JOSÉ LUIS PIRES CAMACHO

ESTUDO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO APLICADO À
T-BUTIL-HIDROQUINONA: ESTÁGIO DE ÚNICO CONTATO

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Doutor em Engenharia

São Paulo
1998

JOSÉ LUIS PIRES CAMACHO

ESTUDO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO APLICADO À
T-BUTIL-HIDROQUINONA: ESTÁGIO DE ÚNICO CONTATO

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador:
George Cury Kachan

São Paulo
1998

Confiança, liberdade, amor e unidade...
A Bely e Cecília, minhas grandes companheiras de estrada...
E em memória de meus pais José Marcos Pires e Cecília Engrácia Camacho Pires

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador e amigo Professor Doutor George Cury Kachan, Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da EPUSP, pela orientação feita com paciência, incentivo e dedicação, e ajuda prestada em todos os momentos.

À Diretoria da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e ao Departamento de Engenharia Química pelas condições oferecidas para o desenvolvimento deste trabalho.

À Professora Doutora Priscila Aya Shimizu pelo incentivo e ajuda nas horas de aperto.

Aos engenheiros Nestor de Mattos Cunha Neto e Charles Yulto Tutia pela ajuda prestada nos primeiros passos dados neste trabalho.

À Professora e amiga Doutora Maria Elena Santos Taqueda pela ajuda prestada em todos os momentos.

À Professora Doutora Patrícia Helena Lara Santos Matai pela ajuda e incentivo prestados.

Aos Mestres, amigos, colegas e funcionários do Departamento de Engenharia Química da EPUSP, que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA No	TÍTULO	PÁGINA
2.1	Representação de um diagrama ternário	16
2.2	Métodos experimentais para a determinação da curva de equilíbrio líquido líquido	24
2.3	Diagrama tetraédrico com superfície de equilíbrio	37
2.4	Projeção da superfície de equilíbrio num plano	38
2.5	Determinação das linhas de união num sistema quaternário apresentado por BRANCKER et al (1940)	40
2.6	Diagrama quaternário tetraédrico e projeção apresentados por BRANCKER ET AL (1941)	41
2.7	Diagrama quaternário prismático apresentado por BRANCKER et al (1941)	42
2.8	Representação da distribuição do equilíbrio, segundo proposta de SMITH (1944) para o sistema clorofórmio-ácido acético-água-acetona	44
2.9	Plano de projeção para a representação do equilíbrio quaternário apresentado por CRUICKSHANK et al (1950)	47
2.10	Representação da superfície de equilíbrio em projeção num plano proposta por POWERS (1954)	48
2.11	Representação do equilíbrio quaternário proposta por RUIZ E PRATS (1983)	50
2.12	Representação das linhas de união para o sistema água, acetona, ácido acético e clorofórmio, considerando a fase aquosa, segundo proposta de RUIZ e PRATS (1983)	51
2.13	Representação do equilíbrio quaternário proposta por RUIZ e PRATS (1983b) para um sistema genérico composto por A, B, C e D	53
3.1	Esquema de um estágio de contato de separação	86
4.1	Densidade em função da percentagem mássica de hidroquinona para o sistema hidroquinona – éter etílico – benzeno	95

LISTA DE FIGURAS

FIGURA No	TÍTULO	PÁGINA
4.2	Densidade em função da porcentagem mássica de benzeno para o sistema hidroquinona – éter etílico – benzeno	96
4.3	Densidade em função da porcentagem mássica de éter etílico para o sistema hidroquinona – éter etílico – benzeno	97
4.4	Índice de refração em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema hidroquinona – éter etílico – benzeno	98
4.5	Índice de refração em função da porcentagem mássica de benzeno para o sistema hidroquinona – éter etílico – benzeno	99
4.6	Índice de refração em função da porcentagem mássica de éter etílico para o sistema hidroquinona – éter etílico – benzeno	100
4.7	Diagrama ternário para o sistema hidroquinona, benzeno, éter etílico	101
4.8	Densidade em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema hidroquinona – t-butil-hidroquinona – éter etílico	103
4.9	Densidade em função da porcentagem mássica de t-butil-hidroquinona para o sistema hidroquinona – t-butil-hidroquinona – éter etílico	104
4.10	Densidade em função da porcentagem mássica de éter etílico para o sistema hidroquinona – t-butil-hidroquinona – éter etílico	105
4.11	Diagrama ternário para o sistema hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico	106
4.12	Gráficos comparativos das curvas de separação para o conjunto sólido composto por hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico ($^{\circ}$) para os dados da tabela 4.5, (α) para os dados da tabela 4.6 e (Δ) para os dados da tabela 4.7	110
4.13	Índice de refração em função da porcentagem mássica de t-butil-hidroquinona para o sistema t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico	113

LISTA DE FIGURAS

FIGURA No	TÍTULO	PÁGINA
4.14	Índice de refração em função da porcentagem mássica de benzeno para o sistema t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico	114
4.15	Índice de refração em função da porcentagem mássica de éter etílico para o sistema t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico	115
4.16	Diagrama ternário para o sistema t-butil-hidroquinona, éter etílico e benzeno	116
4.17	Diagrama ternário para o sistema hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico	118
4.18	Diagrama ternário com linhas de união para o sistema hidroquinona, benzeno e éter etílico	123
4.19	Diagrama ternário para o sistema t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico com algumas linhas de união	125
4.20	Diagrama ternário para o sistema hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico com algumas linhas de união assinaladas	127
4.21	Diagrama ternário para o sistema hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno com algumas linhas de união	128
4.22	Densidade em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 10% em massa de hidroquinona	131
4.23	Porcentagem mássica de t-butil-hidroquinona em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 10% em massa de hidroquinona	132
4.24	Porcentagem mássica de benzeno em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 10% em massa de hidroquinona	133
4.25	Porcentagem mássica de éter etílico em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 10% em massa de hidroquinona	134
4.26	Índice de refração em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 20% em massa de hidroquinona	137

LISTA DE FIGURAS

FIGURA No	TÍTULO	PÁGINA
4.27	Porcentagem mássica de benzeno em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 20% em massa de hidroquinona	138
4.28	Porcentagem mássica de éter etílico em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 20% em massa de hidroquinona	139
4.29	Índice de refração em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 30% em massa de hidroquinona	141
4.30	Porcentagem mássica de benzeno em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 30% em massa de hidroquinona	142
4.31	Porcentagem mássica de éter etílico em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 30% em massa de hidroquinona	143
4.32	Índice de refração em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 40% em massa de hidroquinona	145
4.33	Porcentagem mássica de benzeno em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 40% em massa de hidroquinona	147
4.34	Porcentagem mássica de éter etílico em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 40% em massa de hidroquinona	148
4.35	Índice de refração em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 50% em massa de hidroquinona	150
4.36	Porcentagem mássica de benzeno em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 50% em massa de hidroquinona	151
4.37	Porcentagem mássica de éter etílico em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 50% em massa de hidroquinona	152

LISTA DE FIGURAS

FIGURA No	TÍTULO	PÁGINA
4.38	Índice de refração em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 60% em massa de hidroquinona	154
4.39	Porcentagem mássica de éter etílico em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 60% em massa de hidroquinona	155
4.40	Índice de refração em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 70% em massa de hidroquinona	157
4.41	Porcentagem mássica de éter etílico em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 70% em massa de hidroquinona	159
4.42	Índice de refração em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 80% em massa de hidroquinona	161
4.43	Porcentagem mássica de t-buti-hidroquinona em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 80% em massa de hidroquinona	162
4.44	Porcentagem mássica de benzeno em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 80% em massa de hidroquinona	163
4.45	Porcentagem mássica de éter etílico em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 80% em massa de hidroquinona	164
4.46	Projeção da superfície de separação para a fase líquida no plano t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico, para uma composição de hidroquinona de 10 % da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno	166
4.47	Projeção da superfície de separação para a fase líquida no plano t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico, para uma composição de hidroquinona de 20 % da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno	167
4.48	Projeção da superfície de separação para a fase líquida no plano t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico, para uma composição de hidroquinona de 30 % da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno	168

LISTA DE FIGURAS

FIGURA No	TÍTULO	PÁGINA
4.49	Projeção da superfície de separação para a fase líquida no plano t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico, para uma composição de hidroquinona de 40 % da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno	169
4.50	Projeção da superfície de separação para a fase líquida no plano t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico, para uma composição de hidroquinona de 50 % da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno	170
4.51	Projeção da superfície de separação para a fase líquida no plano t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico, para uma composição de hidroquinona de 60 % da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno	171
4.52	Projeção da superfície de separação para a fase líquida no plano t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico, para uma composição de hidroquinona de 70 % da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno	172
4.53	Projeção da superfície de separação para a fase líquida no plano t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico, para uma composição de hidroquinona de 80 % da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno	173
4.54	Projeção da superfície de separação para a fase líquida no plano t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico, para uma composição de hidroquinona de 90 % da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno	174
4.55	Porcentagem de hidroquinona em função da porcentagem de éter etílico obtida por meio da rotação de um plano que gira ao redor do ponto de 100% de éter etílico	176
4.56	Superfície de separação representando a fase líquida para o sistema quaternário hidroquinona, t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico	178
4.57	Superfície de separação representando a fase líquida para o sistema quaternário hidroquinona, t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico	179
4.58	Superfície de separação representando a fase líquida para o sistema quaternário hidroquinona, t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico	180

LISTA DE FIGURAS

FIGURA No	TÍTULO	PÁGINA
4.59	Superfície de separação representando o conjunto sólido para o sistema quaternário hidroquinona, t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico	181
4.60	Superfície de separação representando o conjunto sólido para o sistema quaternário hidroquinona, t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico	182
4.61	Superfície de separação representando o conjunto sólido para o sistema quaternário hidroquinona, t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico	183
4.62	Coeficiente de separação para a hidroquinona em função da composição global do sistema isento de benzeno	189
4.63	Coeficiente de separação para a t-butil-hidroquinona em função do coeficiente de separação para a hidroquinona	190
4.64	Porcentagem mássica de hidroquinona obtida experimentalmente em função da porcentagem de hidroquinona obtida com o modelo empírico	196
4.65	Porcentagem mássica de t-butil-hidroquinona obtida experimentalmente em função da porcentagem de t-butil-hidroquinona obtida com o modelo empírico	197

LISTA DE TABELAS		
TABELA No	TÍTULO	PÁGINA
2.1	Principais processos de separação em função da base físico-química envolvida	7
2.2	Numero de variáveis para um sistema de estágio único de contato	55
2.3	Número de equações para um sistema de estágio único de contato	56
2.4	Itens comumente fixados num sistema de estágio de único contato	56
2.5	Itens que podem ser arbitrariamente fixados num sistema de estágio de único contato	57
3.1	Plano de ensaios para a determinação dos equilíbrios ternários para a fase líquida	71
3.2	Plano de ensaios para a determinação das curvas de separação para o caso ternários com a presença de sólido	72
3.3	Plano de ensaios para determinação da curva de separação para o sistema quaternário. Massa de hidroquinona fixada em 0,2g (10% da massa total do sistema)	77
3.4	Plano de ensaios para determinação da curva de separação para o sistema quaternário. Massa de hidroquinona fixada em 0,4g (20% da massa total do sistema)	78
3.5	Plano de ensaios para determinação da curva de separação para o sistema quaternário. Massa de hidroquinona fixada em 0,6g (30% da massa total do sistema)	79
3.6	Plano de ensaios para determinação da curva de separação para o sistema quaternário. Massa de hidroquinona fixada em 0,8g (40% da massa total do sistema)	80
3.7	Plano de ensaios para determinação da curva de separação para o sistema quaternário. Massa de hidroquinona fixada em 1,0g (50% da massa total do sistema)	81

LISTA DE TABELAS

TABELA No	TÍTULO	PÁGINA
3.8	Plano de ensaios para determinação da curva de separação para o sistema quaternário. Massa de hidroquinona fixada em 1,2g (60% da massa total do sistema)	82
3.9	Plano de ensaios para determinação da curva de separação para o sistema quaternário. Massa de hidroquinona fixada em 1,4g (70% da massa total do sistema)	82
3.10	Plano de ensaios para determinação da curva de separação para o sistema quaternário. Massa de hidroquinona fixada em 1,6g (80% da massa total do sistema)	83
3.11	Plano de ensaios para determinação da curva de separação para o sistema quaternário. Massa de hidroquinona fixada em 1,8g (90% da massa total do sistema)	83
4.1	Dados relativos à calibração dos picnômetros empregados na determinação da densidade das soluções	91
4.2	Composição global, densidade e índice de refração para o sistema ternário hidroquinona, éter etílico e benzeno. Fase líquida	93
4.3	Composição global para o sistema ternário hidroquinona, benzeno e éter etílico. Conjunto sólido	94
4.4	Composição global, densidade e índice de refração para o sistema ternário hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico. Fase líquida	102
4.5	Composição global para o sistema ternário hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico. Conjunto sólido	102
4.6	Composição global para o sistema ternário hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico. Conjunto sólido. Ensaios com diluição dos sólidos em éter etílico	108
4.7	Composição global para o sistema ternário hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico. Conjunto sólido. Ensaios sem homogeneização dos sólidos	109

LISTA DE TABELAS

TABELA No	TÍTULO	PÁGINA
4.8	Composição global, densidade e índice de refração para o sistema ternário t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico. Fase líquida	111
4.9	Composição global para o sistema ternário t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico. Conjunto sólido	112
4.10	Composição global para o sistema ternário hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno. Conjunto sólido	117
4.11	Linhas de união do sistema hidroquinona, éter etílico e benzeno	120
4.12	Composições da fase líquida em contato com o conjunto sólido a serem utilizadas na construção das linhas de união para o sistema hidroquinona, éter etílico e benzeno	121
4.13	Linhas de união do sistema t-butil-hidroquinona, éter etílico e benzeno	123
4.14	Composição da fase líquida presente no equilíbrio bifásico para o sistema t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico	124
4.15	Linhas de união do sistema hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico	125
4.16	Composição da fase líquida obtida, a partir de densidade e índice de refração, no equilíbrio bifásico para o sistema hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico	126
4.17	Composição global do sistema, densidade e índice de refração para um sistema onde a massa de hidroquinona é fixada em 10% da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno	129
4.18	Composição global do sistema, densidade e índice de refração para a um sistema onde a massa de hidroquinona é fixada em 20% da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno	135
4.19	Composição global do sistema, densidade e índice de refração para a um sistema onde a massa de hidroquinona é fixada em 30% da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno	140

LISTA DE TABELAS

TABELA No	TÍTULO	PÁGINA
4.20	Composição global do sistema, densidade e índice de refração para a um sistema onde a massa de hidroquinona é fixada em 40% da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno	144
4.21	Composição global do sistema, densidade e índice de refração para a um sistema onde a massa de hidroquinona é fixada em 50% da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno	149
4.22	Composição global do sistema, densidade e índice de refração para a um sistema onde a massa de hidroquinona é fixada em 60% da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno	153
4.23	Composição global do sistema, densidade e índice de refração para a um sistema onde a massa de hidroquinona é fixada em 70% da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno	156
4.24	Composição global do sistema, densidade e índice de refração para a um sistema onde a massa de hidroquinona é fixada em 80% da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno	160
4.25	Composição global do sistema, densidade e índice de refração para a um sistema onde a massa de hidroquinona é fixada em 90% da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno	165
4.26	Composição de alguns pontos presentes na superfície que representa a fase sólida no diagrama quaternário para hidroquinona, t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico	177
4.27	Composição global do sistema quaternário para determinação das linhas de união e dados de densidade, para a fase líquida: sistema quaternário t-butil-hidroquinona, hidroquinona, benzeno, éter etílico	184
4.28	Dados obtidos para a composição do conjunto sólido	186
4.29	Coeficientes de separação para hidroquinona e t-butil-hidroquinona	188
4.30	Resultados obtidos a partir da aplicação do modelo empírico para estágios de separação	193

LISTA DE TABELAS

TABELA No	TÍTULO	PÁGINA
4.31	Composição do sistema de partida, massa de benzeno adicionada ao sistema e índice de refração da fase líquida gerada	195
4.32	Composição da fase líquida obtida a partir dos dados experimentais de índice de refração	195
5.1	O modelo empírico	201

LISTA DE SÍMBOLOS

LETRAS MAIÚSCULAS

A	Substância genérica
B	Substância genérica
BZ	Benzeno
C	Substância genérica
D	Substância genérica
ETOET	Éter etílico
F	Vazão mássica para um sistema operando em regime estacionário; massa de um sistema em batelada
HQ	Hidroquinona
M	Parâmetro empregado na figura 2.11, 2.12 e 2.13 definido pela equação 9
N	Parâmetro empregado na figura 2.11, 2.12 e 2.13 definido pela equação 9
R	Razão entre as massas ou vazões de um sistema líquido em contato com um sistema sólido.
TBHQ	T-Butil-Hidroquinona
X	Fração mássica de um componente

LETRAS MINÚSCULAS

c	Componente genérico; número de variáveis de um sistema de estágios
d	Densidade
l	Dimensão do lado de um tetraedro
m	Coefficiente de distribuição; coeficiente de separação
n	Índice de refração
p	Projeção de uma composição de um sistema quaternário num plano; fração mássica de um componente
q	Fração mássica de um componente
w	Fração mássica de um componente
x	Fração mássica de um componente
x'	Projeção num plano da fração mássica de um componente de um sistema quaternário
y	Fração mássica de um componente
y'	Projeção num plano da fração mássica de um componente de um sistema quaternário
z	Fração mássica de um componente
z'	Projeção num plano da fração mássica de um componente de um sistema quaternário

LETRAS GREGAS

β	Seletividade de um solvente
ϵ	Fator de extração
ρ	Densidade
ω_L	Massa de solução
ω_P	Massa do picnômetro
ω_W	Massa de água

SUBSCRITOS

1.....	Componente genérico
2.....	Componente genérico
A	Componente genérico
B.....	Componente genérico
BZ.....	Benzeno
C.....	Componente genérico
D.....	Componente genérico
ETOET.....	Éter etílico
HQ.....	Hidroquinona
HQF.....	Hidroquinona na alimentação
HQL.....	Hidroquinona na fase líquida
HQS.....	Hidroquinona no conjunto sólido
L.....	Líquido
S.....	Sólido
TBHQ.....	T-butil-hidroquinona
TBHQF.....	T-butil-hidroquinona na alimentação
TBHQL.....	T-butil-hidroquinona na fase líquida
TBHQS.....	T-butil-hidroquinona no conjunto sólido

RESUMO

Os problemas que envolvem processos de separação estão sendo cada vez mais desenvolvidos pela indústria química, tendo em vista a qualidade do produto final gerado.

Este trabalho tem por objetivo o estudo do processo de separação de um sistema quaternário que envolve a presença de dois sólidos. O sistema é composto por hidroquinona, t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico.

A t-butil-hidroquinona, produzida a partir da reação de álcool t-butílico e hidroquinona é separada do meio reacional com éter etílico. Para a obtenção da t-butil-hidroquinona desta solução orgânica, propôs-se a separação com benzeno. O trabalho aqui apresentado cumpriu as seguintes etapas:

- determinação dos sistemas ternários envolvidos entre os componentes presentes no sistema quaternário: curvas de separação e linhas de união;

- determinação do sistema quaternário que envolve hidroquinona, t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico: superfície de separação e linhas de união.

- determinação dos coeficientes de separação para hidroquinona e t-butil-hidroquinona entre a fase líquida e o conjunto sólido.

Como resultado dessas etapas, foi obtido um conjunto de equações – o modelo empírico – que juntamente utilizado com equações de balanços de massa permitem o tratamento quantitativo do problema de separação da t-butil-hidroquinona de um sistema contendo além desta, hidroquinona, éter etílico e benzeno.

O modelo empírico foi aplicados a situações de estágios de separação de único contato. Os resultados obtidos mostram que tal modelo é bastante adequado para a previsão da separação da t-butil-hidroquinona.

ABSTRACT

The problems concerning the separation processes are being extensively studied very hard in these days by the chemical industries due to the fact that the final quality of the products is the most important characteristic.

The aim of this work is to study the separation process of a quaternary system containing two solids. The system has the following components: hydroquinone, t-buthyl-hydroquinone, benzene and ethyl ether.

T-buthyl-hydroquinone can be produced by the reaction of t-buthanol and hydroquinone and it can be separated from the reactional medium with ethyl ether. The separation of t-buthyl-hydroquinone from this organic solution by the addition of benzene to this system is proposed. The work accomplished is presented as follows:

- the determination of the ternary systems among the four components present in the quaternary system: separation curves and tie-lines;

- the determination of the quaternary systems with hydroquinone, t-buthyl-hydroquinone, benzene and ethyl ether;

- the determination of the separation coefficients for hydroquinone and t-buthyl-hydroquinone between liquid phase and the solid amount.

The results obtained – the empirical model – was applied to the separation process of t-buthyl-hydroquinone from hydroquinone and used with the mass balance equations.

The empirical model was applied to the situation of single stages and the results obtained showed to be satisfactory.

SUMÁRIO

	PÁGINA
AGRADECIMENTOS	
SUMÁRIO	
LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABELAS	
LISTA DE SÍMBOLOS	
RESUMO	
ABSTRACT	
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
 CAPÍTULO 2	5
REVISÃO DE BIBLIOGRAFIA	5
2.1. A T-Butil-Hidroquinona	5
2.2. O Processo De Separação	6
2.3. A Representação Do Equilíbrio Entre Fases No Processo De Extração.	16
 CAPÍTULO 3	63
MATERIAIS E MÉTODOS	63
3.1. Materiais	63
3.2. Métodos	65
3.2.1. Calibração dos picnômetros	65
3.2.2. Determinação das curvas de separação dos sistemas ternários	67
3.2.3. Determinação das linhas de união dos sistemas ternários	74
3.2.4. Determinação da superfície separação do sistema quaternário.	75
3.2.5. Determinação das linhas de união do sistema quaternário.	83
3.2.6. Estágios de separação de contato único	84
 CAPÍTULO 4	91
RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
4.1. Calibração dos picnômetros	91
4.2. Curva de Separação dos sistemas ternários:	92
4.2.1. Sistema hidroquinona (HQ), benzeno (BZ), éter etílico (ETOET).	93
4.2.2. Sistema hidroquinona (HQ), t-butil-hidroquinona (TBHQ), éter etílico (ETOET).	101
4.2.2.1. Verificação da técnica para a obtenção das curvas de separação para o conjunto sólido.	107
4.2.3. Sistema t-butil-hidroquinona (TBHQ), éter etílico (EtoET) e benzeno (BZ)	111
4.2.4. Sistema hidroquinona (HQ), t-butil-hidroquinona (TBHQ), benzeno (BZ).	117
4.3. Linhas de União dos diagramas ternários.	118

SUMÁRIO

	PÁGINA
4.4. Sistemas quaternários	128
4.5. Estágios de separação	191
CAPÍTULO 5	199
CONCLUSÕES E SUGESTÕES.	199
CAPÍTULO 6	205
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	205

ESTUDO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DA T-BUTIL-HIDROQUINONA: **ESTÁGIO DE ÚNICO CONTATO.**

1.INTRODUÇÃO

Os processos de separação constituem-se num dos aspectos fundamentais da indústria química. Vários dos processos que se utilizam atualmente são conhecidos há muito tempo, passando, apenas por modernizações em função do desenvolvimento associado aos métodos de controle de processos. Outros, ainda, estão sendo desenvolvidos, como é o caso da separação difusional gás/líquido que tem sua origem no crescimento da indústria de óleos.

Muitos desses avanços têm sido observados no oeste europeu, no norte do continente americano e em alguns países asiáticos. O parâmetro principal que tem guiado tais avanços é a redução de custos, em particular, na produção de produtos intermediários para outros setores da indústria química e farmacêutica. Ao lado deste parâmetro econômico, dois outros parâmetros – a qualidade e a diversificação – têm ganhado ênfase nas indústrias químicas. Assim, com tal incentivo, tem-se como resultado a busca pela melhoria das técnicas de separação e o desenvolvimento de outras mais adequadas às novas necessidades da indústria.

Uma das técnicas de separação que tem sido retomada para estudos é a extração. Como tecnologia, esta técnica tem sido muito empregada na indústria de antibióticos por muitas décadas pelo fato de permitir o uso de condições brandas de processo, ou

seja, temperaturas que podem ser a própria temperatura ambiente e pressão atmosférica. Por esse motivo, tal técnica de separação tem sido muito utilizada como uma das etapas de recuperação e separação de proteínas.

As grandes facilidades desta técnica podem ser resumidas em:

- simplicidade;
- possibilidade de permitir o estudo em escala de laboratório;
- ampliação de escala com relativa facilidade;
- operação possível em regime contínuo.

Assim, a extração é um processo de separação versátil. Está baseado na diferença de solubilidade das substâncias nos diferentes solventes que devem ser adequados à separação. Em termos de Brasil, muitas indústrias têm voltado sua atenção para este processo como alternativa de separação por ser simples de ser empregado, como já comentado. Muitos são os processos que vêm utilizando a extração como operação de separação. Assim, processos ligados à indústria farmacêutica, de fertilizantes, de química fina estão empregando esta operação. A própria biotecnologia tem usado muito este recurso para baratear custos, como no caso da obtenção de proteínas.

A escolha do solvente ou dos solventes adequados e a posse de dados de equilíbrio relativos à distribuição do soluto no ou nos solventes é fundamental para o sucesso desta operação de separação.

Este trabalho tem o objetivo de levantar os dados que permitam empregar-se a extração como processo de separação para o sistema hidroquinona, t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico.

Em trabalhos anteriores (CAMACHO; KACHAN, 1992), estudou-se o desenvolvimento do processo de produção em escala de laboratório da t-butil-hidroquinona. Optou-se neste trabalho, pela continuidade destes estudos objetivando-se a separação da t-butil-hidroquinona da mistura reacional. Procurou-se obter dados que permitam caracterizar a separação da t-butil-hidroquinona da mistura reacional, dados esses que são fundamentais para a aplicação de algum tratamento de engenharia para a solução dos processos de extração.

Neste trabalho, foram levantadas as curvas de separação dos sistemas ternários possíveis de serem formados com os quatro componentes citados. Para o sistema quaternário, tais curvas também foram obtidas experimentalmente.

O objetivo principal foi, a obtenção da t-butil-hidroquinona com baixos teores de hidroquinona.

A partir dos dados de separação obtidos e com a aplicação de tratamentos matemáticos adequados pertinentes à engenharia, pretendeu-se:

-propor uma representação dos dados assim levantados, tendo como guia as curvas de equilíbrio encontradas em sistemas ternários e quaternários para líquidos;

-mostrar como proceder de forma simples para utilizar os dados coletados num processo conduzido a 25°C e pressão atmosférica.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DE BIBLIOGRAFIA

Neste capítulo apresenta-se, inicialmente, uma breve descrição da t-butil-hidroquinona, objeto de estudo deste trabalho. A seguir, é feita uma apresentação dos métodos de separação conhecidos, com alguns comentários a respeito daqueles mais empregados na indústria. Ressalta-se aqui a importância dos processos de extração. Com relação a esse processo, faz-se um apanhado geral das principais características que estão envolvidas num processo de extração. Numa etapa seguinte, comentam-se as representações do equilíbrio bifásico e as formas diferentes de se obter, experimentalmente esses dados, tanto no caso de sistemas ternários quanto no caso de sistemas quaternários. Apresenta-se, ao final, o tratamento possível de ser dado a uma situação de extração por estágios de equilíbrio.

2.1. A T-Butil-Hidroquinona

A terc-butil-hidroquinona (TBHQ) é um produto que apresenta como principal aplicação a ação antioxidante para óleos e gorduras utilizados na alimentação. Sua fórmula molecular é:

Apresenta massa molecular igual a 166,21g/mol; ponto de fusão entre 126,5 a 128,5°C; ponto de ebulição igual a 295°C; massa específica relativa à água a 60°F de 0,43; aparência de cristais brancos e levemente amarelados; muito solúvel em éter etílico, metanol e acetona e muito pouco solúvel em água e benzeno. Como antioxidante, a t-butil-hidroquinona pode ser usada pura ou combinada ao ácido cítrico (EASTMAN PRODUCTS, 1978).

O processo de síntese já estudado, e que fez parte do programa de mestrado, foi fundamentado no trabalho de POSPISIL E PETRANEK (1966) em que é discutida a alquilação de dihidroxibenzenos com álcoois apropriados como agentes alquilantes e como catalisador, ácido sulfúrico. A linha seguida empregou hidroquinona que foi alquilada com álcool t-butílico em reação catalisada por ácido sulfúrico e tendo como solvente o éter etílico. Uma extração com éter etílico e água permitia obter os produtos orgânicos (hidroquinona e t-butil-hidroquinona) na fase etérea e a fase aquosa continha o ácido sulfúrico bem como o álcool t-butílico que apresenta melhor solubilidade na água em comparação com o éter etílico. Da fase etérea foi proposta a retirada da t-butil-hidroquinona com a adição de benzeno que solubiliza a t-butil-hidroquinona e o éter etílico, fazendo com que a hidroquinona seja separada desses produtos.

2.2. O processo de separação.

Para se empregar um sistema de separação que seja eficiente, deve-se considerar as propriedades físico-químicas mais relevantes das substâncias envolvidas para a escolha da operação. Como discute ASENJO (1993), numa perspectiva voltada para os

processos biotecnológicos, são possíveis as seguintes considerações a respeito dos métodos de separação:

Tabela 2.1: Principais processos de separação em função da base físico-química envolvida.

