estes termômetros foram aferidos de acordo com a escala internacional de temperaturas de 1990 (ITS-90), e termômetros padrões do National Institute of Standards and Technology (NIST), Estados Unidos da América.

Os termômetros listados na Tabela B.2-1 são de imersão total do bulbo e da coluna de líquido. Antes de seu uso, foram levados em conta as recomendações contidas no relatório de calibragem de cada um deles e também aquelas apresentadas por Ween (1968). Um dos procedimentos foi manter os termômetros sob uma temperatura em torno de 20°C por mais de 4 dias. Outro procedimento, descrito a seguir, foi a determinação do ponto de gelo dos termômetros para identificar alterações no volume do bulbo devido ao envelhecimento, e com isso atualizar as correções da escala de leitura.

Tabela B.2-1. Termômetros padrões utilizados.

	Faixa	Graduação
T1	-8 a +32°C	0,1°C
T2	+25 a +55°C	0,1°C (Escala auxiliar a 0°C)
T3	+50 a +80°C	0,1°C (Escala auxiliar a 0°C)

Determinação do Ponto de Gelo

A água utilizada para formar a mistura água-gelo foi destilada e deionizada com resinas trocadoras de íons manufaturadas pela Permution Equipamentos e Produtos Químicos Ltda. Esta mistura foi produzida em um béquer, submetido à um banho-maria de acetona e dióxido de carbono sólido, sempre sob agitação para evitar a formação de blocos de gelo muito grandes. A agitação magnética era auxiliada por um bastão de vidro. Após formada a “suspensão” de gelo em água, o recipiente foi mantido isolado por isopor e os termômetros mergulhados, sempre mantida uma leve agitação da mistura água-gelo. A temperatura foi lida com o auxílio de uma lente de aumento, dotada de uma referência para assegurar que a leitura fosse feita na direção adequada, a horizontal. Os valores obtidos são mostrados na Tabela B.2-2, juntamente com as novas correções a serem usadas, de acordo com a recomendação do relatório de calibragem.

Tabela B.2-2. Pontos de gelo obtidos e as novas correções a serem usadas.

Termômetro	Ponto de gelo °C	Leitura no termômetro °C	Correção antiga °C	Correção atual °C
T1	-0,01	-7,00	-0,06	-0,05
		0,00	0,00	0,01
		10,00	0,00	0,01
		20,00	0,00	0,01
		30,00	0,00	0,01
T2	-0,02	0,00	0,00	0,02
		25,00	0,02	0,04
		35,00	0,02	0,04
		45,00	0,00	0,02
		55,00	0,04	0,06
T3	-0,04	-0,02	0,02	0,06
		50,00	0,00	0,04
		60,00	0,02	0,06
		70,00	-0,02	0,02
		80,00	0,00	0,04

Coleta das Temperaturas

Para coletar as temperaturas indicadas nos termômetros de mercúrio e nos termômetros de resistência, foi usada uma proveta de 1 litro para permitir a imersão do bulbo e da coluna de mercúrio dos termômetros padrões. A proveta foi isolada com isopor e estabelecida a circulação da água do banho termostático em seu interior. A montagem foi a mesma utilizada para a célula de ELL, esquematizada na Figura B.4-2 na página 247. Neste caso, a célula de ELL foi substituída pela proveta.

Tanto o termômetro de mercúrio padrão em uso como os termômetros de resistência foram introduzidos na água em reciclagem dentro da proveta. Após estar estabilizada a temperatura da água do banho, as leituras foram tomadas em intervalos de 1 minuto, durante um período de uma hora.

Para obter a correção de cada termômetro de resistência foram usados os valores médios das leituras efetuadas durante o intervalo de leitura. Este procedimento foi adotado pelo fato de estarem sendo calibrados equipamentos de natureza diferente do padrão. Os termômetros de mercúrio em vidro possuem velocidades de resposta diferentes das apresentadas pelos termômetros de resistência, nos quais é imediata por se tratar de uma resistência de platina altamente sensível. Dessa forma, a leitura simultânea no termômetro de mercúrio certamente não corresponde à leitura efetuada no termômetro de resistência. Além disso, a leitura simultânea é algo bastante difícil, pois para que seja feita no termômetro de mercúrio demanda-se um tempo maior do que no indicador digital do termômetro de resistência. Assim, o uso das médias foi considerado mais adequado.

Este procedimento foi efetuado para temperaturas em torno de 20, 30, 40, 50, 60 e 70°C a fim de cobrir toda a faixa de interesse. Os valores médios das leituras tomadas são apresentados na Tabela B.2-3.

Antes de proceder com a correção das temperaturas lidas nos termômetros de resistência, faz-se necessário um breve comentário sobre os desvios padrões das leituras efetuadas no termômetro de mercúrio e nos termômetros de resistência. Conforme apresentado na Tabela B.2-3, as temperaturas foram lidas nos termômetros de mercúrio com dois dígitos

após o ponto decimal, embora a graduação do termômetro fosse 0,1°C. A rigor, essas leituras deveriam apresentar apenas um dígito após o ponto decimal.

Entretanto, conforme esclarecido por Barford (1985), entenda-se por equipamento não só a aparelhagem de laboratório e sim esta juntamente com o operador. Neste caso, o operador (o autor) foi capaz de estimar a leitura entre duas marcas sucessivas da graduação de 0,1°C com o auxílio da lente de aumento e do guia para leitura na horizontal. Assim sendo, a precisão do novo “equipamento”, termômetro com graduação 0,1°C, banho termostático e operador com lente de aumento, deve ser melhor do que os 0,05°C inicialmente esperados. Com essa consideração, foi adotado o segundo dígito após o ponto decimal em todas as leituras. Entretanto, o desvio padrão de 0,05°C foi mantido para as leituras no termômetro. Conforme Barford (1985) chama a atenção, é mais seguro superestimar do que subestimar os erros.

Tabela B.2-3. Médias das temperaturas lidas e desvios padrões adotados.

	Termômetro de mercúrio padrão		Termômetro de resistência “1”		Termômetro de resistência “2”	
	T^m °C	σ_T^+ °C	θ_1^m °C	$\sigma_{\theta_1}^\ddagger$ °C	θ_2^m °C	$\sigma_{\theta_2}^\ddagger$ °C
T1	20,13	0,05	19,76	0,03	20,42	0,03
T2	30,06	0,05	29,69	0,04	30,31	0,05
T2	40,04	0,05	39,58	0,05	40,22	0,04
T2	50,08	0,05	49,64	0,04	50,25	0,04
T3	60,06	0,05	59,56	0,05	60,21	0,04
T3	70,02	0,05	69,53	0,04	70,19	0,05

⁺Assumido de acordo com a graduação do termômetro.

[‡]Adotado como o desvio máximo observado em relação à média.

O indicador do termômetro de resistência apresenta a leitura na forma digital, com duas casas após a vírgula. Assim, o desvio padrão esperado para essa leitura é de 0,01°C. Entretanto, deve ser lembrado que como parte do “equipamento” de medida da temperatura fazia parte um banho termostático com reciclagem externa de água. Qualquer banho não

mantém uma temperatura absolutamente constante e sim oscila em torno de uma média. Os banhos utilizados, marca MLW, modelos MK 70 (usado de 20 a 60°C) e UH 16 (usado a 70°C) apresentam um controle dentro de $\pm 0,02^\circ\text{C}$, segundo o fabricante. Entretanto, com a ligação externa que é difícil de isolar completamente, esse desvio torna-se mais pronunciado. Devido a alta sensibilidade do sensor de platina, as oscilações foram captadas pelos termômetros de resistência, resultando no desvio padrão mais elevado, na faixa de 0,03-0,05°C, conforme mostrado na Tabela B.2-3. Esses desvios padrões foram as oscilações máximas observadas.

Correção das Leituras nos Termômetros de Resistência

Para se obter a temperatura verdadeira, um fator de correção precisa ser aplicado à temperatura lida no termômetro de resistência. Durante as medidas experimentais, é necessário que isso seja feito de forma rápida e prática. Assim, as temperaturas reais médias, T^m , e as médias das lidas nos dois termômetros de resistência, \mathcal{G}_1^m e \mathcal{G}_2^m , apresentadas na Tabela B.2-3, foram correlacionadas por um modelo usando o princípio da máxima verossimilhança (PMV).

Assumindo que o termômetro de resistência apresenta uma defasagem constante em relação ao termômetro padrão, na faixa de temperatura usada, o modelo para a correção é linear do tipo

$$T(\mathcal{G}) = \mathcal{G} + \theta \quad (\text{B.2-1})$$

em que a correção θ é o parâmetro a ser estimado pelo PMV.

Para o PMV, a equação (B.2-1) pode ser escrita como

$$\mathbf{Y} = \mathbf{f}(\mathbf{X}, \theta) \quad (\text{B.2-2})$$

em que \mathbf{Y} é uma matriz de dimensões $N \times 1$ contendo os valores verdadeiros da variável dependente, a temperatura real T , nos N pontos medidos, 6 neste caso. O vetor \mathbf{X} , também $N \times$

1, contém os valores verdadeiros das variáveis independentes, as temperaturas do termômetro de resistência ϑ . A matriz θ contém o parâmetro do modelo linear a ser estimado, θ , ou seja, é uma matriz 1×1 .

O modelo da equação (B.2-1) constitui um dos casos mais simples de aplicação do PMV: é um modelo explícito na variável dependente, a temperatura real T , é a única restrição, há apenas uma variável independente em cada medida, a temperatura lida no termômetro de resistência ϑ , e há apenas um parâmetro a ser estimado. Essas características permitem obter uma solução analítica para o parâmetro a ser estimado e os valores verdadeiros das variáveis.

A dedução das equações é feita seguindo os mesmos passos descritos no tópico A.1 na página 213, adotando as condições (A.1-1) e (A.1-2) necessárias para minimizar a função objetivo (2.1-6), notando que a linearização efetuada na equação (A.1-3) não é necessária. Considerando as simplificações citadas acima, a equação final para o parâmetro é dada por

$$\theta = \frac{\sum_{j=1}^N \left(\frac{Y_j^m - X_j^m}{\sigma_{X_j}^2 + \sigma_{Y_j}^2} \right)}{\sum_{j=1}^N \left(\frac{1}{\sigma_{X_j}^2 + \sigma_{Y_j}^2} \right)} \quad (\text{B.2-3})$$

e para os valores verdadeiros das variáveis independentes por

$$X_j = \frac{Y_j^m \sigma_{Y_j}^2 + X_j^m \sigma_{X_j}^2 - \theta \sigma_{X_j}^2}{\sigma_{X_j}^2 + \sigma_{Y_j}^2}, \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (\text{B.2-4})$$

A variância s_θ do parâmetro estimado é calculada por

$$s_\theta = \sigma_\theta^2 = \frac{s}{\sum_{j=1}^N \left(\frac{1}{\sigma_{X_j}^2 + \sigma_{Y_j}^2} \right)} \quad (\text{B.2-5})$$

A raiz quadrada de s_θ fornece uma estimativa da incerteza no parâmetro estimado θ . A variância estimada do ajuste s para este caso simplificado é dada por

$$s = \frac{S}{N - 1} \quad (\text{B.2-6})$$

e a função máxima verossimilhança a ser minimizada, equação (2.1-6), por

$$S = \sum_{j=1}^N \left[\left(\frac{T_j - T_j^m}{\sigma_{T_j}} \right)^2 + \left(\frac{\vartheta_j - \vartheta_j^m}{\sigma_{\vartheta_j}} \right)^2 \right] \quad (\text{B.2-7})$$

em que há as correspondências de T com Y e ϑ com X .

Os resultados da aplicação da metodologia para estimar as correções dos termômetros de resistência estão resumidos nas Tabelas B.2-4 e B.2-5. As curvas calculadas com os parâmetros estimados, apresentados na Tabela B.2-4, são mostradas nas Figuras B.2-1 e B.2-2.

As variâncias do ajuste, apresentadas na Tabela B.2-4, são praticamente iguais para os dois termômetros de resistência, como era de se esperar já que são equipamentos da mesma natureza. A Tabela B.2-5 mostra que em todos os pontos os desvios dos valores verdadeiros estimados das variáveis em relação aos respectivos experimentais estão dentro da faixa daqueles assumidos previamente, exceto em um ponto para o termômetro de resistência "2". Neste ponto, entretanto, o desvio pode cair na faixa assumida se for considerado o desvio estimado no parâmetro. Isso demonstra que o modelo assumido para a correção da temperatura, equação (B.2-1), é adequado para fins práticos.

O valor do desvio padrão a ser adotado para uma temperatura corrigida com os parâmetros da Tabela B.2-4 pode ser estimado considerando a propagação de erros. Aplicando à equação (B.2-1) tem-se

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_T &= \sqrt{\left(\frac{\partial T}{\partial \vartheta} \right)^2 \sigma_{\vartheta}^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial \theta} \right)^2 \sigma_{\theta}^2} \\ &= \sqrt{\sigma_{\vartheta}^2 + \sigma_{\theta}^2} \end{aligned} \quad (\text{B.2-8})$$

Usando os valores de σ_{ϑ} da Tabela B.2-3 e de σ_{θ} da Tabela B.2-4, os desvios padrões estimados pela equação (B.2-8) são da mesma magnitude daqueles adotados para os termômetros, ou seja, 0,05°C. Este é o desvio padrão assumido para as medidas de temperatura efetuadas neste trabalho.

A calibragem efetuada foi verificada periodicamente a cada 3 meses durante o trabalho experimental. Diferenças encontradas sempre estiveram dentro dos desvios padrões esperados.

Tabela B.2-4. Correções estimadas.

Termômetro de resistência	Função objetivo	Variância	Correção estimada °C
"1"	3,98	0,80	$0,43 \pm 0,02$
"2"	3,94	0,79	$-0,21 \pm 0,02$

Tabela B.2-5. Temperaturas e desvios estimados pelo PMV.

T^m °C	σ_T °C	T °C	$T - T^m$ °C	\mathcal{T}^m °C	$\sigma_{\mathcal{T}}$ °C	\mathcal{T} °C	$\mathcal{T} - \mathcal{T}^m$ °C
Termômetro de resistência "1"							
20,13	0,05	20,17	0,04	19,76	0,03	19,74	-0,02
30,06	0,05	30,10	0,04	29,69	0,04	29,67	-0,02
40,04	0,05	40,02	-0,02	39,58	0,05	39,59	0,01
50,08	0,05	50,07	-0,01	49,64	0,04	49,64	0,00
60,06	0,05	60,02	-0,04	59,56	0,05	59,59	0,03
70,02	0,05	69,98	-0,04	69,53	0,04	69,55	0,02
		Média:	0,04				0,02
Termômetro de resistência "2"							
20,13	0,05	20,19	0,06	20,42	0,03	20,40	-0,02
30,06	0,05	30,08	0,02	30,31	0,05	30,29	-0,02
40,04	0,05	40,02	-0,02	40,22	0,04	40,23	0,01
50,08	0,05	50,05	-0,03	50,25	0,04	50,26	0,01
60,06	0,05	60,02	-0,04	60,21	0,04	60,23	0,02
70,02	0,05	70,00	-0,02	70,19	0,05	70,21	0,02
		Média:	0,04				0,02

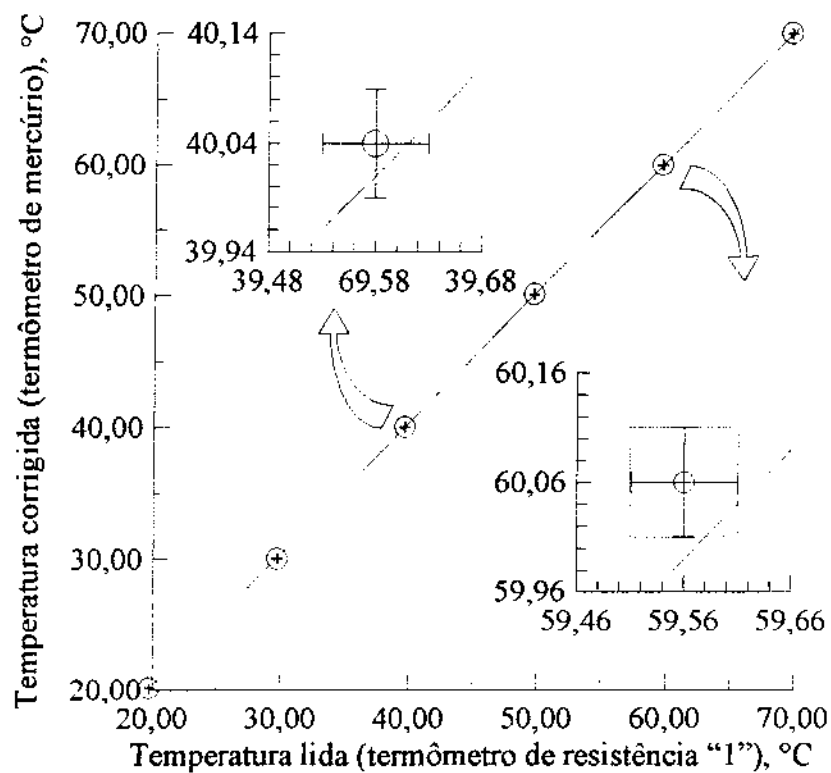


Figura B.2-1. Temperatura real T e leitura ϑ_1 no termômetro de resistência "1".

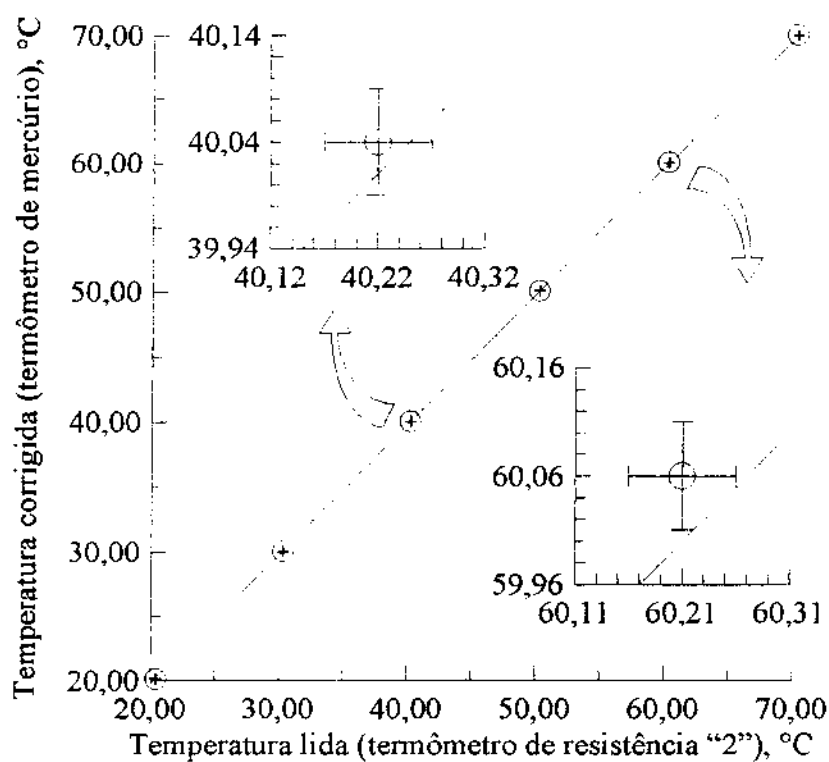


Figura B.2-2. Temperatura real T e leitura ϑ_2 no termômetro de resistência "2".

B.3. Calibragem do Equipamento de Análise

As análises das composições das fases em equilíbrio foram efetuadas com um cromatógrafo a gás Varian STAR 3400 CX, acoplado a um integrador eletrônico IBDHTM. Foi usado o detetor de condutividade térmica e hidrogênio ultra puro, de origem eletrolítica, 99,999% (CG), como gás de arraste.

Um padrão diferente para cada fase foi preparado gravimetricamente, o mais próximo possível da mistura a ser analisada. A mesma quantidade de solvente adicionado às amostras foi adicionada ao padrão para garantir que a mistura fosse homogênea. Foram usadas as mesmas condições de operação do cromatógrafo e da coluna adotadas durante as análises. As quantidades de solvente empregadas, o tipo de coluna usado na separação dos componentes, e as condições de operação do cromatógrafo estão resumidos na Tabela B.3-1.

Os padrões foram preparados diariamente e injetados sempre antes das análises. Cada padrão foi analisado pelo menos três vezes, sendo o valor final do fator de resposta relativo tomado como a média entre todas as análises. Para os sistemas teste foi adotado o etanol como referência. Para os demais sistemas foi sempre usado o hidrocarboneto aromático.

Com os fatores de resposta relativos do detetor assim determinados, as frações molares medidas gravimetricamente puderam ser reproduzidas em $\pm 0,003$. Os desvios das frações molares obtidas com os fatores de resposta médios para cada padrão são apresentados na parte (a) das Figuras B.3-1 a B.3-5. São os desvios das composições obtidas em cada análise do padrão em relação às composições medidas gravimetricamente.

Na parte (b) das Figuras B.3-1 a B.3-5 estão antecipados os desvios obtidos nas análises das fases em equilíbrio durante o levantamento experimental. Correspondem aos desvios de cada análise em relação às composições médias tomadas após pelo menos três análises. Como pode ser observado, tanto para os padrões como para as análises das linhas de amarração, os desvios padrões ficaram na faixa de $\pm 0,003$.

Tabela B.3-1. Resumo das condições operacionais do cromatógrafo a gás.

Mistura	Coluna empacotada		Injetor °C	Detetor °C Bloco/Filamento	Gás de arraste [†] ml/min	Solvente		Referência	Quantidade injetada, µl		
	Tipo	Temperatura °C				Substância	% em volume		Fase I [‡]	Fase II [§]	
1. Água 2. Etanol 3. Ciclohexano	^a	180(1 min)-210 30°C/min	200	230/260	36	Acetona	50	50	Etanol	1,4	1,4
1. Ciclohexano 3. DMF	^b	85(1 min)-180 30°C/min	210	240/270	30	Etanol	50	50	Ciclohexano	1,2	1,0
1. Ciclohexano 2. Benzeno 3. DMF	^b	100(1 min)-205 30°C/min	240	250/280	30	1,4-Dioxano	50	50	Benzeno	1,4	1,2
1. Ciclohexano 2. Benzeno 4. EG	^b	100(1 min)-205 30°C/min	240	250/280	30	1,4-Dioxano	75	50	Benzeno	1,4	1,0
1. Ciclohexano 2. Benzeno 3. DMF 4. EG	^b	100(1 min)-205 30°C/min	240	250/280	30	1,4-Dioxano	50	50	Benzeno	1,4	1,2
1. <i>n</i> -Heptano 3. DMF	^b	90(1 min)-180 30°C/min	210	240/270	30	Etanol	50	50	<i>n</i> -Heptano	1,2	1,0
1. <i>n</i> -Heptano 2. Tolueno 3. DMF	^b	90(1 min)-180 30°C/min	210	240/270	30	Etanol	50	50	Tolueno	1,2	1,0
1. <i>n</i> -Heptano 2. Tolueno 4. EG	^b	90(1 min)-205 30°C/min	240	250/295	30	Etanol	50	50	Tolueno	1,2	1,0

Tabela B.3-1. (Continuação)

Mistura	Coluna empacotada		Injetor °C	Detetor °C Bloco/Filamento	Gás de arraste [†] ml/min	Solvente			Referência	Quantidade injetada, µl	
	Tipo	Temperatura °C				Substância	% em volume			Fase I [‡]	Fase II [§]
1. <i>n</i> -Heptano 2. Tolueno 3. DMF 4. EG	^b	90(1 min)-205 30°C/min	240	250/295	30	Etanol	50	50	Tolueno	1,2	1,0
1. Ciclohexano 2. Benzeno 4. DEG	^b	100(1 min)-220 30°C/min	290	300/335	35	1,4-Dioxano	50	100	Benzeno	1,2	1,0
1. Ciclohexano 2. Benzeno 3. DMF 4. DEG	^b	100(1 min)-220 30°C/min	290	300/335	35	1,4-Dioxano	50	100	Benzeno	1,2	1,0
1. <i>n</i> -Heptano 2. Tolueno 4. DEG	^b	90(1 min)-220 30°C/min	290	300/335	35	Etanol	50	100	Tolueno	1,2	1,0
1. <i>n</i> -Heptano 2. Tolueno 3. DMF 4. DEG	^b	90(1 min)-220 30°C/min	290	300/335	35	Etanol	50	75	Tolueno	1,2	1,0

^a PorapakTM Q, 80/100, aço inox, 2m × 1/8".

^b 10% CarbowaxTM 20M sobre ChromosorbTM W-HP, 80/100, aço inox, 2m × 1/8".

[†] Hidrogênio ultra puro, de origem eletrolítica, 99,999% (CG), foi usado como gás de arraste em todos os casos.

[‡] Rica no componente 1.

[§] Rica nos componentes 3 e/ou 4.

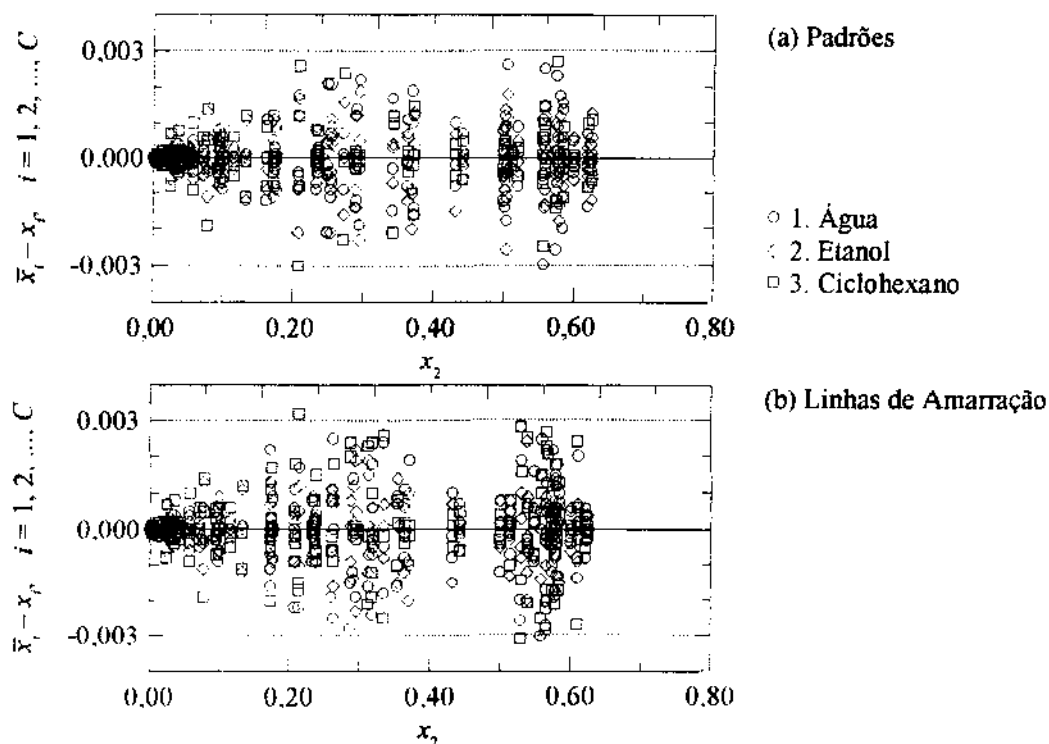


Figura B.3-1. Desvios observados nas análises por cromatografia gasosa para o sistema teste água (1)/etanol (2)/ciclohexano (3).

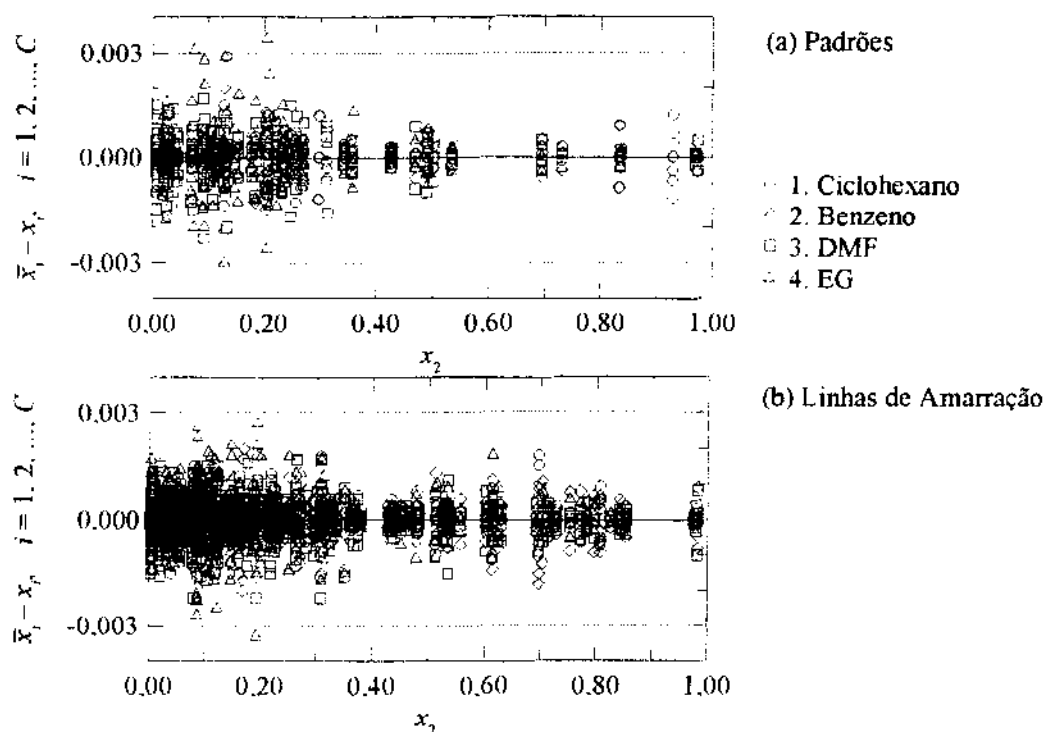


Figura B.3-2. Desvios observados nas análises por cromatografia gasosa para os sistemas ciclohexano (1)/DMF (3), ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3), ciclohexano (1)/benzeno (2)/EG (4), e ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3)/EG (4).

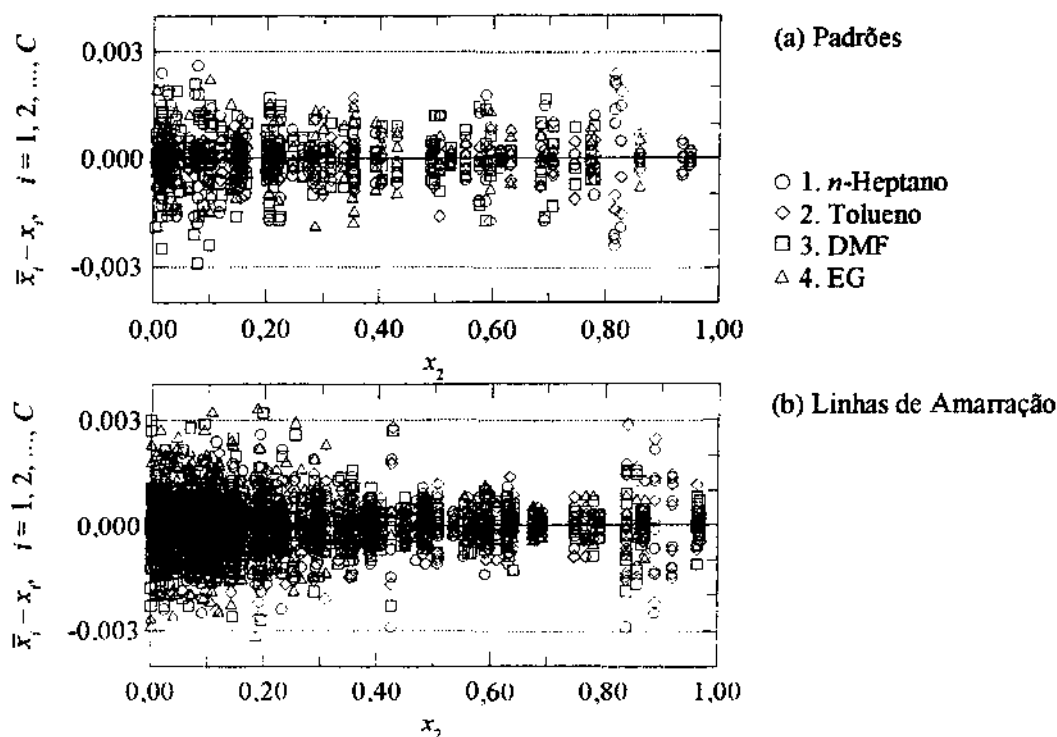


Figura B.3-3. Desvios observados nas análises por cromatografia gasosa para os sistemas *n*-heptano (1)/DMF (3), *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3), *n*-heptano (1)/tolueno (2)/EG (4), e *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4).

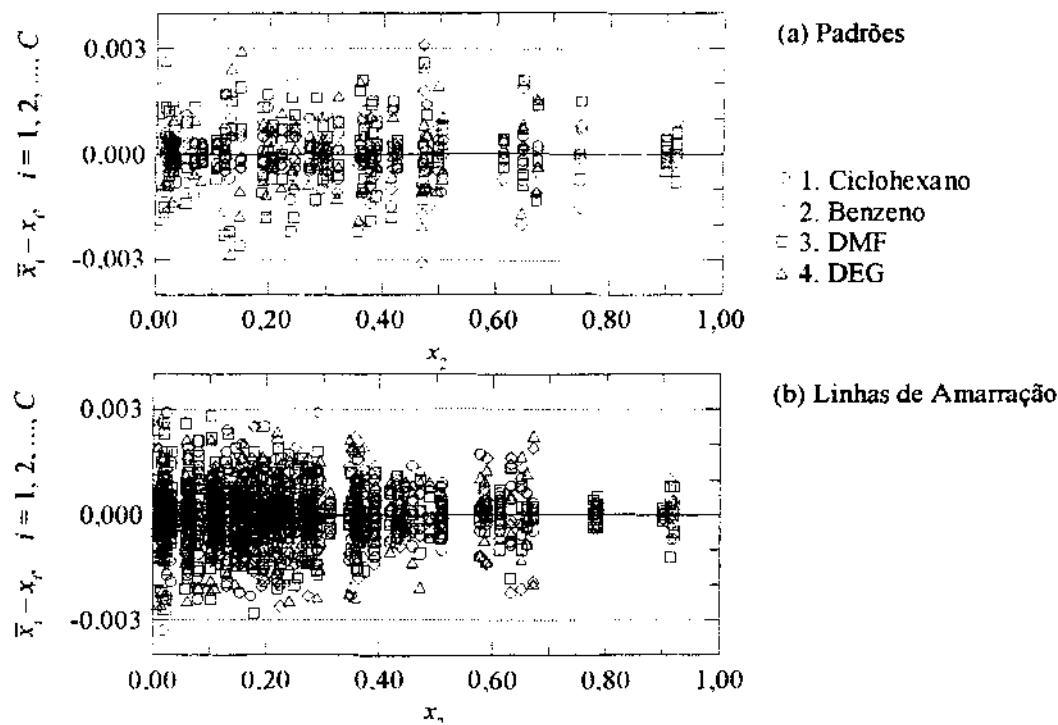


Figura B.3-4. Desvios observados nas análises por cromatografia gasosa para os sistemas ciclohexano (1)/benzeno (2)/DEG (4) e ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3)/DEG (4).

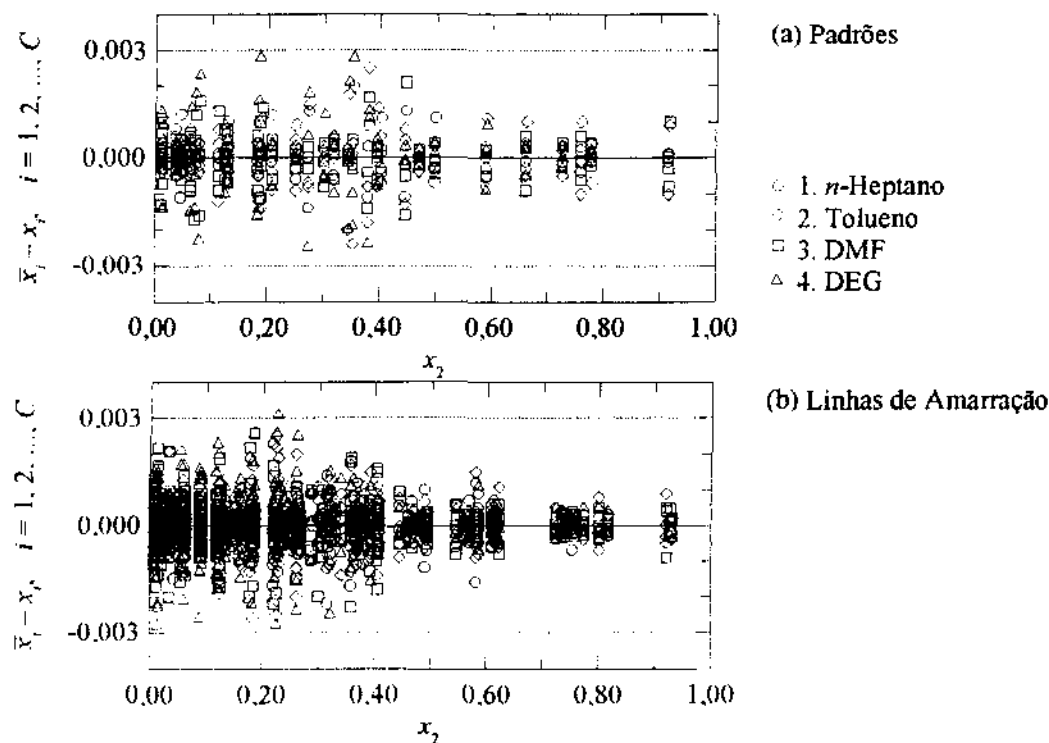


Figura B.3-5. Desvios observados nas análises por cromatografia gasosa para os sistemas *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DEG (4) e *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4).

B.4. Célula de ELL

As células de ELL construídas e utilizadas são resultado de um aprimoramento efetuado em vários trabalhos (Bueno, 1990; Andrade, 1991; Vianna, 1991; Stragevitch, 1992). Em relação ao último, duas alterações substanciais foram realizadas: adaptação da célula para que fosse empregado um termômetro de resistência para medir a temperatura, e ampliação do encamisamento a fim de envolver completamente a mistura na célula interna, melhorando o controle da temperatura.

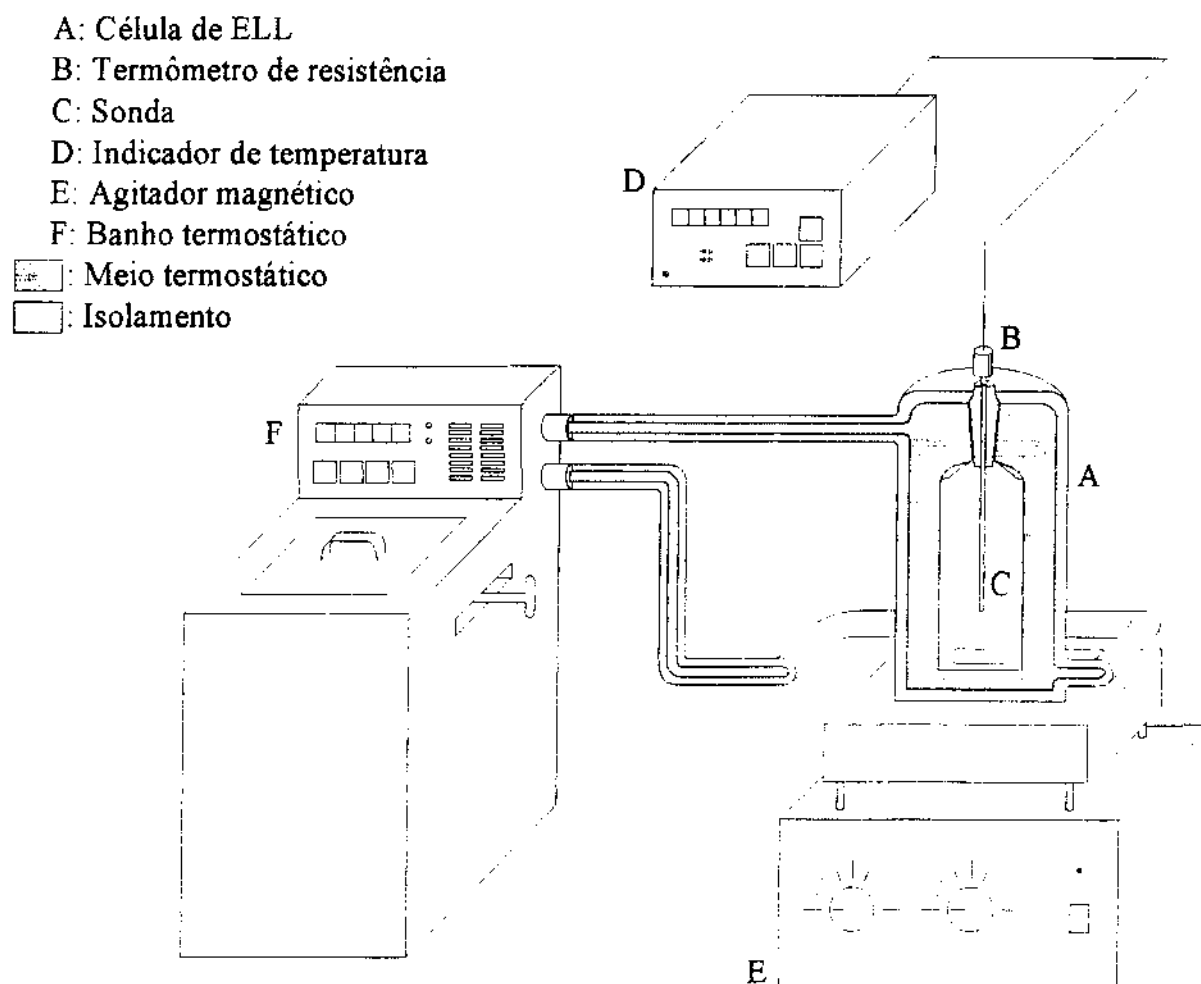


Figura B.4-2. Esquema da aparelhagem experimental para as medidas de ELL.

A célula é apresentada esquematicamente na Figura B.4-1. Foi construída em vidro. O volume útil da célula de equilíbrio interna é de aproximadamente 60 cm³. Para medir a temperatura da mistura na célula, foi empregado um termômetro de resistência de platina PT100 Ω . A vedação entre a sonda de aço inox e o vidro foi feita com um cilindro de Teflon. A junta pela qual foi inserida é esmerilhada. Os amostradores foram vedados com septos de borracha.

A montagem experimental envolvendo a célula de ELL é apresentada esquematicamente na Figura B.4-2. O banho termostático utilizado, marca MLW, modelo MK 70, com a ligação externa manteve a temperatura controlada dentro de $\pm 0,05^\circ\text{C}$. O termômetro de resistência de

platina PT100 Ω , e o indicador digital modelo PJ-Ih para a conversão da resistência medida, foram manufaturados pela Ecil S.A. Os termômetros de resistência foram calibrados com o auxílio de termômetros padrões. O procedimento de calibragem é apresentado no tópico B.2, na página 231. O agitador magnético foi empregado para promover o contato entre as fases na célula de equilíbrio, dentro da qual foi usada uma barra magnética revestida com Teflon.

O manto usado para isolar a célula, recheado com lã de vidro, podia ser aberto para visualizar o que estava ocorrendo no interior da célula. A observação visual é extremamente importante nas medidas de dados experimentais de ELL. Com isso é possível inspecionar a agitação, constatar a separação de fases com quantidades impróprias para uma amostragem segura, bem como detectar a ocorrência de miscibilidade total.

Embora na Figura B.4-2 esteja representada somente uma célula de ELL, na prática podem ser usadas diversas, conectadas em série, ligando a saída do fluido termostático da anterior com a seguinte. Durante o levantamento experimental efetuado neste trabalho, foi empregada uma série de duas ou três células diferentes.

B.5. Listagem dos Sistemas Teste

As linhas de amarração medidas neste trabalho para o sistema teste água (1)/etanol (2)/ciclohexano (3), a 25 e 50°C, são apresentadas na Tabela B.5-1. A técnica experimental utilizada está descrita no tópico 3.1 na página 26. Os diagramas de ELL também são apresentados no tópico 3.1, na página 28. Conforme discutido naquele tópico, as frações molares foram reprodutíveis dentro de $\pm 0,003$. O desvio padrão para as medidas de temperatura é $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Todas as linhas de amarração foram medidas na pressão atmosférica, aproximadamente.

Na Tabela B.5-1, dois “zeros” são usados para representar frações molares nulas: “0” significa que o pico do componente não foi detectado no cromatograma; “0,000” significa que foram detectados traços do componente, usualmente uma fração molar menor do que 5×10^{-4} .

Tabela B.5-1. Frações molares experimentais de ELL para o sistema água (1)/etanol (2)/ciclohexano (3).

Temperatura °C	Fase I			Fase II		
	Água	Etanol	Ciclohexano	Água	Etanol	Ciclohexano
25	0,971	0,029	0	0	0	1
	0,900	0,100	0	0,000	0,004	0,996
	0,824	0,176	0	0,001	0,012	0,987
	0,763	0,236	0,001	0,001	0,018	0,981
	0,702	0,295	0,003	0,001	0,023	0,976
	0,622	0,370	0,008	0,002	0,031	0,967
	0,543	0,441	0,016	0,002	0,040	0,958
	0,456	0,512	0,032	0,003	0,054	0,943
	0,358	0,580	0,062	0,006	0,078	0,916
	0,264	0,624	0,112	0,010	0,115	0,875
	0,188	0,620	0,192	0,034	0,172	0,794
	0,158	0,609	0,233	0,027	0,214	0,759
	0,138	0,599	0,263	0,026	0,236	0,738
	0,129	0,582	0,289	0,034	0,260	0,706
	0,122	0,565	0,313	0,040	0,287	0,673
	0,110	0,547	0,343	0,046	0,312	0,642
	0,105	0,529	0,366	0,050	0,334	0,616
	0,099	0,513	0,388	0,053	0,354	0,593
50	0,971	0,029	0	0,000	0,003	0,997
	0,901	0,099	0,000	0,001	0,012	0,987
	0,826	0,174	0,000	0,001	0,025	0,974
	0,765	0,233	0,002	0,003	0,036	0,961
	0,705	0,291	0,004	0,003	0,044	0,953
	0,625	0,364	0,011	0,005	0,057	0,938
	0,546	0,431	0,023	0,007	0,072	0,921
	0,459	0,498	0,043	0,010	0,095	0,895
	0,355	0,557	0,088	0,015	0,132	0,853
	0,304	0,573	0,123	0,029	0,173	0,798
	0,264	0,577	0,159	0,034	0,208	0,758
	0,235	0,572	0,193	0,047	0,238	0,715
	0,219	0,564	0,217	0,052	0,263	0,685
	0,190	0,538	0,272	0,075	0,318	0,607

B.6. Listagem dos Sistemas de Extração de Aromáticos

Neste tópico é apresentada a listagem dos dados experimentais dos sistemas de extração de aromáticos. Considerando as diferentes temperaturas, 53 diagramas de fases diferentes foram levantados, totalizando 404 linhas de amarração.

O procedimento experimental encontra-se descrito no tópico 3.2 na página 35. As frações molares foram reprodutíveis dentro de $\pm 0,003$. O desvio padrão para as medidas de temperatura é $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$. As linhas de amarração foram medidas na pressão atmosférica, aproximadamente. Para encontrar rapidamente a listagem dos dados ou o diagrama de fases de um sistema específico use o guia da Tabela B.6-1.

Nas tabelas que apresentam a listagem dos dados experimentais, dois tipos de “zeros” são usados para representar frações molares nulas: “0” significa que o pico do componente não foi detectado no cromatograma; “0,000” significa que foram detectados traços do componente, usualmente uma fração molar menor do que 5×10^{-4} .

Tabela B.6-1. Guia para acessar rapidamente a listagem dos dados e os diagramas experimentais de ELL obtidos neste trabalho.

