

Maurício Mitsuo Uematsu

**Estudo experimental e ajuste de modelos para previsão da
solubilidade sólido-líquido no sistema ácido salicílico-etanol-água**

**São Paulo
2007**

Maurício Mitsuo Uematsu

**Estudo experimental e ajuste de modelos para previsão da
solubilidade sólido-líquido no sistema ácido salicílico-etanol-água**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia.

Área de concentração:
Engenharia Química

Orientador: Prof. Titular
Roberto Guardani

**São Paulo
2007**

Maurício Mitsuo Uematsu

**Estudo experimental e ajuste de modelos para previsão da
solubilidade sólido-líquido no sistema ácido salicílico-etanol-água**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia.

Área de concentração:
Engenharia Química

Orientador: Prof. Titular
Roberto Guardani

**São Paulo
2007**

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 03 de maio de 2007.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Uematsu, Maurício Mitsuo

**Estudo experimental e ajuste de modelos para previsão da solubilidade sólido-líquido no sistema ácido salicílico-etanol-água / M.M. Uematsu. -- ed.rev. -- São Paulo, 2007.
p.138**

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Solubilidade sólido-líquido I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Maurício Mitsuo Uematsu

Estudo experimental e ajuste de modelos
para previsão da solubilidade sólido-líquido
no sistema ácido salicílico-etanol-água

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia.
Área de concentração: Engenharia Química

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Roberto Guardani, do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pela orientação e paciência neste longo caminho.

Ao Dr. Silas Derenzo, do Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas do Centro de Tecnologia de Processo e Produtos do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, pela supervisão, amizade, conselhos e paciência.

Ao Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho, do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pela orientação e aulas de Termodinâmica.

Ao IPT, com o seu Programa Novos Talentos que permite e incentiva o prosseguimento aos que desejam se aprofundar um pouco mais nos estudos da pesquisa científica aplicada tanto no mestrado ou doutorado.

Ao Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas do Centro de Tecnologia de Processo e Produtos do IPT e a todos que lá trabalham e trabalharam, pela amizade e por colocar a disposição todo suporte necessário para a elaboração deste trabalho.

Aos meus pais, pela compreensão e apoio sem o qual não seria possível realizar o trabalho.

Aos meus amigos que dividiram comigo a moradia em São Paulo e que se tornaram a minha segunda família.

A Danielle, uma pessoa especial que me deu muita força com sua torcida, conselhos e incentivos.

RESUMO

Para representar o equilíbrio existem modelos termodinâmicos empíricos e semi-empíricos, porém nenhum deles tem aplicação generalizada. Muitos dos modelos utilizados para o equilíbrio sólido-líquido advêm dos modelos desenvolvidos para o equilíbrio líquido-vapor (ELV) e, em alguns casos, podem não representar adequadamente os sistemas reais, tornando-se mais críticos os desvios quando o sólido, ou o líquido, ou ambos, são polares. Para o estudo dos modelos e realizar as devidas comparações foram inicialmente realizados experimentos em laboratório com sistemas binários e ternários utilizando como solventes o etanol, a água e as suas misturas e como soluto o ácido salicílico, todas substâncias polares. Os dados experimentais foram obtidos utilizando uma variante do método isotérmico, tendo como sistemas binários: etanol-ácido salicílico e água-ácido salicílico e, como sistemas ternários as misturas dos solventes. Os experimentos envolveram a variação da concentração mássica de etanol em intervalos de 20%. A variação da temperatura foi feita em intervalos de 5°C de 20 a 55 °C. A análise do total de 48 dados experimentais indicou que a solubilidade do ácido salicílico aumenta à medida em que a temperatura e/ou a concentração mássica de etanol no solvente aumenta. Esses dados foram utilizados no ajuste de diferentes modelos para ESL. Os modelos estudados foram: UNIFAC e GSP (de predição baseado no ELV), UNIQUAC, Wilson, NRTL (semi-empíricos de ajuste de parâmetros baseados no ELV), Nývlt e λh (semi-empíricos de ajuste de parâmetros baseados no ESL) e Margules (empírico de ajuste de parâmetros). Os resultados mostraram que os modelos de predição têm aplicação restrita quando aplicado ao sistema estudado. Entre os modelos de ajuste, o UNIQUAC resultou em menores desvios em relação aos dados experimentais, considerando-se toda a faixa de condições experimentais adotadas. Os resultados experimentais também foram utilizados no ajuste de um modelo baseado em rede neural, o qual foi utilizado para mapeamento do sistema e comparação com as previsões pelos modelos considerados. Simulações com rede neural resultaram em boa concordância com os resultados experimentais, indicando que tal modelo pode ser usado para prever solubilidade na faixa de condições do presente estudo.

Palavras-chaves: Solubilidade sólido-líquido. Ácido salicílico. Etanol. Água.

ABSTRACT

The knowledge of solid-liquid equilibrium (SLE) is an important factor in crystallization and dissolution studies. In most of these systems equilibrium is represented by empirical and semi-empirical thermodynamical models, with no general application. Many models used in SLE result from models developed for vapor-liquid equilibrium (VLE) and in some cases these models do not represent real systems adequately, becoming critical when polar solids or liquids are present in the system. In the present work a study of thermodynamical models for SLE was carried out by comparing the performance of different models with experimental data of binary and ternary systems consisting of ethanol, water and their mixtures as solvents, and salicylic acid as solute. The experimental data were obtained using a variant of the isothermal method for the following binary systems: ethanol-salicylic acid and water-salicylic acid. In the study with ternary systems ethanol-water mixtures at different ratios were adopted as solvents, and salicylic acid was the solute. A total of 48 experiments were carried out by changing the ethanol mass fraction in the solvent from 0 to 100%, and the temperature from 20 to 55 °C. The solubility of salicylic acid increases with the increase in the temperature and/or ethanol concentration in the solvent.

The models considered in the study were: UNIFAC and GSP (prediction models based on vapor-liquid-equilibrium), UNIQUAC, Wilson and NRTL (semi-empirical models of fitted parameters based on vapor-liquid equilibrium), Nývlt and λh (semi-empirical models with fitted parameters based on SLE) and Margules (empirical model with fitted parameters). The results showed that the UNIQUAC model with fitted parameters can describe the SLE with reasonable accuracy, while all other methods resulted in poor agreement with the system's behavior, with systematic deviations from the experimental results. The system was also mapped with the use of a neural network model with parameters fitted to the experimental data. Simulation results with the neural network provided an accurate map of the system that can be used within the range of conditions considered in this study.

Keywords: Solubility. Salicylic Acid. Ethanol. Water.

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	graus Celsius
J	Joule
P	pressão
T	temperatura
m	massa
V	volume
U	energia interna
S	entropia
H	entalpia
G	energia de Gibbs
μ	potencial químico
x	fração molar
R	constante dos gases
f	fugacidade
a	atividade
n	número de mol
g	energia de Gibbs molar
γ	coeficiente de atividade
cp	calor específico
q	parâmetro de tamanho da equação de Wohl
A	parâmetro de energia da equação de Margules
B	parâmetro de energia da equação de Margules
A'	parâmetro de energia da equação de van Laar
B'	parâmetro de energia da equação de van Laar
λ	parâmetro de não-idealidade da equação λh
h	parâmetro de entalpia da equação λh
A_N	parâmetro da equação de Nývlt
B_N	parâmetro da equação de Nývlt
C_N	parâmetro da equação de Nývlt
ω	fator acêntrico
a_{EC}	coeficiente do modelo Equação Cúbica
b_{EC}	coeficiente do modelo Equação Cúbica
a_{SRK}	coeficiente do modelo SRK
b_{SRK}	coeficiente do modelo SRK
α_{SRK}	coeficiente do modelo SRK
v	volume molar
k	constante de Boltzman
λ_W	parâmetro de energia de interação entre moléculas do modelo de Wilson
A_W	parâmetro de energia do modelo de Wilson
α	parâmetro de não-aleatoriedade do modelo NRTL
τ_{NRTL}	parâmetro de energia de interação entre moléculas do modelo NRTL
G_{NRTL}	parâmetro de energia do modelo NRTL
z	número de coordenação
ϕ	parâmetro de fração volumétrica
r	parâmetro volumétrico
θ	parâmetro de fração de área superficial
q	parâmetro de área superficial

τ_{UNQUAC}	parâmetro de energia de interação entre moléculas do modelo UNQUAC
R	volume do grupo funcional
Q	área superficial do grupo funcional
Γ_{UNIFAC}	contribuição residual no modelo UNIFAC
Θ	fração de área superficial no modelo UNIFAC
X	fração molar do grupo no modelo UNIFAC
u	energia de interação no modelo UNIFAC
Γ_{ASOG}	coeficiente de atividade do grupo no modelo UNIFAC
δ	parâmetro de solubilidade

SUMÁRIO

1	Introdução.....	14
2	Revisão Bibliográfica	18
2.1	Princípios termodinâmicos fundamentais.....	18
2.2	Equação de Gibbs-Duhem	22
2.3	Minimização da energia de Gibbs	23
2.4	Solubilidade sólido - líquido.....	24
2.5	Expansão de Redlich - Kister	26
2.6	Expansão de Wohl	28
2.7	Margules com um parâmetro	28
2.8	Margules com dois parâmetros.....	30
2.9	van Laar	30
2.10	λ_h	31
2.11	Nývlt	35
2.12	Soave - Redlich - Kwong (SRK)	36
2.13	Wilson.....	38
2.14	“Non Random Two Liquid” (NRTL)	40
2.15	“Universal Quasi Chemical” (UNIQUAC)	43
2.16	“Universal Functional Activity Coefficient” (UNIFAC)	45
2.17	“Analytical Solution of Groups” (ASOG).....	46
2.18	“Group Solubility Parameter” (GSP)	47
2.19	Variação de solventes	49
2.20	Dados de solubilidade em literatura	50
3	Materiais e métodos.....	52
3.1	Materiais	52
3.2	Metodologia.....	52
3.2.1	Calibração	52
3.2.2	Tempo do experimento	53
3.2.3	Método experimental para obtenção da solubilidade	55
3.2.4	Erro experimental e erro de medida	57
3.3	Simulação por rede neural artificial	57
3.3.1	Algoritmo de aprendizado	59
4	Resultados experimentais	61
5	Ajustes dos modelos	67
5.1	Ajustes do modelo de Margules	72
5.1.1	Margules com um parâmetro.....	72
5.1.2	Margules com dois parâmetros.....	78
5.2	Ajuste do modelo de van Laar	79
5.3	Ajuste do modelo de Nývlt.....	81
5.4	Ajuste do modelo λ_h	82
5.5	Ajuste do modelo de Wilson	84
5.6	Ajuste do modelo NRTL	88
5.7	Ajuste do modelo UNIQUAC	91
5.8	Ajuste da equação de Soave-Redlich-Kwong	95
5.9	Modelos de predição.....	99
5.10	Ajuste da variação de solventes.....	107
5.11	Ajuste da rede neural artificial.....	108
5.12	Análise geral	114
6	Conclusões.....	118

7 Sugestões para trabalhos futuros	120
Referências bibliográficas	121
Apêndice 1. Resultados experimentais para calibração dos sistemas	125
Apêndice 2. Resultados dos modelos utilizados.....	128
Modelo de Margules	128
Margules com um parâmetro.....	128
Margules com dois parâmetros.....	131
Modelo de van Laar	132
Modelo de Nývlt.....	133
Modelo λh	134
Modelo NRTL	136
Modelo UNIQUAC	137

1 Introdução

O equilíbrio sólido-líquido (ESL) é a base do desenvolvimento e aplicação de operações industriais de cristalização e dissolução. A cristalização é uma das operações unitárias mais complexas utilizadas na separação e purificação de produtos. Sendo o segundo processo de separação mais utilizado na indústria química, a cristalização vem se desenvolvendo rapidamente nos últimos anos, devido, em grande parte, à evolução nas técnicas de medição de uma série de variáveis de processo e aos modelos matemáticos mais sofisticados que puderam ser elaborados com o aumento do desempenho dos computadores. Enquanto no passado havia a possibilidade de se utilizarem curvas de equilíbrio sólido-líquido menos precisas, com o desenvolvimento da tecnologia, existe uma demanda atual para a aplicação de modelos de equilíbrio sólido-líquido cada vez mais complexos e mais precisos.

Esta situação é semelhante à que ocorreu no século passado em relação ao estudo do equilíbrio líquido-vapor (ELV), devido à grande necessidade de melhorar o equacionamento da destilação (operação a ele associada) que é, ainda hoje, o principal processo de separação na indústria química, com seu desenvolvimento associado à separação de frações de petróleo e seus derivados.

A base para o estudo da cristalização e da destilação é a termodinâmica, mais especificamente o estudo do equilíbrio entre as fases.

A fase de uma substância é uma forma homogênea da matéria no que se refere à composição química e ao estado físico. Assim, têm-se as fases sólida, líquida e gasosa de uma substância, e também as formas alotrópicas. Uma transição de fase consiste na conversão espontânea de uma fase em outra e ocorre a uma temperatura característica e uma dada pressão. Por exemplo, a 1 atm, o gelo é a fase estável da água a temperaturas abaixo de 0°C, mas acima desta temperatura a fase líquida torna-se mais estável. Esta diferença mostra que abaixo de 0°C o potencial químico do gelo é menor que da água líquida, e acima o potencial químico da fase líquida é mais baixo. A temperatura de transição é a temperatura em que os dois potenciais químicos são iguais e as duas fases estão em equilíbrio na pressão mantida constante.

Ao se analisar as transições de fases é sempre importante distinguir a descrição termodinâmica da transição e a velocidade em que a transição ocorre. Uma transição que a termodinâmica aponta como espontânea pode ocorrer muito lentamente por motivos cinéticos. Por exemplo, na temperatura e pressão ambiente, o potencial químico da grafite é mais baixo que o do diamante; então, há uma tendência termodinâmica para o diamante se transformar espontaneamente em grafite. Para esta transição ocorrer, porém, é necessário que os átomos de carbono modifiquem as respectivas localizações, o que é um processo extremamente lento. Nos gases e nos líquidos, a maior mobilidade das moléculas propicia a ocorrência rápida das transições de fases. Porém, nos sólidos é possível que uma instabilidade termodinâmica permaneça indefinidamente. As fases termodinâmicas instáveis que não se alteram por impedimento cinético são as fases metaestáveis.

O diagrama de fases de uma substância mostra as regiões de pressão e temperatura em que as diversas fases são termodinamicamente estáveis. As curvas que separam as regiões são as curvas de equilíbrio. Delas podem se obter valores de pressão e temperatura nas quais as fases coexistem em equilíbrio.

Uma solução saturada é aquela em que se tem a quantidade máxima de soluto dissolvido no solvente, e a solubilidade é a capacidade de um soluto se dissolver no solvente e é quantificada pela concentração de soluto na solução saturada.

A curva de solubilidade de sólido em líquido é a representação de um trecho do diagrama de fase na forma *Concentração x Temperatura*, em que se tem a separação da fase subsaturada (fase totalmente líquida) da região em que o sistema estável consiste de um sistema bifásico, contendo sólido e líquido. Ela é determinada, por exemplo, pela observação do desaparecimento da fase sólida ao se aquecer uma suspensão. Porém, como foi dito anteriormente, para a formação de sólidos existe a condição de metaestabilidade e ao se resfriar uma solução saturada obtida como no exemplo acima, pode-se observar por um tempo que não há a presença de sólidos e a condição do sistema é metaestável. Após um aumento do resfriamento, haverá a formação da fase sólida e o sistema buscará o equilíbrio a essa nova temperatura. Nessa condição a solução terá a concentração indicada pela curva de equilíbrio. A força motriz do processo de cristalização é o gradiente de concentração da solução, representado pela concentração da solução

supersaturada (metaestável) e a de equilíbrio na mesma temperatura, daí a importância da curva de solubilidade para a cristalização.

Existem inúmeros modelos para representar a curva de solubilidade, alguns mais adequados que outros, porém nenhum tem aplicação generalizada. Assim, a melhor maneira de se obter a curva de solubilidade continua sendo experimentalmente (MULLIN, 2001). A partir dos dados experimentais, uma expressão empírica utilizada, por exemplo, para expressar a curva de solubilidade é na forma polinomial em função da temperatura (JONES, 2002):

$$c = A + B\theta + C\theta^2 \quad (1)$$

em que c é a concentração, θ a temperatura e A , B e C são parâmetros a serem ajustados.

Para a determinação experimental da curva de solubilidade existem dois métodos: o politérmico e o isotérmico (MULLIN, 2001).

O método politérmico consiste em trabalhar com uma suspensão e um aquecimento lento desta suspensão. Quando ocorre a total dissolução do sólido inicia-se o resfriamento até que ocorra a nucleação (formação das primeiras partículas no sistema). Após a formação de núcleos, o sistema é novamente aquecido com uma taxa de aquecimento pequena e constante até que os cristais sejam dissolvidos. A temperatura em que isto ocorre é a temperatura de equilíbrio deste sistema.

No método isotérmico inicia-se o procedimento com um sistema de concentração conhecida, sendo que o soluto deve estar em excesso. Com a temperatura mantida constante adicionam-se pequenas quantidades de solvente em intervalos regulares até que ocorra a dissolução completa dos sólidos.

O método utilizado neste trabalho é uma variante do método isotérmico no qual se coloca o soluto em excesso em um reator agitado, deixando-o por um tempo suficiente para que se atinja o equilíbrio (MYERSON, 2001).

Neste trabalho serão realizadas as revisões e a análise dos principais modelos utilizados no estudo do ESL, bem como o ajuste dos modelos com os dados experimentais de sistemas binário e ternário, constituídos por água-etanol-ácido salicílico.

O objetivo deste trabalho é a obtenção de dados experimentais e o estudo comparativo do ajuste de diferentes modelos termodinâmicos e empíricos aos dados.

A escolha do sistema composto por água-etanol-ácido salicílico deu-se com o intuito de avaliar sistemas binários e ternários contendo substâncias polares. O ácido salicílico é um ácido orgânico com fórmula molecular $C_7H_6O_3$ utilizado para preservar alimentos, como antibiótico e na produção do ácido acetilsalicílico (MERCK, 1968). O ácido salicílico tem temperatura de fusão de $159\text{ }^\circ\text{C}$ e calor latente de fusão igual a 19585 J/mol (YAWS, 1999). Na Figura 1 é mostrada a molécula de ácido salicílico.

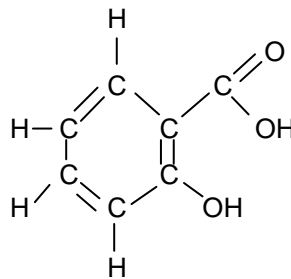


Figura 1-ácido salicílico.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Princípios termodinâmicos fundamentais

A energia total de um sistema é dada pela soma da energia interna e da energia externa. A energia interna U é a energia associada com o movimento, interações e de ligações das moléculas constituintes, e a energia externa é associada com a energia cinética e potencial do centro de massa. A energia interna é uma função de estado que permite afirmar se certa transformação é ou não possível: somente as transformações que mantêm constante a energia interna de um sistema isolado são transformações possíveis. A entropia, uma outra função de estado, permite dizer se certo estado é acessível a partir de um outro por meio de uma transformação espontânea.

A entropia é a base da segunda lei da termodinâmica e é provavelmente a lei mais intuitiva na natureza. Um processo que ocorre espontaneamente em uma direção não ocorre espontaneamente em outra. Clausius equacionou esta lei definindo a entropia, em que o balanço é dado por:

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{k=1}^K \dot{m}_k \hat{S}_k + \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{gerado} \quad (2)$$

A definição de entropia como uma medida da desordem é muito utilizada, mas é imprecisa e incompleta. Uma definição técnica é que a entropia é uma quantidade abstrata igual à transferência de calor reversível conservada em toda transição energética reversível e que aumenta em toda transição energética irreversível (DE NEVERS, 2002).

A termodinâmica é baseada nas definições de pressão (P), temperatura (T), massa (m), volume (V), energia interna (U) e entropia (S). A entalpia, a energia de Gibbs e a energia de Helmholtz são propriedades utilizadas por conveniência devido à grande freqüência em que as combinações das variáveis aparecem (DE NEVERS, 2002). Fisicamente a entalpia é a soma da energia interna com o trabalho realizado pelas moléculas para ter um determinado volume na pressão do sistema (LEVENSPIEL, 1996). A energia de Gibbs pode ser definida como a entalpia mais a perda de calor em um sistema isotérmico e isobárico com processo reversível. Essas grandezas são relacionadas nas Equações (3) e (4).

$$H = U + PV \quad (3)$$

$$G \equiv U + PV - TS = H - TS \quad (4)$$

sendo H a entalpia e G a energia de Gibbs.

Considerando um sistema fechado com a pressão e temperatura constante, a variação da energia interna é dada por:

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} + \dot{W} = \dot{Q} - \frac{PdV}{dt} = \dot{Q} - \frac{d(PV)}{dt} \quad (5)$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{gerado} \quad (6)$$

Combinando as Equações (5) e (6) chega-se a:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{d(TS)}{dt} - \frac{d(PV)}{dt} - T\dot{S}_{gerado} \quad (7)$$

ou:

$$\frac{d(U - TS + PV)}{dt} = \frac{dG}{dt} = -T\dot{S}_{gerado} \quad (8)$$

No equilíbrio a entropia deve ser máxima, portanto a energia de Gibbs deve ser mínima. Portanto as condições de equilíbrio são:

$$dG = 0 \quad (9)$$

$$d^2G \geq 0 \quad (10)$$

Estudando um sistema bifásico e multicomponente com a temperatura e pressão constantes, a energia de Gibbs pode ser representada por:

$$dG^I = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)^I dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)^I dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_a}\right)^I dn_a^I + \left(\frac{\partial G}{\partial n_b}\right)^I dn_b^I + \dots \quad (11)$$

$$dG^{II} = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)^{II} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)^{II} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_a}\right)^{II} dn_a^{II} + \left(\frac{\partial G}{\partial n_b}\right)^{II} dn_b^{II} + \dots \quad (12)$$

Em que os sobrescritos I e II indicam fases distintas. Considerando a não ocorrência de reações químicas:

$$dn_a^I + dn_a^{II} = 0 \Rightarrow dn_a^I = -dn_a^{II} \quad (13)$$

Somando as Equações (11) e (12) e substituindo a igualdade da variação dos números de moles (13) no equilíbrio obtém-se:

$$0 = \left[\left(\frac{\partial G}{\partial n_a} \right)^I - \left(\frac{\partial G}{\partial n_a} \right)^{II} \right] dn_a + \left[\left(\frac{\partial G}{\partial n_b} \right)^I - \left(\frac{\partial G}{\partial n_b} \right)^{II} \right] dn_b + \dots \quad (14)$$

a Equação (14) é verdadeira somente se:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_a} \right)^I = \left(\frac{\partial G}{\partial n_a} \right)^{II} \quad (15)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_b} \right)^I = \left(\frac{\partial G}{\partial n_b} \right)^{II} \quad (16)$$

A propriedade molar $\frac{\partial G}{\partial n}$ é chamada de potencial químico e é representada pelo símbolo μ .

As outras condições que devem ser obedecidas para o equilíbrio são:

$$dU = TdS - PdV + \mu dn \quad (17)$$

$$dS^I = \frac{1}{T^I} dU^I + \frac{P^I}{T^I} dV^I - \frac{\mu^I}{T^I} dn^I \quad (18)$$

$$dS^{II} = \frac{1}{T^{II}} dU^{II} + \frac{P^{II}}{T^{II}} dV^{II} - \frac{\mu^{II}}{T^{II}} dn^{II} \quad (19)$$

Em um sistema isolado:

$$U^I + U^{II} = cte \Rightarrow dU^I = -dU^{II} \quad (20)$$

$$V^I + V^{II} = cte \Rightarrow dV^I = -dV^{II} \quad (21)$$

$$n^I + n^{II} = cte \Rightarrow dn^I = -dn^{II} \quad (22)$$

No equilíbrio $dS^I + dS^{II} = 0$:

$$\left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}}\right)dU^I + \left(\frac{P^I}{T^I} - \frac{P^{II}}{T^{II}}\right)dV^I - \left(\frac{\mu^I}{T^I} - \frac{\mu^{II}}{T^{II}}\right)dn^I = 0 \quad (23)$$

ou seja, para o equilíbrio é necessário que:

$$T^I = T^{II} \quad (24)$$

$$P^I = P^{II} \quad (25)$$

$$\mu^I = \mu^{II} \quad (26)$$

Outras definições importantes são fugacidade e atividade. A fugacidade é uma quantidade criada, assim como a entalpia e as energias de Gibbs e de Helmholtz, para facilitar a compreensão e substituir uma propriedade de difícil uso, o potencial químico. A dificuldade de compreensão do potencial químico reside no fato de que, quando se tem uma propriedade de interesse próximo a zero, espera-se, intuitivamente, que a concentração desta espécie também seja próxima a zero, fato este que não ocorre com o potencial químico, pois em uma mistura gasosa quando se tem x_a tendendo a zero o potencial químico tende a infinito (DE NEVERS, 2002). Assim, Lewis utilizou a fugacidade para substituir o potencial químico por uma forma mais amigável.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) = RT \ln(f_i) + B_i \quad (27)$$

em que B_i é uma função da temperatura. Assim, no equilíbrio de fases estas funções são iguais e se anulam.

A demonstração de Prausnitz (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999) parte do princípio:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = v_i \quad (28)$$

em que v_i é o volume molar do componente i . Substituindo a equação de gás ideal:

$$v_i = \frac{RT}{P} \quad (29)$$

e integrando à temperatura constante:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (30)$$

A Equação (30) é válida somente para gases ideais. A fugacidade é a generalização da Equação (30) para qualquer mudança isotérmica para quaisquer componentes, quaisquer sistemas: sólidos, líquidos ou gasosos, puros ou misturas, ideais ou não.

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln\left(\frac{f_i}{f_i^0}\right) \quad (31)$$

A atividade é uma representação da fugacidade de maneira adimensional, em que se tem a razão entre a fugacidade da espécie i e a fugacidade desta espécie no estado padrão.

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (32)$$

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (33)$$

Uma outra definição importante é a de propriedade de excesso, que é a diferença entre a propriedade no estado real e a propriedade na mesma composição, porém ideal. No caso da energia de Gibbs:

$$G^{ex} = G - G^{id} = \sum n_i RT \ln(x_i \gamma_i f_i^0) - \sum n_i RT \ln(x_i f_i^0) = \sum n_i RT \ln(\gamma_i) \quad (34)$$

2.2 Equação de Gibbs-Duhem

Uma boa maneira de se verificar a consistência dos dados de equilíbrio experimentais é verificar a obediência destes dados sobre à equação de Gibbs-Duhem. O desenvolvimento desta equação é dado a seguir:

$$G = \sum n_i \mu_i \quad \rightarrow \quad dG = \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i \quad (35)$$

da definição da energia de Gibbs:

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (36)$$

Subtraindo a Equação (35) de (36) chega-se a:

$$-SdT + VdP - \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (37)$$

Expandindo a Equação (37) em termos da temperatura, pressão e composição para um sistema binário chega-se a :

$$S dT - V dP + n_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_1}{\partial P} dP + \frac{\partial \mu_1}{\partial x} dx \right) + n_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_2}{\partial P} dP + \frac{\partial \mu_2}{\partial x} dx \right) = 0 \quad (38)$$

Supondo a temperatura e pressão constantes, tem-se:

$$x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x} + (1 - x_1) \frac{\partial \mu_2}{\partial x} = 0 \quad (39)$$

Como a Equação (39) foi obtida através de manipulações de definições, a equação de Gibbs-Duhem deve ser satisfeita.