BASE FÍSICO –QUÍMICA	PROCESSO DE SEPARAÇÃO
Carga elétrica	-Cromatografia de troca iônica; -Eletrodialise; -Partição em duas fases aquosas; -Extração micelar reversa.
Hidrofobicidade	-Cromatografia de interação hidrófoba; -Cromatografia de fase reversa; -Precipitação; -Partição em duas fases aquosas.
Ligação específica	-Cromatografia de afinidade.
Tamanho	-Filtração em gel; -Ultrafiltração; -Diálise.
Mobilidade elétrica	-Eletroforese.
Ponto isoeletrico	-Cromatofocalização; -Focalização isoeletrica.
Velocidade de sedimentação	-Centrifugação.
Atividade superficial	-Adsorção; -Flotação.
Solubilidade	-Extração sólido-líquido; -Extração com fluido supercrítico.

Como comenta CUSACK et al. (1991), dentre os métodos de separação empregados para a separação dos componentes de uma mistura líquida, a destilação é o processo mais empregado. Entretanto, os processos de extração vêm ganhando espaço nas operações de separação pelo fato de que neste processo de separação, o importante é a estrutura química das substâncias, enquanto que na destilação, o importante é a diferença entre pontos de ebulição.

Segundo BLUMBERG (1988), um processo de extração consiste numa transferência de um soluto de uma fase líquida para outra imiscível ou parcialmente miscível em contato com a primeira.

A extração não é uma operação totalmente completa, ou seja, há necessidade de se complementar o processo de separação que comumente é feito com uma destilação, para separar o solvente empregado. Assim, se numa separação, apenas a destilação for suficiente, esta deve ser empregada. Entretanto, há casos em que a destilação torna-se um processo difícil de ser empregado como nos seguintes casos citados por CUSACK et al. (1991):

- separação de misturas onde os componentes possuem pontos de ebulição muito próximos, como isômeros;
- separação de materiais que sejam sensíveis ao calor; como os antibióticos;

-recuperação de compostos não voláteis, como durante os processos na metalurgia extrativa;

-remoção de compostos orgânicos de correntes aquosas, como o caso da remoção de fenol de água;

Sob este aspecto, a extração é aplicada em casos como (CUSACK et al., 1991):

-recuperação de compostos ativos de caldos de fermentação;

-purificação de produtos vitamínicos;

-separação de olefinas e parafinas;

-separação de isômeros estruturais;

-produção de cobre;

-recuperação de elementos do grupo dos terra raras;

-separação de catalisadores do produto de reação;

-recuperação de ácido acético de soluções diluídas;

-descafeinação de café e chá;

-separação de óleos essenciais;

-separação de aromáticos e alifáticos

No processo de extração o objetivo é fazer com que um soluto saia de uma fase líquida para a outra fase, na qual o dito soluto possui maior solubilidade. Assim, a escolha do solvente adequado é fator fundamental para a eficiência desta operação. Com relação à escolha do solvente, são apontados os seguintes fatores como sendo importantes:

-Seletividade: é a primeira e a mais importante (TREYBALL, 1963; CUSACK, 1991) propriedade a ser estudada na escolha de um solvente. Refere-se à habilidade que um solvente tem de extrair um componente de uma solução preferencialmente a outro componente. O solvente ideal deve solubilizar totalmente um componente de uma mistura e não solubilizar o outro componente.

-Coeficiente de distribuição: este fator é importante desde que interfere na seletividade (TREYBALL, 1963). É definido como sendo o quociente entre a concentração de um soluto nas duas fases que se formam no equilíbrio. Este coeficiente deve ser superior a 1 para que o processo de extração seja aplicável. Este coeficiente pode ser alterado por modificações causadas no meio como mudança de pH e adição de um sal.

-Capacidade: este fator é associado à quantidade de solvente necessária para se fazer uma extração. É fundamental que o solvente possa, em pequenas quantidades,

solubilizar grandes quantidades de soluto. Este fato torna o processo econômico. Como ressalta TREYBALL, (1963), a capacidade torna-se essencial quando o soluto trata-se de um sólido. É importante que, aliada a uma alta capacidade, o solvente tenha também uma alta seletividade.

-Solubilidade do solvente: assim como se deseja alta seletividade para que o material indesejado presente na alimentação do processo de extração não fique no solvente, deseja-se também que o solvente tenha o mínimo de solubilidade na alimentação do processo (TREYBALL, 1963; CUSACK, 1991). A temperatura exerce um efeito importante nesta característica, podendo, assim, ser um fator de controle do processo.

-Recuperabilidade: em todos os processos de extração torna-se necessário recuperar o solvente dos produtos obtidos. Este procedimento não só é adequado para a eliminação de contaminações no produto, mas também para a reutilização do solvente no processo. O sucesso econômico do processo de extração está muito associado a esta característica do solvente (TREYBALL, 1963; CUSACK, 1991).

-Densidade: a diferença de densidade entre as fases em contato deve ser tão grande quanto possível. É sugerido por CUSACK (1991) que a diferença entre as densidades das fases seja de pelo menos 2%, sendo ideal um valor acima de 5%. Desta forma, o tempo de separação entre as fases tende a diminuir, favorecendo o processo. É ressaltado por TREYBALL (1963) que durante o processo de extração, as densidades das fases em contato variam em virtude da solubilização dos diferentes compostos nessas fases.

-Tensão interfacial: a tensão interfacial atua diretamente na mistura das fases em contato. De acordo com CUSACK (1991), quanto menor a tensão interfacial menor é a energia necessária para criar uma dispersão de gotas. Entretanto, valores muito baixos de tensão interfacial (inferior a 1dina/cm) pode gerar uma emulsão que demandará muito tempo para separação. Por outro lado, valores de tensão interfacial muito grandes (superiores a 50dina/cm) trazem a necessidade de altos níveis de energia para que se possam formar gotas dispersas, além de acelerar em muito o processo de coalescência. É sugerido por TREYBALL, (1963) que o tempo para que se tenha uma separação entre as fases deve estar na faixa de 5 a 10 minutos. Caso contrário, o processo de extração apresentará problemas quando passar à escala industrial.

-Reatividade e estabilidade químicas: reações que possam acontecer entre o solvente e algum dos produtos presentes no processo são indesejáveis porque a eficiência de recuperação do produto desejado diminui, aumentam os problemas de recuperação do solvente e ter-se-ão perdas significativas de solvente (TREYBALL, 1963). Em alguns casos, a reação do solvente com o produto é desejada, já que torna o processo bastante seletivo. Há situações em que o produto final desejado é justamente o produto da reação entre o solvente e o soluto que está sendo extraído. Com relação à estabilidade do solvente, este não deve ser afetado quimicamente pela presença das substância que estão na alimentação do processo. Assim, o solvente não deve ser afetado pela presença de agentes oxidantes, não deve ser suscetível a processo de polimerização ou oxidação ao ar e não deve ser afetado por aquecimento repetitivo, devendo suportar bem temperatura da ordem daquelas encontradas no processo de destilação para a recuperação do solvente. Solventes que tendem a formar produtos explosivos como peróxidos devem ser evitados.

-Baixa corrosividade: segundo CUSACK (1991), a alimentação do processo apresenta, por si, uma determinada taxa de corrosão associada às substâncias presentes. O solvente deve apresentar uma taxa de corrosão menor que a apresentada pela alimentação. Assim, o dimensionamento do equipamento para a extração deve ser feito em função das taxas de corrosão apresentadas pela alimentação e não pelo solvente. Em TREYBALL (1963), é sugerido que o advento dos novos materiais reduziu muito esta preocupação, já que é possível, por exemplo, revestir-se um tanque totalmente com um polímero que apresente resistência ao ataque de substâncias corrosivas.

-Baixa viscosidade: é interessante que se tenha processos de extração ocorrendo com sistemas de baixa viscosidade (inferior a 10cP), fato que minimiza a resistência à transferência de massa (CUSACK, 1991). Como a viscosidade da corrente de alimentação é fixada pelo processo, pode-se buscar uma diminuição da viscosidade por meio da variação de temperatura. De uma forma geral, deve-se buscar um solvente que apresente uma viscosidade tão baixa quanto possível. É sugerido por TREYBALL (1963) que pode-se recorrer à adição de um inerte que diminua a viscosidade do solvente.

-Baixa pressão de vapor: como comenta TREYBALL (1963), esse fator permite estocagem e processos de extração à pressão atmosférica. Tem-se, assim, pequenas perdas de solvente. Uma exceção a este quesito é feita quando se deseja a recuperação do solvente por volatilização.

-Baixo limite de inflamabilidade: este fator está associado à segurança. O ponto de fulgor é a propriedade indicativa desta característica. No caso de solventes com

possibilidade de inflamação, o ponto de fulgor deve ser alto (TREYBALL, 1963). Se o solvente selecionado tiver alto limite de inflamabilidade, deve-se contornar o problema, adequando condições de operação e equipamentos para permitir a extração com segurança (CUSACK, 1991).

-Baixa toxidez: substâncias com alta toxidez devem ser evitadas por dificuldade de manipulação industrial. No caso de se ter um solvente com alta toxidez, deve-se garantir equipamentos de segurança na planta e inspeção médica periódica do pessoal (TREYBALL, 1963). Substâncias tóxicas devem ser retiradas das correntes de saída do processo em virtude das regulamentações ambientais recentes (CUSACK, 1991).

-Baixo ponto de congelamento: como sugerido por TREYBALL (1963), esta característica garante estocagem e manipulação em temperaturas baixas no caso de invernos rigorosos (caso este que não se aplica às condições climáticas brasileiras).

-Baixo custo e pronta disponibilidade: estas características são importantes para considerações econômicas do processo de extração. Como comenta CUSACK (1991), não é suficiente que um solvente seja classificado como excelente numa extração testada em laboratório se esse solvente apresenta alto custo e disponibilidade pequena no mercado.

Na seleção do solvente adequado, dentre os diversos fatores discutidos, aqueles considerados essenciais (TREYBALL, 1963) são:

-seletividade;

-recuperabilidade;

-tensão interfacial;

-densidade e

-reatividade química.

As demais propriedades, embora não sejam imprescindíveis sob o ponto de vista técnico, devem ser consideradas para se realizar um trabalho de engenharia e uma estimativa de custos adequados.

As extrações mais comuns são aquelas em que o solvente não reage com o soluto em fase líquida e está baseada na solubilidade preferencial do soluto. Neste processo, o número mínimo de componentes envolvidos é três.

No caso de não ocorrer reação química no processo e, sendo o solvente neutro, os componentes envolvidos devem formar um sistema estável no qual a distribuição de certo componente entre as fases existe no equilíbrio.

Fixada uma temperatura e uma pressão, a distribuição de um soluto entre dois solventes é constante se assim o forem suas condições moleculares nos dois solventes. Em caso de associação ou dissociação do soluto, a lei de distribuição é falha, devendo ser corrigida e adaptada.

2.3. A representação do equilíbrio entre fases no processo de extração.

A representação da distribuição do soluto entre duas fases é feita através de diagramas que mostram o equilíbrio envolvido entre as fases. Para sistemas com três compostos, a representação mais usual é a de diagramas ternários como mostrado a seguir:

Figura 2.1: Representação de um diagrama ternário.

É comum a representação por meio de um triângulo equilátero em que nos vértices estão colocados os componentes puros presentes no equilíbrio; a linha curva é denominada de curva binodal e representa o limite entre uma região monofásica (espaço exterior à curva) e a região bifásica (espaço interior à curva). A linha PQ é denominada de linha de união ou “tie-lines” e une a composição de dois pontos que estão em equilíbrio. Esta representação é a mais comum segundo TREYBALL (1963) e ALDERS (1955). Em TREYBALL (1963) outras representações são apresentadas. Esta é a mais simples para visualização.

A obtenção experimental da curva binodal pode ser feita, segundo ALDERS (1955) e FRANCIS (1963), através de três métodos diferentes:

- método analítico;
- método da titulação;
- método da construção.

O método analítico consiste em preparar soluções cuja composição seja tal que permita a formação de um sistema bifásico. Os componentes da mistura são colocados num recipiente e este é mantido em temperatura constante. O sistema deve permanecer em repouso por pelo menos 15 a 20 minutos para que o equilíbrio térmico seja atingido. É sugerido que em 20 minutos os sistemas mais viscosos atinjam o equilíbrio. Após este tempo, o recipiente é agitado vigorosamente por alguns minutos. O recipiente é novamente colocado em repouso em banho termostatizado até que não se observe mais turbidez das fases que se formaram. As fases são separadas e, a seguir, remove-se o solvente de cada solução, determinando-se o volume do solvente retirado. Resta um sistema que pode ter sua composição determinada por meio de alguma propriedade como índice de refração, densidade, etc.. Fica claro que uma calibração prévia é necessária para que se possa associar uma composição a um dado valor obtido para a propriedade selecionada para representar a fase do sistema em estudo.

O método da titulação consiste na determinação de diversos pontos da curva binodal por titulação, calculando-se a composição desses pontos e medindo alguma

propriedade dessas misturas como, por exemplo, o índice de refração. Um gráfico de índice de refração em função de composição permite determinar a composição de qualquer fase a partir de seu índice de refração. Para a determinação da curva, deve-se iniciar o experimento com uma mistura heterogênea colocada num recipiente, o qual é mantido em banho termostático. O outro componente que torna o sistema homogêneo é colocado em pequenas porções até que a heterogeneidade desapareça. A observação precisa do fim de um sistema bifásico (solução turva) para a situação monofásica (solução clara) garante a confiança no método.

O método da construção é adequado apenas quando se deseja um conhecimento superficial do diagrama de equilíbrio e quando as propriedades físicas envolvidas na construção do diagrama podem ser consideradas aditivas em relação à mudança de composição do sistema. Neste método, também parte-se de um sistema bifásico. Duas propriedades destas fases em equilíbrio são medidas. Considerando que as propriedades destas fases variam aditivamente, a composição das fases que aparecem em outros sistemas bifásicos com os mesmos componentes pode ser obtida por construção. Para FRANCIS (1963) este método é pouco indicado porque o desvio da linearidade é muito comum para muitas propriedades e, na maioria das vezes, considerável e imprevisível. FRANCIS (1963) critica também o método analítico considerando que é um método pouco adequado para ser aplicado a amostras com pequenas quantidades. Além disso, para cada ponto são necessárias duas análises envolvendo propriedades do sistema. FRANCIS (1963) destaca como método eficiente, o método da titulação.

Para OTHMER et al, (1941), a discussão feita em torno da construção da curva binodal e das linhas de união inicia com a definição de alguns termos como se segue.

Assim, chamam de diluente ao líquido no qual o soluto está inicialmente dissolvido. O solvente será o líquido para o qual se deseja passar o soluto. Diluente e solvente devem, necessariamente, ser pouco solúveis entre si. O soluto é solúvel tanto no diluente quanto no solvente de tal forma que quando se tem um sistema bifásico entre essas duas espécies, o soluto irá se distribuir entre esses dois de acordo com uma lei de partição. A presença do soluto aumenta a solubilidade do diluente no solvente e vice-versa. A força motriz do processo de extração está associada à distância que o sistema está do equilíbrio (a concentração do soluto no diluente e sua concentração de equilíbrio quando em presença do solvente). O processo de extração pode operar nas duas direções e os termos diluente e solvente são adequados ao sistema que se esteja estudando.

Os diagramas ternários ou contornos de solubilidade mútua expressam a relação composição-solubilidade de um sistema com três componentes e é comumente representado por um sistema de coordenadas triangulares, sendo um dos lados a base. O vértice esquerdo representa 100% de solvente e o vértice direito representa 100% de diluente. O topo representa 100% de soluto. A soma das distâncias de qualquer ponto interno ao triângulo aos lados do triângulo é igual a 100%. Assim, conhecida a concentração de dois componentes, a terceira fica determinada. Havendo a presença de duas fases no equilíbrio, estas são ditas como mutuamente saturadas. A curva levantada, colocando-se a composição das duas fases individuais em equilíbrio em função da composição, constitui a curva binodal. Todos os pontos no interior da curva representam situações de equilíbrio bifásico. Os pontos que ficam no espaço exterior à curva constituem soluções monofásicas. Um ponto característico da curva binodal é o chamado "plait point" que representa o equilíbrio em que ambas as fases apresentam mesma composição e densidade. Raramente está no topo da curva pelo fato de não se

terem curvas simétricas. Este ponto representa matematicamente o instante em que a curva atinge um máximo temporário para o raio de curvatura. Os autores propõem uma forma de se levantar a curva binodal com o método do ponto de turvação. Em resumo, o procedimento é como segue: colocam-se 10 a 20cm³ de solvente em um erlenmeyer. O diluente é adicionado por meio de uma bureta até a solução tornar-se turva. As quantidades envolvidas são transformadas em porcentagens mássicas. Este ponto indica a solubilidade do diluente no solvente. Acrescentam-se a seguir 1 ou 2cm³ do solvente de forma a tornar a situação bifásica novamente monofásica. Adiciona-se a seguir o terceiro componente do sistema que se esteja analisando. Na etapa seguinte adiciona-se, novamente o diluente de tal maneira a se estabelecer o novo ponto de turvação para essa situação. Assim, é obtido mais um ponto da curva binodal. Este procedimento é seguido até que a adição de diluente não permita mais a formação de uma segunda fase. Com este procedimento, são obtidos pontos para a região do solvente. Para a região do diluente, um procedimento semelhante a este é aplicado. É difícil de se levantarem pontos na região do "plait point" pelo fato de haver pouca diferença entre composição e densidade. Este ponto pode ser estimado por meio de ensaios com várias misturas na região próxima a esta composição.

A linha que conecte pontos que estejam opostos na curva binodal é chamada de linha de união. A regra da alavanca também é válida no interior da região bifásica. Assim, um ponto localizado sobre a linha de união divide a linha de união em dois segmentos de tal forma que um deles (aquele que tem extremidade próxima à região do solvente) é proporcional à massa da fase que é rica em diluente. As linhas de união não são paralelas nem horizontais. Assim, seria necessário um número bastante grande de linhas para que se pudesse descrever o sistema. Para sanar este problema, são

construídas as curvas de distribuição do soluto entre solvente e diluente. Estas consistem em uma representação em eixos retangulares da quantidade de soluto presente no solvente contra a quantidade de soluto presente no diluente. Das "tie-lines" pode-se obter a curva de distribuição e vice-versa. Uma outra linha que se pode colocar num diagrama como este é a chamada linha conjugada que é uma representação distorcida do diagrama de distribuição cartesiano (em vez de 90° representa-se em eixos onde os ângulos sejam de 60°). Uma outra curva que pode ser empregada para representar situações de equilíbrio líquido-líquido é aquela que relaciona o coeficiente de partição ou distribuição em função da porcentagem de soluto presente numa das fases, em geral, o diluente. Tal coeficiente é a relação entre a porcentagem de soluto no solvente e a porcentagem no diluente. A denominação desta relação como constante não é correta, já que não se trata de uma constante.

A determinação analítica da curva de distribuição e das linhas de união pode ser feita através de sucessivas misturas preparadas na região bifásica às quais é adicionado o soluto. Estabelecido o equilíbrio, são retiradas amostras das duas fases de tal forma a se poder analisar a quantidade de soluto presente em cada uma delas. Marcando no diagrama da curva binodal esses pontos, torna-se possível estabelecer as "tie-lines". Este procedimento deve ser seguido com a mesma mistura até que se atinja a região monofásica do diagrama. Antes de se atingir tal região, passa-se pelo "plait point" do sistema. A curva de distribuição intercepta uma linha de 45° colocada nesse gráfico no ponto correspondente ao "plait point".

Determinação da curva de distribuição pode ser feita da forma sintética. Isto ocorre quando a análise de um componente das fases conjugadas é difícil de ser feita,

imprecisa ou impossível. Emprega-se, então, o método sintético para a determinação da curva de distribuição. Os pontos dentro da curva de equilíbrio determinam segmentos que são proporcionais às quantidades de massa presentes na amostra. Pelo método analítico, as tie-lines são obtidas a partir dos dados ou das curvas de distribuição que podem ser determinadas sem que seja feita referência ao diagrama ternário. Pelo método sintético, as tie-lines são inicialmente determinadas geometricamente a partir do diagrama ternário e as composições do soluto são obtidas por meio dos extremos das tie-lines.

Outra forma de representação de dados de equilíbrio líquido-líquido é através das curvas de distribuição e solubilidade. Esta é uma representação do gráfico de $(\% \text{ de soluto}) / ((\% \text{ soluto}) + (\% \text{ de diluente}))$ no solvente em função da mesma quantidade no diluente. Indica diretamente em cada fase a concentração do soluto no diluente sem referência à quantidade de solvente presente e é encontrada por meio dos extremos das tie-lines.

A partir dos dados de equilíbrio é possível prever vários fatores envolvidos na extração. Na transferência do soluto entre as fases diluente e solvente, deseja-se ter o mínimo de diluente dissolvido na fase solvente, bem como de solvente dissolvido na fase diluente. A aproximação desta condição é indicada pela tendência dos ramos da curva de solubilidade mútua aumentarem com o aumento da concentração de soluto próximo à condição de 0% de solvente e 0% de diluente indicada pelo diagrama. O “plait-point” indica a concentração limite de soluto no diluente que pode ser bem empregada num sistema de extração. De fato, esta concentração torna o processo impraticável.

A quantidade mínima de solvente para fornecer extração completa do soluto do diluente pode ser determinada a partir da curva de distribuição. Assim, para uma unidade perfeita de número infinito de estágios, manipulando uma solução de soluto em diluente de força M por cento a qual, a partir da curva de distribuição, está em equilíbrio com uma solução de soluto em solvente de força N por cento, a razão mínima entre as quantidades de solvente/diluente é N/M . Este fato é considerado desde que se considere que a quantidade de solvente e diluente nas fases opostas é desprezível. O efeito da extração, seja ele reduzir a concentração de soluto no diluente a um mínimo, seja concentrar o soluto no solvente a um valor máximo, pode ser determinado a partir de um gráfico de dados de equilíbrio.

Com relação à presença de sólidos no diagrama de equilíbrio, TREYBAL (1963) comenta que os diagramas em que se tem a presença de sólidos são complexos e devem ser analisados caso a caso. Para o caso de se terem líquidos envolvidos no equilíbrio, TREYBAL (1963) sugere que a determinação das curvas de solubilidade que compõem o diagrama sejam determinadas pelo ponto de turvação, ou seja, é preparada uma solução com três dos quatro componentes, sendo de preferência os componentes que apresentam larga solubilidade entre si. Com o quarto componente titula-se a solução até que esta apresente uma leve turvação, indicando que está sendo atingida a região bifásica do sistema. Conhecidas as quantidades dos componentes envolvidos (massa ou volume) é possível a determinação da fração mássica ou volumétrica de cada componente na condição de máxima solubilidade. Outra forma, também descrita por TREYBAL (1963), é partir já da região bifásica, ou seja, utilizar três componentes que não apresentem larga solubilidade entre si e com o quarto componente, titular a mistura

até que esta se torne monofásica. Tendo-se levantado as diversas composições pela variação da quantidade dos componentes envolvidos no equilíbrio constrói-se a chamada curva binodal que exibe todos os pontos cuja composição apresenta a máxima quantidade de cada componente na situação monofásica.

Outro aspecto a ser determinado experimentalmente são as linhas que unem dois pontos em equilíbrio - linhas de união. Ainda segundo TREYBAL (1963), a forma de se determinar estas linhas de união é realizar os ensaios na região bifásica e determinar a composição das fases através de alguma característica das fases. A massa específica e o índice de refração são algumas formas de se caracterizar o ponto de solubilidade máxima.

Para a determinação experimental dos diversos equilíbrios envolvidos, a literatura sugere alguns métodos possíveis para tal. A figura 2.2 mostra a freqüência do emprego desses métodos.

Figura 2.2: Métodos experimentais para a determinação da curva de equilíbrio líquido líquido.

Verifica-se que 59,6% da literatura consultada destaca o método cromatográfico como o sugerido para a determinação dos pontos em equilíbrio. Assim, HIGASHIUCHI et al (1987) sugerem empregar uma célula de vidro com parede dupla em que a mistura bifásica é mantida em equilíbrio térmico, sendo feita posterior amostragem com seringas de precisão para análise por cromatografia a gás com detetor de ionização de chama.

Já MARCO et al (1988) sugere manter a mistura bifásica sob agitação por 12 horas em banho termostaticado. Após esse período, a mistura é deixada em repouso por mais 12 horas. São retiradas amostras das fases em equilíbrio para análise por cromatografia a gás.

Para HOOPER et al (1988), deve-se usar um aparelho estático que permita a recirculação do material a ser ensaiado. Empregaram hidrocarbonetos leves nos ensaios. Uma preocupação apresentada pelos autores refere-se à amostragem, já que tanto alterações na pressão quanto na temperatura modificam o estado de separação de fases e a composição das mesmas, como consequência. A análise é feita por cromatografia a gás usando detetor de condutividade térmica.

Para CABEZAS et al (1988), o ensaio é feito em situação de batelada e as composições de equilíbrio são determinadas por refratometria e picnometria, com posterior confirmação pela cromatografia.

Em KNEISL et al (1988), há a sugestão de se utilizar a cromatografia a gás para se determinar as composições de equilíbrio em sistemas que estejam submetidos à alta pressão.

Também sugerem a cromatografia a gás com detetor de condutividade térmica para análise das composições de equilíbrio BLANCO et al (1988). Sugerem os autores que se determine a curva binodal pelo ponto de turvação em recipiente com temperatura controlada. As linhas de união são obtidas em células, contendo orifícios laterais selados com septos. Empregando seringas hipodérmicas, são feitas as amostragens. Em cada experimento, o sistema foi agitado por 1 hora e deixado em repouso por 4 horas.

Num sistema quaternário estudado por MARCO et al (1988a) a análise por cromatografia a gás e detetor de condutividade térmica também são indicados.

Em KOVACH; SEDLER (1988) a cromatografia a gás e um detetor de ionização de chama são empregados na análise de equilíbrios obtidos em equipamento termostatizado, com agitação a cada 20 minutos e repouso de 2 a 4 horas.

CASSEL et al fornece como sugestão para a obtenção das composições em equilíbrio colocar-se a amostra em garrafas especiais seladas e postas num “shaker”. Após um determinado tempo, que os autores não citam, permite-se que a separação de fases ocorra, procedendo-se à amostragem com seringa. As amostras são analisadas em cromatógrafo a gás.

Para LAFYATIS et al a cromatografia a gás com detetor de condutividade térmica é o método analítico ideal para a determinação da composição das fases em equilíbrio. Estas são colocadas num cilindro de vidro de 80 mL com possibilidade de agitação magnética. A parte superior permite a retirada de amostras. Os autores sugerem partir da mistura dos componentes parcialmente miscíveis colocados em contato e sob agitação por 15 minutos. Um repouso de 15 minutos é feito a seguir. O outro componente que torna o sistema monofásico é adicionado até tal situação.

Para altas pressões e altas temperaturas, BRIONES et al descrevem um equipamento para a obtenção do equilíbrio bifásico, sendo a análise da composição das fases feita por cromatografia a gás com detetor de ionização de chama.

Uma autoclave de vidro com agitação magnética e serpentina interna para resfriamento foi desenvolvida por DUKHEDIN-LALLA et al. A análise proposta para as amostras retiradas é por cromatografia a gás e espectrometria de massa.

Um sistema em batelada com um único estágio é sugerido por GHILDIYAL et al (1989) para obter dados de equilíbrio. Empregaram recipiente com parede dupla, capacidade para 250 mL, provido de termômetro, agitador e amostrador. Um banho termostaticado mantém a temperatura constante no recipiente. As amostras são preparadas, agitadas por 20 minutos e deixadas em repouso por 2 horas antes de retirar amostras para análise em cromatógrafo a gás e detetor de condutividade térmica. A curva binodal é determinada pelo método da turvação.

Utilizando o método do ponto de turvação, CASSEL et al (1989) constróem a curva binodal e empregam como método analítico, a cromatografia a gás com detetor de ionização de chama. As amostras são preparadas na região bifásica e após 30-45 minutos, o equilíbrio é atingido.

O ponto de turvação também é usado por CORREA et al (1989) para o levantamento da curva binodal. As amostras são preparadas e colocadas sob agitação por 1 hora, com posterior repouso. As análises são feitas por cromatografia a gás com detetor de condutividade térmica.

AL-ZAYIED et al (1990), empregaram um equipamento que consiste em um vaso de vidro com camisa para manter a temperatura constante. A mistura é agitada por 30 minutos e deixada em repouso por 2 horas. As amostras são retiradas da parte superior e da parte inferior do recipiente e analisadas em cromatógrafo a gás equipado com detetor de ionização de chama.

OPPENHEIM; CHEN (1990) utilizaram recipiente fechado para a determinação do equilíbrio. A amostragem é feita com tubo capilar colocado no fundo do recipiente. O recipiente é mantido em temperatura constante. A amostra é agitada com barra magnética. Após a agitação, a amostra é deixada em repouso por 22 horas. As amostras retiradas são analisadas em cromatógrafo a gás equipado com detetor de condutividade térmica.

HIGASHIUCHI; SAKURAGI (1990) mediram o equilíbrio líquido-líquido usando uma célula de vidro com parede dupla e termostatizada. As amostras são

retiradas e analisadas em cromatógrafo a gás com detetor de ionização de chama.

As curvas binodais são determinadas também em célula termostatizada por ESQUÍVEL; BERNARDO-GIL (1990). A mistura é agitada por meio de agitação magnética. Foi empregado o método do ponto de turbidez. As tie-lines são determinadas em misturas na região bifásica. A mistura é colocada na célula e agitada por 30 minutos e deixada em repouso por 3 horas. As fases são analisadas em cromatógrafo a gás com detetor de ionização de chama.