Sistema(s)			Página onde encontrar (entre parênteses)				
			Tabela com dados 25, 40 e 55°C	Figura com diagrama de ELL			Influência de <i>T</i>
				25°C	40°C	55°C	
1	Ciclohexano Benzeno EG		B.6-2 (254)	B.6-1a (255)	B.6-1b (255)	B.6-1c (256)	B.6-1d (256)
2	Ciclohexano Benzeno DMF EG	<i>R</i> = 1/3 <i>R</i> = 1/1 <i>R</i> = 3/1	B.6-3 (257)	B.6-2a (260) B.6-3a (262) B.6-4a (264)	B.6-2b (260) B.6-3b (262) B.6-4b (264)	B.6-2c (261) B.6-3c (263) B.6-4c (265)	B.6-2d (261) B.6-3d (263) B.6-4d (265)
3	Ciclohexano Benzeno DMF		B.6-4 (266)	B.6-5a (267)	B.6-5b (267)	Miscível	B.6-5c (268)
4	Ciclohexano DMF		B.6-5 (266)	B.6-5a (267)	B.6-5b (267)	Miscível	B.6-5c (268)
	1, 2, 3, 4	Influência de <i>R</i>	—	B.6-6a (269)	B.6-6b (269)	B.6-6c (270)	—
	1, 2, 3	Seletividades	—	B.6-7a (271)	B.6-7b (271)	B.6-7c (271)	B.6-7d (271)
5	<i>n</i> -Heptano Tolueno EG		B.6-6 (272)	B.6-8a (273)	B.6-8b (273)	B.6-8c (274)	B.6-8d (274)
6	<i>n</i> -Heptano Tolueno DMF EG	<i>R</i> = 1/3 <i>R</i> = 1/1 <i>R</i> = 3/1	B.6-7 (275)	B.6-9a (278) B.6-10a (280) B.6-11a (282)	B.6-9b (278) B.6-10b (280) B.6-11b (282)	B.6-9c (279) B.6-10c (281) B.6-11c (283)	B.6-9d (279) B.6-10d (281) B.6-11d (283)
(Continua)							

(Continua)

Tabela B.6-1. (Continuação)

Sistema(s)			Página onde encontrar (entre parênteses)				
			Tabela com dados 25, 40 e 55°C	Figura com diagrama de ELL			Influência de <i>T</i>
				25°C	40°C	55°C	
7	<i>n</i> -Heptano Tolueno DMF	B.6-8 (284)	B.6-12a (285)	B.6-12b (285)	B.6-12c (286)	B.6-12d (286)	
8	<i>n</i> -Heptano DMF	B.6-9 (284)	B.6-12a (285)	B.6-12b (285)	B.6-12c (286)	B.6-12d (286)	
5, 6, 7, 8	Influência de <i>R</i>	–	B.6-13a (287)	B.6-13b (287)	B.6-13c (288)	–	
5, 6, 7	Seletividades	–	B.6-14a (289)	B.6-14b (289)	B.6-14c (289)	B.6-14d (289)	
9	Ciclohexano Benzeno DEG	B.6-10 (290)	B.6-15a (291)	B.6-15b (291)	B.6-15c (292)	B.6-15d (292)	
10	Ciclohexano Benzeno DMF DEG	<i>R</i> = 1/3 <i>R</i> = 1/1 <i>R</i> = 3/1	B.6-11 (293)	B.6-16a (295) B.6-17a (297) B.6-18a (299)	B.6-16b (295) B.6-17b (297) B.6-18b (299)	B.6-16c (296) B.6-17c (298) B.6-18c (300)	B.6-16d (296) B.6-17d (298) B.6-18d (300)
9, 10, 3, 4	Influência de <i>R</i>	–	B.6-19a (301)	B.6-19b (301)	B.6-19c (302)	–	
9, 10, 3	Seletividades	–	B.6-20a (303)	B.6-20b (303)	B.6-20c (303)	B.6-20d (303)	
(Continua)							

(Continua)

Tabela B.6-1. (Continuação)

Sistema(s)			Página onde encontrar (entre parênteses)				
			Tabela com dados 25, 40 e 55°C	Figura com diagrama de ELL			Influência de T
				25°C	40°C	55°C	
11	<i>n</i> -Heptano Tolueno DEG		B.6-12 (304)	B.6-21a (305)	B.6-21b (305)	B.6-21c (306)	B.6-21d (306)
12	<i>n</i> -Heptano Tolueno DMF DEG	$R = 1/3$ $R = 1/1$ $R = 3/1$	B.6-13 (307)	B.6-22a (309) B.6-23a (311) B.6-24a (313)	B.6-22b (309) B.6-23b (311) B.6-24b (313)	B.6-22c (310) B.6-23c (312) B.6-24c (314)	B.6-22d (310) B.6-23d (312) B.6-24d (314)
11, 12, 7, 8	Influência de R	–		B.6-25a (315)	B.6-25b (315)	B.6-25c (316)	–
11, 12, 7	Seletividades	–		B.6-26a (317)	B.6-26b (317)	B.6-26c (317)	B.6-26d (317)
1, 2, 3, 9, 10	Efeito do glicol	–		B.6-27a (318)	B.6-27b (318)	B.6-27c (319)	–
5, 6, 7, 11, 12	Efeito do glicol	–		B.6-28a (320)	B.6-28b (320)	B.6-28c (321)	–

Tabela B.6-2. Frações molares experimentais de ELL para o sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/EG (4).

Temperatura °C	Fase I			Fase II		
	x_1	x_2	x_4	x_1	x_2	x_4
25	0,977	0,023	0	0,004	0,001	0,995
	0,873	0,127	0	0,004	0,006	0,990
	0,757	0,243	0	0,004	0,011	0,985
	0,638	0,362	0	0,003	0,016	0,981
	0,518	0,482	0	0,003	0,021	0,976
	0,395	0,605	0	0,002	0,026	0,972
	0,272	0,728	0,000	0,002	0,031	0,967
	0,146	0,854	0,000	0,001	0,036	0,963
	0,017	0,982	0,001	0	0,043	0,957
40	0,977	0,023	0	0,005	0,001	0,994
	0,873	0,127	0	0,005	0,006	0,989
	0,757	0,243	0	0,005	0,012	0,983
	0,638	0,362	0	0,004	0,017	0,979
	0,518	0,482	0	0,003	0,022	0,975
	0,396	0,604	0	0,003	0,027	0,970
	0,273	0,727	0,000	0,002	0,032	0,966
	0,146	0,853	0,001	0,001	0,038	0,961
	0,017	0,979	0,004	0,000	0,046	0,954
55	0,977	0,023	0	0,006	0,001	0,993
	0,874	0,126	0	0,005	0,007	0,988
	0,758	0,242	0	0,005	0,012	0,983
	0,639	0,361	0	0,005	0,018	0,977
	0,520	0,480	0,000	0,004	0,024	0,972
	0,397	0,602	0,001	0,003	0,029	0,968
	0,273	0,724	0,003	0,003	0,035	0,962
	0,146	0,847	0,007	0,002	0,042	0,956
	0,017	0,976	0,007	0,000	0,050	0,950

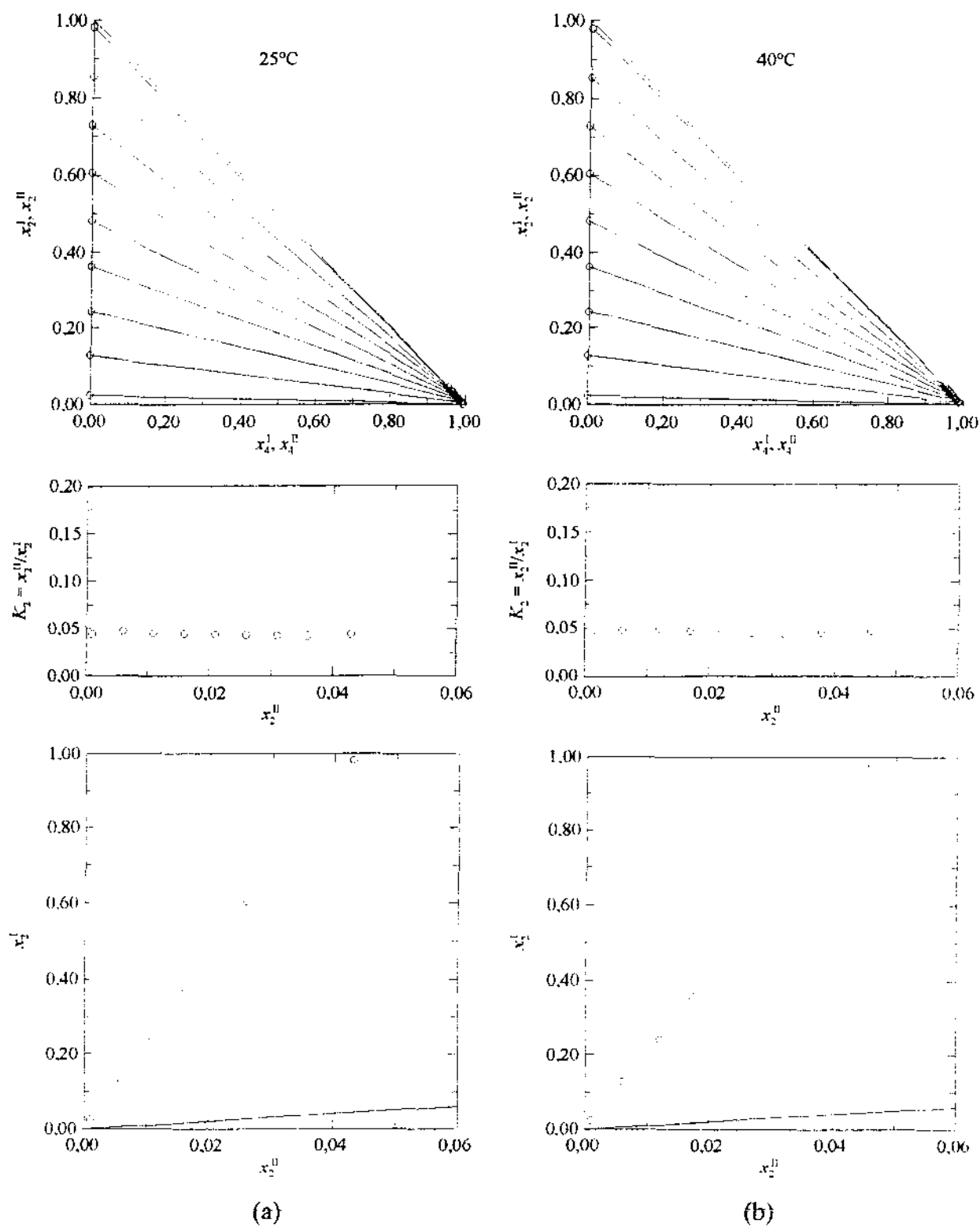


Figura B.6-1. Sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/EG (4). (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.]

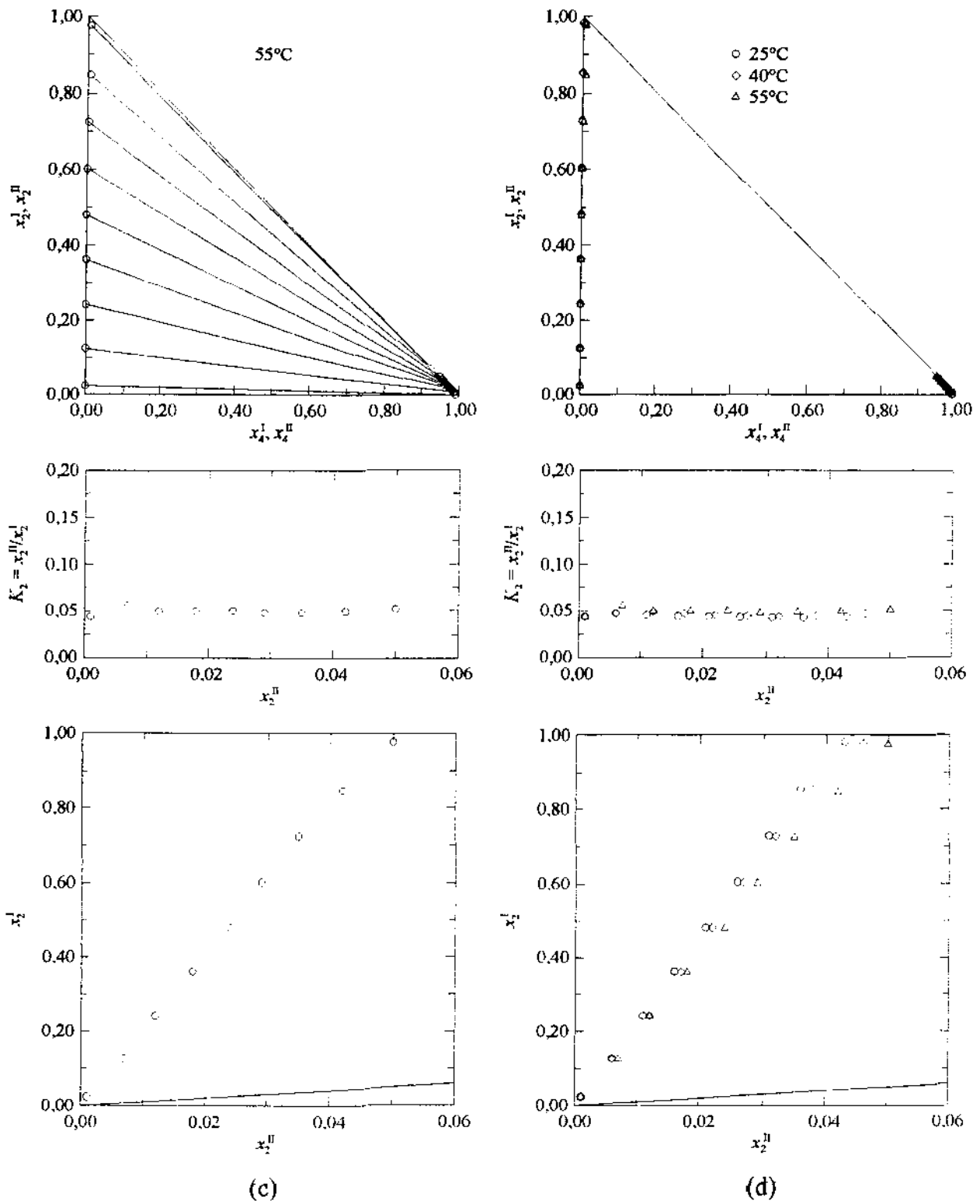


Figura B.6-1. (Continuação.)

Tabela B.6-3. Frações molares experimentais de ELL para o sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3)/EG (4).

R	Temperatura °C	Fase I				Fase II			
		x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄
1/3	25	0,977	0,017	0,006	0	0,013	0,003	0,243	0,741
		0,882	0,109	0,009	0	0,013	0,018	0,237	0,732
		0,767	0,219	0,014	0,000	0,013	0,036	0,230	0,721
		0,651	0,328	0,020	0,001	0,014	0,053	0,223	0,710
		0,534	0,434	0,028	0,004	0,013	0,070	0,217	0,700
		0,418	0,536	0,038	0,008	0,012	0,086	0,209	0,693
		0,309	0,630	0,048	0,013	0,011	0,103	0,201	0,685
		0,203	0,713	0,062	0,022	0,009	0,120	0,191	0,680
		0,109	0,783	0,075	0,033	0,006	0,139	0,180	0,675
		0,014	0,841	0,092	0,053	0,001	0,161	0,170	0,668
	40	0,974	0,017	0,009	0	0,016	0,003	0,240	0,741
		0,878	0,109	0,013	0,000	0,016	0,018	0,235	0,731
		0,763	0,218	0,018	0,001	0,016	0,036	0,229	0,719
		0,646	0,327	0,024	0,003	0,016	0,053	0,221	0,710
		0,529	0,432	0,032	0,007	0,015	0,071	0,214	0,700
		0,413	0,532	0,044	0,011	0,015	0,090	0,207	0,688
		0,305	0,623	0,054	0,018	0,012	0,105	0,198	0,685
		0,200	0,704	0,067	0,029	0,010	0,124	0,186	0,680
		0,107	0,771	0,081	0,041	0,007	0,143	0,177	0,673
		0,013	0,825	0,095	0,067	0,001	0,169	0,167	0,663
	55	0,971	0,017	0,012	0,000	0,019	0,003	0,239	0,739
		0,873	0,109	0,017	0,001	0,019	0,018	0,234	0,729
		0,756	0,216	0,025	0,003	0,019	0,036	0,227	0,718
		0,640	0,324	0,029	0,007	0,019	0,054	0,218	0,709
		0,523	0,429	0,038	0,010	0,018	0,073	0,211	0,698
		0,408	0,526	0,049	0,017	0,017	0,092	0,202	0,689
		0,301	0,614	0,060	0,025	0,015	0,110	0,193	0,682
		0,197	0,692	0,074	0,037	0,012	0,131	0,181	0,676
		0,105	0,752	0,086	0,057	0,008	0,153	0,172	0,667
		0,013	0,796	0,101	0,090	0,001	0,188	0,164	0,647

(Continua)

Tabela B.6-3. (Continuação)

R	Temperatura °C	Fase I				Fase II			
		x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄
1/1	25	0,972	0,013	0,015	0	0,033	0,005	0,474	0,488
		0,898	0,080	0,022	0,000	0,035	0,030	0,459	0,476
		0,822	0,148	0,029	0,001	0,037	0,056	0,442	0,465
		0,731	0,229	0,038	0,002	0,040	0,087	0,424	0,449
		0,636	0,308	0,051	0,005	0,043	0,117	0,402	0,438
		0,543	0,379	0,067	0,011	0,045	0,147	0,384	0,424
		0,425	0,461	0,093	0,021	0,049	0,188	0,355	0,408
		0,297	0,532	0,126	0,045	0,051	0,239	0,324	0,386
		0,217	0,556	0,153	0,074	0,054	0,281	0,300	0,365
		0,138	0,534	0,192	0,136	0,062	0,350	0,269	0,319
	40	0,964	0,013	0,023	0,000	0,040	0,005	0,468	0,487
		0,887	0,081	0,031	0,001	0,043	0,030	0,452	0,475
		0,810	0,149	0,039	0,002	0,045	0,055	0,437	0,463
		0,716	0,229	0,050	0,005	0,048	0,087	0,418	0,447
		0,618	0,306	0,065	0,011	0,051	0,118	0,397	0,434
		0,525	0,374	0,083	0,018	0,054	0,148	0,376	0,422
		0,406	0,451	0,110	0,033	0,058	0,193	0,347	0,402
		0,277	0,512	0,146	0,065	0,063	0,251	0,312	0,374
		0,192	0,513	0,180	0,115	0,071	0,309	0,282	0,338
	55	0,953	0,013	0,033	0,001	0,049	0,005	0,461	0,485
		0,875	0,081	0,041	0,003	0,052	0,030	0,447	0,471
		0,794	0,149	0,051	0,006	0,055	0,055	0,429	0,461
		0,699	0,228	0,063	0,010	0,058	0,087	0,408	0,447
		0,600	0,302	0,081	0,017	0,061	0,118	0,387	0,434
		0,504	0,366	0,102	0,028	0,065	0,151	0,365	0,419
		0,384	0,438	0,129	0,049	0,071	0,200	0,333	0,396
		0,248	0,478	0,171	0,103	0,081	0,272	0,294	0,353

(Continua)

Tabela B.6-3. (Continuação)

R	Temperatura °C	Fase I				Fase II			
		x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄
3/1	25	0,960	0,006	0,034	0	0,073	0,004	0,685	0,238
		0,908	0,050	0,042	0,000	0,079	0,035	0,655	0,231
		0,857	0,093	0,050	0,000	0,088	0,064	0,626	0,222
		0,801	0,136	0,062	0,001	0,096	0,094	0,596	0,214
		0,739	0,180	0,078	0,003	0,104	0,123	0,566	0,207
		0,676	0,225	0,092	0,007	0,114	0,156	0,533	0,197
		0,608	0,268	0,112	0,012	0,120	0,186	0,504	0,190
		0,531	0,308	0,143	0,018	0,135	0,219	0,466	0,180
		0,479	0,336	0,159	0,026	0,144	0,243	0,442	0,171
	40	0,942	0,006	0,052	0,000	0,093	0,004	0,668	0,235
		0,884	0,051	0,064	0,001	0,102	0,034	0,636	0,228
		0,825	0,093	0,079	0,003	0,110	0,063	0,607	0,220
		0,766	0,137	0,091	0,006	0,121	0,093	0,576	0,210
		0,701	0,179	0,109	0,011	0,133	0,123	0,541	0,203
		0,627	0,222	0,135	0,016	0,148	0,157	0,504	0,191
		0,554	0,264	0,158	0,024	0,155	0,188	0,473	0,184
		0,463	0,296	0,201	0,040	0,184	0,227	0,423	0,166
		0,377	0,312	0,246	0,065	0,220	0,263	0,375	0,142
	55	0,914	0,006	0,077	0,003	0,118	0,004	0,646	0,232
		0,851	0,051	0,092	0,006	0,130	0,034	0,613	0,223
		0,785	0,094	0,110	0,011	0,142	0,063	0,581	0,214
		0,715	0,135	0,134	0,016	0,157	0,093	0,544	0,206
		0,642	0,176	0,159	0,023	0,175	0,125	0,507	0,193
		0,551	0,214	0,198	0,037	0,202	0,162	0,459	0,177
		0,461	0,249	0,234	0,056	0,225	0,199	0,416	0,160

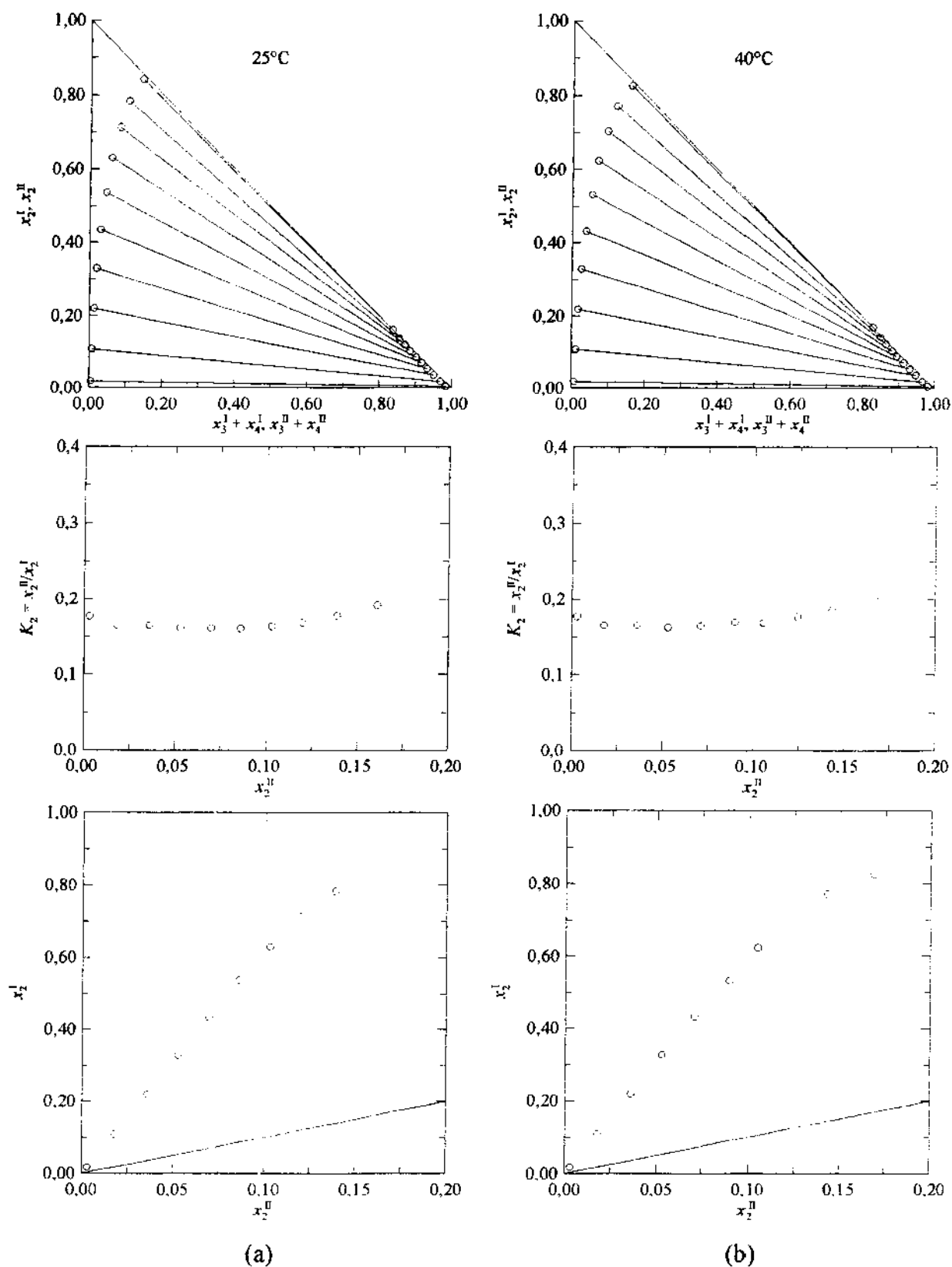


Figura B.6-2. Sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3)/EG (4), $R = 1/3$. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.]

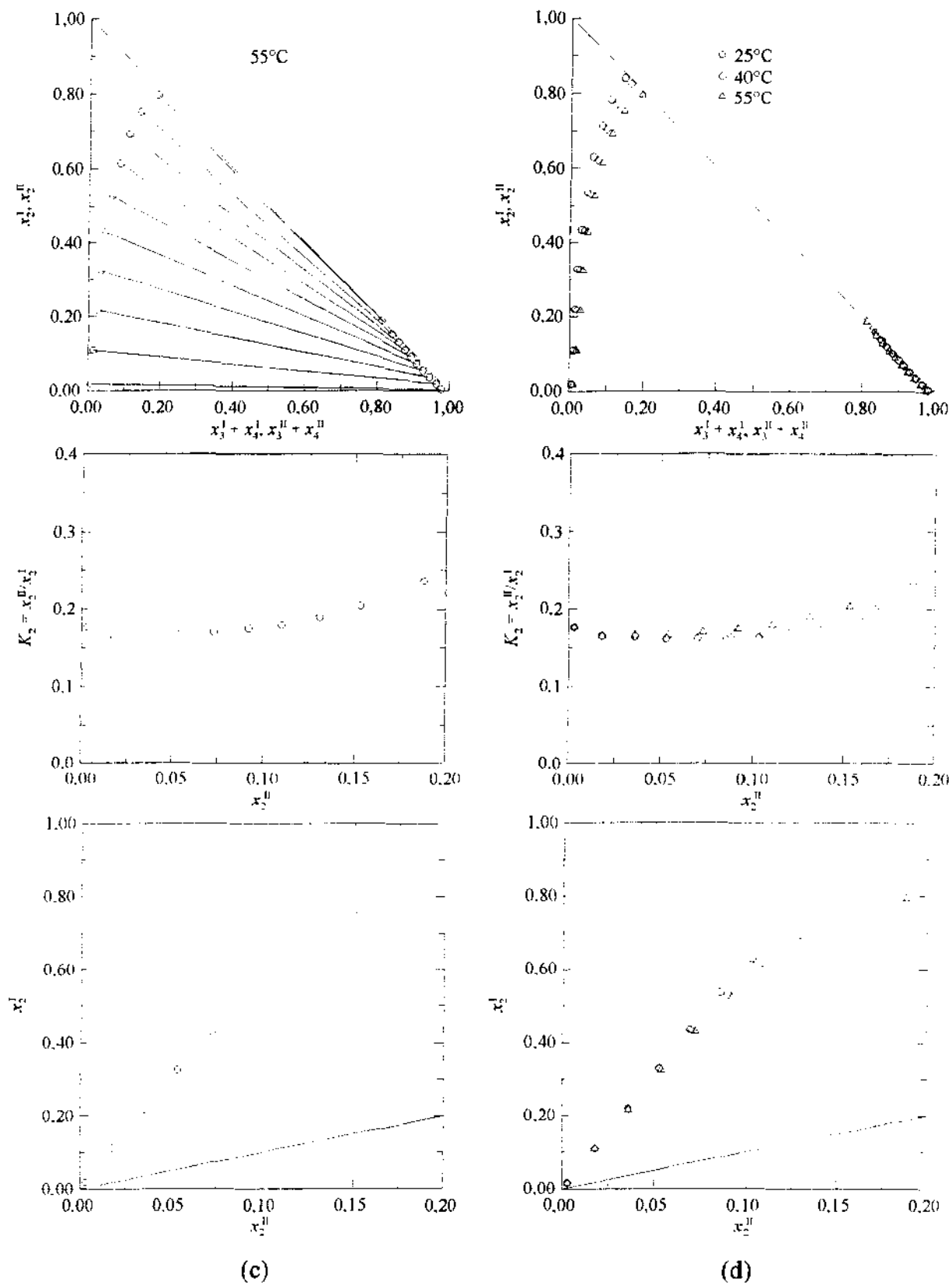


Figura B.6-2. (Continuação.)

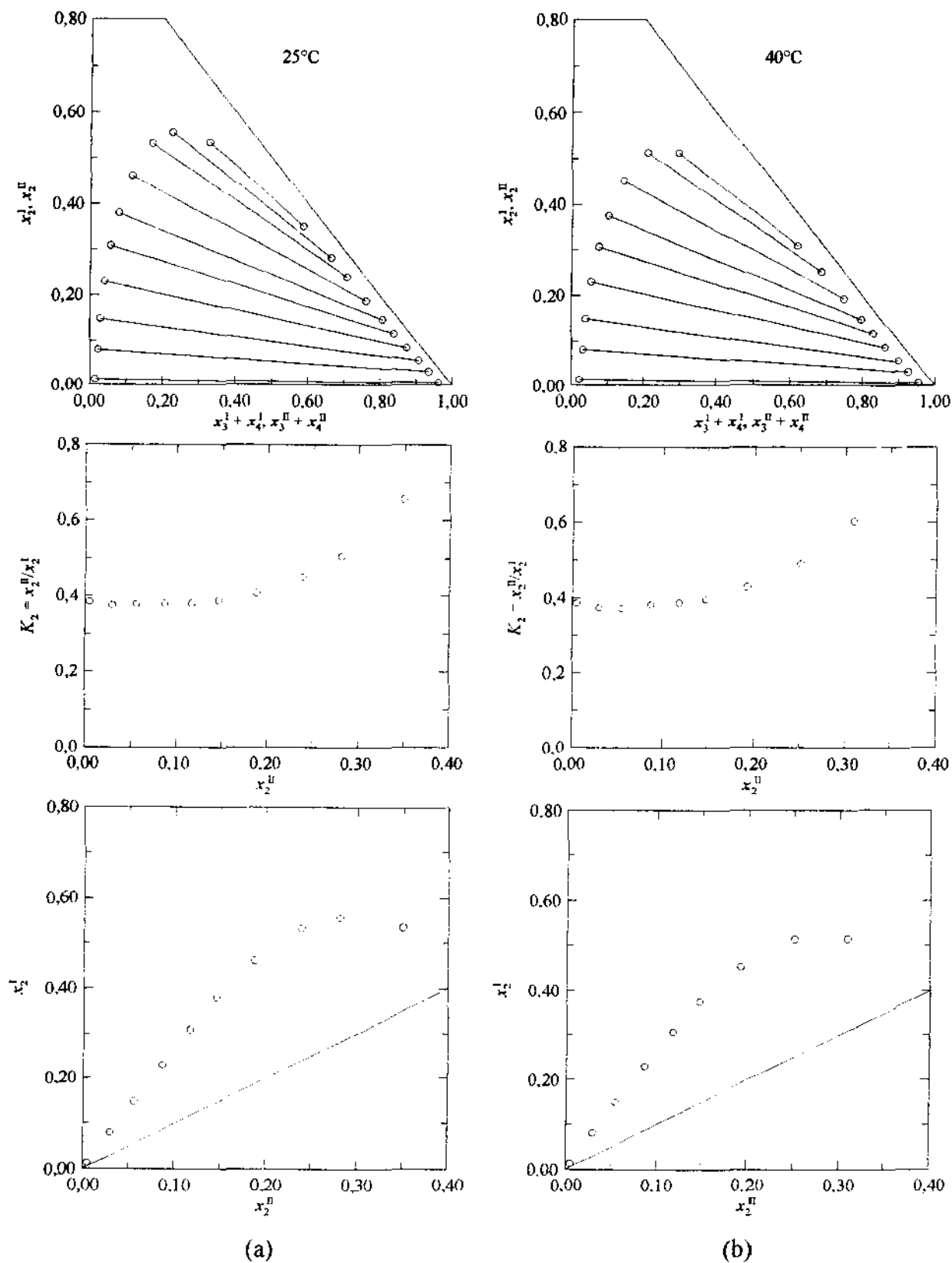


Figura B.6-3. Sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3)/EG (4), $R = 1/1$. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.]

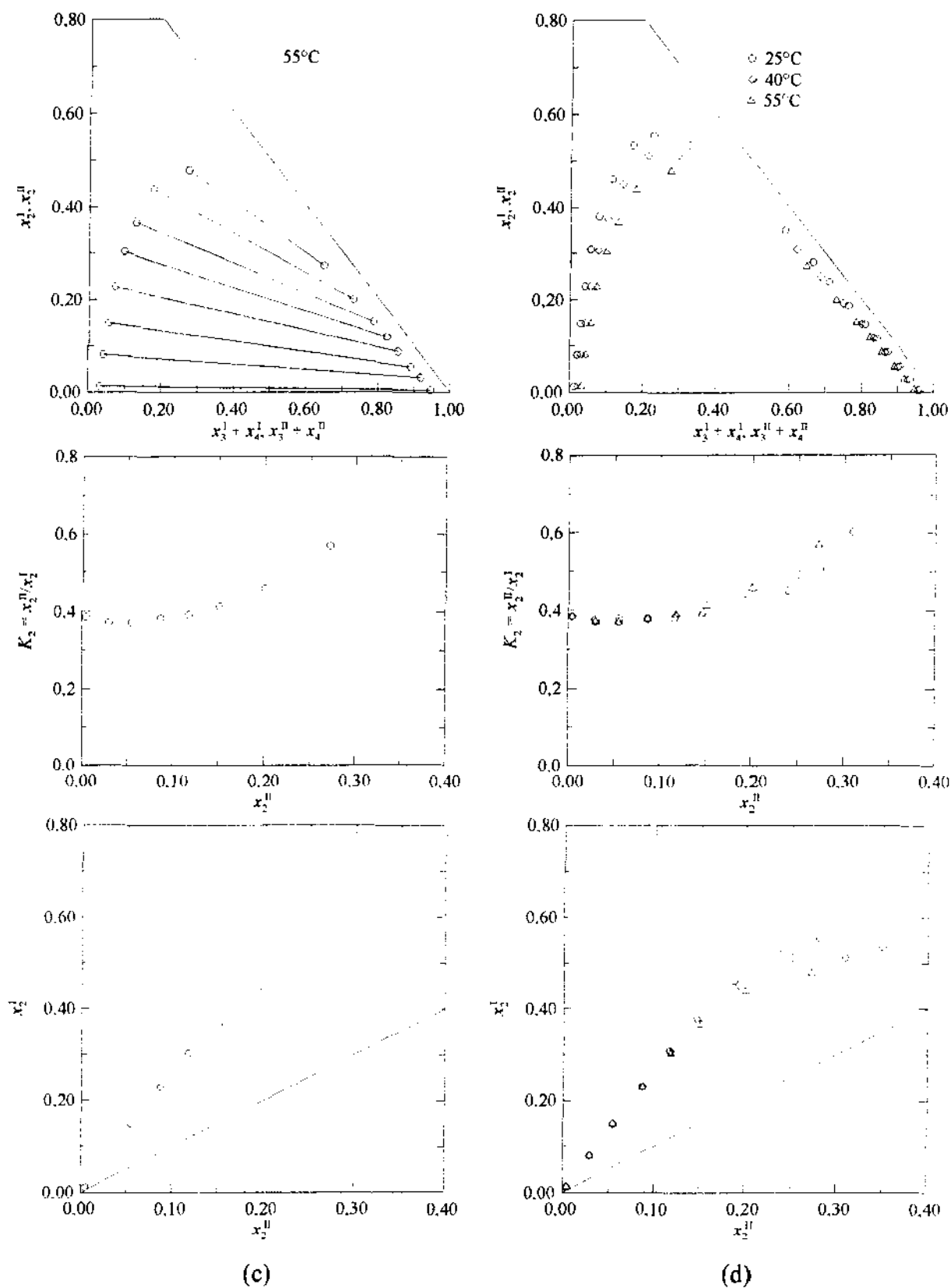


Figura B.6-3. (Continuação.)

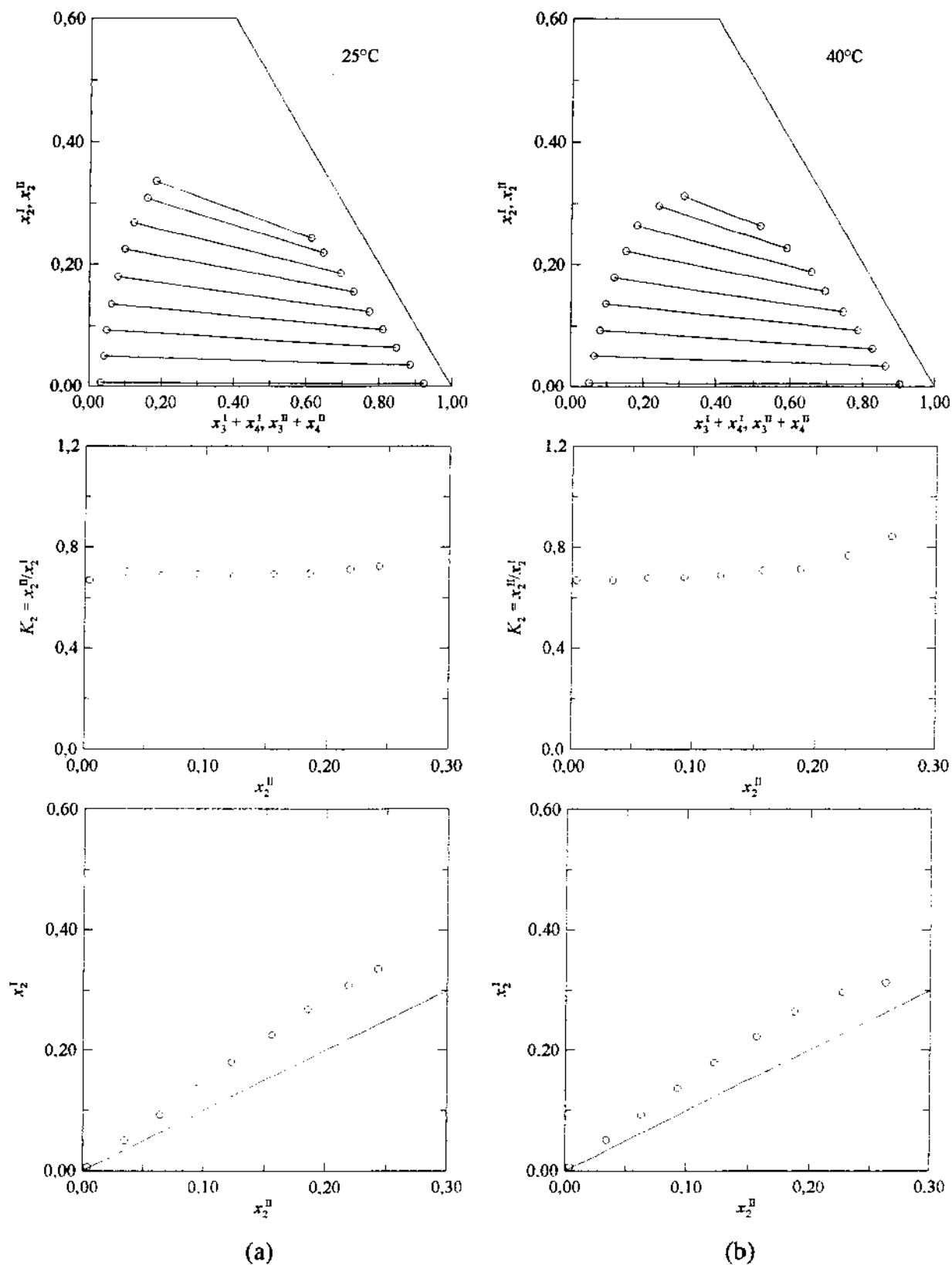


Figura B.6-4. Sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3)/EG (4), $R = 3/1$. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.]

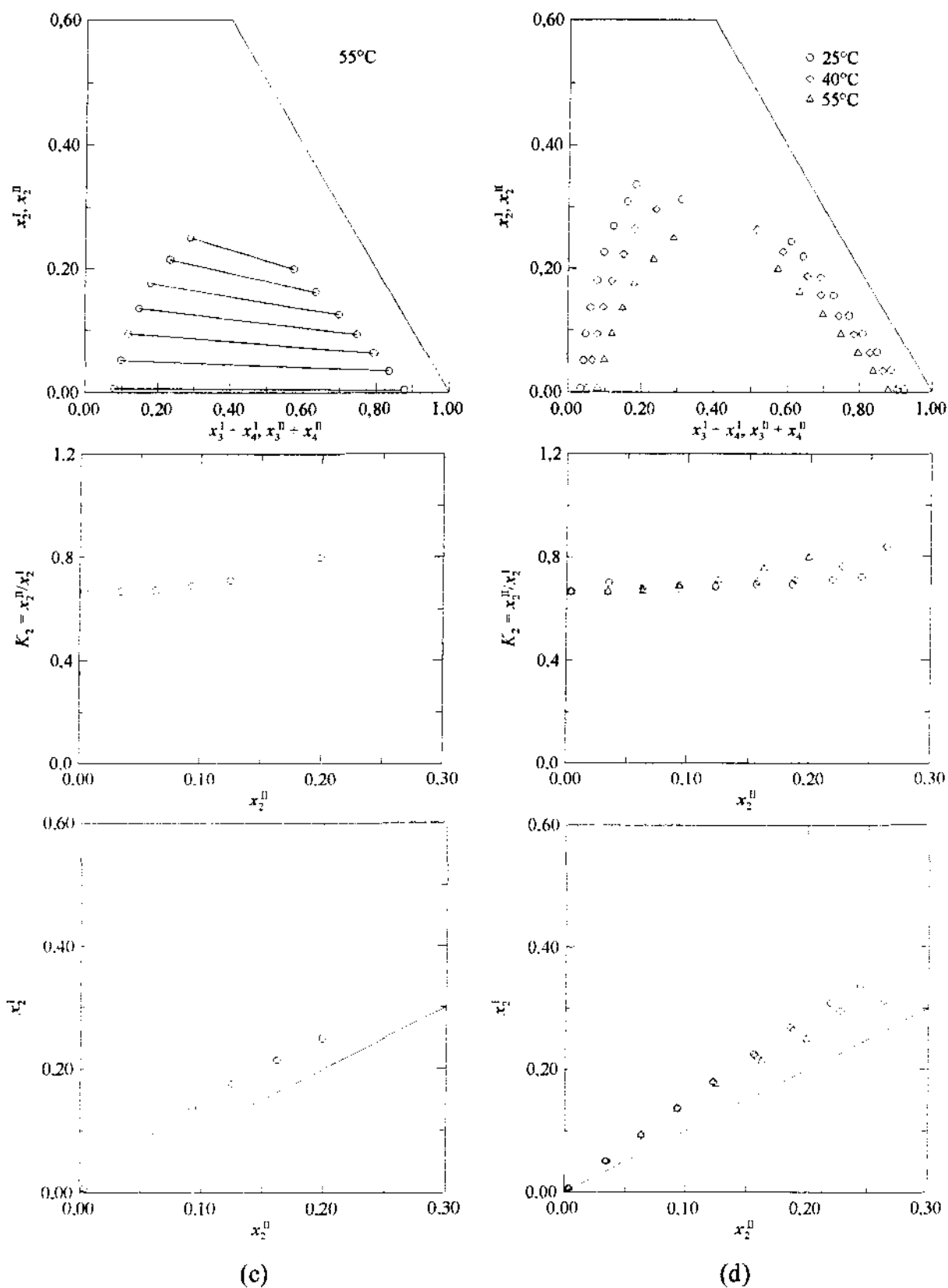


Figura B.6-4. (Continuação.)

Tabela B.6-4. Frações molares experimentais de ELL para o sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3).

Temperatura °C	Fase I			Fase II		
	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
25	0,908	0,008	0,084	0,200	0,009	0,791
	0,851	0,039	0,110	0,224	0,043	0,733
	0,780	0,073	0,147	0,272	0,079	0,649
	0,701	0,099	0,200	0,327	0,105	0,568
	0,599	0,120	0,281	0,408	0,123	0,469
40	0,805	0,008	0,187	0,316	0,009	0,675
	0,770	0,018	0,212	0,345	0,019	0,636
	0,721	0,031	0,248	0,382	0,032	0,586
	0,653	0,044	0,303	0,433	0,044	0,523

Tabela B.6-5. Frações molares experimentais de ELL para o sistema ciclohexano (1)/DMF (3).

Temperatura °C	Fase I		Fase II	
	x_1	x_3	x_1	x_3
25	0,920	0,080	0,193	0,807
40	0,830	0,170	0,302	0,698

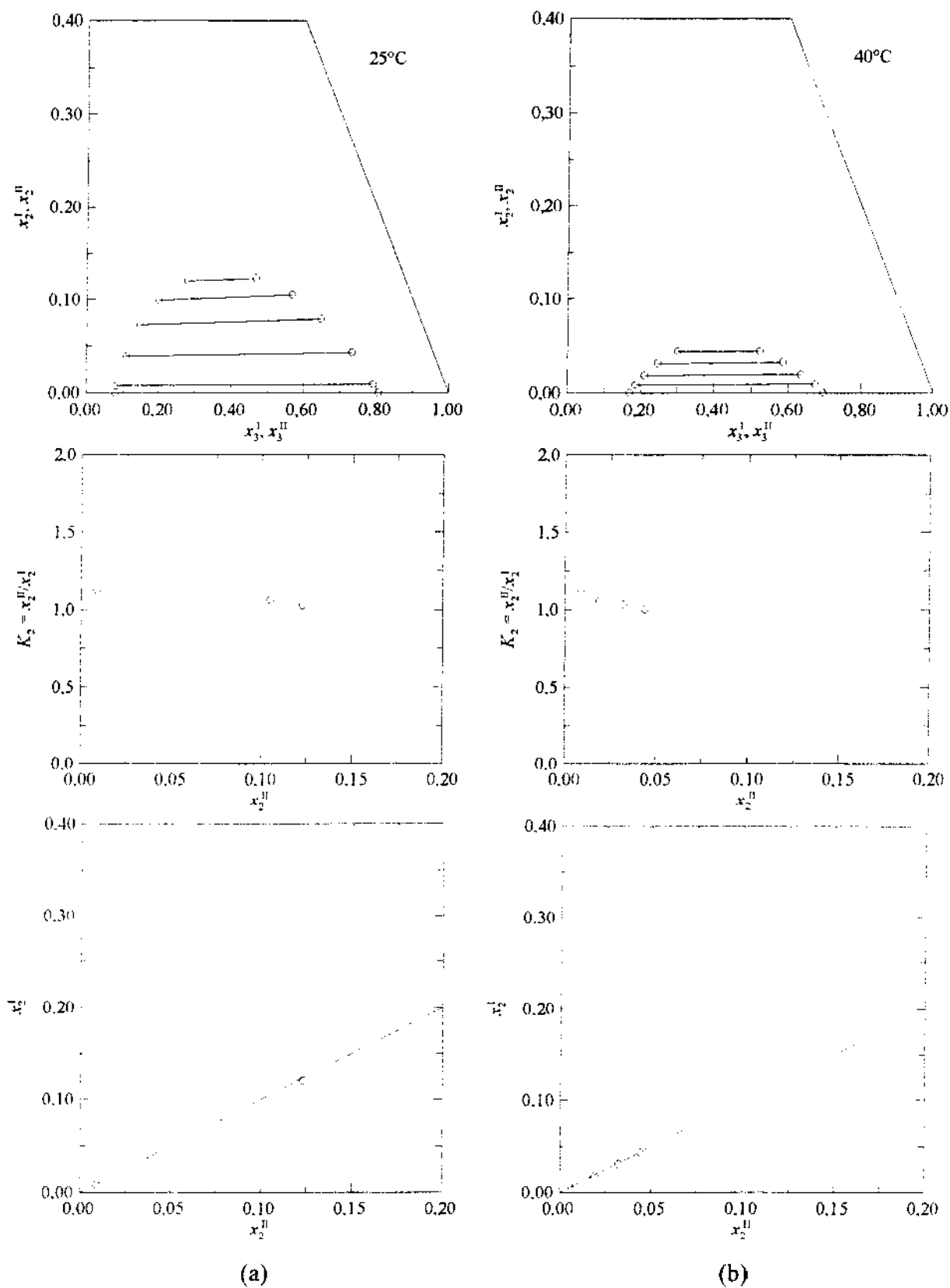


Figura B.6-5. Sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3). (a) 25°C; (b) 40°C; (c) Influência da temperatura. [Veja parte (c) na página seguinte.]