2.3 Minimização da energia de Gibbs

No cálculo da solubilidade existe o perigo de se obterem dados errôneos, obtendo-se na realidade o valor de mínimo local da energia de Gibbs (MARCILLA; CONESSA; OLAYA, 1997). Assim, sugere-se a verificação através do gráfico de *energia de Gibbs x fração molar*. A curva da energia de Gibbs da mistura é dada pela equação:

$$g^{mix} = \sum_F \sum_{i=1}^c x_i^F \Delta \mu_i^F \quad (40)$$

Em que para o sistema binário com duas fases (sólida e líquida), a Equação (40) é:

$$g^{mix} = s \Delta \mu^S + (1 - s) (x_1^L \Delta \mu_1^L + x_2^L \Delta \mu_2^L) \quad (41)$$

Considerando o equilíbrio sólido-líquido com o sólido sendo o componente puro, a fração s estará em equilíbrio com a fração $(1-s)$ de composição x_1 , relação esta dada por:

$$x_1 = \frac{x_s - s}{1 - s} \quad (42)$$

No equilíbrio a energia de Gibbs deve ter o valor mínimo, ou seja:

$$\frac{dg^{mix}}{ds} = 0 \quad (43)$$

Substituindo as Equações (41) e (42) em (43):

$$\Delta\mu^S - (x_1^L \Delta\mu_1^L + x_2^L \Delta\mu_2^L) + (1-s) \frac{d(x_1^L \Delta\mu_1^L + x_2^L \Delta\mu_2^L)}{ds} = 0 \quad (44)$$

$$g(x_1) = \sum_{i=1}^c x_i \Delta\mu_i \quad (45)$$

em que o último termo da Equação (44) pode ser calculado por:

$$\frac{dg(x_1)}{ds} = \frac{dg(x_1)}{dx_1} \frac{dx_1}{ds} = \frac{dg(x_1)}{dx_1} \frac{(x_s - 1)}{(1-s)^2} \quad (46)$$

e através das Equações (42), (44) e (46) chega-se a equação da energia de Gibbs mínima:

$$\Delta\mu^S - g(x_1) - (1-x_1) \frac{dg(x_1)}{dx_1} = 0 \quad (47)$$

2.4 Solubilidade sólido - líquido

Quando se estuda o equilíbrio sólido-líquido freqüentemente são utilizadas duas simplificações:

1. o critério de equilíbrio é aplicado somente para o soluto:

$$f_1^S (\text{sólido}) = f_1^L (\text{sóluto na solução}) \quad (48)$$

2. ausência do solvente na fase sólida, ou seja, a fase sólida é uma substância pura, tornando a equação acima na forma:

$$f_1^S (\text{sólido puro}) = \gamma_1 x_{1sat} f_1^L \quad (49)$$

em que x_{1sat} é a solubilidade (fração molar do soluto saturado na fase líquida). A partir deste ponto, a solubilidade passará a ser representada apenas por x_1 neste texto; γ_1 é o coeficiente de atividade, $f_1^S (\text{sólido puro})$ é a fugacidade do soluto puro na fase sólida, (que será representado por f_1^S) e f_1^L é a fugacidade do soluto puro na fase líquida ambos nas condições de pressão e temperatura do sistema. Assim, a solubilidade é dada por:

$$x_1 = \frac{f_1^S}{\gamma_1 f_1^L} \quad (50)$$

Utilizando definição de fugacidade chega-se a:

$$\frac{\Delta G^{fusao}(T, P)}{RT} = \ln\left(\frac{f_1^L(T, P)}{f_1^S(T, P)}\right) = \ln\left(\frac{1}{x_1 \gamma_1}\right) \quad (51)$$

Assim, para o cálculo da solubilidade é necessário conhecer $\Delta G^{fusao}(T, P)$, valor este de difícil obtenção. Porém, sabendo-se da definição da energia de Gibbs dada pela Equação (4) e também que a entalpia e a entropia são funções de estado, pode-se calcular a energia de Gibbs através do equacionamento da entalpia e da entropia seguindo três passos.

$$\Delta G^{fusao}(T, P) = \Delta H^{fusao}(T, P) - T\Delta S^{fusao}(T, P) \quad (52)$$

Os três passos são:

1. o sólido é aquecido de uma temperatura T até a temperatura de fusão;
2. o sólido é fundido e se torna líquido e
3. o líquido é resfriado da temperatura de fusão até a temperatura da mistura sem que ocorra a solidificação.

Equacionando os passos acima, tem-se:

$$\begin{aligned} \Delta H^{fusao}(T) &= \int_T^{T_{fusao}} cp^S dT + \Delta H^{fusao}(T_{fusao}) + \int_{T_{fusao}}^T cp^L dT \\ &= \Delta H^{fusao}(T_{fusao}) + \int_{T_{fusao}}^T \Delta cp dT \end{aligned} \quad (53)$$

$$\begin{aligned} \Delta S^{fusao}(T) &= \int_T^{T_{fusao}} \frac{cp^S}{T} dT + \Delta S^{fusao}(T_{fusao}) + \int_{T_{fusao}}^T \frac{cp^L}{T} dT \\ &= \Delta S^{fusao}(T_{fusao}) + \int_{T_{fusao}}^T \frac{\Delta cp}{T} dT \end{aligned} \quad (54)$$

em que $\Delta cp = cp^L - cp^S$. Como na temperatura de fusão $\Delta G_{(T_{fusao})} = 0$,

$$\Delta S^{fusao}(T_{fusao}) = \frac{\Delta H^{fusao}(T_{fusao})}{T_{fusao}} \quad (55)$$

$$\Delta S^{fusao}(T) = \frac{\Delta H^{fusao}(T_{fusao})}{T_{fusao}} + \int_{T_{fusao}}^T \frac{\Delta cp}{T} dT \quad (56)$$

assim chega-se a:

$$\ln(\gamma_1 x_1) = -\frac{\Delta H^{fusao}(T_{fusao})}{RT} \left[1 - \frac{T}{T_{fusao}} \right] - \frac{1}{RT} \int_{T_{fusao}}^T \Delta cp dT + \frac{1}{R} \int_{T_{fusao}}^T \frac{\Delta cp}{T} dT \quad (57)$$

Para uma mistura ideal o coeficiente de atividade é igual a 1, tornando possível obter a “solubilidade ideal”. Na Equação (57) é possível realizar ainda uma simplificação eliminando os dois últimos termos, pois o termo que contém a entalpia (primeiro termo) é normalmente muito maior que os outros dois e além disso, os dois últimos termos possuem sinais invertidos, tornando o resultado da sua soma muito próximo de zero. Assim a solubilidade ideal, x_{1ideal} , é dada por:

$$\ln(x_{1ideal}) = -\frac{\Delta H_{fusão}(T_{fusão})}{RT} \left[1 - \frac{T}{T_{fusão}} \right] \quad (58)$$

A Equação (58) é de grande importância no estudo do equilíbrio S-L de sistemas contendo produtos orgânicos. Quando se trabalha com sistemas cuja natureza do soluto é similar a do solvente a predição é razoável (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999). Quando há uma diferença significativa entre a natureza do solvente e do soluto o coeficiente de atividade é diferente de 1. Em soluções apolares, em que apenas a força de dispersão é importante, o coeficiente de atividade do soluto é geralmente maior que 1, mas em casos de sistemas com forças polares importantes, γ_1 é menor que 1, o que corresponde a altas solubilidades (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

A relação do coeficiente de atividade pode ser dada pela razão entre a solubilidade ideal calculada pela Equação (58) e a solubilidade obtida experimentalmente.

$$\gamma_1 = \frac{x_{1ideal}}{x_1} \quad (59)$$

2.5 Expansão de Redlich - Kister

Uma das formas de equação que satisfaz a equação de Gibbs-Duhem (Equação 39) é a expansão na forma de polinômio, conhecido como expansão de Redlich-Kister.

Nesta expansão a energia de Gibbs de excesso para um sistema binário é dada por (REDLICH; KISTER, 1948):

$$g^{ex} = x_1 x_2 \left[A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + D(x_1 - x_2)^3 + \dots \right] \quad (60)$$

em que A , B , C , D são parâmetros dependentes da temperatura e devem ser determinados experimentalmente, (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Sabendo-se que:

$$\bar{g}_1^{ex} = \frac{\partial(n g^{ex})}{\partial n_1} = RT \ln(\gamma_1) \quad (61)$$

transforma-se a Equação (60) na forma mais amigável para o estudo de equilíbrio, ou seja, em função do coeficiente de atividade:

$$RT \ln(\gamma_1) = a_1 x_2^2 + b_1 x_2^3 + c_1 x_2^4 + d_1 x_2^5 + \dots \quad (62)$$

$$RT \ln(\gamma_2) = a_2 x_1^2 + b_2 x_1^3 + c_2 x_1^4 + d_2 x_1^5 + \dots \quad (63)$$

em que

$$a_1 = A + 3B + 5C + 7D \quad a_2 = A - 3B + 5C - 7D \quad (64)$$

$$b_1 = -4(B + 4C + 9D) \quad b_2 = 4(B - 4C + 9D) \quad (65)$$

$$c_1 = 12(C + 5D) \quad c_2 = 12(C - 5D) \quad (66)$$

$$d_1 = -32D \quad d_2 = 32D \quad (67)$$

O número de parâmetros a serem utilizados depende da complexidade das moléculas na solução, da qualidade e da quantidade de dados experimentais disponíveis. Assim, quando se trabalha com um sistema binário em que as moléculas possuem tamanhos e formas semelhantes, o truncamento logo no primeiro termo é suficiente para uma boa representação (equação de Margules com um parâmetro). Porém, quando uma molécula tem tamanhos significativamente diferentes, é necessário utilizar pelo menos a equação truncada no segundo termo (equação de Margules com dois parâmetros). Portanto, a complexidade do sistema reflete na quantidade de parâmetros necessários para boa representação. Um sistema com quatro ou mais parâmetros é classificado como complexo. Quando é necessário somente um parâmetro o sistema é dito simples e neste intervalo o sistema se torna em solução de complexidade intermediária (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Bockstanz, Buffa e Lira (1989) utilizaram a expansão de Redlich-Kister com quatro parâmetros em um sistema com glucose-etanol-água, em que foram

utilizados dados binários para representar todo o sistema. Foram utilizados os dados de solubilidade dos sistemas etanol-glucose, água-glucose e da mistura etanol-água. O modelo obtido através de dados binários sem a utilização de parâmetros ternários se mostrou razoável.

2.6 Expansão de Wohl

Wohl propôs um modelo para a energia de Gibbs de excesso na forma de uma série de potências em z_1 e z_2 , modelo este conhecido como expansão de Wohl.

$$\frac{g^{ex}}{RT(x_1q_1 + x_2q_2)} = 2a_{12}z_1z_2 + 3a_{112}z_1^2z_2 + 3a_{122}z_1z_2^2 + 4a_{1112}z_1^3z_2 + 4a_{1222}z_1z_2^3 + 6a_{1122}z_1^2z_2^2 + \dots \quad (68)$$

em que

$$z_1 = \frac{x_1q_1}{x_1q_1 + x_2q_2} \quad (69)$$

$$z_2 = \frac{x_2q_2}{x_1q_1 + x_2q_2} \quad (70)$$

O parâmetro q na equação de Wohl é a medida do tamanho da molécula, ou seja, uma molécula grande possui um grande valor de q comparado com uma molécula menor. O parâmetro a representa a interação entre as moléculas, ou seja, a_{12} é a constante que representa a interação entre as moléculas 1 e 2, a_{112} é a constante característica da interação entre três moléculas (duas moléculas tipo 1 e uma tipo 2).

2.7 Margules com um parâmetro

Utilizando a definição de mistura líquida simples e a propriedade de excesso, tem-se:

$$\Delta g_{mix} = \Delta g_{mix}^{ideal} + g^{ex} \quad (71)$$

Uma maneira de se determinar g^{ex} é o ajuste através de um polinômio. Porém, qualquer ajuste que se obtenha deve satisfazer a equação de Gibbs-Duhem. Para um sistema binário a temperatura constante e com pressão baixa ou moderada, a

energia de Gibbs de excesso, g^{ex} , deve satisfazer as seguintes condições de contorno:

$$g^{ex} = 0 \quad \text{para } x_1 = 0 \quad (72)$$

$$g^{ex} = 0 \quad \text{para } x_2 = 0 \quad (73)$$

uma expressão simples que satisfaz estas condições é:

$$g^{ex} = Ax_1x_2 \quad (74)$$

substituindo a relação entre o coeficiente de atividade e a energia de Gibbs de excesso, chega-se a:

$$\ln(\gamma_1) = \frac{A}{RT} x_2^2 \quad (75)$$

$$\ln(\gamma_2) = \frac{A}{RT} x_1^2 \quad (76)$$

As Equações (75) e (76) são conhecidas como equação de Margules para sistemas binários com um parâmetro, sendo A um parâmetro empírico com unidade de energia que pode assumir valores tanto negativos quanto positivos. O parâmetro A é muitas vezes utilizado como uma constante, valor este obtido através de regressão. Porém, este parâmetro também pode ser utilizado como uma função da temperatura (DERENZO, 2003; STARZACK; MATHLOUTHI, 2005). A equação de Margules com um parâmetro representa satisfatoriamente um sistema em que os constituintes possuem tamanhos e formas similares. Esta restrição pode ser comprovada através da expansão de Wohl (Equação 68), em que se tem um sistema de volume molar similar, $q_1 = q_2$, e realizando o truncamento no primeiro termo se obtém a equação de Margules com um parâmetro.

Frank, Downey e Gupta (1999) mostraram que a simplicidade do modelo de Margules ajuda a ilustrar os conceitos termodinâmicos básicos. Porém, o modelo resulta apenas em valores aproximados para sistemas polares. Esses autores mostraram que modelos como Wilson resultam em melhores estimativas para este tipo de sistemas.

2.8 Margules com dois parâmetros

Utilizando a equação truncada no segundo termo da expansão de Redlich-Kister, ou seja, utilizando $A \neq 0$ e $B \neq 0$ e os outros termos iguais a zero na equação (60) chega-se na equação de Margules com dois parâmetros:

$$\ln(\gamma_1) = \frac{(A + 3B)x_2^2 - 4Bx_2^3}{RT} \quad (77)$$

$$\ln(\gamma_2) = \frac{(A - 3B)x_1^2 + 4Bx_1^3}{RT} \quad (78)$$

A equação de Margules com dois parâmetros representa melhor o equilíbrio no caso de sistemas complexos, em que se têm componentes com tamanhos, formas e naturezas químicas diferentes.

Como dito anteriormente, a complexidade da solução pode ser correlacionada com a quantidade de parâmetros necessários para representar o equilíbrio. Porém, não há nada que um sistema complexo seja bem representado por uma equação truncada no primeiro parâmetro. Na maioria dos casos os sistemas podem ser representados pelas equações com um ou dois parâmetros (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

2.9 van Laar

A equação de van Laar para sistema binário é:

$$\ln(\gamma_1) = \frac{A'}{\left(1 + \frac{A' x_1}{B' x_2}\right)^2} \quad (79)$$

$$\ln(\gamma_2) = \frac{B'}{\left(1 + \frac{B' x_2}{A' x_1}\right)^2} \quad (80)$$

em que $A' = 2q_1 a_{12}$ e $B' = 2q_2 a_{12}$.

A maneira como é obtida a equação de van Laar sugere que ela deva ser utilizada somente para soluções relativamente simples, preferencialmente não-polares. Porém, tem sido constatado que esta equação representa satisfatoriamente sistemas mais complexos. Em casos especiais em que A' é igual a B' a equação de

van Laar é igual à equação de Margules com um parâmetro (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

A expansão de Wohl resulta em equações de coeficientes de atividade em função das composições, em pressão e temperatura fixa. Os efeitos da pressão na fase sólida e líquida são desprezíveis. Porém, o efeito da temperatura não. Quando os dados experimentais não permitirem a especificação do coeficiente de atividade em função da temperatura, duas simplificações são admitidas: a primeira é que a solução é atérmica ($h^E=0$); a segunda é que a solução é regular ($s^E=0$). Porém, em muitos casos estas duas hipóteses não são válidas, e uma equação empírica muito utilizada para demonstrar a relação entre o coeficiente de atividade com a temperatura a uma composição constante é (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999):

$$\ln(\gamma_i) = c + dT^{-1} \quad (81)$$

em que c e d são constantes empíricas que dependem da composição.

2.10 λh

A equação λh (BUCHOWSKI; KSIAZCZAK; PLETRZYK, 1980) foi desenvolvida considerando um sistema binário composto por uma fase vapor em equilíbrio com a fase líquida e com a fase sólida formada pelo soluto puro. Com três fases e dois componentes, o sistema possui apenas um grau de liberdade, sendo a atividade do solvente uma função implícita apenas da temperatura.

Para o equacionamento da função implícita utilizou-se a regra da cadeia dada pela Equação (82) e a regra da expansão de Equações diferenciais aplicada sobre a Equação (82), resultando na Equação (83).

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z dY + \left(\frac{\partial X}{\partial Z} \right)_Y dZ \quad (82)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial K} \right)_L = \left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial K} \right)_L + \left(\frac{\partial X}{\partial Z} \right)_Y \left(\frac{\partial Z}{\partial K} \right)_L \quad (83)$$

Substituindo-se as seguintes relações na Equação (83):

$$\begin{aligned} X &= \ln(1-a_2) & K &= T^{-1} & L &= y \\ Y &= \ln(a_1) & Z &= T \end{aligned}$$

tem-se:

$$\left(\frac{\partial \ln(1-a_2)}{\partial T^{-1}}\right)_y = \left(\frac{\partial \ln(1-a_2)}{\partial \ln(a_1)}\right)_T \left(\frac{\partial \ln(a_1)}{\partial T^{-1}}\right)_y + \left(\frac{\partial \ln(1-a_2)}{\partial T^{-1}}\right)_{a_1} \left(\frac{\partial T}{\partial T^{-1}}\right)_y \quad (84)$$

em que y é uma propriedade termodinâmica qualquer. Para eliminar o termo da derivada parcial a uma dada atividade, a_1 , no segundo termo da Equação (84), a variável y foi adotada como sendo a diferença entre o potencial químico do soluto na fase sólida e o seu potencial na fase líquida ($y = \mu_1^L - \mu_1^S$). A diferença de potenciais químicos representa a linha de saturação denotada pelo subscrito sat . Utilizando uma segunda condição de que a fração molar de soluto constante, $y = x_1$, e subtraindo-a da primeira condição chega-se a:

$$\frac{\partial \ln(1-a_2)_{sat}}{\partial T^{-1}} = \left(\frac{\partial \ln(1-a_2)}{\partial \ln(a_1)}\right)_T \left[\frac{\partial \ln(a_1)_{sat}}{\partial T^{-1}} - \left(\frac{\partial \ln(a_1)}{\partial T^{-1}}\right)_{x_1} \right] + \left(\frac{\partial \ln(1-a_2)}{\partial T^{-1}}\right)_{x_1} \quad (85)$$

Utilizando a identidade (86):

$$(1-a_2)d \ln(1-a_2) = -a_2 d \ln(a_2) \quad (86)$$

o último termo do lado direito da Equação(85) foi transformado em:

$$\left(\frac{\partial \ln(1-a_2)}{\partial T^{-1}}\right)_{x_1} = \frac{-a_2}{1-a_2} \left(\frac{\partial \ln(a_2)}{\partial T^{-1}}\right)_{x_1} \quad (87)$$

Colocando a Equação (87) na equação de Gibbs-Duhem, obtém-se:

$$\frac{a_2}{1-a_2} \frac{x_1}{x_2} = \left(\frac{\partial \ln(1-a_2)}{\partial \ln(a_1)}\right)_T \equiv \lambda \quad (88)$$

O parâmetro λ é um fator que indica o grau de não-idealidade da solução saturada.

Através das Equações (84), (87) e (88), obtém-se:

$$-\frac{d \ln(1-a_2)_{sat}}{dT^{-1}} = \lambda \left[\frac{-d \ln(a_1)_{sat}}{dT^{-1}} + \frac{1}{x_1} \left(\frac{\partial (x_1 \ln(a_1) + x_2 \ln(a_2))}{\partial T^{-1}} \right)_{x_1} \right] \quad (89)$$

Fazendo a operação derivativa da Equação (58) na saturação, chega-se à Equação (90):

$$\frac{d \ln(a_1)_{sat}}{dT^{-1}} = \frac{\Delta H_2^{fusao}}{R} \quad (90)$$

O segundo termo da Equação (89) é relacionado à entalpia de mistura H^{mix} :

$$\left(\frac{\partial(x_1 \ln(a_1) + x_2 \ln(a_2))}{\partial T^{-1}} \right)_{x_1} = \left(\frac{\partial(G^{mix}/RT)}{\partial T^{-1}} \right)_{x_1} = \frac{H^{mix}}{R} \quad (91)$$

Finalmente:

$$\frac{d \ln(1-a_2)_{sat}}{dT^{-1}} = \lambda h \quad (92)$$

com:

$$hR = \Delta H_1^{fusao} + \frac{H^{mix}}{x_{1sat}} \quad (93)$$

O parâmetro h é relacionado com a entalpia da solução.

Com seus experimentos, Buchowski, Ksiazczak e Pletrzyk (1980) observaram através de uma curva $\ln(1-a_2)$ em função de $1/T$ que todos os sistemas resultavam em uma reta, chegando a conclusão de que o produto λh é constante, para cada produto, ao longo da curva de saturação. Integrando a equação (92) de T_m a T , chega-se a:

$$-\ln(1-a_2)_{sat} = \lambda h \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \quad (94)$$

Por fim, a equação da solubilidade de um sistema binário desenvolvido por Buchowski, Ksiazczak e Pletrzyk (1980) é:

$$\ln \left[1 + \frac{\lambda(1-x_{1sat})}{x_{1sat}} \right] = \lambda h (T^{-1} - T_m^{-1}) \quad (95)$$

Em seu trabalho, Buchowski, Ksiazczak e Pletrzyk (1980) determinaram a curva de solubilidade de 6 fenóis e do ácido benzóico em um solvente apolar, concluindo que a entalpia de fusão do sólido na temperatura de fusão contribui com mais de 80% no valor de h .

Li, Evans e Duan (2002) estudaram a solubilidade do ácido tereftaladeídico em diferentes solventes puros e misturas de solventes, utilizando a equação λh . A aplicação da equação em um sistema polar mostrou-se satisfatória.

Domanska (1986) estudou o equilíbrio sólido-líquido do ácido eicosanóico em um e dois solventes utilizando os modelos λh , Wilson, Hildebrand-Scatchard, Redlich-Kister e van Laar. A melhor correlação foi obtida no modelo λh . Nesse trabalho a mistura de solventes foi considerada como um único solvente e trabalhou-se como um sistema binário.

Zhu, Yu e He (1999) expandiram a equação λh para sistemas multicomponentes, utilizando misturas binárias e quaternárias de solventes. No estudo foram utilizados 89 pares de sistemas de solventes binários e 4 pares de sistemas de solventes quaternários. A expansão do modelo mostrou haver boa concordância entre os resultados do modelo e os valores experimentais. O modelo para sistema multicomponente utiliza a regra de mistura proposta por van der Waals (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999):

$$h = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i^0 x_j^0 h_{ij} \quad (96)$$

$$\lambda = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i^0 x_j^0 \lambda_{ij} \quad (97)$$

em que o sobrescrito 0 significa substância pura e h_{ij} e λ_{ij} são:

$$h_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{h_i h_j} \quad (98)$$

$$\lambda_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{\lambda_i \lambda_j} \quad (99)$$

$$k_{ij} = k_{ji} \quad (100)$$

$$k_{ii} = k_{jj} = 0 \quad (101)$$

O parâmetro k_{ij} representa a interação entre o solvente i e j . Este parâmetro é independente da concentração dos componentes do solvente (ZHU; YU; HE, 1999).

2.11 Nývlt

Considerando um sistema binário com duas fases em equilíbrio, o sistema tem dois graus de liberdade. Trabalhando-se com a pressão constante e admitindo-se que na fase sólida existe somente o soluto puro, o equilíbrio pode ser dado por (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001):

$$\mu_1^S = \mu_1^L$$

Escolhendo-se o componente anidro puro na temperatura e pressão do sistema como o estado padrão, tem-se para a equação de solubilidade do sólido em líquido (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001):

$$\ln(x_1\gamma_1) = -\frac{\Delta H_{sol}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{padrão}}\right) \quad (102)$$

A Equação (2.101) na forma diferencial é dada por:

$$\frac{\partial \ln(a_1)}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (103)$$

a atividade na sua definição pode ser dada por:

$$\left(\frac{\partial \ln(a_1)}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \ln(\gamma_1)}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \ln(x_1)}{\partial T}\right)_P \quad (104)$$

e $\ln(x_1)$ é igual a:

$$\left(\frac{\partial \ln(x_1)}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \ln(a_1)}{\partial T \left(\frac{\partial \ln(a_1)}{\partial \ln(x_1)}\right)}\right)_P \quad (105)$$

Substituindo as Equações (103) e (104) na Equação (105), chega-se a:

$$\left(\frac{\partial \ln(x_1)}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H_{solução}}{RT^2 \left(\frac{\partial \ln(x_1) + \partial \ln(\gamma_1)}{\partial \ln(x_1)}\right)_P} = \frac{\Delta H_{solução}}{RT^2 \left(1 + \frac{\partial \ln(\gamma_1)}{\partial \ln(x_1)}\right)_P} \quad (106)$$

Admitindo que a relação $\left(\frac{\partial \ln(\gamma_1)}{\partial \ln(x_1)}\right)_P = k$ é independente da temperatura para soluções concentradas de eletrólitos e que $\Delta H_{solução}$ é uma função linear da

temperatura em um intervalo suficientemente grande dado por $\Delta H_{solução} = K_1 + K_2T$ (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001) pode-se integrar a Equação (106), obtendo-se:

$$\log(x_1) = \frac{-K_1}{2,303R(1+k)T} + \frac{K_2 \log(T)}{(1+k)R} + K_3 \quad (107)$$

De forma simplificada, a equação de solubilidade de Nývlt é dada por:

$$\log(x_1) = A_N + \frac{B_N}{T} + C_N \log(T) \quad (108)$$

em que os parâmetros A_N , B_N e C_N são obtidos através de uma regressão multilinear. Nývlt et al., (1985), listam os parâmetros A_N , B_N e C_N para uma série de compostos.

2.12 Soave - Redlich - Kwong (SRK)

As equações de estado cúbicas podem ser representadas por:

$$P = \frac{RT}{V - b_{EC}} - \frac{a_{EC}}{V^2 + ub_{EC}V + wb_{EC}^2} \quad (109)$$

ou

$$Z^3 - (1 + B^* - B^*u)Z^2 + (A^* + wB^{*2} - uB^* - uB^{*2})Z - A^*B^* - wB^{*2} - wB^{*3} = 0 \quad (110)$$

em que:

$$A^* = \frac{a_{EC}P}{R^2T^2} \quad (111)$$

e:

$$B^* = \frac{b_{EC}P}{RT} \quad (112)$$

A equação SRK é obtida através da equação geral, equação (110), utilizando $u = 1$ e $w = 0$, tornando-se:

$$P = \frac{RT}{V - b_{SRK}} - \frac{a_{SRK}(T)}{V(V - b_{SRK})} \quad (113)$$

ou:

$$Z^3 + Z^2 + (A^* - B^* - B^{*2})Z - A^*B^* = 0 \quad (114)$$

em que:

$$a_{SRK}(T) = a_{SRK}(T_c) \alpha_{SRK}(T) \quad (115)$$

$$a_{SRK}(T_c) = \frac{0,42748025 R^2 T_c^2}{P_c} \quad (116)$$

$$b_{SRK} = \frac{0,08664035 R T_c}{P_c} \quad (117)$$

e:

$$\alpha_{SRK}(T) = 1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right)^2 \quad (118)$$

sendo:

$$m = 0,7979 + 1,576\omega - 0,1925\omega^2 + 0,025\omega^3 \quad (119)$$

em que ω é o fator acêntrico.

A expansão do modelo para misturas se dá através de:

$$a_{SRK} = \sum_i \sum_j X_i X_j a_{SRKij} \quad (120)$$

sendo:

$$a_{SRKij} = (1 - k_{ij}) a_{SRKi}^{0,5} a_{SRKj}^{0,5} \quad (121)$$

em que k_{ij} é um fator de correção característico do par de componentes considerados e que pode ser suposto igual a zero em pares de componentes apolares.

A forma da equação SRK em fugacidade é:

$$\ln \left(\frac{f_i}{y_i P} \right) = \frac{b_{SRKi}}{b_{SRK}} (Z - 1) - \ln(Z - B^*) + \frac{A^*}{B^*} \left(\frac{b_{SRKi}}{b_{SRK}} - \delta_i \right) \ln \left(\frac{2Z + 2B^*}{2Z} \right) \quad (122)$$

em que:

$$\frac{b_{SRKi}}{b_{SRK}} = \frac{Tc_i / Pc_i}{\sum_j x_j Tc_j / Pc_j} \quad (123)$$

$$\delta_i = \frac{2a_{SRK_j}^{1/2}}{a_{SRK}} \sum_j x_j a_{SRK_j}^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (124)$$

O cálculo da solubilidade é realizado utilizando-se a definição:

$$\gamma_i x_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i} \quad (125)$$

em que: \hat{f}_i é a fugacidade do componente i puro e f_i é a fugacidade do componente i na mistura. T_c e P_c são a temperatura e pressão crítica respectivamente.

Soave (1978) aplicou a equação R-K-S (Redlich-Kwong-Soave) para o cálculo do equilíbrio S-L, em que mostra que a equação correntemente utilizada para o cálculo do equilíbrio L-V pode ser estendida para o sistema S-L obtendo-se bons resultados. O sistema estudado foi de dióxido de carbono em metano, etano e propano sob condições tais que o dióxido de carbono encontrava-se parcialmente solidificado. No entanto, não foram encontradas muitas referências sobre a sua utilização em outros sistemas.

2.13 Wilson

Na expansão de Redlich-Kister supõe-se que, no nível molecular, misturas completamente randômicas são formadas, ou seja, a razão da espécie 1 para a espécie 2 na vizinhança de qualquer molécula é, na média, a mesma razão da fração molar (SANDLER, 1999). Na equação de Wilson supõe-se que a razão de moléculas 1 e 2 são dependentes também da diferença de tamanho e da energia de interação entre estas moléculas. Assim, ao redor de cada molécula existe uma composição local que é diferente da composição média.