Também em célula termostatizada, SAYAR (1990) fez a determinação da solubilidade mútua (com agitação magnética e camisa para troca de calor), empregando o método do ponto de turbidez. O levantamento da curva binodal é feito com dois métodos diferentes: método sintético - realizado no mesmo aparato citado; baseia-se na determinação do ponto terminal da curva pela adição do terceiro componente ao sistema bifásico dos dois componentes iniciais até que desapareça a heterogeneidade e método analítico - as misturas ternárias são preparadas na região de heterogeneidade e colocadas na célula de equilíbrio; agita-se vigorosamente a mistura por 30 minutos e aguarda-se a separação de fases após o que são retiradas amostras para análise em cromatógrafo a gás com detetor de ionização de chama.

O experimento é conduzido em célula termostatizada. As curvas binodais são obtidas pela adição do terceiro componente ao sistema bifásico dos dois outros componentes até que a heterogeneidade desapareça. A célula é, então, mantida nessas condições por 20 minutos. As tie-lines são obtidas preparando-se amostras na região bifásica. As amostras são agitadas por 30 minutos e deixadas em repouso por 3 horas.

São retiradas amostras para análise em cromatógrafo a gás com detetor de ionização de chama.

O ponto de turbidez é determinado em ampolas de vidro de 20 mL (patente alemã). Essas ampolas são mantidas em temperatura constante em banho de água. Esse procedimento é recomendado tanto para sistemas binários quanto para ternários. As análises são efetuadas em cromatógrafo a gás com detetor de condutividade térmica.

GALAN et al (1992) empregaram um aparato, cujo fundamento é o de manter as fases em equilíbrio à temperatura constante num banho termostatizado. A curva binodal é obtida pelo método do ponto de turvação. As tie-lines são obtidas por meio da realização de experimentos na região bifásica, garantindo o equilíbrio com sucessivas análises por cromatografia. Seringas cromatográficas são empregadas para retirar amostras para análise. Os autores tinham o problema de formação de emulsão no equilíbrio; este foi contornado com uma centrifugação logo após a mistura das fases.

A coexistência do equilíbrio líquido-líquido como função da composição foi feita em tubo selado por EUSTAQUIO-RINCÓN; ROMERO-MARTINEZ (1992). O artigo mostra um esquema do equipamento. As amostras são mantidas em banho termostatizado usando água, etanol, polietilenoglicol ou óleo de silicone. A análise das amostras foi feita em cromatógrafo a gás.

ANTOSIK; MALANOWSKI (1993) utilizaram sistema fechado para determinação das linhas de união. As análises das amostras são feitas em cromatógrafo a gás. A curva binodal foi estabelecida pelo método do ponto de turvação (titulação da

mistura de dois componentes com um terceiro).

O equilíbrio líquido-líquido foi medido em célula de vidro termostatizada também por FABRIES et al (1997). A agitação é magnética. A célula é empregada para determinação tanto da curva binodal (ponto de turvação) como das tie-lines (preparação de amostras na região bifásica com posterior análise de cada fase). A análise de cada amostra é feita em cromatógrafo a gás e detetor de condutividade térmica.

TING et al (1992) apresentam um equipamento, cuja temperatura é controlada por meio de um banho de água. Há agitação magnética. O experimento é conduzido da seguinte forma: após ter sido atingido o equilíbrio térmico, a agitação deve prosseguir por 3 horas para garantir equilíbrio completo. As análises são feitas em cromatógrafo a gás com detetor de condutividade térmica. Para concentrações baixas, foi empregada análise de espectro de ultravioleta.

ANTOSIK (1990) propõe um equipamento para levantamento de dados de equilíbrio líquido-líquido. O equilíbrio ocorre em célula termostatizada. A célula permite a determinação da composição das fases em equilíbrio (tie-lines). A mistura é agitada (não há especificação de tempo) sendo esta cessada para permitir a separação das fases. Amostras das fases são transferidas para pequenos tubos e diluídos para evitar separação das fases por causa da mudança de temperatura. As análises são feitas por meio de cromatografia a gás. A curva binodal é obtida por meio da determinação do ponto de turvação.

Os valores de solubilidade são obtidos por ARCE et al (1993) pelo método do

ponto de turvação em célula termostatizada e com agitação magnética. Em cada experimento, as amostras são agitadas durante 1 hora e deixadas em repouso durante 4 horas. As análises são feitas em cromatógrafo a gás e detetor de condutividade térmica.

Como é possível observar, a análise por cromatografia é muito utilizada em combinação com outras técnicas para se obter a composição das fases em equilíbrio. É uma técnica moderna necessitando, entretanto, de colunas específicas para a análise dos compostos desejados. Há, ainda, a necessidade de se passar por um período de otimização da técnica para se poder tirar o melhor proveito da mesma.

Uma outra forma de se analisar a composição das fases em equilíbrio é através da refratometria. Através de um procedimento de calibração, são construídos gráficos de índice de refração em função da composição. Assim, para uma composição diferente daquela obtida experimentalmente, basta ter o índice de refração da mistura para, com auxílio do gráfico de calibração obter a composição da mistura. Da literatura consultada, 23,4% dos métodos analíticos citados referem-se à refratometria.

Medidas experimentais para o levantamento das curvas binodais feitas por DARCÍA et al (1988) foram realizadas em recipiente de vidro termostatizado com capacidade até 250 cm³. Volumes até 125 cm³ foram bem misturados por meio de agitação magnética. O método consistiu na adição de um componente ou componentes adequados de modo a causar turbidez na solução que não desaparecia com agitação posterior. As tie-lines foram determinadas pela análise das fases separadas dentro da região bifásica. A mistura líquida é agitada por várias horas antes de se permitir que as duas fases se separem. Tal é feito em recipiente termostatizado. A análise da

composição das fases foi realizada por meio de refratômetro calibrado previamente (construção da curva composição X índice de refração).

KRISHNA et al (1989) adotam um procedimento no qual os componentes da mistura são pesados em funil de separação, um de cada vez. O funil é selado com teflon para evitar a rápida evaporação do material (alta volatilidade). O funil é agitado por, pelo menos, 15 minutos e deixado em repouso por 2 horas com agitação intermitente em shaker termostatizado. O funil é transferido para uma sala em que a temperatura é constante, ficando aí por dois dias. As amostras são retiradas ao se identificar precisamente duas fases. De cada fase são retiradas amostras que são levadas para análise. São medidos os índices de refração e a densidade das amostras.

Para LETCHER et al (1989), a curva binodal foi obtida pelo método da turvação. As tie-lines são obtidas na região da imiscibilidade por meio de amostragem das fases em equilíbrio geradas. As análises são feitas pelo método do índice de refração.

PLACKOV; ŠTERN (1990, 1992) determinaram os pontos da curva binodal com o método da turbidez. O experimento é realizado em erlenmeyer de parede dupla colocado em ambiente termostatizado. A mistura é agitada por 20 minutos e a seguir colocada em funil de separação por um período superior a 2 horas. As amostras retiradas são analisadas por refratometria e picnometria.

LETCHER et al (1992) empregam o método do ponto de turvação para determinar dados para a curva binodal. Os dados da tie-lines são obtidos pelo

levantamento do índice de refração das misturas consideradas. A quantidade de água é determinada pelo método de Karl Fisher.

LETCHER.; SISWANA (1992) também empregam o método do ponto de turvação para determinação dos pontos da curva binodal. As tie-lines são obtidas com ensaios feitos na região bifásica e com o levantamento do índice de refração das misturas consideradas.

TORUL et al (1992) determinaram a curva binodal a partir da titulação, em recipientes de vidro termostatizados, de soluções de dois componentes com o terceiro até que se atingisse a imiscibilidade no sistema (formação de uma segunda fase). As tie-lines são obtidas por meio da análise de misturas com composição inicial conhecida. A mistura é agitada por um período de 2 horas após o que deixa-se o sistema em repouso para que se estabeleça o equilíbrio bifásico. São feitas amostragens utilizando seringas com agulhas longas, sendo as análises feitas por titulação, Karl Fisher (água) ou medida do índice de refração.

A curva binodal foi obtida por LETCHER et al (1989) utilizando o método do ponto de turvação (dois componentes são colocados em frasco selado e o terceiro componente é adicionado gota a gota até obtenção da turvação da solução). As misturas são agitadas e mantidas em banho termostatizado. As tie-lines são obtidas por meio de misturas feitas na região de imiscibilidade. As análises são feitas com refratômetro.

WASHBURN et al (1940) empregaram o método da titulação em meio termostatizado para determinação da curva binodal. Para garantir que foi atingido o

ponto final da curva, a mistura é colocada sob agitação durante 15 minutos e analisada. A análise das amostras foi feita por meio da determinação do índice de refração.

Um outro método utilizado para a determinação da composição das fases em equilíbrio e que é muito simples é o método da picnometria. Conforme descrito por TERRON (1988) e TÈKAČ et al (1985), é um método que produz valores precisos e emprega um volume pequeno de material. Este consiste em se determinar a densidade de líquidos com frascos de vidro devidamente calibrados. Para esta determinação, é necessário conhecer-se a massa do frasco vazio, a massa do frasco contendo água e a massa do frasco com o líquido problema do qual se deseja a densidade. Da literatura consultada, 8,5% cita este método para a determinação da composição das fases em equilíbrio. Entretanto, o método não foi citado sozinho. Nas citações feitas em literatura, este sempre foi associado à refratometria, ou seja, o emprego da picnometria é interessante juntamente com a refratometria.

A picnometria associada à refratometria é citada por CABEZAS et al (1988), KRISHNA et al (1989), PLACKOV; ŠTERN (1990) e PLACKOV; ŠTERN (1992).

Em 2,1% da literatura observada aparecem técnicas mais sofisticadas que utilizam a espectroscopia de massa para a determinação da composição das fases em equilíbrio (DUKHEDIN-LALLA et al, 1989). Esta técnica vem associada à cromatografia.

Também em 2,1% da literatura é citada a análise por espectro de ultra violeta. Segundo os autores (SCOTT et al, 1992) foi empregado um equipamento que se

constitui num recipiente de vidro encamisado provido de agitador com velocidade variável. Água a temperatura constante circula na camisa proveniente de um banho termostaticado. As amostras preparadas são colocadas no recipiente e agitadas por dois dias com velocidade controlada de forma a não se formar uma emulsão. Após o equilíbrio, as fases são deixadas em repouso para permitir a separação das fases. As análises são feitas por meio de espectroscopia de UV e titulação.

A titulometria também foi um método citado na literatura para a determinação das composições de equilíbrio. HADDAD; EDMISTER (1972) constroem a curva binodal utilizando o método do ponto de turvação. O equipamento empregado é encamisado e circula água em temperatura constante. As tie-lines são determinadas por titulação com o terceiro componente (as amostras são mantidas em temperatura constante em banho de água por 24 horas). A análise é feita por meio de titulação das amostras coletadas.

Também em 2,1% da literatura observada encontram-se os métodos gráficos. Nestes, a determinação da composição das fases em equilíbrio é feita com o auxílio de gráficos de calibração, gerados a partir da construção da curva binodal e de algumas tie-lines. Este método é sugerido por OTHMER et al (1941).

No caso estudado, os equilíbrios envolvidos na separação compõem-se de quatro componentes:

-hidroquinona (estado físico: sólido);

-t-butil-hidroquinona (estado físico: sólido);

-éter etílico (estado físico: líquido);

-benzeno (estado físico: líquido).

Os diagramas quaternário são, assim, a representação desses equilíbrios. Há várias maneiras de se representá-los. Em TREYBAL (1963) algumas dessas maneiras são apresentadas. Uma forma é a representação da superfície de equilíbrio dentro de um tetraedro regular, no qual cada vértice refere-se a um dos componentes presentes no equilíbrio estudado, conforme apresentado na figura 2.3.

Figura 2.3: Diagrama tetraédrico com superfície de equilíbrio.

Outra forma é apresentar-se num diagrama triangular plano, composto por um triângulo equilátero, as curvas de níveis associadas à superfície que representa o

equilíbrio quaternário. Assim, nesta representação, cada vértice do triângulo representa um dos componentes puros. O quarto componente é o parâmetro empregado para representar as curvas de nível da superfície de equilíbrio. Um exemplo desta representação é mostrado na figura 2.4.

Figura 2.4: Projeção da superfície de equilíbrio num plano.

Um aspecto a ser ressaltado desses diagramas quaternários representados pelo tetraedro é que cada face do tetraedro - que é um triângulo equilátero - representa um equilíbrio ternário. Assim, em cada face do tetraedro devem ser encontradas curvas binodais.

Para FRANCIS (1963), a representação mais adequada para os sistemas quaternários também é o tetraedro regular. Uma figura sólida mostra-se atraente em aspecto visual, mas é pouco adequada para publicações, já que um sólido é difícil de ser construído com precisão e é pouco eficiente para um uso prático. Uma forma de

simplificar esta representação é através de projeções do tetraedro regular em diagramas planos. Dos diagramas quaternários estudados, o sistema água, ácido acético, acetona e clorofórmio é o mais apresentado na literatura por ser simples e permitir compreensão do fenômeno da extração envolvendo quatro componentes. Segundo TREYBAL (1963), nem sempre é possível apresentar de forma simples estes equilíbrios.

A literatura, de um modo geral, cita poucos exemplos de sistemas quaternários. Sistemas quaternários envolvendo sólidos no equilíbrio são muito pouco encontrados e a recomendação é que para cada sistema desse tipo, um estudo seja feito, pois para cada um há peculiaridades que os fazem únicos.

Para BRANCKER et al (1940), o equilíbrio quaternário é estudado a partir dos diversos equilíbrios ternários possíveis de serem estabelecidos entre as substâncias que participam do sistema. A partir desses equilíbrios, é possível determinar a superfície que define a separação entre a região monofásica da região bifásica. A definição da superfície de equilíbrio pode ser feita mediante a titulação, com uma solução de duas das substâncias presentes no sistema, da solução preparada com duas das substâncias envolvidas no equilíbrio até que se atinja o ponto de turvação. Com diferentes composições das soluções que vão ser tituladas, pode-se definir a superfície de equilíbrio. As linhas de união quaternárias são definidas, segundo os autores citados, por meio da interseção entre dois planos que passem por duas linhas de união dos equilíbrios ternários possíveis de serem estabelecidos. Este procedimento foi testado experimentalmente pelos autores e foi encontrado em erro de aproximadamente 1,0%. A figura 2.5 mostra um exemplo do método comentado.

Figura 2.5: Determinação das linhas de união num sistema quaternário apresentado por BRANCKER et al (1940).

Para BRANCKER et al (1941), o equilíbrio envolvendo quatro componentes pode ser bem representado por um tetraedro, sendo que os aspectos quantitativos podem ser trabalhados em projeções ortogonais do tetraedro numa das faces do mesmo tetraedro. Assim, definindo como w , x , y e z as composições em porcentagens mássicas de um sistema qualquer quaternário, as projeções x' , y' e z' dos pontos x , y e z respectivamente, no plano da face que contém a coordenada w são expressas, partindo-se de considerações geométricas, por:

$$x' = x + w/3; \quad (1)$$

$$y' = y + w/3; \quad (2)$$

$$z' = z + w/3. \quad (3)$$

Tais projeções permitem a localização de qualquer ponto da superfície de equilíbrio. A figura 2.6 apresenta uma representação desta abordagem.

Figura 2.6: Diagrama quaternário tetraédrico e projeção apresentados por BRANCKER ET AL (1941).

Outras considerações sobre a construção da curva binodal e das linhas de união foram delineadas em artigo anterior publicado pelos mesmos autores (BRANCKER et al, 1940). Os autores, BRANCKER et al (1941), ainda propõe uma outra forma de se fazer uma representação dos pontos de equilíbrio que é através da representação da curva binodal em diagrama num prisma reto triangular equilátero. Nesta situação, as linhas de união podem aparecer como contidas nos planos paralelos ao plano da base do prisma. Este fato só é possível se as linhas de união que representam os equilíbrios que estão nos planos das duas bases do prisma são paralelas, caso que acontece apenas quando dois componentes do sistema apresentam características semelhantes entre si. Uma das vantagens deste método é a facilidade de se obter projeções ortogonais em qualquer uma das duas bases do prisma. Assim, se um ponto da superfície de equilíbrio apresenta como coordenadas de localização w , x , y e z , a projeção deste ponto no plano

envolvendo óleos e solventes duplos num processo de extração.

Uma outra forma de se representar os equilíbrios quaternários é através de gráficos planos. Segundo SMITH (1944), estes permitem interpolação precisa e solução rápida de problemas. O autor propõe que o ponto de partida sejam os equilíbrios ternários. Prepara-se, então, um gráfico logarítmico em que se considere no eixo das abcissas o logaritmo do quociente entre a soma das frações mássicas das substâncias que irão se distribuir num dado solvente na fase 1 e a fração mássica desse solvente nessa fase 1, e no eixo das ordenadas o logaritmo do quociente entre a mesma soma, apenas considerada no solvente da fase 2 e a fração mássica desse segundo solvente da fase 2. O resultado obtido são duas retas. Os pontos que estão entre essas duas retas são pontos do equilíbrio quaternário. Assim, os equilíbrios ternários formam o contorno do equilíbrio quaternário. Considerando, como já anteriormente comentado por BRANCKER et al (1940) que as linhas de união do equilíbrio quaternário podem ser obtidas pela interseção de dois planos que passem por linhas de união do equilíbrio ternário, se for considerada uma dada linha de união de um equilíbrio ternário, haverá muitas linhas de união do equilíbrio quaternário que podem ser determinadas. Desse modo, entre as linhas do equilíbrio ternário traçadas de acordo com o método proposto por SMITH (1944), deverão existir diversas curvas que representam o equilíbrio quaternário e que nascem num ponto de um equilíbrio ternário e que parecem ser assintóticas à reta do outro equilíbrio ternário considerado. A interseção de duas curvas num diagrama como esse assim definido representa a mesma linha de união do equilíbrio quaternário. O autor comenta que infelizmente, na época de preparação do artigo, havia dados experimentais insuficientes para a comprovação exaustiva do método proposto. Este método, como o próprio autor comenta, é bastante adequado para

a representação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente ou por meio de cálculos matemáticos.

A figura 2.8 mostra um exemplo dessa representação apresentada pelo autor para o sistema clorofórmio-ácido acético-água-acetona.

Figura 2.8: Representação da distribuição do equilíbrio, segundo proposta de SMITH (1944) para o sistema clorofórmio-ácido acético-água-acetona.

Também trabalhando com projeções, HUNTER (1942) propõe para sistemas

quaternários a representação do equilíbrio em diagrama tetraédrico e a projeção ortogonal das superfícies de equilíbrio numa das faces do triângulo. O autor aplica esta estratégia para o tratamento das extrações em batelada. A construção da projeção esta baseada em trabalho publicado anteriormente por BRANCKER et al (1940), já comentado.

Uma modificação do método proposto por HUNTER (1942) é apresentada por WIEGAND (1943). Este usa, no lugar de um tetraedro equilátero, um tetraedro retangular (três dos eixos deste tipo de tetraedro coincidem com os eixos cartesianos). Neste caso, a figura geométrica leva em consideração apenas três das quatro concentrações e a quarta concentração é obtida pela restrição de que a somatória das composições deve ser unitária. A solução dos problemas de extração são efetuadas levando em consideração cálculos de geometria analítica para a representação tanto da superfície quanto das linhas de união. O autor afirma que resultados bastante satisfatórios foram obtidos com este método.

Num texto muito citado em diversos trabalhos na literatura (CRUICKSHANK et al, 1950), os autores tratam analiticamente os sistemas quaternários também com projeções da curva binodal e das linhas de união num plano. Para fazer a projeção sugerida pelos autores, deve-se considerar o plano de uma das faces do tetraedro utilizado para representar o equilíbrio. Acima deste plano fica o vértice oposto que pertence a uma perpendicular que passa por esse ponto e pelo baricentro do triângulo equilátero da face considerada. Desta posição considerada, é feita uma rotação do tetraedro em torno de um dos lados do triângulo equilátero considerado, tendo-se como referência um plano no qual será feita a projeção. A rotação é feita até que a aresta do

tetraedro que é oposta a esse lado do triângulo considerado tenha os seus dois pontos extremos equidistantes do plano onde será feita a projeção e ao qual o lado do triângulo considerado é paralelo. Essa aresta fica, assim, paralela ao plano de projeção. Desta forma, a dimensão destes dois segmentos (lado do triângulo e aresta oposta ao lado do triângulo), quando projetados, é o valor real. A projeção assim feita, gera no plano de projeção um quadrado tendo como diagonais, os dois segmentos citados. Considerando como ℓ o lado do tetraedro, o lado do quadrado obtido por meio dessas projeções será $\ell/\sqrt{2}$. As curvas de equilíbrio dos casos ternários existentes no diagrama são projetadas no interior deste quadrado. Deste modo, um ponto definido por quatro concentrações em porcentagem mássica como w , x , y e z , terá sua projeção representada pelos pontos:

$$p_1 = \frac{(y - w)\sqrt{2}}{2} \quad (7)$$

$$p_2 = \frac{(z - w)\sqrt{2}}{2} \quad (8)$$

As linhas de união do equilíbrio quaternário são obtidas a partir dos equilíbrios ternários e por meio de considerações geométricas. Os autores sugerem que este método de projeções pode ser muito útil na maior parte das aplicações industriais por ser um método simples e necessitando apenas de dados do equilíbrio ternário – para as linhas de união.

A figura 2.9 mostra esquematicamente a obtenção do plano de projeção discutido pelos autores.

Figura 2.9: Plano de projeção para a representação do equilíbrio quaternário apresentado por CRUICKSHANK et al (1950).

A representação dos dados do equilíbrio quaternário em coordenadas cartesianas foi apresentada por POWERS (1954). Segundo o autor, este método é bastante adequado para o estudo de sistemas quaternários. Pode ser aplicado a qualquer tipo de equilíbrio bifásico e é útil no projeto de uma extração em cascata, já que o método não apresenta restrições além daquelas envolvidas no próprio gráfico. A representação da superfície de equilíbrio é feita em um plano cartesiano como um contorno em função de duas composições e os equilíbrios são representados graficamente, utilizando, como parâmetro uma terceira composição. A quarta composição é obtida a partir do conhecimento de que a somatória das frações mássicas dos componentes envolvidos no equilíbrio deve ser unitária. As linhas de união são representadas por curvas que agregam pares de parâmetros, ou seja, o gráfico apresenta um parâmetro, por exemplo, uma composição fixa e traça-se a curva correspondente à variação de uma segunda composição, que também é tratada como parâmetro em função de outras duas

composições (a composição de um componente distribuído entre as duas fases consideradas). O método, segundo o autor, pode ser empregado, também, para o dimensionamento de um sistema em batelada, sistemas envolvendo refluxo, sistemas que considerem retiradas laterais. A escolha de coordenadas e parâmetros adequados permite o uso deste método para o tratamento de sistemas envolvendo processos complexos de extração líquido-sólido. Para sistemas não isotérmicos, é possível empregar a variação de entalpia como um parâmetro dos gráficos discutidos.

A figura 2.10 mostra essa proposta de representação do equilíbrio.

Figura 2.10: Representação da superfície de equilíbrio em projeção num plano proposta por POWERS (1954).

Um método de correlação e interpolação de dados de equilíbrio de sistemas quaternários foi proposto por RUIZ; PRATS (1983, 1983a), tendo sido denominado de método de Ruiz e Prats. O método consiste em representar num mesmo gráfico as frações mássicas de dois componentes presentes no equilíbrio em função de dois parâmetros, denominados M e N definidos da seguinte forma: considerando um sistema contendo os componentes A, B, C e D e por X_a , X_b , X_c e X_d as respectivas frações mássicas associadas a cada um desses componentes, o parâmetro M é dado por:

$$M = \frac{X_c}{X_b + X_c} \quad (9)$$

onde X_b e X_c representam as frações mássicas dos componentes B e C no equilíbrio.

$$N = X_a + X_d \quad (10)$$

onde X_a e X_d representam as frações mássicas dos componentes A e D respectivamente no equilíbrio.

Com estas definições, torna-se possível representar a curva binodal através de um sistema de coordenadas cartesianas com o parâmetro M e tendo como abcissas a soma das frações de dois componentes do equilíbrio ($X_a + X_b$, por exemplo) e tendo como ordenadas a soma das frações de dois componentes, também, sendo que um deles já aparece nas abcissas ($X_a + X_c$, por exemplo).

A figura 2.11 mostra um exemplo desta representação para o sistema água, ácido

acético, acetona e clorofórmio.

Figura 2.11: Representação do equilíbrio quaternário proposta por RUIZ E PRATS (1983).

Com relação às linhas de união, a representação é feita em termos do parâmetro N para a mistura inicial colocado no eixo das abcissas e a fração mássica do componente considerado no eixo das ordenadas. Várias curvas são obtidas para diversos valores do parâmetro M . Tem-se, como produto desta representação um total de oito gráficos, sendo quatro para cada fase presente no equilíbrio. A figura 2.12 apresenta a forma de representar as linhas de união segundo este método, para o sistema água,

acetona, ácido acético e clorofórmio, considerando a fase aquosa.

Figura 2.12: Representação das linhas de união para o sistema água, acetona, ácido acético e clorofórmio, considerando a fase aquosa, segundo proposta de RUIZ e PRATS (1983).

Num trabalho posterior desse mesmos autores (RUIZ; PRATS, 1983b), é sugerida uma nova metodologia para a representação do equilíbrio quaternário. Com a metodologia apresentada em artigos anteriores (RUIZ; PRATS; 1983, 1983a), dois

problemas são apontados pelos próprios autores:

-dada a composição de uma fase, determinar a composição da outra fase em equilíbrio. Para a solução deste problema, é necessário um processo iterativo nos gráficos definidos nos artigos anteriores desses autores.

-dada uma mistura inicial, determinar a composição das duas fases geradas no equilíbrio. Também, neste caso, um procedimento iterativo se faz necessário para a solução do problema.

Os autores propõem, então, uma nova forma de representar o equilíbrio. O método consiste em representar num mesmo gráfico as frações mássicas de dois componentes do equilíbrio numa mesma fase como função dos parâmetros M e N . Assim, um conjunto de quatro gráficos permite que se tenha a representação do equilíbrio estudado. A facilidade destes gráficos está no fato de que conhecida a composição de uma das fases, a outra fica facilmente determinada. Uma outra forma proposta ainda pelos mesmos autores é a de representar num mesmo gráfico as duas fases conjugadas em equilíbrio, de tal forma que as linhas de união são definidas por pares de pontos que têm os mesmos valores para M e N para cada fase. Para tornar possível a representação, faz-se uma projeção ortogonal do tetraedro num plano paralelo as arestas que não possuam intercessão. Nesta projeção, a abcissa é dada pela soma das frações mássicas de dois componentes do sistema, enquanto que a ordenada é dada pela soma das frações mássicas dos outros dois componentes do sistema. A figura 2.13 mostra tal representação proposta para um sistema genérico composto por A , B , C e D .

Figura 2.13: Representação do equilíbrio quaternário proposta por RUIZ e PRATS (1983b) para um sistema genérico composto por A, B, C e D.

Buscando uma melhoria da determinação do equilíbrio quaternário, RUIZ et al (1985) propõem a utilização do método das seções, desenvolvido por MERTSLIN et al (1970). Segundo este método, cada linha de união de um equilíbrio quaternário pode ser caracterizada tanto por uma única composição de suas fases em equilíbrio, quanto por valores únicos de propriedades tais como o índice de refração. Assim, qualquer linha de união pode ser representada por um ponto totalmente definido num sistema de coordenadas retangulares, tendo nos eixos tanto o valor de uma propriedade física

quanto o valor de uma composição do equilíbrio de fases. O conjunto das linhas de união forma uma superfície chamada campo de correspondência. Esta superfície pode ser determinada se for considerado um conjunto de curvas correspondentes obtidas por meio de algum plano seccional da curva binodal. Para aplicar o campo de correspondências, é necessário expressar as curvas de correspondências dos planos seccionais quantitativamente em termos de fração mássica. Usando essas curvas e o campo de correspondências, é possível determinar, por interpolação, a fração mássica dos componentes nas fases em equilíbrio de qualquer mistura heterogênea de um sistema quaternário se tanto o índice de refração quanto a composição de um componente em cada fase são conhecidos. Segundo os autores, este método gera desvios de 1,6% comparado a métodos que se baseiam apenas nos valores experimentais.

Esses mesmos autores RUIZ et al (1986) elaboram um trabalho onde comparam o método gráfico de Ruiz e Prats (RUIZ; PRATS, 1983) com o método analítico baseado na energia de Gibbs para misturas e um método analítico que descreve o equilíbrio como, por exemplo, o UNIQUAC. Na determinação das linhas de união, foram encontrados desvios médios de 2,0%, 5,1% e 2,2% respectivamente para os métodos citados. A conclusão dos autores é que o emprego dos métodos gráficos baseados na determinação experimental permitem a interpolação e a extrapolação com uma precisão maior do que aquela conseguida com métodos analíticos estimativos.

Entretanto, o trabalho clássico de tratamento dos processo de extração e muito citado por diversos autores anteriormente discutidos, é o trabalho de TREYBALL (1963). O autor sugere a representação dos dados de equilíbrio por meio de um tetraedro regular construído com triângulos equiláteros. Entretanto, como o autor comenta, não é

possível a realização de cálculos num diagrama como este. Assim, as projeções ortogonais mostram sua utilidade. Uma forma de representar no plano a superfície é a partir de curvas de nível que são curvas obtidas na superfície de equilíbrio, considerando planos de corte paralelos a uma das faces do tetraedro e tendo como característica o valor constante da composição de um dos componentes presentes no equilíbrio. Pode-se, ainda representar neste diagrama que contém as projeções ortogonais a linha de conjugação das linhas de união para o equilíbrio quaternário. As linhas de união também podem ser representadas a partir de curvas de distribuição que mostram a fração mássica de um dado componente nas duas fases em equilíbrio, tendo como parâmetro a composição global do sistema.