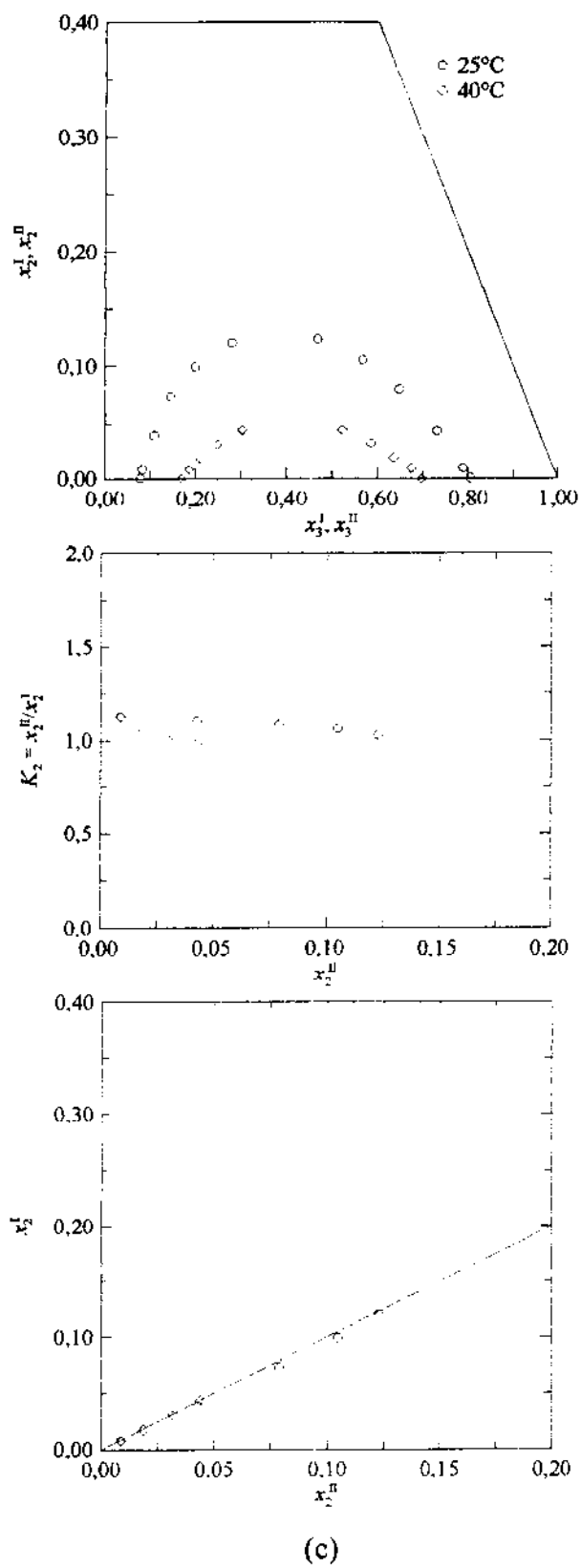


Figura B.6-5. (Continuação.)

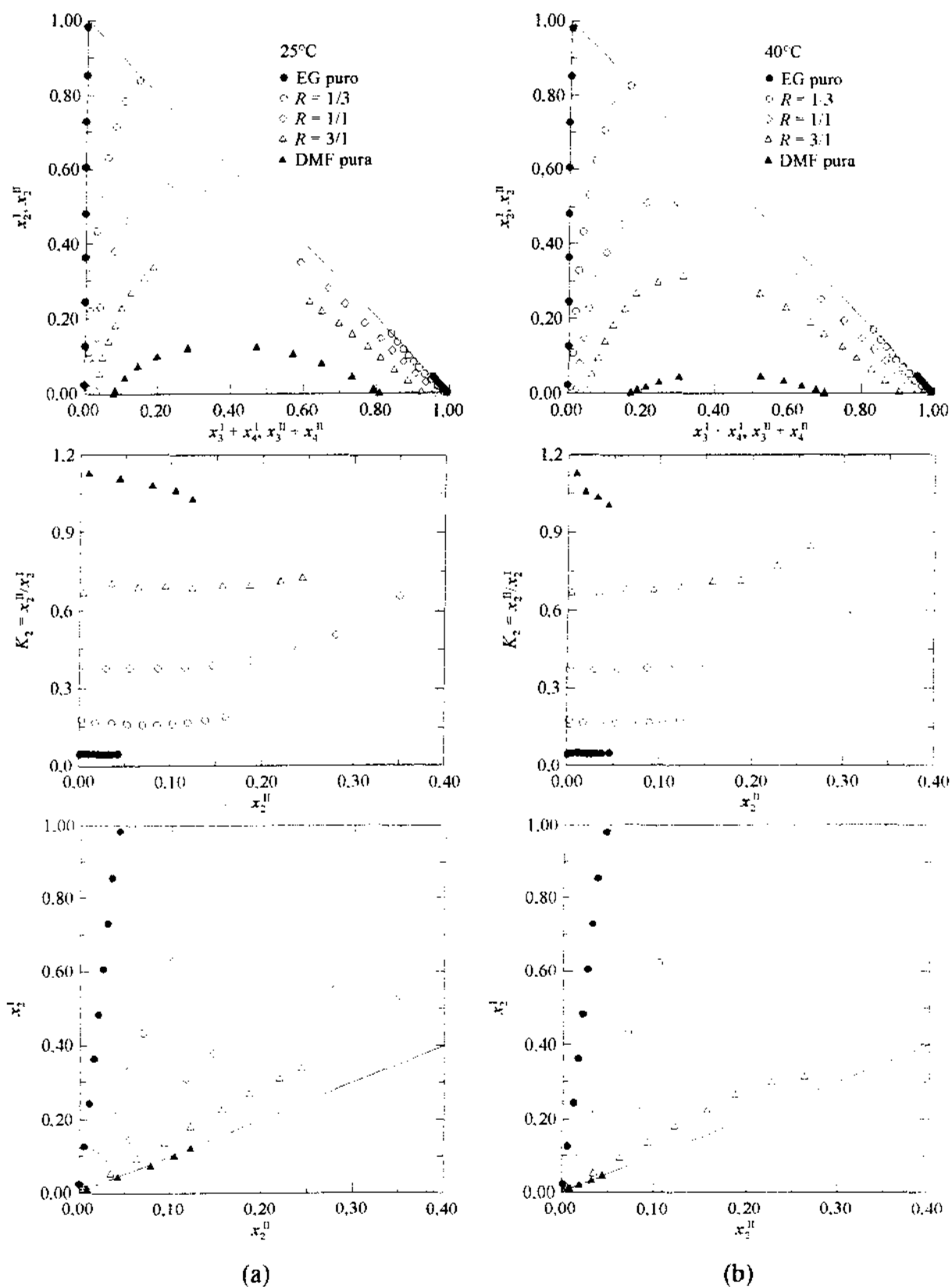


Figura B.6-6. Sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3)/EG (4). Influência da composição do solvente. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C. [Veja parte (c) na página seguinte.]

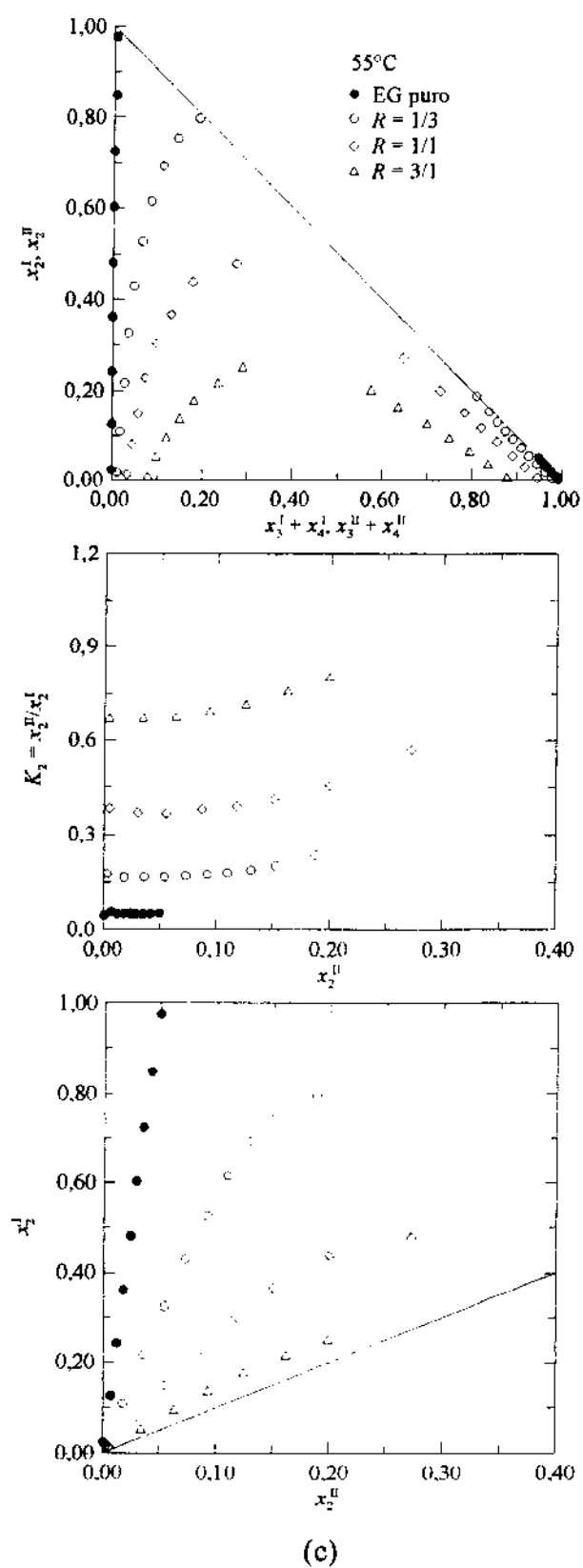


Figura B.6-6. (Continuação.)

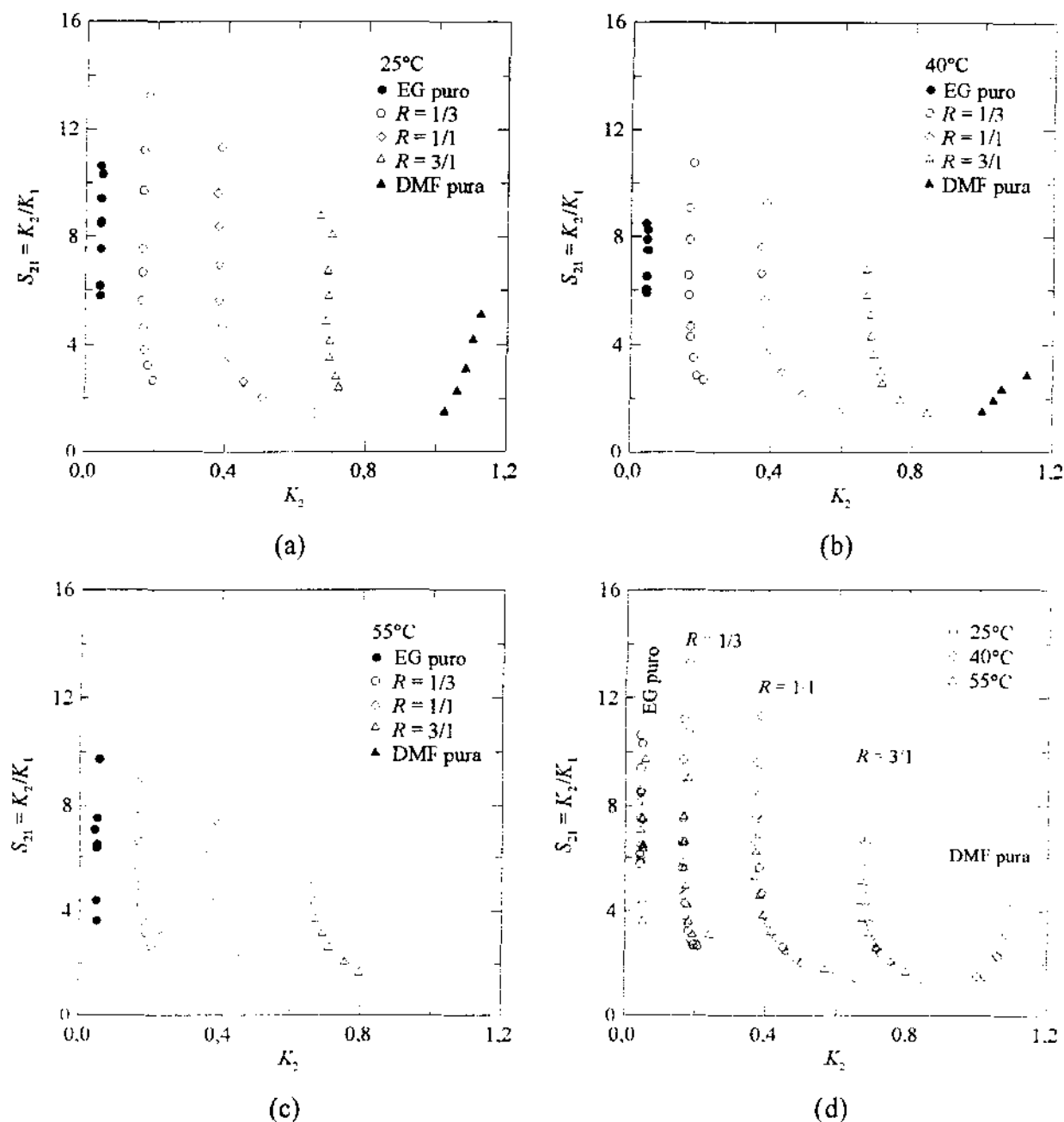


Figura B.6-7. Seletividades para o sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3)/EG (4). (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura.

Nota sobre a Figura B.6-7: Nas partes (a) e (b) pode-se ter a falsa idéia de que a seletividade apresenta um máximo em torno de $R = 1/3$. Porém, isso não ocorre, e é devido aos erros experimentais. As composições do ciclohexano medidas na fase II, rica em solvente, são muito pequenas no sistema ternário com EG puro, como pode ser constatado na Tabela B.6-2 na

página 254. São da mesma ordem dos desvios padrões observados, ou até mesmo menores, refletindo assim grandes erros em K_1 e S_{21} . Além disso, as composições do benzeno também são pequenas na fase II, o que aumenta os erros em S_{21} , contribuindo mais para gerar a falsa impressão. Já a 55°C, onde essas frações molares possuem magnitudes maiores, o problema é menos pronunciado, como indica a parte (c).

Tabela B.6-6. Frações molares experimentais de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/EG (4).

Temperatura °C	Fase I			Fase II		
	x_1	x_2	x_4	x_1	x_2	x_4
25	0,954	0,046	0	0,001	0,001	0,998
	0,857	0,143	0	0,001	0,003	0,996
	0,735	0,265	0	0,001	0,006	0,993
	0,613	0,387	0	0,001	0,008	0,991
	0,492	0,508	0	0,001	0,011	0,988
	0,370	0,630	0	0,000	0,013	0,987
	0,249	0,751	0,000	0,000	0,016	0,984
	0,129	0,870	0,001	0,000	0,018	0,982
	0,030	0,969	0,001	0	0,020	0,980
40	0,954	0,046	0	0,001	0,001	0,998
	0,858	0,142	0	0,001	0,003	0,996
	0,735	0,265	0	0,001	0,006	0,993
	0,614	0,386	0	0,001	0,009	0,990
	0,492	0,508	0,000	0,001	0,012	0,987
	0,370	0,629	0,001	0,001	0,014	0,985
	0,248	0,751	0,001	0,000	0,017	0,983
	0,129	0,869	0,002	0,000	0,019	0,981
	0,029	0,968	0,003	0	0,022	0,978
55	0,954	0,046	0	0,001	0,001	0,998
	0,858	0,142	0,000	0,001	0,004	0,995
	0,736	0,264	0,000	0,001	0,007	0,992
	0,614	0,386	0,000	0,001	0,010	0,989
	0,492	0,507	0,001	0,001	0,013	0,986
	0,370	0,628	0,002	0,001	0,015	0,984
	0,249	0,749	0,002	0,001	0,018	0,981
	0,129	0,866	0,005	0,000	0,021	0,979
	0,030	0,964	0,006	0	0,024	0,976

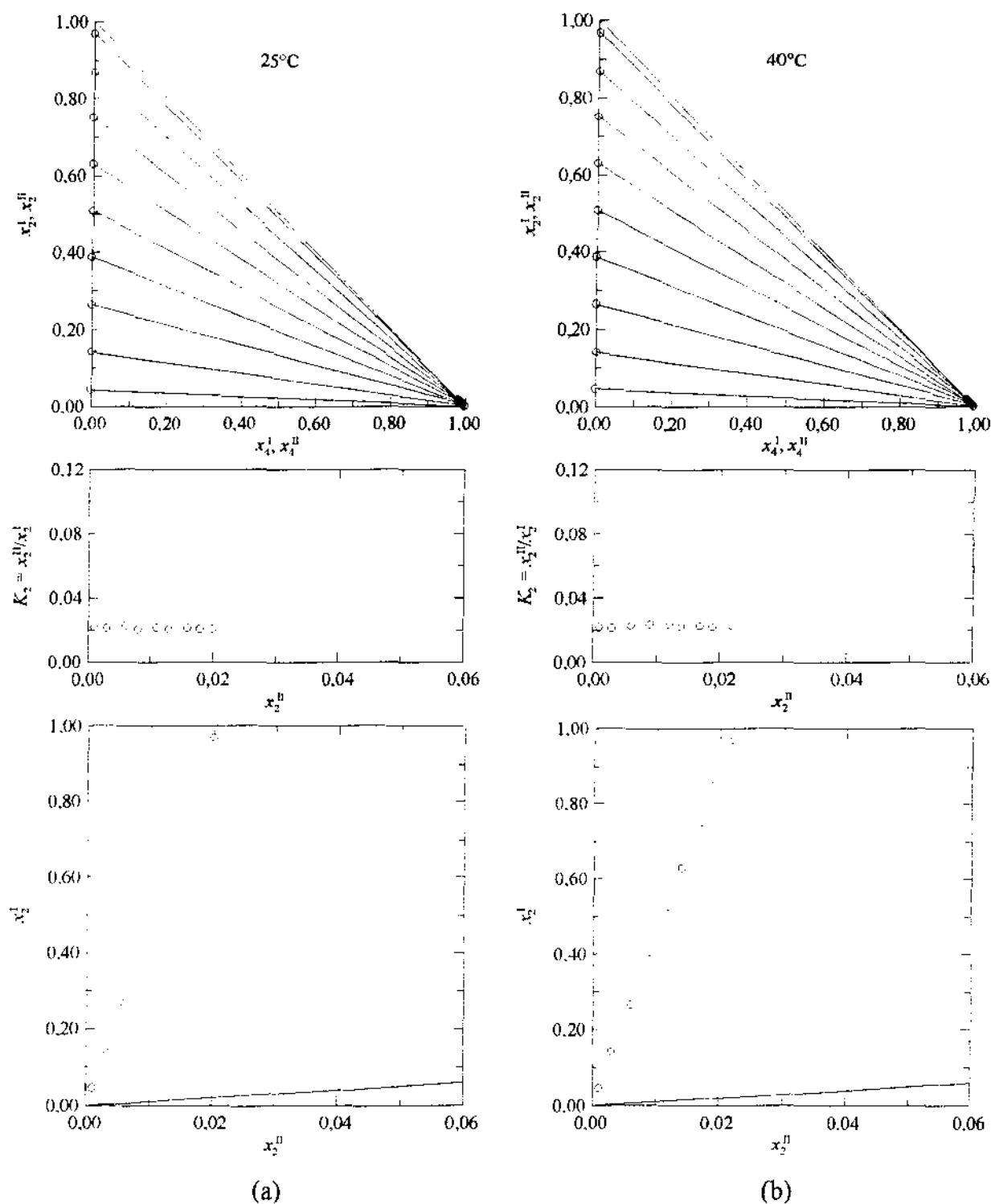


Figura B.6-8. Sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/EG (4). (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.]

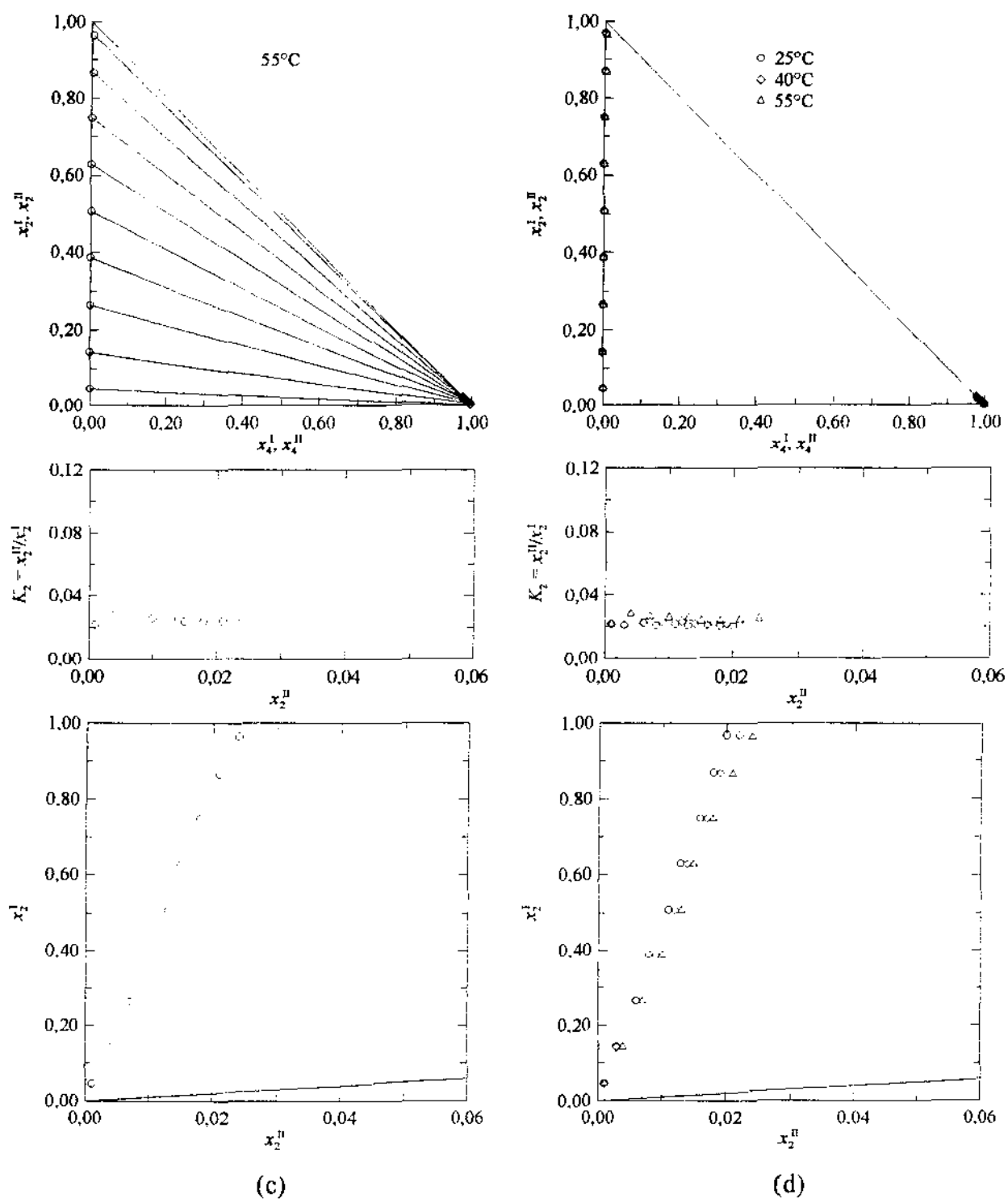


Figura B.6-8. (Continuação.)

Tabela B.6-7. Frações molares experimentais de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4).

<i>R</i>	Temperatura °C	Fase I				Fase II			
		<i>x</i> ₁	<i>x</i> ₂	<i>x</i> ₃	<i>x</i> ₄	<i>x</i> ₁	<i>x</i> ₂	<i>x</i> ₃	<i>x</i> ₄
1/3	25	0,977	0,016	0,007	0	0,004	0,001	0,249	0,746
		0,894	0,097	0,009	0	0,004	0,009	0,247	0,740
		0,794	0,194	0,012	0	0,004	0,017	0,243	0,736
		0,688	0,296	0,016	0	0,004	0,027	0,239	0,730
		0,583	0,396	0,021	0,000	0,003	0,035	0,235	0,727
		0,480	0,491	0,027	0,002	0,003	0,043	0,230	0,724
		0,364	0,597	0,035	0,004	0,003	0,053	0,225	0,719
		0,253	0,691	0,046	0,010	0,002	0,061	0,219	0,718
		0,132	0,793	0,059	0,016	0,002	0,072	0,208	0,718
		0,023	0,872	0,079	0,026	0,000	0,085	0,197	0,718
	40	0,973	0,016	0,011	0	0,004	0,001	0,248	0,747
		0,891	0,096	0,013	0	0,005	0,009	0,246	0,740
		0,791	0,193	0,016	0	0,004	0,018	0,242	0,736
		0,685	0,295	0,020	0,000	0,004	0,027	0,238	0,731
		0,579	0,393	0,026	0,002	0,004	0,036	0,233	0,727
		0,478	0,487	0,031	0,004	0,004	0,044	0,228	0,724
		0,360	0,590	0,041	0,009	0,004	0,055	0,224	0,717
		0,252	0,685	0,051	0,012	0,003	0,065	0,216	0,716
		0,130	0,782	0,067	0,021	0,002	0,078	0,206	0,714
		0,022	0,858	0,086	0,034	0,000	0,093	0,194	0,713
	55	0,970	0,016	0,014	0,000	0,005	0,001	0,248	0,746
		0,887	0,096	0,017	0,000	0,005	0,009	0,244	0,742
		0,788	0,191	0,021	0,000	0,005	0,018	0,241	0,736
		0,681	0,292	0,025	0,002	0,005	0,028	0,237	0,730
		0,576	0,389	0,030	0,005	0,005	0,037	0,231	0,727
		0,473	0,481	0,037	0,009	0,005	0,046	0,226	0,723
		0,358	0,584	0,046	0,012	0,004	0,058	0,220	0,718
		0,250	0,676	0,056	0,018	0,004	0,068	0,212	0,716
		0,129	0,769	0,074	0,028	0,002	0,083	0,201	0,714
		0,022	0,840	0,092	0,046	0,001	0,099	0,189	0,711

(Continua)

Tabela B.6-7. (Continuação)

R	Temperatura °C	Fase I				Fase II			
		x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄
1/1	25	0,961	0,022	0,017	0	0,011	0,005	0,489	0,495
		0,857	0,120	0,023	0	0,011	0,025	0,478	0,486
		0,759	0,209	0,032	0,000	0,012	0,046	0,465	0,477
		0,658	0,296	0,044	0,002	0,013	0,067	0,455	0,465
		0,550	0,390	0,055	0,005	0,013	0,091	0,434	0,462
		0,426	0,489	0,074	0,011	0,014	0,119	0,412	0,455
		0,317	0,567	0,098	0,018	0,014	0,144	0,395	0,447
		0,188	0,634	0,139	0,039	0,014	0,184	0,364	0,438
		0,082	0,641	0,189	0,088	0,013	0,239	0,333	0,415
		0,025	0,561	0,237	0,177	0,010	0,336	0,303	0,351
	40	0,953	0,023	0,024	0	0,014	0,005	0,488	0,493
		0,848	0,119	0,033	0,000	0,014	0,026	0,475	0,485
		0,748	0,210	0,040	0,002	0,015	0,046	0,462	0,477
		0,650	0,295	0,051	0,004	0,016	0,067	0,448	0,469
		0,539	0,386	0,066	0,009	0,017	0,092	0,430	0,461
		0,417	0,481	0,087	0,015	0,017	0,121	0,408	0,454
		0,308	0,554	0,113	0,025	0,017	0,148	0,388	0,447
		0,180	0,611	0,156	0,053	0,018	0,195	0,353	0,434
		0,074	0,593	0,210	0,123	0,018	0,272	0,322	0,388
	55	0,942	0,022	0,036	0,000	0,016	0,005	0,483	0,496
		0,837	0,118	0,043	0,002	0,017	0,026	0,470	0,487
		0,736	0,206	0,053	0,005	0,018	0,047	0,455	0,480
		0,638	0,290	0,063	0,009	0,019	0,067	0,440	0,474
		0,529	0,378	0,080	0,013	0,020	0,095	0,422	0,463
		0,405	0,469	0,104	0,022	0,021	0,125	0,400	0,454
		0,295	0,536	0,132	0,037	0,022	0,157	0,378	0,443
		0,169	0,579	0,175	0,077	0,023	0,210	0,343	0,424

(Continua)

Tabela B.6-7. (Continuação)

R	Temperatura °C	Fase I				Fase II			
		x_1	x_2	x_3	x_4	x_1	x_2	x_3	x_4
3/1	25	0,937	0,025	0,038	0	0,028	0,010	0,711	0,251
		0,858	0,094	0,048	0	0,031	0,040	0,688	0,241
		0,777	0,163	0,060	0,000	0,035	0,072	0,658	0,235
		0,691	0,232	0,075	0,002	0,040	0,106	0,628	0,226
		0,601	0,299	0,094	0,006	0,047	0,143	0,593	0,217
		0,509	0,359	0,121	0,011	0,053	0,181	0,559	0,207
		0,417	0,409	0,156	0,018	0,062	0,222	0,519	0,197
		0,329	0,442	0,196	0,033	0,074	0,266	0,476	0,184
		0,254	0,449	0,243	0,054	0,091	0,309	0,432	0,168
		0,199	0,425	0,296	0,080	0,119	0,351	0,389	0,141
	40	0,920	0,025	0,055	0	0,036	0,010	0,705	0,249
		0,837	0,094	0,069	0	0,041	0,040	0,679	0,240
		0,756	0,161	0,082	0,001	0,046	0,072	0,650	0,232
		0,666	0,229	0,098	0,007	0,051	0,108	0,619	0,222
		0,570	0,293	0,126	0,011	0,059	0,146	0,581	0,214
		0,474	0,349	0,159	0,018	0,069	0,186	0,541	0,204
		0,374	0,389	0,203	0,034	0,083	0,231	0,495	0,191
		0,272	0,406	0,263	0,059	0,109	0,288	0,436	0,167
	55	0,888	0,025	0,086	0,001	0,046	0,010	0,693	0,251
		0,804	0,092	0,099	0,005	0,051	0,041	0,666	0,242
		0,722	0,158	0,111	0,009	0,058	0,073	0,635	0,234
		0,630	0,224	0,134	0,012	0,066	0,109	0,600	0,225
		0,530	0,284	0,166	0,020	0,078	0,149	0,559	0,214
		0,425	0,332	0,208	0,035	0,093	0,193	0,514	0,200
		0,308	0,356	0,273	0,063	0,125	0,253	0,450	0,172

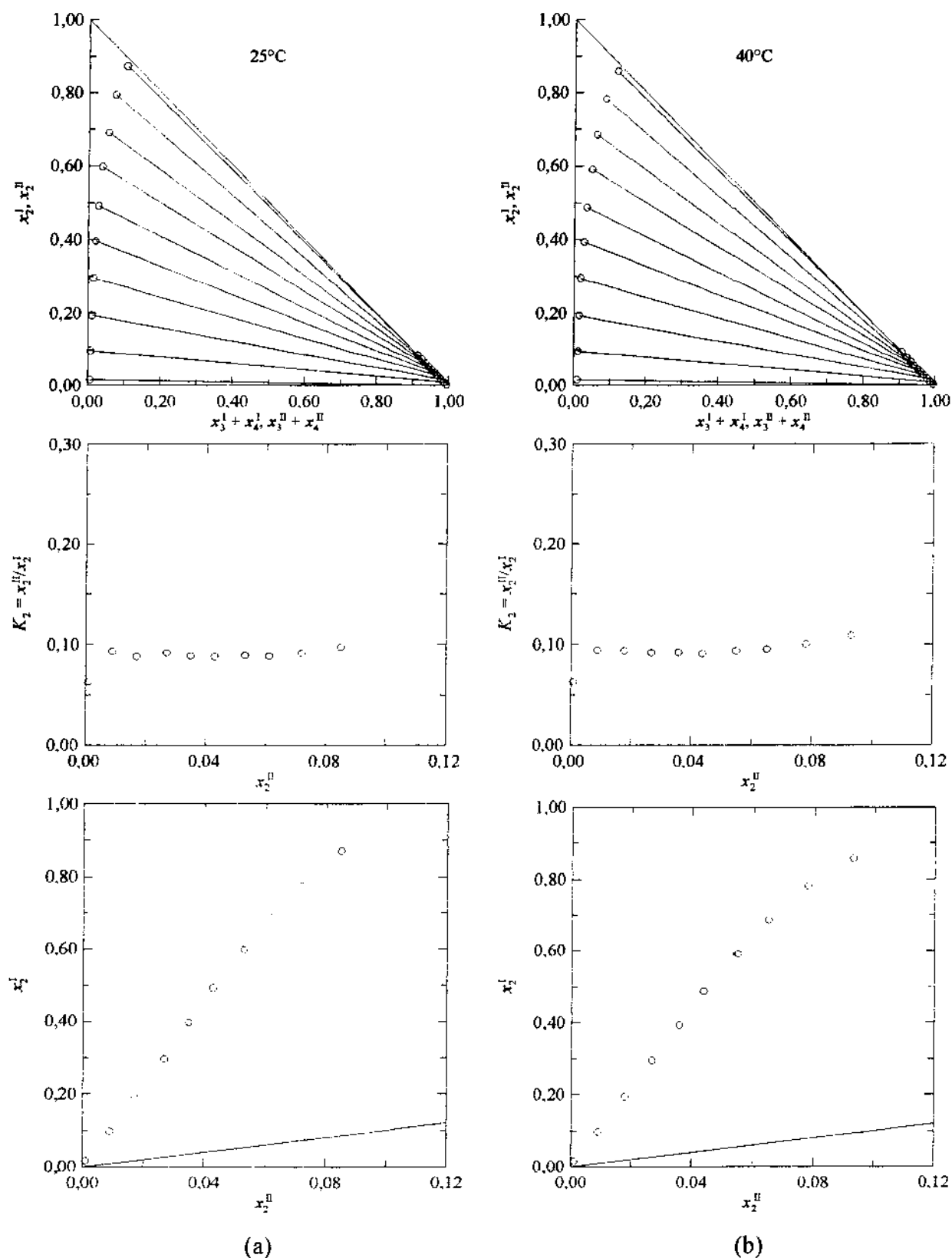


Figura B.6-9. Sistema n -heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4), $R = 1/3$. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.]

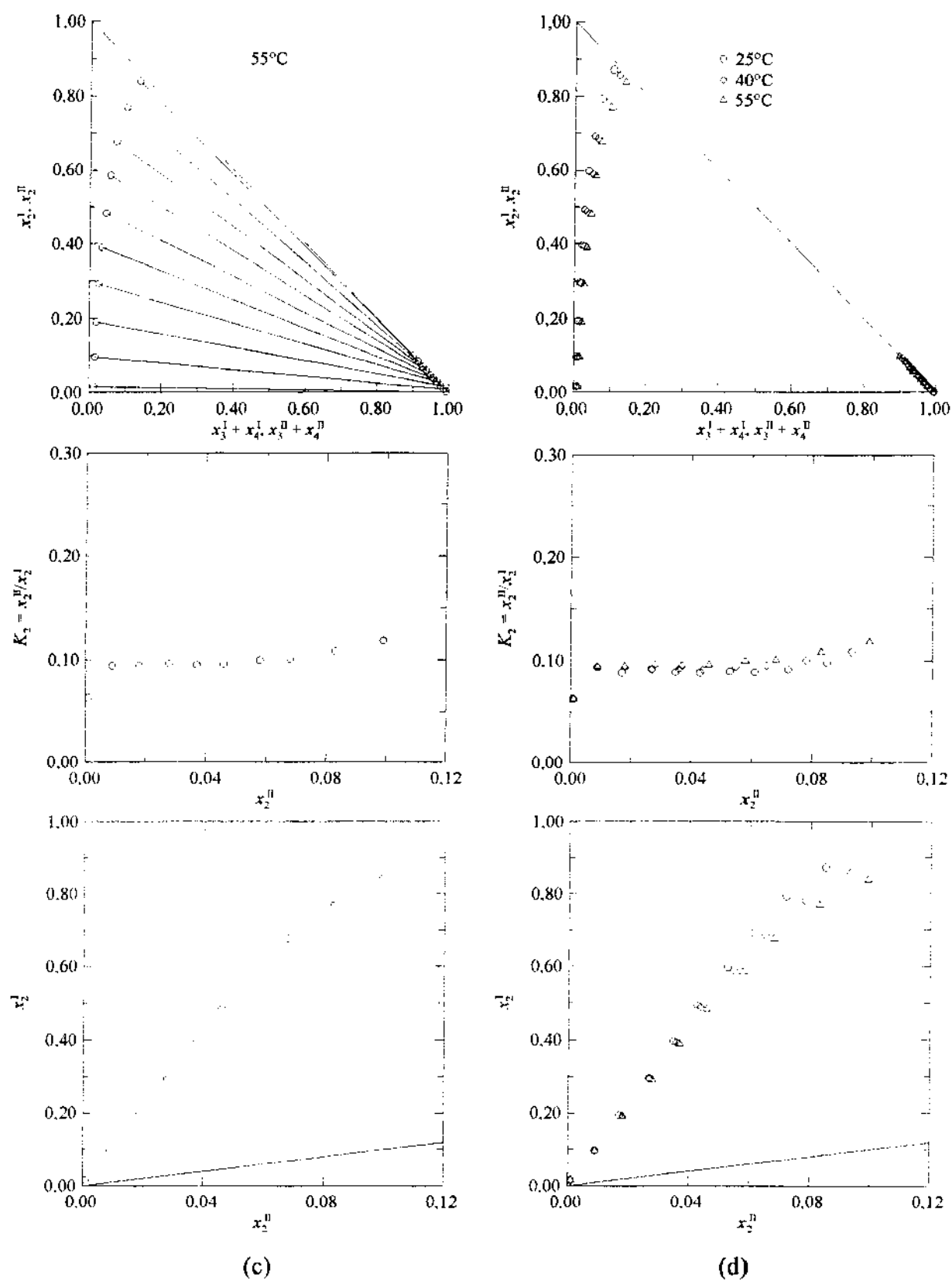


Figura B.6-9. (Continuação.)

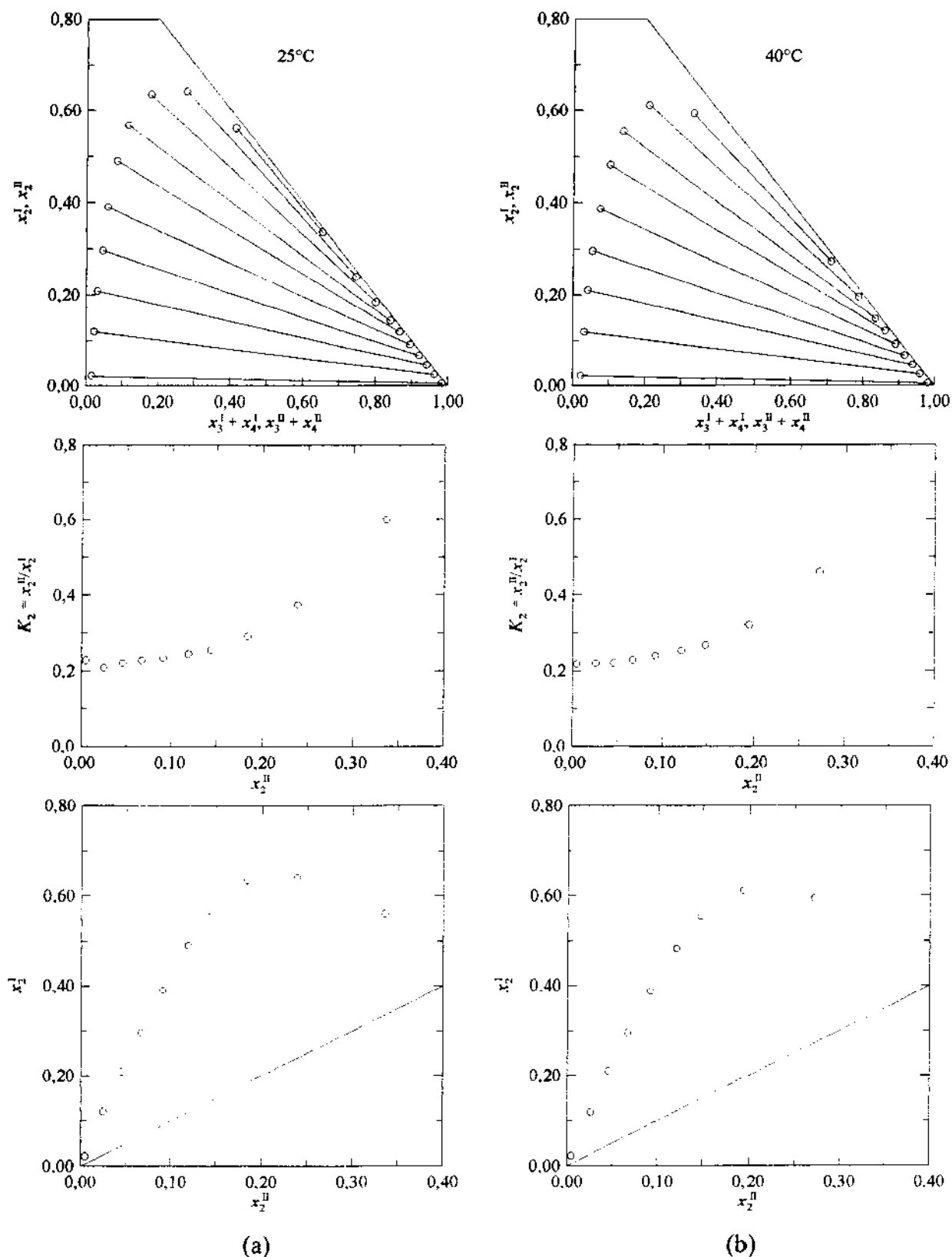


Figura B.6-10. Sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4), $R = 1/1$. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.]

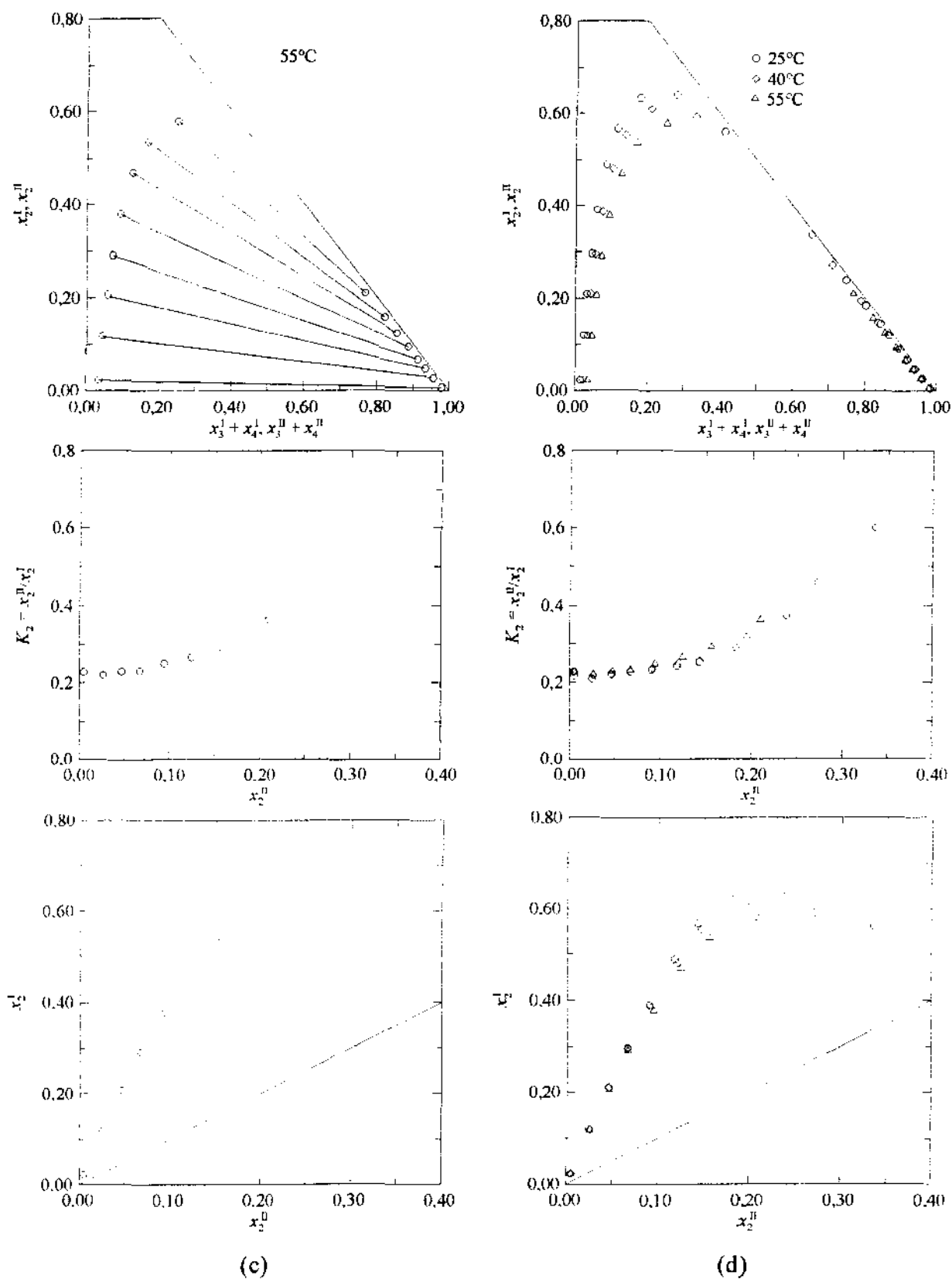


Figura B.6-10. (Continuação.)

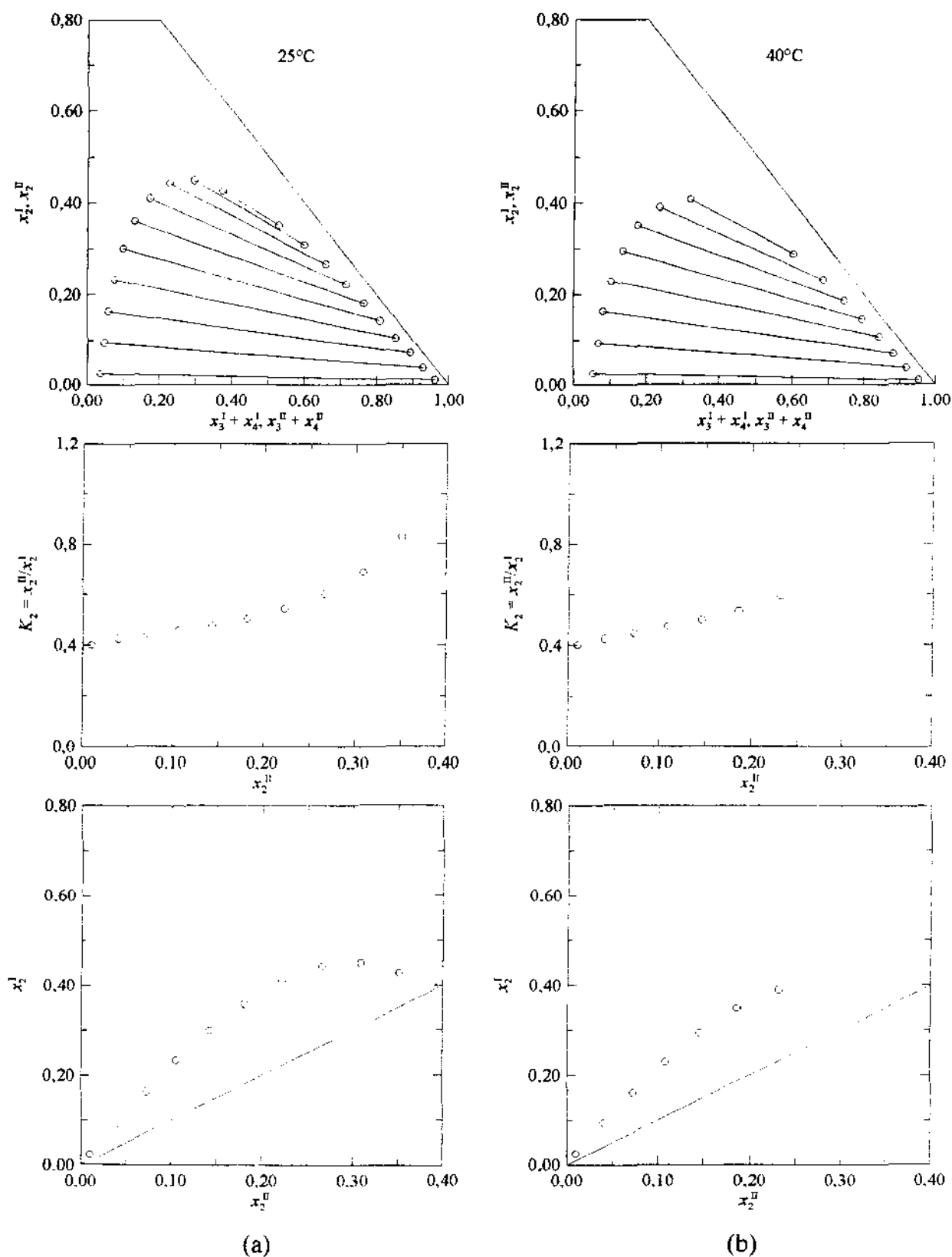


Figura B.6-11. Sistema n -heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4), $R = 3/1$. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.]