Wilson (1964) desenvolveu o seu modelo admitindo que a energia de mistura é dada pela equação:

$$\frac{g^{ex}}{RT} = \sum_i x_i \ln(\xi_i) \quad (126)$$

em que ξ_i é a fração volumétrica local do componente i sobre uma molécula central de mesmo tipo. Admitiu também que a distribuição das moléculas sobre uma molécula central é dada pela relação:

$$\frac{x_{ji}}{x_{ki}} = \frac{x_j \exp\left(-\frac{\lambda_{wj}}{kT}\right)}{x_k \exp\left(-\frac{\lambda_{wk}}{kT}\right)} \quad (127)$$

em que x_{ji} é a fração molar local de j em torno de i e λ_{ji} é proporcional a energia de interação entre as moléculas j e i . O termo k é a constante de Boltzmann.

Assim, com a Equação (126):

$$\xi_i = \frac{x_i v_i \exp\left(-\frac{\lambda_{wi}}{kT}\right)}{\sum_j x_j v_j \exp\left(-\frac{\lambda_{wj}}{kT}\right)} \quad (128)$$

Substituindo a Equação (128) na Equação (127) chega-se a:

$$g^{ex}/RT = -\sum_i x_i \ln\left(1 - \sum_j x_j \Lambda_{wj}\right) \quad (129)$$

que para uma mistura binária fica como:

$$g^{ex}/RT = -x_1 \ln(1 - \Lambda_{w21} x_2) - x_2 \ln(1 - \Lambda_{w12} x_1) \quad (130)$$

A Equação (130) em função do coeficiente de atividade é dada por:

$$\ln(\gamma_1) = -\ln(1 - \Lambda_{w21} x_2) + x_2 \left[\frac{x_2 \Lambda_{w12}}{1 - \Lambda_{w12} x_1} - \frac{x_1 \Lambda_{w21}}{1 - \Lambda_{w21} x_2} \right] \quad (131)$$

$$\ln(\gamma_2) = -\ln(1 - \Lambda_{w12} x_1) + x_1 \left[\frac{x_2 \Lambda_{w12}}{1 - \Lambda_{w12} x_1} - \frac{x_1 \Lambda_{w21}}{1 - \Lambda_{w21} x_2} \right] \quad (132)$$

ou, de forma genérica:

$$\ln(\gamma_i) = -\ln\left(\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{wj}\right) + 1 - \sum_{i=1}^m \frac{x_i \Lambda_{wi}}{\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{wj}} \quad (133)$$

em que:

$$\Lambda_{wij} = \frac{v_j}{v_i} \exp\left(-\frac{\lambda_{wij} - \lambda_{wi}}{RT}\right) \quad (134)$$

e:

$$\Lambda_{w_{ji}} = \frac{v_i}{v_j} \exp\left(-\frac{\lambda_{w_{ji}} - \lambda_{w_{jj}}}{RT}\right) \quad (135)$$

A equação de Wilson representa bem as soluções em que se tem o soluto polar em solvente apolar (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Em seu trabalho, Domanska e Hofman (1986) estudaram três versões da equação de Wilson para o cálculo da solubilidade de ácidos monocarboxílicos em diferentes solventes. As versões estudadas foram: Λ_{ij} independente da temperatura, $\lambda_{ij}-\lambda_j$ independente da temperatura e $\lambda_{ij}-\lambda_{ji}=a_{ij}/T$ com a_{ij} independente da temperatura. De maneira geral, o desvio decresceu da primeira condição em direção a terceira, ou seja, com a condição $\lambda_{ij}-\lambda_{ji} = f(T)$ foram obtidos melhores resultados.

Morimi e Nakanishi (1977) estudaram o equilíbrio sólido-líquido em sistemas binários e ternários comparando os métodos de Wilson e a teoria de solução regular. No estudo da solução regular não se chegou a uma conclusão concreta. Porém, foi justificado o melhor uso de um modelo que possui dois parâmetros em relação a modelos com apenas um parâmetro.

2.14 “Non Random Two Liquid” (NRTL)

Este modelo desenvolvido por Renon e Prausnitz (1968), tem como base a sugestão de Wilson (1964) sobre a relação entre as moléculas em uma composição local. Porém, é aplicada sobre esta teoria a não aleatoriedade da mistura.

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2}{x_1} \frac{\exp\left(-\frac{\alpha_{12}g_{21}}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{\alpha_{12}g_{11}}{RT}\right)} \quad (136)$$

e:

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1}{x_2} \frac{\exp\left(-\frac{\alpha_{12}g_{12}}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{\alpha_{12}g_{22}}{RT}\right)} \quad (137)$$

em que α_{12} caracteriza a tendência da espécie 1 e a espécie 2 serem distribuídos de forma não-aleatória. O valor de α_{12} normalmente está entre 0,2 e 0,47 (SEADER;

HENLEY, 1998), mas este parâmetro pode ser tratado como um parâmetro ajustável (SEADER; HENLEY, 1998).

A fração molar local deve obedecer às relações:

$$x_{21} + x_{11} = 1 \quad (138)$$

e:

$$x_{12} + x_{22} = 1 \quad (139)$$

Na Figura 2, são demonstrados dois tipos de distribuições locais possíveis em uma mistura binária. Na figura a esquerda tem-se o modelo com a molécula 1 no centro e suas interações com as moléculas 1 e 2. Na figura da direita, tem-se a molécula 2 no centro e a sua interação com as moléculas 1 e 2.

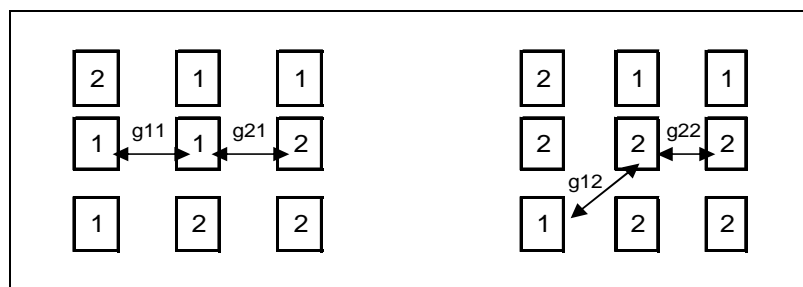


Figura 2 - dois tipos de distribuição local possível, teoria de dois líquidos.

Substituindo as Equações (136) em (138) e a (137) em (139), obtêm-se as frações molares locais:

$$x_{21} = \frac{x_2 \exp\left(-\alpha_{12}(g_{21} - g_{11})/RT\right)}{x_1 + x_2 \exp\left(-\alpha_{12}(g_{21} - g_{11})/RT\right)} \quad (140)$$

e:

$$x_{12} = \frac{x_1 \exp\left(-\alpha_{12}(g_{12} - g_{22})/RT\right)}{x_2 + x_1 \exp\left(-\alpha_{12}(g_{12} - g_{22})/RT\right)} \quad (141)$$

Utilizando a teoria de dois líquidos, que supõe que uma propriedade extensiva é dada pela soma de todas as contribuições:

$$g^{(i)} = x_{11}g_{11} + x_{21}g_{21} \quad (142)$$

e:

$$g^{(2)} = x_{12}g_{12} + x_{22}g_{22} \quad (143)$$

e como a energia de Gibbs de excesso é a diferença entre a energia real e a substância pura e sabendo-se que g_{11} e g_{22} são a energia de Gibbs das substâncias puras:

$$g^{ex} = x_1x_{21}(g_{21} - g_{11}) + x_2x_{12}(g_{12} - g_{22}) \quad (144)$$

Então, ao aplicar o conceito que relaciona o coeficiente de atividade com a energia de Gibbs de excesso sobre a Equação (144) chega-se às equações do NRTL em função do coeficiente de atividade para um sistema binário:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{NRTL21} \left(\frac{G_{NRTL21}}{x_1 + x_2 G_{NRTL21}} \right)^2 + \frac{\tau_{NRTL12} G_{NRTL12}}{(x_2 + x_1 G_{NRTL12})^2} \right] \quad (145)$$

e:

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{NRTL12} \left(\frac{G_{NRTL12}}{x_2 + x_1 G_{NRTL12}} \right)^2 + \frac{\tau_{NRTL21} G_{NRTL21}}{(x_1 + x_2 G_{NRTL21})^2} \right] \quad (146)$$

sendo:

$$\tau_{NRTL12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad \tau_{NRTL21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad (147)$$

e:

$$G_{NRTL12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{NRTL12}) \quad G_{NRTL21} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{NRTL21}) \quad (148)$$

em que g_{ij} é um parâmetro de energia característica da interação $i-j$.

Para uma mistura multicomponente o modelo é:

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{NRTLji} G_{NRTLji} x_j}{\sum_{j=1}^n G_{NRTLji} x_j} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{NRTLij}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{NRTLkj}} \left(\tau_{NRTLij} - \frac{\sum_{k=1}^n x_k \tau_{NRTLkj} G_{NRTLkj}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{NRTLkj}} \right) \quad (149)$$

Para sistemas que apresentam não idealidade moderada o modelo NRTL não apresenta vantagens sobre equações mais simples como van Laar e Margules.

Porém, para sistemas fortemente não ideais o NRTL tem boa representatividade dos dados experimentais (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Coutinho (1998) estudou o equilíbrio sólido-líquido de n-alcanos. Para tanto, utilizou um modelo para o cálculo das energias de interações presentes nos modelos de Wilson, NRTL e UNIQUAC, transformando os modelos em métodos de predição. O modelo mostrou-se bom para descrever o sistema.

Lohmann, Röpke e Gmehling (1998) utilizaram o modelo NRTL para correlacionar com os dados experimentais dos sistemas: benzaldeído + ciclohexano e ciclohexano + fenol, tendo obtido bons resultados.

2.15 “Universal Quasi Chemical” (UNIQUAC)

Este modelo é baseado na teoria da mecânica estatística e consiste em duas partes, uma parte combinatória que descreve a contribuição entrópica e a parte residual, devido a forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia de mistura (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1968; MAURER; PRAUSNITZ, 1978). A parte combinatória é determinada apenas pela composição e tamanho das moléculas, isto é, requer somente dados dos componentes puros. A contribuição residual depende das forças intermoleculares e também de dois parâmetros ajustáveis τ_{12} e τ_{21} dados pela Equação (157) para cada sistema binário (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

O modelo UNIQUAC é:

$$\frac{g^E}{RT} = \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{combinatorial}} + \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{residual}} \quad (150)$$

ou

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i)_{\text{combinatorial}} + \ln(\gamma_i)_{\text{residual}} \quad (151)$$

Os componentes combinatorial e residual são dados por:

$$\ln(\gamma_i)_{\text{combinatorial}} = \ln\left(\frac{\Phi_i}{x_i}\right) + \frac{z}{2} q_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\Phi_i}\right) + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (152)$$

$$\ln(\gamma_i)_{\text{residual}} = q_i \left[1 - \ln\left(\sum_j \theta_j \tau_{ji}\right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (153)$$

com l_i dado por:

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (154)$$

em que o número de coordenação z é normalmente 10 (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

O parâmetro Φ_i representa a fração volumétrica da espécie i :

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (155)$$

em que r_i é um parâmetro volumétrico da espécie i e x_i a fração molar.

O parâmetro θ_i representa a fração de área superficial da espécie i :

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (156)$$

em que q_i é um parâmetro de área superficial da espécie i .

O parâmetro que representa a interação energética entre as espécies é dado por:

$$\tau_{UNQUAC_{ij}} = \exp\left(\frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT}\right) \quad (157)$$

Os parâmetros r e q são medidos para cada espécie molecular e são obtidos pelo método de contribuição de grupos. A idéia é que uma molécula pode ser considerada como uma coleção de grupos funcionais, e que R_i e Q_i , volume e a área superficial do grupo funcional respectivamente, será aproximadamente o mesmo para quaisquer moléculas presentes. Os valores de r_i e q_i são dados pela somatória de R_i e Q_i respectivamente. Estes valores dos grupos funcionais são tabelados. A vantagem deste método é a possibilidade de obterem-se as propriedades de muitas moléculas diferentes a partir de alguns grupos funcionais (SANDLER, 1999).

Outros modelos podem ser obtidos por hipóteses adotadas no modelo UNQUAC (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975): Flory-Huggins, Wilson, NRTL, van Laar, Scatchard-Hamer, Margules e Scatchard-Hildebrand. Adotando a hipótese de que

$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{combinatorial} = 0$ e $q_1 = q_2 = 1/\alpha$ no modelo UNQUAC obtém-se o NRTL (ABRAMS;

PRAUSNITZ, 1975). Com a hipótese de que $q_1 = q_2 = r_1 = r_2 = 1$ obtém-se o modelo de Wilson com dois parâmetros (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975; MAURER; PRAUSNITZ, 1978).

Os problemas encontrados nos modelos de grupos funcionais referem-se à necessidade da existência de dados de todos os grupos necessários para a formação das moléculas em estudo, e a precisão dos dados existentes.

O modelo UNIQUAC se mostra bastante eficiente em sistemas não-ideais (MIRMEHRABI et al., 2004; MIRMEHRABI; ROHANI, 2004; MANIFAR; ROHANI; SABAN, 2005).

2.16 “Universal Functional Activity Coefficient” (UNIFAC)

É um modelo baseado no método de contribuição de grupos, em que se supõe que as misturas não são formadas por moléculas, mas por grupos funcionais. A vantagem do método dos grupos funcionais é que a quantidade dos grupos é menor que a quantidade de componentes (GMEHLING, 1998) e pode ser comparada, logicamente em uma menor escala, com as letras do alfabeto e as palavras que podem ser formadas a partir delas (SANDLER, 1999).

No modelo UNIFAC o coeficiente de atividade é dado pela soma de contribuições combinatorial e residual Equação (151). A parte combinatorial representa a diferença no tamanho e forma das moléculas e é calculado a partir das propriedades dos componentes puros (contribuição entrópica), enquanto a parte residual representa as forças intermoleculares e é calculada a partir das propriedades das misturas (contribuição entálpica).

O modelo é baseado no UNIQUAC. Assim, a parte combinatorial é dada pela Equação (152) e a parte residual por:

$$\ln(\gamma_i)_{residual} = \sum_k v_{UNIFAC_k}^{(i)} \left[\ln(\Gamma_{UNIFAC_k}) - \ln(\Gamma_{UNIFAC_k}^{(i)}) \right] \quad (158)$$

em que k é o número de grupos funcionais, $v_{UNIFAC_k}^{(i)}$ é o número de grupos do tipo k na molécula de espécie i e $\Gamma_{UNIFAC_k}^{(i)}$ é a contribuição residual para o coeficiente de atividade do grupo k em fluido puro de moléculas de espécie i .

$$\ln(\Gamma_k) = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (159)$$

A fração de área superficial do grupo m é dada por:

$$\Theta_m = \frac{X_m Q_m}{\sum_n X_n Q_n} \quad (160)$$

em que X_m é a fração molar do grupo m na mistura e:

$$\Psi_{mn} = \exp \left[\frac{-(u_{mn} - u_{mm})}{kT} \right] = \exp \left(\frac{-a_{mn}}{T} \right) \quad (161)$$

em que u_{mn} é a medida da energia de interação entre os grupos m e n .

Este modelo, diferentemente do UNIQUAC, que necessita de dados experimentais, é um modelo de predição, pois todos os valores necessários são calculados a partir do método de contribuição de grupos funcionais.

Este modelo é muito utilizado para a obtenção do equilíbrio sólido-líquido (HUANG; CHEN, 2000) e vem sofrendo modificações (SMITH; ACOSTA; ARAI, 1998; FOISY; TAKAMOTO; MAVROVOUNIOTIS, 1997; JAKOB et al., 1995).

2.17 “Analytical Solution of Groups” (ASOG)

É também um método de contribuição de grupos em que o coeficiente de atividade é dado pela soma do componente combinatorial com o residual. Este método se distingue do UNIFAC por representar a contribuição combinatorial através da expressão de Flory-Huggins e a contribuição residual através da equação de Wilson:

$$\ln(\gamma_i)_{\text{combinatorial}} = 1 - \frac{v_i^{FH}}{\sum_{j=1} v_j^{FH} x_j} + \ln \left(\frac{v_i^{FH}}{\sum_{j=1} v_j^{FH} x_j} \right) \quad (162)$$

em que v_j^{FH} é a quantidade de átomos na molécula j diferentes do átomo de hidrogênio (H).

$$\ln(\gamma_i)_{residual} = \sum_k \nu_{ki} \ln\left(\frac{\Gamma_{ASOGk}}{\Gamma_{ASOGk}^{(i)}}\right) \quad (163)$$

sendo Γ_{ASOGk} é o coeficiente de atividade do grupo k . O coeficiente $\Gamma_{ASOGk}^{(i)}$ é o coeficiente de atividade do grupo k no estado padrão (componente i puro). ν_{ki} é a quantidade de átomos no grupo k na molécula i diferentes do átomo de hidrogênio.

O coeficiente de atividade Γ_{ASOGk} é dado pela equação de Wilson:

$$\ln(\Gamma_{ASOGk}) = -\ln\left(\sum_{l=1} X_l a_{kl}\right) + \left(1 - \frac{\sum_{l=1} X_l a_{lk}}{\sum_m X_m a_{lm}}\right) \quad (164)$$

$$X_l = \frac{\sum_i x_i \nu_{li}}{\sum_i x_i \sum_k \nu_{ki}} \quad (165)$$

Nessa equação, X_l é a fração do grupo l na solução líquida. O parâmetro a_{kl} é o parâmetro característico de interação entre os grupos k e l ($a_{kl} \neq a_{lk}$). Este parâmetro é dependente da temperatura, sendo essa dependência dada por:

$$\ln(a_{kl}) = m_{kl} + \frac{n_{kl}}{T} \quad (166)$$

em que m_{kl} e n_{kl} são parâmetros de grupo característicos dos grupos k e l independentes da temperatura.

Shibuya et al. (1993) estudaram sistemas binários e ternários eutéticos utilizando os métodos ASOG e UNIFAC para prever o equilíbrio sólido-líquido. Os resultados da comparação do método ASOG, assim como o UNIFAC, com os dados experimentais não resultaram em bons ajustes. Para que os ajustes fossem de melhor qualidade, os autores propuseram que os modelos sofressem modificações que, no entanto, não foram generalizadas.

2.18 “Group Solubility Parameter” (GSP)

É um modelo de contribuição de grupos utilizado na determinação do equilíbrio líquido-vapor. Neste trabalho será verificada a sua eficiência no sistema sólido-líquido.

A diferença deste modelo em relação ao UNIFAC e o ASOG é que a energia de interação entre os grupos é dada por parâmetros de solubilidade dos grupos (CHEN; NAKA, 2001), não havendo assim, o problema de falta de dados que pode ocorrer nos outros dois modelos.

A energia de interação de excesso é dada por:

$$E^{ex} = E - \sum_{k=1}^c x_k E^{(k)} \quad (167)$$

em que E é a energia de interação da mistura e $E^{(k)}$ é a energia de interação do componente puro k no estado líquido.

A energia de interação do componente puro é dada por:

$$E^{(k)} = \frac{z}{2} \sum_{i=1}^m v_i^{(k)} Q_i \sum_{j=1}^m \theta_{ji}^{(k)} \mu_{ji} \quad (168)$$

em que:

$$\theta_{ji}^{(k)} = \frac{\theta_j^{(k)} \eta_{ji}}{\sum_{f=1}^m \theta_f^{(k)} \eta_{fi}} \quad (169)$$

$$\theta_j^{(k)} = \frac{v_j^{(k)} Q_j}{\sum_{f=1}^m v_f^{(k)} Q_f} \quad (170)$$

$$\eta_{ji} = \exp\left(-\frac{\mu_{ji} - \mu_{ii}}{RT}\right) \quad (171)$$

Nessas equações $v_j^{(k)}$ é a quantidade do grupo i presente no componente k e Q_j é o parâmetro de superfície do grupo j .

Na mistura a energia é dada por:

$$\theta_{ji} = \frac{\theta_j \eta_{ji}}{\sum_{f=1}^m \theta_f \eta_{fi}} \quad (172)$$

$$\theta_j = \frac{v_j Q_j}{\sum_{f=1}^m v_f Q_f} \quad (173)$$

$$v_j = \sum_{k=1}^c x_k v_j^{(k)} \quad (174)$$

A energia de interação E^{ex} é igual à energia de Gibbs G^{ex} quando a mudança na entropia é suposta igual a zero. Utilizando a Equação (61) chega-se a:

$$RT \ln(\gamma_k) = \frac{z}{2} \sum_{i=1}^m Q_i \sum_{j=1}^m \left[v_i^{(k)} (\theta_{ji} - \theta_{ji}^{(k)}) + v_i \theta_{ji} \left(\frac{v_j^{(k)}}{v_j} - \sum_{f=1}^m \frac{v_f^{(k)}}{v_f} \theta_{fi} \right) \right] \mu_{ji} \quad (175)$$

Em Chen e Naka (2001) são utilizados quatro parâmetros de solubilidade e a energia de interação entre os grupos é dada por:

$$-\mu_{ij} = \delta_{d(j)} \delta_{d(i)} + \delta_{p(j)} \delta_{p(i)} + \delta_{a(j)} \delta_{b(i)} + \delta_{b(j)} \delta_{a(i)} \quad (176)$$

em que δ_d e δ_p são respectivamente os parâmetros de solubilidade relacionados com a força de dispersão e a força polar, e δ_a e δ_b são os parâmetros de solubilidade relacionados com a habilidade do grupo como doador e receptor de próton, respectivamente.

2.19 Variação de solventes

Uma técnica que pode ser utilizada para verificar a validade de um modelo em um determinado sistema é o uso da teoria do equilíbrio de fases. No equilíbrio de fases ocorre a igualdade do potencial químico da substância nas diferentes fases. No caso do equilíbrio S-L, considerando que não ocorre a passagem do solvente para a fase sólida, o potencial químico do soluto na fase sólida torna-se uma função dependente somente da temperatura. Assim, mesmo com a mudança de solvente o potencial químico do sólido, em uma mesma temperatura, mantêm-se constante.

$$\left(d\mu_1^s \right)_T = 0 \quad (177)$$

Sabe-se que:

$$d\mu_1^L = \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial \mu_1^L}{\partial x_i} \right)_{T,P,x_j} \quad (178)$$

com $j \neq i$ e $j \neq 1$. Através das Equações (177) e (178), chega-se a:

$$\sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial \mu_1^L}{\partial x_i} \right)_{T,P,x_j} = 0 \quad (179)$$

com os potenciais químicos da fase líquida sendo obtidos de modelos termodinâmicos.

2.20 Dados de solubilidade em literatura

O sistema ácido salicílico-etanol-água não possui muitos dados de literatura. Alguns dados encontrados são muito antigos (talvez não muito precisos), em temperaturas diferentes das quais foram estudadas e com metodologias não divulgadas. Assim, realizaram-se experimentos para serem utilizados para o ajuste de parâmetros e verificação dos modelos para o sistema em questão.

Tabela 2. 1 - dados de solubilidade encontrados na literatura: etanol-ácido salicílico.

Fonte	temperatura (°C)	fração molar do ácido salicílico
Seidell (1919)	-3	0,1075
Seidell (1919)	15	0,1420
Seidell (1919)	21	0,1514
Perry e Chilton (1973)	15	0.1404
Martin, Wu e Beerbower (1984)	25	0.1213
Gracin e Rasmuson (2002)	25	0.1260

Tabela 2. 2- dados de solubilidade encontrados na literatura: água-ácido salicílico.

Fonte	Temperatura (°C)	Fração molar do ácido salicílico
Seidell (1928)	10	0,000171
Seidell (1928)	20	0,000240
Seidell (1928)	30	0,000341
Seidell (1928)	40	0,000517
Seidell (1928)	50	0,000776
Seidell (1928)	60	0,001135
Perry e Chilton (1973)	23	0,000261
Gracin e Rasmuson (2002)	25	0,000795

Tabela 2. 3- dados encontrados na literatura: etanol-água-ácido salicílico.

fonte	porcentagem mássica de etanol no solvente	temperatura (°C)	fração molar do ácido salicílico
Seidell (1919)	10	25	0,000530
	20		0,001196
	30		0,003577
	40		0,0107
	50		0,0254
	60		0,0440
	70		0,0670
	80		0,0912
	90		0,1166
	100		0,1421

3 Materiais e métodos

3.1 Materiais

- Ácido salicílico: LABSYNTH Produtos para Laboratório Ltda., pureza mínima de 99%, MM = 138,12 g/mol.
- Álcool etílico: F.Maia, 99,7% de pureza, MM = 46,07g/mol.
- Água deionizada.
- Reator encamisado de vidro, 150ml.
- Banho termostático: Lauda Ecoline RE307.
- Densímetro: METTLER TOLEDO DE40, precisão de 0,0001g/cm³.
- Refratômetro: SCHIMIDT+HAENSCH DUR-HT, precisão de 0,00001nD.
- Termômetro, 0,1 °C de precisão.
- Agitador: IKA LABORTECHNIK RW20n.
- Balança: Marte AL 500, precisão de 0,001g.
- Algodão.
- Seringa.

3.2 Metodologia

Neste capítulo é descrita a metodologia utilizada para realizar os experimentos e também os métodos utilizados para os cálculos dos parâmetros dos modelos de ajuste e as solubilidades nas equações de predição.

3.2.1 Calibração

O densímetro utilizado faz medidas até 70 °C. Assim, as medidas das massas específicas foram realizadas todas a 60 °C evitando trabalhar com o limite do equipamento e também não aproximando muito da temperatura de ebulição do etanol (78,2 °C).

Na calibração do sistema em estudo preparam-se soluções de concentrações conhecidas que se dissolvem totalmente a temperaturas abaixo de 60 °C. São realizadas as medidas das massas específicas destas soluções, no mínimo três vezes por amostra, e se obtêm os dados das massas específicas nas suas respectivas concentrações, tornando possível a construção de uma curva da massa específica média *versus* concentração. Sobre estes dados é realizada uma regressão obtendo-se uma curva do tipo: $C = ap^2 + bp + c$ e $x_{soluto} = a'\rho^2 + b'\rho + c'$.

Sendo a , b , c , a' , b' e c' parâmetros a serem ajustados, C a concentração do soluto, x_{soluto} a fração molar do soluto e ρ a massa específica da solução.

Tabela 3. 1- parâmetros da equação de calibração da massa específica *versus* concentração.

Sistema		a	b	C	R^2
etanol (%)	água (%)				
100	0	-299,1	767,7	-410,26	0,9997
80	20	-300,36	819,64	-466,03	0,9999
60	40	-253,67	788,11	-488,92	0,9994
40	60	-359,81	1075,2	-678,66	0,9998
20	80	2833,3	-4965,6	2161,9	0,9994
0	100	4,33E+04	-8,48E+04	4,15E+04	1,00E+00

Tabela 3. 2- parâmetros da equação de calibração da fração molar *versus* massa específica.

Sistema		a'	b'	c'	R^2
Etanol (%)	Água (%)				
100	0	1,1952	-0,7682	-0,1049	0,9997
80	20	1,7726	-2,0419	0,4934	0,9999
60	40	2,2536	-3,175	1,0666	0,9991
40	60	3,1273	-5,0736	2,0301	0,9999
20	80	7,0628	-12,782	5,7713	0,9994
0	100	5,86E+01	-1,15E+02	5,63E+01	1,00E+00

3.2.2 Tempo do experimento

O tempo de agitação considerado suficiente para a obtenção do equilíbrio foi adotado inicialmente, a partir da experiência anterior do grupo de pesquisa do Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas do IPT, como igual a 24h.

Após a chegada do refratômetro, foram realizados experimentos para a confirmação do tempo mínimo para o equilíbrio. O método baseia-se no princípio de que no equilíbrio o índice de refração da solução permanece constante com o tempo. Este método é preferível em relação ao densímetro devido à menor quantidade de amostra necessária, sendo assim possível realizar as medidas para grande quantidade de intervalo de tempos.

O solvente é previamente mantido sob agitação na temperatura de trabalho e quando esta temperatura é atingida coloca-se o soluto na quantidade que garanta um excesso no sistema e inicia-se a contagem do tempo. As amostras são retiradas periodicamente e o seu índice de refração é medido. O tempo para a obtenção do equilíbrio é aquele a partir do qual o índice de refração se mantém constante.

Para cada amostra retirada foram medidos os índices de refração pelo menos três vezes. Os valores utilizados para a verificação da estabilidade são as médias aritméticas de cada amostra.

Os resultados dos experimentos (Figuras 3 e 4) mostraram que, para os sistemas em estudo aproximadamente 2h30min são suficientes para a obtenção do equilíbrio.