Ao considerar um estágio de único contato, TREYBALL (1963) apresenta uma apreciação sobre o número de graus de liberdade num sistema genérico. Desta forma, definindo c como o número de componentes presentes num sistema em equilíbrio e levando-se em conta um estágio de único contato, tem-se:

-para o número de variáveis:

Tabela 2.2: Numero de variáveis para um sistema de estágio único de contato.

ITEM	NÚMERO DE VARIÁVEIS
Alimentação	$c+2$
Corrente do solvente	$c+2$
Correntes de saída (extrato e refinado)	$c+2$
Calor trocado com o meio	1
Total	$3c+7$

-para o número de equações:

Tabela 2.3: Número de equações para um sistema de estágio único de contato.

ITEM	NÚMERO DE EQUAÇÕES
Balanço Material	c
Balanço de energia	1
Total	$c+1$

Deste modo, considerando-se o número de variáveis presentes e o número de equações possíveis de serem escritas, tem-se como número de variáveis possíveis de serem arbitrariamente fixadas igual a $2c+5$.

Comumente, segundo o autor, são fixados os seguintes itens:

Tabela 2.4: Itens comumente fixados num sistema de estágio de único contato.

ITEM FIXADO	NÚMERO DE INFORMAÇÕES
Alimentação totalmente conhecida	$c+2$
Composição e condição do solvente	$c+1$
Pressão no estágio	1
Perda de calor no estágio	1
Total	$2c+5$

Deste modo, sobra um item que pode ser fixado arbitrariamente nesse sistema.

Dentre os mais comuns, TREYBALL (1963) sugere os seguintes:

Tabela 2.5: Itens que podem ser arbitrariamente fixados num sistema de estágio de único contato.

ITEM	NÚMERO DE INFORMAÇÕES
Concentração de qualquer componente em qualquer uma das fases efluentes	1
Razão da composição de dois componentes em qualquer uma das fases efluentes	1
Recuperação, numa das fases efluentes, de qualquer um dos componentes presentes na alimentação.	1
Razão da porcentagem de dois componentes da alimentação numa das fases efluentes.	1
Vazão de solvente	1
Vazão de uma das fases efluentes.	1

Assim, qualquer uma das informações utilizadas da tabela anterior completa o número de informações necessário à solução do problema de estágio de único contato.

Considerando ainda que para um sistema com componentes A, B C e D:

-os componentes presentes no equilíbrio distribuem-se independentemente, sem a presença de um deles afetar a distribuição do outro, que é o caso comum;

-os coeficientes de distribuição são constantes e independentes que também representa um fato comum;

-y representa a fração mássica de um componente no solvente A, por exemplo;

-x representa a fração mássica de um componente no solvente D, por exemplo,

tem-se que:

O coeficiente de distribuição para os componentes B e C, m_B e m_C , respectivamente, são dados por:

$$m_B = y_B/x_B, \quad (11)$$

e

$$m_C = y_C/x_C. \quad (12)$$

Se for considerado que $m_B > m_C$, o solvente A extrai seletivamente B e o solvente D seletivamente extrai C.

A seletividade do solvente é dada por:

$$\beta_{B,C} = m_B/m_C \quad (13)$$

Quanto maior for o valor de $\beta_{B,C}$, melhor é a separação.

Se p_B representar a fração mássica de B presente na fase A, q_B a fração mássica de B presente na fase D, F_A a vazão mássica da fase A e F_D a vazão mássica da fase D, pode-se escrever que:

$$\frac{p_B}{q_B} = \frac{p_B}{1 - p_B} = \frac{F_A y_B}{F_D x_B} = \frac{F_A m_B}{F_D} = \varepsilon_B \quad (14)$$

O fator ε é chamado de fator de extração. Assim, pode-se ainda escrever que:

$$p_B = \frac{\varepsilon_B}{1 + \varepsilon_B} = 1 - q \quad (15)$$

De maneira análoga, para o componente C pode-se escrever que:

$$p_C = \frac{\varepsilon_C}{1 + \varepsilon_C} = 1 - q \quad (16)$$

em que

$$\varepsilon_B = F_A m_C / F_D \quad (17)$$

Combinando as equações 15 e 16 tem-se:

$$\frac{p_B}{p_C} = \frac{1 + 1/\varepsilon_C}{1 + 1/\varepsilon_B} = \frac{1 + F_D/F_A m_C}{1 + F_D/F_A m_B} \quad (18)$$

Um rearranjo desta equação produz:

$$\frac{F_A}{F_D} = \frac{(1/m_C) - (p_B / p_C m_B)}{p_B / p_C - 1} \quad (19)$$

Para uma separação simétrica, isto é, onde a fração mássica de B na fase A e a fração mássica de C na fase D são iguais tem-se:

$$p_B = q_C = 1 - p_C \quad (20)$$

e

$$\varepsilon_B = \frac{1}{\varepsilon_C} \quad (21)$$

e ainda

$$\frac{F_A}{F_D} = \sqrt{\frac{1}{m_B m_C}} \quad (22)$$

Assim, é possível através desse equacionamento tratar um sistema de estágio de único contato, determinando-se, por exemplo, qual a quantidade de solvente necessária para um dado grau de extração.

Como foi observado na revisão apresentada, os métodos gráficos são os mais citados em literatura para a representação do equilíbrio quaternário. A aplicação de

modelos foi criticada por alguns autores (RUIZ et al, 1986). Observa-se que textos não tão recentes (de 1940, por exemplo) até textos mais recentes (1986), o método gráfico é o mais citado para a solução dos problemas envolvendo o equilíbrio bifásico. As razões para este fato foram discutidas pela maioria dos autores:

- facilidade de representação dos dados de equilíbrio;

- facilidade de visualização do comportamento do equilíbrio;

- facilidade de interpolação de dados necessários para a solução de problemas de ordem prática;

- facilidade de extrapolação de dados necessários à solução de problemas.

Dentre os textos mais citados, sem dúvida o texto de TREYBALL (1963) é ainda tido como um dos clássicos desta operação de separação. Por este fato, optou-se no presente trabalho por seguir as recomendações de tal autor, adaptando para o caso em estudo.

A adaptação faz-se necessária, pelo fato de alguns autores, como por, exemplo, TREYBALL (1963) e FRANCIS (1963) comentarem que o equilíbrio envolvendo a presença de um sólido deve ser analisado caso a caso por apresentar, cada sistema em estudo, peculiaridades inerentes às substâncias que estão sendo consideradas.

Outro fato que deve ser considerado é que não foi encontrado em literatura, como, por exemplo, em GMEHLING; ONKEN (1977), equilíbrios quaternários envolvendo a presença de dois sólidos como é o caso em estudo. Assim sendo, reforça-se a necessidade de haver adaptações para o sistema estudado.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais empregados nos ensaios experimentais efetuados, bem como a metodologia utilizada para compor os ensaios com tais materiais. Desta forma, são apresentadas, inicialmente, as substâncias empregadas nos ensaios experimentais e a aparelhagem (vidraria e equipamento analítico). Passa-se, a seguir, à descrição dos métodos utilizados para a calibração dos picnômetros usados na determinação da densidades das diversas misturas ensaiadas. Numa etapa seguinte, descreve-se a metodologia usada na construção experimental da curva de separação dos sistemas ternários envolvidos no equilíbrio entre as substâncias estudadas e, posteriormente, é comentada a maneira de obtenção das linhas de união desse sistemas. A determinação da superfície de separação para o sistema quaternário é descrita em um momento seguinte. Seguindo, descreve-se a metodologia para a determinação experimental das linhas de união do sistema quaternário, terminando-se com a descrição dos ensaios utilizados para a verificação dos dados obtidos.

3.1.Materiais

Para a determinação da curva de separação e das linhas de união foram utilizados os seguintes materiais:

-hidroquinona comercial;

-t-butil-hidroquinona com grau de pureza 97%;

-éter etílico P. A.;

-benzeno P. A.;

-pipetas de diversos volumes para transferência das substâncias líquidas;

-balança analítica para a determinação das massas das substâncias envolvidas nos equilíbrios;

-erlenmeyers de 125mL com tampa para acondicionar as misturas a serem tituladas para a obtenção dos pontos de solubilidade máxima;

-bureta de 50mL utilizada para titular a mistura preparada com hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno;

-picnômetros com volumes variando em torno de 3mL com os quais foram determinadas as massas específicas das diversas soluções obtidas por titulação;

-refratômetro de Abbé para determinação do índice de refração das diversas soluções obtidas por titulação;

-"shaker" adaptado para manter todo o material utilizado no experimento na temperatura desejada, que no caso foi de 25°C.

3.2.Métodos

3.2.1.Calibração dos picnômetros.

Os picnômetros foram empregados para a determinação da densidade das diversas misturas obtidas durante a obtenção dos pontos da curva de separação.

A calibração dos picnômetros foi feita da seguinte forma:

- determinação da massa dos picnômetros vazios;
- colocação de água destilada nos picnômetros para determinação da massa dos picnômetros com água na temperatura de determinação das densidades das misturas.

Assim calibrados, para a determinação da densidade de uma solução os seguintes passos devem ser seguidos:

- colocar a solução da qual se quer determinar a densidade no picnômetro;
- colocar o picnômetro em banho termostatzado durante pelo menos 30 minutos para que a solução atinja a temperatura de equilíbrio na qual se deseja determinar a densidade;
- eliminar o excesso de solução que transborda no picnômetros;

-determinar a massa do picnômetro com a solução;

-determinar a densidade da solução por meio da seguinte expressão:

$$\rho = \frac{\omega_L - \omega_p}{\omega_w - \omega_p} (\rho_{\text{ÁGUA}} - \rho_{\text{AR}}) + \rho_{\text{AR}} \quad (23)$$

onde:

ρ é a densidade da solução;

$\rho_{\text{ÁGUA}}$ é a densidade da água na temperatura desejada (no caso, vale $0,997077\text{g/cm}^3$ a 25°C (PERRY e CHILTON, 1973))

ρ_{AR} é a densidade do ar, tendo sido utilizado um valor médio de $0,0012\text{g/cm}^3$ a 25°C ;

ω_L é a massa da solução;

ω_p é a massa do picnômetro vazio;

ω_w é a massa do picnômetro com água.

3.2.2. Determinação das curvas de separação dos sistemas ternários.

A solubilidade e o equilíbrio de fases podem ser determinados em laboratório em condições de temperatura constante. Cuidados devem ser tomados com sistemas que apresentem consideráveis pressões de vapor de equilíbrio. O equipamento necessário à determinação do equilíbrio está muito associado às condições em que se deseja levantar os dados (temperatura e pressão).

Em condições de laboratório, as medidas experimentais são normalmente simples de serem levantadas e o são feitas de duas maneiras possíveis:

- no primeiro método, as misturas específicas dos três componentes são colocadas em equilíbrio e permite-se que ocorra a separação das fases. As duas camadas em equilíbrio são, então, analisadas para determinação de suas composições, definindo-se, assim, as extremidades das linhas de união. O fim dessas linhas de união, quando unidos, compõem a curva de solubilidade.
- no segundo método, tem-se a obtenção dos dados de solubilidade e distribuição em dois estágios. Este método é útil para sistemas nos quais a análise de um dos componentes é possível por meio de métodos químicos ou físicos. Assim, dados de solubilidade são obtidos pela titulação de várias misturas binárias do soluto com um dos solventes, solvente A, sendo o terceiro componente, solvente B, o agente titulante. O ponto final é atingido quando se observa turbidez na solução final (em temperatura constante). Esta operação é repetida para a outra mistura binária soluto/solvente (solvente B), sendo a mistura titulada com o solvente A. As linhas de união são obtidas

empregando-se diferentes misturas. Desde que as composições devem estar localizadas sobre a curva de solubilidade, o fim das linhas de união está sobre essa curva. Tal procedimento deve ser seguido com cuidado, mantendo temperatura constante e agitação controlada.

Em todos os sistemas que não sejam do tipo II, há um "plait point". Este é um ponto onde as duas fases têm composições que se aproximam (além de outras propriedades como densidade, viscosidade, índice de refração, e outros). O "plait point" em geral está localizado no ponto de menor curvatura ou na região aproximadamente horizontal o que depende da orientação da linhas de união. As linhas de união, em geral, localizam-se entre o "plait point" e a linha de base, exibindo uma orientação definida. Há casos, entretanto, em que as linhas de união mudam de direção, apresentando um comportamento denominado de solutrópico. Se as linhas de união orientam-se para o canto onde se encontra o solvente, este não é favorável à operação de extração. O comportamento inverso é o ideal.

Em algumas linhas de união de composição de fases conjugadas, observam-se algumas vezes massas específicas iguais e as fases exibem um comportamento de emulsão com a presença de glóbulos grandes de líquido em cada fase. Há linhas nos diagramas ternários para essas situações e são representadas por linhas tracejadas. O aumento de temperatura faz com que essas linhas movam-se para cima, vindo a desaparecer no "plait point", observando-se o comportamento reverso no caso de diminuição de temperatura (neste caso, a linha de união desaparece na linha de base).

No caso estudado, os sistemas ternários são aqueles que compõem as faces do tetraedro regular que representa o equilíbrio quaternário. Cada sistema ternário determina, assim, uma curva de separação.

A determinação das curvas de separação dos sistemas ternários foi feita para os seguintes sistemas:

-benzeno, éter etílico e hidroquinona;

-benzeno, éter etílico e t-butil-hidroquinona;

-éter etílico, hidroquinona e t-butil-hidroquinona.

O quarto sistema ternário possível, ou seja, hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno, não apresenta nenhuma situação em que se tenha os dois sólidos totalmente dissolvidos no benzeno.

Para a determinação da curva de separação relativa à formação de soluções, o procedimento seguido foi como se descreve a seguir:

-toda a vidraria e reagentes são colocados em "shaker" para estabilização da temperatura;

-determinação da massa do erlenmeyer no qual se prepara o sistema para determinação do ponto monofásico;

-preparação do sistema de partida com dois componentes de massas conhecidas para titulação com o terceiro componente, a fim de obter um sistema monofásico;

-titulação do sistema de partida com o terceiro componente até que seja estabelecido um sistema monofásico;

-determinação da massa do conjunto erlenmeyer e sistema monofásico;

-cálculo da composição em porcentagem em massa dos componentes presentes na monofase líquida obtida.

Resumidamente, os ensaios seguiram a seguinte seqüência mostrada na tabela a seguir:

Tabela 3.1: Plano de ensaios para a determinação dos equilíbrios ternários para a fase líquida.

COMPONENTE A (% em massa)	COMPONENTE B (% em massa)
90	10
80	20
70	30
60	40
50	50
40	60
30	70
20	80
10	90

sendo A e B quaisquer dos componentes do sistema ternário que não formem um sistema monofásico.

Há, ainda, a possibilidade de se ter um sistema composto por um ou dois sólidos. Neste caso, são preparados sistemas que envolvem o(s) sólido(s) hidroquinona e/ou t-butil-hidroquinona e um dos outros componentes, no caso de se ter apenas um sólido no sistema de partida. O terceiro componente é adicionado ao sistema até que se inicia a formação de algumas gotas de líquido que se destacam do conjunto sólido. Nesse ponto, o sistema tem sua massa determinada e a composição calculada. Para esta situação, é seguida a mesma matriz de ensaios definida para o sistema monofásico líquido, conforme ilustra a tabela a seguir:

Tabela 3.2: Plano de ensaios para a determinação das curvas de separação para o caso ternários com a presença de sólido.

COMPONENTE A (% em massa)	COMPONENTE B (% em massa)
90	10
80	20
70	30
60	40
50	50
40	60
30	70
20	80
10	90

Para esta situação, entretanto, deve-se observar que nem sempre é possível serem efetuados todos os ensaios. Em algumas dessas composições, para o caso de se ter como componente A, um sólido e componente B, um líquido, quando o componente B está em grande quantidade, em geral acima de 50%, já se tem um sistema bifásico líquido sólido, não tendo significado os ensaios com tais composições para a determinação do sistema sólido monofásico.

Para a confirmação dos dados assim levantados para o conjunto sólido, foram efetuados dois outros conjuntos de ensaios para a determinação da curva de separação que apresenta os dois sólido.

No primeiro conjunto de ensaios, trabalhou-se com hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico. As massa de hidroquinona e de t-butil-hidroquinona seguiram as proporções mostradas na tabela 3.2 e foram postas em erlenmeyers tarados. Com relação ao éter etílico, este foi colocado em excesso para que se tivesse a solubilização total dos dois sólidos. A solução assim preparada foi colocada em “shaker” para manutenção da temperatura constante em 25°C. O erlenmeyer ficou sem tampa para permitir que houvesse evaporação do éter etílico. A determinação da massa final do conjunto foi feita quando o aspecto apresentado pelos diversos sistemas fosse semelhante ao aspecto apresentado pelos sistemas obtidos na situação em que se titulava as massas sólidas com éter etílico. Esse aspecto foi definido como sendo aquele em que se tem a presença de algumas gotas de líquido que se destacam do conjunto sólido.

No segundo conjunto de ensaios, foram preparados sistemas contendo, também, hidroquinona e t-butil-hidroquinona em proporções como as mostradas na tabela 3.2, que são colocados em erlenmeyers tarados e levados ao “shaker” para equilíbrio térmico em 25°C. Para esta situação, não foi efetuada uma mistura vigorosa dos dois sólidos, mantendo-se, portanto, uma alta heterogeneidade do conjunto sólido. Após a estabilização da temperatura dos sólidos, procede-se à titulação com éter etílico até que se tenham gotas de líquido que se destaquem da massa sólida. Neste ponto, os erlenmeyers têm suas massas determinadas e por diferença determina-se a massa de éter etílico adicionada.

3.2.3.Determinação das linhas de união dos sistemas ternários

As linhas de união dos sistemas ternários ligam, no diagrama, dois pontos pertencentes às curvas de separação. Neste caso, tais linhas unem a composição de um sistema sólido em contato com um sistema líquido. Devido à dificuldade encontrada na determinação da composição do sistema sólido, foi adotado o seguinte procedimento para a construção das linhas de união:

- preparação do sistema ternário já na região em que se tem sólido em contato com líquido, sendo a massa de todos os componentes conhecida. Dessa forma, a composição global do sistema é também conhecida;

- colocação do erlenmeyer, no qual o sistema descrito foi preparado, em "shaker" com agitação em nível de 100 r.p.m. durante 2 horas;

- repouso do sistema durante duas horas sob temperatura controlada;

- retirada de uma amostra da fase líquida e determinação do índice de refração e densidade da solução;

- pelo conhecimento prévio das massas específicas e dos índices de refração das diversas soluções obtidas durante o procedimento de determinação da curva de separação, torna-se possível a determinação da composição da fase líquida;

-pelo fato de que, no diagrama de curvas de separação, as composições de cada sistema formado e a composição global do sistema devem estar alinhadas, uma vez conhecida a composição da fase líquida e a composição global do sistema, sabe-se a composição do conjunto sólido que está em contato com tal fase líquida.

3.2.4.Determinação da superfície de separação do sistema quaternário.

A determinação dos pontos da curva de separação para a situação que envolve os quatro componentes foi realizada adaptando-se o método descrito por TREYBAL (1963) em que se parte da situação onde se tem um líquido e um conjunto sólido já em contato e titula-se a mistura com o quarto componente até que se atinja a situação monofásica.

Assim, inicialmente, todo o material - vidraria e substâncias - são colocadas no "shaker" até que todo ele atinja a temperatura de 25°C. A seguir, cada mistura é preparada com:

-hidroquinona;

-t-butil-hidroquinona;

-benzeno.

cujas massas são conhecidas. Os três compostos são colocados num erlenmeyer de massa também conhecida. Estes determinam um sistema que apresenta um líquido e um conjunto sólido em contato. Essa mistura é titulada com éter etílico até que se atinja um sistema monofásico. A massa do sistema monofásico final é determinada e a composição global da solução é calculada. A seguir, é retirada uma amostra da solução que é colocada num picnômetro previamente calibrado. Este picnômetro é colocado então num banho de água que já se encontra no "shaker" a 25°C. Após 30 minutos, o picnômetro é retirado do "shaker" tendo sua massa determinada. Uma amostra dessa solução contida no picnômetro é retirada com conta-gotas e colocada no refratômetro, que também se encontrava no "shaker" a 25°C, para se determinar o índice de refração dessa solução.

A massa total do sistema a ser titulada com éter etílico foi fixada em 2,0g. A massa de hidroquinona foi variando de 10 a 90% da massa total do sistema preparado, ou seja, variou de 0,2g a 1,8g. Dessa forma, foram geradas as seguintes matrizes de ensaio para o levantamento da superfície de separação quaternária que são apresentadas nas tabelas 3.3 a 3.11.

Tabela 3.3: Plano de ensaios para determinação da curva de separação para o sistema quaternário. Massa de hidroquinona fixada em 0,2g (10% da massa total do sistema).

MASSA DE T-BUTIL-HIDROQUINONA (g)	MASSA DE BENZENO (g)
0,1	1,7
0,2	1,6
0,3	1,5
0,4	1,4
0,5	1,3
0,6	1,2
0,7	1,1
0,8	1,0
0,9	0,9
1,0	0,8
1,1	0,7
1,2	0,6
1,3	0,5
1,4	0,4
1,5	0,3
1,6	0,2
1,7	0,1

Tabela 3.4: Plano de ensaios para determinação da curva de separação para o sistema quaternário. Massa de hidroquinona fixada em 0,4g (20% da massa total do sistema).

MASSA DE T-BUTIL-HIDROQUINONA (g)	MASSA DE BENZENO (g)
0,1	1,5
0,2	1,4
0,3	1,3
0,4	1,2
0,5	1,1
0,6	1,0
0,7	0,9
0,8	0,8
0,9	0,7
1,0	0,6
1,1	0,5
1,2	0,4
1,3	0,3
1,4	0,2
1,5	0,1

Tabela 3.5: Plano de ensaios para determinação da curva de separação para o sistema quaternário. Massa de hidroquinona fixada em 0,6g (30% da massa total do sistema).

MASSA DE T-BUTIL-HIDROQUINONA (g)	MASSA DE BENZENO (g)
0,1	1,3
0,2	1,2
0,3	1,1
0,4	1,0
0,5	0,9
0,6	0,8
0,7	0,7
0,8	0,6
0,9	0,5
1,0	0,4
1,1	0,3
1,2	0,2
1,3	0,1

Tabela 3.6: Plano de ensaios para determinação da curva de separação para o sistema quaternário. Massa de hidroquinona fixada em 0,8g (40% da massa total do sistema).

MASSA DE T-BUTIL-HIDROQUINONA (g)	MASSA DE BENZENO (g)
0,1	1,1
0,2	1,0
0,3	0,9
0,4	0,8
0,5	0,7
0,6	0,6
0,7	0,5
0,8	0,4
0,9	0,3
1,0	0,2
1,1	0,1

Tabela 3.7: Plano de ensaios para determinação da curva de separação para o sistema quaternário. Massa de hidroquinona fixada em 1,0g (50% da massa total do sistema).

MASSA DE T-BUTIL- HIDROQUINONA (g)	MASSA DE BENZENO (g)
0,1	0,9
0,2	0,8
0,3	0,7
0,4	0,6
0,5	0,5
0,6	0,4
0,7	0,3
0,8	0,2
0,9	0,1

Tabela 3.8: Plano de ensaios para determinação da curva de separação para o sistema quaternário. Massa de hidroquinona fixada em 1,2g (60% da massa total do sistema).

MASSA DE T-BUTIL-HIDROQUINONA (g)	MASSA DE BENZENO (g)
0,1	0,7
0,2	0,6
0,3	0,5
0,4	0,4
0,5	0,3
0,6	0,2
0,7	0,1

Tabela 3.9: Plano de ensaios para determinação da curva de separação para o sistema quaternário. Massa de hidroquinona fixada em 1,4g (70% da massa total do sistema).

MASSA DE T-BUTIL-HIDROQUINONA (g)	MASSA DE BENZENO (g)
0,1	0,5
0,2	0,4
0,3	0,3
0,4	0,2
0,5	0,1

Tabela 3.10: Plano de ensaios para determinação da curva de separação para o sistema quaternário. Massa de hidroquinona fixada em 1,6g (80% da massa total do sistema).

MASSA DE T-BUTIL-HIDROQUINONA (g)	MASSA DE BENZENO (g)
0,1	0,3
0,2	0,2
0,3	0,1

Tabela 3.11: Plano de ensaios para determinação da curva de separação para o sistema quaternário. Massa de hidroquinona fixada em 1,8g (90% da massa total do sistema).

MASSA DE T-BUTIL-HIDROQUINONA (g)	MASSA DE BENZENO (g)
0,1	0,1

3.2.5.Determinação das linhas de união do sistema quaternário.

O procedimento para a determinação destas linhas foi semelhante àquele seguido para a determinação das linhas de união dos sistemas ternários.

Inicialmente, foram preparadas misturas na região onde já há o contato entre um líquido e um conjunto sólido, mantendo constante a composição global de hidroquinona. As amostras assim feitas eram colocadas em erlenmeyers arrolhados e tarados. Os erlenmeyers eram, então postos no “shaker” que já havia sido colocado para estabilizar na temperatura de 25°C e ficavam sob agitação por 2 horas. Seguindo a este

período, deixavam-se os erlenmeyers em repouso por 2 horas, também, a fim de permitir a separação do conjunto sólido da fase líquida. O passo seguinte é o da amostragem da fase líquida que deve ser feita com muito cuidado para evitar perturbações no sistema. Para a amostragem, utilizou-se um seringa hipodérmica de 25mL com corpo de vidro. O objetivo da amostragem era a retirada de 5mL de solução para análise. As amostras assim retiradas eram analisadas por refratometria e por picnometria. Pelo fato de já se ter dados de índice de refração e densidade para as soluções obtidas durante o levantamento da curva de separação, basta uma interpolação gráfica ou a utilização da curva de calibração para determinar a composição da fase líquida.

A composição do conjunto sólido foi determinada por balanços de massa global e por componente. Conhecida a composição da fase líquida, a composição global, a massa do conjunto sólido (obtido por filtração simples) e a massa global, aplicando-se balanços de massa, determina-se a composição do conjunto sólido.

3.2.6. Estágios de separação de contato único.

Estes ensaios têm por objetivo o teste dos dados obtidos para o sistema quaternário.

Adotou-se, então o seguinte procedimento:

-preparação de uma solução de partida com hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico com composição conhecida;

-colocação da solução em erlenmeyer que é mantido em temperatura de 25°C no shaker;

-definição da fração mássica de hidroquinona no sólido e t-butil-hidroquinona no líquido;

-cálculo da quantidade de solvente necessária para obterem-se essas frações;

-adição do solvente ao sistema com agitação do erlenmeyer no shaker por 2 horas;

-repouso do sistema por 2 horas;

-determinação do índice de refração e da densidade da fase líquida;

-determinação da composição da fase líquida.

Optou-se pela análise apenas da fase líquida para a confirmação das composições previstas pelo diagrama, pela facilidade de análise desta fase. O conjunto sólido pelo fato de apresentar hidroquinona, conduz a problemas de ordem analítica, já que esta sofre oxidação quando apresenta-se impregnada por líquido, devido à facilidade de contato do oxigênio dissolvido no líquido com a hidroquinona.

Para o tratamento matemático dos estágios de contato de separação, fez-se uma adaptação do modelo proposto por TREYBALL (1963).

Baseando-se nesse tratamento e aplicando-se raciocínio semelhante ao sistema quaternário composto por hidroquinona, t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico, tem-se a seguinte situação:

Figura 3.1: Esquema de um estágio de contato de separação.

Onde F é a alimentação contendo hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico; F_{BZ} é a corrente de benzeno puro que deve ser adicionada à alimentação para promover uma dada separação; F_s é a corrente correspondente ao conjunto sólido, contendo hidroquinona, t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico e que é produzida pela adição de benzeno; F_L é a corrente de líquido contendo hidroquinona, t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico e que é produzida a partir da alimentação pela adição de benzeno. Considerando que:

x_{HQF} representa a quantidade de hidroquinona presente na corrente de alimentação;

x_{TBHQF} representa a quantidade de t-butil-hidroquinona presente na corrente de alimentação;

x_{HQS} representa a quantidade de hidroquinona presente na corrente do conjunto sólido;

x_{HQL} representa a quantidade de hidroquinona presente na corrente de líquido;

x_{TBHQS} representa a quantidade de t-butil-hidroquinona presente na corrente do conjunto sólido;

x_{TBHQL} representa a quantidade de t-butil-hidroquinona presente na corrente de líquido;

podem ser escritos os seguintes balanços:

Balanço global de massa:

$$F + F_{\text{BZ}} = F_{\text{L}} + F_{\text{S}} \quad (24)$$

Balanço por componente para a hidroquinona:

$$F x_{\text{HQF}} = F_{\text{L}} x_{\text{HQL}} + F_{\text{S}} x_{\text{HQS}} \quad (25)$$

Balanço por componente para a t-butil-hidroquinona:

$$F x_{\text{TBHQF}} = F_L x_{\text{TBHQL}} + F_S x_{\text{TBHQS}} \quad (26)$$

Definindo-se os coeficientes de separação entre o conjunto sólido e a fase líquida para hidroquinona e t-butil-hidroquinona como sendo:

$$m_{\text{HQ}} = \frac{x_{\text{HQS}}}{x_{\text{HQL}}} \quad (27)$$

e

$$m_{\text{TBHQ}} = \frac{x_{\text{TBHQS}}}{x_{\text{TBHQL}}} \quad (28)$$

as equações 25 e 26 podem ser reescritas da seguinte maneira:

$$F x_{\text{HQF}} = F_L \frac{x_{\text{HQS}}}{m_{\text{HQ}}} + F_S x_{\text{HQS}} \quad (29)$$

$$F x_{TBHQF} = F_L x_{TBHQL} + F_S x_{TBHQS} m_{TBHQ} \quad (30)$$

Dividindo-se a equação 29 pela equação 30 obtém-se:

$$\frac{x_{HQF}}{x_{TBHQF}} = \frac{x_{HQS} \left(\frac{F_L}{m_{HQ}} + F_S \right)}{x_{TBHQL} \left(F_L + F_S m_{TBHQ} \right)} \quad (31)$$

Dividindo-se o numerador e o denominador do segundo membro da equação 31 por F_S , obtém-se:

$$\frac{x_{HQF}}{x_{TBHQF}} = \frac{x_{HQS} \left(\frac{R}{m_{HQ}} + 1 \right)}{x_{TBHQL} \left(R + m_{TBHQ} \right)} \quad (32)$$

onde R representa a razão F_L/F_S .