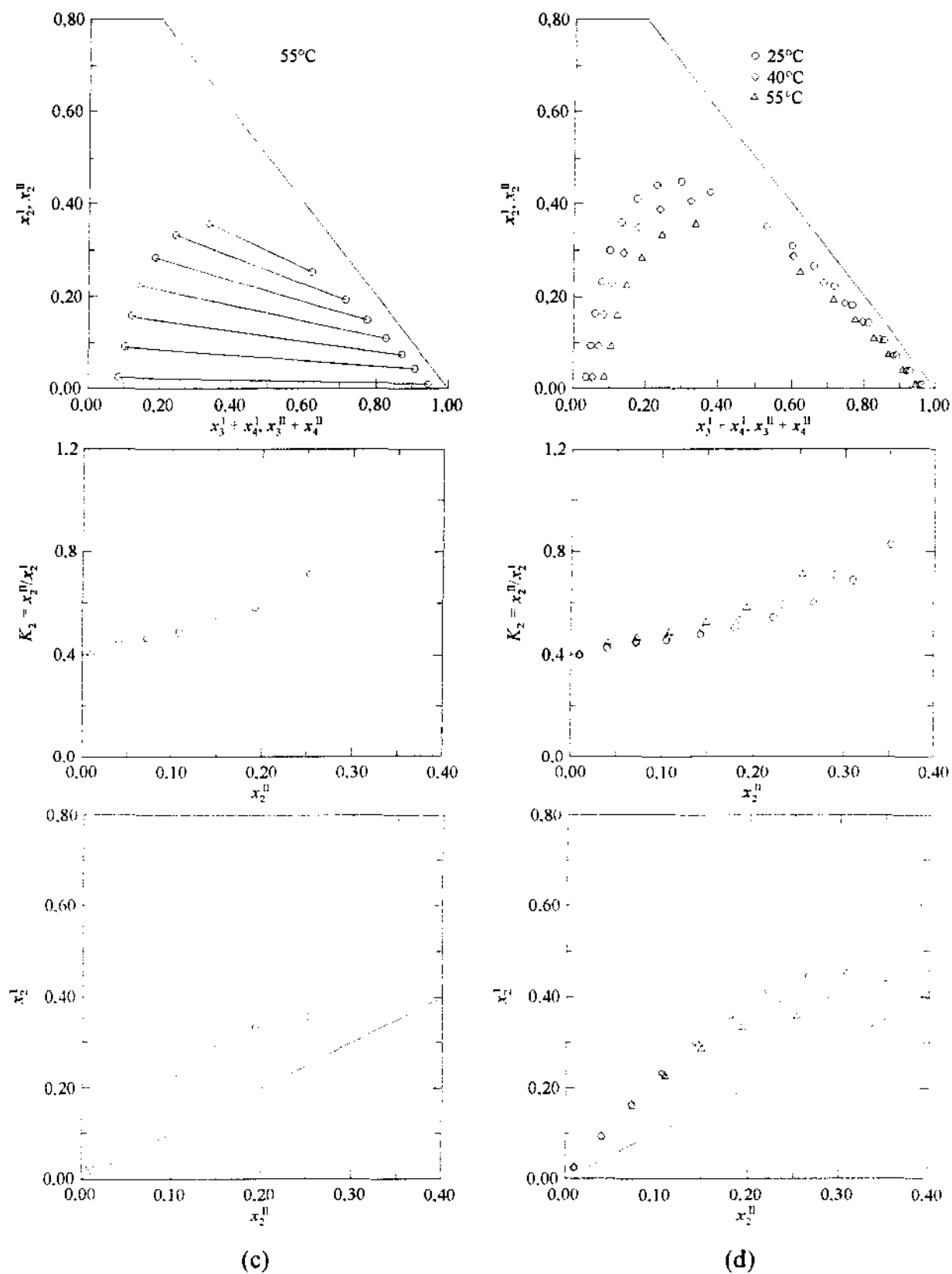


Figura B.6-11. (Continuação.)

Tabela B.6-8. Frações molares experimentais de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3).

Temperatura °C	Fase I			Fase II		
	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
25	0,911	0,014	0,075	0,083	0,011	0,906
	0,851	0,058	0,091	0,093	0,046	0,861
	0,787	0,099	0,114	0,110	0,080	0,810
	0,709	0,145	0,146	0,132	0,120	0,748
	0,603	0,191	0,206	0,176	0,167	0,657
	0,519	0,221	0,260	0,211	0,196	0,593
40	0,864	0,013	0,123	0,115	0,010	0,875
	0,788	0,058	0,154	0,135	0,046	0,819
	0,710	0,098	0,192	0,166	0,081	0,753
	0,589	0,141	0,270	0,224	0,124	0,652
	0,485	0,158	0,357	0,289	0,145	0,566
55	0,783	0,013	0,204	0,168	0,010	0,822
	0,734	0,034	0,232	0,195	0,028	0,777
	0,663	0,057	0,280	0,223	0,047	0,730
	0,586	0,074	0,340	0,279	0,065	0,656
	0,552	0,079	0,369	0,304	0,072	0,624

Tabela B.6-9. Frações molares experimentais de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/DMF (3).

Temperatura °C	Fase I		Fase II	
	x_1	x_3	x_1	x_3
25	0,928	0,072	0,079	0,921
40	0,883	0,117	0,111	0,889
55	0,808	0,192	0,160	0,840

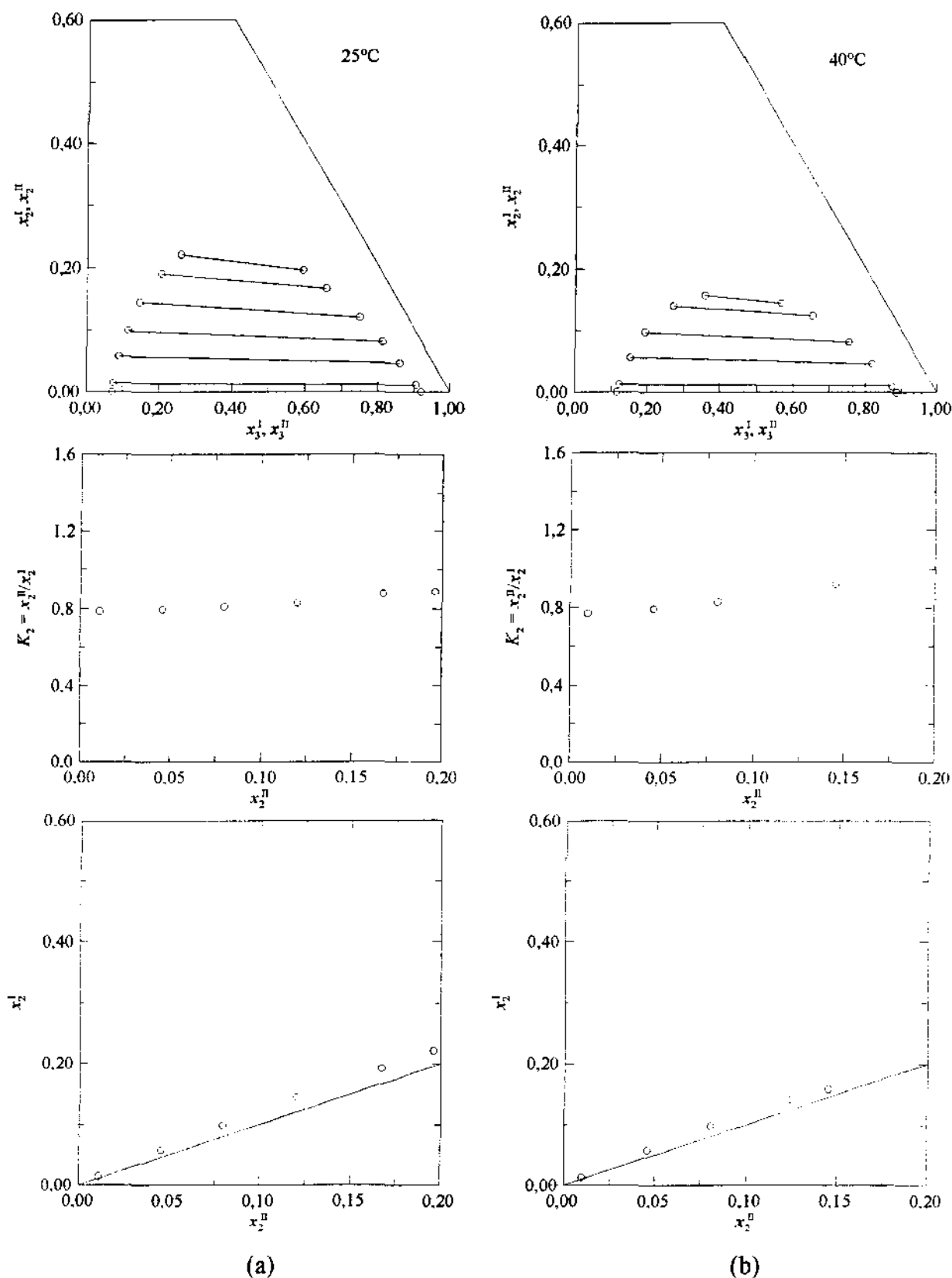


Figura B.6-12. Sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3). (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.]

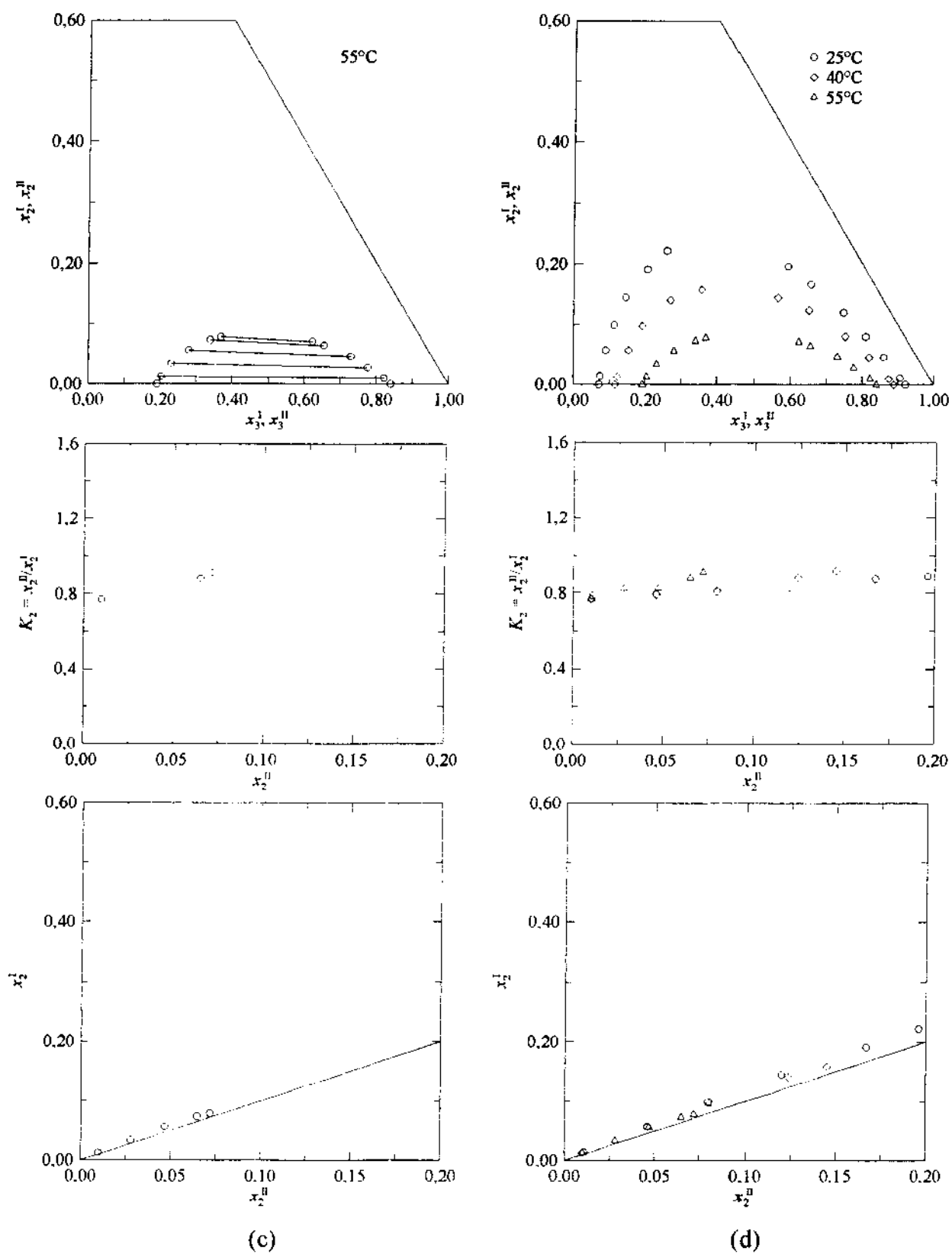


Figura B.6-12. (Continuação.)

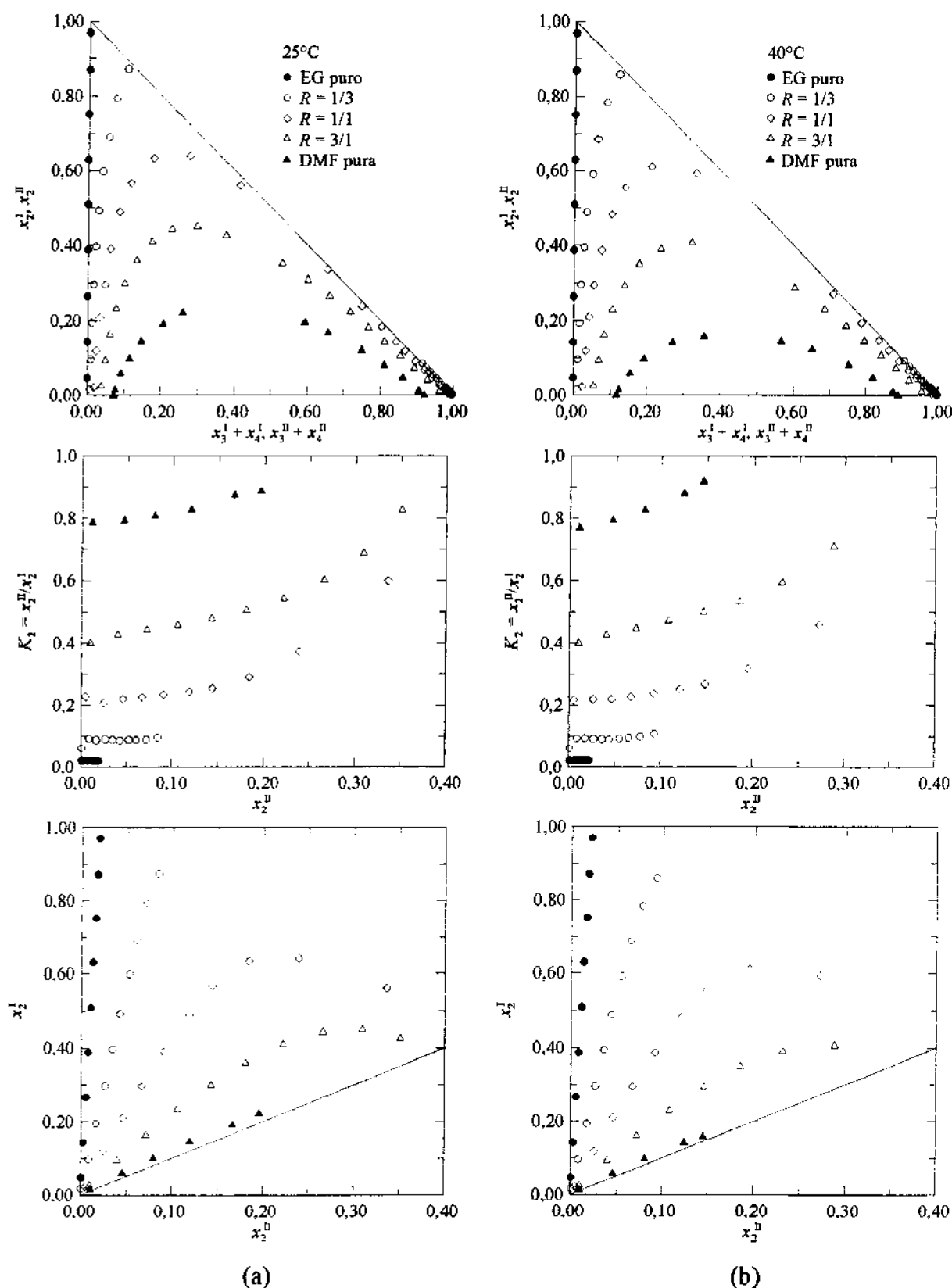


Figura B.6-13. Sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4). Influência da composição do solvente. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C. [Veja parte (c) na página seguinte.]

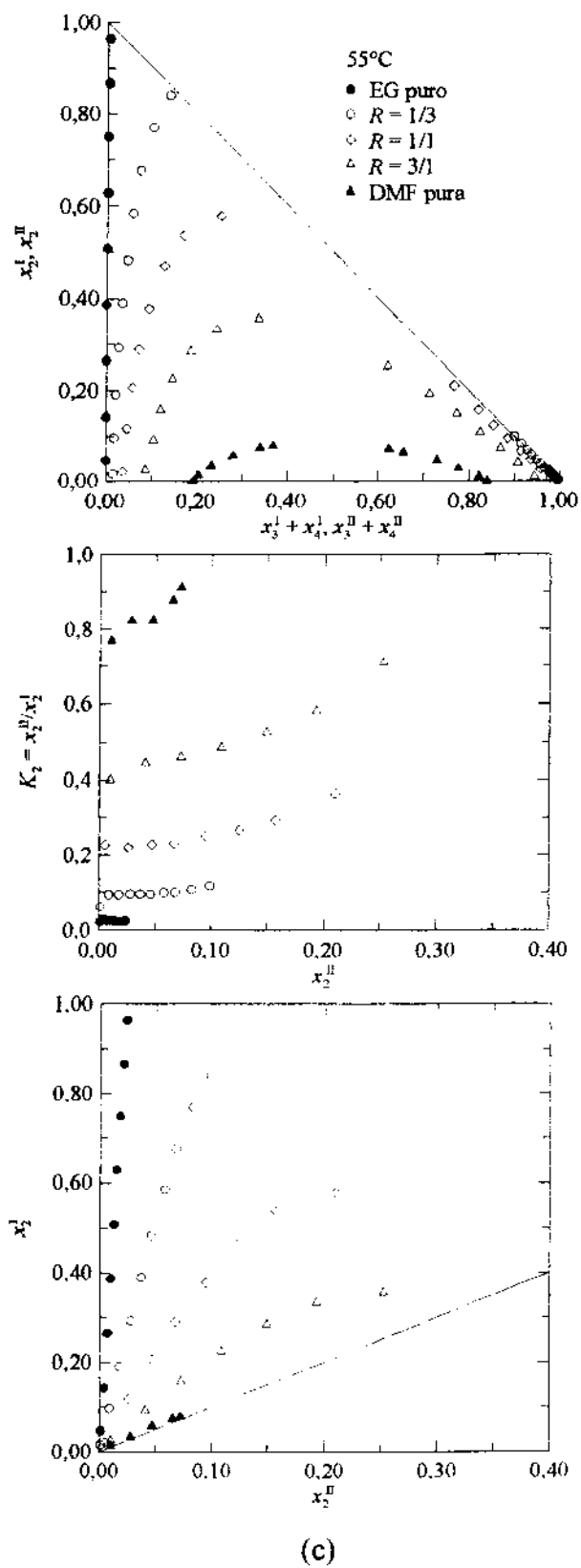


Figura B.6-13. (Continuação.)

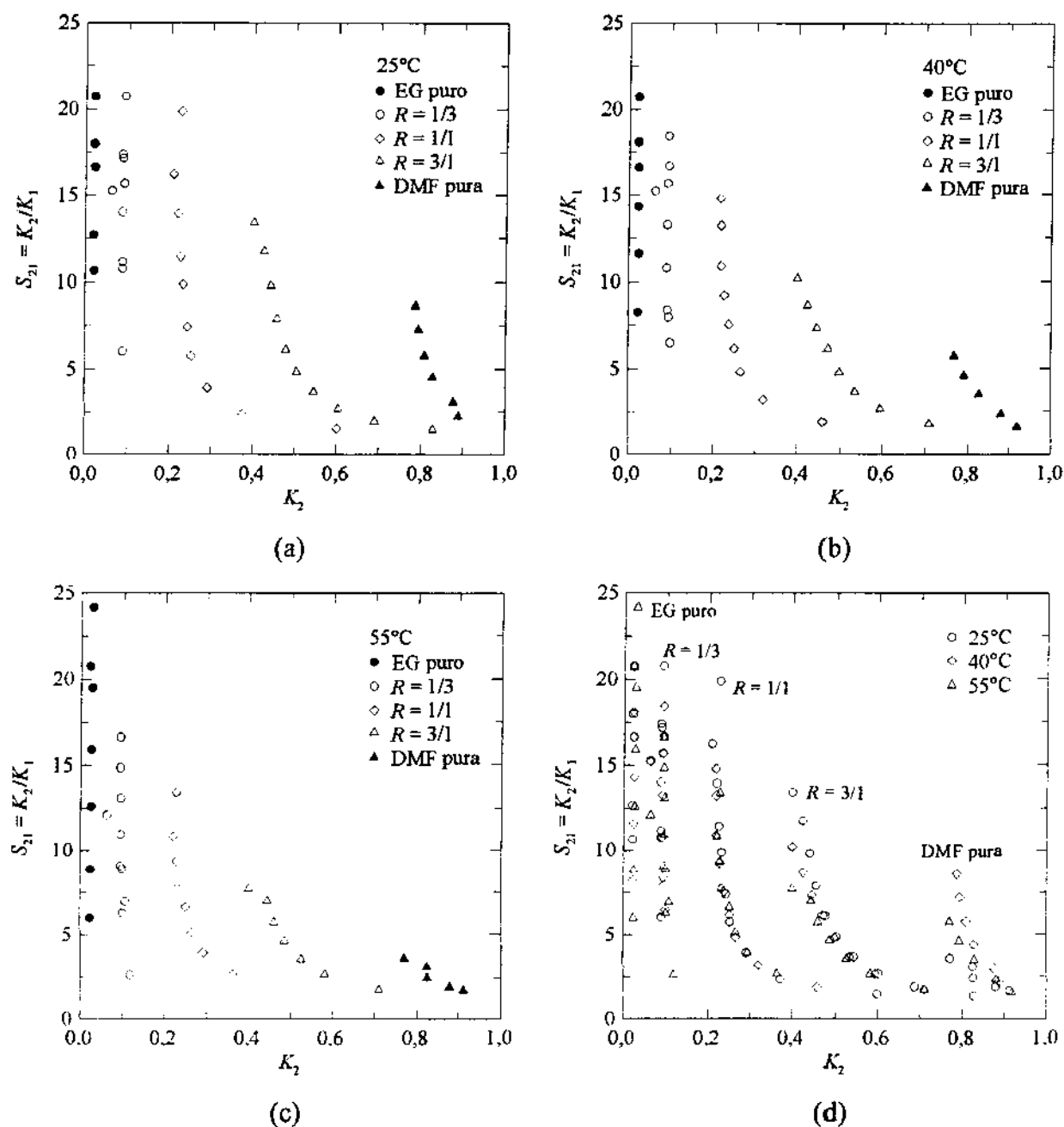


Figura B.6-14. Seletividades para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4). (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura.

Nota sobre a Figura B.6-14: Na parte (a) pode-se ter a falsa idéia de que a seletividade apresenta um máximo em torno de $R = 1/3$. Porém, isso não ocorre, e é devido aos erros experimentais. As composições do *n*-heptano medidas na fase II, rica em solvente, são muito pequenas no sistema ternário com EG puro, como pode ser constatado na Tabela B.6-6 na

página 272. São menores do que os desvios padrões observados, refletindo assim grandes erros em K_1 e S_{21} . Além disso, as composições do tolueno também são pequenas na fase II, o que aumenta os erros em S_{21} , contribuindo mais para gerar a falsa impressão do ponto de máximo. À medida que a temperatura aumenta, essas frações molares tendem a aumentar, e o problema torna-se menos pronunciado, como indicam as partes (b) e (c).

Tabela B.6-10. Frações molares experimentais de ELL para o sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DEG (4).

Temperatura °C	Fase I			Fase II		
	x_1	x_2	x_4	x_1	x_2	x_4
25	0,955	0,045	0	0,026	0,012	0,962
	0,763	0,237	0,000	0,027	0,064	0,909
	0,567	0,431	0,002	0,026	0,118	0,856
	0,381	0,613	0,006	0,026	0,179	0,795
	0,200	0,786	0,014	0,021	0,251	0,728
	0,048	0,920	0,032	0,009	0,363	0,628
40	0,955	0,045	0	0,029	0,012	0,959
	0,760	0,240	0,000	0,030	0,063	0,907
	0,562	0,433	0,005	0,029	0,114	0,857
	0,378	0,614	0,008	0,028	0,177	0,795
	0,198	0,784	0,018	0,022	0,251	0,727
	0,047	0,914	0,039	0,009	0,365	0,626
55	0,954	0,046	0,000	0,034	0,012	0,954
	0,756	0,240	0,004	0,035	0,063	0,902
	0,562	0,432	0,006	0,033	0,115	0,852
	0,375	0,613	0,012	0,031	0,178	0,791
	0,197	0,779	0,024	0,024	0,256	0,720
	0,047	0,900	0,053	0,010	0,373	0,617

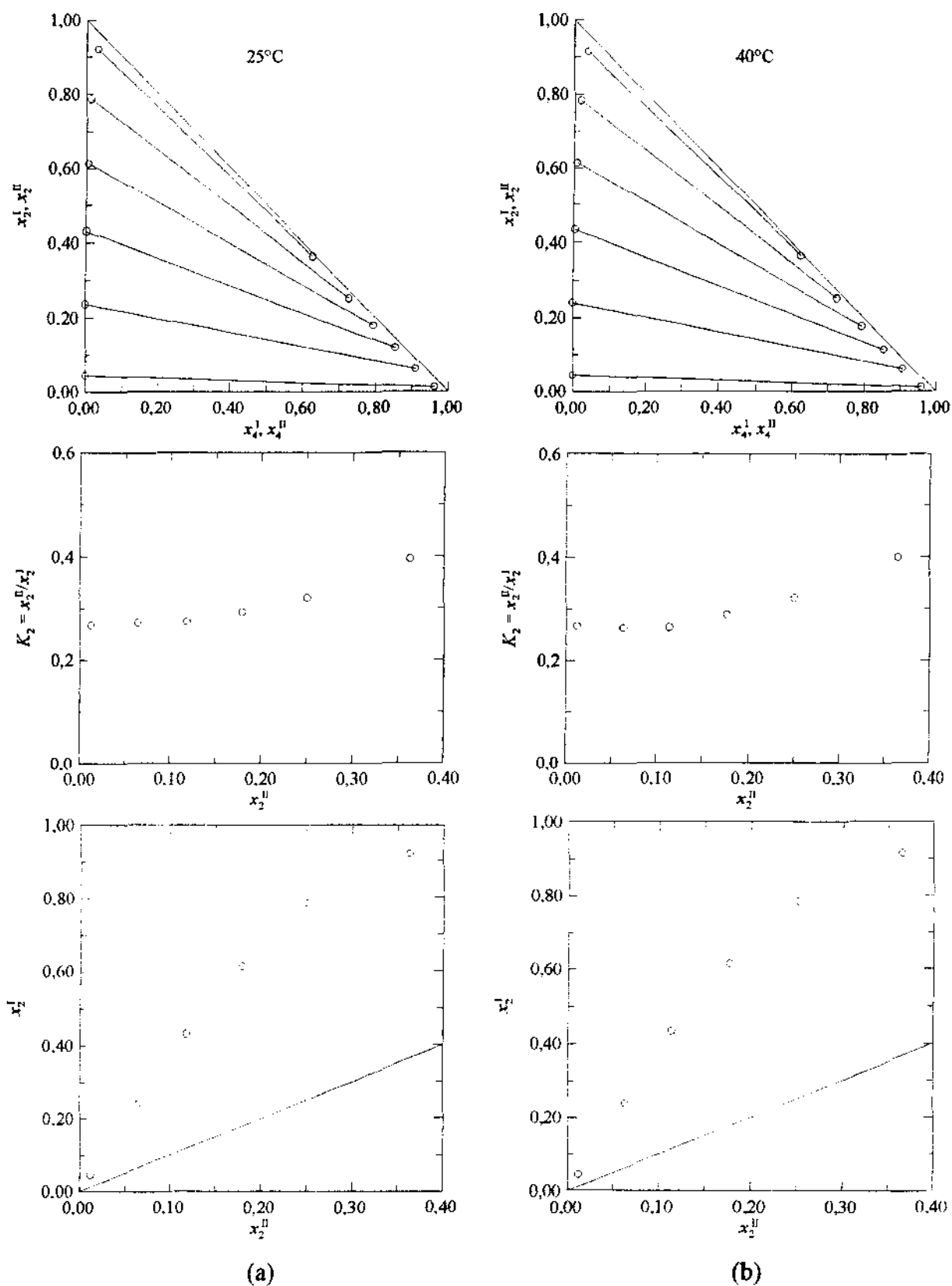


Figura B.6-15. Sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DEG (4). (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.]

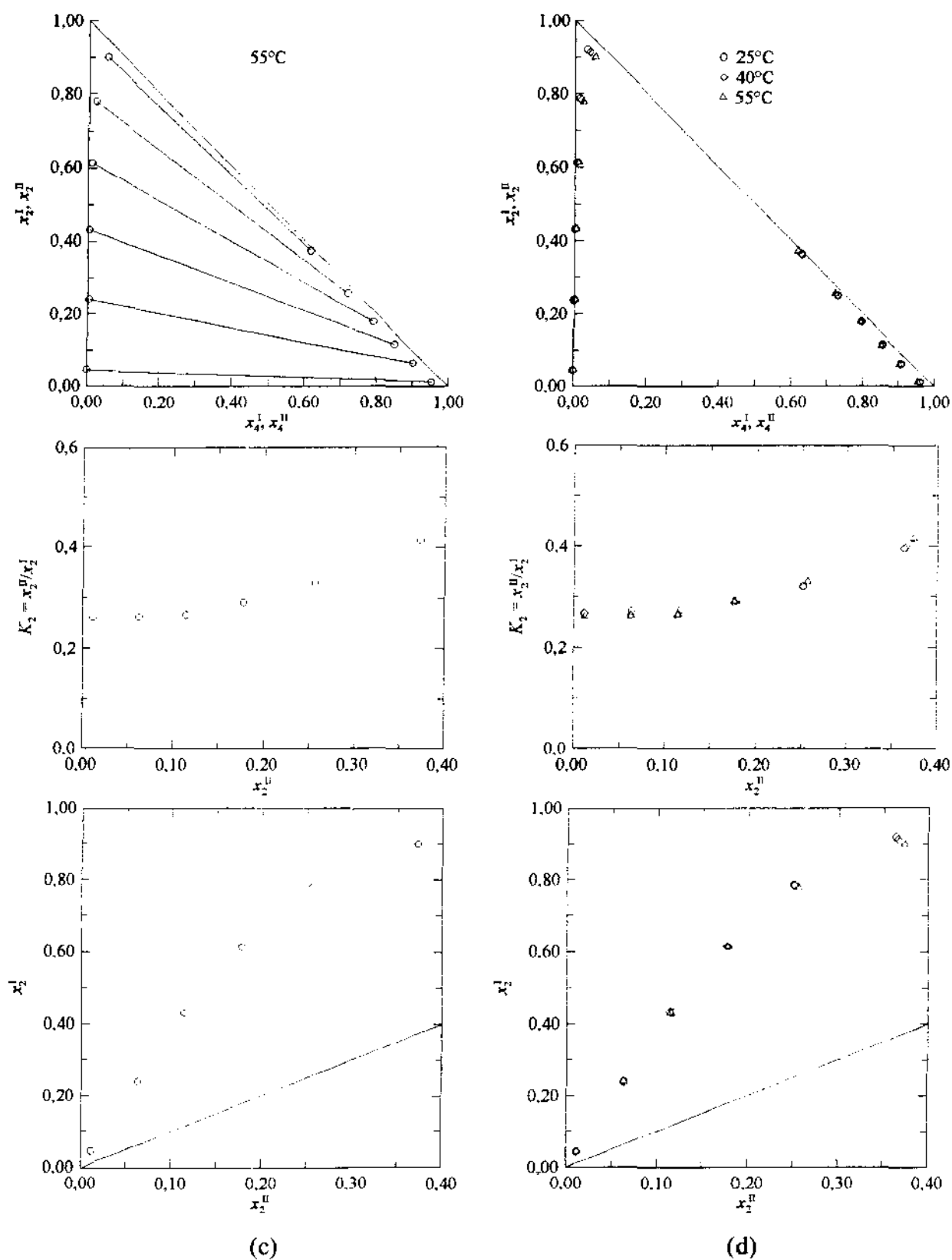


Figura B.6-15. (Continuação.)

Tabela B.6-11. Frações molares experimentais de ELL para o sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3)/DEG (4).

R	Temperatura °C	Fase I				Fase II			
		x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄
1/3	25	0,971	0,024	0,005	0	0,039	0,009	0,232	0,720
		0,836	0,153	0,011	0,000	0,042	0,061	0,218	0,679
		0,709	0,273	0,015	0,003	0,045	0,110	0,203	0,642
		0,580	0,391	0,021	0,008	0,048	0,158	0,186	0,608
		0,443	0,512	0,029	0,016	0,051	0,219	0,166	0,564
		0,346	0,590	0,035	0,029	0,054	0,272	0,148	0,526
		0,238	0,661	0,047	0,054	0,057	0,351	0,128	0,464
		0,137	0,672	0,065	0,126	0,066	0,472	0,104	0,358
	40	0,968	0,024	0,008	0,000	0,045	0,009	0,233	0,713
		0,831	0,154	0,013	0,002	0,047	0,059	0,215	0,679
		0,702	0,274	0,018	0,006	0,051	0,106	0,200	0,643
		0,573	0,393	0,024	0,010	0,054	0,158	0,181	0,607
		0,434	0,511	0,034	0,021	0,056	0,219	0,163	0,562
		0,339	0,585	0,040	0,036	0,060	0,274	0,146	0,520
		0,230	0,651	0,052	0,067	0,064	0,357	0,125	0,454
		0,963	0,025	0,011	0,001	0,052	0,009	0,227	0,712
	55	0,825	0,154	0,016	0,005	0,055	0,058	0,212	0,675
		0,695	0,274	0,023	0,008	0,057	0,106	0,197	0,640
		0,565	0,391	0,029	0,015	0,059	0,157	0,179	0,605
		0,427	0,508	0,038	0,027	0,063	0,220	0,158	0,559
		0,328	0,578	0,046	0,048	0,068	0,279	0,142	0,511
		0,217	0,632	0,058	0,093	0,073	0,372	0,120	0,435
	25	0,951	0,032	0,017	0,000	0,058	0,017	0,455	0,470
		0,858	0,116	0,024	0,002	0,065	0,066	0,426	0,443
		0,767	0,196	0,033	0,004	0,071	0,112	0,398	0,419
		0,668	0,279	0,044	0,009	0,079	0,162	0,364	0,395
		0,563	0,361	0,060	0,016	0,089	0,215	0,330	0,366
		0,436	0,446	0,084	0,034	0,109	0,290	0,280	0,321
		0,328	0,489	0,113	0,070	0,135	0,360	0,235	0,270

(Continua)

Tabela B.6-11. (Continuação)

R	Temperatura °C	Fase I				Fase II			
		x_1	x_2	x_3	x_4	x_1	x_2	x_3	x_4
1/1	40	0,942	0,032	0,024	0,002	0,070	0,018	0,447	0,465
		0,846	0,117	0,033	0,004	0,077	0,065	0,418	0,440
		0,755	0,197	0,041	0,007	0,084	0,110	0,390	0,416
		0,649	0,281	0,056	0,014	0,093	0,160	0,355	0,392
		0,543	0,361	0,073	0,023	0,105	0,216	0,317	0,362
		0,408	0,438	0,102	0,052	0,129	0,295	0,267	0,309
		0,331	0,459	0,125	0,085	0,154	0,347	0,233	0,266
	55	0,930	0,032	0,033	0,005	0,084	0,017	0,436	0,463
		0,831	0,118	0,044	0,007	0,091	0,064	0,409	0,436
		0,738	0,197	0,053	0,012	0,100	0,109	0,378	0,413
		0,629	0,280	0,070	0,021	0,111	0,161	0,343	0,385
		0,520	0,357	0,088	0,035	0,126	0,220	0,304	0,350
		0,368	0,419	0,128	0,085	0,167	0,313	0,242	0,278
3/1	25	0,944	0,019	0,037	0,000	0,096	0,014	0,662	0,228
		0,870	0,079	0,049	0,002	0,106	0,062	0,615	0,217
		0,802	0,130	0,063	0,005	0,119	0,103	0,570	0,208
		0,729	0,183	0,081	0,007	0,137	0,146	0,526	0,191
		0,646	0,239	0,103	0,012	0,157	0,194	0,476	0,173
		0,546	0,290	0,141	0,023	0,190	0,241	0,416	0,153
	40	0,923	0,019	0,055	0,003	0,120	0,014	0,643	0,223
		0,844	0,081	0,071	0,004	0,135	0,062	0,590	0,213
		0,771	0,131	0,089	0,009	0,151	0,103	0,544	0,202
		0,691	0,184	0,112	0,013	0,172	0,146	0,498	0,184
		0,589	0,238	0,149	0,024	0,208	0,195	0,438	0,159
		0,516	0,264	0,182	0,038	0,238	0,226	0,392	0,144
	55	0,893	0,019	0,082	0,006	0,153	0,015	0,612	0,220
		0,807	0,081	0,103	0,009	0,172	0,062	0,558	0,208
		0,728	0,131	0,125	0,016	0,196	0,102	0,511	0,191
		0,629	0,182	0,162	0,027	0,232	0,149	0,452	0,167
		0,561	0,207	0,192	0,040	0,264	0,174	0,413	0,149

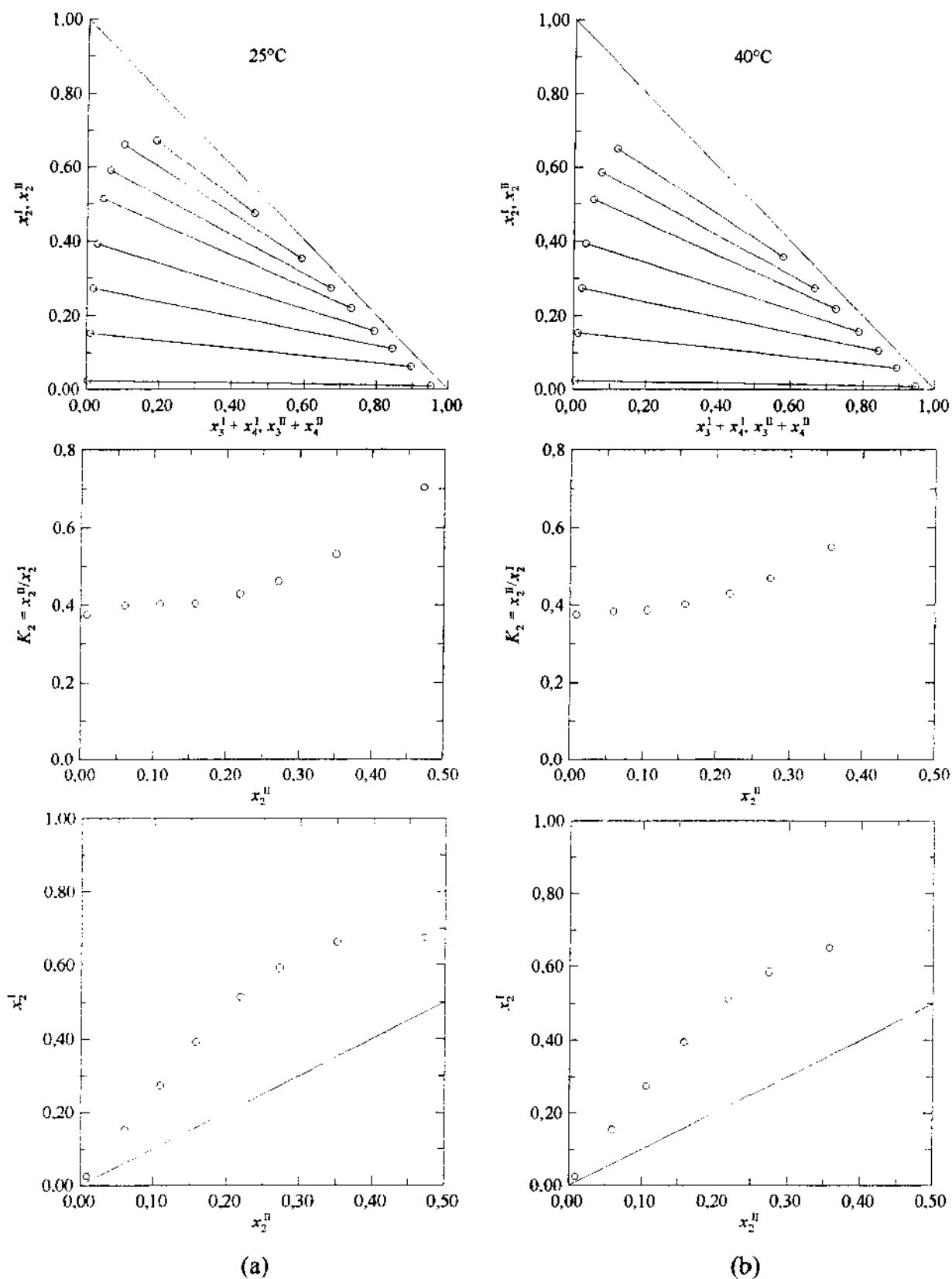


Figura B.6-16. Sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3)/DEG (4), $R = 1/3$. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.]

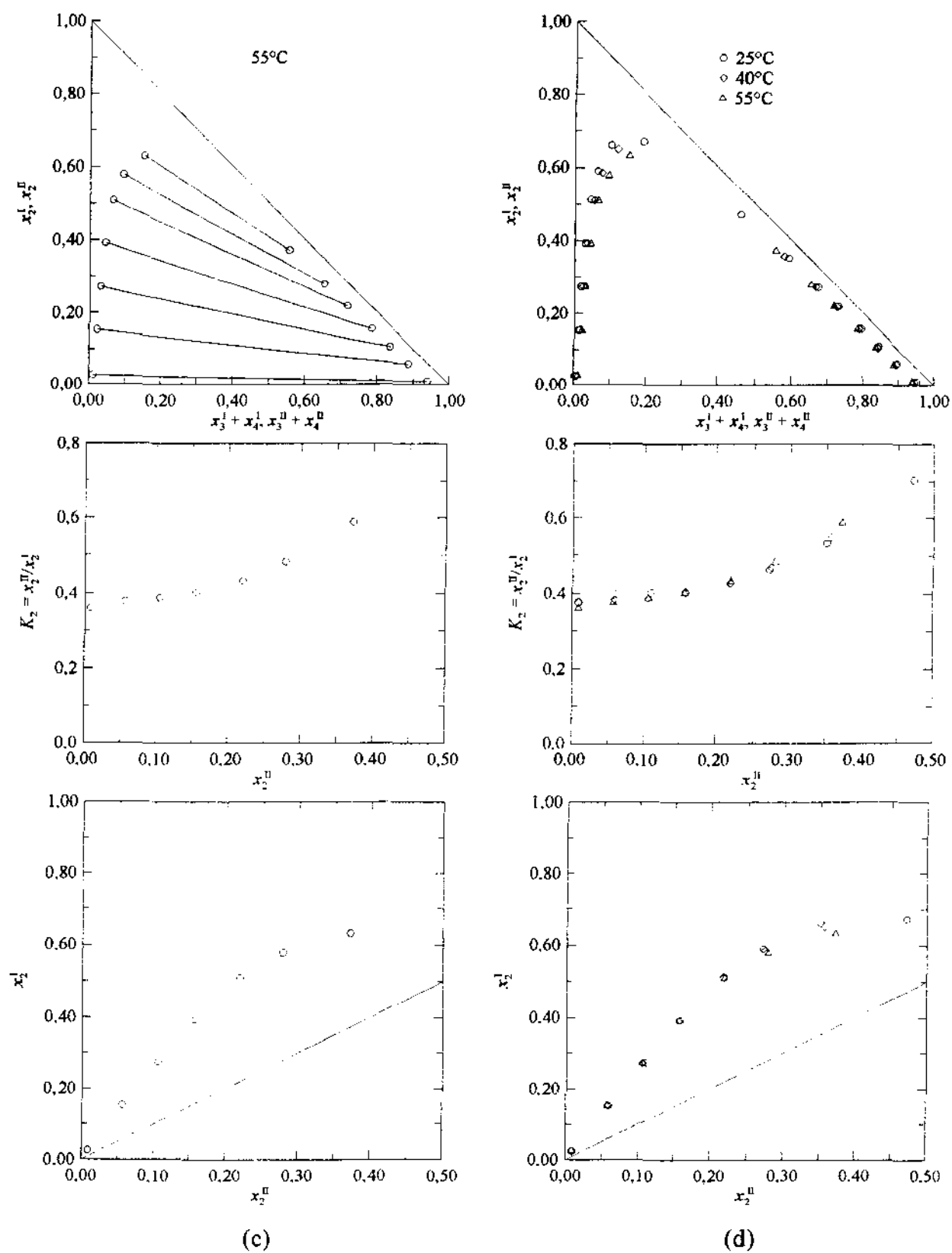


Figura B.6-16. (Continuação.)