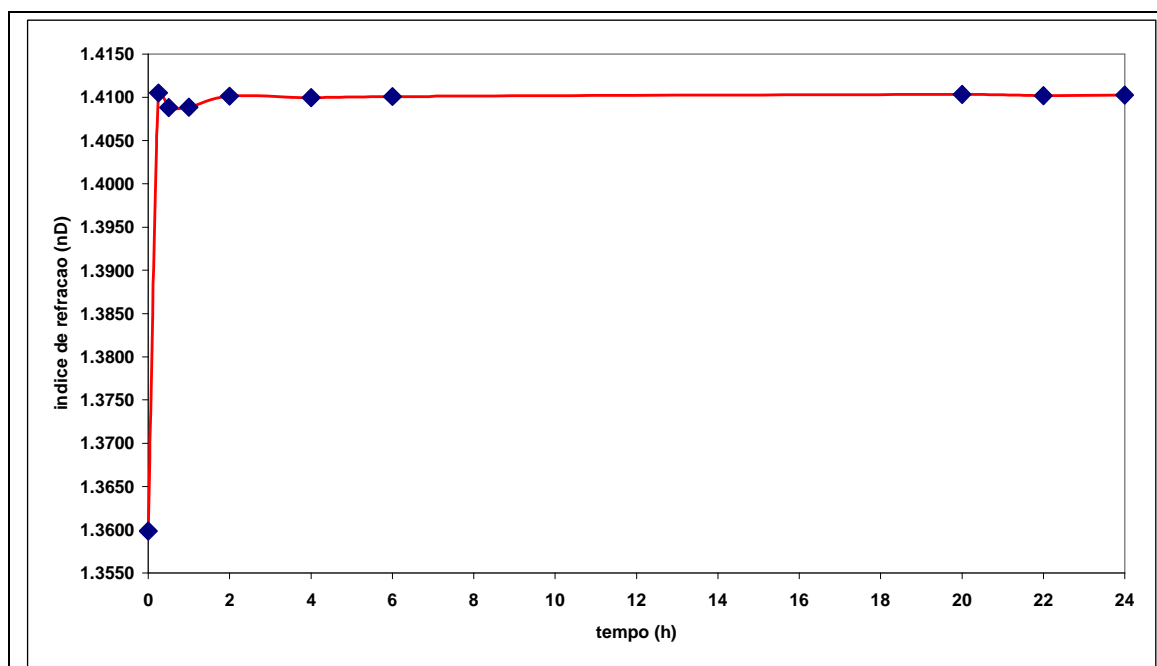


Figura 3 - índice de refração em função do tempo de agitação, sistema etanol-ácido salicílico a 20,8°C e leitura realizada a 27°C.

Nas Figuras 3 e 4 observa-se uma tendência de queda no índice de refração nas primeiras horas e ainda não se tem explicação para tal fato.

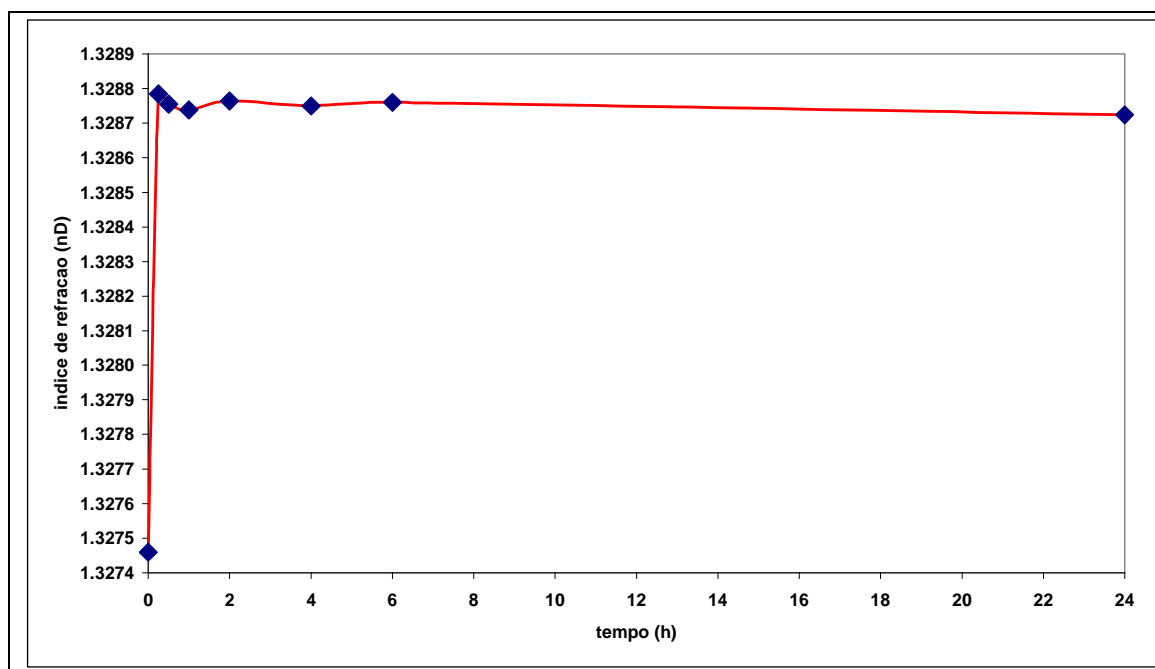


Figura 4 - índice de refração em função do tempo de agitação, sistema água-ácido salicílico a 54,6°C e leitura realizada a 59°C.

No experimento com água como solvente, o tempo para o equilíbrio é praticamente o mesmo que no experimento com etanol, e a mesma queda de índice de refração foi observada. Essa tendência pode ser uma característica do soluto ou do equipamento e da metodologia utilizada.

3.2.3 Método experimental para obtenção da solubilidade

Para a obtenção da solubilidade são preparados sistemas com o solvente e o soluto em excesso no reator encamisado a uma determinada temperatura, mantida constante pelo banho termostático, este método é uma variante do método politérmico (MYERSON, 2001). O sistema é mantido sob agitação suficientemente forte para garantir o contato íntimo entre as partículas de sólido e a solução por no mínimo 24h, tempo comprovadamente suficiente para atingir o equilíbrio.

Após este tempo, o agitador é desligado e espera-se que o soluto em excesso decante. A amostra é retirada com seringa com a ponta envolta por algodão para evitar a passagem de possíveis partículas de sólidos para dentro da seringa,

tendo o cuidado de manter o sistema seringa-algodão com a temperatura próxima a do reator para evitar a cristalização ou dissolução dentro da seringa.

A massa específica da solução na seringa é medida, por no mínimo três vezes e assim, tem-se a medida da massa específica da solução saturada na temperatura trabalhada. As massas específicas utilizadas são as médias aritméticas dos valores experimentais. O método foi repetido para 8 temperaturas em 6 diferentes sistemas.

Na Figura 5 observa-se o esquema experimental utilizado para a obtenção dos dados experimentais. Utilizou-se um reator encamisado agitado ligado a um banho termostático que mantém o reator a temperatura constante.

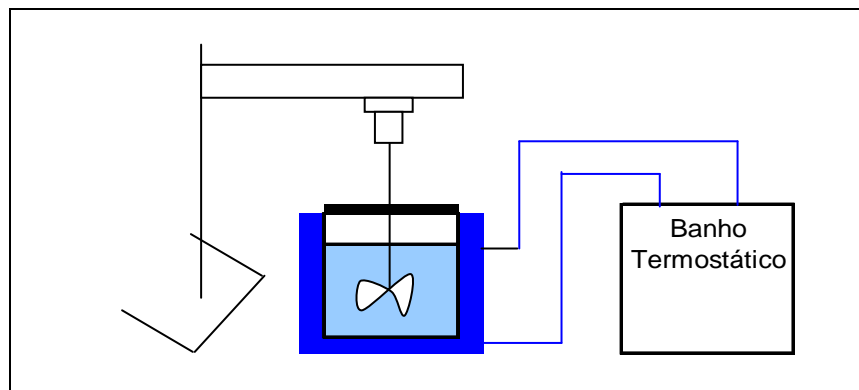


Figura 5 - esquema experimental.

As temperaturas adotadas foram: 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 e 55°C e os solventes foram modificados utilizando diferentes concentrações mássicas de etanol e água. Na Tabela 3.3 são mostrados os experimentos realizados e suas respectivas condições experimentais.

Tabela 3. 3- relação de experimentos realizados.

		temperatura (°C)									
		20	25	30	35	40	45	50	55		
etanol (%massica)	100%	1	2	3	4	5	6	7	8	0%	agua (%massica)
	80%	9	10	11	12	13	14	15	16	20%	
	60%	17	18	19	20	21	22	23	24	40%	
	40%	25	26	27	28	29	30	31	32	60%	
	20%	33	34	35	36	37	38	39	40	80%	
	0%	41	42	43	44	45	46	47	48	100%	

3.2.4 Erro experimental e erro de medida

Nos experimentos realizados, cada valor de massa específica ou índice de refração representa a média aritmética de cada amostra retirada, ou seja, se obtém o erro de medida que o densímetro ou o refratômetro podem fornecer.

A fim de obter o erro experimental foi realizado um experimento a 26°C e foram retiradas três amostras e verificados a variância e o desvio padrão das amostras. O resultado (Tabela 3.4) indica que o erro experimental é muito pequeno, com a variância igual a $6 \times 10^{-09} \text{ g}^2/\text{cm}^6$ e o desvio padrão igual a $7 \times 10^{-05} \text{ g}/\text{cm}^3$ (Tabela 3.5).

Tabela 3. 4- resultados do experimento para o erro experimental.

temperatura (°C)	massa específica (g/cm ³)			massa específica média (g/cm ³)
26,1	0,8843	0,8842	0,8843	0,8843
	0,8841	0,8842	0,8841	0,8841
	0,8841	0,8842	0,8841	0,8841

Tabela 3. 5- resultados estatísticos do erro experimental.

média das massas específicas médias (g/cm³)	0,8842
Variância (g²/cm⁶)	6×10^{-09}
Desvio padrão (g/cm³)	7×10^{-05}

3.3 Simulação por rede neural artificial

Devido ao seu grande poder de ajuste a dados experimentais referentes a sistemas complexos, um modelo de Rede Neural Artificial (ANN, “Artificial Neural Network”) foi utilizado para mapear o comportamento dos sistemas estudados.

Os modelos de redes neurais são modelos empíricos baseados na estrutura de sistema nervoso biológico.

O sistema nervoso biológico consiste em três componentes principais: dendritos, corpo celular e axônio. Os dendritos recebem os sinais de outros neurônios na forma de impulsos elétricos chamado sinapse. Como cada neurônio possui milhares de dendritos, estes sinais vão para o corpo celular e são somados.

Ao atingir um determinado valor o corpo celular transmite uma ação, na forma de impulso elétrico, para outros neurônios através do axônio.

Inspirada no sistema nervoso biológico, a rede neural artificial realiza a operação de receber os sinais na forma de dados de entrada (dendrito), geralmente normalizada para evitar erros numéricos. A normalização é realizada na camada de entrada nas células que vão de e_1 ao e_n (Figura 6). Esses dados normalizados são multiplicados por pesos que se relacionam com a importância que cada parâmetro tem para o sistema, e em cada célula da camada oculta (ou intermediária) são somados e enviados a uma função de transferência (ação do neurônio). Os resultados destas funções de transferência são multiplicados por pesos e enviados à camada de saída. Nesta camada os dados recebidos são somados e novamente enviados às funções de transferência para o cálculo dos resultados finais.

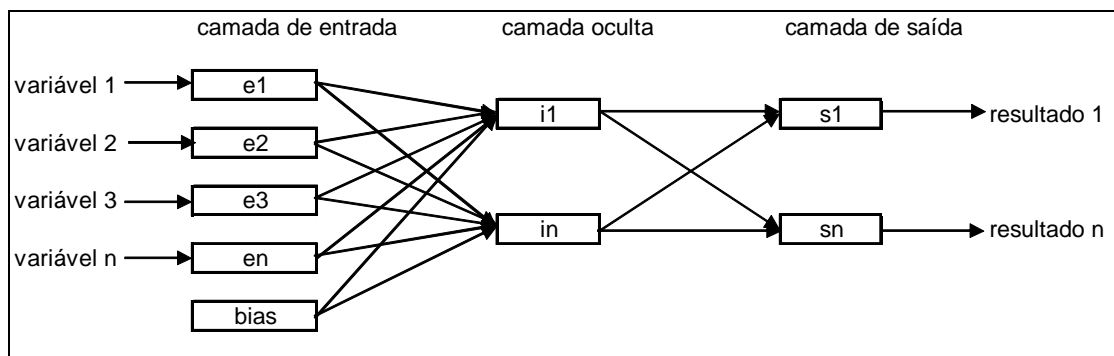


Figura 6 - rede neural artificial.

Assim como o sistema biológico, a rede neural artificial tem a capacidade de aprendizado. Este aprendizado é baseado em técnicas de otimização como a freqüentemente utilizada técnica de gradiente descendente.

O aprendizado da rede é realizado através da manipulação dos pesos e “bias” que são alterados por algoritmos que minimizam o erro entre os valores calculados pela rede e os valores obtidos experimentalmente.

Entre as funções de transferências as mais utilizadas estão a linear, a binária e a sigmoideal. Dentre os três citados, para problemas de Engenharia Química, a mais interessante é a sigmoideal:

$$f(v) = \frac{1}{1 + e^{-v}} \quad (180)$$

a equação (180) tem a característica de tender a 1 quando se tem um valor extremamente grande (por exemplo, mais infinito), tender a 0 quando um valor for extremamente pequeno (por exemplo, menos infinito) e comportamento praticamente linear para valores intermediários.

3.3.1 Algoritmo de aprendizado

O algoritmo “backpropagation” padrão é baseado na minimização do erro pela aproximação por gradiente descendente. Ou seja, a minimização da função definida por:

$$Eq = \frac{1}{2} (y_{exp} - y_{calc})^T (y_{exp} - y_{calc}) = \frac{1}{2} \sum_{h=1}^p (y_{exp,h} - y_{calc,h})^2 \quad (181)$$

em que:

y_{exp} = dado obtido experimentalmente;

y_{calc} = valor calculado pela rede.

Utilizando a aproximação por gradiente descendente, o método de aprendizagem para mudança dos pesos nos neurônios de qualquer camada é dado por:

$$\Delta w_{ij} = -\mu \frac{\partial Eq}{\partial w_{ij}} \quad (182)$$

em que:

w = peso;

μ = parâmetro de aprendizagem;

i, j = posição na matriz de pesos.

Realizando as manipulações matemáticas, obtém-se a equação para o cálculo dos pesos:

$$w_{ij}(k+1) = w_{ij}(k) + \mu \cdot \delta_j \cdot y_{calc} \quad (183)$$

em que:

$$\delta_j = (y_{exp} - y_{calc}) \cdot f'(v) \quad (184)$$

para a camada de saída, e:

$$\delta_j = \left(\sum_{h=1}^p \delta_h w_{hj} \right) \cdot f'(v) \quad (185)$$

para a camada intermediária.

A diferença existente entre a camada de saída e a camada intermediária é que na camada de saída o erro pode ser calculado utilizando os valores calculados e os experimentais da variável de saída. Na camada intermediária o erro é calculado utilizando o valor calculado neste neurônio com o valor desejado nesta posição. Este valor desejado é calculado através do erro obtido na camada de saída. Devido a esta propagação dos erros para trás o algoritmo recebeu o nome de “backpropagation”.

Os dados utilizados para a modelagem podem ser divididos em “Learning-set” e “Test-set”. Os dados do “Learning-set” são utilizados para o aprendizado da rede e o do “Test-set” são utilizados para a validação do modelo.

4 Resultados experimentais

As curvas de solubilidade do ácido salicílico em etanol, água e misturas hidroalcoólicas em bases mássicas são apresentadas nas Figuras (7) a (14).

Observa-se que a solubilidade medida experimentalmente, na maior parte dos casos, difere consideravelmente dos valores previstos para a "solubilidade ideal" (Equação 58).

Nas Figuras (7) a (11) e (13), observa-se tendência de diminuição da solubilidade medida experimentalmente em relação à prevista pela Equação (58) à medida em que a fração em massa de água no solvente aumenta: para o sistema ácido salicílico – etanol, os valores medidos são consideravelmente maiores que os valores ideais previstos; essa diferença diminui gradualmente e a situação se inverte para o sistema ácido salicílico – água. Dada a baixa solubilidade verificada do soluto no solvente constituído por 20% etanol e 80 % água (em massa) (Figura 11), na Figura 12 os mesmos valores são mostrados sem a curva ideal. O mesmo é feito na Figura 14 para o sistema ácido salicílico – água. Observa-se em ambas as figuras que, mesmo com valores baixos, o comportamento da solubilidade em função da temperatura não se altera para todas as composições de solvente estudadas. Neste sistema houve dificuldades experimentais devido à baixa solubilidade do ácido salicílico em água, havendo diferença de massa específica entre as temperaturas na terceira ou quarta casa decimal, fazendo com que a medida no densímetro seja menos precisa.

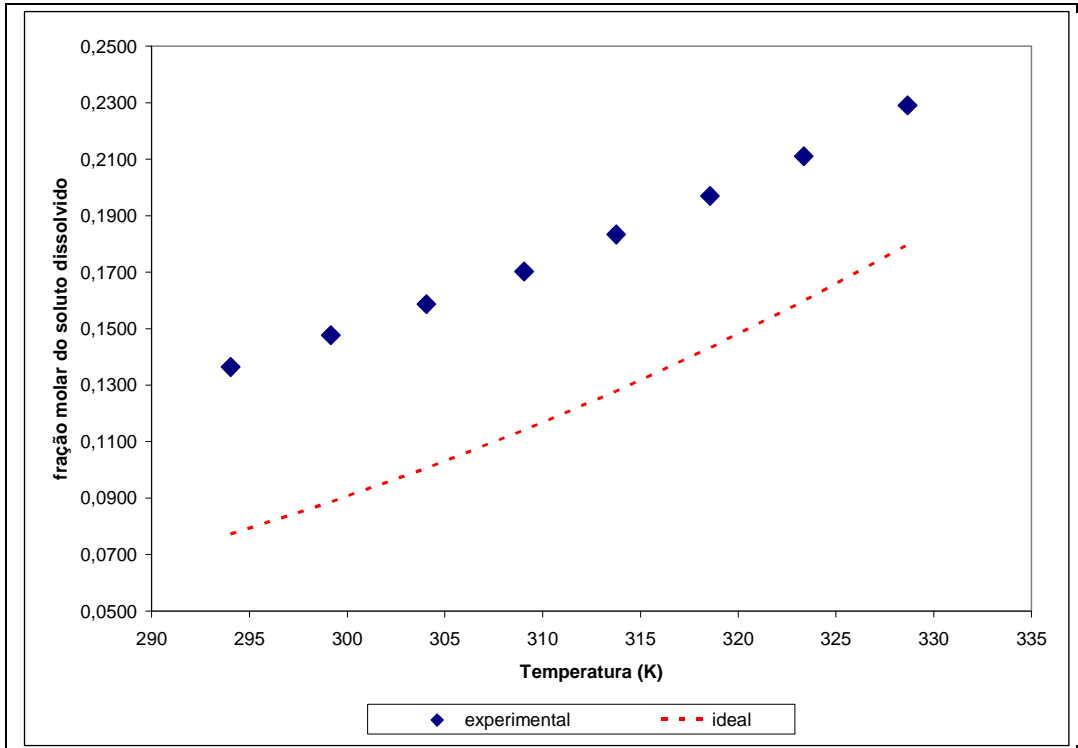


Figura 7 - curva de solubilidade do sistema etanol-ácido salicílico.

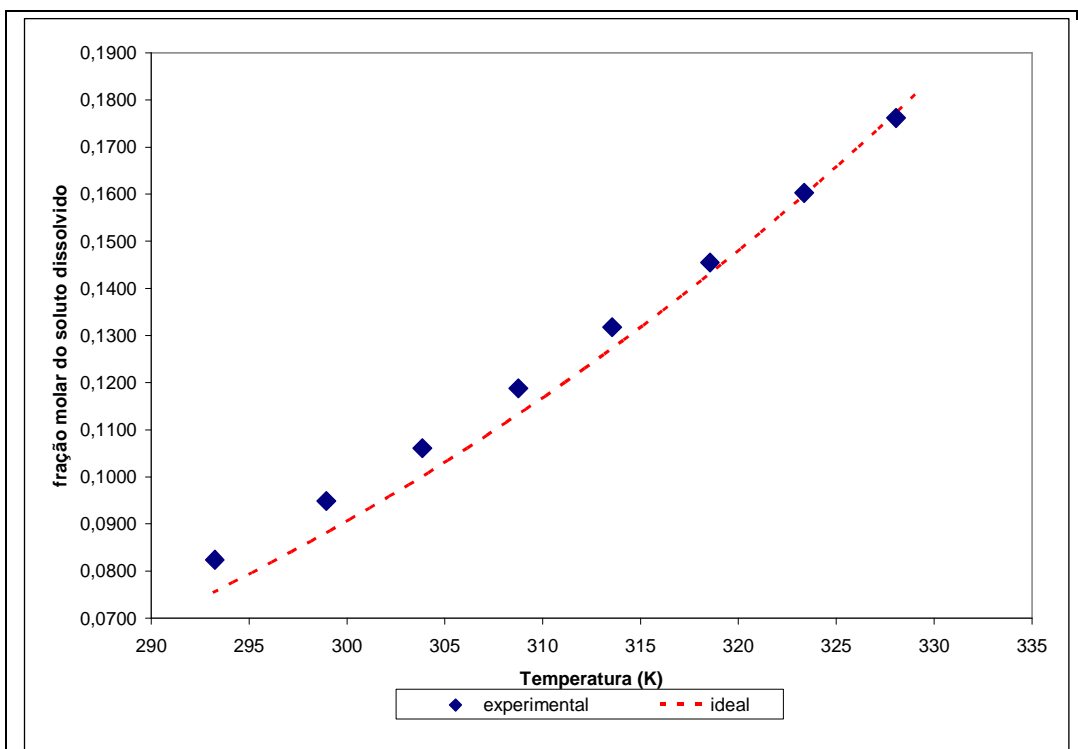


Figura 8 - curva de solubilidade do sistema 80% etanol - 20% água - ácido salicílico.

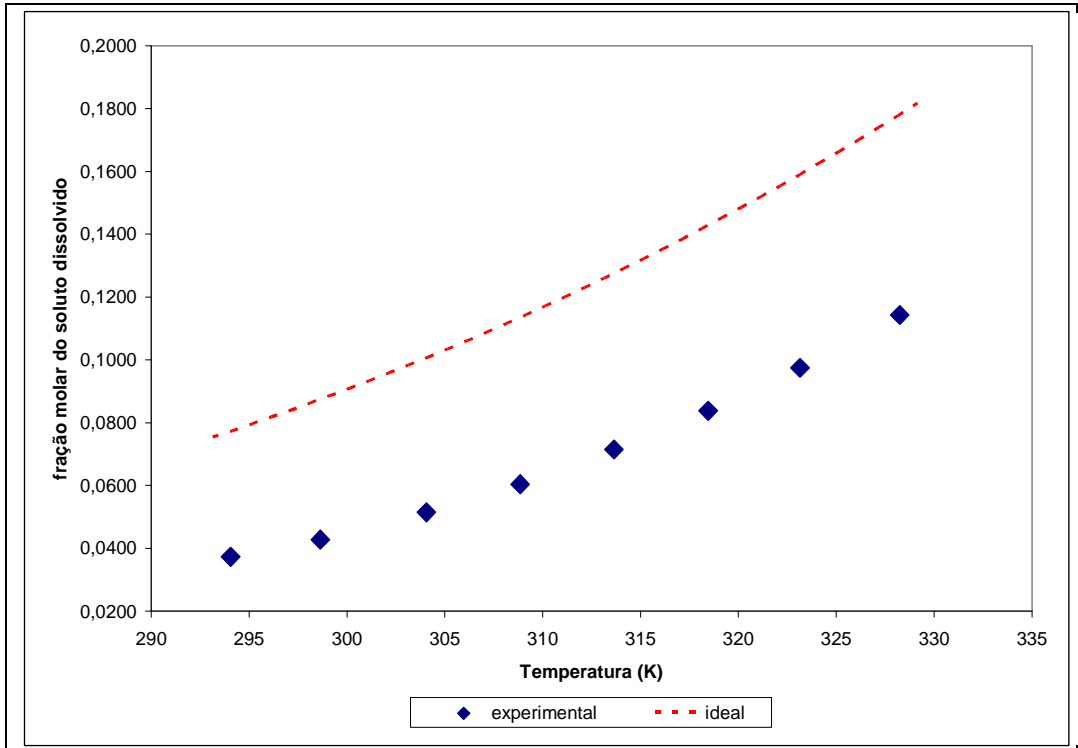


Figura 9 - curva de solubilidade do sistema 60% etanol - 40% água - ácido salicílico.

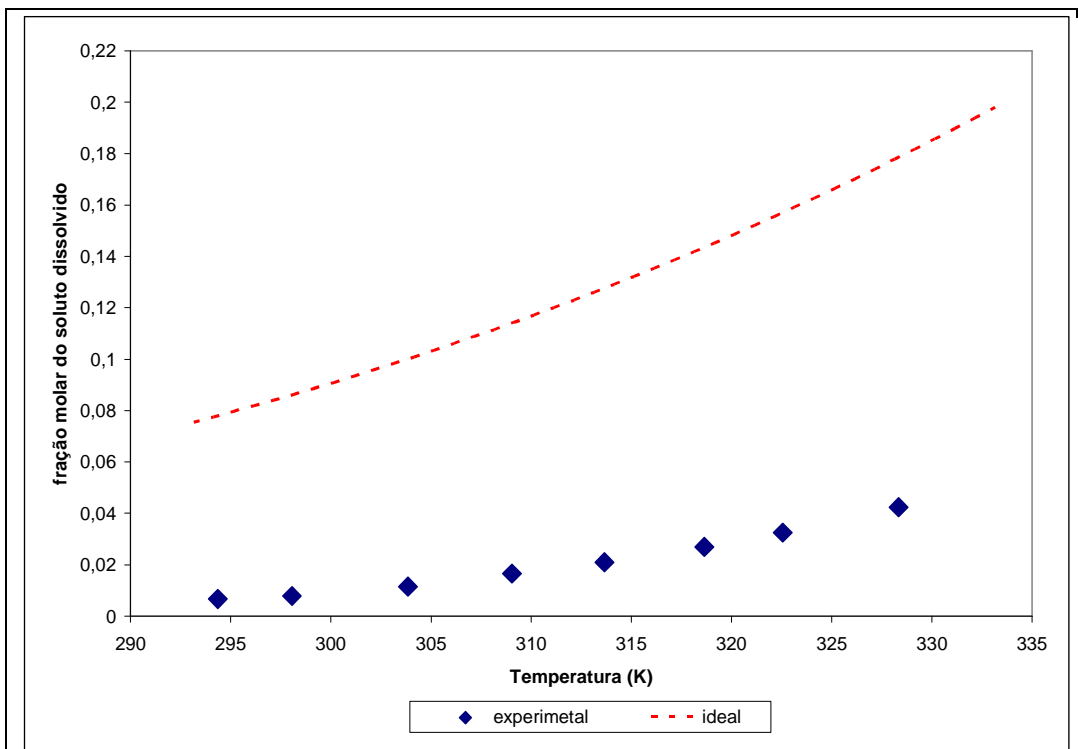


Figura 10 - curva de solubilidade do sistema 40% etanol - 60% água - ácido salicílico.

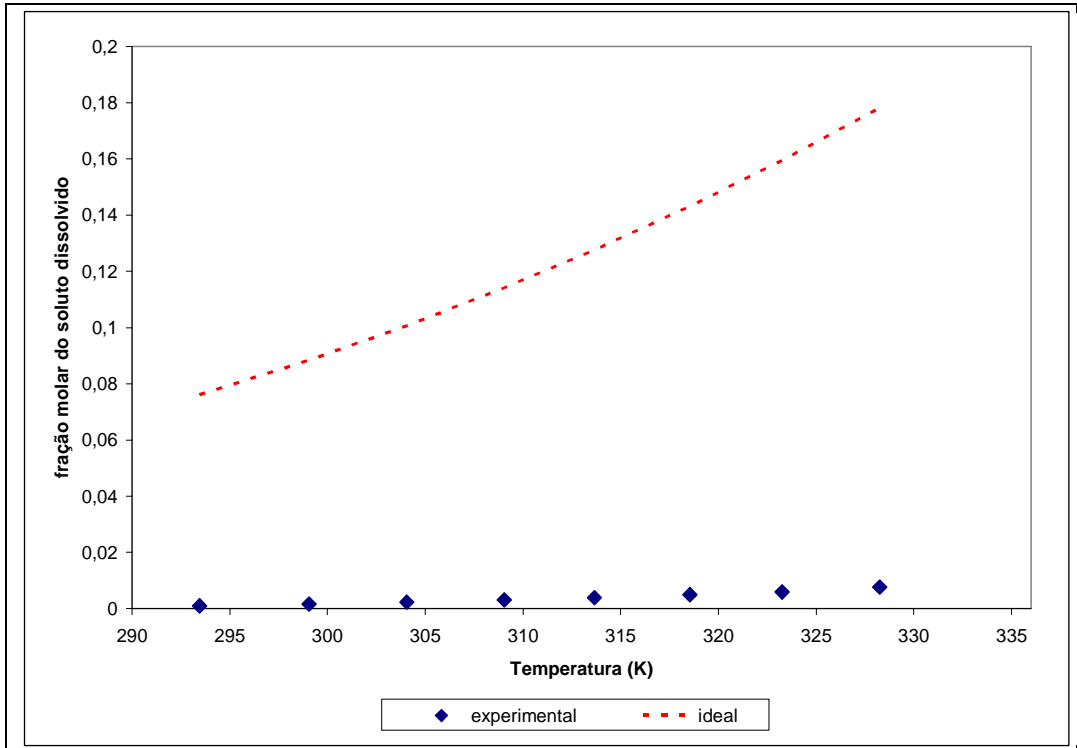


Figura 11 - curva de solubilidade do sistema 20%etanol-80%água - ácido salicílico e da solubilidade ideal.