Isolando-se o termo R , tem-se:

$$R = \frac{x_{TBHQF} x_{HQS} - x_{HQF} x_{TBHQL} m_{TBHQ}}{x_{HQF} x_{TBHQL} - \frac{x_{TBHQF} x_{HQS}}{m_{HQ}}} \quad (33)$$

Substituindo-se este fator na equação 29, determina-se a corrente F_S :

$$F_S = \frac{F x_{HQF}}{R \frac{x_{HQS}}{m_{HQ}} + x_{HQS}} \quad (34)$$

Como $F_L/F_S = R$, determina-se F_L . Dispondo-se de F_L e F_S , e utilizando-se a equação do balanço global (equação 24) determina-se a corrente F_{BZ} que representa a quantidade de benzeno necessária a ser adicionada à corrente F para produzir uma corrente F_L em que se tenha uma quantidade de t-butil-hidroquinona igual a x_{TBHQL} e uma corrente F_S que tenha uma quantidade de hidroquinona igual a x_{HQ} .

Para o caso de uma separação simétrica em que a quantidade de hidroquinona em F_S e t-butil-hidroquinona em F_L sejam iguais, a equação reduz-se a:

$$R = \frac{x_{TBHQF} - x_{HQF} m_{TBHQ}}{x_{HQF} - \frac{x_{TBHQF}}{m_{HQ}}} \quad (35)$$

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios experimentais. Assim, tem-se inicialmente os resultados relativos à calibração dos picnômetros usados na análise através da picnometria. Segue-se a esse item, a apresentação dos resultados para a construção da curva de separação e as linhas de união dos diagramas ternários e quaternário e, o cálculo dos estágios de separação.

4.1. Calibração dos picnômetros

Seguindo o procedimento descrito no capítulo anterior para a calibração dos picnômetros, a tabela 4.1 exibe a identificação dos picnômetros usados, a massa de cada picnômetro vazio e a massa de cada picnômetro com água destilada a 25°C.

Tabela 4.1: Dados relativos à calibração dos picnômetros empregados na determinação da densidade das soluções.

IDENTIFICAÇÃO DO PICNÔMETRO	MASSA DO PICNÔMETRO VAZIO (g) $\pm 0,001$	MASSA DO PICNÔMETRO COM ÁGUA DESTILADA A 25°C (g) $\pm 0,001$
A	10,896	13,350
B	11,129	13,633
C	10,680	13,542
D	10,016	12,852
1	13,852	17,206
4	11,196	13,419
5	14,849	18,157
6	14,923	18,309

Com esses valores, é possível determinar a densidade das diversas soluções obtidas na construção das curvas de separação para a fase líquida. O cálculo da densidade é feito utilizando a equação 23 descrita no capítulo 3 – Materiais e Métodos.

4.2. Curva de separação dos sistemas ternários:

As curvas de separação representativas dos sistemas ternários e, portanto, das faces do tetraedro que identificam o sistema quaternário estão mostradas a seguir. São apresentadas de duas formas:

- uma tabela com os dados obtidos durante o procedimento experimental;
- o gráfico triangular que representa o sistema estudado.

Com base nos gráficos, foram geradas equações que representem o comportamento da densidade em função da composição e do índice de refração em função da composição dos diversos sistemas.

Nas tabelas 4.2 a 4.8 são exibidas a composição em porcentagem mássica dos sistemas ternários identificados, a densidade da solução e o índice de refração da solução. São apresentadas também as curvas de separação completas, tanto para a linha de líquido monofásico quanto para do conjunto sólido obtidas para os diversos sistemas ternários.

4.2.1. Sistema hidroquinona (HQ), benzeno (BZ), éter etílico (ETOET).

A tabela 4.2 apresenta a composição global, densidade e índice de refração para o sistema ternário hidroquinona, éter etílico e benzeno, para a fase líquida.

Tabela 4.2: Composição global, densidade e índice de refração para o sistema ternário hidroquinona, éter etílico e benzeno. Fase líquida.

COMPOSIÇÃO MÁSSICA EM % MÁSSICA $\pm 0,3$			DENSIDADE (g/cm^3) $\pm$ 0,004	ÍNDICE DE REFRAÇÃO (adim.) $\pm$ 0,0005
%HQ	%BZ	%ETOET		
5,3	47,3	47,5	0,772	1,4356
5,9	53,8	40,2	0,790	1,4406
6,0	54,1	39,9	0,796	1,4406
6,2	56,0	37,7	0,791	1,4445
8,5	34,2	57,3	0,801	1,4209
8,6	33,1	58,3	0,786	1,4188
9,3	37,3	53,4	0,806	1,4248
10,0	23,7	66,3	0,774	1,4100
10,6	24,8	64,5	0,809	1,4121
10,8	10,8	78,4	0,777	1,3953
12,0	28,0	60,0	0,819	1,4204
12,7	19,4	67,9	0,807	1,4062
14,1	20,6	65,3	0,808	1,4136
14,3	3,9	81,7	0,801	1,4006
14,4	14,9	70,7	0,802	1,4050
14,4	21,6	64,0	0,824	1,4184
15,8	16,1	68,0	0,819	1,4160
17,1	11,4	71,4	0,827	1,4130
17,9	7,7	74,4	0,808	1,4090
18,6	4,9	76,6	0,803	1,4015
19,4	8,3	72,3	0,817	1,4145
20,5	3,4	76,1	0,814	1,4072
20,6	5,1	74,3	0,814	1,4069
21,8	2,7	75,5	0,814	1,4050
22,4	2,5	75,1	0,797	1,4045

A tabela 4.3 apresenta a composição global para o sistema ternário hidroquinona, benzeno e éter etílico para o conjunto sólido.

Tabela 4.3: Composição global para o sistema ternário hidroquinona, benzeno e éter etílico. Conjunto sólido.

HIDROQUINONA (% mássica) $\pm 0,3$	BENZENO (% mássica) $\pm 0,3$	ÉTER ETÍLICO (% mássica) $\pm 0,3$
80,8	13,7	5,5
84,4	4,7	6,4
76,5	14,7	8,8
87,4	1,3	11,3
81,3	10,9	7,8
70,7	22,7	6,6

Com os resultados apresentados nas tabelas 4.2 e 4.3 torna-se possível a construção das curvas de separação para o sistema ternário hidroquinona, benzeno e éter etílico. Pode-se, também, determinar as equações matemáticas que permitem relacionar as propriedades obtidas – densidade e índice de refração – em função das composições do sistema. Com essas equações podem-se estimar composições a partir do conhecimento do valor dessas propriedades. Para a determinação das linhas de união do diagrama ternário, tais equações são fundamentais. Feita a análise dos dados da tabela 4.2, verificou-se que as equações que representam tanto a densidade quanto o índice de refração em função da composição para esta sistema apresentam coeficientes de correlação acima de 0,80.

A seguir estão os gráficos para densidade em função de composição com as respectivas equações e os gráficos de índice de refração em função da composição, também com as respectivas equações.

Figura 4.1: Densidade em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema hidroquinona – éter etílico – benzeno.

A equação para este gráfico é:

$$d = 0,781 + 0,00211p_{HQ} \quad (36)$$

onde:

d é a densidade em g/cm^3 ;

p_{HQ} é a porcentagem em massa de hidroquinona.

O desvio padrão associado a esta equação é 0,003 e o coeficiente de correlação é 0,90.

Figura 4.2: Densidade em função da porcentagem mássica de benzeno para o sistema hidroquinona – éter etílico – benzeno.

A equação para este gráfico é:

$$d = 0,825 - 0,000642 p_{BZ} \quad (37)$$

onde:

d é a densidade em g/cm^3 ;

p_{BZ} é a porcentagem em massa de benzeno.

O desvio padrão associado a esta equação é 0,002 e o coeficiente de correlação é

0,86.

Figura 4.3: Densidade em função da porcentagem mássica de éter etílico para o sistema hidroquinona – éter etílico – benzeno.

A equação para este gráfico é:

$$d = 0,755 + 0,000865 p_{ETOET} \quad (38)$$

onde:

d é a densidade em g/cm^3 ;

p_{ETOET} é a porcentagem em massa de éter etílico.

O desvio padrão associado a esta equação é 0,009 e o coeficiente de correlação é 0,82.

Figura 4.4: Índice de refração em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema hidroquinona – éter etílico – benzeno.

A equação para este gráfico é:

$$n = 1,4419 - 0,00184 p_{HQ} \quad (39)$$

onde:

n é o índice de refração (adimensional);

p_{HQ} é a porcentagem em massa de hidroquinona.

O desvio padrão associado a esta equação é 0,004 e o coeficiente de correlação é 0,81.

Figura 4.5: Índice de refração em função da porcentagem mássica de benzeno para o sistema hidroquinona – éter etílico – benzeno.

A equação para este gráfico é:

$$n = 1,4013 - 0,000679 p_{BZ} \quad (40)$$

onde:

n é o índice de refração (adimensional);

p_{BZ} é a porcentagem em massa de benzeno.

O desvio padrão associado a esta equação é 0,002 e o coeficiente de correlação é 0,94.

Figura 4.6: Índice de refração em função da porcentagem mássica de éter etílico para o sistema hidroquinona – éter etílico – benzeno.

A equação para este gráfico é:

$$n = 1,4799 - 0,000995 p_{ETOET} \quad (41)$$

onde:

n é o índice de refração (adimensional);

p_{ETOET} é a porcentagem em massa de éter etílico.

O desvio padrão associado a esta equação é 0,004 e o coeficiente de correlação é 0,97.

O diagrama ternário para este sistema é:

Figura 4.7: Diagrama ternário para o sistema hidroquinona, benzeno, éter etílico.

4.2.2. Sistema hidroquinona (HQ), t-butil-hidroquinona (TBHQ), éter etílico (ETOET).

A tabela 4.4 apresenta a composição global, densidade e índice de refração para o sistema ternário hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico para a fase líquida.

Tabela 4.4: Composição global, densidade e índice de refração para o sistema ternário hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico. Fase líquida.

COMPOSIÇÃO MÁSSICA EM % MÁSSICA $\pm 0,3$			DENSIDA DE (g/cm ³) $\pm 0,001$	ÍNDICE DE REFRAÇÃO (adim.) $\pm 0,0005$
%HQ	%TBHQ	%EtoET		
3,0	27,1	69,9	0,835	1,4150
6,2	25,0	68,8	0,847	1,4187
7,8	18,7	73,5	0,829	1,4100
10,3	16,5	73,2	0,821	1,4206
12,5	12,8	74,7	0,810	1,4370
13,3	9,1	77,6	0,808	1,4301
14,7	6,5	78,8	0,807	1,4150
13,2	3,3	83,5	0,791	1,3921
16,5	1,8	81,7	0,786	1,3980
13,7	9,1	77,2	0,821	1,4010
13,9	6,0	80,1	0,805	1,3970

A tabela 4.5 apresenta a composição global para o sistema ternário hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico para o conjunto sólido.

Tabela 4.5: Composição global para o sistema ternário hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico. Conjunto sólido.

HIDROQUINONA (% mássica) $\pm 0,3$	T BUTIL-HIDROQUINONA (% mássica) $\pm 0,3$	ÉTER ETÍLICO (% mássica) $\pm 0,3$
46,2	43,7	10,1
54,2	29,2	16,6
60,5	26,7	12,8
66,7	17,9	15,4
73,2	11,3	15,5
75,4	5,8	18,8
49,0	32,3	18,6
50,4	33,9	15,7
35,7	54,3	10,0
26,6	62,8	10,6
17,2	69,0	13,8
8,9	80,0	11,1
8,7	78,3	13,0

Feita uma análise dos dados da tabela 4.4 verificou-se que os valores de densidade em função de composição mássica para este sistema apresentavam melhor coeficiente de correlação do que aqueles representados pelo índice de refração em função da composição mássica. Para representar uma relação propriedade-composição, optou-se pela densidade das soluções. Os gráficos 4.8 a 4.10 apresentam essas relações. Após cada gráfico, mostra-se a equação que relaciona a densidade com a composição mássica para o sistema ternário hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico para a fase líquida.

Figura 4.8: Densidade em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema hidroquinona – t-butil-hidroquinona - éter etílico.

A equação para este gráfico é:

$$d = 0,858 - 0,00379 p_{HQ} \quad (42)$$

onde:

d é a densidade em g/cm^3 ;

p_{HQ} é a porcentagem em massa de hidroquinona.

O desvio padrão associado a esta equação é 0,009 e o coeficiente de correlação é 0,85.

Figura 4.9: Densidade em função da porcentagem mássica de t-butil-hidroquinona para o sistema hidroquinona – t-butil-hidroquinona - éter etílico.

A equação para este gráfico é:

$$d = 0,790 - 0,002 p_{\text{TBHQ}}$$

(43)

onde:

d é a densidade em g/cm^3 ;

p_{TBHQ} é a porcentagem em massa de hidroquinona.

O desvio padrão associado a esta equação é 0,004 e o coeficiente de correlação é 0,93.

Figura 4.10: Densidade em função da porcentagem mássica de éter etílico para o sistema hidroquinona – t-butil-hidroquinona - éter etílico.

A equação para este gráfico é:

$$d = 1,093 - 0,00365 p_{\text{ETOET}}$$

(44)

onde:

d é a densidade em g/cm^3 ;

p_{ETOET} é a porcentagem em massa de éter etílico.

O desvio padrão associado a esta equação é 0,03 e o coeficiente de correlação é 0,94.

Com os dados das tabelas 4.4 e 4.5, constrói-se o diagrama ternário para o sistema hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico como apresentado a seguir:

Figura 4.11: Diagrama ternário para o sistema hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico.

4.2.2.1. Verificação da técnica experimental para obtenção das curvas de separação para o conjunto sólido.

Para confirmar a metodologia experimental empregada na determinação das curvas de separação para o conjunto sólido, foram feitos outros dois conjuntos de ensaios para o sistema hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico, conforme metodologia descrita no capítulo 3 - Materiais e Métodos – item 3.2.2. No primeiro conjunto de ensaios, dissolveu-se tanto hidroquinona quanto t-butil-hidroquinona em éter etílico, tendo sido este último adicionado em excesso para promover a dissolução. Os erlenmeyers, nos quais as diversas amostras sintéticas foram preparadas, foram colocados em “shaker” para atingir o equilíbrio térmico, após o qual permitiu-se que houvesse a evaporação do éter etílico até a situação em que se verificava no sistema a presença de poucas gotas de líquido que se destacavam do conjunto sólido. Nesse instante, media-se a massa do erlenmeyer e por diferença de massa, determinava-se a massa de éter etílico que havia restado no sistema. A tabela 4.6 apresenta os resultados para a composição global para o sistema ternário hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico para o conjunto sólido, considerando os ensaios com diluição dos sólidos em éter etílico.

Tabela 4.6: Composição global para o sistema ternário hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico. Conjunto sólido. Ensaios com diluição dos sólidos em éter etílico.

HIDROQUINONA (% mássica) $\pm 0,3$	T BUTIL-HIDROQUINONA (% mássica) $\pm 0,3$	ÉTER ETÍLICO (% mássica) $\pm 0,3$
45,1	44,7	10,2
52,4	30,2	17,4
58,3	27,9	13,8
66,2	18,2	15,6
75,2	10,3	14,5
75,9	5,8	18,3
49,3	32,0	18,6
50,4	34,2	16,0
35,8	54,4	9,8
26,6	62,8	10,6
17,0	70,0	13,0
8,6	80,4	11,0
8,8	78,0	13,2

No segundo conjunto de ensaios, preparou-se uma mistura entre os dois sólidos – hidroquinona e t-butil-hidroquinona - não promovendo, desta vez, a homogeneização dos dois sólidos em contato. Após o estabelecimento do equilíbrio térmico deste conjunto, era efetuada a titulação com éter etílico, até o instante em que se tivesse alguma gota de líquido destacando-se do conjunto sólido. Nesse instante, determinava-se a massa do conjunto e por diferença com as massa conhecidas (erlenmeyer, hidroquinona e t-butil-hidroquinona) determinava-se a massa de éter etílico adicionada. A tabela 4.7 apresenta os resultados para a composição global para o sistema ternário hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico, para o conjunto sólido, em que os ensaios foram feitos sem a homogeneização dos sólidos

Tabela 4.7: Composição global para o sistema ternário hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico. Conjunto sólido. Ensaios sem homogeneização dos sólidos.

HIDROQUINONA (% mássica) $\pm 0,3$	T BUTIL-HIDROQUINONA (% mássica) $\pm 0,3$	ÉTER ETÍLICO (% mássica) $\pm 0,3$
46,2	43,7	10,1
54,0	29,0	17,0
61,5	25,9	12,6
66,9	18,0	15,1
72,8	10,7	16,5
75,4	5,8	18,8
49,0	32,3	18,7
50,0	34,3	15,7
34,9	54,1	11,0
27,5	62,2	10,3
17,2	69,0	13,8
9,0	80,4	10,6
8,8	77,2	14,0

Para a comparação dos valores apresentados nas tabela 4.5, 4.6 e 4.7 foi feito o gráfico mostrado na figura 4.12.

Figura 4.12: Gráficos comparativos das curvas de separação para o conjunto sólido composto por hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico (°) para os dados da tabela 4.5, (□) para os dados da tabela 4.6 e (Δ) para os dados da tabela 4.7.

Comparando-se os três gráfico, verifica-se que as curvas obtidas são muito semelhantes indicando que a técnica de obtenção dos dados referentes à curva para o conjunto sólido pode ser uma das três citadas sem que haja comprometimento do resultado final.

4.2.3. Sistema t-butil-hidroquinona (TBHQ), éter etílico (EToET) e benzeno (BZ)

A tabela 4.8 apresenta, os resultados obtidos para a composição global, densidade e índice de refração para o sistema ternário t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico para a fase líquida.

Tabela 4.8: Composição global, densidade e índice de refração para o sistema ternário t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico. Fase líquida.

COMPOSIÇÃO MÁSSICA EM % MÁSSICA $\pm 0,3$			DENSIDADE (g/cm ³) $\pm 0,001$	ÍNDICE DE REFRAÇÃO (adim.) $\pm 0,0005$
%TBHQ	%BZ	%EToET		
45,7	11,4	42,9	0,900	1,4584
44,9	5,0	50,1	0,892	1,4500
41,7	8,5	49,8	0,888	1,4477
41,7	10,9	47,4	0,888	1,4530
40,0	17,7	42,5	0,892	1,4596
40,8	4,7	54,5	0,873	1,4394
41,3	5,0	53,7	0,889	1,4410
43,8	11,0	45,2	0,899	1,4539
43,5	4,8	51,6	0,877	1,4458
39,3	16,9	43,8	0,896	1,4536
35,8	24,2	40,0	0,877	1,4570
35,7	24,5	39,8	0,891	1,4567
34,3	23,1	42,6	0,878	1,4550
33,8	33,8	32,4	0,885	1,4708
32,7	33,0	34,3	0,889	1,4628
29,2	29,2	45,6	0,875	1,4531
27,6	41,3	31,1	0,889	1,4650
27,1	41,0	31,9	0,877	1,4648
23,2	54,9	21,9	0,892	1,4770
22,1	51,8	26,1	0,873	1,4725
22,1	54,0	23,9	0,880	1,4725
21,2	53,0	25,8	0,869	1,4689
15,7	63,4	20,9	0,877	1,4744
15,1	60,5	24,4	0,863	1,4691
8,9	80,3	10,8	0,849	1,4833
8,1	97,4	18,5	0,838	1,4729

A tabela 4.9 apresenta os resultados obtidos para a composição global para o sistema ternário t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico para o conjunto sólido

Tabela 4.9: Composição global para o sistema ternário t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico. Conjunto sólido.

T-BUTIL-HIDROQUINONA (% mássica) $\pm 0,3$	BENZENO (% mássica) $\pm 0,3$	ÉTER ETÍLICO (% mássica) $\pm 0,3$
85,2	13,1	1,7
77,5	21,7	0,8
78,0	13,8	8,2
86,0	5,4	8,6
88,2	3,2	8,6
77,8	17,6	4,6
81,1	10,8	8,1
83,5	12,4	4,1
75,8	19,7	4,5
78,7	13,9	7,4
85,1	4,7	10,2
85,5	3,1	11,4
75,9	15,7	8,3
83,1	9,9	7,0
76,6	13,5	9,9
80,6	13,6	5,8

Com os dados da tabela 4.8, foram construídos os gráficos das figuras 4.13 a 4.15 que são mostrados, a seguir, com as respectivas equações representativas da propriedade considerada em função da composição. As equações representativas relacionam o índice de refração em função da composição mássica do sistema ternário. Para este sistema, esta foi a propriedade que melhor caracterizou a composição. Os resultados do coeficiente de correlação entre densidade e composição não foram satisfatórios.

Figura 4.13: Índice de refração em função da porcentagem mássica de t-butil-hidroquinona para o sistema t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico.

A equação para este gráfico é:

$$n = 1,4870 - 0,000829 p_{TBHQ} \quad (45)$$

onde:

n é o índice de refração (adimensional);

p_{TBHQ} é a porcentagem em massa de t-butil-hidroquinona.

O desvio padrão associado a esta equação é 0,003 e o coeficiente de correlação é 0,89.

Figura 4.14: Índice de refração em função da porcentagem mássica de benzeno para o sistema t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico.

A equação para este gráfico é:

$$n = 1,4468 - 0,000438 p_{BZ} \quad (46)$$

onde:

n é o índice de refração (adimensional);

p_{BZ} é a porcentagem em massa de benzeno.

O desvio padrão associado a esta equação é 0,001 e o coeficiente de correlação é 0,984.

Figura 4.15: Índice de refração em função da porcentagem mássica de éter etílico para o sistema t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico.

A equação para este gráfico é:

$$n = 1,4930 - 0,000885 p_{ETOET} \quad (47)$$

onde:

n é o índice de refração (adimensional);

p_{ETOET} é a porcentagem em massa de éter etílico.

O desvio padrão associado a esta equação é 0,002 e o coeficiente de correlação é 0,98.

Com os dados da tabela 4.8, que apresenta a composição global, densidade e índice de refração para o sistema ternário t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico para a fase líquida, e 4.9, que apresenta os resultados para a composição global para o sistema ternário t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico para o conjunto sólido, constrói-se o diagrama ternário para o sistema t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico, como mostrado na figura 4.16

Figura 4.16: Diagrama ternário para o sistema t-butil-hidroquinona, éter etílico e benzeno.

4.2.4. Sistema hidroquinona (HQ), t-butil-hidroquinona (TBHQ), benzeno (BZ).

Este diagrama de equilíbrio apresenta somente uma curva de separação que é a curva para o conjunto sólido, não apresentando uma situação em que se tenha uma monofase líquida. Tal fato deve-se a que a hidroquinona é praticamente insolúvel em benzeno. Desta forma, sempre haverá a presença de um sólido quando se tem este sistema. A tabela 4.10 apresenta os dados experimentais obtidos para a composição global do sistema ternário hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno para o conjunto sólido.

Tabela 4.10: Composição global para o sistema ternário hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno. Conjunto sólido.

HIDROQUINONA (% mássica) $\pm 0,3$	T-BUTIL-HIDROQUINONA (% mássica) $\pm 0,3$	BENZENO (% mássica) $\pm 0,3$
41,8	41,8	16,4
45,9	36,1	18,0
45,9	31,5	22,5
54,6	25,8	19,6
60,7	15,5	23,8
65,8	7,9	26,3
32,0	48,0	20,0
22,0	51,0	27,0
14,3	57,1	28,6
7,5	67,7	24,8
22,8	53,1	24,1
13,8	59,9	26,3
7,4	66,2	26,5
38,2	41,2	20,6
39,3	35,7	25,0
32,0	48,0	20,0

A figura 4.17 apresenta o diagrama ternário para o sistema hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico.

Figura 4.17: Diagrama ternário para o sistema hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico.

4.3. Linhas de União dos diagramas ternários.

As linhas de união foram construídas para os sistemas hidroquinona, benzeno e éter etílico; t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico; hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico. Para o sistema hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno, as linhas de união são construídas da seguinte forma: quando a proporção benzeno/t-butil-hidroquinona proporcionar a solubilidade total de t-butil-hidroquinona

em benzeno, o conjunto sólido compõe-se de hidroquinona com benzeno. Quando a proporção entre benzeno e t-butil-hidroquinona exceder a solubilidade de t-butil-hidroquinona em benzeno, uma das fases será benzeno com t-butil-hidroquinona na condição limite de solubilidade e a outra será um sólido em que se tem hidroquinona e t-butil-hidroquinona com benzeno. A seguir estão listadas a composição global do sistema, a densidade da fase líquida e o índice de refração dessa mesma fase para os sistemas ternários:

-hidroquinona, éter etílico e benzeno;

-t-butil-hidroquinona, éter etílico e benzeno;

-hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico.

A tabela 4.11 apresenta os dados de composição mássica global, densidade e índice de refração para o sistema hidroquinona, éter etílico e benzeno.

Tabela 4.11: Linhas de união do sistema hidroquinona, éter etílico e benzeno.

COMPOSIÇÃO MÁSSICA (% em massa) $\pm 0,3$			DENSIDADE (g/cm^3) $\pm 0,001$	ÍNDICE DE REFRAÇÃO (adim.) $\pm 0,0005$
%HQ	%BZ	%ETOET		
50,0	40,0	10,0	0,910	1,4364
49,7	45,2	5,1	0,912	1,4351
49,3	35,9	14,8	0,928	1,4360
49,3	30,9	19,7	0,902	1,4369
50,0	25,0	25,0	0,920	1,4371
49,5	20,8	29,7	0,888	1,4340
49,7	15,3	35,0	0,899	1,4268
49,9	10,4	39,7	0,895	1,4300
49,8	5,3	44,9	0,870	1,4274
49,8	45,1	5,1	0,937	1,4351
49,9	40,0	10,1	0,933	1,4351
50,2	35,1	14,6	0,871	1,4360
49,9	29,9	19,9	0,920	1,4361
50,0	25,0	25,0	0,920	1,4349
50,0	20,0	30,0	0,912	1,4345
50,0	15,0	35,0	0,892	1,4325
50,0	10,0	40,0	0,902	1,4300
50,3	5,0	44,5	0,884	1,4265
49,9	5,2	44,9	0,823	1,4201
50,0	15,0	35,0	0,837	1,4278
49,8	5,1	45,1	0,847	1,4172
50,1	24,9	25,0	0,841	1,4420
50,0	25,0	25,0	0,845	1,4419
49,9	25,1	25,0	0,847	1,4405

Com esses valores e utilizando-se as equações que relacionam densidade com composição e índice de refração com composição (equações 36 a 41), foram obtidas as composições da fase líquida conforme é apresentado na tabela 4.12.

Tabela 4.12: Composições da fase líquida em contato com o conjunto sólido a serem utilizadas na construção das linhas de união para o sistema hidroquinona, éter etílico e benzeno.

DENSIDADE (em g/cm3)	COMPOSIÇÃO MÁSSICA (em % mássica) ±0,3			ÍNDICE DE REFRAÇÃO (adim.)	COMPOSIÇÃO MÁSSICA (em % mássica) ±0,3		
±0,001	%HQ	%ETOET	%BZ	±0,0005	%HQ	%ETOET	%BZ
0,910	61,2	179,2	-132,4	1,4364	3,0	43,7	51,7
0,912	62,1	181,5	-135,5	1,4351	3,7	45,0	49,8
0,928	69,7	200,0	-160,4	1,4360	3,2	44,1	51,1
0,902	57,4	169,9	-119,9	1,4369	2,7	43,2	52,4
0,920	65,9	190,8	-147,9	1,4371	2,6	43,0	52,7
0,888	50,8	153,8	-98,1	1,4340	4,3	46,1	48,2
0,899	56,0	166,5	-115,3	1,4268	8,2	53,4	37,6
0,895	54,1	161,8	-109,0	1,4300	6,5	50,2	42,3
0,870	42,2	132,9	-70,1	1,4274	7,9	52,8	38,4
0,937	74,0	210,4	-174,5	1,4351	3,7	45,0	49,8
0,933	72,1	205,8	-168,2	1,4351	3,7	45,0	49,8
0,871	42,7	134,1	-71,7	1,4360	3,2	44,1	51,1
0,920	65,9	190,8	-147,9	1,4361	3,2	44,0	51,2
0,920	65,9	190,8	-147,9	1,4349	3,8	45,2	49,5
0,912	62,1	181,5	-135,5	1,4345	4,0	45,6	48,9
0,892	52,7	158,4	-104,4	1,4325	5,1	47,6	45,9
0,902	57,4	169,9	-119,9	1,4300	6,5	50,2	42,3
0,884	48,9	149,1	-91,9	1,4265	8,4	53,7	37,1
0,823	19,9	78,6	3,1	1,4201	11,9	60,1	27,7
0,837	26,6	94,8	-18,7	1,4278	7,7	52,4	39,0
0,847	31,3	106,4	-34,3	1,4172	13,4	63,0	23,4
0,841	28,5	99,4	-24,9	1,4420	-0,1	38,1	59,9
0,845	30,4	30,4	104,0	1,4419	-4x10 ⁻⁵	38,2	59,8
0,847	31,3	106,4	-34,3	1,4405	0,8	39,6	57,7

Como se pode observar, os resultados obtidos a partir dos valores de densidade não são adequados à construção das linhas de união, uma vez que as composições devem ser todas positivas e inferiores a 100%. Tal fato observado referente aos dados de densidade pode ser justificado pela presença no sistema de duas substâncias com alta volatilidade (éter etílico e benzeno). Como para se determinar a densidade é preciso colocar as amostras em picnômetro e deixá-los em repouso para atingir-se o equilíbrio térmico, ocorre uma variação grande de composição durante tal período em virtude da evaporação dessas substâncias citadas. Já com relação aos valores obtidos a partir dos dados de índice de refração, verifica-se serem coerentes com as restrições impostas pelo próprio sistema (valores positivos para a composição e inferiores a 100%, a menos dos valores para as duas maiores porcentagens de benzeno). Assim, para este sistema, as linhas de união serão definidas pelas composições determinadas a partir dos dados de índice de refração. Na figura 4.18, procurou-se localizar as linhas de união desse sistema ternário.