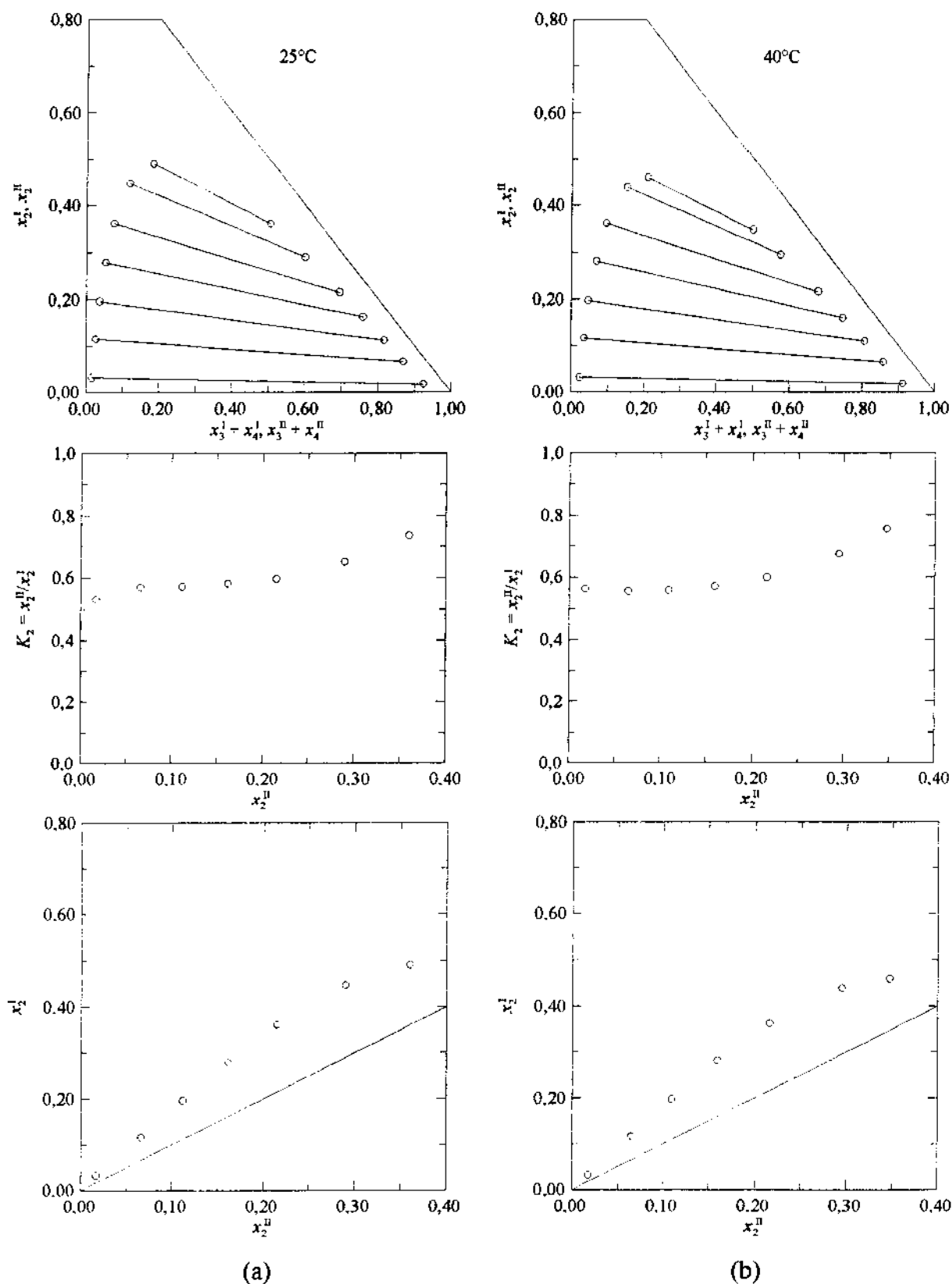


Figura B.6-17. Sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3)/DEG (4), $R = 1/1$ (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.]

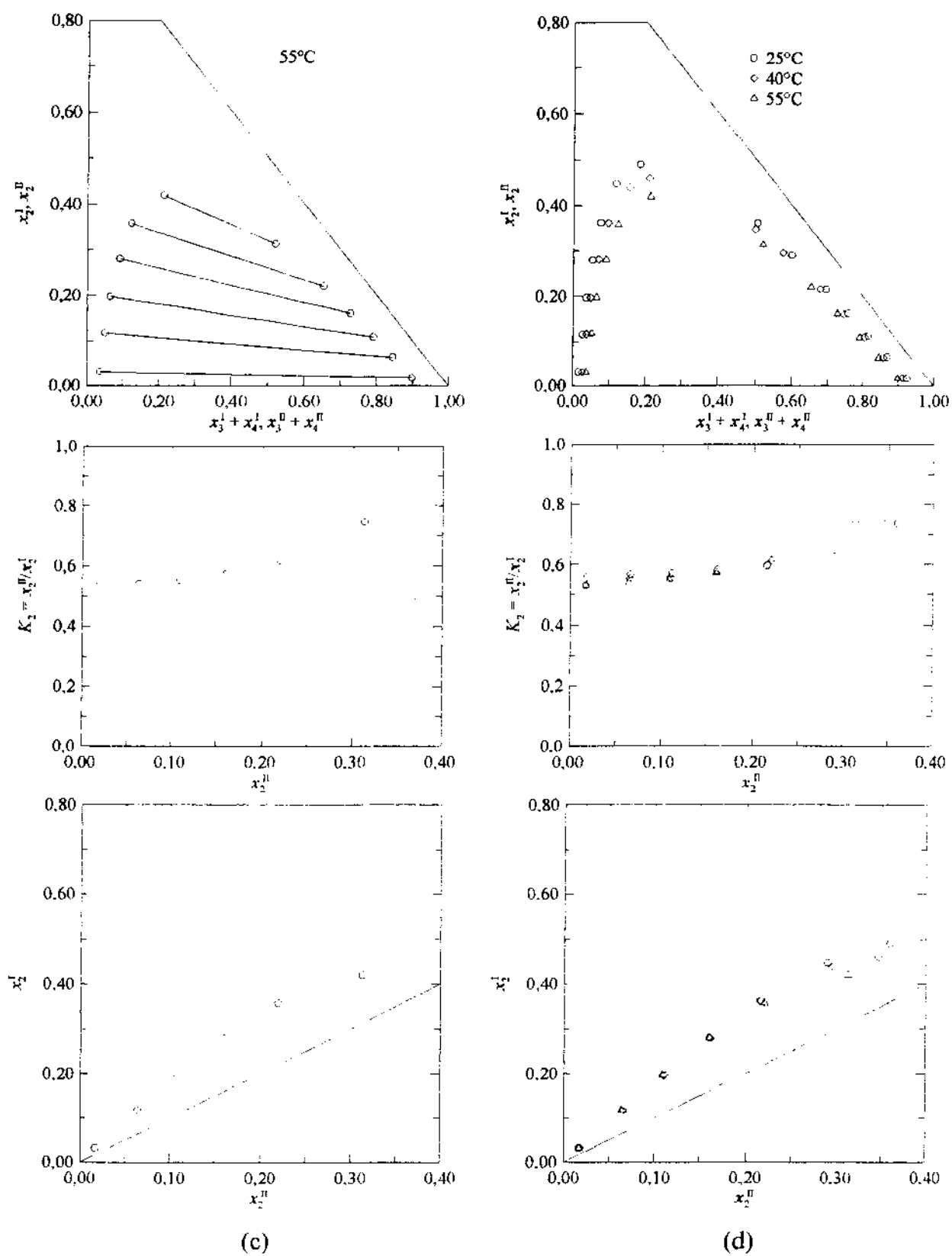


Figura B.6-17. (Continuação.)

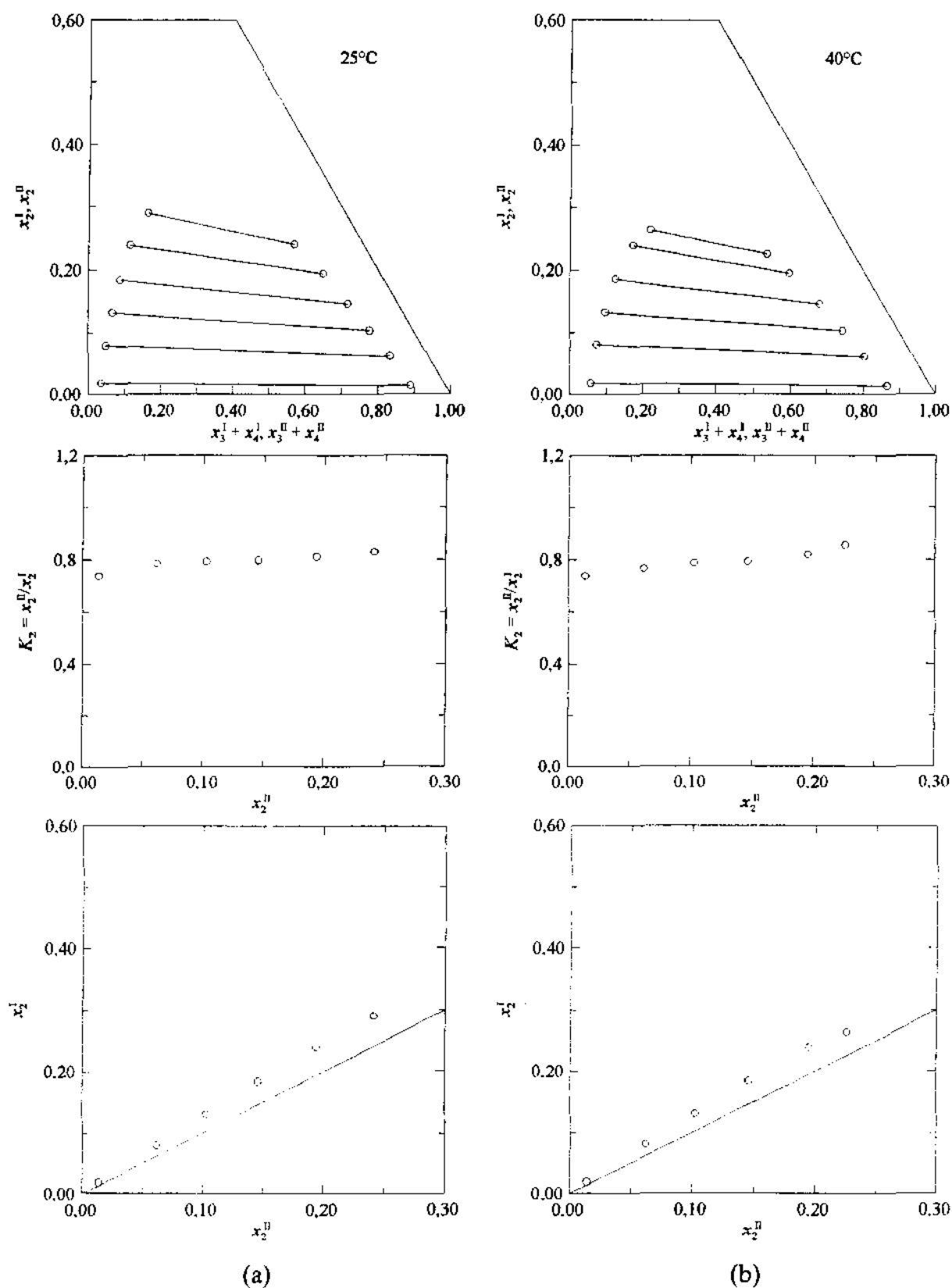


Figura B.6-18. Sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3)/DEG (4), $R = 3/1$ (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.]

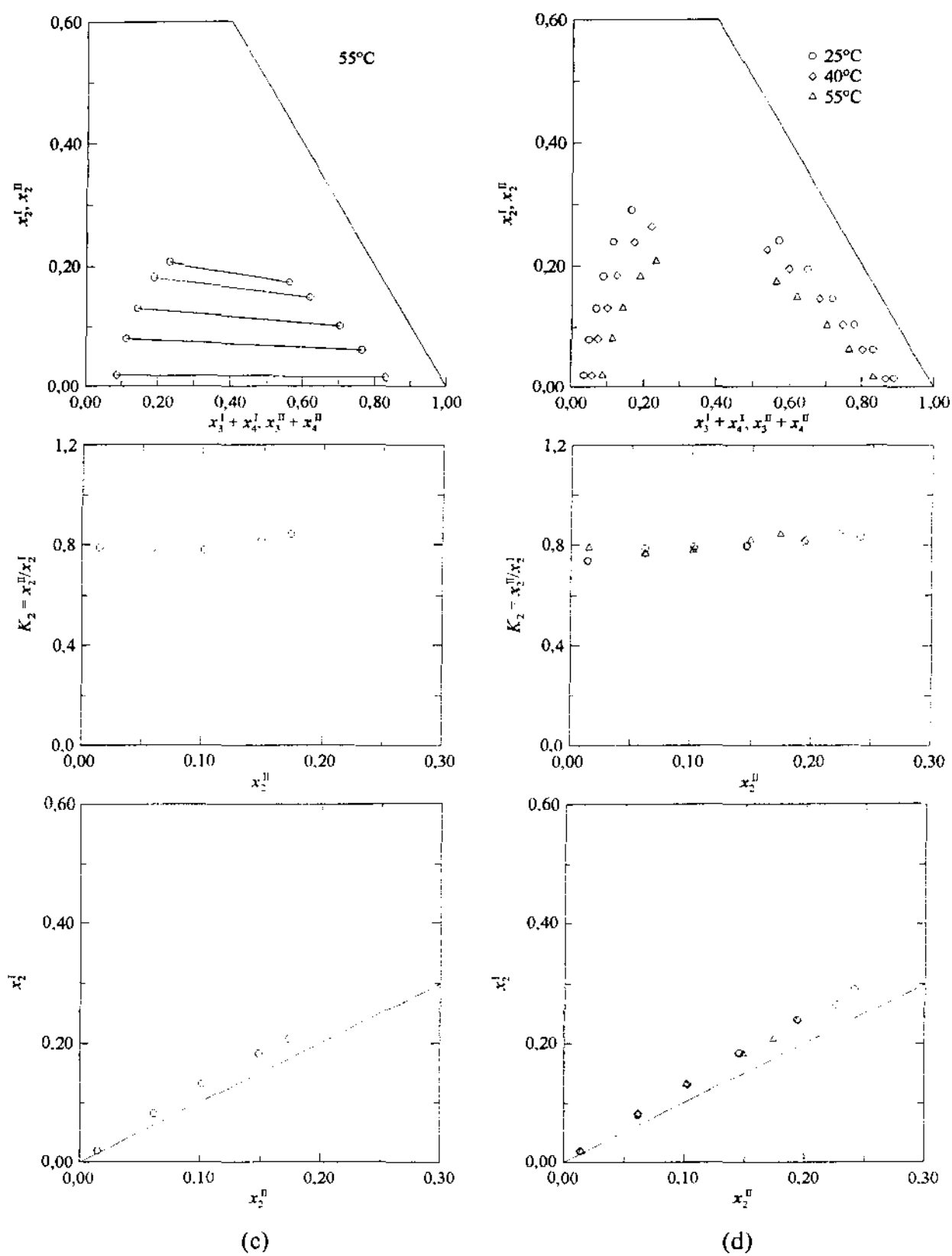


Figura B.6-18. (Continuação.)

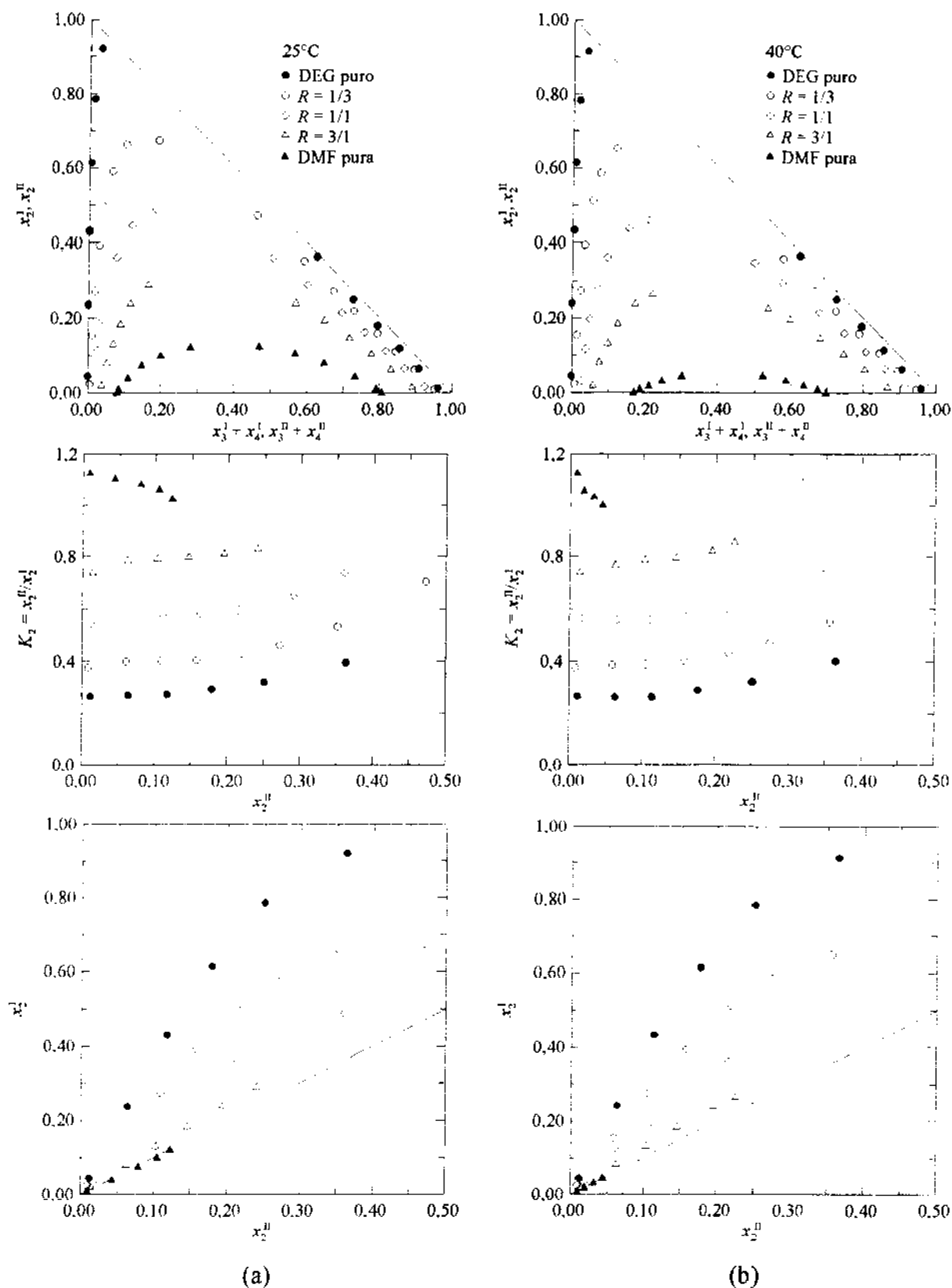


Figura B.6-19. Sistema ciclohexano (1)/benzene (2)/DMF (3)/DEG (4). Influência da composição do solvente. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C. [Veja parte (c) na página seguinte.]

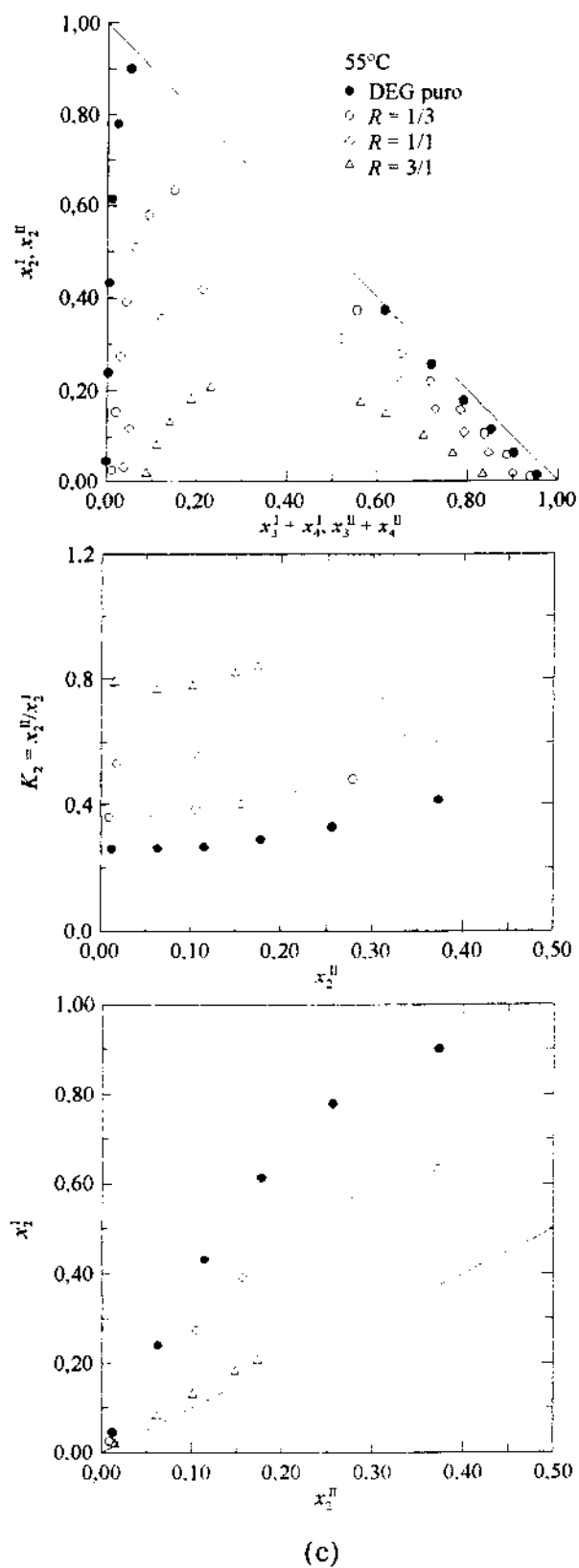


Figura B.6-19. (Continuação.)

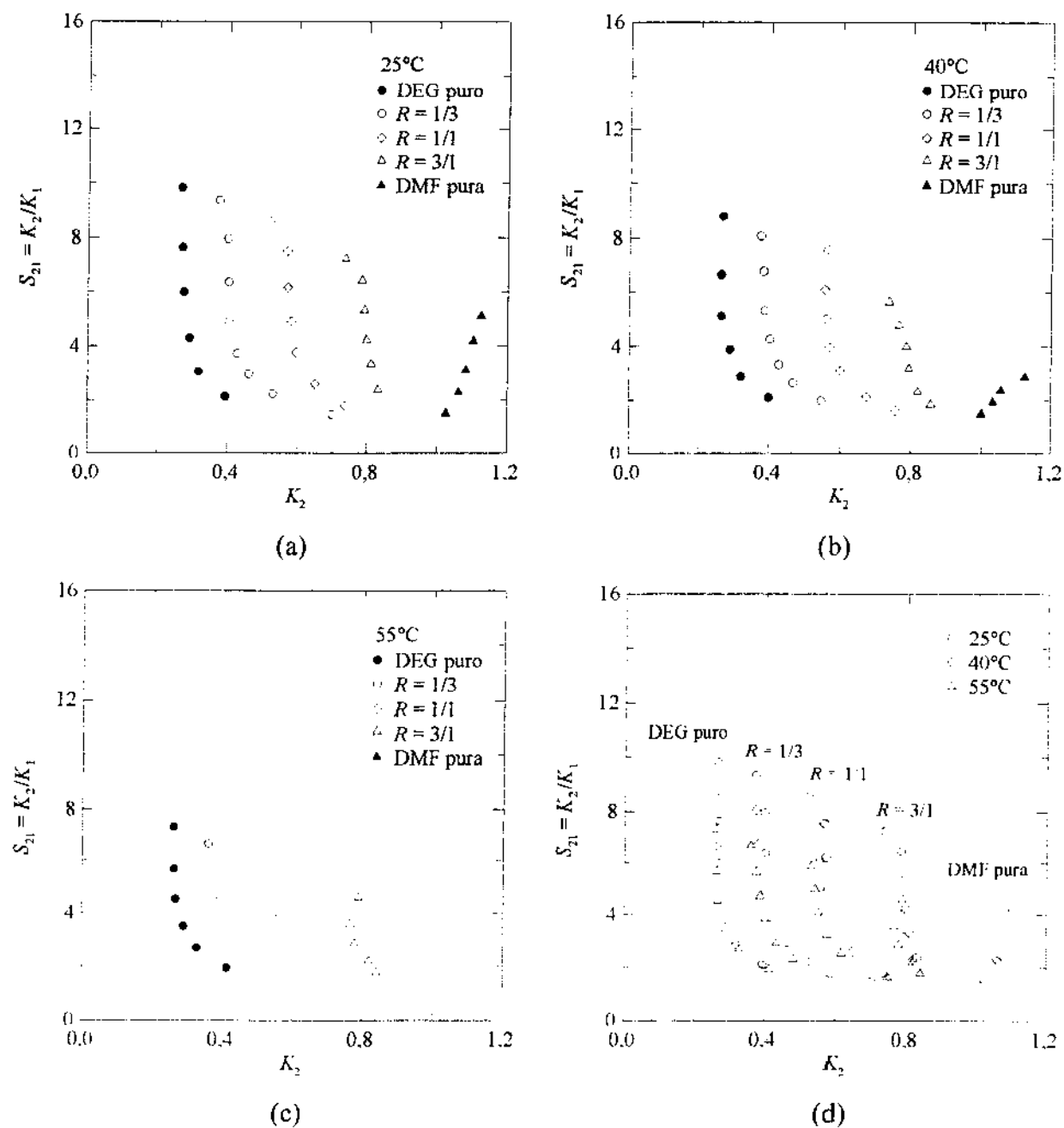


Figura B.6-20. Seletividades para o sistema ciclohexano (1)/benzeno (2)/DMF (3)/DEG (4). (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura.

Tabela B.6-12. Frações molares experimentais de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DEG (4).

Temperatura °C	Fase I			Fase II		
	x_1	x_2	x_4	x_1	x_2	x_4
25	0,953	0,047	0	0,007	0,007	0,986
	0,773	0,227	0	0,007	0,035	0,958
	0,593	0,407	0,000	0,007	0,061	0,932
	0,416	0,583	0,001	0,006	0,090	0,904
	0,236	0,759	0,005	0,005	0,124	0,871
	0,057	0,931	0,012	0,002	0,178	0,820
40	0,954	0,046	0	0,008	0,007	0,985
	0,771	0,229	0	0,008	0,034	0,958
	0,592	0,408	0,000	0,007	0,060	0,933
	0,416	0,581	0,003	0,007	0,089	0,904
	0,236	0,757	0,007	0,006	0,125	0,869
	0,057	0,927	0,016	0,002	0,178	0,820
55	0,953	0,047	0	0,009	0,007	0,984
	0,769	0,230	0,001	0,009	0,035	0,956
	0,591	0,406	0,003	0,009	0,061	0,930
	0,413	0,581	0,006	0,008	0,091	0,901
	0,236	0,754	0,010	0,007	0,126	0,867
	0,056	0,921	0,023	0,003	0,184	0,813

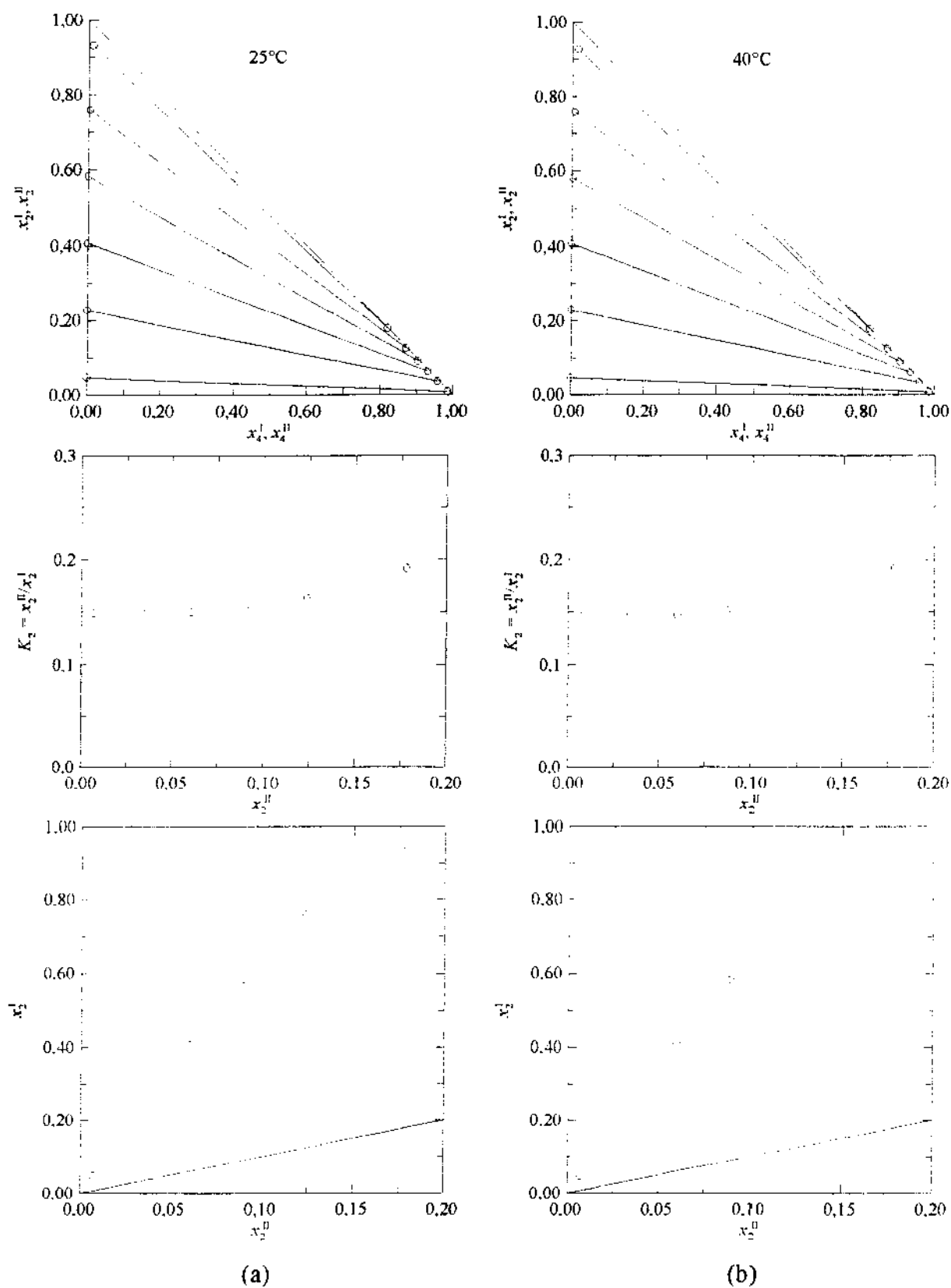


Figura B.6-21. Sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DEG (4). (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.]

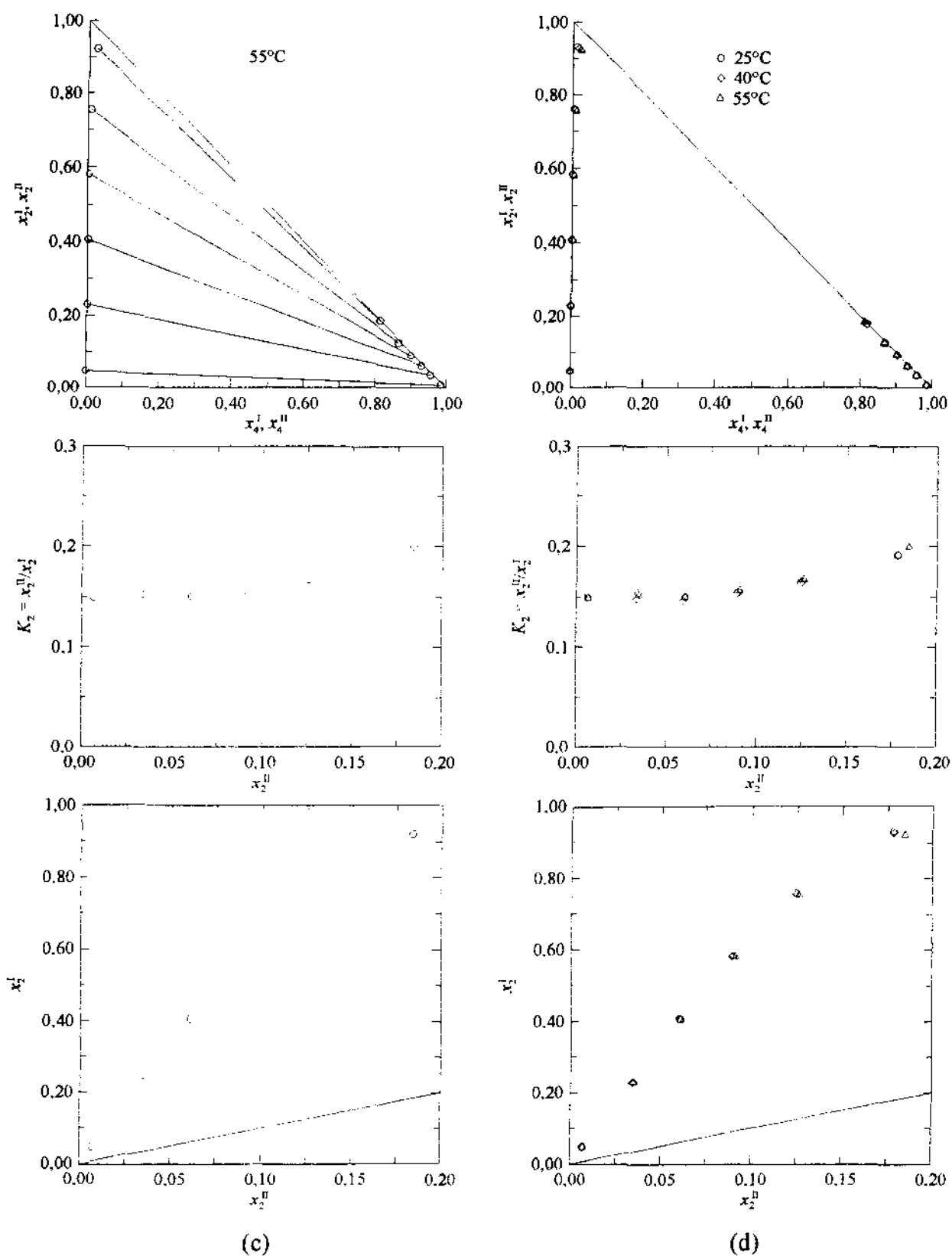


Figura B.6-21. (Continuação.)

Tabela B.6-13. Frações molares experimentais de ELL para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4).

<i>R</i>	Temperatura °C	Fase I				Fase II			
		<i>x</i> ₁	<i>x</i> ₂	<i>x</i> ₃	<i>x</i> ₄	<i>x</i> ₁	<i>x</i> ₂	<i>x</i> ₃	<i>x</i> ₄
1/3	25	0,957	0,037	0,006	0	0,011	0,008	0,241	0,740
		0,837	0,153	0,010	0,000	0,012	0,035	0,233	0,720
		0,720	0,266	0,013	0,001	0,012	0,061	0,224	0,703
		0,598	0,382	0,017	0,003	0,013	0,089	0,214	0,684
		0,477	0,494	0,023	0,006	0,013	0,122	0,203	0,662
		0,340	0,617	0,031	0,012	0,013	0,159	0,188	0,640
		0,185	0,743	0,045	0,027	0,013	0,222	0,169	0,596
		0,042	0,818	0,064	0,076	0,007	0,330	0,142	0,521
	40	0,954	0,037	0,009	0,000	0,013	0,008	0,240	0,739
		0,833	0,153	0,013	0,001	0,014	0,034	0,231	0,721
		0,715	0,266	0,016	0,003	0,014	0,060	0,223	0,703
		0,593	0,381	0,021	0,005	0,015	0,089	0,212	0,684
		0,472	0,493	0,027	0,008	0,015	0,123	0,202	0,660
		0,336	0,614	0,035	0,015	0,015	0,159	0,187	0,639
		0,182	0,736	0,049	0,033	0,014	0,226	0,166	0,594
		0,040	0,802	0,068	0,090	0,008	0,340	0,139	0,513
	55	0,949	0,037	0,013	0,001	0,016	0,008	0,237	0,739
		0,829	0,153	0,016	0,002	0,016	0,034	0,229	0,721
		0,712	0,264	0,019	0,005	0,016	0,061	0,222	0,701
		0,589	0,379	0,025	0,007	0,017	0,089	0,207	0,687
		0,468	0,490	0,031	0,011	0,018	0,121	0,198	0,663
		0,333	0,609	0,039	0,019	0,017	0,162	0,183	0,638
		0,178	0,725	0,054	0,043	0,016	0,232	0,164	0,588
		0,039	0,774	0,074	0,113	0,009	0,368	0,134	0,489
1/1	25	0,939	0,043	0,018	0,000	0,018	0,014	0,477	0,491
		0,807	0,165	0,026	0,002	0,021	0,056	0,454	0,469
		0,695	0,267	0,034	0,004	0,023	0,093	0,431	0,453
		0,579	0,369	0,046	0,006	0,026	0,134	0,405	0,435
		0,456	0,471	0,061	0,012	0,029	0,182	0,372	0,417
		0,320	0,568	0,087	0,025	0,033	0,244	0,334	0,389
		0,161	0,623	0,135	0,081	0,045	0,362	0,269	0,324

(Continua)

Tabela B.6-13. (Continuação)

R	Temperatura °C	Fase I				Fase II			
		x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄
1/1	40	0,933	0,042	0,024	0,001	0,023	0,014	0,474	0,489
		0,799	0,165	0,033	0,003	0,025	0,055	0,449	0,471
		0,685	0,267	0,043	0,005	0,028	0,092	0,427	0,453
		0,569	0,367	0,056	0,008	0,030	0,132	0,400	0,438
		0,443	0,467	0,074	0,016	0,034	0,182	0,367	0,417
		0,309	0,559	0,099	0,033	0,039	0,248	0,326	0,387
		0,143	0,585	0,158	0,114	0,058	0,393	0,253	0,296
	55	0,922	0,043	0,033	0,002	0,027	0,014	0,470	0,489
		0,787	0,165	0,043	0,005	0,030	0,054	0,444	0,472
		0,674	0,265	0,054	0,007	0,033	0,093	0,421	0,453
		0,556	0,364	0,068	0,012	0,036	0,135	0,392	0,437
		0,432	0,460	0,086	0,022	0,040	0,186	0,360	0,414
		0,296	0,545	0,114	0,045	0,047	0,256	0,316	0,381
3/1	25	0,941	0,021	0,038	0	0,034	0,010	0,712	0,244
		0,821	0,126	0,052	0,001	0,041	0,064	0,663	0,232
		0,698	0,225	0,073	0,004	0,048	0,119	0,614	0,219
		0,571	0,320	0,101	0,008	0,060	0,180	0,555	0,205
		0,429	0,405	0,146	0,020	0,079	0,252	0,484	0,185
		0,317	0,445	0,199	0,039	0,107	0,321	0,414	0,158
	40	0,926	0,021	0,053	0,000	0,042	0,010	0,704	0,244
		0,799	0,126	0,072	0,003	0,050	0,064	0,655	0,231
		0,675	0,222	0,096	0,007	0,060	0,118	0,603	0,219
		0,541	0,316	0,130	0,013	0,075	0,182	0,539	0,204
		0,388	0,391	0,187	0,034	0,105	0,261	0,458	0,176
		0,324	0,405	0,224	0,047	0,123	0,300	0,417	0,160
	55	0,902	0,021	0,074	0,003	0,054	0,010	0,691	0,245
		0,773	0,125	0,096	0,006	0,064	0,064	0,641	0,231
		0,643	0,220	0,126	0,011	0,076	0,120	0,587	0,217
		0,500	0,308	0,169	0,023	0,097	0,187	0,517	0,199
		0,313	0,358	0,264	0,065	0,157	0,287	0,404	0,152

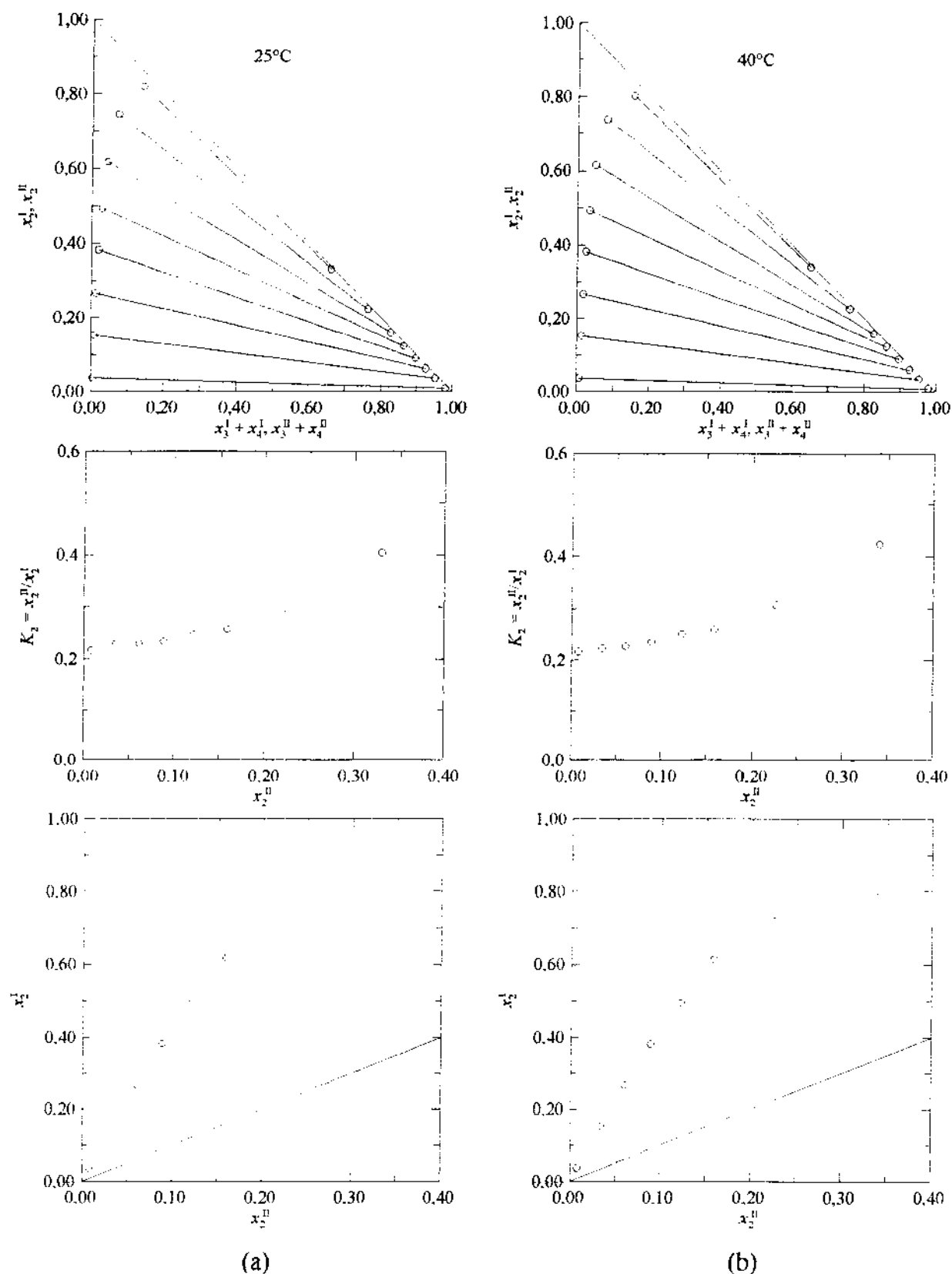


Figura B.6-22. Sistema n -heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4), $R = 1/3$. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.]

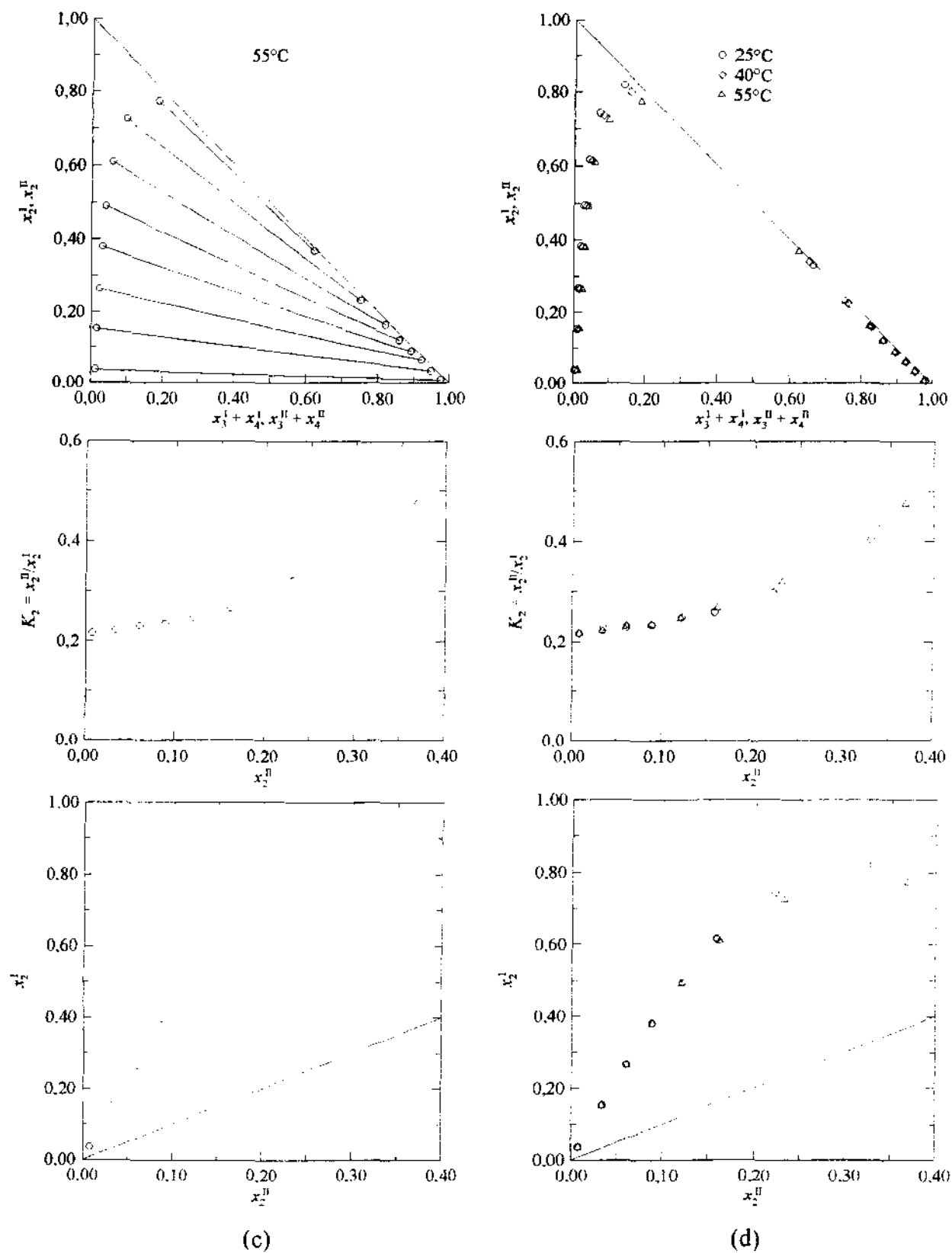


Figura B.6-22. (Continuação.)

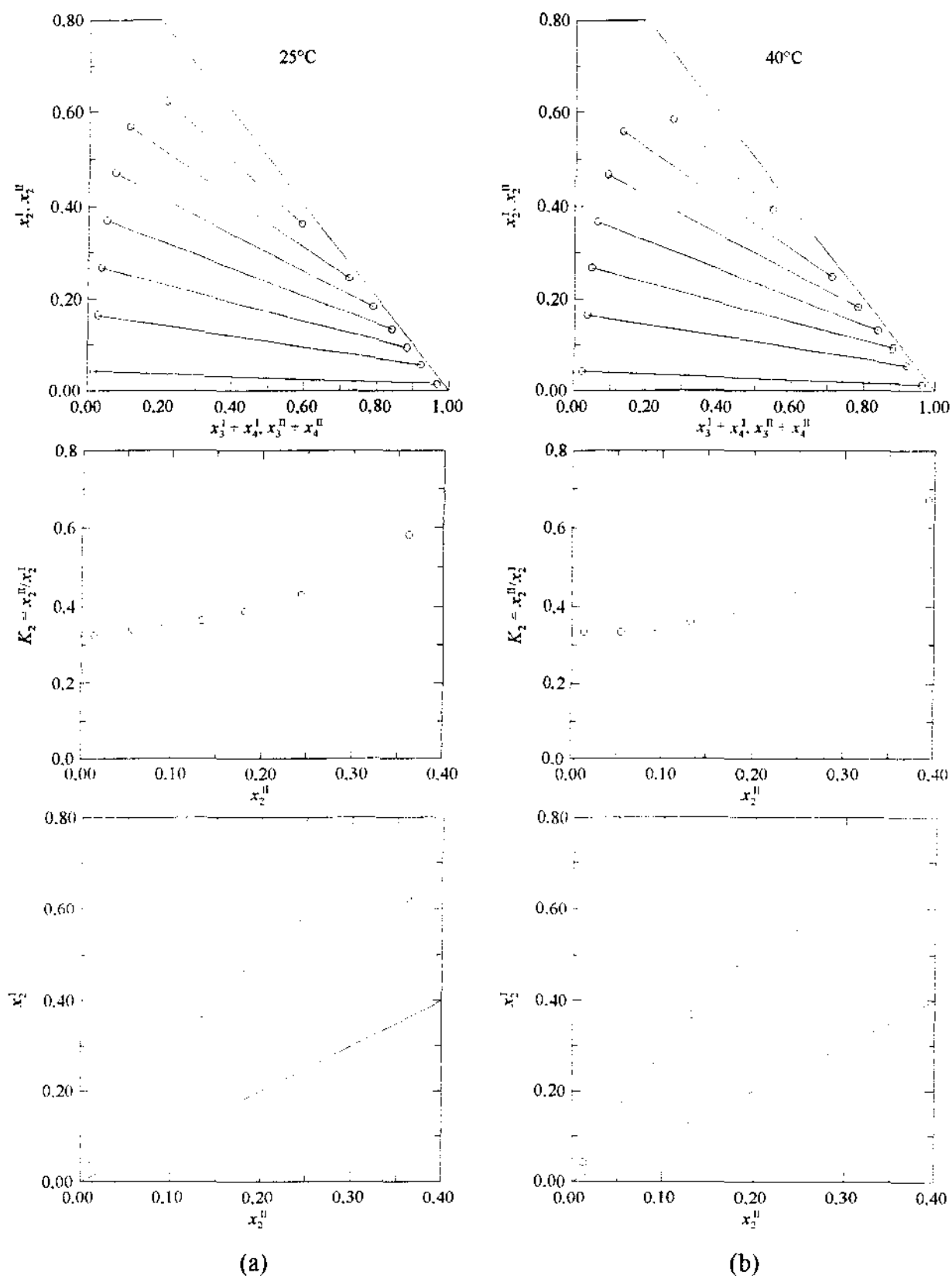


Figura B.6-23. Sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4), $R = 1/1$. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.]