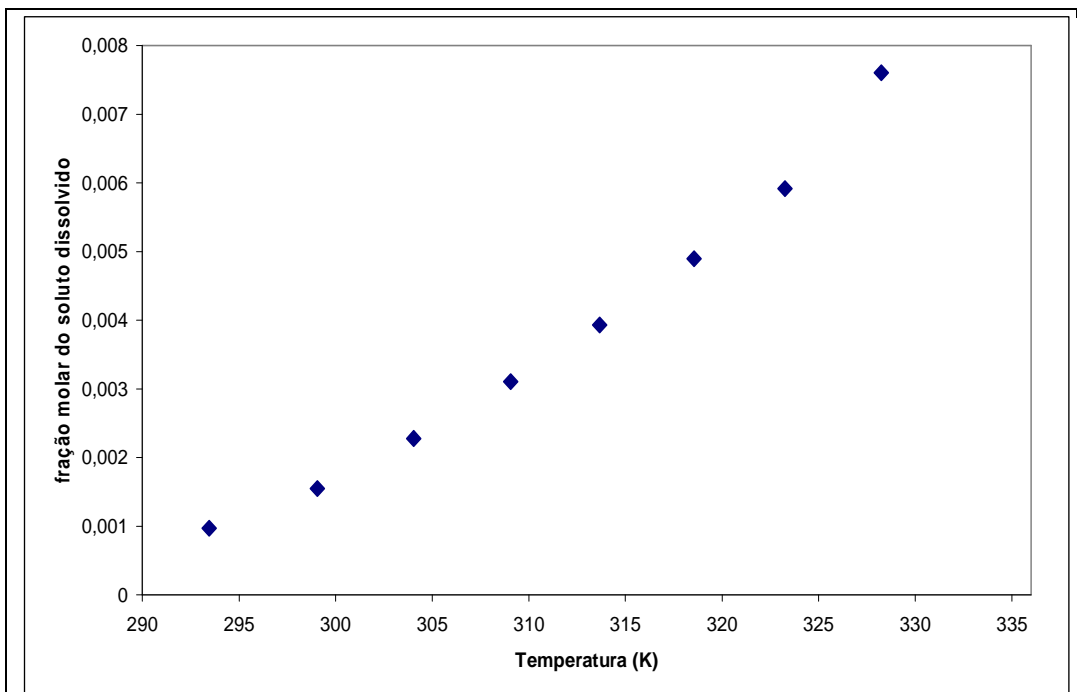


Figura 12 - curva de solubilidade do sistema 20%etanol-80%água - ácido salicílico.

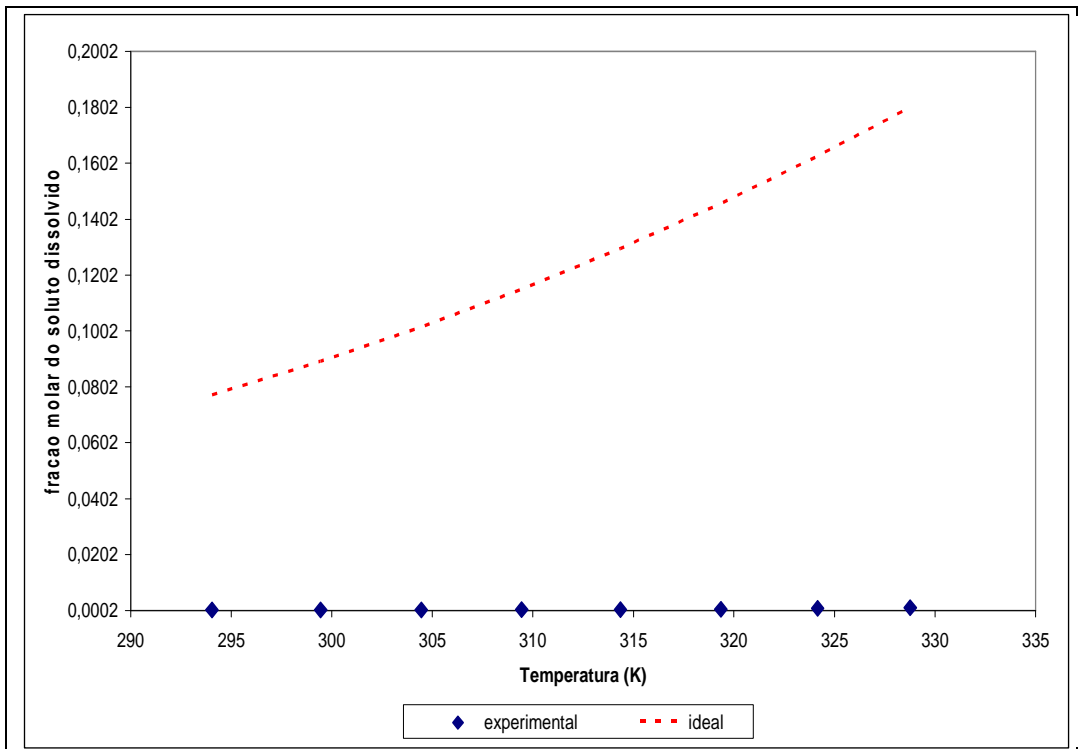


Figura 13 - curva de solubilidade do sistema água - ácido salicílico e da solubilidade ideal.

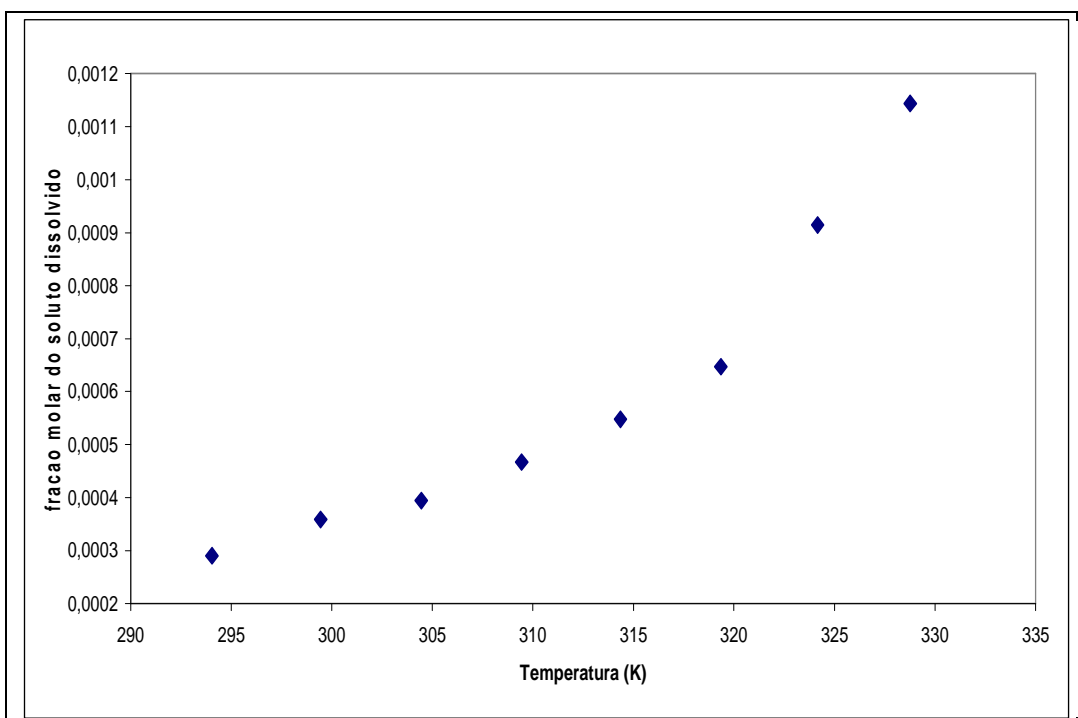


Figura 14 - curva de solubilidade do sistema água - ácido salicílico.

Na Figura 15 são mostrados os mesmos resultados, com a solubilidade do ácido salicílico (em fração mássica) em função da fração em massa de etanol no solvente, para diferentes valores de temperatura. Verifica-se que a solubilidade do

ácido salicílico em água pura é praticamente desprezível em relação aos outros solventes estudados. Além disso, a variação da solubilidade em relação à temperatura é menor nos solventes com maior fração molar de água. Para altas temperaturas e frações de etanol no solvente maiores que cerca de 80%, a solubilidade é menos sensível em relação à temperatura do que nas demais condições estudadas.

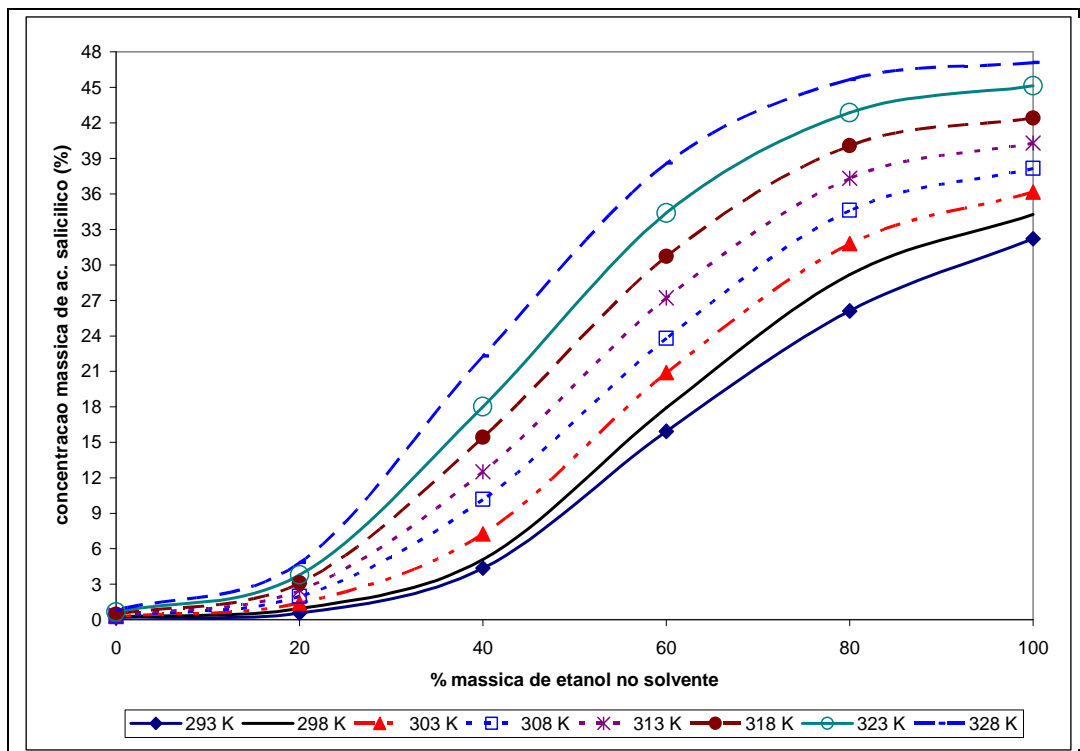


Figura 15 - curva de solubilidade em diferentes concentrações de etanol-água.

Considerando a solubilidade como uma função da temperatura na forma de um polinômio de segundo grau os dados experimentais obtidos se ajustam de maneira satisfatória. Porém, no sistema água-ácido salicílico esse ajuste resulta em grandes desvios os quais podem ser atribuídos à baixa solubilidade do ácido salicílico em água, resultando em variações muito pequenas em função da temperatura.

5 Ajustes dos modelos

Uma das discussões realizadas em torno do ajuste dos modelos foi a utilização da função objetivo para a otimização dos parâmetros dos modelos considerados no estudo. Existem várias possibilidades de otimizar os parâmetros dependendo da função objetivo. Neste trabalho foram verificadas três funções:

1. soma dos valores absolutos da diferença entre os coeficientes de atividade experimental e calculado, Equação (186);
2. soma dos valores absolutos da diferença entre a fração molar do soluto dissolvido (solubilidade) experimental e calculada, Equação (187) e
3. soma dos valores absolutos da diferença relativa entre a fração molar do soluto dissolvido (solubilidade) experimental e calculada em base percentual, Equação (188).

$$\text{função objetivo} = \min \sum_{i=1}^{nd} \text{abs}[\ln(\gamma_{i,\text{experimental}}) - \ln(\gamma_{i,\text{calculado}})] \quad (186)$$

$$\text{função objetivo} = \min \sum_{i=1}^{nd} \text{abs}(x_{i,\text{experimental}} - x_{i,\text{calculado}}) \quad (187)$$

$$\text{função objetivo} = \min \sum_{i=1}^{nd} \frac{\text{abs}(x_{i,\text{experimental}} - x_{i,\text{calculado}})}{x_{i,\text{experimental}}} \cdot 100 \quad (188)$$

sendo nd o número de dados experimentais.

O processo de ajuste dos parâmetros dos modelos estudados consiste na minimização de cada uma dessas funções objetivo.

Nos casos em que se utilizam os coeficientes de atividade na função objetivo, o valor da função objetivo é afetado principalmente pelas menores concentrações, como no sistema ácido salicílico-água. Uma vez que, nesse sistema, a distância da idealidade é maior, o coeficiente de atividade se torna maior e, por essa razão, o algoritmo de otimização é forçado a minimizar a diferença entre os maiores valores.

Nos casos das solubilidades ocorre o inverso, ou seja, menores valores da função objetivo situam-se na região de altas solubilidades. Como a solubilidade no

sistema etanol-ácido salicílico é maior, um pequeno desvio no valor absoluto acarreta maiores desvios (Equação 187), tornando-se o controlador da otimização.

No terceiro caso, com a função objetivo baseada na diferença percentual, os desvios ficam distribuídos mais uniformemente entre os pontos experimentais.

Como exemplo, os valores das três funções objetivo são apresentados na Figura 16 para os coeficientes de atividade e solubilidade calculados pelo modelo UNIQUAC. Para a obtenção do gráfico foram utilizados todos os pontos de todos os sistemas para o ajuste do modelo UNIQUAC, com os parâmetros dependentes da temperatura.

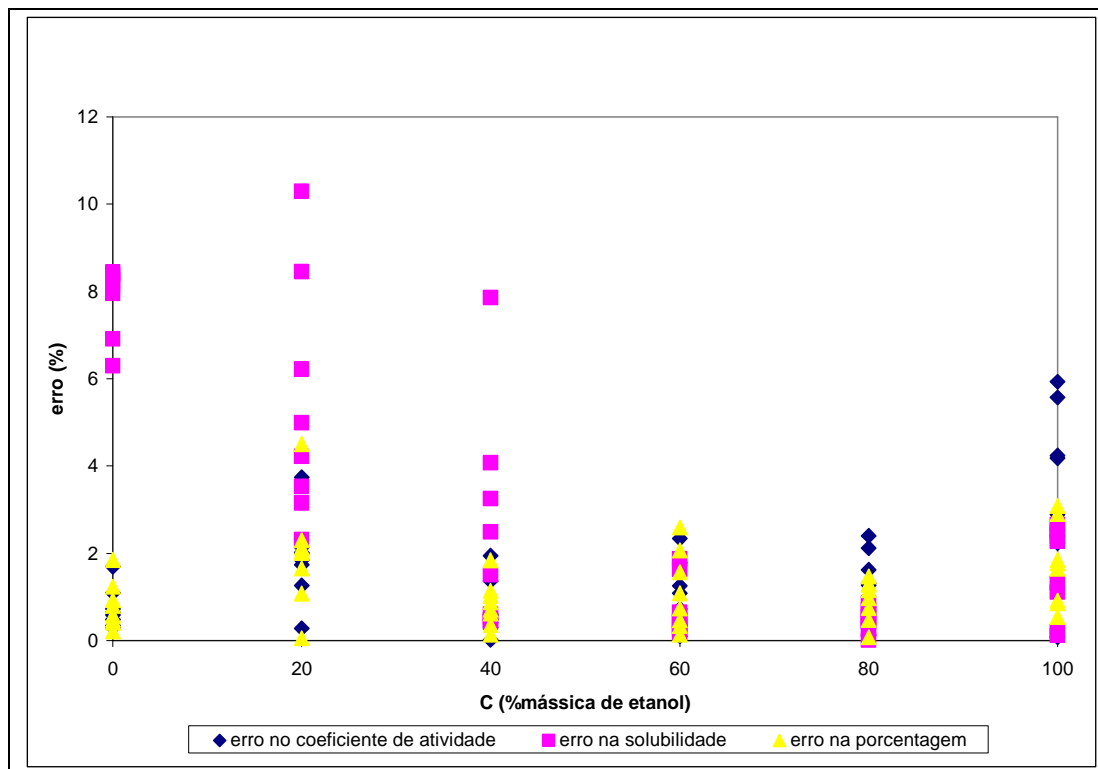


Figura 16 - comparação entre os desvios com funções objetivos diferentes, modelo UNIQUAC.

A escolha da função objetivo mais adequada para ajuste depende do objetivo do estudo. Em um processo de cristalização pode ser interessante o uso do desvio absoluto da solubilidade, já que o objetivo final é estimar a solubilidade. Porém, se o intervalo de temperatura for grande, a distribuição dos desvios pode se tornar desproporcional, podendo prejudicar o ajuste. Um outro critério que pode influenciar na escolha da função é o tempo computacional. O tempo utilizado no cálculo do desvio no coeficiente de atividade é significativamente menor que nos demais casos, uma vez que o cálculo não envolve iterações.

As Figuras (17) a (22) mostram resultados de estimativas da solubilidade do ácido salicílico em função da temperatura para solventes com diferentes composições. Os gráficos foram obtidos utilizando o modelo de Margules com um parâmetro utilizando diferentes funções objetivo para a obtenção dos parâmetros. Uma vez que a mesma tendência é observada para as três funções objetivo, para o prosseguimento do trabalho será utilizada a função objetivo baseada na diferença entre solubilidades (Equação 187), pois o ajuste baseia-se na solubilidade, que é a propriedade medida.

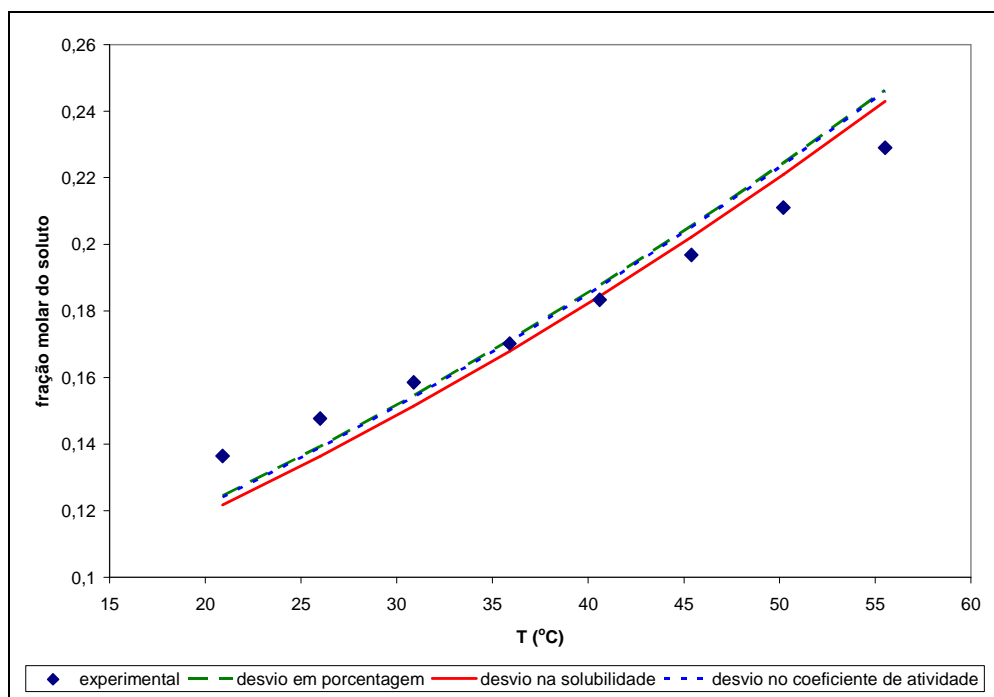


Figura 17 - diferentes funções objetivos, modelo de Margules com um parâmetro no sistema etanol-ácido salicílico.

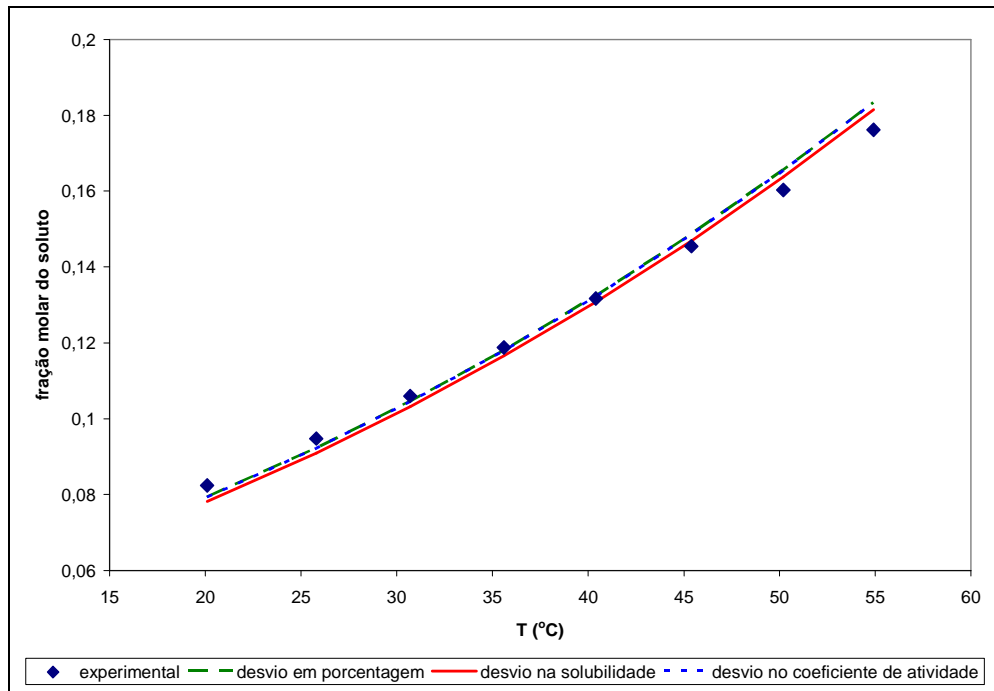


Figura 18 - diferentes funções objetivas, modelo de Margules com um parâmetro no sistema 80%etanol-20%água-ácido salicílico.

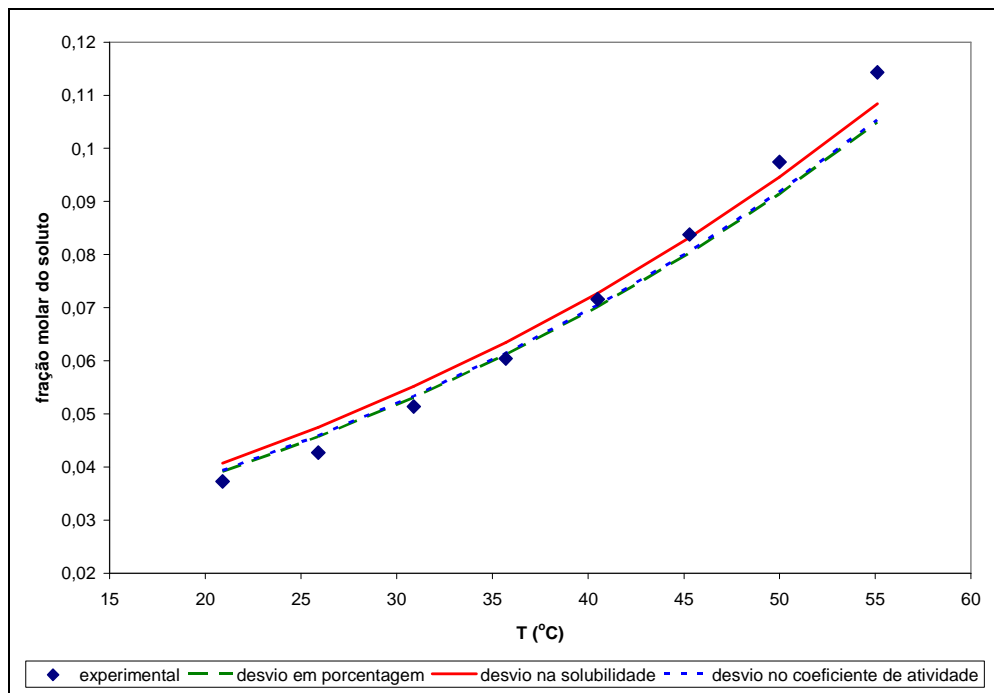


Figura 19 - diferentes funções objetivas, modelo de Margules com um parâmetro no sistema 60%etanol-40%água-ácido salicílico.

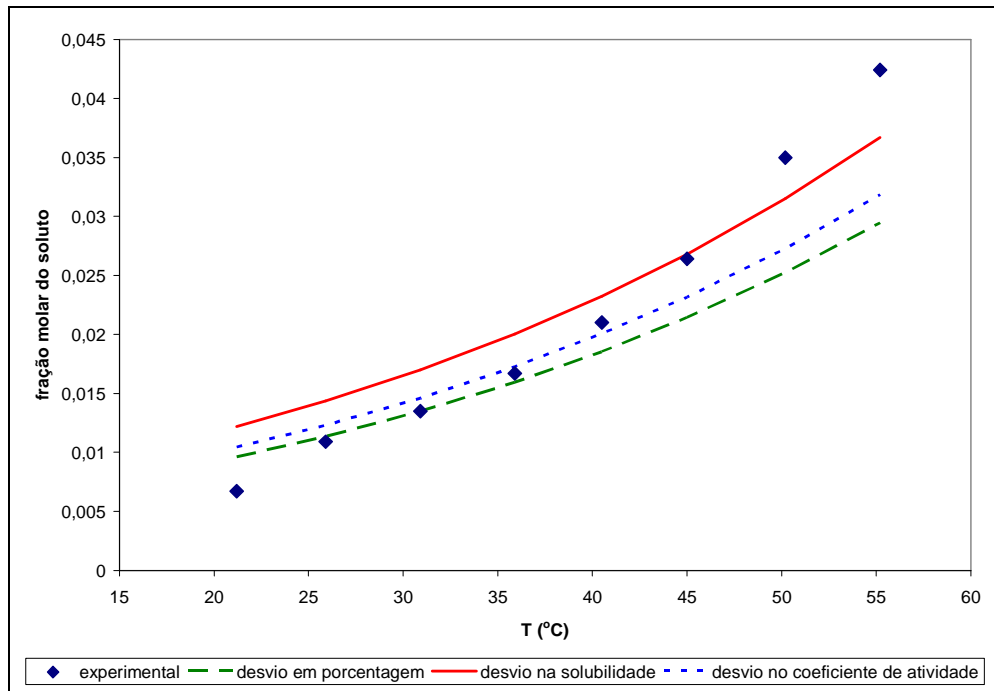


Figura 20 - diferentes funções objetivos, modelo de Margules com um parâmetro no sistema 40%etanol-60%água-ácido salicílico.