Figura 4.18: Diagrama ternário com linhas de união para o sistema hidroquinona, benzeno e éter etílico.

Para o sistema o sistema t-butil-hidroquinona, éter etílico e benzeno, a tabela 4.13 apresenta os valores de composição global estabelecida e a densidade e o índice de refração obtidos para a fase líquida formada no equilíbrio bifásico.

Tabela 4.13: Linhas de união do sistema t-butil-hidroquinona, éter etílico e benzeno.

COMPOSIÇÃO MÁSSICA (% mássica) $\pm 0,3$			DENSIDADE (g/ cm ³) $\pm 0,001$	ÍNDICE DE REFRAÇÃO (adim.) $\pm 0,0005$
%TBHQ	%BZ	%ETOET		
49,9	45,1	5,0	0,871	1,4910
49,8	39,7	10,5	0,898	1,4859
49,9	35,1	15,0	0,885	1,4840
49,9	30,0	20,1	0,916	1,4810
59,8	19,9	20,3	0,920	1,4790
60,0	15,0	25,0	0,930	1,4762
60,0	10,0	30,0	0,932	1,4740
60,2	5,1	34,7	0,948	1,4716
59,3	21,0	19,7	0,928	1,4790
59,9	15,2	24,9	0,930	1,4764
60,1	10,0	29,9	0,940	1,4749
59,9	5,0	35,1	0,944	1,4718
50,0	25,0	25,0	0,926	1,4790

Como já comentado anteriormente, os dados de densidade não representam bem este sistema. Portanto, com os dados de índice de refração, e, ainda, empregando-se as equações 45 a 47 que permitem relacionar índice de refração com composição para o sistema aqui apresentado (t-butil-hidroquinona, benzeno, éter etílico) foram obtidas as composições da fase líquida mostradas na tabela 4.14.

Tabela 4.14: Composição da fase líquida presente no equilíbrio bifásico para o sistema t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico.

ÍNDICE DE REFRAÇÃO (adim.) $\pm 0,0005$	COMPOSIÇÃO MÁSSICA (% mássica) $\pm 0,3$		
	%TBHQ	%BZ	%ETOET
1,4910	-4,8	100,9	2,3
1,4859	1,3	89,3	8,0
1,4840	3,6	84,9	10,2
1,4810	7,2	78,1	13,6
1,4790	9,6	73,5	15,8
1,4762	13,0	67,1	19,0
1,4740	15,7	62,1	21,5
1,4716	18,6	56,6	24,2
1,4790	9,7	73,5	15,8
1,4764	12,8	67,6	18,8
1,4749	14,6	64,2	20,5
1,4718	18,3	57,1	24,0
1,4790	9,7	73,5	15,8

Aqui, verifica-se uma incoerência para o primeiro ponto que apresenta um valor negativo para composição o que poderia indicar que a fase líquida apresenta uma quantidade muito pequena de sólido e que, neste caso, poderia ser desprezível frente às outras quantidades de benzeno e éter etílico que foram estimadas.

A figura 4.19 mostra o diagrama ternário para o sistema t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico com algumas linhas de união obtidas.

Figura 4.19: Diagrama ternário para o sistema t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico com algumas linhas de união.

Para o sistema hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico, a tabela 4.15 apresenta os dados de composição mássica global do sistema, a densidade e o índice de refração da fase líquida obtida no equilíbrio.

Tabela 4.15: Linhas de união do sistema hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico.

COMPOSIÇÃO MÁSSICA (% mássica) $\pm 0,3$			DENSIDADE (g/ cm ³) $\pm$ 0,001	ÍNDICE DE REFRAÇÃO (adim.) $\pm 0,0005$
%HQ	%TBHQ	%ETOET		
45,4	4,5	50,1	0,809	1,4089
41,0	4,0	55,0	0,807	1,4090
50,0	34,8	15,2	0,858	1,4201
51,0	29,0	20,0	0,851	1,4200
49,9	24,8	25,3	0,827	1,4150
49,0	21,2	29,8	0,823	1,4211
50,5	14,7	34,8	0,821	1,4110
49,8	9,2	41,0	0,814	1,4121
50,3	4,5	45,2	0,813	1,4103
44,6	15,1	40,3	0,819	1,4100

Com os dados da tabela 4.15, considerando-se apenas os valores de densidade para o sistema, e com as equações determinadas para o sistema hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico (equações 42 a 44) que relacionam densidade com composição em termos de porcentagem mássica, constrói-se a tabela 4.16 que apresenta as composições da fase líquida que está em contato com o conjunto sólido presente nos diversos sistemas estabelecidos. Como os valores para as composições não somam 100%, e considerando que o coeficiente de correlação para a equação de densidade em função da composição de hidroquinona foi 0,85 (menor que 0,93 e 0,94, valores dos coeficientes de correlação para as equações que envolveram t-butil-hidroquinona e éter etílico, respectivamente), esta composição foi determinada por diferença de 100%.

Tabela 4.16: Composição da fase líquida obtida, a partir de densidade e índice de refração, no equilíbrio bifásico para o sistema hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico.

DENSIDADE (g/cm ³) ± 0,001	COMPOSIÇÃO (%mássica) ± 0,3			COMPOSIÇÃO PARA HQ ESTIMADA POR DIFERENÇA
	%HQ	%TBHQ	%ETOET	%HQ
0,809	12,9	9,4	52,3	38,3
0,807	13,4	8,4	52,8	38,8
0,858	3X10-6	34,1	38,9	27,0
0,851	1,8	30,5	40,8	28,7
0,827	8,2	18,2	47,3	34,5
0,823	9,2	16,5	48,4	35,1
0,821	9,7	15,6	49,0	35,4
0,814	11,6	12,0	50,9	37,1
0,813	11,8	11,3	51,2	37,5
0,819	10,3	14,5	49,5	36,0

A figura 4.20 apresenta o diagrama de equilíbrio de fases para o sistema hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico com algumas linhas de união obtidas assinaladas.

Figura 4.20: Diagrama ternário para o sistema hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico com algumas linhas de união assinaladas.

Com relação às linhas de união do sistema hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno, a discussão foi apresentada no início do capítulo e a figura 4.21 mostra algumas linhas de união para esse sistema.

Figura 4.21: Diagrama ternário para o sistema hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno com algumas linhas de união.

4.4. Sistemas quaternários

Os sistemas quaternários foram construídos conforme as matrizes de ensaios descritas no capítulo 3. As tabelas de 4.17 a 4.25 mostram a composição global do sistema, a densidade da solução e o índice de refração da mesma. Após cada tabela, são apresentados os gráficos de uma das propriedades medidas (densidade ou índice de refração) em função da composição de hidroquinona no sistema e os gráficos da

composição dos outros componentes em função da composição de hidroquinona. Para cada gráfico de propriedade em função da porcentagem mássica de hidroquinona é apresentada, também, a equação. Esta equação foi colocada como sendo a porcentagem em massa em função da propriedade. O uso da função nesta forma é justificado pela facilidade de se obter uma estimativa da composição do sistema, tendo-se, como dado, o valor da propriedade. Portanto, tendo-se o valor da propriedade, determina-se a composição associada.

A tabela 4.17 apresenta os resultados para a composição global do sistema, densidade e índice de refração para um sistema onde a massa de hidroquinona é fixada em 10% da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno.

Tabela 4.17: Composição global do sistema, densidade e índice de refração para um sistema onde a massa de hidroquinona é fixada em 10% da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno.

COMPOSIÇÃO GLOBAL (%mássica) $\pm 0,3$				DENSIDADE (g/ cm ³) $\pm 0,001$	ÍNDICE DE REFRAÇÃO (adim.) $\pm 0,0005$
%HQ	%TBHQ	%BZ	%EToET		
6,3	3,0	51,2	39,5	0,824	1,4444
6,6	3,3	56,5	33,6	0,815	1,4504
6,5	12,9	45,6	35,0	0,814	1,4371
6,5	12,3	43,1	38,2	0,847	1,4490
6,1	6,1	48,8	39,0	0,829	1,4446
6,7	6,4	51,6	35,3	0,841	1,4485
5,7	8,5	43,0	42,7	0,823	1,4410
6,3	9,5	48,3	35,9	0,842	1,4509
5,9	14,7	38,6	40,7	0,841	1,4459
5,9	15,0	38,5	40,6	0,845	1,4472
5,6	17,2	33,9	43,2	0,847	1,4441
5,6	16,9	34,2	43,2	0,849	1,4445
5,6	19,4	30,6	44,4	0,845	1,4450
6,1	21,5	33,3	39,1	0,850	1,4540
6,0	24,6	30,2	39,2	0,862	1,4560
5,5	22,5	28,1	43,9	0,845	1,4460
5,4	24,3	24,3	45,9	0,871	1,4455

TABELA 4.17: Composição global do sistema, densidade e índice de refração para a um sistema onde a massa de hidroquinona é fixada em 10% da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno (continuação).

COMPOSIÇÃO GLOBAL (%mássica) $\pm 0,3$				DENSIDADE (g/ cm ³) $\pm 0,001$	ÍNDICE DE REFRAÇÃO (adim.) $\pm 0,0005$
%HQ	%TBHQ	%BZ	%EToET		
5,7	26,4	21,1	47,2	0,871	1,4435
5,3	27,3	21,9	45,4	0,868	1,4530
5,5	27,2	17,2	50,7	0,861	1,4390
4,9	27,6	17,8	49,5	0,861	1,4417
5,0	31,0	15,5	48,1	0,863	1,4430
5,4	31,5	15,3	48,1	0,870	1,4440
5,1	29,7	11,7	54,0	0,859	1,4360
4,6	32,7	12,6	49,7	0,872	1,4430
5,0	31,8	10,2	53,2	0,868	1,4374
4,8	36,4	10,6	47,8	0,881	1,4480
5,2	39,0	7,8	48,1	0,896	1,4510
5,2	35,3	7,1	52,9	0,871	1,4430
4,7	35,9	4,5	55,2	0,862	1,4371
4,5	36,2	5,7	54,2	0,877	1,4389
4,5	39,7	2,3	53,0	0,889	1,4419
4,9	42,3	2,7	50,0	0,896	1,4468

Com os valores apresentados na tabela 4.17, torna-se possível a determinação das equações que permitem relacionar composição com uma propriedade que

caracterize o sistema aqui considerado. Para este caso, a densidade foi a propriedade que melhor representou tal sistema. Com as equações 49 a 51, que representam os gráficos das figuras 4.22 a 4.25 tem-se a representação das composições de um corte feito na superfície de separação para o caso em que a hidroquinona representa 10% em massa do sistema composto inicialmente por hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno.

Figura 4.22: Densidade em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 10% em massa de hidroquinona.

A equação para esta situação é:

$$p_{HQ} = 25,32 - 23,11d \quad (48)$$

onde:

p_{HQ} representa a porcentagem mássica de hidroquinona;

d representa a densidade da solução.

Para esta equação, o coeficiente de correlação obtido é 0,78 e o desvio padrão é 0,4.

Figura 4.23: Porcentagem mássica de t-butil-hidroquinona em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 10% em massa de hidroquinona.

A equação para esta situação é:

$$p_{TBHQ} = 111,14 - 15,88 p_{HQ} \quad (49)$$

onde:

p_{TBHQ} representa a porcentagem mássica de t-butil-hidroquinona;

p_{HQ} representa a porcentagem mássica de hidroquinona;

Para esta equação, o coeficiente de correlação obtido é 0,88 e o desvio padrão é 5.

Figura 4.24: Porcentagem mássica de benzeno em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 10% em massa de hidroquinona.

A equação para esta situação é:

$$p_{BZ} = -106,62 + 23,99 p_{HQ} \quad (50)$$

onde:

p_{BZ} representa a porcentagem mássica de benzeno;

p_{HQ} representa a porcentagem mássica de hidroquinona;

Para esta equação, o coeficiente de correlação obtido é 0,92 e o desvio padrão é

6.

Figura 4.25: Porcentagem mássica de éter etílico em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 10% em massa de hidroquinona.

A equação para esta situação é:

$$p_{ETOET} = 95,20 - 9,06 p_{HQ} \quad (51)$$

onde:

p_{ETOET} representa a porcentagem mássica de éter etílico;

p_{HQ} representa a porcentagem mássica de hidroquinona;

Para esta equação, o coeficiente de correlação obtido é 0,92 e o desvio padrão é

2.

A tabela 4.18 apresenta os resultados para a composição global do sistema, densidade e índice de refração para um sistema onde a massa de hidroquinona é fixada em 20% da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno.

Tabela 4.18: Composição global do sistema, densidade e índice de refração para um sistema onde a massa de hidroquinona é fixada em 20% da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno.

COMPOSIÇÃO GLOBAL (%mássica) $\pm 0,3$				DENSIDADE (g/ cm ³) $\pm 0,001$	ÍNDICE DE REFRAÇÃO (adim.) $\pm 0,0005$
%HQ	%TBHQ	%BZ	%EToET		
10,1	2,5	37,8	49,6	0,841	1,4351
10,7	2,7	40,5	46,1	0,833	1,4360
9,7	5,6	34,1	50,6	0,832	1,4335
11,1	5,4	38,2	45,3	0,836	1,4379
8,9	6,7	29,2	55,2	0,830	1,4261
10,0	7,5	32,6	49,9	0,832	1,4340
9,2	9,2	28,1	53,5	0,829	1,4309
10,2	10,2	30,6	49,0	0,838	1,4365
8,8	10,9	24,1	56,2	0,823	1,4284
11,9	14,8	32,6	40,7	0,856	1,4450
9,7	14,5	24,2	51,6	0,849	1,4348
11,7	17,6	29,3	41,3	0,875	1,4490
8,8	16,0	19,8	55,4	0,835	1,4292
11,5	20,2	25,9	42,4	0,873	1,4445
9,5	19,1	19,1	52,2	0,863	1,4367
10,2	20,7	20,4	48,7	0,863	1,4400
9,1	21,2	16,4	53,2	0,857	1,4361
9,8	22,5	17,2	50,5	0,869	1,4390
8,5	21,2	12,9	57,4	0,847	1,4295
9,4	23,9	14,3	52,3	0,863	1,4395
9,2	25,3	11,5	54,0	0,865	1,4391
9,0	24,0	10,9	56,1	0,856	1,4321
8,2	24,8	8,8	58,2	0,854	1,4312
8,6	25,7	8,8	57,0	0,861	1,4349
7,9	25,5	5,9	60,7	0,850	1,4292
9,8	31,9	7,6	50,7	0,892	1,4442
7,9	27,9	4,0	65,1	0,853	1,4300
9,3	32,4	4,6	53,7	0,884	1,4420
8,4	31,1	2,3	58,2	0,867	1,4330
9,2	34,4	2,3	54,0	0,889	1,4400

Com os valores apresentados na tabela 4.18, torna-se possível a determinação das equações que permitem relacionar composição com uma propriedade que caracterize o sistema aqui considerado. Para este caso, o índice de refração foi a propriedade que melhor representou tal sistema. Com as equações 52 a 54, que representam os gráficos das figuras 4.26 a 4.28 tem-se a representação das composições de um corte feito na superfície de separação para o caso em que a hidroquinona representa 20% em massa do sistema composto inicialmente por hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno. A equação para expressar a composição de t-butil-hidroquinona em função do índice de refração apresentou-se com coeficiente de correlação muito baixo. Por este motivo, tal composição pode ser obtida considerando o fato de que a somatória das composições deve ser 100% e a porcentagem mássica para t-butil-hidroquinona neste caso é obtida por diferença.

Figura 4.26: Índice de refração em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 20% em massa de hidroquinona.

A equação para esta situação é:

$$p_{HQ} = -193,13 + 141,15n \quad (52)$$

onde:

p_{HQ} representa a porcentagem mássica de hidroquinona;

n representa o índice de refração da solução.

Para esta equação, o coeficiente de correlação obtido é 0,75 e o desvio padrão é 0,7.

Figura 4.27: Porcentagem mássica de benzeno em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 20% em massa de hidroquinona.

A equação para esta situação é:

$$p_{BZ} = -194,80 + 36,74 p_{HQ} - 1,476 p_{HQ}^2 \quad (53)$$

onde:

p_{BZ} representa a porcentagem mássica de benzeno;

p_{HQ} representa a porcentagem mássica de hidroquinona;

Para esta equação, o coeficiente de correlação obtido é 0,71 e o desvio padrão é

9.

Figura 4.28: Porcentagem mássica de éter etílico em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 20% em massa de hidroquinona.

A equação para esta situação é:

$$p_{ETOET} = 132,44 - 11,48p_{HQ} + 0,319p_{HQ}^2 \quad (54)$$

onde:

p_{ETOET} representa a porcentagem mássica de éter etílico;

p_{HQ} representa a porcentagem mássica de hidroquinona;

Para esta equação, o coeficiente de correlação obtido é 0,99 e o desvio padrão é 0,9.

A tabela 4.19 apresenta os resultados para a composição global do sistema, densidade e índice de refração para um sistema onde a massa de hidroquinona é fixada em 30% da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno.

Tabela 4.19: Composição global do sistema, densidade e índice de refração para a um sistema onde a massa de hidroquinona é fixada em 30% da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno.

COMPOSIÇÃO GLOBAL (%mássica)				DENSIDADE (g/ cm ³)	ÍNDICE DE REFRAÇÃO (adim.)
%HQ	%TBHQ	%BZ	%EToET		
14,7	2,5	31,9	50,9	0,826	1,4311
13,6	2,3	29,4	54,8	0,820	1,4267
13,9	4,9	27,8	53,4	0,829	1,4288
14,3	4,8	28,8	52,1	0,839	1,4304
11,5	5,8	21,3	61,4	0,810	1,4190
12,5	8,3	20,8	58,4	0,833	1,4245
13,1	8,7	22,3	55,9	0,829	1,4284
13,3	8,9	22,2	55,7	0,837	1,4299
12,7	11,0	19,2	57,1	0,837	1,4293
13,2	11,0	19,8	55,9	0,845	1,4300
12,8	10,7	19,7	56,8	0,840	1,4279
12,4	12,6	16,9	58,1	0,835	1,4281
13,2	13,2	17,8	55,9	0,845	1,4325
11,9	13,9	14,3	59,9	0,835	1,4261
12,0	14,0	14,0	60,0	0,839	1,4260
11,5	15,5	11,7	61,2	0,778	1,4248
11,8	15,7	11,8	60,7	0,839	1,4248
11,1	16,9	9,4	62,6	0,829	1,4248
12,8	19,9	10,9	56,3	0,863	1,4360
11,7	19,5	7,8	61,0	0,839	1,4285
12,8	21,3	8,5	57,4	0,856	1,4329
11,1	20,4	5,6	62,9	0,842	1,4255
13,4	24,5	6,7	55,5	0,882	1,4380
11,6	23,2	3,9	61,3	0,855	1,4291
12,2	24,5	4,1	59,2	0,856	1,4341
11,1	24,0	2,2	62,7	0,853	1,4257
11,6	25,1	2,1	61,1	0,859	1,4290

Com os valores apresentados na tabela 4.19, torna-se possível a determinação das equações que permitem relacionar composição com uma propriedade que caracterize o sistema aqui considerado. Para este caso, o índice de refração foi a propriedade que melhor representou tal sistema. Com as equações 55 a 57, que representam os gráficos das figuras 4.29 a 4.31 tem-se a representação das composições

de um corte feito na superfície de separação para o caso em que a hidroquinona representa 30% em massa do sistema composto inicialmente por hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno. A equação para expressar a composição de t-butil-hidroquinona em função do índice de refração apresentou-se com coeficiente de correlação muito baixo. Por este motivo, tal composição pode ser obtida considerando o fato de que a somatória das composições deve ser 100% e a porcentagem mássica para t-butil-hidroquinona neste caso é obtida por diferença.

Figura 4.29: Índice de refração em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 30% em massa de hidroquinona.

A equação para esta situação é:

$$p_{HQ} = -168,77 + 126,93n \quad (55)$$

onde:

p_{HQ} representa a porcentagem mássica de hidroquinona;

n representa o índice de refração da solução.

Para esta equação, o coeficiente de correlação obtido é 0,52 e o desvio padrão é 0,9.

Figura 4.30: Porcentagem mássica de benzeno em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 30% em massa de hidroquinona.

A equação para esta situação é:

$$p_{BZ} = -66,76 + 6,67 p_{HQ} \quad (56)$$

onde:

p_{BZ} representa a porcentagem mássica de t-butil-hidroquinona;

p_{HQ} representa a porcentagem mássica de hidroquinona;

Para esta equação, o coeficiente de correlação obtido é 0,75 e o desvio padrão é

6.

Figura 4.31: Porcentagem mássica de éter etílico em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 30% em massa de hidroquinona.

A equação para esta situação é:

$$p_{ETOET} = 99,51 - 3,31p_{HQ} \quad (57)$$

onde:

p_{ETOET} representa a porcentagem mássica de éter etílico;

p_{HQ} representa a porcentagem mássica de hidroquinona;

Para esta equação, o coeficiente de correlação obtido é 0,996 e o desvio padrão é 0,3.

A tabela 4.20 apresenta os resultados para a composição global do sistema, densidade e índice de refração para um sistema onde a massa de hidroquinona é fixada em 40% da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno.

Tabela 4.20: Composição global do sistema, densidade e índice de refração para a um sistema onde a massa de hidroquinona é fixada em 40% da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno.

COMPOSIÇÃO GLOBAL (%mássica) $\pm 0,3$				DENSIDADE (g/ cm ³) $\pm 0,001$	ÍNDICE DE REFRAÇÃO (adim.) $\pm 0,0005$
%HQ	%TBHQ	%BZ	%EToET		
13,8	1,7	19,0	65,5	0,841	1,4141
18,4	2,3	25,3	53,9	0,836	1,4305
14,4	3,6	18,2	63,8	0,822	1,4187
17,9	4,5	22,4	55,3	0,841	1,4290
15,1	5,6	16,9	62,3	0,829	1,4209
16,0	6,0	18,0	60,0	0,841	1,4250
14,0	7,0	14,0	65,0	0,819	1,4180
15,8	7,9	15,8	60,6	0,841	1,4328
11,5	7,2	10,2	71,1	0,814	1,4133
16,5	10,3	14,4	58,8	0,857	1,4312
13,7	10,3	10,3	65,7	0,825	1,4181
15,0	11,3	11,3	62,5	0,840	1,4230
12,9	11,3	8,2	67,6	0,827	1,4150
15,4	13,5	9,8	61,3	0,850	1,4263
15,3	15,3	8,2	61,2	0,847	1,4281
15,4	15,2	7,6	61,9	0,855	1,4250
14,5	16,5	5,6	63,5	0,844	1,4276
13,2	16,5	3,3	66,9	0,836	1,4196
11,4	14,3	3,0	71,3	0,794	1,4091
13,7	17,2	3,6	65,5	0,845	1,4223
13,9	19,1	2,1	64,9	0,843	1,4220
11,4	15,5	1,6	71,5	0,809	1,4075
14,2	19,5	1,9	64,4	0,853	1,4251

Com os valores apresentados na tabela 4.20, torna-se possível a determinação das equações que permitem relacionar composição com uma propriedade que caracterize o sistema aqui considerado. Para este caso, o índice de refração foi a propriedade que melhor representou tal sistema. Com as equações 58 a 60, que representam os gráficos das figuras 4.32 a 4.34 tem-se a representação das composições de um corte feito na superfície de separação para o caso em que a hidroquinona representa 40% em massa do sistema composto inicialmente por hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno. A equação para expressar a composição de t-butil-hidroquinona em função do índice de refração apresentou-se com coeficiente de correlação muito baixo. Por este motivo, tal composição pode ser obtida considerando o fato de que a somatória das composições deve ser 100% e a porcentagem mássica para t-butil-hidroquinona neste caso é obtida por diferença.

Figura 4.32: Índice de refração em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 40% em massa de hidroquinona.

A equação para esta situação é:

$$p_{HQ} = -311,92 + 229,54n \quad (58)$$

onde:

p_{HQ} representa a porcentagem mássica de hidroquinona;

n representa o índice de refração da solução;

Para esta equação, o coeficiente de correlação obtido é 0,88 e o desvio padrão é 0,9.

Figura 4.33: Porcentagem mássica de benzeno em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 40% em massa de hidroquinona.

A equação para esta situação é:

$$p_{BZ} = -27,30 + 2,62 p_{HQ}$$

(59)

onde:

p_{BZ} representa a porcentagem mássica de benzeno;

p_{HQ} representa a porcentagem mássica de hidroquinona;

Para esta equação, o coeficiente de correlação obtido é 0,70 e o desvio padrão é

5.

Figura 4.34: Porcentagem mássica de éter etílico em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 40% em massa de hidroquinona.

A equação para esta situação é:

$$p_{ETOET} = 99,58 - 2,48 p_{HQ} \quad (60)$$

onde:

p_{ETOET} representa a porcentagem mássica de éter etílico;

p_{HQ} representa a porcentagem mássica de hidroquinona;

Para esta equação, o coeficiente de correlação obtido é 0,999 e o desvio padrão é 0,2.

A tabela 4.21 apresenta os resultados para a composição global do sistema, densidade e índice de refração para um sistema onde a massa de hidroquinona é fixada em 50% da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno.

Tabela 4.21: Composição global do sistema, densidade e índice de refração para a um sistema onde a massa de hidroquinona é fixada em 50% da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno.

COMPOSIÇÃO GLOBAL (%mássica)				DENSIDADE (g/ cm ³)	ÍNDICE DE REFRAÇÃO (adim.)
%HQ	%TBHQ	%BZ	%EToET		
16,4	1,6	14,9	67,0	0,822	1,4132
18,2	1,8	16,4	63,5	0,831	1,4200
17,8	3,6	14,3	64,3	0,829	1,4182
14,2	2,8	11,4	71,6	0,802	1,4044
16,2	5,2	11,4	67,2	0,819	1,4164
14,8	4,4	10,3	70,5	0,808	1,4075
14,9	6,0	9,0	70,1	0,819	1,4105
14,0	5,6	8,6	71,8	0,717	1,4055
14,0	7,0	7,0	72,0	0,814	1,4081
15,3	7,6	7,6	69,5	0,817	1,4110
14,8	8,9	7,0	69,3	0,831	1,4122
15,4	9,3	6,2	69,1	0,824	1,4123
14,5	10,1	4,3	71,1	0,814	1,4095
14,4	11,5	2,9	71,3	0,823	1,4105
12,6	10,2	3,2	74,0	0,802	1,4025
15,3	13,7	1,5	69,5	0,837	1,4161
13,6	12,2	1,4	72,9	0,813	1,4080

Com os valores apresentados na tabela 4.21, torna-se possível a determinação das equações que permitem relacionar composição com uma propriedade que caracterize o sistema aqui considerado. Para este caso, o índice de refração foi a propriedade que melhor representou tal sistema. Com as equações 61 a 63, que representam os gráficos das figuras 4.35 a 4.37 tem-se a representação das composições de um corte feito na superfície de separação para o caso em que a hidroquinona representa 40% em massa do sistema composto inicialmente por hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno. A equação para expressar a composição de t-butil-

hidroquinona em função do índice de refração apresentou-se com coeficiente de correlação muito baixo. Por este motivo, tal composição pode ser obtida considerando o fato de que a somatória das composições deve ser 100% e a porcentagem mássica para t-butil-hidroquinona neste caso é obtida por diferença.

Figura 4.35: Índice de refração em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 50% em massa de hidroquinona.

A equação para esta situação é:

$$p_{HQ} = -351,59 + 259,85n$$

(61)

onde:

p_{HQ} representa a porcentagem mássica de hidroquinona;

n representa o índice de refração da solução;

Para esta equação, o coeficiente de correlação obtido é 0,90 e o desvio padrão é 0,6.

Figura 4.36: Porcentagem mássica de benzeno em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 50% em massa de hidroquinona.

A equação para esta situação é:

$$p_{BZ} = -27,829 + 2,367 p_{HQ} \quad (62)$$

onde:

p_{BZ} representa a porcentagem mássica de benzeno;

p_{HQ} representa a porcentagem mássica de hidroquinona;

Para esta equação, o coeficiente de correlação obtido é 0,72 e o desvio padrão é 3.

Figura 4.37: Porcentagem mássica de éter etílico em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 50% em massa de hidroquinona.

A equação para esta situação é:

$$p_{ETOET} = 99,424 - 1,972 p_{HQ} \quad (63)$$

onde:

p_{ETOET} representa a porcentagem mássica de éter etílico;

p_{HQ} representa a porcentagem mássica de hidroquinona;

Para esta equação, o coeficiente de correlação obtido é 0,99 e o desvio padrão é 0,3.