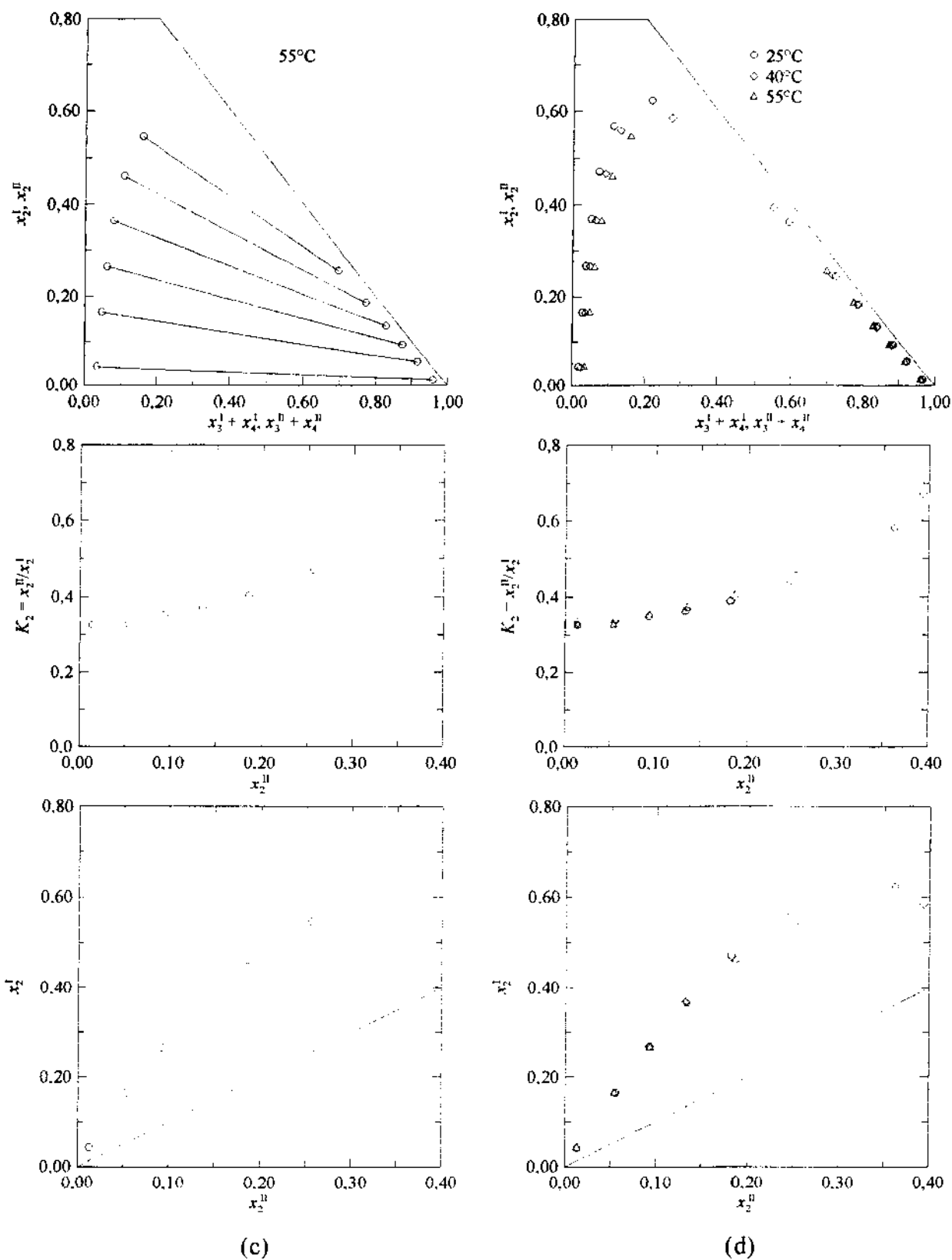


Figura B.6-23. (Continuação.)

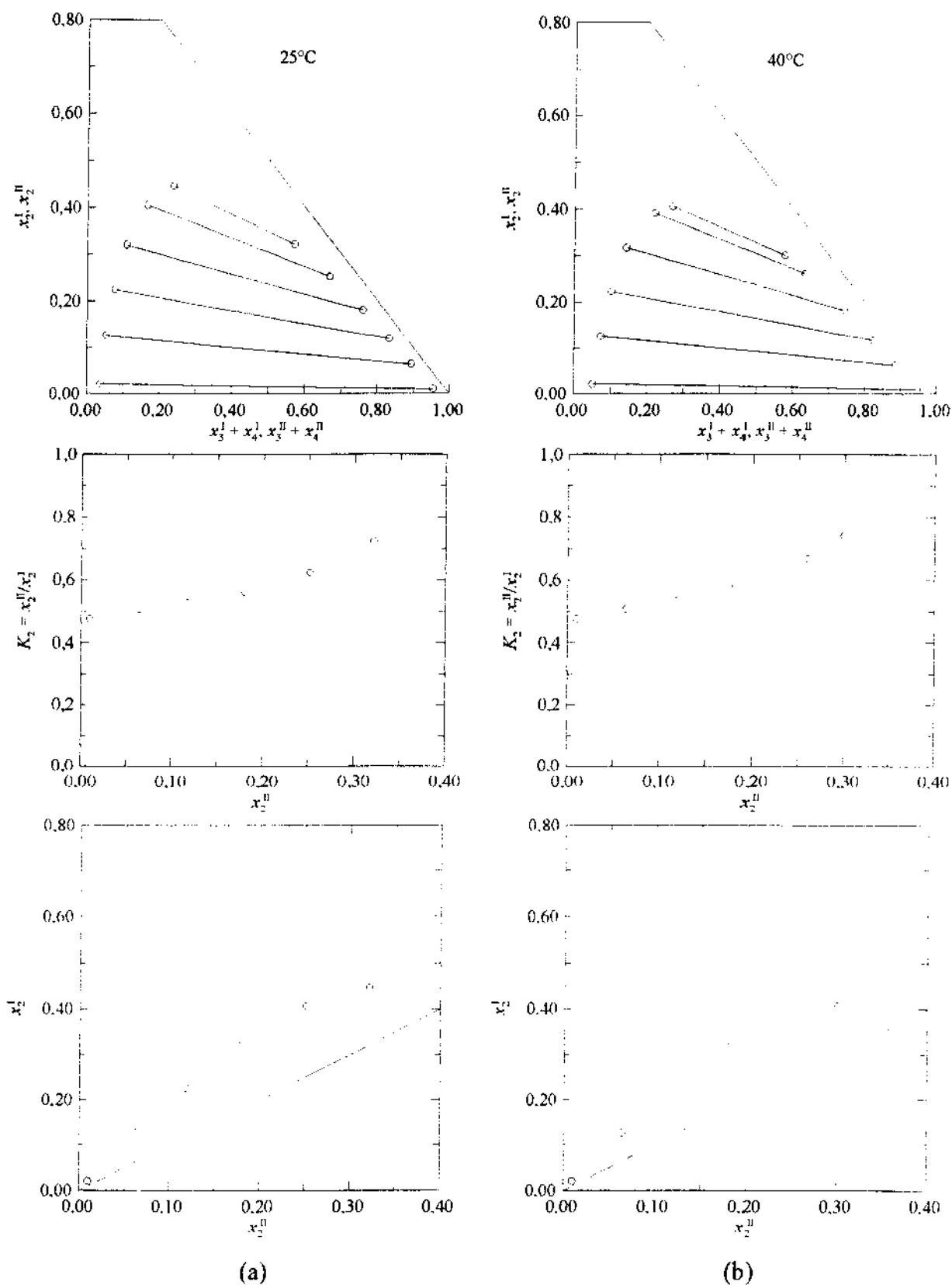
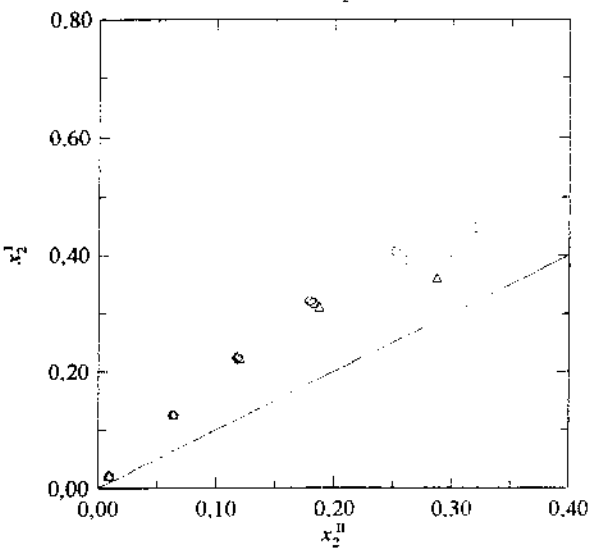
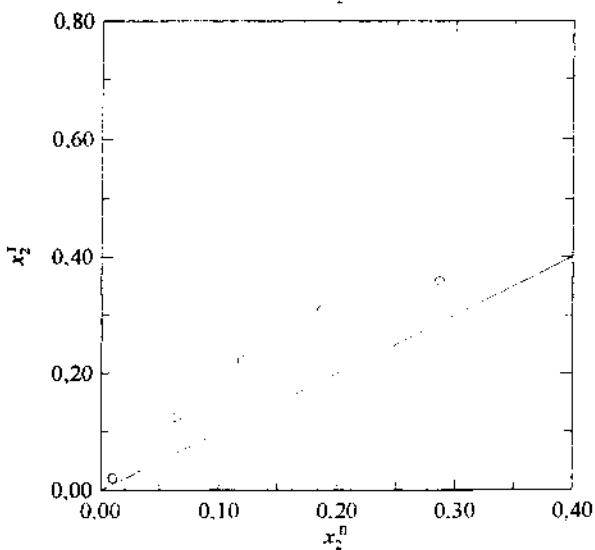
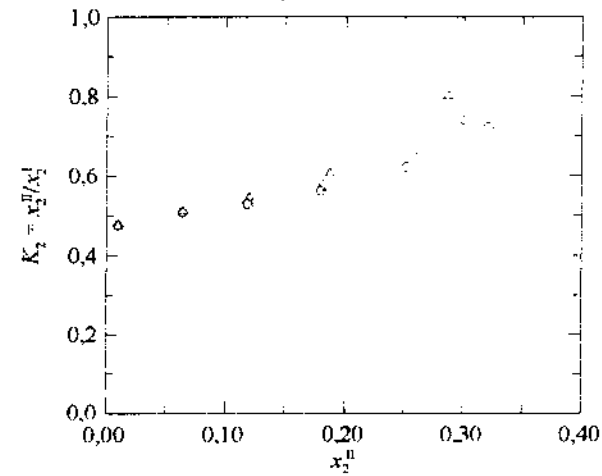
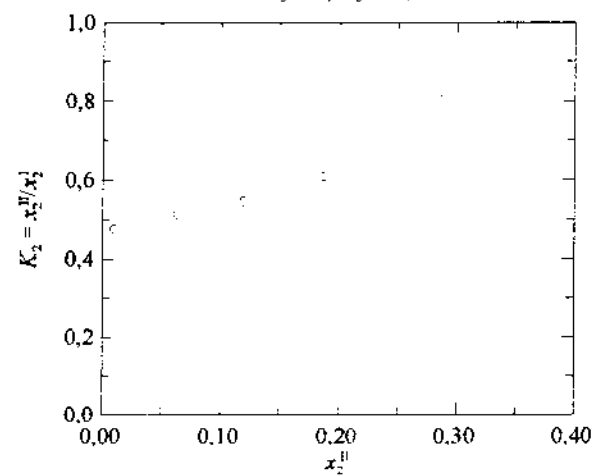
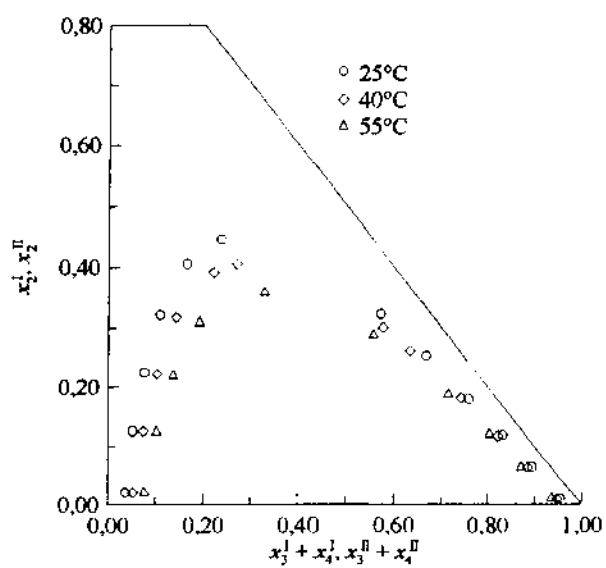
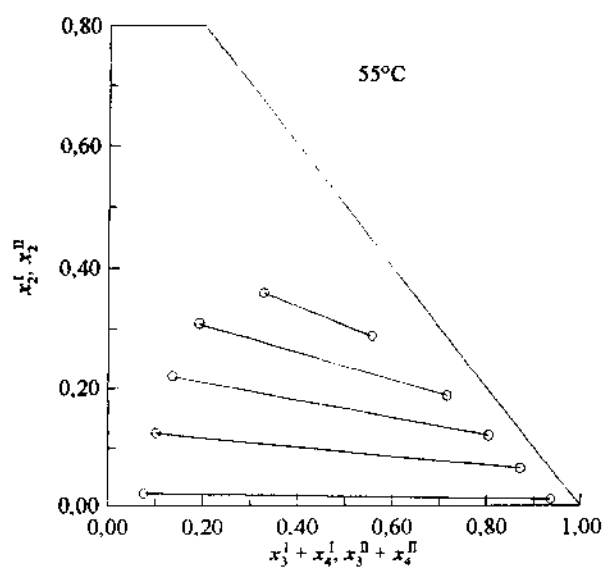


Figura B.6-24. Sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4), $R = 3/1$. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura. [Veja partes (c) e (d) na página seguinte.]



(c)

(d)

Figura B.6-24. (Continuação.)

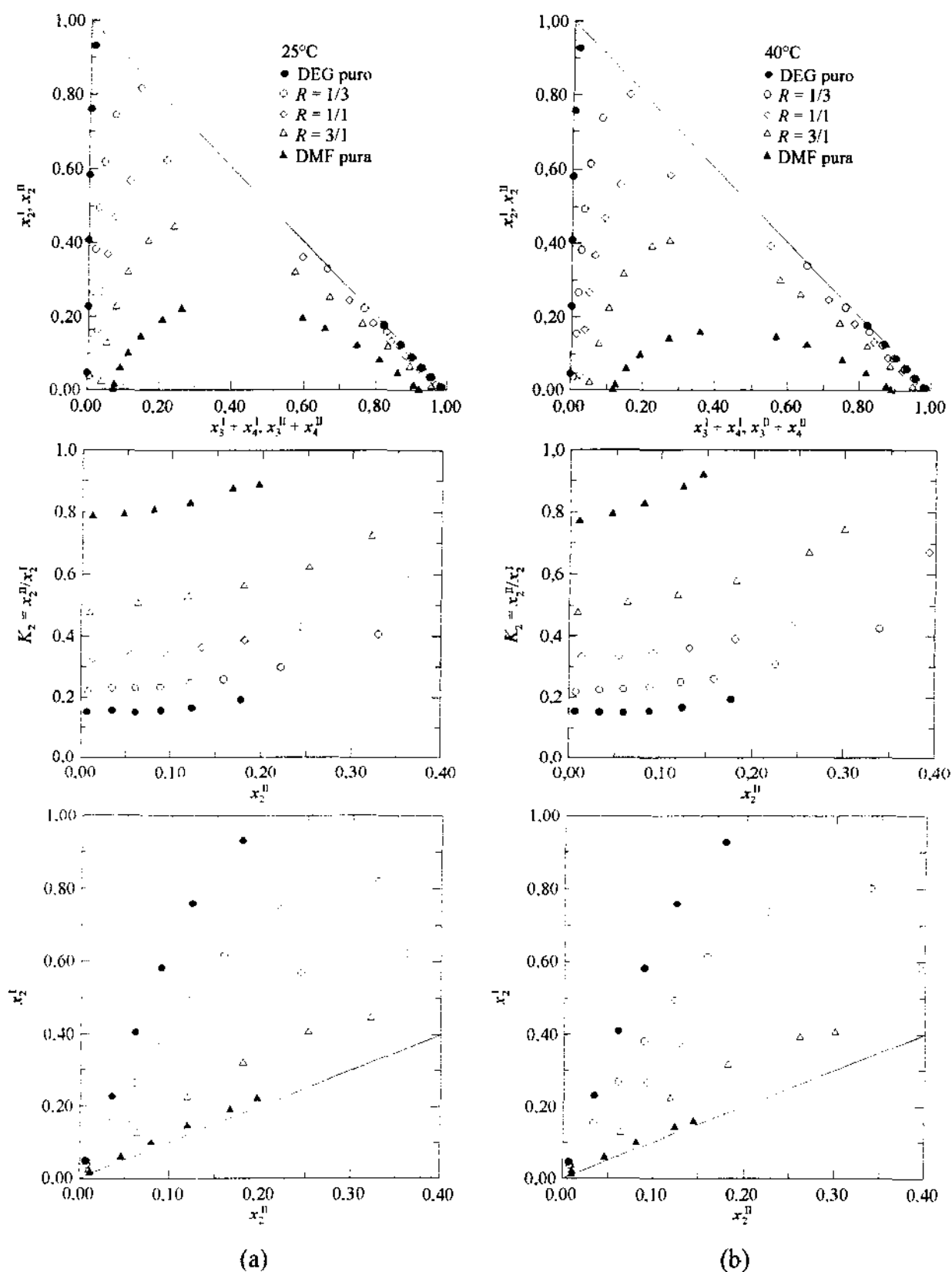


Figura B.6-25. Sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4). Influência da composição do solvente. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C. [Veja parte (c) na página seguinte.]

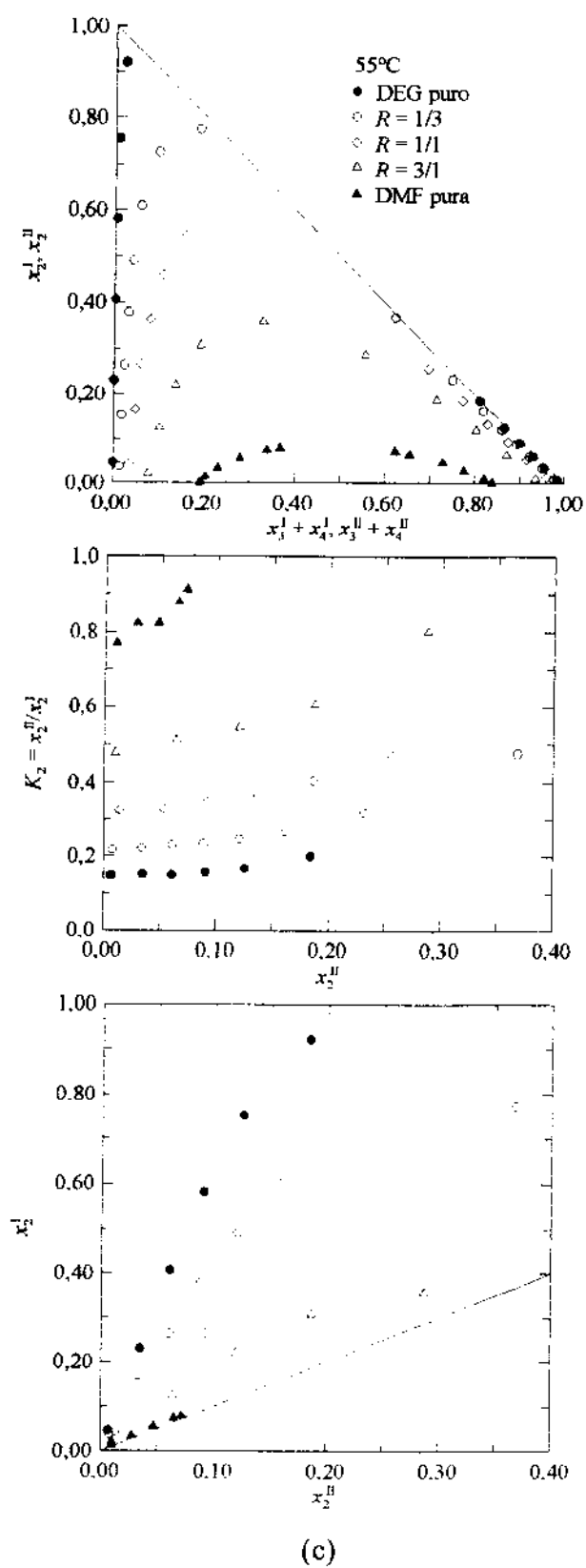


Figura B.6-25. (Continuação.)

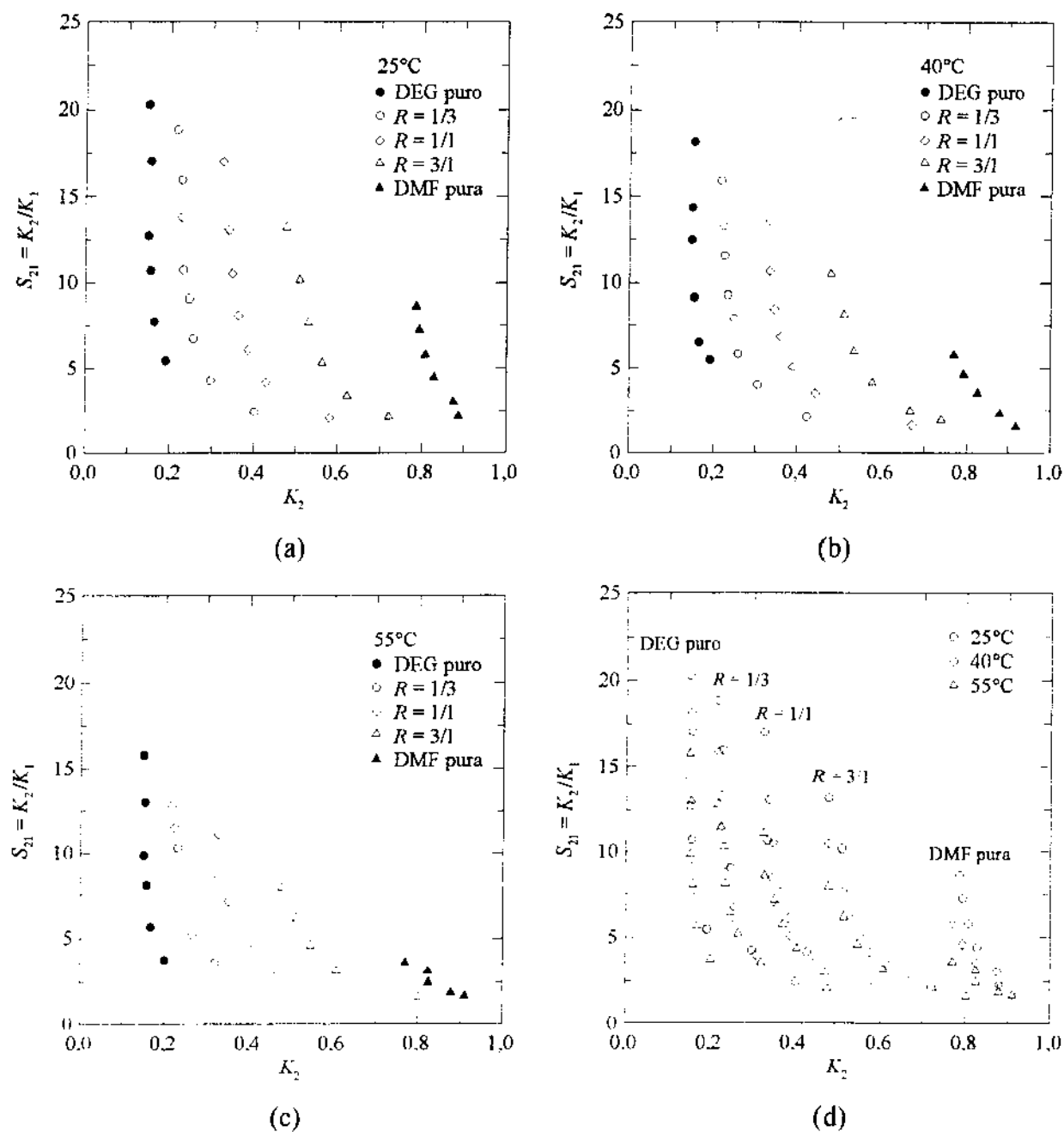


Figura B.6-26. Seletividades para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4). (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) Influência da temperatura.

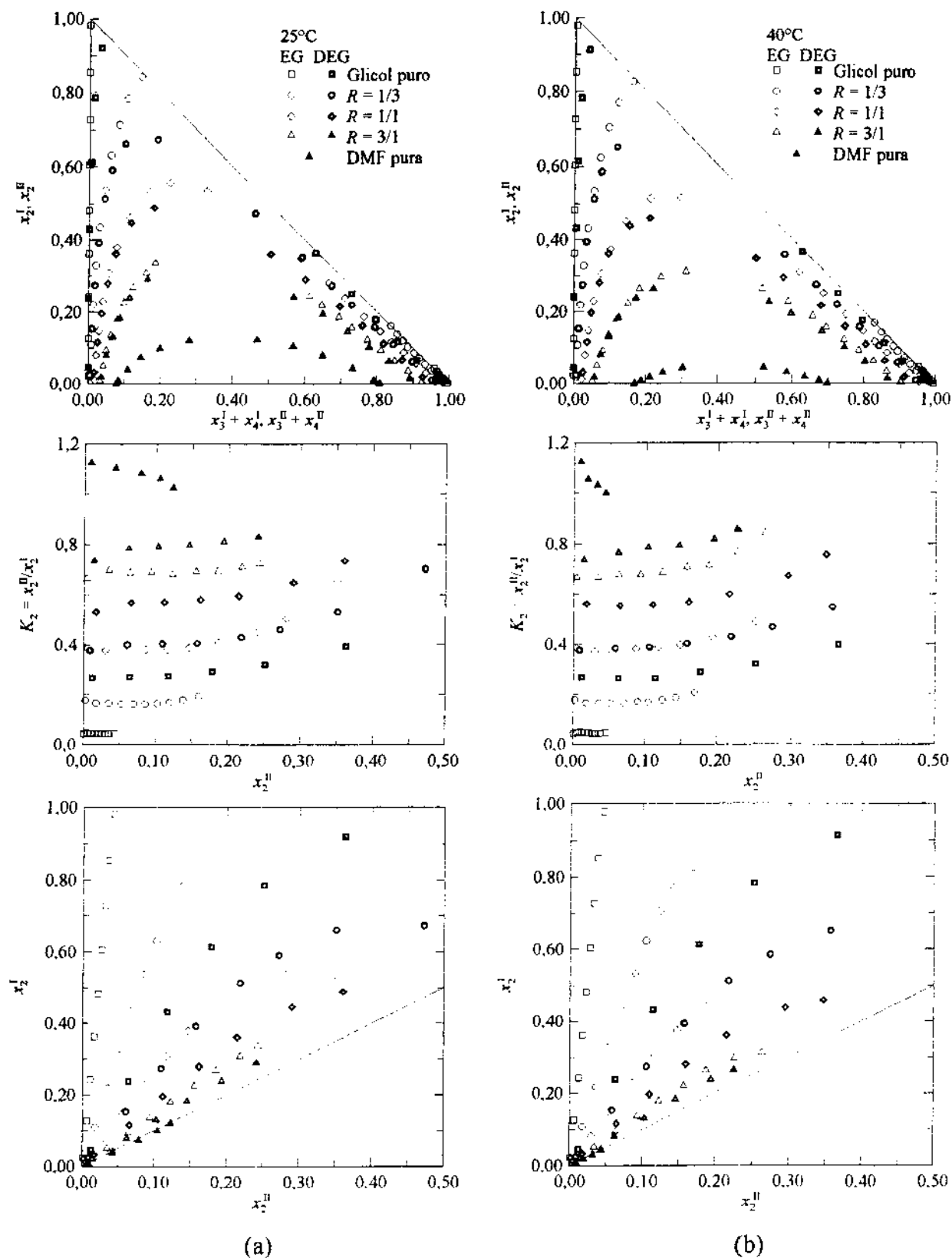


Figura B.6-27. Sistemas de ciclohexano (1)/benzeno (2) com DMF (3)/EG (4) ou DMF (3)/DEG (4). Efeito do glicol. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C. [Veja parte (c) na página seguinte.]

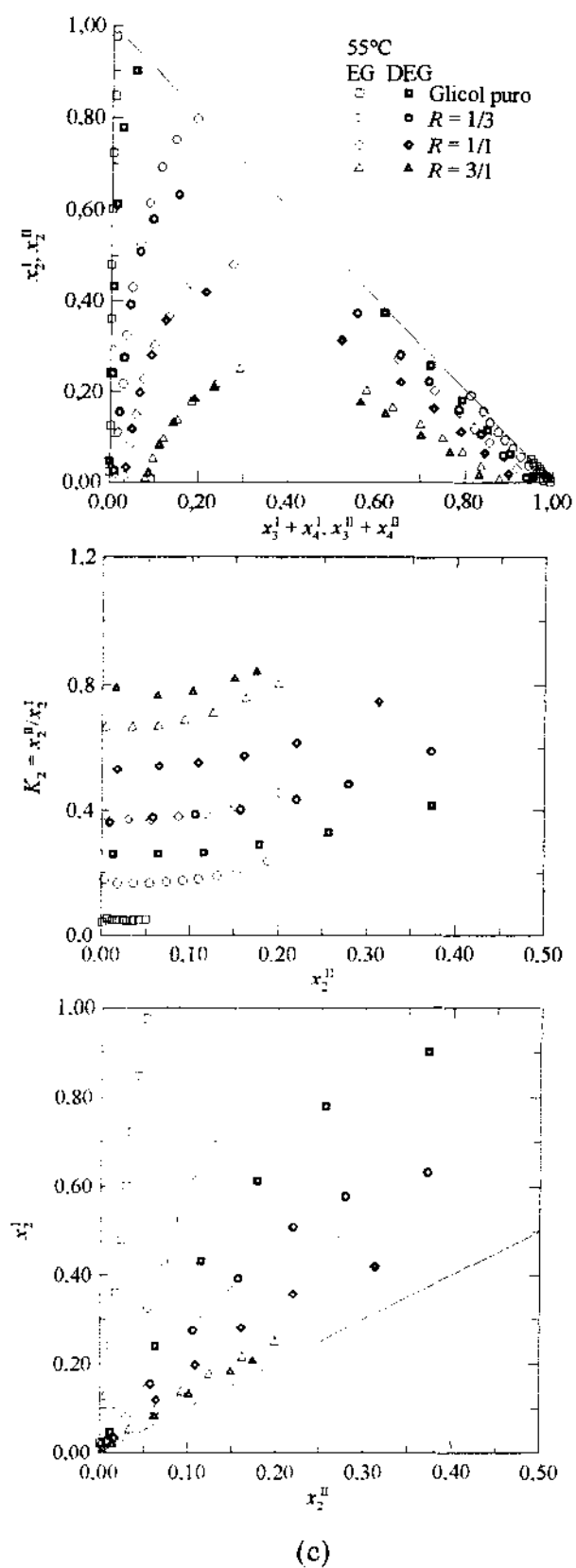


Figura B.6-27. (Continuação.)

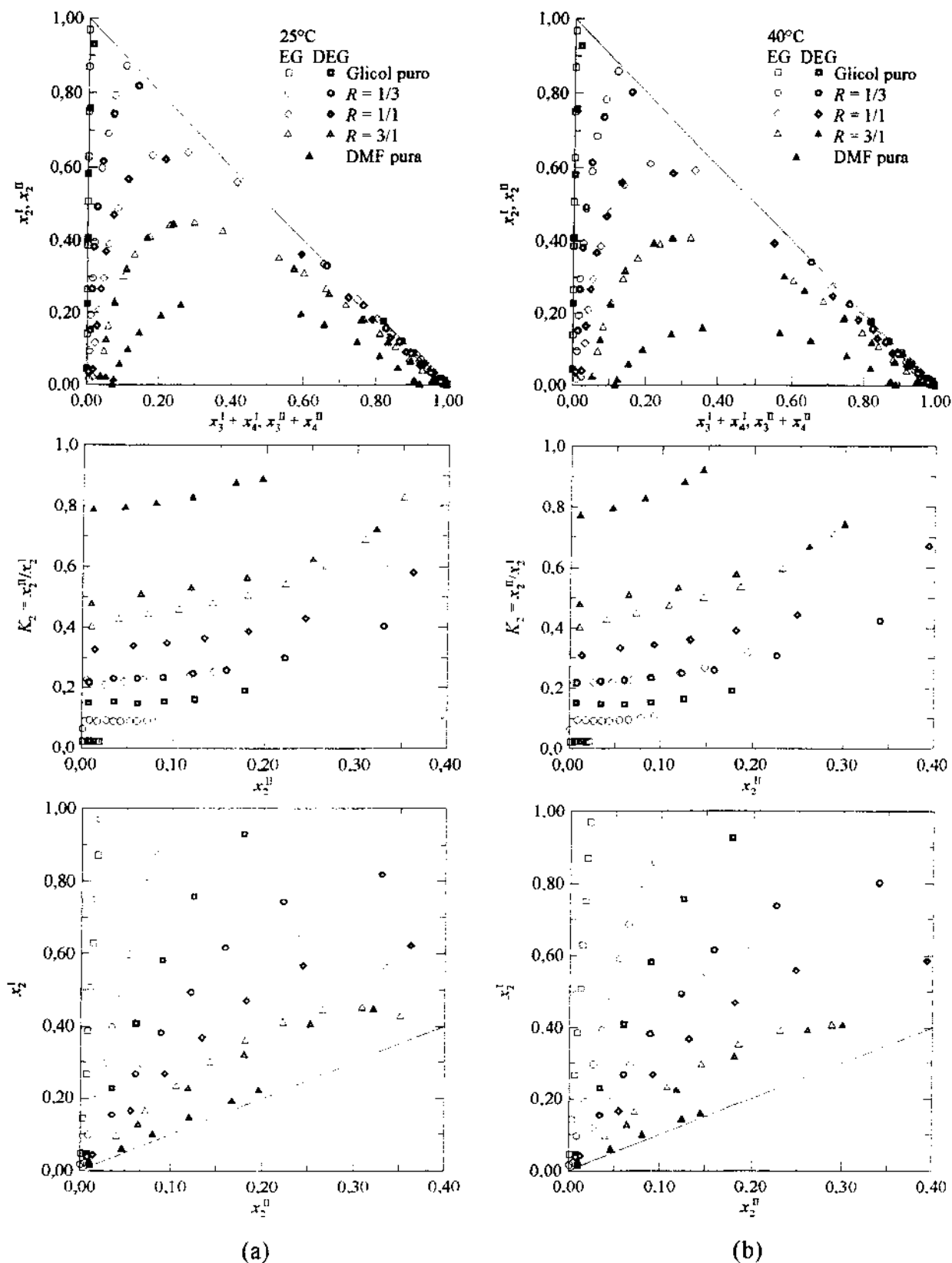


Figura B.6-28. Sistemas de n -heptano (1)/tolueno (2) com DMF (3)/EG (4) ou DMF (3)/DEG (4). Efeito do glicol. (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C. [Veja parte (c) na página seguinte.]

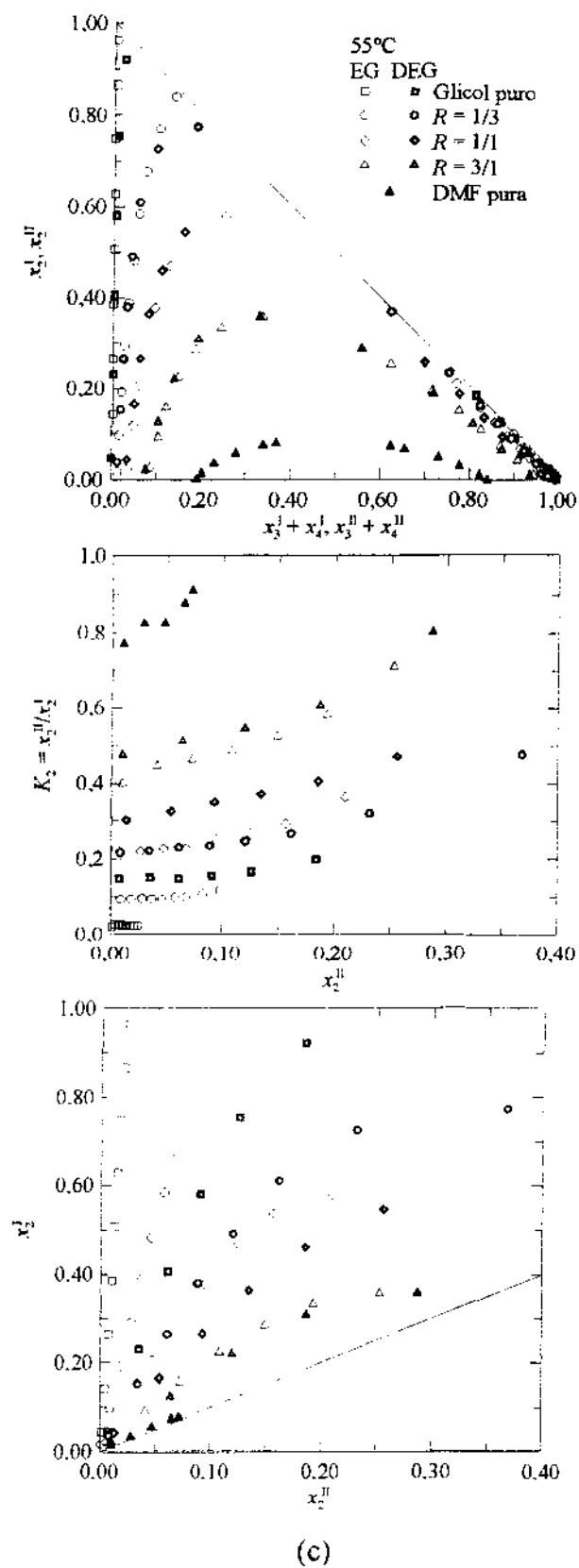


Figura B.6-28. (Continuação.)

B.7. Resumo da Correlação

Este tópico traz resultados adicionais para complementar a correlação dos dados experimentais discutida no tópico 3.6 na página 66. Em particular, são listados os parâmetros determinados e apresentados os desvios padrões locais estimados pelo algoritmo de correlação baseado no PMV.

Os resíduos das frações molares, $F(\%)$, constantemente apresentados nos resumos das correlações no tópico 3.6, foram calculados em um *flash* líquido-líquido (FLL), empregando a estimativa final dos parâmetros. Para cada sistema k , o resíduo médio foi calculado por

$$F_k = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{N_k} \sum_{i=1}^{C_k} [(x_{ijk}^I - x_{ijk}^{Lm})^2 + (x_{ijk}^{II} - x_{ijk}^{II,m})^2]}{2N_k C_k}} \quad (\text{B.7-1})$$

Nos casos em que houve a correlação simultânea de vários sistemas, foi adicionalmente calculado um resíduo médio global dado por

$$F = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^d \sum_{j=1}^{N_k} \sum_{i=1}^{C_k} [(x_{ijk}^I - x_{ijk}^{Lm})^2 + (x_{ijk}^{II} - x_{ijk}^{II,m})^2]}{2 \sum_{k=1}^d N_k C_k}} \quad (\text{B.7-2})$$

A análise desses resíduos é tão importante quanto os testes estatísticos fornecidos pelo PMV, pois, na prática, geralmente os parâmetros estimados serão utilizados para cálculos *flash*. Como foi empregado o FLL em seu cálculo, esses resíduos são uma medida direta dos desvios que podem ser esperados na simulação de equipamentos de separação industriais.

***n*-Heptano/Tolueno/DMF/EG**

A correlação da mistura quaternária *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4) foi iniciada com dados de ELV para a mistura binária *n*-heptano (1)/tolueno (2). Para simplificar, foram adotados os desvios padrões $\sigma_P = 0,1$ mmHg, $\sigma_T = 0,05^\circ\text{C}$, $\sigma_x = 0,001$ e $\sigma_y = 0,003$, para ambos os conjuntos de dados correlacionados simultaneamente. As constantes de Antoine para o cálculo das pressões de vapor foram usadas tal como apresentado na fonte dos dados experimentais (Gmehling *et al.*, 1980b). Além disso, foi assumida fase vapor ideal, e a correção de Poynting não foi considerada.

Os resultados da correlação dos parâmetros do par *n*-heptano (1)/tolueno (2) estão resumidos na Tabela B.7-1. Os diagramas de fases são apresentados na Figura B.7-1. O espalhamento das variáveis estimadas pelo PMV em relação às respectivas medidas é mostrado na Figura B.7-2.

O restante dos dados utilizados foram de ELL, conforme apresentado no tópico 3.6 a partir da página 69. Os parâmetros estimados são apresentados na Tabela B.7-2 neste tópico. Informações adicionais sobre as correlações, como a variância, desvios padrões estimados e resíduos, podem ser encontradas na Tabela 3.6-1 na página 71. Os diagramas de ELL dos sistemas correlacionados são apresentados no tópico 3.6, a partir da página 70. O espalhamento das frações molares estimadas pelo PMV, em relação às respectivas medidas, é mostrado nas Figuras B.7-3 a B.7-5.

Convém chamar a atenção que, nos casos em que foi empregado o modelo NRTL (original), equivale a empregar os modelos NRTL modificado e FLEXNRTL com todos os parâmetros A_{jk} , A_{ijkl} , δ_{ij} , e δ_{jk} iguais a zero.

Tabela B.7-1. Resumo da correlação de dados de ELV pelo modelo NRTL da mistura binária *n*-heptano (1)/tolueno (2)[†].

Sistema	Nº de pontos	Temp. °C	Tipo	Ref.	Desvios padrões estimados				Função objetivo	Variância
					<i>P</i> mmHg	<i>T</i> °C	<i>x</i>	<i>y</i>		
<i>n</i> -Heptano (1) Tolueno (2)	10	40	P-T-x	^a p. 170	0,08	0,07	0,0003			
<i>n</i> -Heptano (1) Tolueno (2)	6	59,3-67	P-T-x-y	^a p. 175	0,03	0,05	0,0004	0,0028		
Global:	16				0,06	0,06	0,0004	0,0028	32,1	1,69

[†]Os parâmetros podem ser encontrados na Tabela B.7-2 na página 325.

^aGmehling *et al.* (1980b)

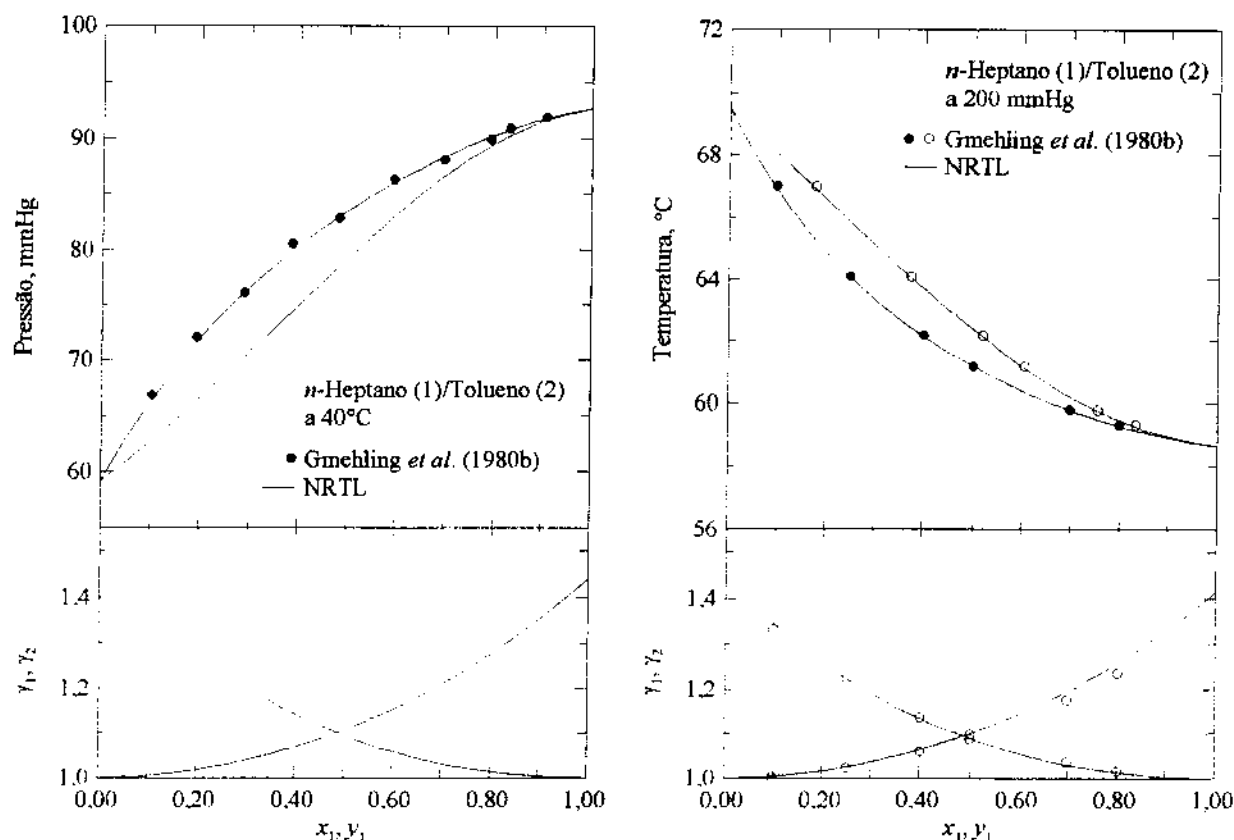


Figura B.7-1. Diagramas de ELV para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2).

Tabela B.7-2. Parâmetros para o cálculo do ELL da mistura *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4) e seus subsistemas ternários e binários[†].