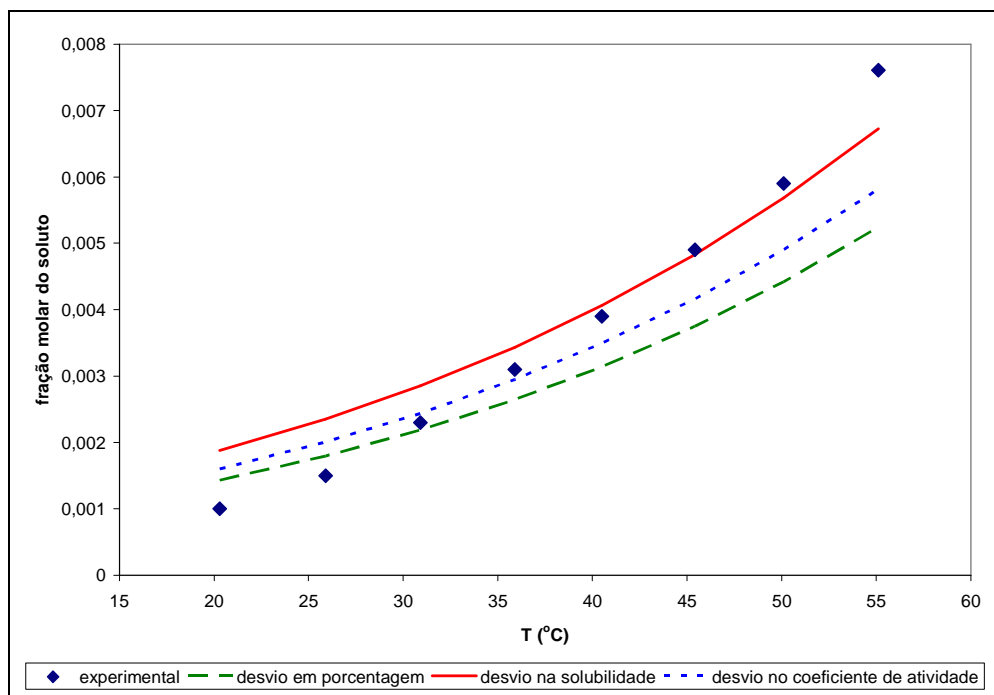


Figura 21 - diferentes funções objetivos, modelo de Margules com um parâmetro no sistema 20%etanol-80%água-ácido salicílico.

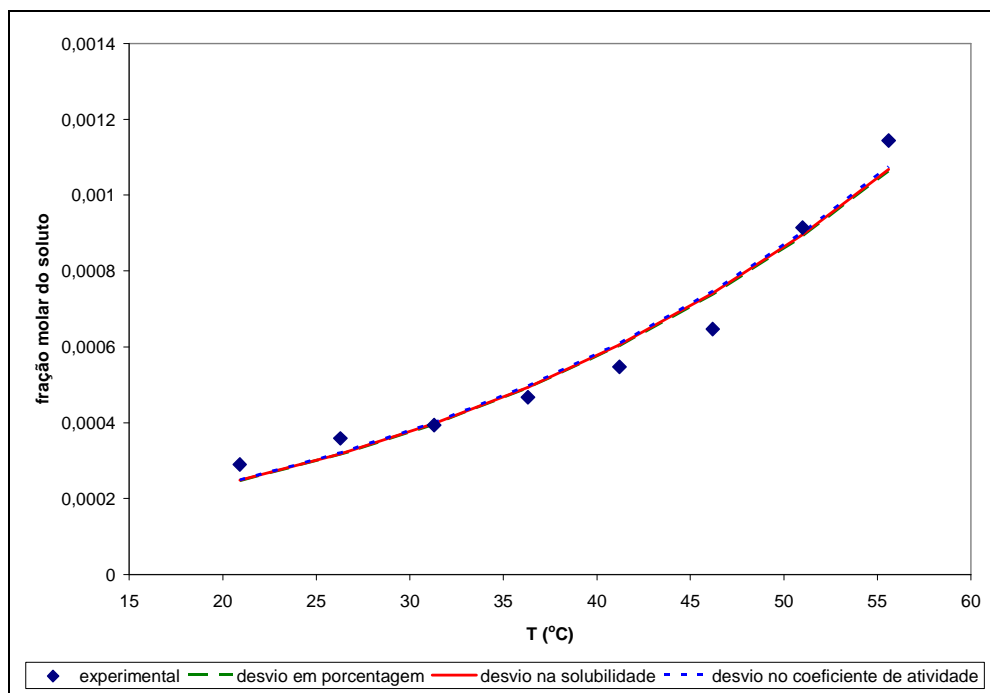


Figura 22 - diferentes funções objetivas, modelo de Margules com um parâmetro no sistema água-ácido salicílico.

Os valores dos parâmetros de todos os modelos ajustados estão no apêndice.

5.1 Ajustes do modelo de Margules

5.1.1 Margules com um parâmetro

No modelo de Margules com um parâmetro foram estudados três casos: no primeiro caso o parâmetro A é constante; no segundo, A é dependente da temperatura e no último A é dependente da porcentagem mássica de etanol no solvente.

O ajuste do parâmetro no primeiro caso foi realizado utilizando o algoritmo Levenberg-Marquardt (RICE; DO, 1995). No segundo caso, a dependência de A com a temperatura é dada pela Equação (190), equação esta empírica. No terceiro caso a variação de A com a porcentagem mássica de etanol no solvente foi ajustada pela equação empírica (191), resultando no gráfico mostrado na Figura (23). Para maior simplicidade, nos três casos o sistema foi considerado binário, isto é, as misturas etanol-água foram consideradas como sendo apenas um solvente.

Os desvios foram calculados com o uso da equação:

$$desvio(\%) = \frac{\sqrt{(x_{experimental} - x_{calculado})^2}}{x_{experimental}} 100 \quad (189)$$

em que:

$x_{experimental}$ é a solubilidade obtida experimentalmente;

$x_{calculado}$ é a solubilidade calculada com o parâmetro obtido na minimização da função objetivo.

O desvio médio é a média aritmética dos desvios.

Para o modelo de Margules com um parâmetro, com este em função da temperatura, foi utilizada a seguinte função:

$$A(T) = a_M + b_M T + c_M T^2 + d_M T^3 \quad (190)$$

com a temperatura T em K.

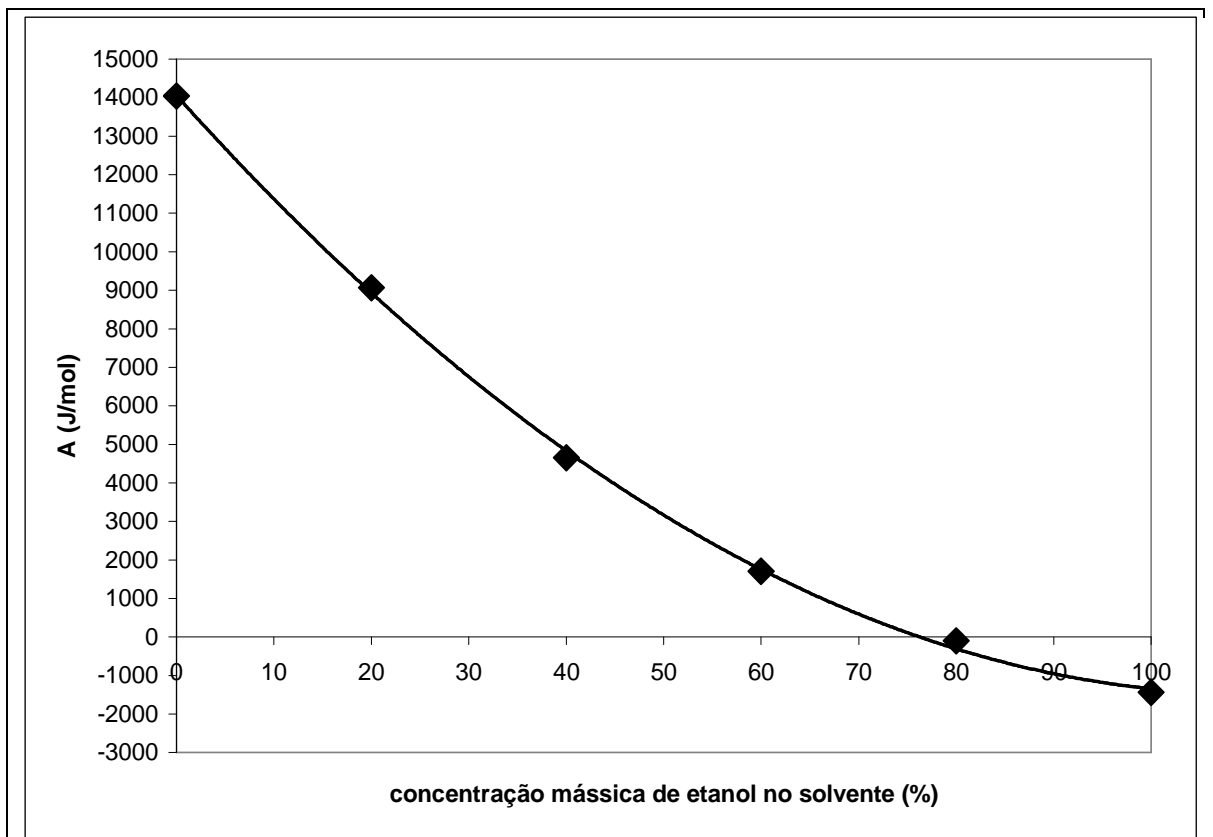


Figura 23 - curva de A x concentração mássica de etanol no solvente.

A curva da Figura (23) foi ajustada por um polinômio de segundo grau, resultando em:

$$A(w) = 1,2781w^2 - 281,85w + 14061 \quad (191)$$

com $R^2 = 0,9994$. A variável w é a concentração mássica de etanol no solvente em (%) considerando apenas a massa do solvente.

Seria interessante estudar a variação dos parâmetros de energia em função da concentração do solvente também para os outros modelos.

Os resultados dos ajustes são mostrados nas Figuras (24) a (29).

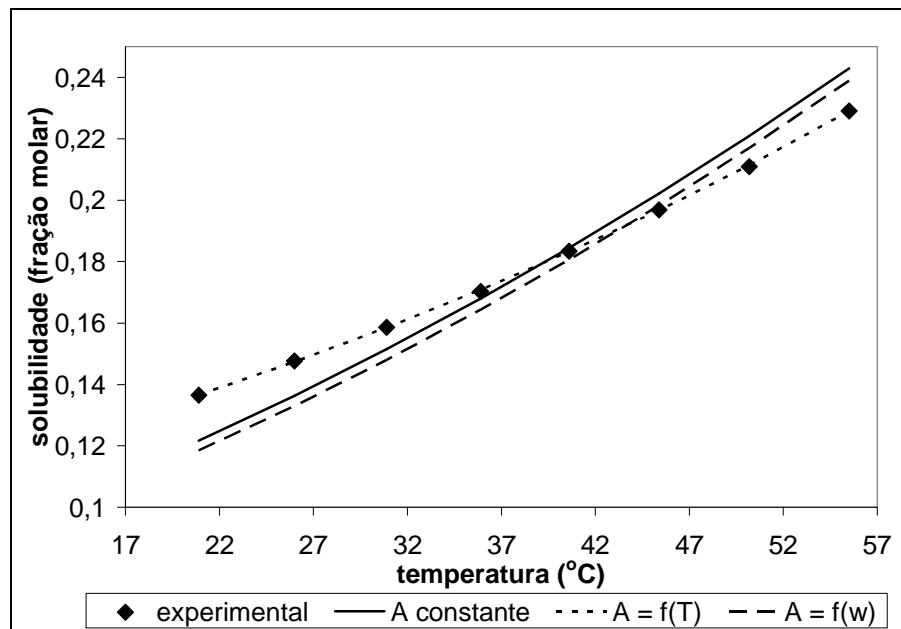


Figura 24 - Margules com um parâmetro, sistema etanol-ácido salicílico.

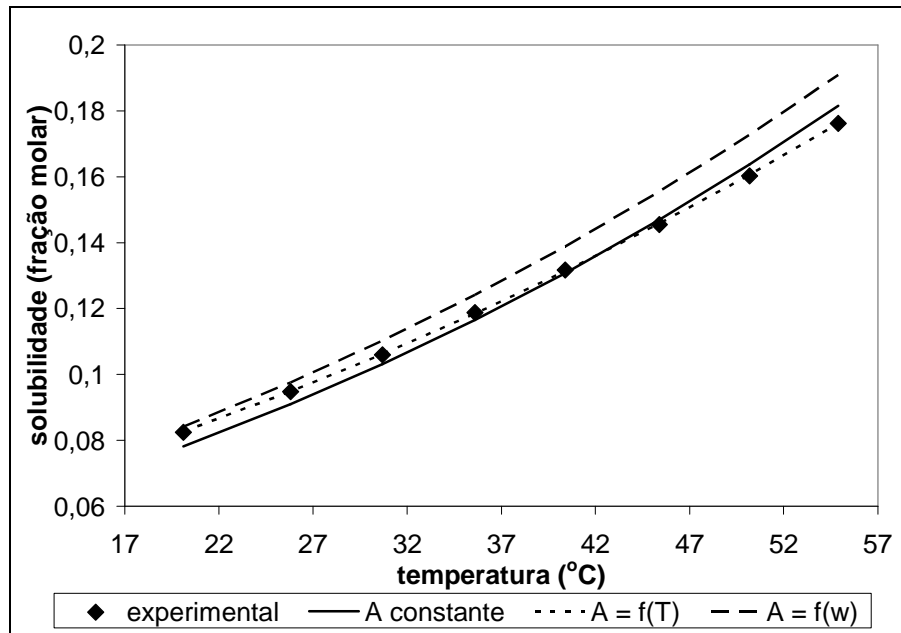


Figura 25 - Margules com um parâmetro, sistema 80%etanol-20%água-ácido salicílico.

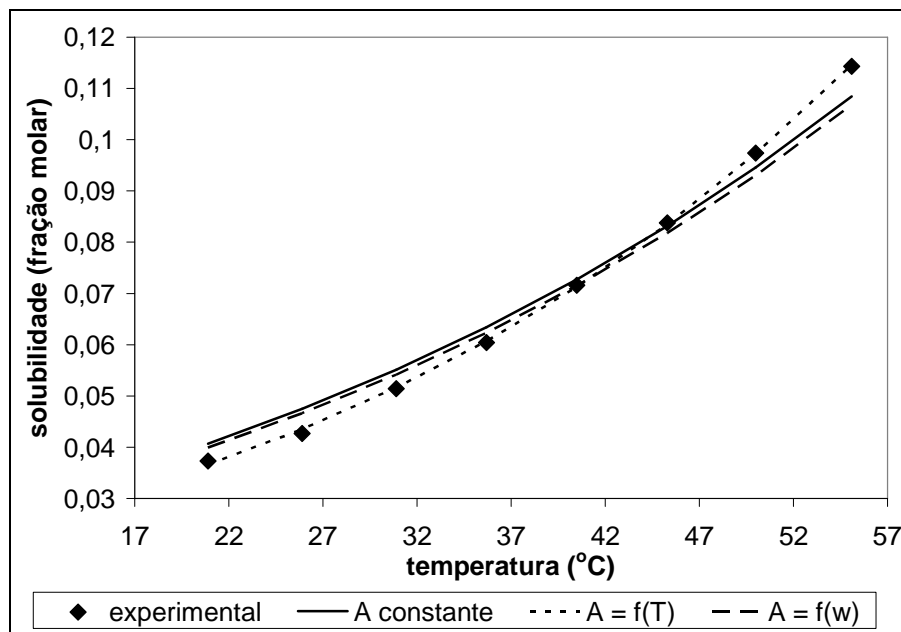


Figura 26 - Margules com um parâmetro, sistema 60%etanol-40%água-ácido salicílico.

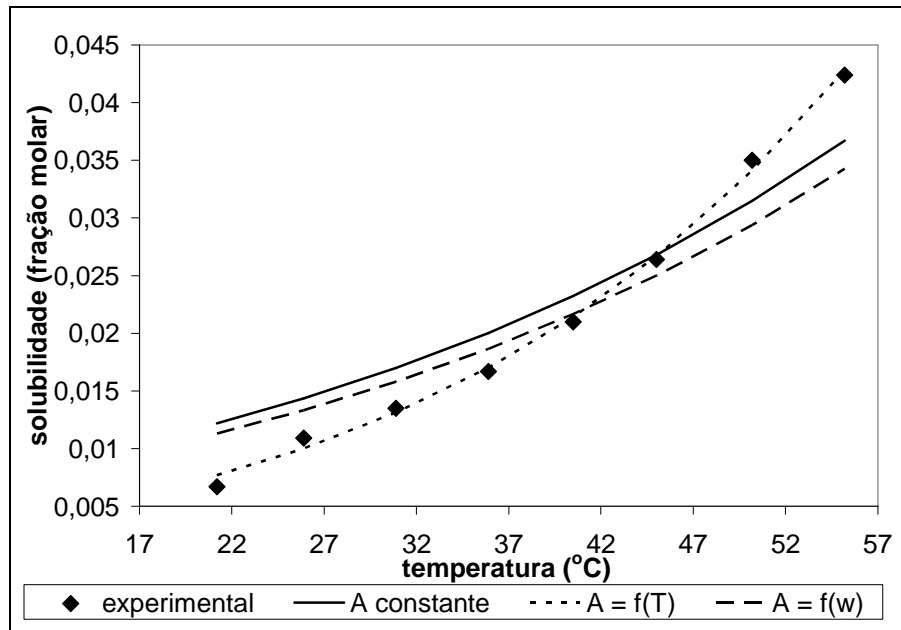


Figura 27 - Margules com um parâmetro, sistema 40%etanol-60%água-ácido salicílico.

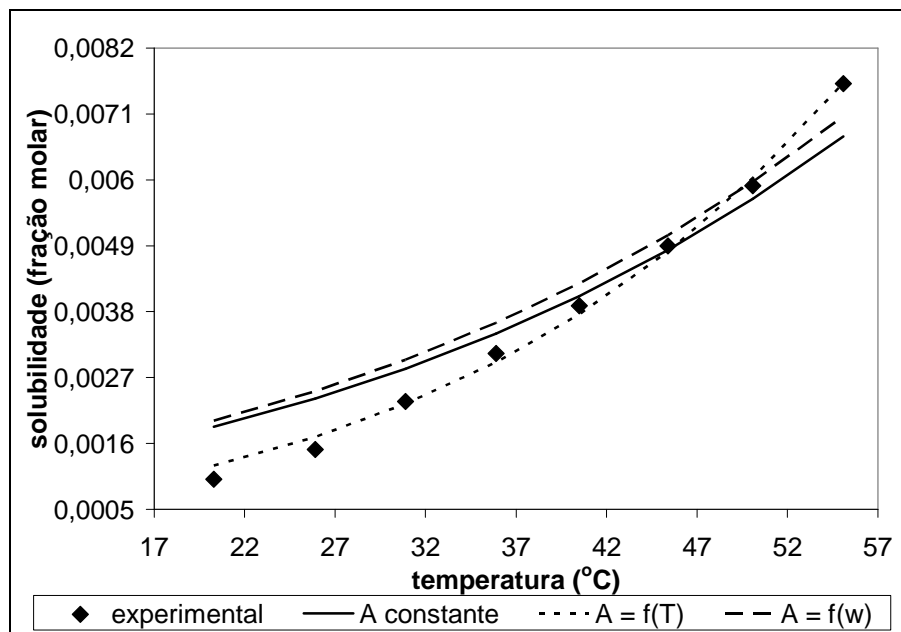


Figura 28 - Margules com um parâmetro, sistema 20%etanol-80%água-ácido salicílico.

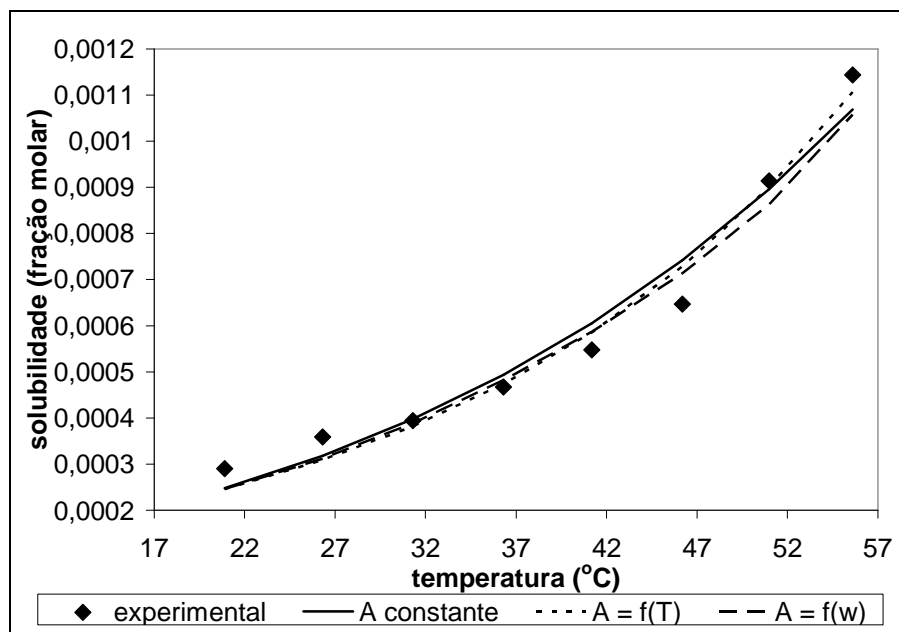


Figura 29 - Margules com um parâmetro, sistema água-ácido salicílico.

O modelo com o parâmetro A constante teve como maior desvio médio 24,96% no sistema 20%etanol-80%água-ácido salicílico e o menor (2,58%) em 80%etanol-20%água-ácido salicílico.

O modelo com o parâmetro dependente da temperatura resultou em um desvio médio máximo de 7,23% no sistema água-ácido salicílico e o mínimo de 0,14% no sistema etanol-ácido salicílico.

No modelo com o parâmetro dependente da concentração mássica de etanol no solvente o maior desvio (28,88 %) foi em 20%etanol-80%água-ácido salicílico e o menor (5,20 %) no sistema 80%etanol-20%água-ácido salicílico.

As hipóteses de que A é independente da temperatura e que A é função da massa de etanol no solvente resultaram em desvios aceitáveis, porém a hipótese de que A é função da temperatura resultou em ajustes melhores.

Esses resultados eram já esperados, pois ao se trabalhar com a Equação (190) em vez de se utilizar um único parâmetro A passa-se a trabalhar com uma equação com quatro parâmetros ajustáveis tornando o modelo mais flexível, enquanto nos modelos com A constante e com A em função da porcentagem mássica de etanol tem-se um modelo com apenas um parâmetro.

O tratamento de todos os sistemas, inclusive os ternários, como sendo binários resultou em ajustes aceitáveis em relação aos pontos experimentais.

5.1.2 Margules com dois parâmetros

O modelo de Margules com dois parâmetros corresponde ao truncamento da expansão de Redlich-Kister (REDLICH; KISTER, 1948) no segundo termo, Equação (60).

O ajuste dos parâmetros A e B do modelo de Margules com 2 parâmetros foi realizado utilizando uma função do software Matlab que utiliza como algoritmo o método Simplex (RIGGS, 1994).

Os resultados são mostrados nas Figuras 30 a 35.

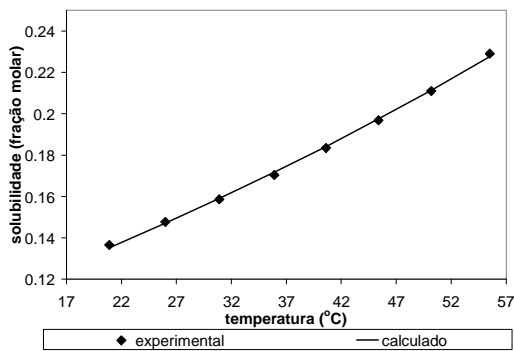


Figura 30 - curva de solubilidade do sistema etanol-ácido salicílico, modelo de Margules com 2 parâmetros A e B constantes.

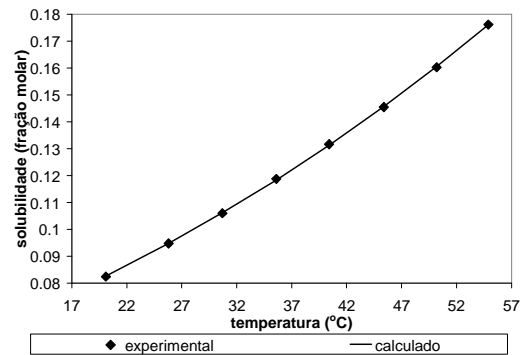


Figura 31 - curva de solubilidade do sistema 80%etanol-20%água-ácido salicílico, modelo de Margules com 2 parâmetros A e B constantes.

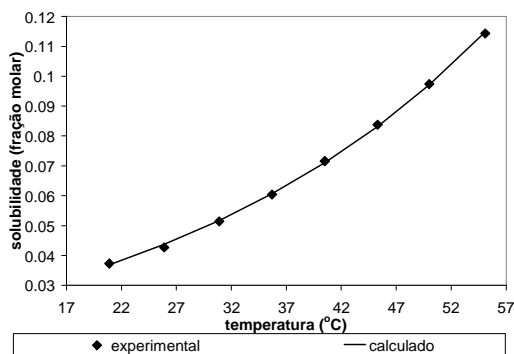


Figura 32 - curva de solubilidade do sistema 60%etanol-40%água-ácido salicílico, modelo de Margules com 2 parâmetros A e B constantes.

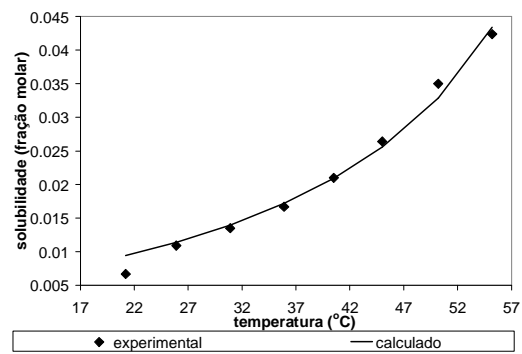


Figura 33 - curva de solubilidade do sistema 40%etanol-60%água-ácido salicílico, modelo de Margules com 2 parâmetros A e B constantes.

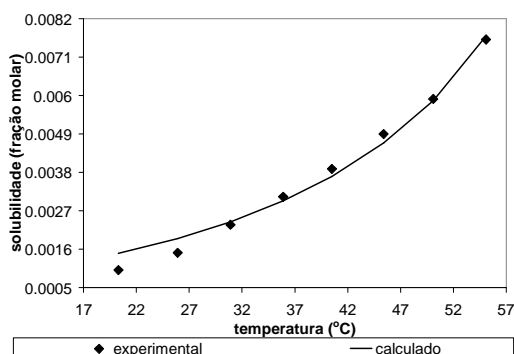


Figura 34 - curva de solubilidade do sistema 20%etanol-80%água-ácido salicílico, modelo de Margules com 2 parâmetros A e B constantes.

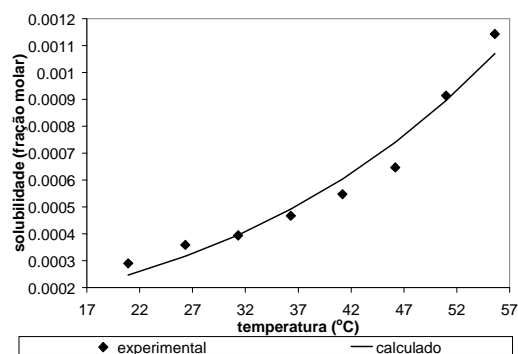


Figura 35 - curva de solubilidade do sistema água-ácido salicílico, modelo de Margules com 2 parâmetros A e B constantes.

O desvio médio obtido no sistema etanol-ácido salicílico foi de 0,51%; para o sistema 80%etanol-20%água-ácido salicílico foi de 0,19%; 0,83% para 60%etanol-40%água-ácido salicílico; 7,92% para 40%etanol-60%água-ácido salicílico; 11,84% para 20%etanol-80%água-ácido salicílico e 8,20% para o sistema água-ácido salicílico.

Nos desvios individuais dos pontos experimentais houve alguns resultados não satisfatórios nos sistemas em que a concentração mássica de água no solvente é superior à do etanol; a maior discrepância (47,78%) ocorreu a 20,3°C no sistema 20%etanol-80%água-ácido salicílico.

Os desvios médios em todos os sistemas foram menores quando se utilizou o modelo com dois parâmetros, comparados com o modelo com um parâmetro.

5.2 Ajuste do modelo de van Laar

A equação de van Laar corresponde ao o truncamento da expansão de Wohl no primeiro termo. Os parâmetros A e B deste modelo foram considerados constantes e obtido através de ajustes com os dados experimentais utilizando o algoritmo Simplex do Matlab. Os resultados são mostrados nas Figuras 36 a 41.

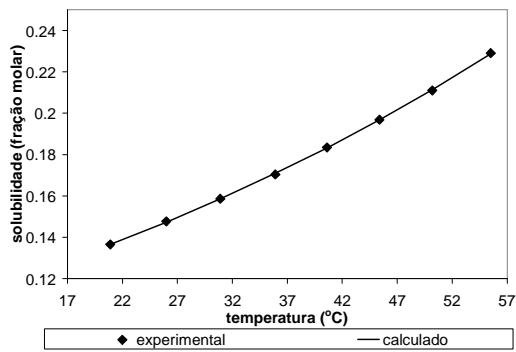


Figura 36 - curva de solubilidade do sistema etanol-ácido salicílico, modelo de van Laar com 2 parâmetros A e B constantes.