A tabela 4.22 apresenta os resultados para a composição global do sistema, densidade e índice de refração para um sistema onde a massa de hidroquinona é fixada em 60% da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno.

Tabela 4.22: Composição global do sistema, densidade e índice de refração para a um sistema onde a massa de hidroquinona é fixada em 60% da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno.

COMPOSIÇÃO GLOBAL (%mássica)				DENSIDADE (g/ cm ³)	ÍNDICE DE REFRAÇÃO (adim.)
%HQ	%TBHQ	%BZ	%EToET		
17,8	1,5	10,8	69,8	0,798	1,4087
15,6	1,3	9,2	73,9	0,763	1,4104
17,7	2,9	9,0	70,4	0,761	1,4110
13,3	2,2	6,6	77,9	0,813	1,3981
17,8	4,5	7,9	69,8	0,793	1,41121
12,0	3,0	5,2	79,7	0,770	1,3914
17,8	5,9	7,6	68,7	0,829	1,4132
12,2	4,1	4,1	79,6	0,783	1,3970
18,9	7,9	4,7	68,5	0,843	1,4190
17,0	7,1	4,3	71,6	0,798	1,4090
17,0	8,5	3,0	71,5	0,822	1,4071
18,4	9,2	3,2	69,2	0,824	1,4155
17,5	10,2	1,8	70,5	0,822	1,4126
16,9	9,8	1,5	71,7	0,829	1,4115

Com os valores apresentados na tabela 4.22, torna-se possível a determinação das equações que permitem relacionar composição com uma propriedade que caracterize o sistema aqui considerado. Para este caso, o índice de refração foi a propriedade que melhor representou tal sistema. Com as equações 64 e 65, que representam os gráficos das figuras 4.38 e 4.39 tem-se a representação das composições de um corte feito na superfície de separação para o caso em que a hidroquinona representa 60% em massa do sistema composto inicialmente por hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno. As equações para expressar as composições de t-butil-hidroquinona e benzeno em função do índice de refração apresentaram-se com

coeficiente de correlação muito baixo. Por este motivo, não foram aqui exibidas. No caso de ser necessária uma caracterização de um sistema cuja composição possa estar próximo a esta situação, opta-se por identificá-lo, apenas, pela sua composição em hidroquinona.

Figura 4.38: Índice de refração em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 60% em massa de hidroquinona.

A equação para esta situação é:

$$p_{HQ} = -380,742 + 282,023n$$

(64)

onde:

p_{HQ} representa a porcentagem mássica de hidroquinona;

n representa o índice de refração da solução;

Para esta equação, o coeficiente de correlação obtido é 0,95 e o desvio padrão é 0,8.

Figura 4.39: Porcentagem mássica de éter etílico em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 60% em massa de hidroquinona.

A equação para esta situação é:

$$p_{ETOET} = 100,491 - 1,714 p_{HQ} \quad (65)$$

onde:

p_{ETOET} representa a porcentagem mássica de éter etílico;

p_{HQ} representa a porcentagem mássica de hidroquinona;

Para esta equação, o coeficiente de correlação obtido é 0,994 e o desvio padrão é 0,4.

A tabela 4.23 apresenta os resultados para a composição global do sistema, densidade e índice de refração para um sistema onde a massa de hidroquinona é fixada em 70% da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno.

Tabela 4.23: Composição global do sistema, densidade e índice de refração para a um sistema onde a massa de hidroquinona é fixada em 70% da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno.

COMPOSIÇÃO GLOBAL (%mássica)				DENSIDADE (g/ cm ³)	ÍNDICE DE REFRAÇÃO (adim.)
%HQ	%TBHQ	%BZ	%EToET		
20,5	2,0	7,4	70,1	0,825	1,4105
18,,2	1,4	6,6	73,8	0,793	1,4040
21,1	3,0	6,3	69,5	0,835	1,4170
19,2	2,7	5,6	72,5	0,81	1,4080
18,7	4,0	4,0	73,3	0,817	1,4055
20,8	4,5	4,5	70,2	0,827	1,4150
20,9	5,9	3,1	70,1	0,809	1,4126
19,4	5,5	2,9	72,2	0,822	1,4110
19,0	6,8	1,4	72,8	0,829	1,4091
19,3	6,9	1,5	72,3	0,829	1,4158

Com os valores apresentados na tabela 4.23, torna-se possível a determinação das equações que permitem relacionar composição com uma propriedade que

caracterize o sistema aqui considerado. Para este caso, o índice de refração foi a propriedade que melhor representou tal sistema. Com as equações 66 e 67, que representam os gráficos das figuras 4.40 e 4.41 tem-se a representação das composições de um corte feito na superfície de separação para o caso em que a hidroquinona representa 70% em massa do sistema composto inicialmente por hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno. As equações para expressar as composições de t-butil-hidroquinona e benzeno em função do índice de refração apresentaram-se com coeficiente de correlação muito baixo. Por este motivo, não foram aqui exibidas. No caso de ser necessária uma caracterização de um sistema cuja composição possa estar próximo a esta situação, opta-se por identificá-lo, apenas, pela sua composição em hidroquinona.

Figura 4.40: Índice de refração em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 70% em massa de hidroquinona.

A equação para esta situação é:

$$p_{HQ} = -22031 + 31079n - 10951n^2 \quad (66)$$

onde:

p_{HQ} representa a porcentagem mássica de hidroquinona;

n representa o índice de refração da solução;

Para esta equação, o coeficiente de correlação obtido é 0,80 e o desvio padrão é 0,7.

Figura 4.41: Porcentagem mássica de éter etílico em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 70% em massa de hidroquinona.

A equação para esta situação é:

$$p_{ETOET} = 101,254 - 1,501 p_{HQ} \quad (67)$$

onde:

p_{ETOET} representa a porcentagem mássica de éter etílico;

p_{HQ} representa a porcentagem mássica de hidroquinona;

Para esta equação, o coeficiente de correlação obtido é 0,994 e o desvio padrão é 0,2.

A tabela 4.24 apresenta os resultados para a composição global do sistema, densidade e índice de refração para um sistema onde a massa de hidroquinona é fixada em 80% da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno.

Tabela 4.24: Composição global do sistema, densidade e índice de refração para a um sistema onde a massa de hidroquinona é fixada em 80% da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno.

COMPOSIÇÃO GLOBAL (%mássica)				DENSIDADE (g/ cm ³)	ÍNDICE DE REFRAÇÃO (adim.)
%HQ	%TBHQ	%BZ	%EToET		
20,2	1,3	3,9	74,6	0,814	1,4058
20,0	1,2	3,9	74,9	0,817	1,4079
21,1	2,8	3,3	72,8	0,823	1,4103
18,5	2,3	2,3	76,9	0,799	1,4005
21,7	4,3	1,5	72,5	0,836	1,4114
18,8	3,5	1,2	76,6	0,802	1,4038

Com os valores apresentados na tabela 4.24, torna-se possível a determinação das equações que permitem relacionar composição com uma propriedade que caracterize o sistema aqui considerado. Para este caso, o índice de refração foi a propriedade que melhor representou tal sistema. Com as equações 68 a 71, que representam os gráficos das figuras 4.42 a 4.45 tem-se a representação das composições de um corte feito na superfície de separação para o caso em que a hidroquinona representa 80% em massa do sistema composto inicialmente por hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno.

Figura 4.42: Índice de refração em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 80% em massa de hidroquinona.

A equação para esta situação é:

$$p_{HQ} = -390,939 + 292,183n \quad (68)$$

onde:

p_{HQ} representa a porcentagem mássica de hidroquinona;

n representa o índice de refração da solução;

Para esta equação, o coeficiente de correlação obtido é 0,96 e o desvio padrão é 0,4.

Figura 4.43: Porcentagem mássica de t-buti-hidroquinona em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 80% em massa de hidroquinona.

A equação para esta situação é:

$$p_{TBHQ} = 343,755 - 34,434 p_{HQ} + 0,866 p_{HQ}^2 \quad (69)$$

onde:

p_{TBHQ} representa a porcentagem mássica de t-butil-hidroquinona;

p_{HQ} representa a porcentagem mássica de hidroquinona;

Para esta equação, o coeficiente de correlação obtido é 0,87 e o desvio padrão é 0,8.

Figura 4.44: Porcentagem mássica de benzeno em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 80% em massa de hidroquinona.

A equação para esta situação é:

$$p_{BZ} = -346,104 + 34,745 p_{HQ} - 0,862 p_{HQ}^2 \quad (70)$$

onde:

p_{BZ} representa a porcentagem mássica de benzeno;

p_{HQ} representa a porcentagem mássica de hidroquinona;

Para esta equação, o coeficiente de correlação obtido é 0,85 e o desvio padrão é 0,8.

Figura 4.45: Porcentagem mássica de éter etílico em função da porcentagem mássica de hidroquinona para o sistema de partida contendo 80% em massa de hidroquinona.

A equação para esta situação é:

$$p_{ETOET} = 104,054 - 1,463 p_{HQ} \quad (71)$$

onde:

p_{ETOET} representa a porcentagem mássica de éter etílico;

p_{HQ} representa a porcentagem mássica de hidroquinona;

Para esta equação, o coeficiente de correlação obtido é 0,994 e o desvio padrão é 0,2.

A tabela 4.25 apresenta os resultados para a composição global do sistema, densidade e índice de refração para um sistema onde a massa de hidroquinona é fixada em 90% da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno.

Tabela 4.25: Composição global do sistema, densidade e índice de refração para a um sistema onde a massa de hidroquinona é fixada em 90% da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno.

COMPOSIÇÃO GLOBAL (%mássica)				DENSIDADE (g/ cm ³)	ÍNDICE DE REFRAÇÃO (adim.)
%HQ	%TBHQ	%BZ	%EToET		
20,4	1,1	1,1	77,3	0,709	1,4008
19,4	1,1	1,2	78,6	0,717	1,3980

Para este caso, não foi gerada uma equação por haver, praticamente a coincidência dos valores de composição e índice de refração.

Verificou-se, pelo exposto anteriormente que as equações para a t-butil-hidroquinona foram pouco significativas em termos de coeficiente de correlação para serem apresentadas. Uma possível justificativa para esse fato pode ser o grau de pureza da t-butil-hidroquinona. Esta foi adquirida com uma pureza superior a 97%. A presença de impurezas poderiam ter afetado os resultados na medida em que as massas empregadas eram suposta conter apenas esse produto.

Com os valores de composição mássica fornecidos nas tabelas 4.17 a 4.25, é possível traçar as projeções da superfície de separação no plano do sistema ternário t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico. As figuras 4.46 a 4.54 mostram tais projeções.

Figura 4.46: Projeção da superfície de separação para a fase líquida no plano t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico, para uma composição de hidroquinona de 10 % da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno.

Figura 4.47: Projeção da superfície de separação para a fase líquida no plano t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico, para uma composição de hidroquinona de 20 % da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno.

Figura 4.48: Projeção da superfície de separação para a fase líquida no plano t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico, para uma composição de hidroquinona de 30 % da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno.

Figura 4.49: Projeção da superfície de separação para a fase líquida no plano t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico, para uma composição de hidroquinona de 40 % da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno.

Figura 4.50: Projeção da superfície de separação para a fase líquida no plano t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico, para uma composição de hidroquinona de 50 % da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno.

Figura 4.51: Projeção da superfície de separação para a fase líquida no plano t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico, para uma composição de hidroquinona de 60 % da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno.

Figura 4.52: Projeção da superfície de separação para a fase líquida no plano t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico, para uma composição de hidroquinona de 70 % da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno.

Figura 4.53: Projeção da superfície de separação para a fase líquida no plano t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico, para uma composição de hidroquinona de 80 % da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno.

Figura 4.54: Projeção da superfície de separação para a fase líquida no plano t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico, para uma composição de hidroquinona de 90 % da massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno.

Observa-se pelas figuras 4.46 a 4.54 que a superfície para a fase líquida apresenta linhas de nível que são praticamente retas, ou seja, a curvatura apresentada pela superfície é suave o que é um fator facilitador em termos de aplicação da superfície em cálculos de equilíbrio. Pode-se, se necessário, representar a superfície por uma série de retas, tendo como parâmetro a composição de hidroquinona que fica, na média, aproximadamente constante como fica evidenciado pelos dados mostrados nas tabelas 4.17 a 4.25. Isto também pode ser visualizado pela figura 4.55. Esta representa as porcentagens de hidroquinona em função das porcentagens de éter etílico obtidas pela intersecção de planos, cada um caracterizando uma porcentagem constante de hidroquinona no sistema hidroquinona, benzeno, t-butil-hidroquinona, (plano que gira em torno do ponto 100% de éter etílico no diagrama quaternário) com a superfície de separação.

Observa-se pelas figuras 4.46 a 4.54 que a superfície para a fase líquida

Figura 4.55: Porcentagem de hidroquinona em função da porcentagem de éter etílico obtida por meio da rotação de um plano que gira ao redor do ponto de 100% de éter etílico.

Com relação ao conjunto sólido, a tabela 4.26 mostra os dados obtidos experimentalmente, conforme metodologia descrita no capítulo 3 – Materiais e Métodos –, para a composição em porcentagem em massa de hidroquinona, t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico.

Tabela 4.26: Composição de alguns pontos presentes na superfície que representa a fase sólida no diagrama quaternário para hidroquinona, t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico.

COMPOSIÇÃO MÁSSICA (% em massa)±0,3			
%HQ	%TBHQ	%BZ	%ETOET
78,2	4,9	4,9	12,0
73,9	9,9	4,9	11,2
69,6	5,0	19,9	10,5
65,1	20,0	5,1	9,8
60,5	25,2	5,0	9,3
55,7	30,4	5,1	8,8
50,9	35,6	5,1	8,4
74,6	10,0	2,5	12,9
70,2	15,0	2,5	12,2
65,7	20,2	2,5	11,5
72,3	9,6	9,6	8,4
68,1	14,6	9,7	7,6
63,7	19,6	9,8	7,0
59,1	24,6	9,9	6,4
54,4	29,7	9,9	6,0
49,7	34,8	9,9	5,6
69,8	10,0	15,0	5,3
65,3	15,1	15,1	4,5
60,7	20,2	15,2	3,9
56,0	25,4	15,3	3,4
74,2	4,9	14,8	6,0

Com os dados das tabelas 4.2 a 4.10, que representam os diversos sistemas ternários possíveis para este sistema composto por hidroquinona, t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico e que representam as curvas de separação para a fase líquida e o conjunto sólido ternários (pertencem às faces do diagrama tridimensional do sistema quaternário), os dados das tabelas 4.17 a 4.25 que representam a superfície de separação para a fase líquida do sistema quaternário e os dados da tabela 4.26 para o conjunto sólido do sistema quaternário, obtém-se o diagrama para o sistema quaternário conforme mostrado nas figuras 4.56 a 4.61.

Figura 4.56: Superfície de separação representando a fase líquida para o sistema quaternário hidroquinona, t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico.

Figura 4.57: Superfície de separação representando a fase líquida para o sistema quaternário hidroquinona, t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico.

Figura 4.58: Superfície de separação representando a fase líquida para o sistema quaternário hidroquinona, t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico.

Figura 4.59: Superfície de separação representando o conjunto sólido para o sistema quaternário hidroquinona, t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico.

Figura 4.60: Superfície de separação representando o conjunto sólido para o sistema quaternário hidroquinona, t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico.

Figura 4.61: Superfície de separação representando o conjunto sólido para o sistema quaternário hidroquinona, t-butil-hidroquinona, benzeno e éter etílico.

Com relação às linhas de união para a superfície quaternária, a tabela 4.27 apresenta os dados de composição global da qual se partiu, a densidade da fase líquida e o índice de refração para a mesma fase líquida.

Tabela 4.27: Composição global do sistema quaternário para determinação das linhas de união e dados de densidade, para a fase líquida: sistema quaternário t-butil-hidroquinona, hidroquinona, benzeno, éter etílico.

COMPOSIÇÃO MÁSSICA GLOBAL (% em massa) $\pm 0,3$				DENSIDADE (g/cm ³) $\pm 0,001$	ÍNDICE DE REFRAÇÃO (adim.) $\pm 0,0005$
%HQ	%TBHQ	%BZ	%ETOET		
23,0	15,0	25,0	37,0	0,841	1,4400
22,0	17,5	30,0	31,5	0,844	1,4479
30,1	19,9	25	25	0,854	1,4489
24,0	25,0	29,0	22,0	0,863	1,4511
34,1	6,6	10,3	49,0	0,822	1,4217
25,1	13,7	21,4	39,8	0,837	1,4311
38,0	7,7	10,0	44,3	0,833	1,4288
18,0	18,0	34,0	30,0	0,846	1,4396
21,0	27,0	23,0	29,0	0,838	1,4340
24,2	21,4	27,2	27,2	0,852	1,4477

Com os dados da tabela 4.27, usando-se as equações 48 a 71 que relacionam as propriedades levantadas com a composição mostradas anteriormente e empregando-se, como recurso computacional o programa EXCELL, geram-se as composições da fase líquida da seguinte forma: com os valores das propriedades e com as equações citadas, determinam-se as possíveis composições para cada situação. Como critério para seleção das composições calculadas, usou-se o fato de se ter composições cuja somatória seja a mais próxima de 100%. Para se fazer a estimativa da composição do conjunto sólido, fez-se uma estimativa da massa desse conjunto da seguinte forma: após a separação da fase líquida do conjunto sólido e do tempo de repouso conforme procedimento descrito no capítulo 3 – Materiais e Métodos – filtrou-se a massa do conjunto sólido em papel de filtro e determinou-se a massa deste conjunto. Aplicando-se um balanço de massa

global e por componente conforme as equações 72 e 73 listadas a seguir, estima-se a composição do conjunto sólido.

Balanço de massa global:

$$F = F_L + F_S \quad (72)$$

onde:

F indica a massa do sistema global;

F_L indica a massa da fase líquida;

F_S indica a massa do conjunto sólido.

Balanço de massa por componente:

$$Fx_i = F_L x_{iL} + F_S x_{iS} \quad (73)$$

onde:

F indica a massa do sistema global;

F_L indica a massa da fase líquida;

F_S indica a massa do conjunto sólido;

x_i indica a composição global do componente i;

x_{iL} indica a composição do componente i na fase líquida;

x_{iS} indica a composição do componente i no conjunto sólido.

A tabela 4.28 apresenta os valores obtidos.

Tabela 4.28: Dados obtidos para a composição do conjunto sólido.

P O N T O Nº	MASSA DO SISTEMA GLOBAL (g)±0,01	COMPOSIÇÃO DO SISTEMA GLOBAL (%)±0,3				MASSA DA FASE LÍQUIDA (g) ±0,01	COMPOSIÇÃO DA FASE LÍQUIDA (%)±0,3				MASSA DO CONJUNTO SÓLIDO (g) ±0,01	COMPOSIÇÃO DO CONJUNTO SÓLIDO (%)±0,3			
		HQ	TBHQ	BZ	ETOET		HQ	TBHQ	BZ	ETOET		HQ	TBHQ	BZ	ETOET
1	100,00	23,0	15,0	25,0	37,0	55,10	5,9	17,7	34,6	41,9	44,90	43,9	11,5	13,3	31,0
2	100,00	22,0	17,5	30,0	31,5	59,97	5,8	18,8	33,0	42,5	40,03	46,3	15,6	25,6	15,0
3	100,00	30,1	19,9	25	25	57,20	11,4	13,3	32,1	43,1	42,80	54,7	28,9	15,6	1,0
4	100,00	24,0	25,0	29,0	22,0	47,30	5,37	25,8	22,4	46,5	52,70	40,5	24,3	34,8	0,3
5	100,00	34,1	6,6	10,3	49,0	70,04	20,2	8,1	5,9	65,9	29,96	66,2	3,5	20,6	9,7
6	100,00	25,1	13,7	21,4	39,8	68,87	12,9	12,4	17,9	56,8	31,13	52,0	16,9	29,3	1,9
7	100,00	38,0	7,7	10,0	44,3	69,90	22,2	9,4	6,0	62,4	30,10	74,8	3,8	19,4	2,0
8	100,00	18,0	18,0	34,0	30,0	67,08	5,8	19,5	31,8	42,9	32,92	42,8	14,9	38,4	3,8
9	100,00	21,0	27,0	23,0	29,0	58,00	6,0	16,6	36,3	41,3	42,00	41,8	41,4	4,7	12,1
10	100,00	24,2	21,4	27,2	27,2	61,11	11,2	13,3	31,5	43,9	38,89	44,0	34,6	20,4	1,1

Equações utilizadas para o cálculo da composição da fase líquida:

Ponto 1: equações 48 a 51;

Ponto 2: equações 48 a 51;

Ponto 3: equações 52 a 54;

Ponto 4: equações 48 a 51;

Ponto 5: equações 64 e 65;

Ponto 6: equações 55 a 57;

Ponto 7: equações 64 e 54;

Ponto 8: equações 48 a 51;

Ponto 9: equações 48 a 51;

Ponto 10: equações 52 a 54;

Na tabela 4.28, as porcentagens em massa de hidroquinona e éter etílico da fase líquida, para os pontos 5 e 7, foram estimadas com as equações 64 e 65. Como já discutido na apresentação dessas equações, essas expressam a composição mássica em função do índice de refração de um sistema obtido a partir da titulação com éter etílico de uma massa global contendo hidroquinona, t-butil-hidroquinona e benzeno. Nesse sistema, a hidroquinona corresponde a 60% da massa total. Para esta situação, verificou-se que as equações que representam a composição para t-butil-hidroquinona e benzeno em função da composição de hidroquinona apresentavam baixo coeficiente de correlação e optou-se por não utilizá-las no método. Entretanto, para os pontos 5 e 7, as equações para os sistemas com composição até 50% de hidroquinona não apresentaram valores de composição que permitissem desconsiderar um dado conjunto de valores obtidos. O critério empregado para tal desconsideração de valores foi:

- valores negativos para a composição;
- valores de composição superiores a 100%.

Assim, mesmo com um baixo coeficiente de correlação, optou-se por empregar a equação para a estimativa da composição mássica de t-butil-hidroquinona na situação com 60% em massa de hidroquinona no sistema de partida.

A equação está apresentada a seguir:

$$p_{TBHQ} = -5,193 + 0,656 p_{HQ}$$

(74)

O coeficiente de correlação é de 0,47 e o desvio padrão é igual a 3.

A composição do benzeno foi estimada a partir do fato de a somatória das composições ser 100%. Não foi empregada a equação que relaciona a composição de

benzeno com a composição de hidroquinona pelo fato de esta equação apresentar um coeficiente de correlação inferior ao apresentado pela equação para a t-butil-hidroquinona.

Apesar do baixo valor do coeficiente de correlação para a equação da t-butil-hidroquinona, os resultados mostrados na tabela 4.28 para os pontos 5 e 7 apresentam-se coerentes.

Com as composições da fase líquida e do conjunto sólido apresentadas na tabela 4.28, calculam-se os coeficientes de separação para a hidroquinona e t-butil-hidroquinona conforme mostrado nas equações 27 e 28 do capítulo 3 – Materiais e Métodos. Os resultados obtidos estão mostrados na tabela 4.29.

Tabela 4.29: Coeficientes de separação para hidroquinona e t-butil-hidroquinona.

COMPOSIÇÃO GLOBAL SEM BENZENO (%)			COEFICIENTE DE SEPARAÇÃO: HQ	COEFICIENTE DE SEPARAÇÃO: TBHQ
HQ	TBHQ	ETOET		
30,7	20,0	49,3	7,47	0,66
31,0	35,7	33,3	7,97	0,83
40,0	29,9	30,1	4,81	2,16
33,8	35,0	31,2	7,54	0,94
37,9	7,5	54,6	3,27	0,44
31,8	17,6	50,6	4,03	1,36
42,2	8,6	49,2	3,97	0,40
27,3	27,3	45,4	7,42	0,76
27,3	35,1	37,6	7,02	2,49
33,0	29,7	37,3	3,93	2,61

Os gráficos que relacionam o coeficiente de separação para a hidroquinona com a composição global de hidroquinona para o sistema isento de benzeno e o coeficiente de separação da t-butil-hidroquinona com o coeficiente de separação para a

hidroquinona são mostrados figuras 4.62 e 4.63. As equações 75 e 76 representam esses coeficientes.

Figura 4.62: Coeficiente de separação para a hidroquinona em função da composição global do sistema isento de benzeno.

Para o coeficiente de separação da hidroquinona em função da composição global de hidroquinona do sistema sem benzeno tem-se:

(75)

$$m_{HQ} = 14,653 - 0,268 p_{HQglobal}$$

onde:

m_{HQ} representa o coeficiente de separação para a hidroquinona;

$p_{HQglobal}$ representa a composição global do sistema isento de benzeno.

Para esta equação tem-se um coeficiente de correlação de 0,70 e um desvio padrão de 1.

Figura 4.63: Coeficiente de separação para a t-butil-hidroquinona em função do coeficiente de separação para a hidroquinona.

Para o coeficiente de separação para a t-butil-hidroquinona em função do coeficiente de separação para a hidroquinona tem-se:

$$m_{TBHQ} = -10,076 = 4,590m_{HQ} - 0,413m_{HQ}^2 \quad (76)$$

onde:

m_{TBHQ} representa o coeficiente de separação para a t-butil-hidroquinona;

m_{HQ} representa o coeficiente de separação para a hidroquinona

Para esta equação tem-se um coeficiente de correlação de 0,77 e um desvio padrão de 0,6.

Para se testar os dados obtidos, foram realizados ensaios com estágios de separação, com os resultados obtidos mostrados a seguir.

4.5. Estágios de separação.

Para testar a aplicabilidade dos dados obtidos, foram preparados diversos sistemas em que se conheciam:

- a massa global do sistema fixada em 100,0g;
- a massa de hidroquinona;
- a massa de t-butil-hidroquinona;
- a massa de éter etílico.

Para que os balanços de massa pudessem ser solucionados, optou-se por fixar uma composição desejada de hidroquinona (x_{HQs}) no conjunto sólido e uma composição desejada de t-butil-hidroquinona (x_{TBHQL}) na fase líquida. Com estas características, foram aplicadas as equações 24 a 34 descritas no capítulo 3 – Materiais e Métodos – para os balanços de massa e as equações 75 e 76 para os coeficientes de separação, conforme descreve-se a seguir, com a finalidade de estimar-se qual deveria ser a massa de benzeno adicionada para se obter a separação imposta.

Tendo-se a composição global do sistema de partida isento de benzeno, pode-se estimar os valores dos coeficientes de separação (equações 75 e 76) para a hidroquinona (m_{HQ}) e t-butil-hidroquinona (m_{TBHQ}). Com os dados já citados e mais esses coeficientes e empregando-se a equação 33, estima-se a relação entre as massa da fase líquida e do conjunto sólido (F_L/F_S), massa essas a serem obtidas após a adição de benzeno ao sistema hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico. Aplicando-se a equação 29 estima-se-

se a massa do conjunto sólido (F_S) a ser obtido. Utilizando-se a relação F_L/F_S e com o valor de F_S estima-se, agora, a massa da fase líquida (F_L) a ser obtida. Com o balanço de massa global (equação 24) estima-se a massa de benzeno (F_{BZ}) que deve ser adicionada ao sistema hidroquinona, t-butil-hidroquinona e éter etílico para se obter a separação inicialmente imposta (x_{HQS} , x_{TBHQL}). Com a estimativa da massa da fase líquida (F_L) e tendo-se imposto a composição de t-butil-hidroquinona na fase líquida (x_{TBHQL}), pode-se estimar a massa de t-butil-hidroquinona que seria obtida em tal fase. Da mesma forma, com a composição de hidroquinona imposta no conjunto sólido (x_{HQS}) e com a estimativa da massa do conjunto sólido (F_S), pode-se calcular a massa de hidroquinona presente neste conjunto sólido. Como é conhecida a massa total de hidroquinona no sistema global e tendo-se uma estimativa da massa de hidroquinona no conjunto sólido, pode-se estimar a massa de hidroquinona que deve estar presente na fase líquida. Tendo-se a massa da fase líquida (F_L) e massa de hidroquinona nesta fase, pode-se estimar a composição em porcentagem mássica de hidroquinona na fase líquida (x_{HQL}).

Os resultados estão apresentados na tabela 4.30 a seguir.

Tabela 4.30: Resultados obtidos a partir da aplicação do modelo empírico para estágios de separação.

COMPOSIÇÃO GLOBAL DO SISTEMA (%)		XHQS (%)	XTBHQ L (%)	MHQ	MTBHQ	FL/FS	FS (g)	FL (g)	FBZ (g)	MASSA DE TBHQ NO LÍQUIDO (g)	MASSA HQ SÓLIDO (g)	DE XHQL
HQ	TBHQ	ETOET										
40,0	9,0	51,0	70	5	3,94	1,61	19,43	148,72	68,15	7,44	13,60	17,75
35,0	10,0	65,0	60	4	5,28	2,66	22,17	191,01	113,18	7,64	13,30	11,36
43,0	25,0	32,0	75	20	3,14	0,27	19,17	119,83	39,00	23,97	14,38	23,89
33,0	5,0	62,0	80	3	5,82	2,67	23,27	104,61	27,88	3,14	18,61	13,75
41,0	7,0	52,0	70	5,5	3,68	1,22	35,88	83,42	19,29	4,59	25,11	19,05
37,0	20,0	43,0	70	10	4,75	2,42	21,85	147,16	69,02	14,72	15,30	14,75
32,0	8,0	60,0	65	4	6,09	2,58	28,42	126,63	55,05	5,07	18,47	10,68
31,0	6,0	63,0	75	3	6,35	2,43	15,98	161,05	77,04	4,83	11,98	11,81
34,0	5,0	61,0	65	2	5,55	2,69	14,11	212,01	126,11	4,24	9,17	11,71

XHQS=fração mássica de hidroquinona no conjunto sólido;

XTBHQ L= fração mássica de t-butil-hidroquinona na fase líquida;

MHQ=coeficiente de separação para a hidroquinona;

MTBHQ=coeficiente de separação para a t-butil-hidroquinona;

FL/FS=relação entre as massa de fase líquida e conjunto sólido;

FS=massa do conjunto sólido;

FL=massa da fase líquida;

FBZ=massa de benzeno;

XHQL=fração mássica de hidroquinona na fase líquida.