Mistura correlacionada	Modelo	Parâmetros estimados ^{†,§}		Validade (°C)
<i>n</i> -Heptano (1) Tolueno (2) [†]	NRTL	$A_{12} = 9,6850$ $\alpha_{12} = 0,30021$	$A_{21} = 116,91$	40-67
<i>n</i> -Heptano (1) DMF (3)	NRTL	$A_{13}^{(0)} = 7697,3$ $A_{13}^{(1)} = -44,634$ $A_{13}^{(2)} = 0,06970$ $\alpha_{13}^{(0)} = -0,74615$ $\alpha_{13}^{(1)} = 0,00339$	$A_{31}^{(0)} = -1660,1$ $A_{31}^{(1)} = 12,597$ $A_{31}^{(2)} = -0,01736$	20-68,7
<i>n</i> -Heptano (1) Tolueno (2) DMF (3)	NRTL Modificado	$A_{23} = -100,76$ $\alpha_{23} = 0,37416$ $A_{123} = -381,79$ $A_{132} = -401,04$ $A_{231} = 644,69$	$A_{32} = 344,24$ $A_{213} = -452,10$ $A_{312} = 1834,5$ $A_{321} = 688,31$	55

(Continua)

Tabela B.7-2. (Continuação)

Mistura correlacionada	Modelo	Parâmetros estimados ^{†,§}		Validade (°C)
	FLEXNRTL	$A_{23} = 533,04$ $\alpha_{23} = 0,27316$ $\delta_{23} = 0,24310$ $\delta_{123} = 1,0305$ $\delta_{132} = 0$ $\delta_{231} = 0$	$A_{32} = -121,96$ $\delta_{32} = 0,24723$ $\delta_{213} = 0,01588$ $\delta_{312} = 0$ $\delta_{321} = 0$	55
<i>n</i> -Heptano (1) Tolueno (2) EG (4)	NRTL	$A_{14}^{(0)} = -102,55$ $A_{14}^{(1)} = 8,9235$ $A_{24}^{(0)} = 5249,4$ $A_{24}^{(1)} = -11,836$ $\alpha_{14} = 0,26329$ $\alpha_{24} = 0,30096$	$A_{41}^{(0)} = 831,63$ $A_{41}^{(1)} = 3,4686$ $A_{42}^{(0)} = 1120,6$ $A_{42}^{(1)} = -0,59514$	25-55
<i>n</i> -Heptano (1) Tolueno (2) DMF (3) EG (4)	NRTL Modificado	$A_{34} = -67,830$ $\alpha_{34} = 0,23881$ $A_{134} = 1893,9$ $A_{143} = -276,60$ $A_{234} = 1,0550$ $A_{243} = -1548,7$ $A_{341} = 556,41$ $A_{342} = -427,47$	$A_{43} = -275,96$ $A_{314} = 289,74$ $A_{413} = -13,140$ $A_{324} = -41,258$ $A_{423} = -284,16$ $A_{431} = -396,41$ $A_{432} = 59,091$	55
	FLEXNRTL	$A_{34} = -335,73$ $\alpha_{34} = 0,42607$ $\delta_{34} = -1,8459$ $\delta_{134} = 9,7594$ $\delta_{143} = -8,9102$ $\delta_{234} = 8,5344$ $\delta_{243} = -9,1773$ $\delta_{341} = 5,7887$ $\delta_{342} = -1,4733$	$A_{43} = 442,23$ $\delta_{43} = 4,9637$ $\delta_{314} = -5,6711$ $\delta_{413} = -8,0937$ $\delta_{324} = 3,5888$ $\delta_{423} = -4,8954$ $\delta_{431} = 7,4122$ $\delta_{432} = 0,49655$	55

[†]Informações adicionais na Tabela 3.6-1 na página 71.

[‡]Nos casos em que os parâmetros não são apresentados em função da temperatura, ou seja, sem os superescritos ⁽⁰⁾ e ⁽¹⁾, significa que $A_{ij} = A_{ij}^{(0)}$ e $A_{ij}^{(1)} = 0$. O mesmo é válido para os outros parâmetros, α_{ij} , δ_{ij} , A_{ijk} , e δ_{ijk} .

[§] A_{ij} , $A_{ij}^{(0)}$, e A_{ijk} estão em K; $A_{ij}^{(1)}$, α_{ij} , $\alpha_{ij}^{(0)}$, δ_{ij} , e δ_{ijk} são adimensionais; $A_{ij}^{(2)}$ e $\alpha_{ij}^{(1)}$ estão em K⁻¹.

[¶]Esta é a única mistura em que os dados são de ELV.

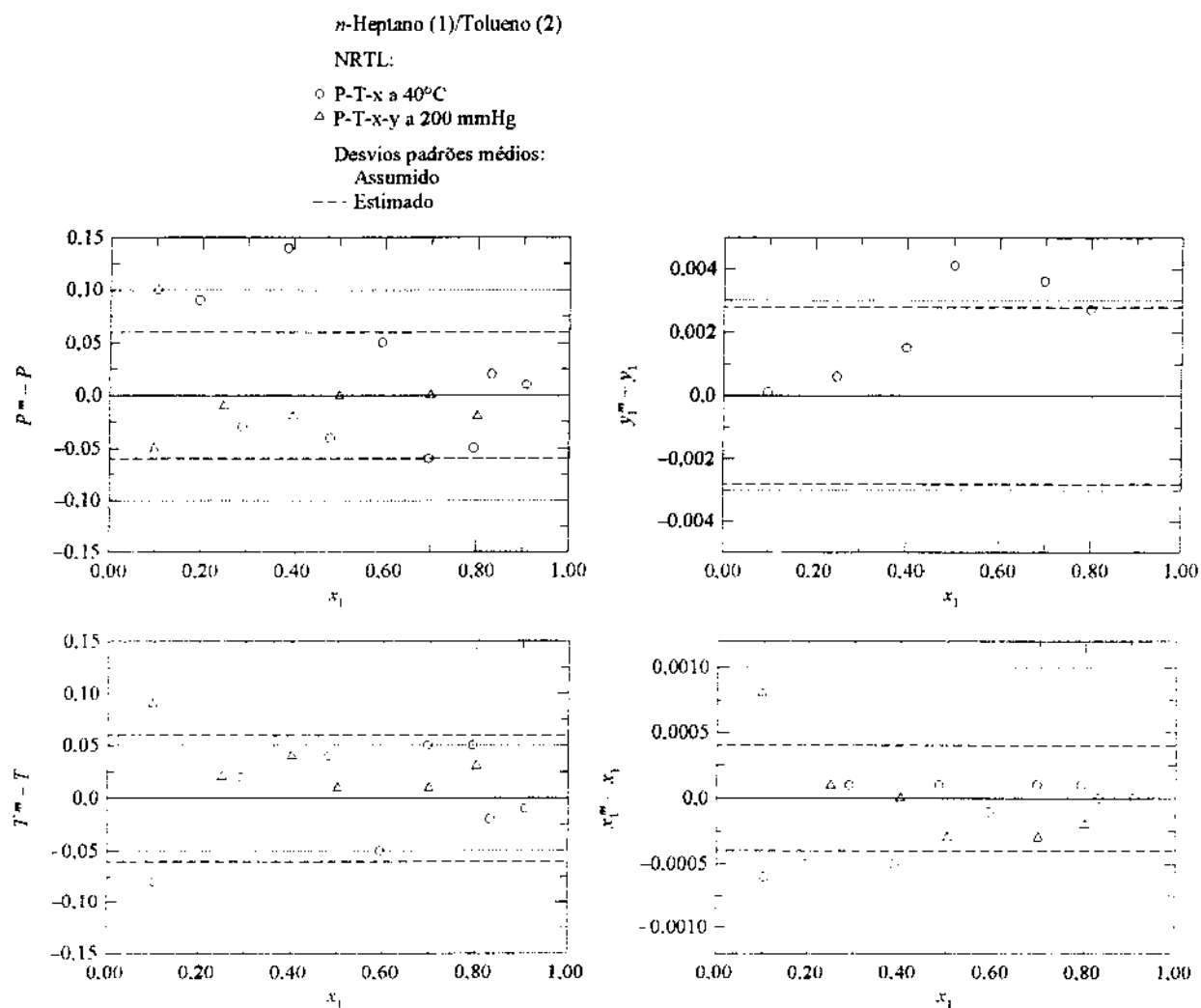


Figura B.7-2. Dispersão das variáveis no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2), estimadas pelo PMV usando o modelo NRTL.

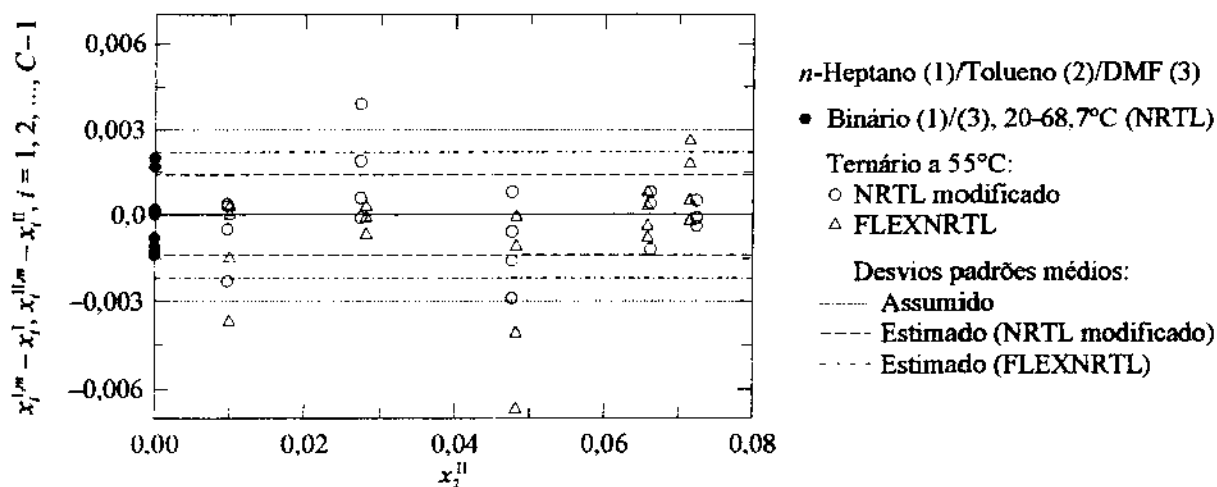


Figura B.7-3. Dispersão das frações molares nos sistemas *n*-heptano (1)/DMF (3) e *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3), estimadas pelo PMV.

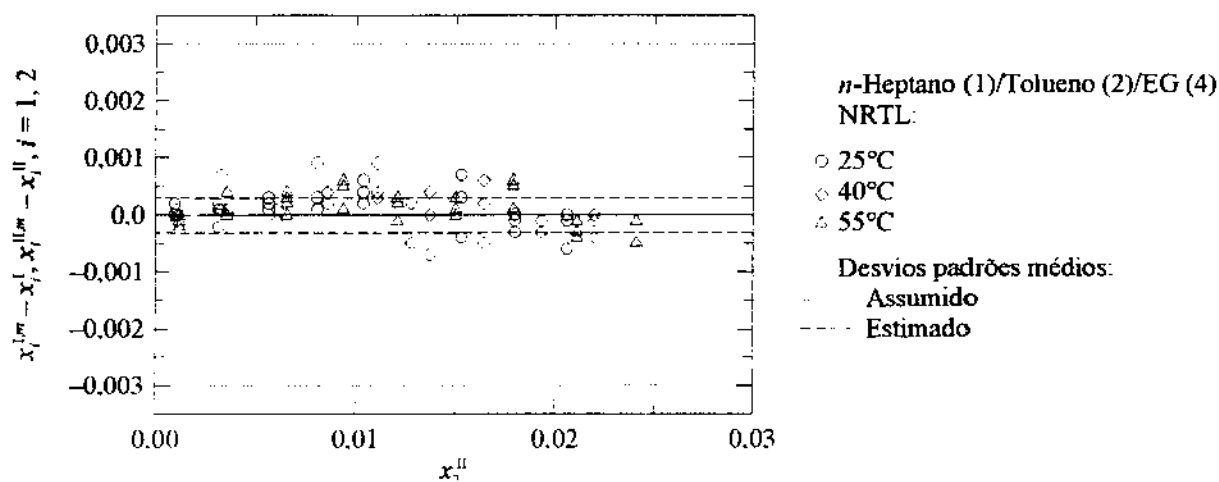


Figura B.7-4. Dispersão das frações molares no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/EG (4), estimadas pelo PMV.

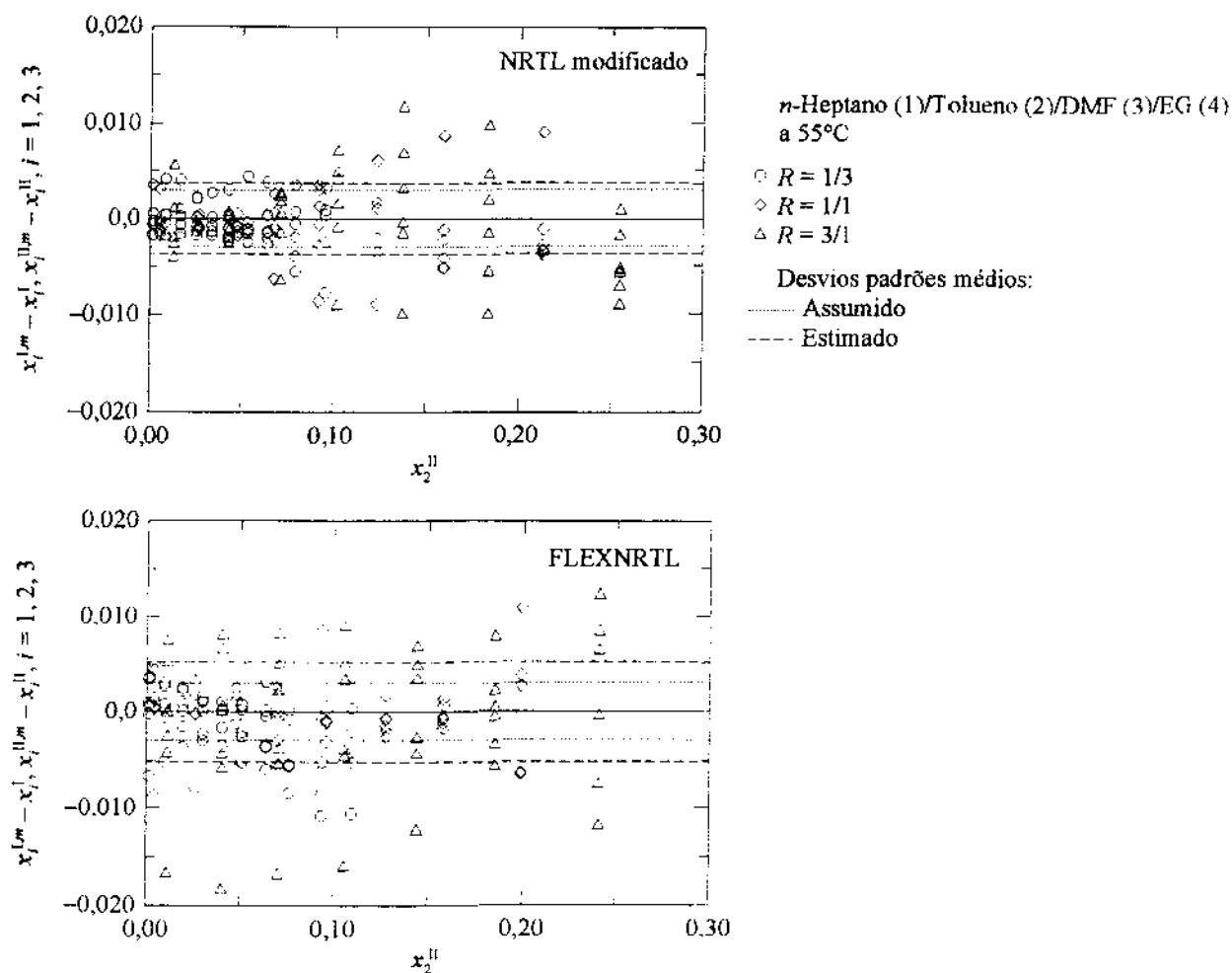


Figura B.7-5. Dispersão das frações molares no sistema n -heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/EG (4), estimadas pelo PMV.

n -Heptano/Tolueno/DMF/DEG

Na correlação desta mistura foram utilizados os mesmos parâmetros estimados a partir dos dados dos subsistemas n -heptano (1)/tolueno (2) e n -heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3). Esses parâmetros podem ser encontrados na Tabela B.7-2 na página 325.

A estimativa do restante dos parâmetros, a partir de dados de ELL, foi apresentado no tópico 3.6 a partir da página 86. Os parâmetros estimados são listados na Tabela B.7-3 neste tópico. Informações adicionais sobre as correlações, como a variância, desvios padrões

estimados e resíduos, podem ser encontradas na Tabela 3.6-2 na página 87. Os diagramas de ELL dos sistemas correlacionados são apresentados no tópico 3.6, a partir da página 88. O espalhamento das frações molares estimadas pelo PMV, em relação às respectivas medidas, é mostrado nas Figuras B.7-6 e B.7-7.

Tabela B.7-3. Parâmetros para o cálculo do ELL da mistura *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4) e seus subsistemas ternários e binários[†].

Mistura correlacionada	Modelo	Parâmetros estimados ^{‡,§}		Validade (°C)
<i>n</i> -Heptano (1) Tolueno (2) [†]				
<i>n</i> -Heptano (1) DMF (3) [†]				
<i>n</i> -Heptano (1) Tolueno (2) DMF (3) [†]				
<i>n</i> -Heptano (1) Tolueno (2) DEG (4)	NRTL	$A_{14} = 2911,2$ $A_{24} = 1012,3$ $\alpha_{14} = 0,23978$ $\alpha_{24} = 0,34088$	$A_{41} = 1261,7$ $A_{42} = 425,07$	55
<i>n</i> -Heptano (1) Tolueno (2) DMF (3) DEG (4)	NRTL Modificado	$A_{34} = 132,54$ $\alpha_{34} = 0,34042$ $A_{134} = -653,91$ $A_{143} = -20,871$ $A_{234} = -11,422$ $A_{243} = -1050,9$ $A_{341} = 600,75$ $A_{342} = -447,08$	$A_{43} = -373,37$ $A_{314} = 25,853$ $A_{413} = 21,546$ $A_{324} = 170,26$ $A_{423} = -192,06$ $A_{431} = -199,65$ $A_{432} = 100,49$	55

[†] Informações adicionais na Tabela 3.6-2 na página 87.

[‡] Nos casos em que os parâmetros não são apresentados em função da temperatura, ou seja, sem os superescritos ⁽⁰⁾ e ⁽¹⁾, significa que $A_{ij} = A_{ij}^{(0)}$ e $A_{ij}^{(1)} = 0$. O mesmo é válido para os outros parâmetros, α_{ij} , e A_{ijk} .

[§] A_{ij} e A_{ijk} estão em K; α_{ij} é adimensional.

[¶] Parâmetros para esta mistura podem ser encontrados na Tabela B.7-2 na página 325.

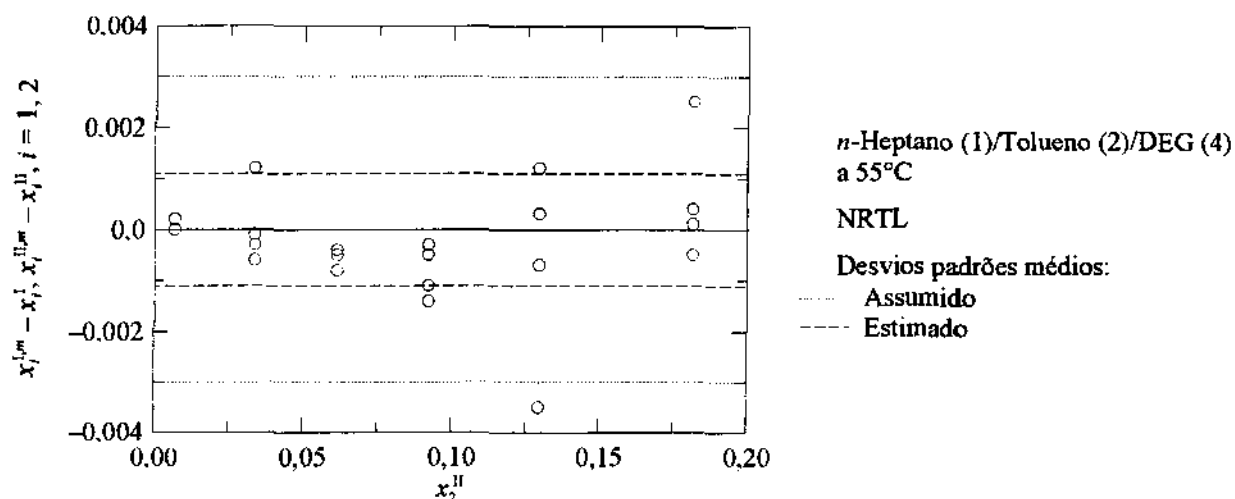


Figura B.7-6. Dispersão das frações molares no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DEG (4), estimadas pelo PMV.

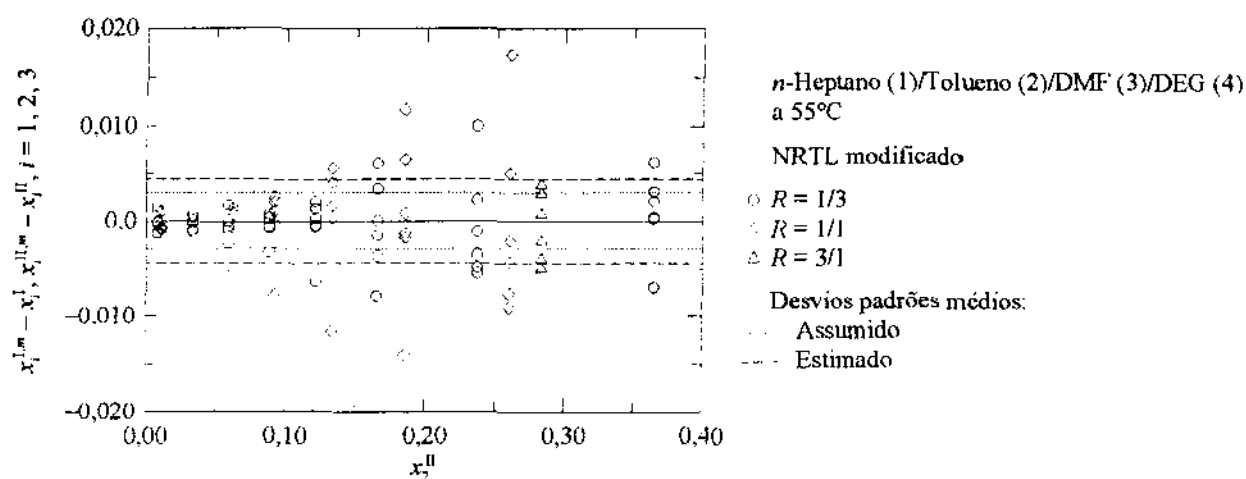


Figura B.7-7. Dispersão das frações molares no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)/DEG (4), estimadas pelo PMV.

n-Heptano/Tolueno/NMP/EG

Na correlação desta mistura foram utilizados os mesmos parâmetros estimados a partir dos dados dos subsistemas *n*-heptano (1)/tolueno (2) e *n*-heptano (1)/tolueno (2)/EG (4). Esses parâmetros podem ser encontrados na Tabela B.7-2 na página 325, os quais são aplicáveis a 50°C, temperatura na qual a correlação de *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3)/EG (4) foi efetuada.

A estimativa do restante dos parâmetros, a partir de dados de ELL, foi apresentado no tópico 3.6 a partir da página 99. Os parâmetros estimados são listados na Tabela B.7-4 neste tópico. Informações adicionais sobre as correlações, como a variância, desvios padrões estimados e resíduos, podem ser encontradas na Tabela 3.6-3 na página 101. Os diagramas de ELL dos sistemas correlacionados são apresentados no tópico 3.6, a partir da página 100. O espalhamento das frações molares estimadas pelo PMV, em relação às respectivas medidas, é mostrado nas Figuras B.7-8 a B.7-11.

Tabela B.7-4. Parâmetros para o cálculo do ELL da mistura *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3)/EG (4) e seus subsistemas ternários e binários[†].

Mistura correlacionada	Modelo	Parâmetros estimados ^{†,§}		Validade (°C)
<i>n</i> -Heptano (1) Tolueno (2) [‡]				
<i>n</i> -Heptano (1) NMP (3)	NRTL	$A_{13}^{(0)} = 15114$ $A_{13}^{(1)} = -93,487$ $A_{13}^{(2)} = 0,15077$ $\alpha_{13}^{(0)} = 0,09797$ $\alpha_{13}^{(1)} = 0,00101$	$A_{31}^{(0)} = 8512,1$ $A_{31}^{(1)} = -52,362$ $A_{31}^{(2)} = 0,08665$	15-50
<i>n</i> -Heptano (1) Tolueno (2) NMP (3)	NRTL Modificado	$A_{23} = -248,77$ $\alpha_{23} = 0,29535$ $A_{123} = 0$ $A_{132} = 0$ $A_{231} = 1112,0$	$A_{32} = 463,54$ $A_{213} = 0$ $A_{312} = 0$ $A_{321} = -1169,0$	40
(Continua)				

Tabela B.7-4. (Continuação)

Mistura correlacionada	Modelo	Parâmetros estimados ^{†,§}		Validade (°C)
<i>n</i> -Heptano (1) Tolueno (2) EG (4) [†]				
<i>n</i> -Heptano (1) NMP (3) EG (4) [#]	NRTL Modificado	$A_{134} = 1317,9$ $A_{143} = -1502,0$ $A_{341} = -326,78$	$A_{314} = -16,687$ $A_{413} = -39,204$ $A_{431} = 162,84$	50
Tolueno (2) NMP (3) EG (4) [#]	NRTL Modificado	$A_{234} = 1094,5$ $A_{243} = -2362,6$ $A_{342} = -335,13$	$A_{324} = -468,72$ $A_{423} = 89,326$ $A_{432} = -692,22$	50
		$A_{34} = -79,859$ $\alpha_{34} = 0,33574$	$A_{43} = -202,36$	50
<i>n</i> -Heptano (1) Tolueno (2) NMP (3) EG (4)	NRTL Modificado	$A_{1234} = 1026,1$ $A_{1324} = 0$ $A_{1423} = 0$ $A_{2314} = -443,62$ $A_{2413} = 0$ $A_{3412} = -619,81$	$A_{2134} = 991,54$ $A_{3124} = 0$ $A_{4123} = 0$ $A_{3214} = 1658,1$ $A_{4213} = 0$ $A_{4312} = 1750,0$	50

[†] Informações adicionais na Tabela 3.6-3 na página 101.

[‡] Nos casos em que os parâmetros não são apresentados em função da temperatura, ou seja, sem os superescritos ⁽⁰⁾ e ⁽¹⁾, significa que $A_{ij} = A_{ij}^{(0)}$ e $A_{ij}^{(1)} = 0$. O mesmo é válido para os outros parâmetros, α_{ij} , A_{ijk} , e A_{ijkl} .

[§] A_{ij} , $A_{ij}^{(0)}$, A_{ijk} e A_{ijkl} estão em K; $A_{ij}^{(1)}$, α_{ij} , e $\alpha_{ij}^{(0)}$ são adimensionais; $A_{ij}^{(2)}$ e $\alpha_{ij}^{(1)}$ estão em K⁻¹.

[¶] Parâmetros para esta mistura podem ser encontrados na Tabela B.7-2 na página 325.

[#] Correlacionados simultaneamente para estimar os parâmetros A_{34} , A_{43} , e α_{34} , fixados posteriormente na correlação desses sistemas separadamente, para a estimativa dos parâmetros ternários. Veja o texto sobre a correlação da mistura *n*-heptano/tolueno/NMP/EG na página 99 para mais detalhes.

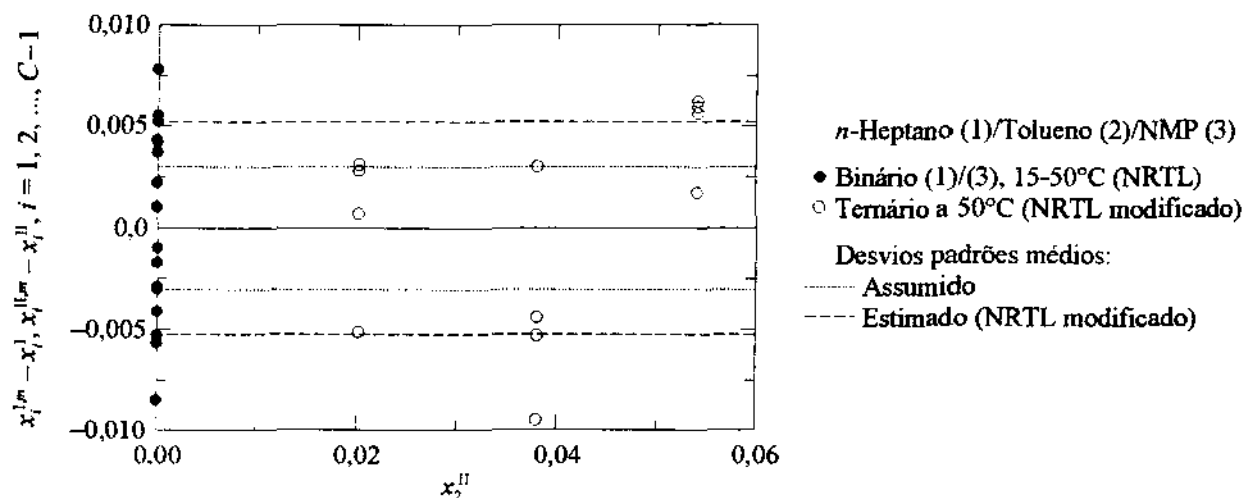


Figura B.7-8. Dispersão das frações molares nos sistemas *n*-heptano (1)/NMP (3) e *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3), estimadas pelo PMV.

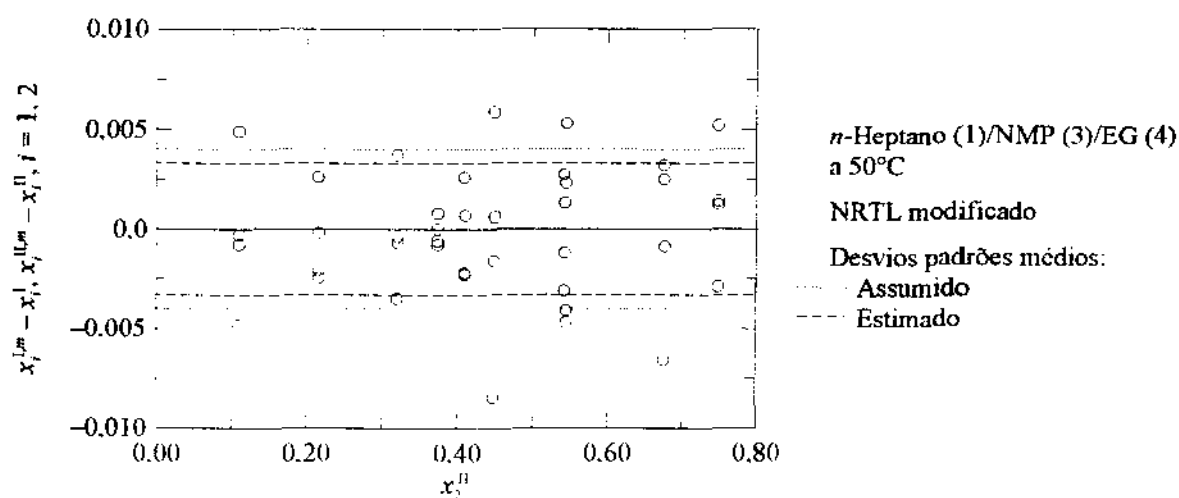


Figura B.7-9. Dispersão das frações molares no sistema *n*-heptano (1)/NMP (3)/EG (4), estimadas pelo PMV.

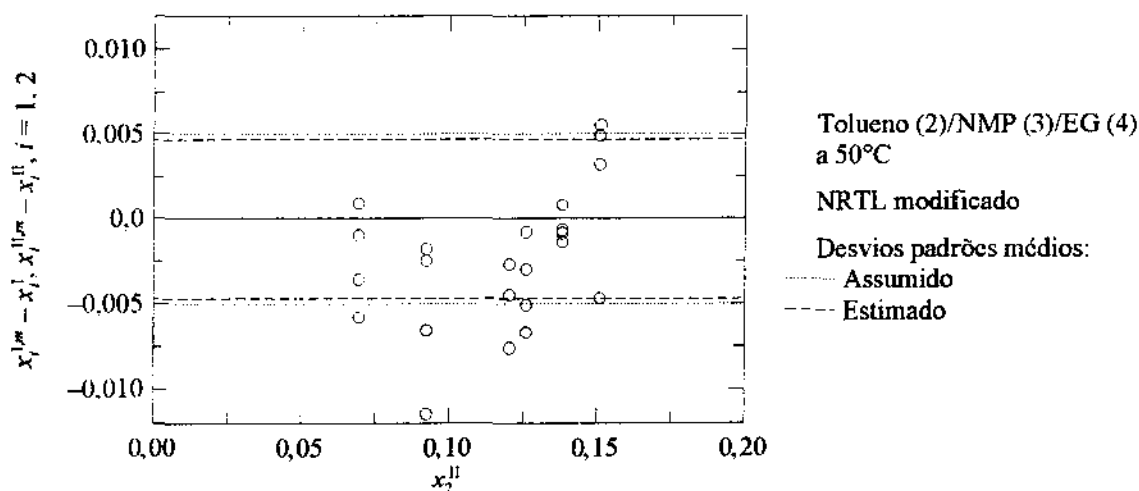


Figura B.7-10. Dispersão das frações molares no sistema tolueno (2)/NMP (3)/EG (4), estimadas pelo PMV.

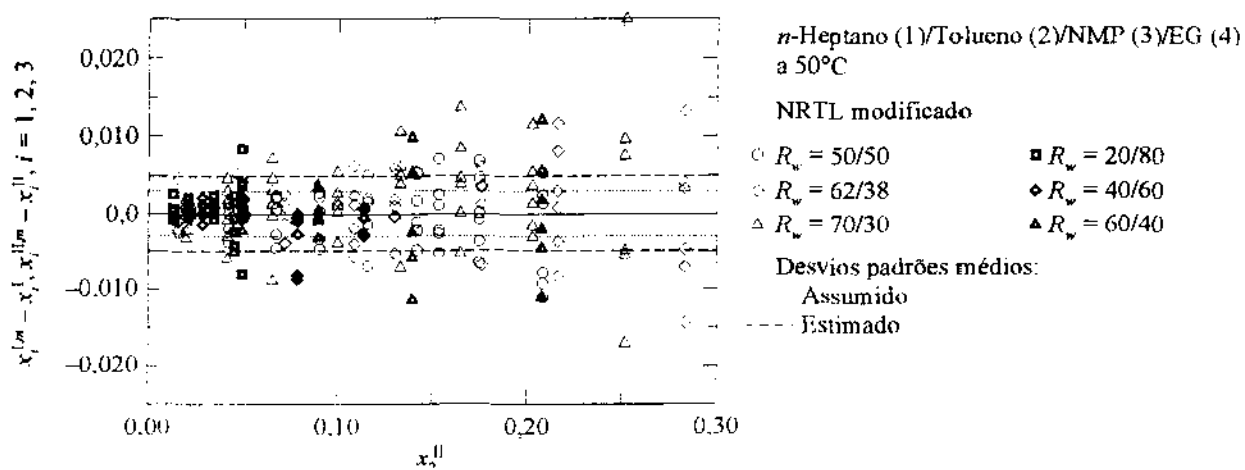


Figura B.7-11. Dispersão das frações molares no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/NMP (3)/EG (4), estimadas pelo PMV.

n-Heptano/Tolueno/Sulfolane

Na correlação desta mistura foram utilizados os mesmos parâmetros estimados a partir dos dados do subsistema *n*-heptano (1)/tolueno (2). Esses parâmetros podem ser encontrados

na Tabela B.7-2 na página 325, os quais são aplicáveis a 50°C, temperatura na qual a correlação de *n*-heptano (1)/tolueno (2)/sulfolane (3) foi efetuada.

A estimativa do restante dos parâmetros, a partir de dados de ELL, foi apresentado no tópico 3.6 a partir da página 108. Os parâmetros estimados são listados na Tabela B.7-5 neste tópico. Informações adicionais sobre as correlações, como a variância, desvios padrões estimados e resíduos, podem ser encontradas na Tabela 3.6-4 na página 110. Os diagramas de ELL dos sistemas correlacionados são apresentados no tópico 3.6, a partir da página 111. O espalhamento das frações molares estimadas pelo PMV, em relação às respectivas medidas, é mostrado na Figura B.7-12.

Tabela B.7-5. Parâmetros para o cálculo do ELL da mistura *n*-heptano (1)/tolueno (2)/sulfolane (3)[†].

Mistura correlacionada	Modelo	Parâmetros estimados ^{†,§}		Validade (°C)
<i>n</i> -Heptano (1) Tolueno (2) [†]				
<i>n</i> -Heptano (1) Sulfolane (3) [#]	NRTL Modificado	$A_{13} = 1506,2$	$A_{31} = 895,34$	50
e		$\alpha_{13} = 0,23388$	$A_{32} = 159,91$	
<i>n</i> -Heptano (1) Tolueno (2) Sulfolane (3) [#]		$A_{23} = 475,61$ $\alpha_{23} = 0,40404$ $A_{123} = 0$ $A_{132} = -17,816$ $A_{231} = 911,37$	$A_{213} = 0$ $A_{312} = 1640,8$ $A_{321} = -1045,1$	

[†] Informações adicionais na Tabela 3.6-4 na página 110.

[‡] Nos casos em que os parâmetros não são apresentados em função da temperatura, ou seja, sem os superescritos ⁽⁰⁾ e ⁽¹⁾, significa que $A_{ij} = A_{ij}^{(0)}$ e $A_{ij}^{(1)} = 0$. O mesmo é válido para os outros parâmetros, α_{ij} e A_{ijk} .

[§] A_{ij} e A_{ijk} estão em K; α_{ij} é adimensional.

[†] Parâmetros para esta mistura podem ser encontrados na Tabela B.7-2 na página 325.

[#] Correlacionados simultaneamente.

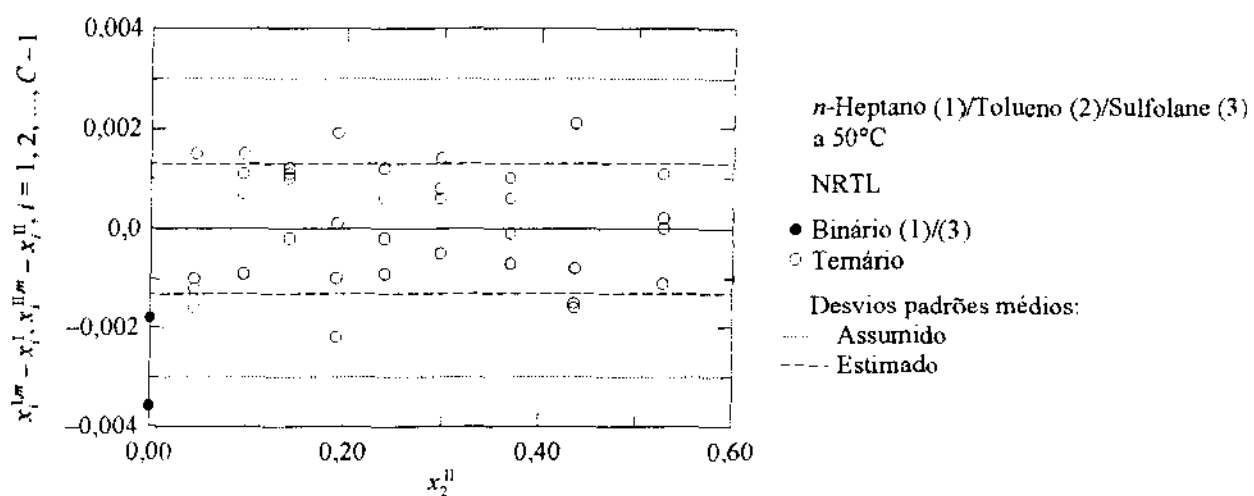


Figura B.7-12. Dispersão das frações molares no sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)sulfolane (3), estimadas pelo PMV.

Apêndice C. Suplemento para Predição

Neste apêndice é apresentado material suplementar para o Capítulo 4. No tópico C.1, a partir da página 338, a teoria molecular para a derivação de novos modelos é apresentada resumidamente, para fins de referência. No tópico C.2, página 342, é apresentado um resumo da predição de propriedades de misturas de alcanos. Esses dados foram empregados no tópico 4.2 na página 161 para a escolha do termo combinatorial do novo modelo de energia livre de Gibbs excedente. No tópico C.3, página 354, são apresentados os parâmetros do modelo FHLS estimados a partir de dados de segundo coeficiente virial e dados de pressão de vapor e volume de líquido saturado. Esses parâmetros foram empregados na predição do ELV e do ELL no tópico 4.3 na página 171. Finalmente, no tópico C.4, página 357, são apresentados os parâmetros estimados a partir de dados de ELL, os quais foram aplicados na avaliação do modelo FHLS no tópico 4.4 na página 185.

C.1. Modelos com Base na Mecânica Estatística

Neste tópico é apresentado resumidamente a teoria molecular com base na qual foi derivado o novo modelo de energia livre de Gibbs excedente. Esse modelo é discutido e aplicado no Capítulo 4, nos tópicos 4.2, 4.3 e 4.4, a partir da página 161.

O ponto de partida na derivação de novos modelos termodinâmicos é a função partição canônica Q , a qual, para N moléculas em um volume V na temperatura T , é dada por (Hill, 1960)

$$Q(N, V, T) = \sum_i \exp \left[\frac{-E_i(N, V)}{k_B T} \right] \quad (\text{C.1-1})$$

em que a soma é efetuada sobre todos os estados energéticos E_i do sistema, e k_B é a constante de Boltzmann. A conexão entre o nível microscópico da equação (C.1-1) e o mundo macroscópico, de interesse do engenheiro, é dada por (Hill, 1960)

$$A(N, V, T) = -k_B T \ln Q(N, V, T) \quad (\text{C.1-2})$$

em que A é a energia livre de Helmholtz. Se a função partição Q for conhecida, todas as demais propriedades termodinâmicas podem ser calculadas. Por exemplo, uma equação de estado pode ser obtida por

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{N, T} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N, T} \quad (\text{C.1-3})$$

em que P é a pressão.

Contudo, o interesse está sobre modelos de energia livre de Gibbs excedente. Dessa forma, ao invés de usar a relação (C.1-3) e derivar a equação de estado, pode-se considerar a diferença entre a função partição da mistura e as funções partição dos componentes puros, de modo a obter as propriedades excedentes da mistura. Assim, para uma mistura constituída por N_1, N_2, \dots moléculas a temperatura e volume constantes, a energia livre de Helmholtz excedente é

$$\begin{aligned} A_{V, T}^E &= A(N_1, N_2, \dots, V, T) - \sum_i A_i(N_i, V_i, T) - k_B T \sum_i N_i \ln \left(\frac{N_i}{N}\right) \\ &= -k_B T \ln Q(N_1, N_2, \dots, V, T) + k_B T \sum_i \ln Q_i(N_i, V_i, T) + k_B T \sum_i \ln \left(\frac{N}{N_i}\right)^{N_i} \\ &= -k_B T \ln Q(N_1, N_2, \dots, V, T) + k_B T \ln \left[\prod_i Q_i(N_i, V_i, T) \right] + k_B T \ln \left[\prod_i \left(\frac{N}{N_i}\right)^{N_i} \right] \\ &= -k_B T \ln \left[\frac{Q(N_1, N_2, \dots, V, T)}{\prod_i \left[Q_i(N_i, V_i, T) \left(\frac{N}{N_i}\right)^{N_i} \right]} \right] \end{aligned} \quad (\text{C.1-4})$$

em que Q é a função partição da mistura com N moléculas, sendo $N = \sum_i N_i$, V é o volume da mistura, e V_i e Q_i são, respectivamente, o volume e a função partição do sistema contendo N_i

moléculas do fluido i puro. Com exceção da equação (C.1-1), os somatórios e produtórios em todas as outras equações deste tópico são sempre efetuados sobre os C componentes da mistura.

Entretanto, a expressão (C.1-1) não serve para ser aplicada diretamente em cálculos práticos. Teorias moleculares de fluidos densos precisam ser construídas para que a função partição seja simplificada e torne-se tratável. Uma teoria aproximada, porém, útil para muitas aplicações em engenharia, é a teoria de van der Waals (Vera e Prausnitz, 1972; Sandler, 1985). Para um fluido puro, a função partição generalizada de van der Waals é

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} [q_{r,v,e}]^N \left[\frac{V}{\Lambda^3} \right]^N \left[\frac{V_f}{V} \right]^N \left[\exp \left(\frac{-\Phi}{2k_B T} \right) \right]^N \quad (\text{C.1-5})$$

O termo $(1/N!)(V/\Lambda^3)^N$ é a contribuição translacional de um gás ideal à função partição, em que Λ é o comprimento de onda de de Broglie, dado por

$$\Lambda = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} \quad (\text{C.1-6})$$

em que h é a constante de Planck, e m a massa de uma partícula. O termo $(q_{r,v,e})^N$ representa as contribuições dos estados rotacionais, vibracionais, e eletrônicos, e é função da temperatura somente, exceto para moléculas muito grandes em que deve ser considerado o efeito da densidade. Os dois últimos termos entre $[]$ na equação (C.1-5) representam, respectivamente, as contribuições das forças repulsivas e atrativas, em que V_f é o volume livre e $\Phi/2$ é o potencial de interação intermolecular médio.

Para misturas, a função partição generalizada de van der Waals é dada por (Sandler, 1985)

$$Q(N_1, N_2, \dots, V, T) = \prod_i \left\{ \frac{1}{N_i!} [q_{r,v,e}]_i^{N_i} \left[\frac{V}{\Lambda_i^3} \right]^{N_i} \right\} \left[\frac{V_f(N_1, N_2, \dots, V, T)}{V} \right]^N \left[\exp \left(\frac{-\Phi(N_1, N_2, \dots, V, T)}{2k_B T} \right) \right]^N \quad (\text{C.1-7})$$

Substituindo a função partição generalizada de van der Waals do fluido i puro, equação (C.1-5), e a função partição da mistura, equação (C.1-7), na expressão (C.1-4), e rearranjando

os termos obtém-se

$$\frac{A^E}{Nk_B T} = \frac{a^E}{RT} = \left[-\sum_i x_i \ln \left(\frac{v}{v_i} \right) \right] + \left[-\sum_i x_i \ln \left(\frac{\frac{V_f}{V}}{\frac{V_{f,i}}{V_i}} \right) \right] + \left[\frac{\Phi}{2k_B T} - \sum_i x_i \frac{\Phi_i}{2k_B T} \right] \quad (\text{C.1-8})$$

em que os subscritos V, T foram omitidos para maior simplicidade, a^E é a energia livre de Helmholtz excedente molar, R é a constante universal dos gases, x_i é a fração molar do componente i , v_i é o volume molar do componente i puro, e v é o volume molar da mistura.

O primeiro termo entre [] na equação (C.1-8) provém das diferenças de tamanho e forma das moléculas, e é um termo combinatorial do tipo Flory-Huggins. O segundo leva em consideração os efeitos de volume livre entre os componentes. O último termo é o residual, resultado das diferenças nas interações intermoleculares.

O processo de mistura na equação (C.1-4) é a volume total constante, em que tem-se $a_{V,T}^E$. Entretanto, para a obtenção do modelo de coeficientes de atividade interessa a energia livre de Gibbs excedente para mistura a pressão constante, $g_{P,T}^E$. Felizmente, conforme apresentado por Hildebrand e Scott (1950), são muito pequenos os erros cometidos ao se aproximar a energia livre de Gibbs excedente a P, T constantes pela energia livre de Helmholtz excedente a V, T constantes. Assim, $g_{P,T}^E \cong a_{V,T}^E$, e a equação (C.1-8) pode ser resumida por

$$\frac{g^E}{RT} = \left(\frac{g^E}{RT} \right)^C + \left(\frac{g^E}{RT} \right)^{FV} + \left(\frac{g^E}{RT} \right)^R \quad (\text{C.1-9})$$

em que o superescrito C denota combinatorial, FV volume livre, e R residual.

Os coeficientes de atividade podem ser então obtidos diretamente da equação (C.1-9) ou (C.1-8) utilizando a relação

$$RT \ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (n_T g^E)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j \neq i}, \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (\text{C.1-10})$$

em que n_i é o número de moles do componente i , e n_T o número de moles total.

Assim, de acordo com a equação (C.1-8), para derivar um novo modelo de energia livre de Gibbs excedente, são necessárias apenas suposições sobre o volume livre e o potencial de interação intermolecular. Além disso, a contribuição de volume livre pode ser ignorada se os componentes não apresentarem grandes diferenças de tamanho. Desse modo, seria necessário apenas um modelo de potencial.