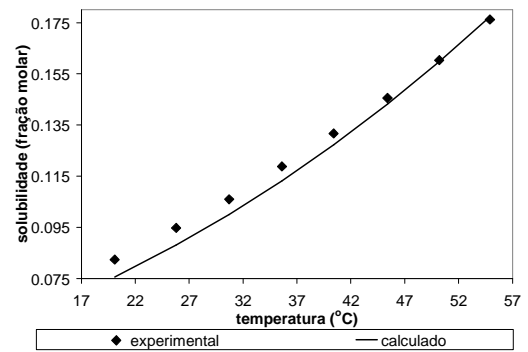


Figura 37 - curva de solubilidade do sistema 80%etanol-20%água-ácido salicílico, modelo de van Laar com 2 parâmetros A e B constantes.

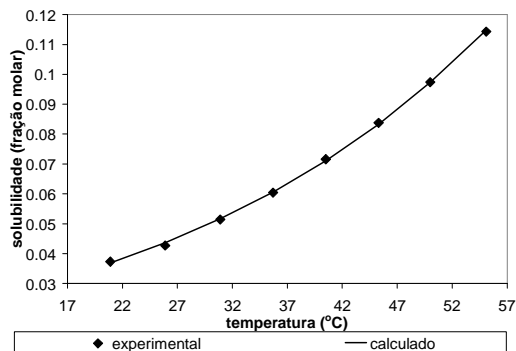


Figura 38 - curva de solubilidade do sistema 60%etanol-40%água-ácido salicílico, modelo de van Laar com 2 parâmetros A e B constantes.

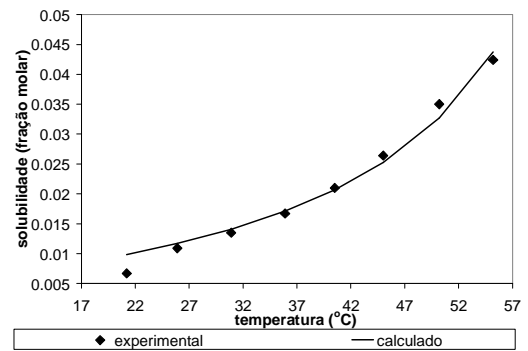


Figura 39 - curva de solubilidade do sistema 40%etanol-60%água-ácido salicílico, modelo de van Laar com 2 parâmetros A e B constantes.

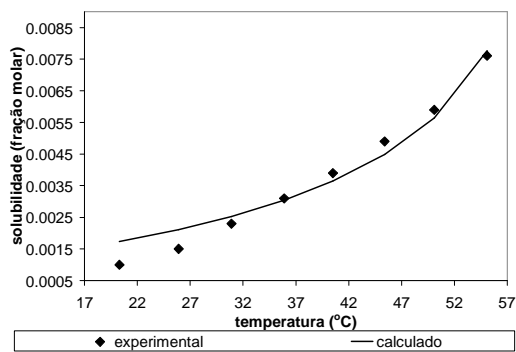


Figura 40 - curva de solubilidade do sistema 20%etanol-80%água-ácido salicílico, modelo de van Laar com 2 parâmetros A e B constantes.

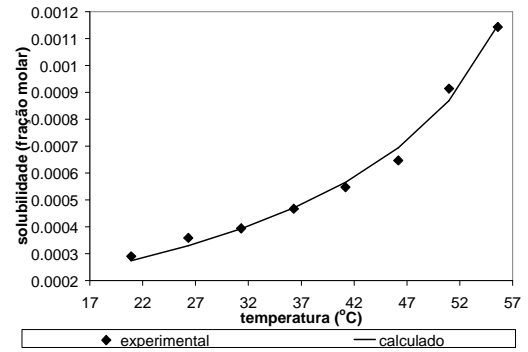


Figura 41 - curva de solubilidade do sistema água-ácido salicílico, modelo de van Laar com 2 parâmetros A e B constantes.

O desvio médio obtido no sistema etanol-ácido salicílico foi de 0,13%; para o sistema 80%etanol-20%água-ácido salicílico foi de 3,94%; 0,74% para 60%etanol-40%água-ácido salicílico; 9,58% para 40%etanol-60%água-ácido salicílico; 18,47%

para 20%etanol-80%água-ácido salicílico e 3,81% para o sistema água-ácido salicílico.

Como ocorrido no modelo de Margules com dois parâmetros, o maior desvio foi a 20,3°C no sistema 20%etanol-80%água-ácido salicílico.

O modelo de van Laar é semelhante ao modelo de Margules com dois parâmetros: em alguns sistemas o modelo de van Laar obteve melhores resultados (100%etanol; 60%etanol; 100%água); nos outros, o de Margules foi superior.

5.3 Ajuste do modelo de Nývlt

O modelo de Nývlt é um modelo semi-empírico com três parâmetros A , B e C , que necessitam de dados experimentais para serem ajustados. O modelo fornece diretamente a solubilidade do soluto, não necessitando do cálculo do coeficiente de atividade como em outros modelos consagrados (Margules, van Laar, Wilson, NRTL e UNIQUAC). Os resultados são mostrados nas Figuras 42 a 47.

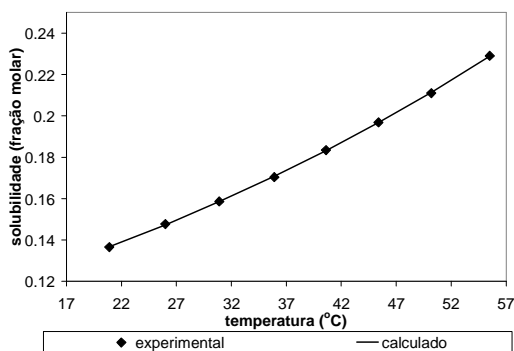


Figura 42 - curva de solubilidade do sistema etanol-ácido salicílico, modelo de Nývlt.

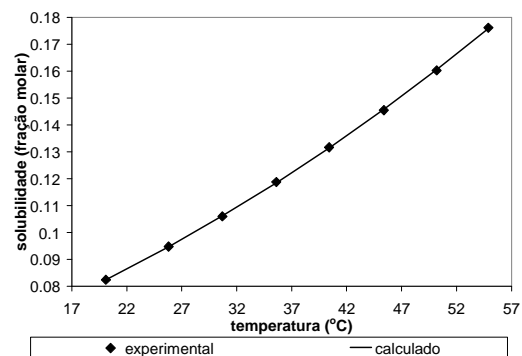


Figura 43 - curva de solubilidade do sistema 80%etanol-20%água-ácido salicílico, modelo de Nývlt.

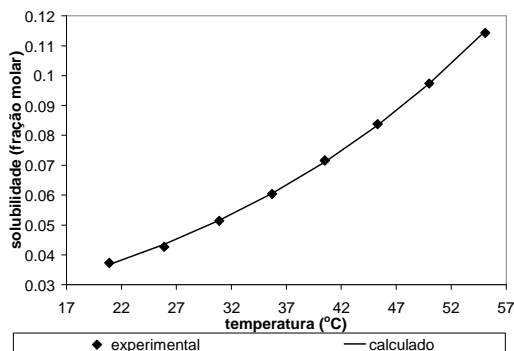


Figura 44 - curva de solubilidade do sistema 60%etanol-40%água-ácido salicílico, modelo de Nývlt.

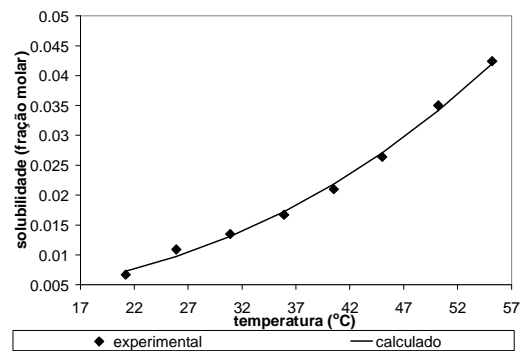


Figura 45 - curva de solubilidade do sistema 40%etanol-60%água-ácido salicílico, modelo de Nývlt.

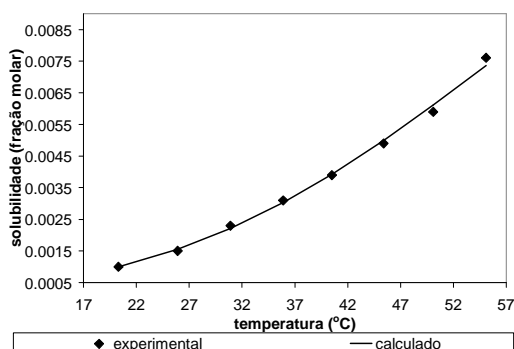


Figura 46 - curva de solubilidade do sistema 20%etanol-80%água-ácido salicílico, modelo de Nývlt.

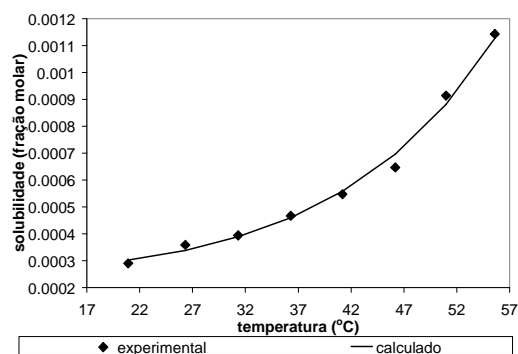


Figura 47 - curva de solubilidade do sistema água-ácido salicílico, modelo de Nývlt.

O ajuste dos parâmetros foi realizado considerando o sistema como sendo binário, inclusive nos sistemas ternários em que as misturas dos solventes eram admitidas como um solvente único. O desvio médio obtido no sistema etanol-ácido salicílico foi de 0,15%; no sistema 80%etanol-20%água-ácido salicílico foi de 0,17%; no sistema 60%etanol-40%água-ácido salicílico foi de 0,75%; 4,37% no sistema 40%etanol-60%água-ácido salicílico; 2,39% em 20%etanol-80%água-ácido salicílico e 3,39% no sistema água-ácido salicílico. O maior desvio em relação ao ponto experimental ocorreu a 25,9°C no sistema 40%etanol-60%água-ácido salicílico (10,55%), embora visualmente na Figura 5.32 o ponto a 46,2°C do sistema água-ácido salicílico aparente maior distância do ponto experimental.

De uma maneira geral, o modelo de Nývlt para sistemas binários ajustou-se de forma satisfatória para todos os sistemas estudados.

5.4 Ajuste do modelo λh

O modelo λh possui dois parâmetros a serem ajustados, não sendo necessário o cálculo do coeficiente de atividade ou da atividade já que a não idealidade está implícita no parâmetro λ . O ajuste dos parâmetros do modelo λh foi realizado utilizando o algoritmo Simplex (RIGGS, 1994) do Matlab. Os resultados são mostrados nas Figuras (48) a (53).

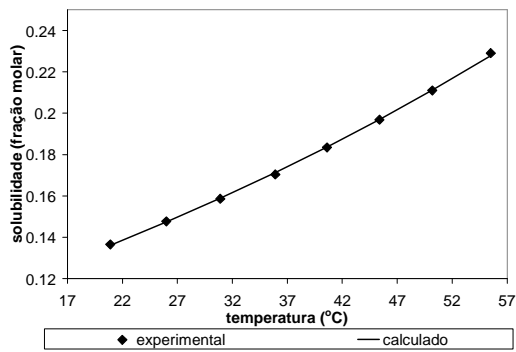


Figura 48 - curva de solubilidade do sistema etanol-ácido salicílico, modelo λh .

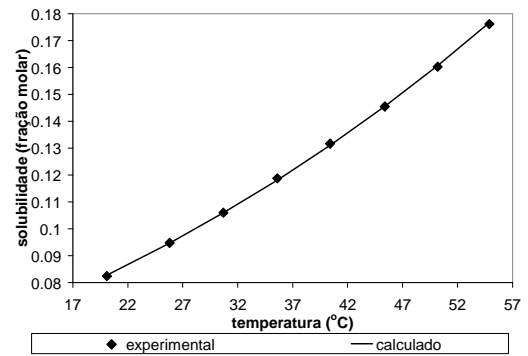


Figura 49 - curva de solubilidade do sistema 80%etanol-20%água-ácido salicílico, modelo λh .

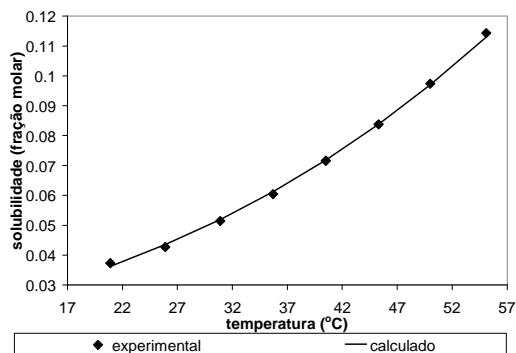


Figura 50 - curva de solubilidade do sistema 60%etanol-40%água-ácido salicílico, modelo λh .

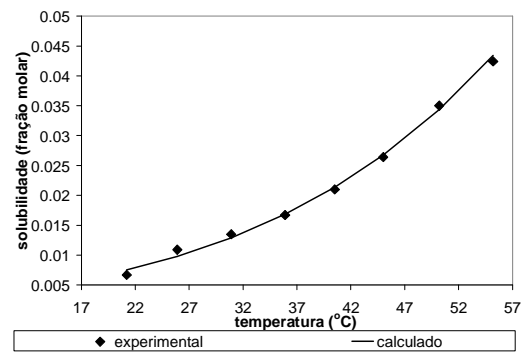


Figura 51 - curva de solubilidade do sistema 40%etanol-60%água-ácido salicílico, modelo λh .

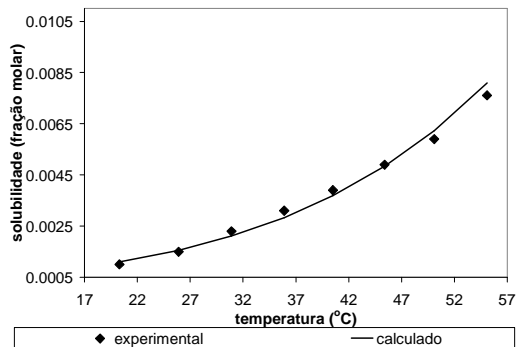


Figura 52 - curva de solubilidade do sistema 20%etanol-80%água-ácido salicílico, modelo λh .

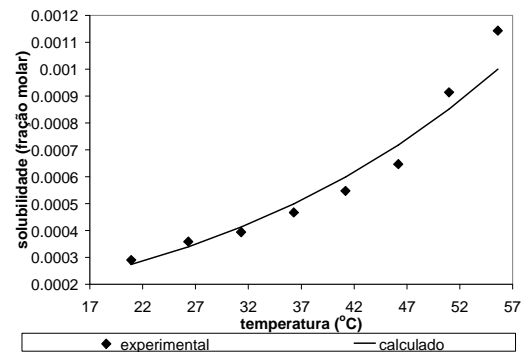


Figura 53 - curva de solubilidade do sistema água-ácido salicílico, modelo λh .

Os desvios médios obtidos foram: 0,22% para o sistema etanol-ácido salicílico; 0,25% para o sistema 80%etanol-20%água-ácido salicílico; 0,80% para 60%etanol-40%água-ácido salicílico; no sistema 40%etanol-água-ácido salicílico foi de 3,96%; 5,90% no sistema 20%etanol-água-ácido salicílico e 6,74% para o sistema água-ácido salicílico. Nos sistemas com maiores concentrações mássicas

de etanol os desvios foram pequenos, tendo como valor máximo o desvio de 5,07% a 20,9°C no sistema 60%etanol-40%água-ácido salicílico. Porém nos sistemas com maior concentração mássica de água, apesar de desvios médios baixos, existem pontos em que o desvio ultrapassa 10% e há um ponto com desvio superior a 25% (no sistema água-ácido salicílico a 55,6°C), o que pode ser devido ao desvio experimental, uma vez que a solubilidade neste sistema é baixa.

5.5 Ajuste do modelo de Wilson

A primeira versão do modelo de Wilson estudado foi com o parâmetro Λ_{ij} independente da temperatura e a função objetivo baseada no coeficiente de atividade. Através da Equação (134), verifica-se que é possível inserir a restrição de que os parâmetros Λ_{ij} da equação de Wilson são sempre positivos.

No segundo caso foi utilizada a versão em que o valor de Λ_{ij} é uma função da temperatura na forma: $\Lambda_{ij} = \exp\left(\frac{-a_{ij}}{T}\right)$ com a_{ij} sendo independente da temperatura.

Para se trabalhar com os sistemas ternários, é necessário encontrar as relações entre as frações molares e a concentração mássica do solvente e também a relação destas frações do solvente com as frações do sistema ternário.

$$C_{e\text{tan ol}} = \frac{m_{e\text{tan ol}}}{m_{e\text{tan ol}} + m_{\text{agua}}} \quad (192)$$

$$x_{e\text{tan ol}} = \frac{m_{e\text{tan ol}} MM_{\text{agua}}}{m_{e\text{tan ol}} MM_{\text{agua}} + m_{\text{agua}} MM_{e\text{tan ol}}} \quad (193)$$

Inserindo a Equação (192) na (193):

$$x_{e\text{tan ol}} = \frac{MM_{\text{agua}}}{MM_{\text{agua}} + MM_{e\text{tan ol}} \frac{(1 - C_{e\text{tan ol}})}{C_{e\text{tan ol}}}} \quad (194)$$

sendo $C_{e\text{tan ol}}$ a fração mássica de etanol na mistura etanol-água e $x_{e\text{tan ol}}$ a fração molar de etanol na mistura etanol-água.

A relação entre a fração molar de etanol no solvente e a fração molar de etanol na mistura etanol-água-ácido salicílico é dada por:

$$x_2 = (1 - x_1) x_{e\text{tan ol}} \quad (195)$$

e da mesma forma:

$$x_3 = (1 - x_1)x_{\text{agua}} \quad (196)$$

com x_2 sendo a fração molar de etanol no sistema ternário, x_3 a da água e x_1 a do ácido salicílico.

Os resultados são mostrados nas Figuras (54) a (59).

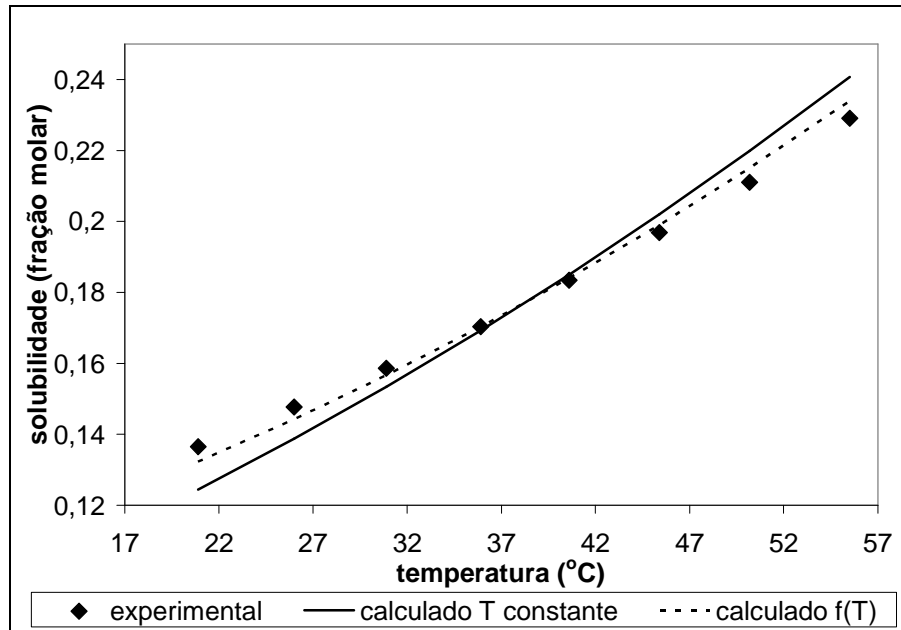


Figura 54 - curva de solubilidade do sistema etanol-ácido salicílico, modelo de Wilson.

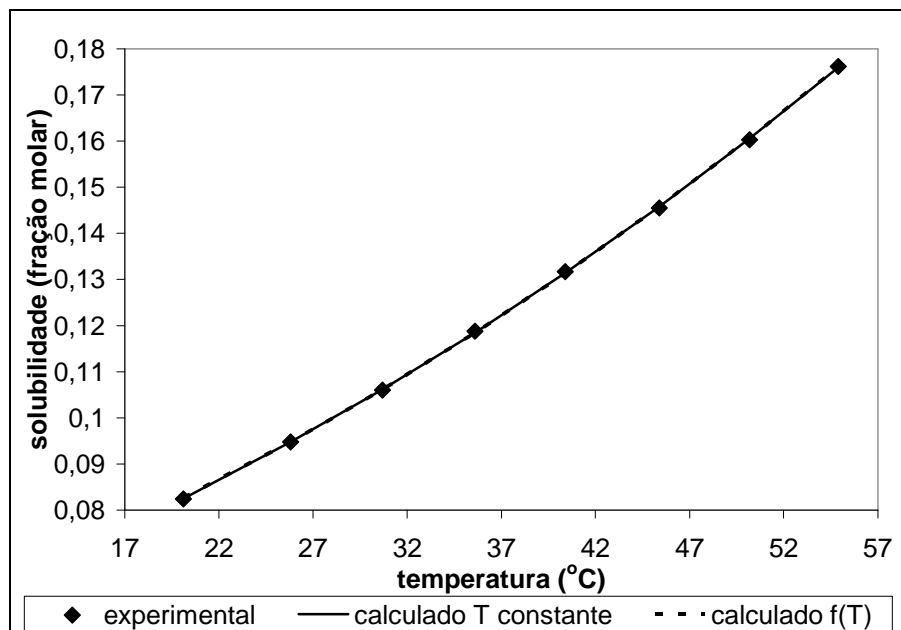


Figura 55 - curva de solubilidade do sistema 80%etanol-20%água-ácido salicílico, modelo de Wilson.

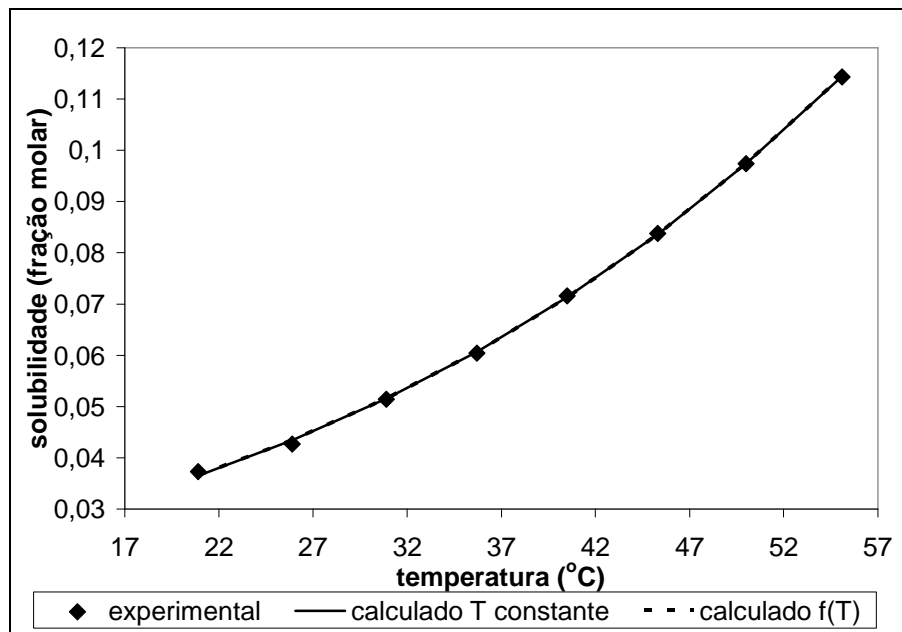


Figura 56 - curva de solubilidade do sistema 60%etanol-40%água-ácido salicílico, modelo de Wilson.

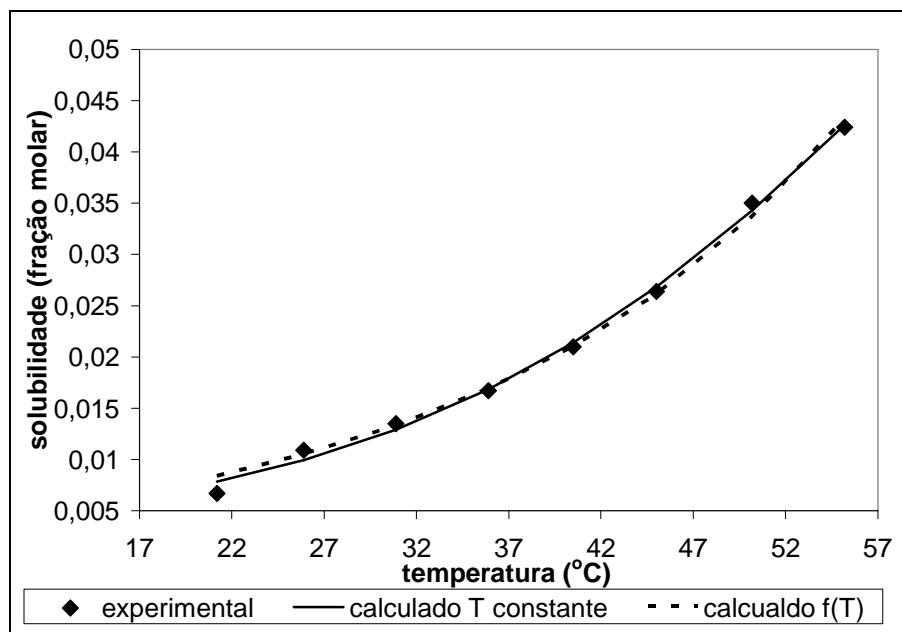


Figura 57 - curva de solubilidade do sistema 40%etanol-60%água-ácido salicílico, modelo de Wilson.

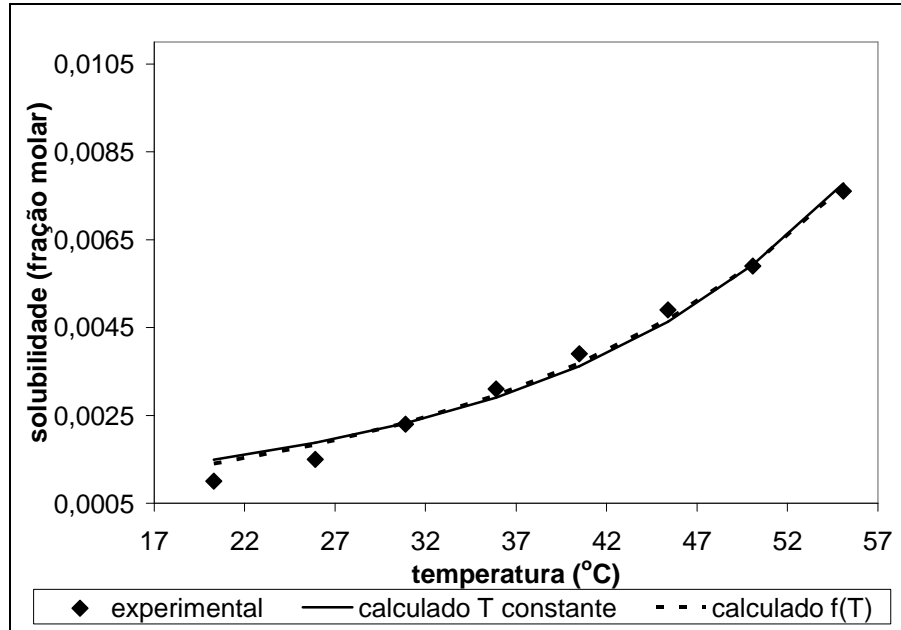


Figura 58 - curva de solubilidade do sistema 20%etanol-80%água-ácido salicílico, modelo de Wilson.

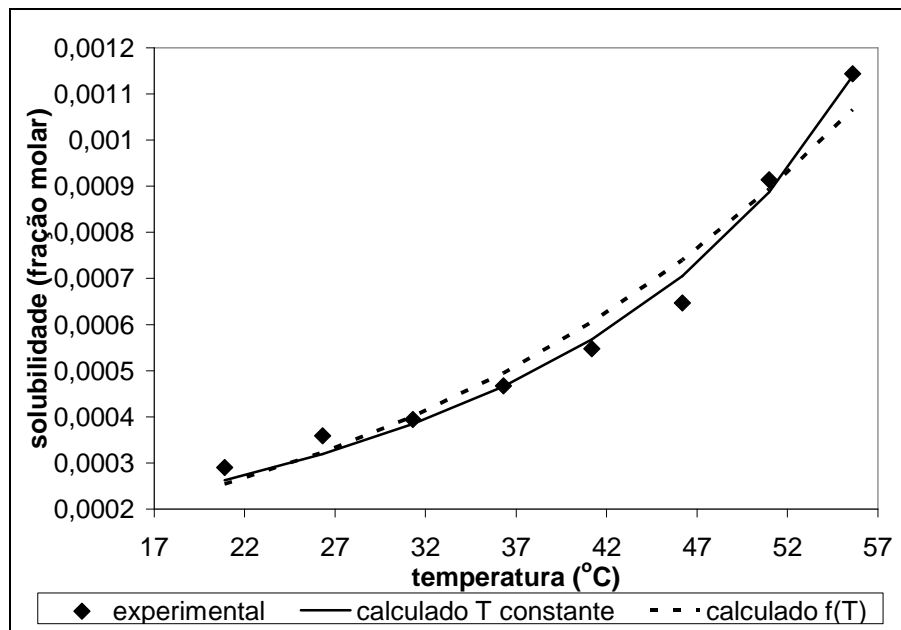


Figura 59 - curva de solubilidade do sistema água-ácido salicílico, modelo de Wilson.