Com as estimativas feitas pelo modelo empírico mostradas na tabela 4.30, e pretendendo-se verificar a aplicação do modelo empírico, foram feitos ensaios experimentais com os sistemas apresentados na tabela 4.30.

De acordo com o procedimento descrito no capítulo 3 – Materiais e Métodos – a adição de benzeno ao sistema de partida, gera uma fase líquida e um conjunto sólido. Fazendo-se a análise do índice de refração e da densidade da fase líquida e utilizando-se as equações que descrevem as composições da fase líquida em função do índice de refração e densidade (equações 48 a 71), obtém-se os seguintes resultados mostrados nas tabelas 4.31 (composição do sistema de partida, massa de benzeno adicionada ao sistema e índice de refração da fase líquida gerada) e 4.32 (composição da fase líquida obtida a partir dos dados experimentais de índice de refração). A escolha dos valores para as composições obtidas a partir das equações citadas seguiu o critério o seguinte critério: somatória de composições mais próxima de 100%.

Vale ressaltar que estão apresentados apenas os dados de índice de refração, uma vez que os dados para a densidade que seriam usados para a estimativa da composição de um sistema de partida com 10% de hidroquinona não apresentou composições que estivessem próximas de 100%

Tabela 4.31: Composição do sistema de partida, massa de benzeno adicionada ao sistema e índice de refração da fase líquida gerada.

COMPOSIÇÃO DO SISTEMA DE PARTIDA (%)±0,3			MASSA DE BENZENO ADICIONADA (g) ±0,1	ÍNDICE DE REFRAÇÃO DA FASE LÍQUIDA±0,0001
HQ	TBHQ	ETOET		
40,0	9,0	51,0	71,5	1,4450
35,0	10,0	65,0	118,7	1,4467
43,0	25,0	32,0	41,0	1,4711
33,0	5,0	62,0	29,5	1,4480
41,0	7,0	52,0	20,0	1,4445
37,0	20,0	43,0	72,5	1,4322
32,0	8,0	60,0	58,0	1,4471
31,0	6,0	63,0	81,0	1,4482
34,0	5,0	61,0	132,0	1,4496

Tabela 4.32: Composição da fase líquida obtida a partir dos dados experimentais de índice de refração.

COMPOSIÇÃO DA FASE LÍQUIDA (%)				
PONTO N°	HQ	TBHQ	BZ	ETOET
1	14,7	4,9	29,4	51,0
2	14,9	4,0	30,9	50,3
3	34,1	17,2	6,7	42,0
4	15,0	3,3	31,9	49,7
5	14,6	5,2	29,0	51,2
6	13,0	11,8	18,8	56,4
7	14,9	3,8	31,2	50,1
8	15,1	3,2	32,1	49,7
9	15,2	2,5	33,3	49,1

As equações que melhor representaram os dados da tabela 4.31 e geraram os valores da tabela 4.32 foram: para os pontos 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 equações 55 a 57; para o ponto 3 equações 64, 65 e 76.

Para se comparar as composições obtidas com a aplicação das equações de balanço (24 a 34 do capítulo 3) e aquelas obtidas experimentalmente na fase líquida para hidroquinona e t-butil-hidroquinona, apresentam-se os gráficos a seguir, em que a reta traçada corresponde a uma linha de 45°.

Figura 4.64: Porcentagem mássica de hidroquinona obtida experimentalmente em função da porcentagem de hidroquinona obtida com o modelo empírico.

Figura 4.65: Porcentagem mássica de t-butil-hidroquinona obtida experimentalmente em função da porcentagem de t-butil-hidroquinona obtida com o modelo empírico.

Verifica-se, que os resultados são melhores para a t-butil-hidroquinona, ou seja, o modelo empírico adequa-se melhor à previsão de t-butil-hidroquinona na fase líquida. Como o interesse do estudo apresentado é a separação da t-butil-hidroquinona, pode-se afirmar que o modelo é bastante adequado para se resolver o problema proposto.

Para se verificar a coerência do modelo empírico, aplicou-se o mesmo a uma situação teórica em que se pretendia simular uma separação simétrica em que se tenha uma corrente de sólido com um teor de 70% de hidroquinona e uma fase líquida com 70% de t-butil-hidroquinona (porcentagens em massa), partindo-se de um sistema com 40% de hidroquinona e 9% de t-butil-hidroquinona. Os resultados para esta situação são:

- coeficiente de separação para a hidroquinona: 3,94
- coeficiente de separação para t-butil-hidroquinona: 1,61

-relação FL/FS: -1,47

-massa do conjunto sólido obtida: 91,10g

-massa da fase líquida:-133,77g

-massa de benzeno a ser adicionada:-142,70g

Observa-se que o modelo empírico apresenta-se coerente, já que para a obtenção de uma fase líquida com 70% de t-butil-hidroquinona é fisicamente impossível, em temperatura ambiente. Um sistema que apresente uma quantidade de 70% de t-butil-hidroquinona deve, necessariamente, exibir um conjunto sólido em contato com uma fase líquida que deve ser pequena, em massa, já que deve corresponder a 30% da massa total. A quantidade de benzeno e éter etílico presentes na fase líquida seriam insuficientes para a solubilização de toda essa massa de t-butil-hidroquinona.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES.

Neste capítulo apresentam-se as principais conclusões obtidas durante os ensaios realizados e sugestões para dar continuidade ao trabalho desenvolvido.

- Com relação aos diagramas ternários obtidos para cada face do tetraedro, verifica-se tratarem-se de diagramas chamados do tipo II.
- A utilização da picnometria para os sistemas estudados revelou-se pouco eficiente para a caracterização pelo fato de se ter um componente muito volátil na composição dos diversos sistemas – o éter etílico. Tal fato causou uma variação apreciável das massas específicas das soluções analisadas. A picnometria mostrou-se como uma técnica boa apenas para o sistema quaternário que apresentava 10% em massa de hidroquinona no sistema de partida. Tal fato está associado à presença de uma quantidade grande de benzeno e éter etílico no sistema. Desta forma, mesmo que se tenha evaporação destes dois componentes, a variação de massa apresentada não é significativa para efeito de cálculo.
- O índice de refração empregado na caracterização mostrou-se bastante eficiente para tal. Não foi verificada grande variação nos valores obtidos, sendo assim, um bom parâmetro para caracterizar o sistema estudado. Este fato pode ser justificado pela forma como a análise pode ser feita. A amostra é retirada e imediatamente analisada, não havendo perda significativa por evaporação do éter etílico e/ou benzeno. Só nas

soluções onde a quantidade de éter etílico e/ou benzeno é pequena é que a variação do índice de refração é apreciável, sendo portanto pouco adequada para caracterização.

- Com relação ao diagrama quaternário, a sua representação geométrica não é simples e nem tão pouco funcional, ou seja, como comentado na revisão de literatura, não pode ser aplicado em cálculos de engenharia. É útil, entretanto, para a visualização do comportamento do sistema quaternário em estudo. A melhor forma de representação e a mais útil em termos de cálculos de engenharia são as projeções no plano que podem ser num diagrama triangular ou num gráfico com eixos cartesianos.

- Nos diagramas como este em que se tem a presença de um sólido, a determinação da curva de separação para o conjunto sólido deve ser feita com cuidado extremo. A observação do operador durante a coleta de dados para esta situação deve ser uniformizada com algum critério, como por exemplo, o fato de não se ter movimentação apreciável da massa sólida na presença do líquido.

- A obtenção das curvas para o conjunto sólido pode ser feita por meio de três maneiras diferentes: por titulação com o solvente da mistura de sólidos homogeneizada, por titulação com o solvente da mistura de sólidos não homogeneizada, por evaporação do solvente da solução em que se tem presente os sólidos.

- O modelo empírico obtido com o procedimento experimental desenvolvido neste trabalho mostrou-se adequado para tratar o problema da separação da t-butil-hidroquinona. Os resultados experimentais e os obtidos com as estimativas feitas com o modelo são compatíveis. A tabela a seguir mostra as equações obtidas.

Tabela 5.1: O modelo empírico

EQUAÇÃO No.	EQUAÇÃO	OBSERVAÇÃO
36	$d = 0,781 + 0,00211p_{HQ}$	Para o ternário hidroquinona – éter etílico – benzeno
37	$d = 0,825 - 0,000642p_{BZ}$	Para o ternário hidroquinona – éter etílico – benzeno
38	$d = 0,755 + 0,000865p_{ETOET}$	Para o ternário hidroquinona – éter etílico – benzeno
39	$n = 1,4419 - 0,00184p_{HQ}$	Para o ternário hidroquinona – éter etílico – benzeno
40	$n = 1,4013 - 0,000679p_{BZ}$	Para o ternário hidroquinona – éter etílico – benzeno
41	$n = 1,4799 - 0,000995p_{ETOET}$	Para o ternário hidroquinona – éter etílico – benzeno
42	$d = 0,858 - 0,00379p_{HQ}$	Para o hidroquinona – t-butil-hidroquinona – éter etílico
43	$d = 0,790 - 0,002p_{TBHQ}$	Para o hidroquinona – t-butil-hidroquinona – éter etílico
44	$d = 1,093 - 0,00365p_{ETOET}$	Para o hidroquinona – t-butil-hidroquinona – éter etílico
45	$n = 1,4870 - 0,000829p_{TBHQ}$	Para o ternário t-butil-hidroquinona – benzeno – éter etílico
46	$n = 1,4468 - 0,000438p_{BZ}$	Para o ternário t-butil-hidroquinona – benzeno – éter etílico
47	$n = 1,4930 - 0,000885p_{ETOET}$	Para o ternário t-butil-hidroquinona – benzeno – éter etílico
48	$p_{HQ} = 25,32 - 23,11d$	Para o sistema quaternário ,contendo 10% em massa de hidroquinona no sistema de partida
49	$p_{TBHQ} = 111,14 - 15,88 p_{HQ}$	Para o sistema quaternário ,contendo 10% em massa de hidroquinona no sistema de partida
50	$p_{BZ} = -106,62 + 23,99p_{HQ}$	Para o sistema quaternário ,contendo 10% em massa de hidroquinona no sistema de partida
51	$p_{ETOET} = 95,20 - 9,06p_{HQ}$	Para o sistema quaternário ,contendo 10% em massa de hidroquinona no sistema de partida
52	$p_{HQ} = -193,13 + 141,15n$	Para o sistema quaternário ,contendo 20% em massa de hidroquinona no sistema de partida
53	$p_{BZ} = -194,80 + 36,74p_{HQ} - 1,476p_{HQ}^2$	Para o sistema quaternário ,contendo 20% em massa de hidroquinona no sistema de partida

Tabela 5.1: O modelo empírico (continuação).

54	$p_{ETOET} = 132,44 - 11,48p_{HQ} - 0,319p_{HQ}^2$	Para o sistema quaternário ,contendo 20% em massa de hidroquinona no sistema de partida
55	$p_{HQ} = -168,77 + 126,93n$	Para o sistema quaternário ,contendo 30% em massa de hidroquinona no sistema de partida
56	$p_{BZ} = -66,76 + 6,67p_{HQ}$	Para o sistema quaternário ,contendo 30% em massa de hidroquinona no sistema de partida
57	$p_{ETOET} = 99,51 - 3,31p_{HQ}$	Para o sistema quaternário ,contendo 30% em massa de hidroquinona no sistema de partida
58	$p_{HQ} = -311,92 + 229,54n$	Para o sistema quaternário ,contendo 40% em massa de hidroquinona no sistema de partida
59	$p_{BZ} = -27,30 + 2,62p_{HQ}$	Para o sistema quaternário ,contendo 40% em massa de hidroquinona no sistema de partida
60	$p_{ETOET} = 99,58 - 2,48p_{HQ}$	Para o sistema quaternário ,contendo 40% em massa de hidroquinona no sistema de partida
61	$p_{HQ} = -351,59 + 259,85n$	Para o sistema quaternário ,contendo 50% em massa de hidroquinona no sistema de partida
62	$p_{BZ} = -27,83 + 2,37p_{HQ}$	Para o sistema quaternário ,contendo 50% em massa de hidroquinona no sistema de partida
63	$p_{ETOET} = 99,42 - 1,97p_{HQ}$	Para o sistema quaternário ,contendo 50% em massa de hidroquinona no sistema de partida
64	$p_{HQ} = -380,74 + 282,02n$	Para o sistema quaternário ,contendo 60% em massa de hidroquinona no sistema de partida
65	$p_{ETOET} = 100,49 - 1,71p_{HQ}$	Para o sistema quaternário ,contendo 60% em massa de hidroquinona no sistema de partida
66	$p_{HQ} = -22031 + 31079n - 10951n^2$	Para o sistema quaternário ,contendo 70% em massa de hidroquinona no sistema de partida
67	$p_{ETOET} = 101,25 - 1,50p_{HQ}$	Para o sistema quaternário ,contendo 70% em massa de hidroquinona no sistema de partida
68	$p_{HQ} = -390,94 + 292,18n$	Para o sistema quaternário ,contendo 80% em massa de hidroquinona no sistema de partida

Tabela 5.1: O modelo empírico (continuação).

69	$P_{ETOET} = 343,76 - 34,43p_{HQ} + 0,866p_{HQ}^2$	Para o sistema quaternário ,contendo 80% em massa de hidroquinona no sistema de partida
70	$P_{BZ} = -346,10 + 34,75p_{HQ} + 0,862p_{HQ}^2$	Para o sistema quaternário ,contendo 80% em massa de hidroquinona no sistema de partida
71	$P_{ETOET} = 104,05 - 1,46p_{HQ}$	Para o sistema quaternário ,contendo 80% em massa de hidroquinona no sistema de partida
74	$P_{ETOET} = -5,19 + 0,66p_{HQ}$	Para o sistema quaternário ,contendo 60% em massa de hidroquinona no sistema de partida

Para futuros trabalhos sugere-se:

-aplicar outras técnicas de caracterização das soluções obtidas durante a obtenção da curva binodal, como, por exemplo, a cromatografia (citada na bibliografia como técnica eficiente);

- aplicar os métodos gráfico para a determinação das linhas de equilíbrio do sistema quaternário a partir de informações dos sistemas ternários com posterior validação dos métodos utilizados por meio da comparação com dados experimentais;

- utilização de modelos teóricos para estimativa dos diversos sistemas – ternários e quaternário – para comparação e seleção do melhor modelo que se adapta ao sistema estudado;

- comparação do processo aplicado neste trabalho com outros processos de separação, buscando comparar a eficiência dos métodos empregados aliado à facilidade de emprego.

CAPÍTULO 6.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALDERS, L. **Liquid-Liquid extraction. Theory and laboratory experiments.** s. e., Elsevier publishing company, Amsterdam, 1955.

AL-ZAYIED, T. A.; AL-SAHHAH, T. A.; FAHIM, M. A. Measurement of phase equilibrium in multicomponent system of aromatics with N-methylpyrrolidone and predictions with UNIFAC. **Fluid Phase Equilibria**, v.61, p.131-144, 1990.

ANTOSIK, M. Ternary (liquid + liquid) equilibria in (n-decane + n-butylbenzene + 3-methoxypropionitrile). **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 22, p. 85-89, 1990.

ANTOSIK, M.; MALANOWSKI, S. Liquid-liquid equilibria in hydrocarbon + 3-methoxy-propionitrile systems, correlation and prediction, **Fluid Phase Equilibria**, v. 85, p. 161-170, 1993.

ARCE, A.; BLANCO, A.; SOUZA, P.; VIDAL, I. Liquid-liquid equilibria of the ternary system water + propanoic acid + methyl isobutyl ketone at various temperatures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 38, n. 2, p.201-203, 1993.

ASENJO, J. A. **New separation processes in biotechnology**, Elsevier, 1993 in
GARSIDE, J. (editor) **Separation technology: the next ten years**, Institution of
Chemical Engineers, Reino Unido, 1994.

BLANCO, A.; CORREA, J. M.; ARCE, A.; CORREA, A. Liquid-liquid equilibria of
the system water+acetic acid+methyl propyl ketone. **The Canadian Journal of
Chemical Engineering**, v. 66, february, 1988.

BLUMBERG, R. **Liquid-Liquid Extraction**, Academic Press Limited, Lndon, 1988.

BRANCKER, A. V.; HUNTER, T. G.; NASH, A. W. The quaternary system acetic
acid-chloroform-acetone-water at 25°C. **The Physical Chemistry**, n.44, p. 683-699,
1940.

BRANCKER, A. V.; HUNTER, T. G.; NASH, A. W. Mixed solvent extraction.
Industrial and Engineering Chemistry, v. 33, n. 8, p. 880-884, 1941.

BRIONES, J. A.; BEATON, T. A.; MULLINS, J. C.; THIES, M. C. Liquid-liquid
equilibria for oleic acid-water mixtures at elevated temperatures and pressures. **Fluid
Phase Equilibria**, v. 53, p. 475-482, 1989.

CABEZAS, J. L.; BÁRCENA, L. A; COCA, J.; COKREM, M. Extraction of furfural
from aqueous solutions using alcohols. **Journal of Chemical and Engineering Data**,
v. 33, n. 4, p. 435-437, 1988.

CAMACHO, J. L. P. **Desenvolvimento em escala de laboratório do processo de produção da T-BUTIL-HIDROQUINONA.** São Paulo, 1992. 140p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

CASSEL, G. W.; DURAL, N.; HINES, A. L. Liquid-liquid equilibrium of sulfolane-benzene-pentane and sulfolane-toluene-pentane. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 28, n. 9, p. 1369-1374, 1989.

CASSEL, G. W.; HASSAN, M. M.; HINES, A. L. Liquid-liquid equilibria for the hexane-dimethyl sulfoxide ternary system. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 34, n. 3, p. 328-331, 1989.

CORREA, J. M.; BLANCO, A.; ARCE, A. Liquid-liquid equilibria of the system water+acetic acid+methyl isopropyl ketone between 25 and 55°C. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 34, n. 4, p. 415-419, 1989.

CRUICKSHANK, A. J. B.; HAERTSCH, N.; HUNTER, T. G. Liquid-Liquid equilibria of four-components systems. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 42, p. 2154-2158, 1950.

CUSACK, R. W.; FREMEAUX, P.; GLATZ, D. A fresh look at liquid-liquid extraction. **Chemical Engineering**, fevereiro, 1991.

DARCÍA, I. G.; PÉREZ, A. C.; CALERO, F. C. Liquid-liquid equilibrium data for the ternary systems water-ethyl alcohol-organic acid (hexanoic, heptanoic, octanoic, and

nonanoic acid) and water-ethyl alcohol-phthalic acid dialkyl ester (diethyl, dibutyl, and dioctyl ester), **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.33, n.4, p.468-472, 1988.

DUKHEDIN-LALLA, L.; YUSHUN, S.; SHAW, J. M. Phase splitting of complex hydrocarbons mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 53, p. 415-422, 1989.

EASTMAN PRODUCTS for the pharmaceutical and agricultural industries. Publicação nº ZG - 215B, fevereiro, 1978.

ESQUÍVEL, M. M.; BERNARDO-GIL, M. G Liquid-liquid equilibria for the systems: water/1-pentanol/acetic acid and water/1-hexanol/acetic acid, **Fluid Phase Equilibria**, v.62, p.97-107, 1991.

ESQUÍVEL, M. M.; BERNARDO-GIL, M. G Liquid-liquid equilibria for the systems water-alcohols-acetic acid, **Fluid Phase Equilibria**, v.57, p.307-316, 1990.

EUSTAQUIO-RINCÓN, R.; ROMERO-MARTINEZ, A Liquid-liquid miscibility curves for binary systems: N-methylpyrrolidone with several hydrocarbons isomers, **Fluid Phase Equilibria**, v. 91, p. 187-201, 1993.

FABRIES, J. -F.; GUSTIN, J.-L.; RENON, H. Experimental measurements of phase equilibrium properties for systems containing n-heptane, benzene, n-methylpyrrolidone, and monoethanolamine. Representation by the NRTL equation. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 22, n. 3, p. 303-308, 1977.

FRANCIS, A. W. Liquid-liquid equilibriums, s. ed., Interscience Publishers, New York, 1963.

GALAN, J. C.; CAYERO, J. S.; AGUILAR, A. M.; SAGEDO, A. R. Liquid-liquid equilibrium for the ethanol-water-pentane and ethanol-water-isopropyl nitrate systems, **International Chemical Engineering**, v. 32, n. 3, p. 531-537, july, 1992.

GHILDIYAL, R. C.; NANOTI, S. M.; KULSRESTHA, N. N.; RAWAT, B. S.; KUMAR, Y.; KRISHNA, R. Liquid-liquid equilibrium in the toluene-methyl ethyl ketone-water system. **Fluid Phase Equilibria**, v. 50, p. 339-346, 1989.

GMEHLING, J.; ONKEN, U. **DECHEMA Chemistry Data Ser.**, Frankfurt, 1977.

HADDAD, P. O.; EDMISTER, W. C. Phase equilibria in acetic acid-diethylketone-water system.. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 17, n. 3, p. 275-278, 1972.

HIGASHIUCHI, H.; SAKURAGI, Y. Measurement and correlation of liquid-liquid equilibria of methanol-alkane-aromatic compound ternary systems. **Fluid Phase Equilibria**, v.58, p.147-157, 1990.

HIGASHIUCHI, H.; SAKURAGI, Y.; IWAI, Y.; ARAI, Y.; NAGATANI, M. Measurement and correlation of liquid-liquid equilibria of binary and ternary systems containing methanol and hydrocarbons. **Fluid Phase Equilibria**, v. 36, p. 35-47, 1987.

HOOPER, H. H.; MICHEL, S.; PRAUSNITZ, J. M. High-temperature mutual solubilities for some binary and ternary aqueous mixtures containing aromatics and chlorinated hydrocarbons. **Journal of Chemical Engineering Data**, V. 33, n. 4, p. 502-505, 1988.

HRADETZKY, G.; LEMPE, D. A.. Phase equilibria in binary and higher systems methanol+hydrocarbon(s), **Fluid Phase Equilibria**, v.69, p.285-301, 1991.

HUNTER, T. G. Mixed solvent extraction – Batch-extraction stoichiometric computations. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, n. 8, p.963-970, 1942.

KNEISL, P.; ZONDLO, J. W.; WHITING, W. B. An apparatus for measurement of multiple-phase equilibria at elevated pressures. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 27, n.8, p. 1541-1543, 1988.

KOVACH III, J. W.; SEDLER, W. D. Vapor- liquid and liquid-liquid equilibria for the system sec-butyl alcohol, di-sec-butyl ether, water. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 33, n. 1, p. 16-20, 1988.

KRISHNA, R.; LOW, C. Y.; NEWSHAM, D. M. T.; OLIVEIRA-FUENTES, C. G.; PAYBARAH, A. Liquid-liquid equilibrium in the system glycerol-water-acetone at 25°C, **Fluid Phase Equilibria**, v. 45, p.115-120, 1989.

LAFYATIS, D. S.; SCOTT, L. S.; TRAMPE, D. M.; ECKERT, C. A. A test of the functional dependence of $gE(x)$ in liquid-liquid equilibria using limiting activity

coefficients. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 28, n. 5, p. 585-590, 1989.

LETCHER, T. M.; RAVINDRAN, S.; RADLOFF S. Liquid-liquid equilibria for mixtures of an alkanol+diisopropyl ether+water at 25°C. **Fluid Phase Equilibria**, v.71, p.177-188, 1992.

LETCHER, T. M.; SEWRY, J. D.; NARAN, D. Phase equilibria for mixtures of ethylether+water+an alcohol at 25°C. **Fluid Phase Equilibria**, v. 49, p.187-193, 1989.

LETCHER, T. M.; SEWRY, J. D.; NARAN, D. Phase equilibria for mixtures of ethylether + water + an alcohol at 25°C. **Fluid Phase Equilibria**, v. 49, p. 187-193, 1989.

LETCHER, T. M.; SISWANA, P. M. Liquid-liquid equilibria for mixtures of an alkanol+water+a methyl substituted benzene at 25°C. **Fluid Phase Equilibria**, v.74, p.203-217, 1992.

MARCO, J. M.; GALÁN, M. I.; COSTA, J. Effect of sodium chloride on the water-phosphoric acid-1-hexanol-cyclohexano liquid-liquid equilibria at 25°C. **Journal of Chemical and Engineering Data**, V. 33, n. 4, p. 524-527, 1988a.

MARCO, J. M.; GALÁN, M. I.; COSTA, J. Liquid-liquid equilibria for the quaternary system water-phosphoric acid-1-hexanol-cyclohexano at 25°C. **Journal of Chemical and Engineering Data**, V. 33, n. 2, p. 211-214, 1988a.

MERTSLIN, R. V.; KAMAEVSKAYA, L. ^a; NIKURASHINA, N. I. Application of the method of sections in the study of the two-phase liquid state in condensed four component system. **Russian Journal of Physical Chemistry**, n. 44, p. 44-46, 1970.

OPPENHEIM S. F.; CHEN, D. H. T. Liquid-liquid equilibria for the ternary system water-acetone-isooctane. **Journal of Chemical and Engineering Data**. v.35, n.4, p.433-436, 1990.

OTHMER, D. F.; WHITE, R. E.; TRUEGER, E. Liquid-liquid extraction data. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 33, n. 10, p.1240-11248, 1941.

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. **Chemical Engineers' Handbook**. 5a edição, McGraw-Hill International Book Company, 1973.

PLACKOV, D.; ŠTERN, I. Liquid-liquid equilibria for ternary systems of cyclohexane-water and butanols. Data and predictions. **Fluid Phase Equilibria**, v.57, p.327-340, 1990.

PLACKOV, D.; ŠTERN, I. Liquid-liquid equilibria for ternary systems of cyclohexane-water and C1 to C3 alcohols: data and prediction. **Fluid Phase Equilibria**, v.71, p.189-209, 1992.

POSPISIL, J.; PETRANEK, J.; TAMIR, L. **Collect. Czech. Chem. Commun.** n. 31, v. 1, p. 98-105, 1966.

POWERS, J. E. Extraction Design – A grafical method for 4-component processes. **Chemical Engineering Progress**, v. 50, n. 6, p. 291-298, 1954.

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

RUIZ, F.; PRATS, D. Quaternary liquid-liquid equilibria: experimental determination and correlation of equilibrium data. Part II. System water-acetone-1-propanol-1-butanol and water-acetone-1-propanol-2-butanone. **Fluid Phase Equilibria**, n. 10, p. 95-114, 1983a.

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

RUIZ, F.; PRATS, D.; GOMIS, V. Determination of quaternary liquid-liquid equilibrium data using either measurements of a single physical property or the analysis of only one of the components. Application to the quaternary system: water-ethanol-chloroform-toluene at 25°C. **Fluid Phase Equilibria**, n. 23, p. 269-292, 1985.

RUIZ, F.; PRATS, D.; GOMIS, V. Evaluation of the methods of correlation and interpolation of quaternary liquid-liquid equilibrium data. Application to the system: water-ethanol-chloroform-toluene at 25°C. **Fluid Phase Equilibria**, n. 25, p. 147-160, 1986.

SAYAR, A. A. Liquid-liquid equilibria of some ternaries water+2-propanol+solvent, **Journal of Chemical and engineering Data**, v.36, n. 1, p. 61-65, 1991.

SCOTT, K.; ADHAMY, A.; MCCONVEY, I. F. Liquid-liquid equilibria of phenol, acetic acid, oxalic acid, and glyoxylic acid between water and 1-decanol and tridecanol. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 37, n. 4, p. 391-393, 1992.

SMITH, J. C. Tie lines in quaternary liquid systems. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 36, n. 1, p. 68-71, 1944.

TÈKAČ, V.; CIBULKA, I.; HOLUB, R. PVT Properties of Liquids and Liquids Mixtures: A Review of the Experimental methods and the literature data, **Fluid Phase Equilibria**, v. 19, p. 33-149, 1985.

TERRON, L. R. **Aulas de laboratório de termodinâmica química aplicada**. s. ed., s. l., 1988.

TING, A. M.; LYNN S.; PRAUSNITZ, J. M. Liquid-liquid equilibria for aqueous systems containing N,N-diethylmethylamine and sodium chloride or sodium sulfate.

Journal of Chemical and Engineering Data, v. 37, n. 2, p.252-259, 1992.

TORUL, O.; CÜLTEKIN, N.; NOHUT, S.; DURAN, C. Liquid-liquid equilibrium for the ternary systems composed of diethyl phenylmalonate+acetic acid+water and diethyl methylmalonate+acetic acid+water at 294, 298, and 308K. **Journal of**

Chemical and Engineering Data, v.37, n.4, p.474-478, 1992.

TREYBAL, R. E. **Liquid Extraction**. 2a edição, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1963.

WASHBURN, E. R.; GRAHAM, C. L.; ARNOLD, G. B.; TRANSUE, L. F. The ternary systems involving cyclohexane, water, and methyl, ethyl, and isopropyl alcohols. **Journal of American Chemical Society**, v.62, p. 1454-1457, 1940.

WIEGAND, J. H. Mixed Solvent Extraction – Notes on an analytical method.

Industrial and Engineering Chemistry, v. 15, n. 6, p. 380-383, 1943.