C.2. Resumo da Predição de Propriedades de Misturas de Alcanos

Neste tópico é apresentado um resumo da predição das propriedades das misturas de alcanos usadas para orientar a escolha do termo combinatorial mais simples possível, conforme discutido no tópico 4.2 na página 164. A definição dos termos combinatoriais empregados pode ser encontrada na Tabela 4.2-1 na página 165. Para os volumes molares de líquido v_i foram utilizados os valores a 25°C reportados por Daubert e Danner (1985). Os volumes e as áreas de van der Waals normalizadas, r_i e q_i , foram calculadas por contribuição de grupos como no método UNIFAC (Fredenslund *et al.*, 1975).

As pressões de vapor das misturas de alcanos foram preditas usando a equação de ELV (A.2-4), página 216, considerando somente a não idealidade da fase líquida,

$$P = \sum_{i=1}^C x_i \gamma_i P_i^s \quad (\text{C.2-1})$$

em que o coeficiente de atividade γ_i foi calculado usando somente o termo combinatorial, equações (4.2-8) e (4.2-10) na página 164. As pressões de vapor P_i^s foram calculadas pela equação de Antoine, com as constantes reportadas por Gmehling *et al.* (1980a).

Usando a pressão estimada pela equação (C.2-1), foi calculado o desvio médio para cada mistura dado por

$$\Delta P_k = \frac{1}{N_k} \sum_{j=1}^{N_k} |P_{jk} - P_{jk}^m| \quad (\text{C.2-2})$$

em que m denota a pressão experimental, e N_k é o número de pontos experimentais utilizados na comparação do sistema k . O desvio médio global envolvendo todos os sistemas foi calculado por

$$\Delta P = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^d \sum_{j=1}^{N_k} |P_{jk} - P_{jk}^m| \quad (\text{C.2-3})$$

em que N é o número de pontos medidos em todos os d diferentes sistemas,

$$N = \sum_{k=1}^d N_k \quad (\text{C.2-4})$$

O resumo da predição do ELV das misturas de alcanos é apresentado na Tabela C.2-1 na página 346.

Os coeficientes de atividade à diluição infinita foram preditos diretamente das equações (4.2-8) e (4.2-10) na página 164 simplesmente usando $x_i = 0$ para o soluto e $x_i = 1$ para o solvente. Com isso, foi calculado um desvio médio relativo por

$$\Delta \gamma_k' = \frac{100}{N_k} \sum_{j=1}^{N_k} \left| \frac{\gamma_{jk}^x - \gamma_{jk}^{x,m}}{\gamma_{jk}^{x,m}} \right| \quad (\text{C.2-5})$$

em que, neste caso, N_k é o número de pontos experimentais envolvendo os pontos medidos para um mesmo soluto k com diferentes solventes, e em diferentes temperaturas. O desvio médio global envolvendo todos os solutos foi calculado por

$$\Delta \gamma^x = \frac{100}{N} \sum_{k=1}^d \sum_{j=1}^{N_k} \left| \frac{\gamma_{jk}^x - \gamma_{jk}^{x,m}}{\gamma_{jk}^{x,m}} \right| \quad (\text{C.2-6})$$

Neste caso, N é o número de pontos medidos em todos os diferentes solutos, sendo agora d o número total de solutos. O resumo da predição de coeficientes de atividade à diluição infinita das misturas de alcanos é apresentado na Tabela C.2-2 na página 348.

Para comparar com os dados experimentais de ESL, as temperaturas de fusão das misturas de alcanos, e as solubilidades do soluto sólido, foram preditas usando a equação de equilíbrio conforme apresentada por Prausnitz *et al.* (1986),

$$\ln(x_i^L \gamma_i^L) = -\frac{\Delta h_{m,i}}{RT_{m,i}} \left(\frac{T_{m,i}}{T} - 1 \right) - \sum_j \frac{\Delta h_{tr,ji}}{RT_{tr,ji}} \left(\frac{T_{tr,ji}}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C_{p,i}}{R} \left(\frac{T_{m,i}}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta C_{p,i}}{R} \ln \left(\frac{T_{m,i}}{T} \right) \quad (\text{C.2-7})$$

em que x_i^L é a solubilidade, fração molar, do componente i , γ_i^L é o coeficiente de atividade do componente i , $\Delta h_{m,i}$ é a entalpia de fusão, $T_{m,i}$ é a temperatura de fusão, $\Delta C_{p,i}$ é a diferença de capacidade calorífica entre o líquido e o sólido no ponto de fusão, e $\Delta h_{tr,ji}$ e $T_{tr,ji}$ são, respectivamente, a entalpia e a temperatura da j -ésima transição da fase sólida. A somatória na equação (C.2-7) deve ser feita sobre todas as transições de fase apresentadas pelo sólido. $\Delta h_{m,i}$, $T_{m,i}$, $\Delta C_{p,i}$, $\Delta h_{tr,ji}$ e $T_{tr,ji}$ são propriedades do componente i puro.

Assim como nos outros casos, γ_i^L foi calculado empregando-se somente o termo combinatorial, equações (4.2-8) e (4.2-10) na página 164. Para as propriedades de componente puro necessárias na equação (C.2-7) foram usados os valores da literatura compilados por Kniaź (1991b) e, em alguns casos, também foram utilizados dados de Daubert e Danner (1985).

A equação (C.2-7) é implícita tanto na temperatura de fusão da mistura, T , como na solubilidade do componente i , x_i^L , e foi resolvida pelo método de van Wijngaarden-Dekker-Brent (Press *et al.*, 1989). Com isso, um desvio médio na temperatura foi calculado para cada mistura por

$$\Delta T_k = \frac{1}{N_k} \sum_{j=1}^{N_k} |T_{jk} - T_{jk}^m| \quad (\text{C.2-8})$$

e um desvio médio global envolvendo todos os sistemas por

$$\Delta T = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^d \sum_{j=1}^{N_k} |T_{jk} - T_{jk}^m| \quad (\text{C.2-9})$$

O desvio médio da solubilidade foi calculado usando

$$\Delta x_k^L = \frac{100}{N_k} \sum_{j=1}^{N_k} \left| \frac{x_{jk}^L - x_{jk}^{L,m}}{x_{jk}^{L,m}} \right| \quad (\text{C.2-10})$$

e o desvio médio global envolvendo todos os sistemas por

$$\Delta x^L = \frac{100}{N} \sum_{k=1}^d \sum_{j=1}^{N_k} \left| \frac{x_{jk}^L - x_{jk}^{L,m}}{x_{jk}^{L,m}} \right| \quad (\text{C.2-11})$$

O resumo da predição do ESL das misturas de alcanos é apresentado nas Tabelas C.2-4, página 351, para os desvios na temperatura de fusão, e C.2-5, página 352, para os desvios relativos na solubilidade.

Tabela C.2-1. Predição de dados de ELV de misturas alceno/alceno, desvios médios na pressão (mmHg)^{†,‡}.

Sistema	Ref.	$T(^{\circ}\text{C})$	Nº de pontos	Ideal	FH- ν	FH- r	FH- $\nu^{2/3}$	FH- $r^{2/3}$	SG- ν	SG- r	SG- $\nu^{2/3}$	SG- $r^{2/3}$
1 Ciclohexano/Dodecano ($n\text{-C}_{12}$)	a	15,15	10	0,30	1,33	1,35	0,54	0,55	1,25	1,27	0,46	0,47
2 Ciclohexano/Dodecano ($n\text{-C}_{12}$)	a	24,87	10	0,78	1,50	1,53	0,27	0,28	1,37	1,40	0,19	0,19
3 Ciclohexano/Dodecano ($n\text{-C}_{12}$)	a	31,89	10	1,46	1,71	1,75	0,21	0,20	1,54	1,58	0,33	0,32
4 Ciclohexano/Dodecano ($n\text{-C}_{12}$)	a	39,33	10	2,10	2,14	2,20	0,35	0,34	1,90	1,96	0,52	0,50
5 Ciclohexano/Hexadecano ($n\text{-C}_{16}$)	b	24,87	10	1,87	1,56	1,80	0,43	0,33	1,48	1,72	0,52	0,42
6 Ciclohexano/Hexadecano ($n\text{-C}_{16}$)	b	31,89	10	2,98	1,69	2,02	1,02	0,89	1,59	1,91	1,13	1,00
7 Ciclohexano/Hexadecano ($n\text{-C}_{16}$)	b	39,33	10	3,99	2,38	2,82	1,32	1,14	2,24	2,68	1,47	1,29
8 Ciclohexano/Eicosano ($n\text{-C}_{20}$)	c	32,79	7	5,79	3,13	3,61	2,03	1,82	3,04	3,52	2,14	1,93
9 Ciclohexano/Eicosano ($n\text{-C}_{20}$)	c	39,49	10	7,98	3,48	4,05	2,88	2,61	3,37	3,94	3,00	2,73
10 Ciclohexano/Eicosano ($n\text{-C}_{20}$)	c	44,25	10	9,97	3,86	4,55	3,80	3,48	3,72	4,42	3,96	3,63
11 2,2-Dimetilbutano/ Hexadecano ($n\text{-C}_{16}$)	d	20	11	3,49	5,45	8,69	1,25	2,24	3,88	7,17	1,45	1,18
12 2,3-Dimetilbutano/ Hexadecano ($n\text{-C}_{16}$)	d	20	8	2,69	3,70	5,54	0,56	1,15	3,29	5,13	0,78	0,72
13 2-Metilpentano/ Hexadecano ($n\text{-C}_{16}$)	d	20	9	2,68	3,40	5,49	0,50	1,07	2,95	5,06	0,69	0,74
14 3-Metilpentano/ Hexadecano ($n\text{-C}_{16}$)	d	20	9	1,66	4,23	5,74	1,35	2,00	3,86	5,38	0,96	1,62

(Continua)

Tabela C.2-1. (Continuação)

Sistema	Ref.	$T(^{\circ}\text{C})$	Nº de pontos	Ideal	FH- ν	FH- r	FH- $\nu^{2/3}$	FH- $r^{2/3}$	SG- ν	SG- r	SG- $\nu^{2/3}$	SG- $r^{2/3}$
15 <i>n</i> -Hexano/ <i>n</i> -Decano	e	35	12	0,79	1,12	1,78	0,38	0,53	0,96	1,62	0,42	0,40
16 <i>n</i> -Hexano/Undecano (<i>n</i> -C ₁₁)	f	35	12	0,99	1,57	2,53	0,37	0,68	1,35	2,31	0,40	0,48
17 <i>n</i> -Hexano/Dodecano (<i>n</i> -C ₁₂)	g	35	12	1,08	2,35	3,50	0,55	1,05	2,07	3,23	0,31	0,76
18 <i>n</i> -Hexano/Hexadecano (<i>n</i> -C ₁₆)	h	20	10	1,16	2,40	3,43	0,53	1,00	2,16	3,19	0,27	0,74
19 <i>n</i> -Hexano/Hexadecano (<i>n</i> -C ₁₆)	h	30	10	2,02	3,54	5,12	0,64	1,37	3,16	4,75	0,38	0,97
20 <i>n</i> -Hexano/Hexadecano (<i>n</i> -C ₁₆)	h	40	10	3,34	4,90	7,27	0,61	1,66	4,33	6,72	0,72	1,06
21 <i>n</i> -Hexano/Hexadecano (<i>n</i> -C ₁₆)	h	50	10	5,50	6,43	9,86	0,79	1,71	5,60	9,06	1,45	0,85
22 <i>n</i> -Hexano/Hexadecano (<i>n</i> -C ₁₆)	h	60	10	8,74	8,07	12,92	1,67	1,40	6,90	11,80	2,80	0,76
Global:		15,15-60	220	3,16	3,14	4,39	0,98	1,23	2,77	4,04	1,08	1,01

† Todos os dados empregados são de pressão total (P-T-x).

‡ Desvios médios na pressão calculados pelas equações (C.2-2) e (C.2-3).

^a Gómez-Ibáñez *et al.* (1966).

^b Gómez-Ibáñez e Shieh (1965).

^c Gómez-Ibáñez e Wang (1971).

^d Fernández-Garcia *et al.* (1968).

^e Marsh *et al.* (1980a).

^f Ott *et al.* (1981).

^g Marsh *et al.* (1980b).

^h McGlashan e Williamson (1961).

Tabela C.2-2. Predição de coeficientes de atividade à diluição infinita de misturas alceno/alceno, desvios médios relativos (%)^{†,‡}.

Soluto	Solventes [§]	<i>T</i> (°C)	Nº de pontos	FH- <i>u</i>	FH- <i>r</i>	FH- <i>u</i> ^{2/3}	FH- <i>r</i> ^{2/3}	SG- <i>u</i>	SG- <i>r</i>	SG- <i>u</i> ^{2/3}	SG- <i>r</i> ^{2/3}
1 <i>n</i> -Pentano	<i>n</i> -C ₁₀ , <i>n</i> -C ₁₂ , <i>n</i> -C ₁₅ , <i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₁₇ , <i>n</i> -C ₁₈ , <i>n</i> -C ₁₉ , <i>n</i> -C ₂₀ , <i>n</i> -C ₂₁ , <i>n</i> -C ₂₂ , <i>n</i> -C ₂₄ , <i>n</i> -C ₂₈ , <i>n</i> -C ₃₀ , <i>n</i> -C ₃₂ , <i>n</i> -C ₃₄ , <i>n</i> -C ₃₅ , <i>n</i> -C ₃₆	20-120,2	82	21,2	28,9	3,0	6,5	19,2	27,1	3,2	4,5
2 Ciclohexano	<i>n</i> -C ₁₀ , <i>n</i> -C ₁₄ , <i>n</i> -C ₁₅ , <i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₁₈ , <i>n</i> -C ₂₀ , <i>n</i> -C ₂₂ , <i>n</i> -C ₂₄ , <i>n</i> -C ₂₈ , <i>n</i> -C ₃₂ , <i>n</i> -C ₃₅	20-120,2	83	13,5	15,4	12,1	10,9	13,0	15,0	12,5	11,3
3 2,2-Dimetilbutano	<i>n</i> -C ₁₀ , <i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₁₇ , <i>n</i> -C ₁₈ , <i>n</i> -C ₂₀ , <i>n</i> -C ₂₂ , <i>n</i> -C ₂₄ , <i>n</i> -C ₂₈ , <i>n</i> -C ₃₀ , <i>n</i> -C ₃₂ , <i>n</i> -C ₃₄ , <i>n</i> -C ₃₅ , <i>n</i> -C ₃₆	22,5-105	45	22,2	28,8	3,4	6,4	18,8	25,7	3,9	3,7
4 2,3-Dimetilbutano	<i>n</i> -C ₁₀ , <i>n</i> -C ₁₇ , <i>n</i> -C ₁₈ , <i>n</i> -C ₂₀ , <i>n</i> -C ₂₂ , <i>n</i> -C ₂₄ , <i>n</i> -C ₂₈ , <i>n</i> -C ₃₀ , <i>n</i> -C ₃₂ , <i>n</i> -C ₃₄ , <i>n</i> -C ₃₆	22,5-100	35	20,6	26,4	2,8	3,4	19,0	24,9	3,7	2,9
5 2-Metilpentano	<i>n</i> -C ₁₀ , <i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₁₇ , <i>n</i> -C ₁₈ , <i>n</i> -C ₂₀ , <i>n</i> -C ₂₂ , <i>n</i> -C ₂₄ , <i>n</i> -C ₂₈ , <i>n</i> -C ₃₀ , <i>n</i> -C ₃₂ , <i>n</i> -C ₃₄ , <i>n</i> -C ₃₆	22,5-100	39	21,4	27,5	3,2	6,3	19,8	26,1	3,0	4,6
6 3-Metilpentano	<i>n</i> -C ₁₀ , <i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₁₇ , <i>n</i> -C ₁₈ , <i>n</i> -C ₂₀ , <i>n</i> -C ₂₂ , <i>n</i> -C ₂₄ , <i>n</i> -C ₂₈ , <i>n</i> -C ₃₀ , <i>n</i> -C ₃₂ , <i>n</i> -C ₃₄ , <i>n</i> -C ₃₆	20-100	40	18,6	24,1	2,5	2,9	17,1	22,6	3,7	2,5

(Continua)

Tabela C.2-2. (Continuação)

Soluto	Solventes [§]	<i>T</i> (°C)	Nº de pontos	FH- <i>ν</i>	FH- <i>r</i>	FH- <i>ν</i> ^{2/3}	FH- <i>r</i> ^{2/3}	SG- <i>ν</i>	SG- <i>r</i>	SG- <i>ν</i> ^{2/3}	SG- <i>r</i> ^{2/3}
7 <i>n</i> -Hexano	<i>n</i> -C ₁₀ , <i>n</i> -C ₁₅ , <i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₁₇ , <i>n</i> -C ₁₈ , <i>n</i> -C ₁₉ , <i>n</i> -C ₂₀ , <i>n</i> -C ₂₁ , <i>n</i> -C ₂₂ , <i>n</i> -C ₂₄ , <i>n</i> -C ₂₈ , <i>n</i> -C ₃₀ , <i>n</i> -C ₃₂ , <i>n</i> -C ₃₄ , <i>n</i> -C ₃₅ , <i>n</i> -C ₃₆	20-180	152	16,4	22,3	2,1	4,1	14,9	20,9	2,6	3,0
8 <i>n</i> -Heptano	<i>n</i> -C ₁₀ , <i>n</i> -C ₁₅ , <i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₁₇ , <i>n</i> -C ₁₈ , <i>n</i> -C ₁₉ , <i>n</i> -C ₂₀ , <i>n</i> -C ₂₁ , <i>n</i> -C ₂₂ , <i>n</i> -C ₂₄ , <i>n</i> -C ₂₈ , <i>n</i> -C ₃₀ , <i>n</i> -C ₃₂ , <i>n</i> -C ₃₄ , <i>n</i> -C ₃₅ , <i>n</i> -C ₃₆	20-180	118	14,3	18,9	3,0	3,1	13,0	17,7	3,8	2,8
9 <i>n</i> -Octano	<i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₁₇ , <i>n</i> -C ₁₈ , <i>n</i> -C ₁₉ , <i>n</i> -C ₂₀ , <i>n</i> -C ₂₁ , <i>n</i> -C ₂₂ , <i>n</i> -C ₂₄ , <i>n</i> -C ₂₈ , <i>n</i> -C ₃₀ , <i>n</i> -C ₃₂ , <i>n</i> -C ₃₄ , <i>n</i> -C ₃₅ , <i>n</i> -C ₃₆	35-180	54	13,7	17,3	4,5	3,3	12,5	16,2	5,6	4,0
Global:		20-180	648	17,1	22,3	4,1	5,2	15,6	20,9	4,7	4,4

[†] Todos os dados foram empregados conforme reportados no Dortmund Data Bank (DDB/ACT, 1994). Somente foram usados dados medidos por cromatografia gás-líquido.

[‡] Desvios médios relativos calculados pelas equações (C.2-5) e (C.2-6).

[§] Decano (*n*-C₁₀), dodecano (*n*-C₁₂), tetradecano (*n*-C₁₄), pentadecano (*n*-C₁₅), hexadecano (*n*-C₁₆), heptadecano (*n*-C₁₇), octadecano (*n*-C₁₈), nonadecano (*n*-C₁₉), eicosano (*n*-C₂₀), heneicosano (*n*-C₂₁), docosano (*n*-C₂₂), tetracosano (*n*-C₂₄), octacosano (*n*-C₂₈), triacontano (*n*-C₃₀), dotriacontano (*n*-C₃₂), tetratriacontano (*n*-C₃₄), pentatriacontano (*n*-C₃₅), hexatriacontano (*n*-C₃₆).

Tabela C.2-4. Predição de dados de ESL de misturas alceno/alceno, desvios médios na temperatura de fusão da mistura (°C)[†].

Sistema	Ref.	$T(^{\circ}\text{C})$	Nº de pontos	Ideal	FH- U	FH- r	FH- $U^{2/3}$	FH- $r^{2/3}$	SG- U	SG- r	SG- $U^{2/3}$	SG- $r^{2/3}$
1 <i>n</i> -Pentano/Octacosano (<i>n</i> -C ₂₈)	a	11,45/28,70	9	2,06	10,65	14,00	2,80	4,01	9,66	13,03	1,77	2,98
2 <i>n</i> -Pentano/ Dotriacontano (<i>n</i> -C ₃₂)	a	15,65/27,65	12	4,87	8,96	12,47	0,34	1,46	7,90	11,43	0,88	0,38
3 <i>n</i> -Pentano/ Hexatriacontano (<i>n</i> -C ₃₆)	a	11,50/30,80	17	3,19	12,13	15,79	2,36	3,58	10,97	14,67	1,12	2,35
4 Ciclohexano/ <i>n</i> -Octano	b	-73,64/1,15	16	1,93	1,70	1,75	1,84	1,86	1,79	1,84	1,93	1,95
5 Ciclohexano/Dodecano (<i>n</i> -C ₁₂)	b	-34,68/1,63	15	0,71	0,86	0,87	0,78	0,79	0,86	0,86	0,78	0,78
6 Ciclohexano/ Octadecano (<i>n</i> -C ₁₈)	c	8,30/23,90	6	1,04	0,93	1,06	0,25	0,23	0,91	1,03	0,26	0,24
7 Ciclohexano/ Nonadecano (<i>n</i> -C ₁₉)	c	9,10/28,60	8	1,44	1,32	1,45	0,74	0,71	1,30	1,43	0,76	0,72
8 Ciclohexano/Eicosano (<i>n</i> -C ₂₀)	c	8,50/25,30	6	2,69	2,15	2,53	0,51	0,33	2,11	2,48	0,55	0,38
9 Ciclohexano/Docosano (<i>n</i> -C ₂₂)	d	2,45/43,50	39	1,23	2,09	2,22	0,49	0,54	2,07	2,20	0,47	0,52
10 Ciclohexano/ Dotriacontano (<i>n</i> -C ₃₂)	e	19,20/69,70	15	7,18	2,16	2,46	3,56	3,44	2,13	2,44	3,59	3,46
11 <i>n</i> -Hexano/Docosano (<i>n</i> -C ₂₂)	d	18,10/43,75	26	0,72	1,87	2,15	1,10	1,23	1,79	2,08	1,02	1,16
12 <i>n</i> -Hexano/ Dotriacontano (<i>n</i> -C ₃₂)	e	26,20/68,30	14	3,14	3,02	4,03	1,14	0,93	2,69	3,71	1,37	1,07
13 <i>n</i> -Hexano/ Hexatriacontano (<i>n</i> -C ₃₆)	f	11,30/32,25	17	3,40	9,27	11,63	1,26	2,06	8,46	10,84	0,48	1,21
14 <i>n</i> -Heptano/Octadecano (<i>n</i> -C ₁₈)	c	3,75/24,50	10	0,27	1,19	1,55	0,43	0,59	1,11	1,47	0,34	0,51
15 <i>n</i> -Heptano/ Nonadecano (<i>n</i> -C ₁₉)	c	5,10/29,15	11	1,26	0,98	1,38	0,76	0,66	0,88	1,29	0,81	0,71
16 <i>n</i> -Heptano/Octacosano (<i>n</i> -C ₂₈)	a	14,10/38,80	14	2,30	5,71	7,06	0,87	1,38	5,25	6,61	0,42	0,91
17 <i>n</i> -Heptano/ Dotriacontano (<i>n</i> -C ₃₂)	a	16,10/28,40	11	4,96	4,32	5,82	1,43	0,90	3,79	5,30	1,98	1,45

(Continua)

Tabela C.2-4. (Continuação)

Sistema	Ref.	$T(^{\circ}\text{C})$	Nº de pontos	Ideal	FH- U	FH- r	FH- $U^{2/3}$	FH- $r^{2/3}$	SG- U	SG- r	SG- $U^{2/3}$	SG- $r^{2/3}$
18 <i>n</i> -Heptano/ Hexatriacontano (<i>n</i> -C ₃₆)	a	11,30/34,10	20	3,44	7,09	8,66	0,52	1,03	6,50	8,08	0,34	0,48
19 <i>n</i> -Octano/ Dotriacontano (<i>n</i> -C ₃₂)	e	18,80/65,20	21	4,14	1,11	1,69	2,02	1,78	0,89	1,47	2,26	2,01
20 <i>n</i> -Octano/ Hexatriacontano (<i>n</i> -C ₃₆)	f	10,65/30,02	20	3,88	4,92	5,98	0,56	0,43	4,48	5,54	1,01	0,64
21 <i>n</i> -Decano/Octacosano (<i>n</i> -C ₂₈)	f	12,75/36,65	20	1,16	3,33	3,67	0,66	0,79	3,15	3,48	0,47	0,59
22 <i>n</i> -Decano/ Dotriacontano (<i>n</i> -C ₃₂)	e	26,40/67,40	13	2,78	0,54	0,71	1,53	1,45	0,45	0,61	1,64	1,56
23 <i>n</i> -Decano/ Hexatriacontano (<i>n</i> -C ₃₆)	f	12,55/31,07	20	3,36	2,98	3,36	0,92	0,78	2,73	3,11	1,18	1,04
24 Dodecano (<i>n</i> -C ₁₂)/ Octacosano (<i>n</i> -C ₂₈)	f	14,25/33,15	19	0,66	2,51	2,62	0,70	0,75	2,39	2,51	0,59	0,63
25 Dodecano (<i>n</i> -C ₁₂)/ Dotriacontano (<i>n</i> -C ₃₂)	e	23,30/67,60	20	2,41	0,45	0,40	1,57	1,55	0,52	0,45	1,64	1,61
26 Dodecano (<i>n</i> -C ₁₂)/ Hexatriacontano (<i>n</i> -C ₃₆)	f	12,77/33,17	21	2,79	1,76	1,89	1,00	0,95	1,61	1,74	1,16	1,11
Global:		-73,64/69,70	420	2,54	3,53	4,34	1,15	1,29	3,25	4,06	1,10	1,16

[†] Desvios médios na temperatura de fusão da mistura calculados pelas equações (C.2-8) e (C.2-9).

^a Madsen e Boistelle (1976).

^b Ott e Goates (1983).

^c Domańska *et al.* (1987).

^d Kniaź (1991).

^e Seyer (1938).

^f Madsen e Boistelle (1979).

Tabela C.2-5. Predição de dados de ESL de misturas alceno/alceno, desvios médios relativos na solubilidade (%)^{†,‡}.

Sistema	Ref. §	T(°C)	Nº de pontos	Ideal	FH- <i>v</i>	FH- <i>r</i>	FH- <i>v</i> ^{2/3}	FH- <i>r</i> ^{2/3}	SG- <i>v</i>	SG- <i>r</i>	SG- <i>v</i> ^{2/3}	SG- <i>r</i> ^{2/3}
1 <i>n</i> -Pentano/Octacosano (<i>n</i> -C ₂₈)	a	11,45/28,70	9	23,7	242,6	352,6	44,1	67,4	212,7	320,0	26,4	47,7
2 <i>n</i> -Pentano/ Dotriacontano (<i>n</i> -C ₃₂)	a	15,65/27,65	12	54,4	292,5	507,1	5,6	26,6	239,4	437,6	13,3	6,4
3 <i>n</i> -Pentano/ Hexatriacontano (<i>n</i> -C ₃₆)	a	11,50/30,80	17	43,4	784,5	1505,9	53,2	91,2	625,7	1245,5	22,4	53,0
4 Ciclohexano/ <i>n</i> -Octano	b	-73,64/1,15	16	5,5	5,3	5,4	5,5	5,5	5,4	5,5	5,6	5,6
5 Ciclohexano/Dodecano (<i>n</i> -C ₁₂)	b	-34,68/1,63	15	3,2	5,4	5,5	4,2	4,2	5,3	5,4	4,1	4,1
6 Ciclohexano/ Octadecano (<i>n</i> -C ₁₈)	c	8,30/23,90	6	8,6	6,7	7,6	1,9	1,8	6,6	7,4	2,0	1,8
7 Ciclohexano/ Nonadecano (<i>n</i> -C ₁₉)	c	9,10/28,60	8	12,9	10,4	11,3	6,3	6,1	10,3	11,1	6,5	6,1
8 Ciclohexano/Eicosano (<i>n</i> -C ₂₀)	c	8,50/25,30	6	23,0	17,6	20,4	4,2	2,7	17,3	20,1	4,6	3,1
9 Ciclohexano/Docosano (<i>n</i> -C ₂₂)	d	2,45/43,50	39	12,2	21,1	22,4	5,2	5,8	20,9	22,2	5,1	5,5
10 Ciclohexano/ Dotriacontano (<i>n</i> -C ₃₂)	e	19,20/69,70	15	57,2	28,9	33,6	33,9	32,9	28,6	33,2	34,2	33,1
11 <i>n</i> -Hexano/Docosano (<i>n</i> -C ₂₂)	d	18,10/43,75	26	7,1	16,9	19,1	10,4	11,6	16,3	18,5	9,6	10,9
12 <i>n</i> -Hexano/ Dotriacontano (<i>n</i> -C ₃₂)	e	26,20/68,30	14	32,6	57,5	80,1	14,5	13,0	50,5	72,7	16,6	13,8
13 <i>n</i> -Hexano/ Hexatriacontano (<i>n</i> -C ₃₆)	f	11,30/32,25	17	45,2	424,8	685,2	25,3	44,7	355,9	587,1	8,9	24,2
14 <i>n</i> -Heptano/Octadecano (<i>n</i> -C ₁₈)	c	3,75/24,50	10	2,4	10,1	13,0	3,7	5,1	9,5	12,3	3,0	4,4
15 <i>n</i> -Heptano/ Nonadecano (<i>n</i> -C ₁₉)	c	5,10/29,15	11	11,7	8,6	12,0	6,9	6,0	7,8	11,2	7,4	6,5
16 <i>n</i> -Heptano/Octacosano (<i>n</i> -C ₂₈)	a	14,10/38,80	14	25,6	97,8	127,4	12,0	19,4	88,4	117,2	5,8	12,6
17 <i>n</i> -Heptano/ Dotriacontano (<i>n</i> -C ₃₂)	a	16,10/28,40	11	54,8	97,0	146,6	20,6	13,5	81,7	128,3	27,3	20,8

(Continua)

Tabela C.2-5. (Continuação)

Sistema	Ref. §	T(°C)	Nº de pontos	Ideal	FH- <i>v</i>	FH- <i>r</i>	FH- <i>v</i> ^{2/3}	FH- <i>r</i> ^{2/3}	SG- <i>v</i>	SG- <i>r</i>	SG- <i>v</i> ^{2/3}	SG- <i>r</i> ^{2/3}
18 <i>n</i> -Heptano/ Hexatriacontano (<i>n</i> -C ₃₆)	a	11,30/34,10	20	45,5	255,0	367,7	9,8	20,1	220,1	322,8	6,0	8,8
19 <i>n</i> -Octano/ Dotriacontano (<i>n</i> -C ₃₂)	e	18,80/65,20	21	42,8	15,1	24,1	23,5	20,9	11,8	20,6	26,0	23,5
20 <i>n</i> -Octano/ Hexatriacontano (<i>n</i> -C ₃₆)	f	10,65/30,02	20	49,5	142,0	192,4	9,4	7,5	123,9	170,7	16,4	10,7
21 <i>n</i> -Decano/Octacosano (<i>n</i> -C ₂₈)	f	12,75/36,65	20	13,9	52,9	59,2	9,1	11,0	49,4	55,6	6,6	8,3
22 <i>n</i> -Decano/ Dotriacontano (<i>n</i> -C ₃₂)	e	26,40/67,40	13	30,7	6,8	9,2	18,0	17,1	5,5	7,7	19,2	18,3
23 <i>n</i> -Decano/ Hexatriacontano (<i>n</i> -C ₃₆)	f	12,55/31,07	20	44,6	70,1	82,1	15,0	12,9	62,6	74,0	18,8	16,9
24 Dodecano (<i>n</i> -C ₁₂)/ Octacosano (<i>n</i> -C ₂₈)	f	14,25/33,15	19	8,2	38,5	40,6	9,9	10,5	36,6	38,7	8,3	8,9
25 Dodecano (<i>n</i> -C ₁₂)/ Dotriacontano (<i>n</i> -C ₃₂)	e	23,30/67,60	20	27,3	5,5	4,8	18,7	18,4	6,3	5,5	19,4	19,1
26 Dodecano (<i>n</i> -C ₁₂)/ Hexatriacontano (<i>n</i> -C ₃₆)	f	12,77/33,17	21	38,8	36,7	39,9	16,3	15,5	32,9	36,0	18,6	17,9
Global:		-73,64/69,70	420	28,0	105,2	166,5	14,8	18,5	89,3	144,0	13,2	15,0

† Mesmos sistemas da Tabela C.2-4.

‡ Desvios médios relativos na solubilidade calculados pelas equações (C.2-10) e (C.2-11).

§, a, b, c, d, e, f Referências nas notas da Tabela C.2-4.

C.3. Parâmetros do Modelo FHLS Preditivo

Neste tópico é apresentado um resumo da estimativa dos parâmetros do modelo FHLS a partir de dados de segundo coeficiente virial de substâncias puras, Tabela C.3-1, e dados PVT de substâncias puras, Tabela C.3-2. Esses parâmetros foram empregados no tópico 4.3, página 171, na predição do ELV e ELL.

Para os volumes molares de líquido v foram empregados os valores a 25°C reportados por Daubert e Danner (1985). Dessa mesma referência foram usados os volumes de van der Waals v_w . Todos os cálculos de ELV foram efetuados considerando-se apenas a não idealidade da fase líquida, a qual foi predita por FHLS. As pressões de vapor foram calculadas pela equação DIPPR (Daubert e Danner, 1985).

Os desvios médios absolutos para os segundos coeficientes viriais foram calculados, para cada substância, por

$$\Delta B = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |B_j - B_j^m| \quad (\text{C.3-1})$$

em que m denota o segundo coeficiente virial medido, e N o número de pontos experimentais utilizados na correlação.

Os desvios médios relativos para cada substância foram calculados por

$$\Delta Y = \frac{100}{N} \sum_{j=1}^N \left| \frac{Y_j - Y_j^m}{Y_j^m} \right| \quad (\text{C.3-2})$$

em que $Y = B$ na Tabela C.3-1 e $Y = P$ e $Y = v^L$ na Tabela C.3-2. Na correlação de dados PVT, Tabela C.3-2, somente são apresentados os desvios médios percentuais por serem mais significativos do que os respectivos absolutos, dada a grande faixa de pressão envolvida.

Tabela C.3-1. Parâmetros ν^* e ϵ/k_B estimados a partir de dados de segundo coeficiente virial de substâncias puras.

	ν^\dagger cm ³ /mol	ν_w^\ddagger cm ³ /mol	N	T K	Ref.	Parâmetros estimados			S	Variância	Desvios médios			
						ν^* cm ³ /mol	$R^§$	ϵ/k_B K			Assumido		Estimado	
											cm ³ /mol	K	cm ³ /mol	%
Ciclohexano	108,86	61,40	13	300-560	a	21,660	1,5	753,71	0,81	0,073	57,7	6,5	15,9	1,3
<i>n</i> -Heptano	147,01	78,49	40	300-700	a	12,388	1,5	1102,5	3293	86,7	20,3	2,2	184	4,7
<i>n</i> -Octano	163,46	88,72	15	373-573,2	a	16,391	1,5	1127,0	338	26,0	16,9	0,8	68,1	3,1
Benzeno	89,48	48,40	13	290-600	a	23,004	1,5	703,32	1,20	0,11	18,7	2,2	5,7	0,5
<i>p</i> -Xileno	123,92	70,66	5	376,9-437,8	a	16,274	1,5	1122,0	52,1	17,4	22,2	1,2	86,5	4,5
CCl ₄	97,14	52,30	6	320-420	a	88,884	1,5	409,77	3,38	0,84	42,7	3,7	28,3	2,2
CS ₂	60,64	31,20	9	280-430	a	34,114	1,5	466,60	0,35	0,050	22,2	3,1	3,3	0,4
Acetona	73,84	39,04	9	300-480	a	4,6248	1,5	1239,9	0,35	0,050	91,9	7,0	11,9	1,0
2-Butanona	90,19	49,27	51	290-390	b	8,9695	1,5	1097,3	13,0	0,27	85,4	5,0	52,6	2,1
Éter Dietílico	104,69	51,50	7	280-400	a	5,0684	1,5	1067,0	0,82	0,16	44,2	5,4	16,7	1,9
Acetonitrila	52,68	28,37	29	313-405,6	a	2,8833	1,5	1705,9	247	9,2	52,5	2,1	171	4,5
1-Propanol	75,09	42,17	51	310-360	b	1,7644	1,5	1613,5	0,24	0,0048	80,9	5,0	5,8	0,3
Piridina	80,83	45,50	7	349,1-437,8	a	11,710	1,5	993,69	51,5	10,3	16,0	1,5	34,6	3,0
Butilamina	98,76	54,90	51	290-390	b	11,558	1,5	997,52	0,14	0,0028	78,9	5,0	4,3	0,2
Nitroetano	72,00	40,70	51	300-400	b	8,9557	1,5	1118,2	0,0051	0,0001	813	50	9,2	0,4

[†] A 25°C, reportados por Daubert e Danner (1985).

[‡] Calculados pelo método de contribuição de grupos de Bondi (1968) por Daubert e Danner (1985).

[§] Não foi estimado. Mantido fixo em 1,5 para ser consistente com $Z_m = 18$.

^a Dymond e Smith (1980).

^b Calculados a partir da correlação DIPPR (Daubert e Danner, 1985).

Tabela C.3-2. Parâmetros v^* e ε/k_B estimados a partir de dados PVT de substâncias puras[†].

	v^\dagger cm ³ /mol	v_w^\S cm ³ /mol	T^\dagger K	Parâmetros estimados				S	Desvios médios (%)			
				v^* cm ³ /mol	T^* K	c	$\varepsilon/k_B = cT^*$ K		Assumido		Estimado	
									P	v^f	P	v^f
Benzeno	89,48	48,40	300-400	44,307	392,99	1,5972	627,68	66	1,0	1,0	0,3	2,1
CCl ₄	97,14	52,30	290-400	48,325	397,33	1,5015	596,60	79	1,0	1,0	0,4	2,3
CS ₂	60,64	31,20	290-400	31,128	429,95	1,1594	498,47	12	1,0	3,0	0,7	1,8
Acetato de Etila	98,59	52,77	290-400	44,902	334,89	2,1885	732,89	127	1,0	1,0	0,6	2,9
Etanol	58,62	31,94	290-400	24,572	296,85	3,2757	972,40	324	1,0	1,0	1,9	4,3
2-Propanol	76,90	42,16	290-400	31,962	292,79	3,3511	981,18	318	3,0	1,0	5,7	4,3

[†] Foram empregados sempre 10 pontos de pressão de vapor-volume de líquido-temperatura na faixa de temperatura indicada, os quais foram gerados a partir das respectivas correlações DIPPR (Daubert e Danner, 1985).

[‡] A 25°C, reportados por Daubert e Danner (1985).

[§] Calculados pelo método de contribuição de grupos de Bondi (1968) por Daubert e Danner (1985).

C.4. Parâmetros Para Comparação dos Modelos

Neste tópico é apresentado um resumo dos parâmetros estimados e que foram empregados na comparação do novo modelo FHLS com os modelos usuais, UNIQUAC e NRTL, conforme apresentado no tópico 4.4 na página 185. A Tabela C.4-1 lista os parâmetros para a mistura *n*-heptano (1)/benzeno (2)/acetonitrila (3), a Tabela C.4-2 para o sistema *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3), e a Tabela C.4-3 para água (1)/ácido acético (2)/benzeno (3).

Assim como já adotado anteriormente, para os volumes molares de líquido v foram empregados os valores a 25°C reportados por Daubert e Danner (1985). Dessa mesma referência foram usados os volumes de van der Waals v_w em lugar de v^* , exceto para *n*-heptano (1)/benzeno (2)/acetonitrila (3) em que foram empregados os valores estimados a partir de dados de segundo coeficiente virial, apresentados na Tabela C.3-1 na página 355.

Tabela C.4-1. Parâmetros para o cálculo do ELL da mistura *n*-heptano (1)/benzeno (2)/acetonitrila (3)[†].

Modelo	Parâmetros fixos [†]		Parâmetros estimados [§]		Validade (°C)
UNIQUAC	$r_1 = 5,1742$	$q_1 = 4,396$	$A_{12} = 226,35$	$A_{21} = -171,46$	25
	$r_2 = 3,1878$	$q_2 = 2,400$	$A_{13} = 586,14$	$A_{31} = 34,624$	
	$r_3 = 1,8701$	$q_3 = 1,724$	$A_{23} = 118,00$	$A_{32} = -37,043$	
NRTL			$A_{12} = 462,98$	$A_{21} = -5,1185$	
			$\alpha_{12} = 0,24884$		
			$A_{13} = 547,07$	$A_{31} = 715,31$	
			$\alpha_{13} = 0,24013$		
			$A_{23} = -89,958$	$A_{32} = 700,85$	
			$\alpha_{23} = 0,29751$		

(Continua)

Tabela C.4-1. (Continuação.)

Modelo	Parâmetros fixos [†]		Parâmetros estimados [§]		Validade (°C)
FHLS	$\nu_1 = 147,01$	$\nu_1^* = 12,388$	$\varepsilon_1/k_B = 1864,3$		25
	$\nu_2 = 89,48$	$\nu_2^* = 23,004$	$\varepsilon_2/k_B = 416,58$		
	$\nu_3 = 52,68$	$\nu_3^* = 2,8833$	$\varepsilon_3/k_B = 1375,3$		
			$\Delta\nu_{12}^* = 14,450$	$\Delta\varepsilon_{12}/k_B = 3,5454$	
			$\Delta\nu_{13}^* = -0,89162$	$\Delta\varepsilon_{13}/k_B = 5,4270$	
			$\Delta\nu_{23}^* = 2,3368$	$\Delta\varepsilon_{23}/k_B = -3,4404$	

[†] Informações adicionais na Tabela 4.4-1 na página 188.

[‡] Para o modelo UNIQUAC, $q' = q$; ν e ν^* em cm^3/mol .

[§] A_{ij} , ε_i/k_B , e $\Delta\varepsilon_{ij}/k_B$ em K; α_{ij} é adimensional; $\Delta\nu_{ij}^*$ em cm^3/mol .

Tabela C.4-2. Parâmetros para o cálculo do ELL da mistura *n*-heptano (1)/tolueno (2)/DMF (3)[†].

Modelo	Parâmetros fixos [†]		Parâmetros estimados [§]		Validade (°C)
UNIQUAC	$r_1 = 5,1742$	$q_1 = 4,396$	$A_{12} = -212,66$	$A_{21} = -4,4078$	25
	$r_2 = 3,9228$	$q_2 = 2,968$	$A_{13} = 335,83$	$A_{31} = 11,428$	
	$r_3 = 3,0856$	$q_3 = 2,736$	$A_{23} = -64,911$	$A_{32} = -138,23$	
			$A_{12} = -970,04$	$A_{21} = 67,487$	40
			$A_{13} = 286,82$	$A_{31} = 9,3946$	
			$A_{23} = -138,61$	$A_{32} = -713,69$	
			$A_{12} = -951,60$	$A_{21} = 166,82$	55
			$A_{13} = 307,70$	$A_{31} = 13,656$	
			$A_{23} = -71,056$	$A_{32} = -733,43$	
NRTL			$A_{12} = -286,30$	$A_{21} = 169,49$	25
			$\alpha_{12} = 0,30021$		
			$A_{13} = 606,16$	$A_{31} = 554,82$	
			$\alpha_{13} = 0,26458$		
			$A_{23} = -72,900$	$A_{32} = 11,531$	
			$\alpha_{23} = 0,37453$		

(Continua)

Tabela C.4-2. (Continuação)

Modelo	Parâmetros fixos [†]	Parâmetros estimados [§]	Validade (°C)	
FHLS	$\nu_1 = 147,01$ $\nu_1^* = 78,49$ $\nu_2 = 106,57$ $\nu_2^* = 59,51$ $\nu_3 = 77,374$ $\nu_3^* = 46,81$	$A_{12} = -142,62$ $\alpha_{12} = 0,34915$ $A_{13} = 536,67$ $\alpha_{13} = 0,26464$ $A_{23} = -129,12$ $\alpha_{23} = 0,32055$	$A_{21} = -98,002$ $A_{31} = 548,98$ $A_{32} = 18,780$	40
		$A_{12} = 101,39$ $\alpha_{12} = 0,35753$ $A_{13} = 456,70$ $\alpha_{13} = 0,26483$ $A_{23} = -146,36$ $\alpha_{23} = 0,28426$	$A_{21} = -310,80$ $A_{31} = 535,28$ $A_{32} = 6,8510$	55
		$\varepsilon_1/k_B = 53,992$ $\varepsilon_2/k_B = 1083,0$ $\varepsilon_3/k_B = 1063,9$ $\Delta\nu_{12}^* = 118,31$ $\Delta\nu_{13}^* = 99,303$ $\Delta\nu_{23}^* = -3,7259$	$\Delta\varepsilon_{12}/k_B = 92,130$ $\Delta\varepsilon_{13}/k_B = 107,32$ $\Delta\varepsilon_{23}/k_B = 26,342$	25
		$\varepsilon_1/k_B = 76,542$ $\varepsilon_2/k_B = 1486,1$ $\varepsilon_3/k_B = 1073,2$ $\Delta\nu_{12}^* = 220,81$ $\Delta\nu_{13}^* = 84,507$ $\Delta\nu_{23}^* = 1,0670$	$\Delta\varepsilon_{12}/k_B = 38,844$ $\Delta\varepsilon_{13}/k_B = 94,000$ $\Delta\varepsilon_{23}/k_B = 11,350$	40
		$\varepsilon_1/k_B = 111,12$ $\varepsilon_2/k_B = 2450,4$ $\varepsilon_3/k_B = 1095,4$ $\Delta\nu_{12}^* = -37,861$ $\Delta\nu_{13}^* = 61,132$ $\Delta\nu_{23}^* = 32,616$	$\Delta\varepsilon_{12}/k_B = 1584,8$ $\Delta\varepsilon_{13}/k_B = 102,48$ $\Delta\varepsilon_{23}/k_B = -46,937$	55

[†] Informações adicionais na Tabela 4.4-2 na página 191.

[‡] Para o modelo UNIQUAC, $q' = q$; ν e ν^* em cm^3/mol .

[§] A_{ij} , ε_i/k_B , e $\Delta\varepsilon_{ij}/k_B$ em K; α_{ij} é adimensional; $\Delta\nu_{ij}^*$ em cm^3/mol .

Tabela C.4-3. Parâmetros para o cálculo do ELL da mistura água (1)/ácido acético (2)/benzeno (3)[†].

Modelo	Parâmetros fixos [‡]		Parâmetros estimados [§]		Validade (°C)
UNIQUAC	$r_1 = 0,92$	$q_1 = 1,4$	$A_{12} = 111,67$	$A_{21} = -141,96$	25
	$r_2 = 2,2024$	$q_2 = 2,072$	$A_{13} = 1847,0$	$A_{31} = 795,61$	
	$r_3 = 3,1878$	$q_3 = 2,400$	$A_{23} = -111,73$	$A_{32} = 318,81$	
NRTL			$A_{12} = -310,15$	$A_{21} = 9,6369$	
			$\alpha_{12} = 0,27436$		
			$A_{13} = 2441,9$	$A_{31} = 1387,9$	
			$\alpha_{13} = 0,24965$		
			$A_{23} = 331,76$	$A_{32} = -183,91$	
FHLS			$\alpha_{23} = 0,34120$		
	$\nu_1 = 18,07$	$\nu_1^* = 12,37$	$\varepsilon_1/k_B = 415,83$		
	$\nu_2 = 57,58$	$\nu_2^* = 33,30$	$\varepsilon_2/k_B = 272,92$		
	$\nu_3 = 89,50$	$\nu_3^* = 48,40$	$\varepsilon_3/k_B = 963,12$		
			$\Delta\nu_{12}^* = 18,284$	$\Delta\varepsilon_{12}/k_B = -52,324$	
			$\Delta\nu_{13}^* = -6,1549$	$\Delta\varepsilon_{13}/k_B = 93,758$	
			$\Delta\nu_{23}^* = 3,1827$	$\Delta\varepsilon_{23}/k_B = 72,110$	

[†] Informações adicionais na Tabela 4.4-3 na página 193.

[‡] Para o modelo UNIQUAC, $q' = q$; ν e ν^* em cm^3/mol .

[§] A_{ij} , ε_i/k_B , e $\Delta\varepsilon_{ij}/k_B$ em K; α_{ij} é adimensional; $\Delta\nu_{ij}^*$ em cm^3/mol .