No sistema etanol-ácido salicílico a alteração do modelo para o parâmetro A_{ij} dependente da temperatura melhora significativamente o ajuste, pois o desvio médio passa de 3,98% para 1,58%. No sistema 80%etanol-20%água-ácido salicílico e 60%etanol-40%água-ácido salicílico os dois modelos se ajustam bem e não há diferença aparente nos resultados. Já nos sistemas em que a porcentagem mássica de água é maior que a de etanol, o modelo com o parâmetro A_{ij} constante resulta em melhores ajustes em relação aos dados experimentais.

5.6 Ajuste do modelo NRTL

Como realizado no modelo de Wilson, o modelo NRTL foi estudado em diferentes versões. Na primeira versão, o parâmetro τ_{ij} é independente da temperatura.

No segundo caso, o parâmetro τ_{ij} tem a forma: $\tau_{ij} = \frac{a_{ij}}{T}$, com a_{ij} independente da temperatura.

Para os cálculos, o parâmetro α de não aleatoriedade foi considerado como 0,3 em todos os sistemas estudados, valor este recomendado por Prausnitz, Lichtenthaler e Gomes de Azevedo, 1999.

Os resultados são mostrados nas Figuras 60 a 65.

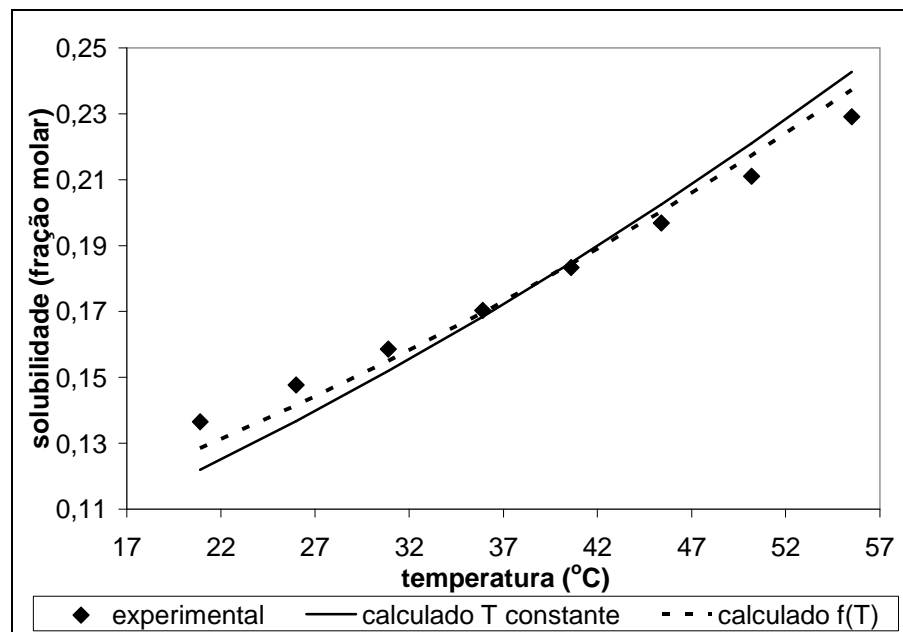


Figura 60 - curva de solubilidade do sistema etanol-ácido salicílico, modelo NRTL.

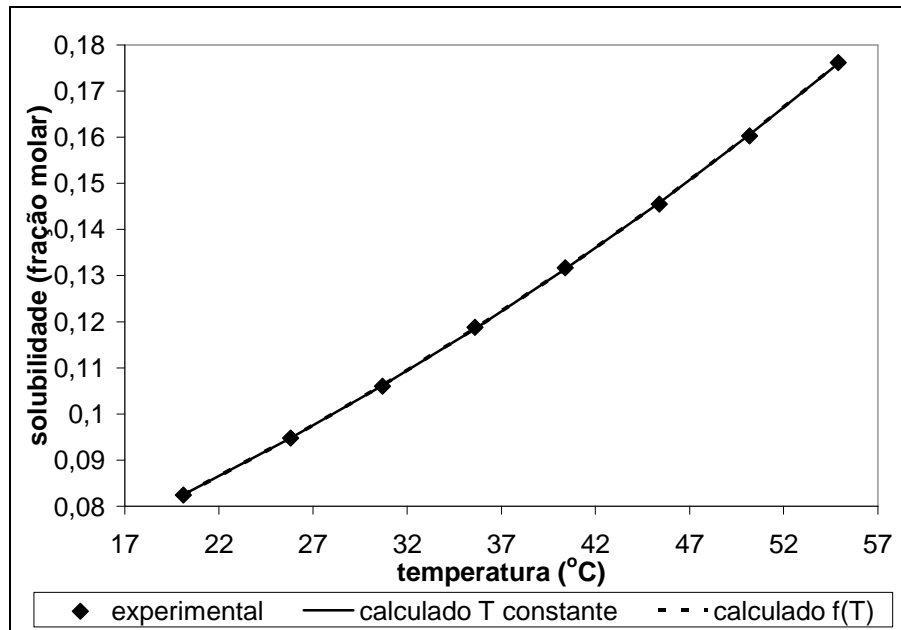


Figura 61 - curva de solubilidade do sistema 80%etanol - 20%água - ácido salicílico, modelo NRTL.

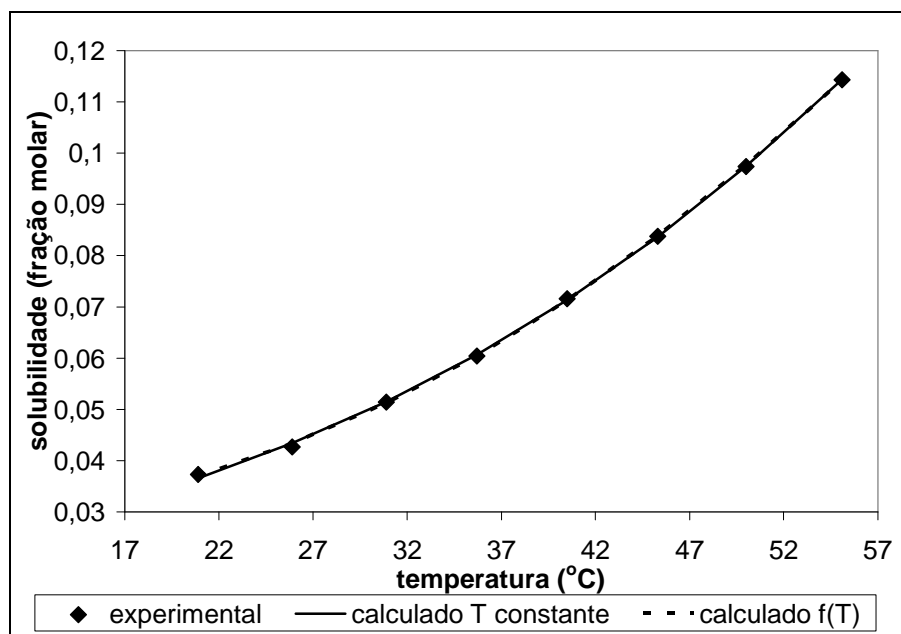


Figura 62 - curva de solubilidade do sistema 60%etanol - 40%água - ácido salicílico, modelo NRTL.

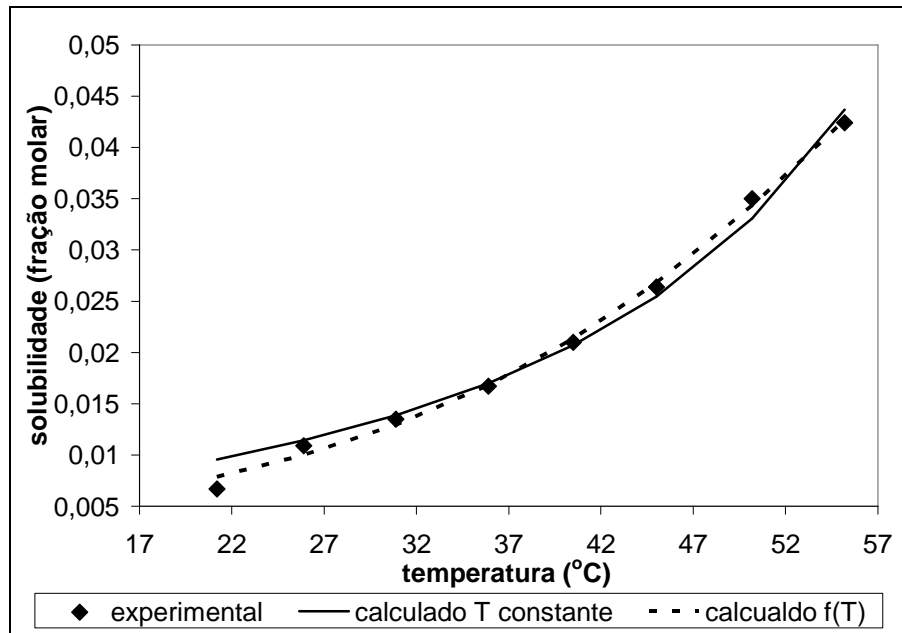


Figura 63 - curva de solubilidade do sistema 40%etanol - 60%água - ácido salicílico, modelo NRTL.

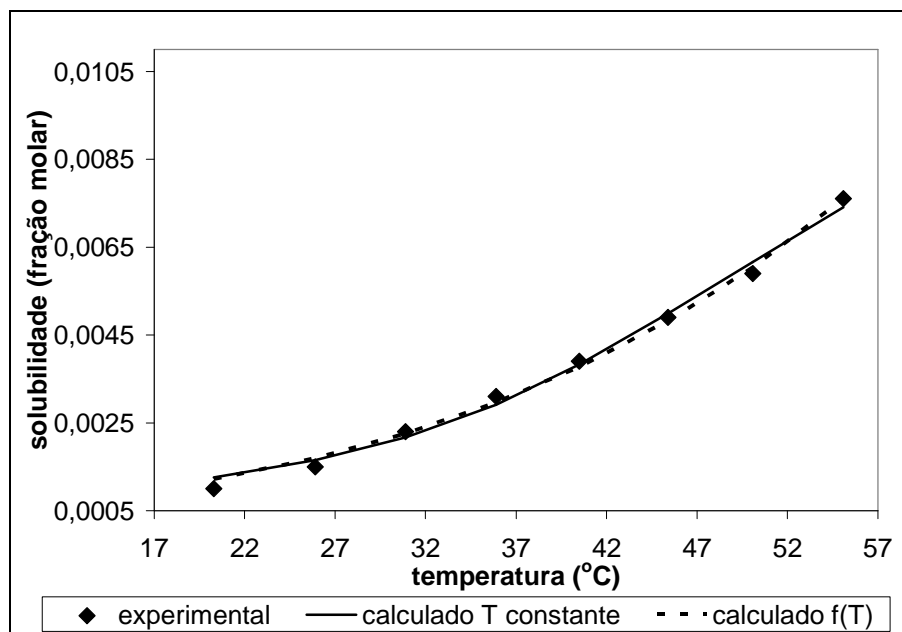


Figura 64 - curva de solubilidade do sistema 20%etanol - 80%água - ácido salicílico, modelo NRTL.

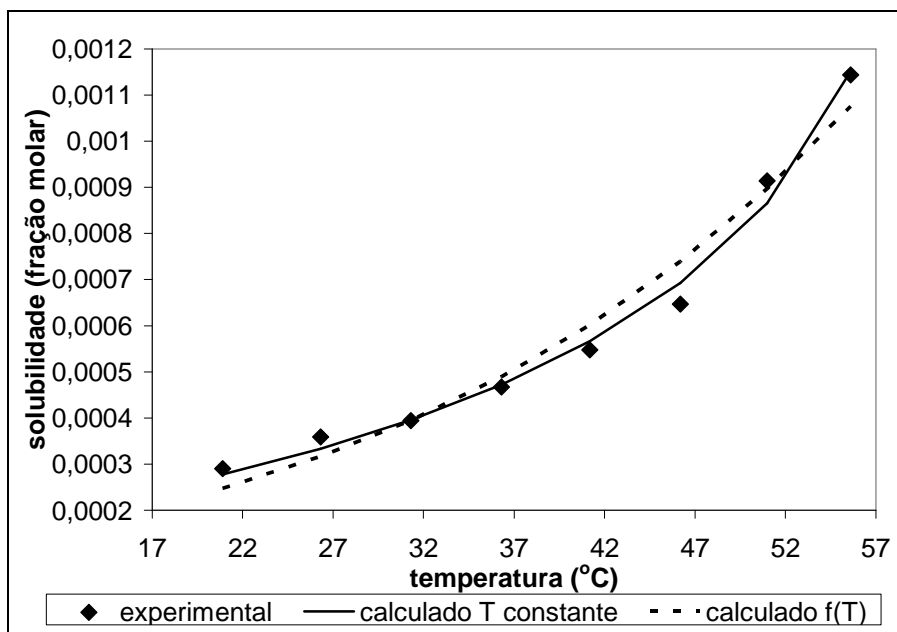


Figura 65 - curva de solubilidade do sistema água - ácido salicílico, modelo NRTL.

Ao se comparar o modelo NRTL com os parâmetros independentes da temperatura e com parâmetros dependentes da temperatura, notou-se melhor ajuste do modelo dependente da temperatura nos casos de sistemas binários.

No caso de sistemas ternários verificou-se que nos sistemas 80%etanol-20%água-ácido salicílico e 60%etanol-40%água-ácido salicílico ambos os modelos se ajustam bem aos dados experimentais (desvios médios inferiores a 1%). No sistema 40%etanol-60%água-ácido salicílico o modelo com os parâmetros dependentes da temperatura tem melhor ajuste em relação aos dados experimentais, porém no sistema 20%etanol-80%água-ácido salicílico o modelo com os parâmetros constantes com a temperatura resultou em melhores ajustes.

5.7 Ajuste do modelo UNIQUAC

No modelo UNIQUAC também foram verificadas as versões com o parâmetro τ_{ij} constante e dependente da temperatura. Assim como no modelo de Wilson, foi utilizada a restrição de que estes parâmetros são positivos, Equação (157).

Na segunda versão foi utilizada a relação: $\tau_{ij} = \exp\left(\frac{-a_{ij}}{T}\right)$ com α_{ij}

independente da temperatura.

As moléculas dos compostos utilizados foram separadas nos seguintes grupos funcionais para a obtenção de R_i e Q_i (Sandler, 1999):

- Etanol: 1 CH₃, 1CH₂ e 1 OH;
- Água: 1 H₂O e
- Ácido salicílico: 4 ACH, 1 COOH, 2 C e 1 OH.

Os resultados são mostrados nas Figuras 66 a 71.

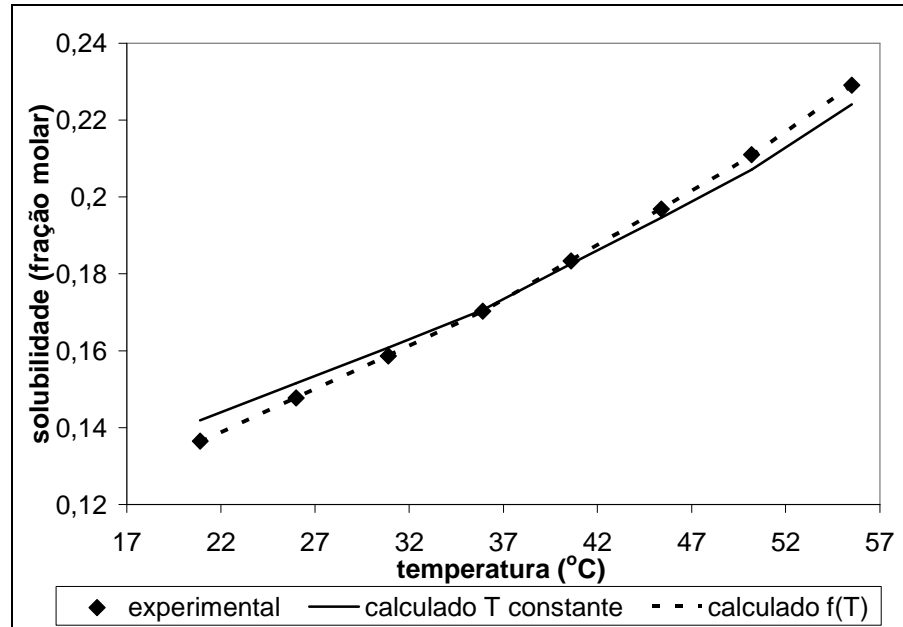


Figura 66 - curva de solubilidade do sistema etanol-ácido salicílico, modelo UNIQUAC.

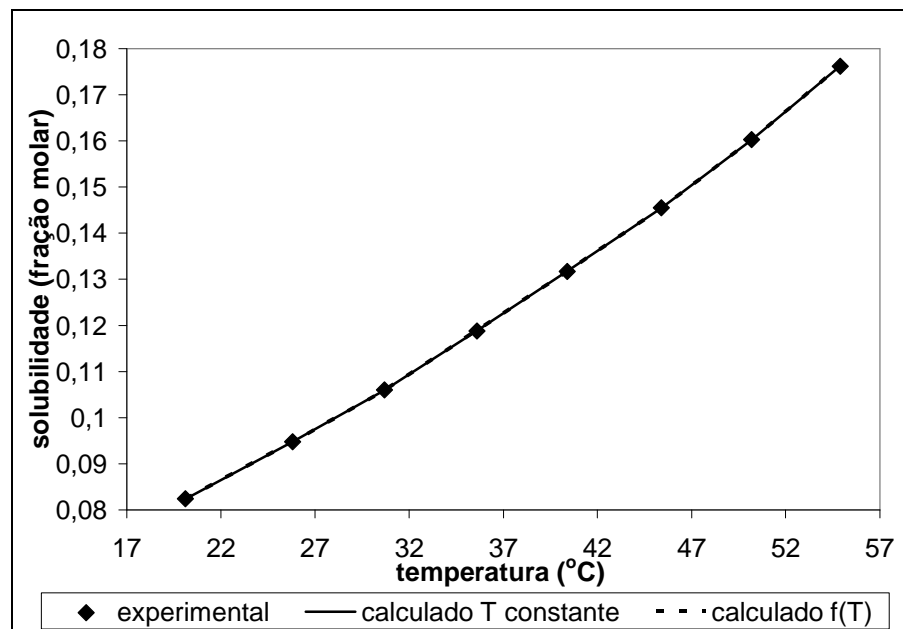


Figura 67 - curva de solubilidade do sistema 80%etanol - 20%água - ácido salicílico, modelo UNIQUAC.

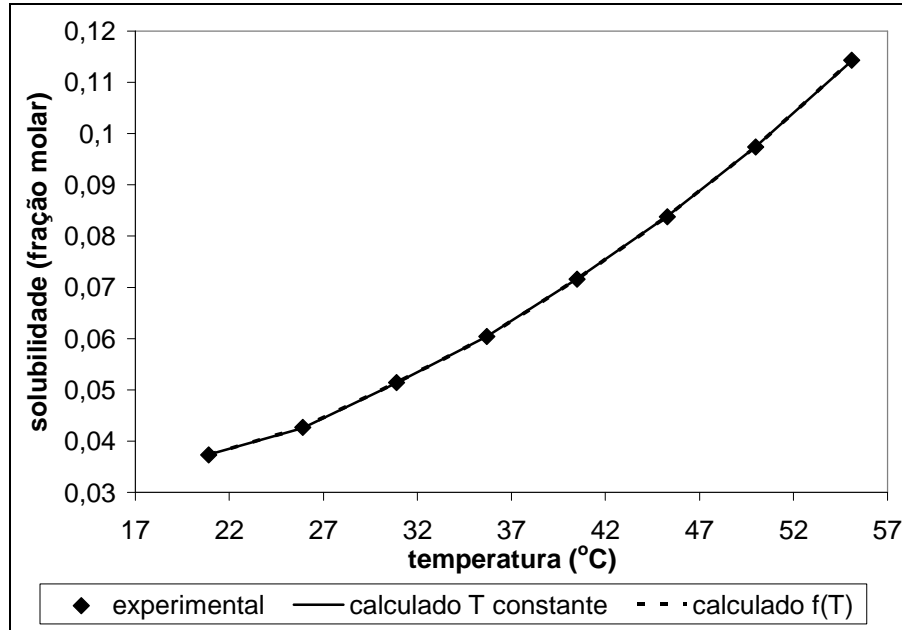


Figura 68 - curva de solubilidade do sistema 60%etanol - 40%água - ácido salicílico, modelo UNIQUAC.

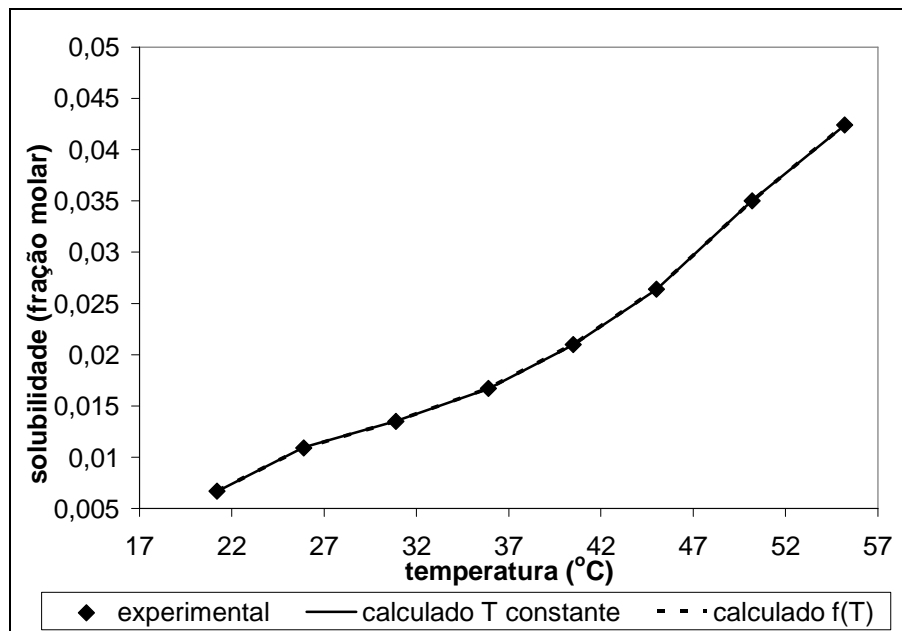


Figura 69 - curva de solubilidade do sistema 40%etanol - 60%água - ácido salicílico, modelo UNIQUAC.

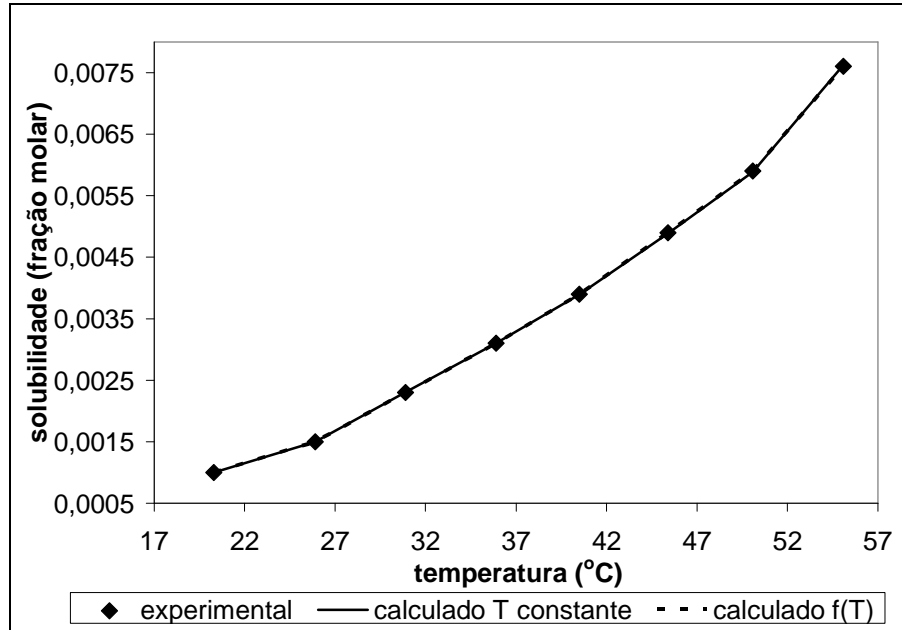


Figura 70 - curva de solubilidade do sistema 20%etanol - 80%água - ácido salicílico, modelo UNIQUAC.

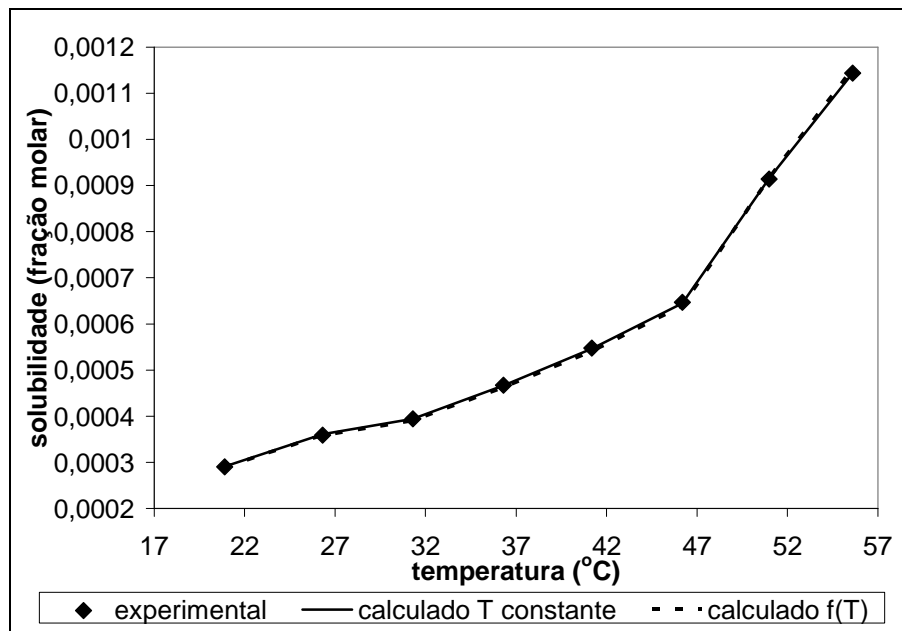


Figura 71 - curva de solubilidade do sistema água - ácido salicílico, modelo UNIQUAC.

No sistema binário etanol-ácido salicílico, o modelo com os parâmetros dependentes da temperatura resultou em melhor ajuste aos dados experimentais.

Nos sistemas ternários e para o sistema água-ácido salicílico, ambos os modelos se ajustaram bem aos dados experimentais.

5.8 Ajuste da equação de Soave-Redlich-Kwong

As Figuras 72 a 77 mostram resultados do ajuste da equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (S-R-K). A equação utilizada nestes casos é de predição, em que o parâmetro k_{ij} na Equação (117) é considerado como zero e os dados necessários como as temperaturas críticas (T_c), pressões críticas (P_c), temperatura de ebulição (T_b) e fator acêntrico (ω), são calculados utilizando o método de Joback. Este é um método de contribuição de grupos em que existem valores de T_c , P_c , volume crítico (V_c), T_b e temperatura de fusão (T_f) para os grupos e os valores para as moléculas são calculados utilizando as seguintes equações (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2000):

$$T_b = 198 + \sum \Delta T_b \quad (197)$$

$$T_f = 122 + \sum \Delta T_f \quad (198)$$

$$T_c = T_b \left[0,584 + 0,965 \sum \Delta T_c - (\sum \Delta T_c)^2 \right]^{-1} \quad (199)$$

$$P_c = (0,113 + 0,0032n_A - \sum \Delta P_c)^{-2} \quad (200)$$

$$V_c = 17,5 + \sum \Delta V_c \quad (201)$$

em que n_A é o número de átomos na molécula e as temperaturas são dadas em [K], pressão em [bar] e volume em [mol/cm³].

Os valores utilizados para temperatura de ebulição para etanol, água e ácido salicílico foram 337,34 K, 373,15 K e 628,91 K respectivamente (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001). As temperaturas críticas para o etanol, água e ácido salicílico são: 513,9 K, 647,25 K e 844,13 K respectivamente. As pressões críticas do etanol, água e ácido salicílico são: 57, 57 bar, 221,2 bar e 51,53 bar respectivamente.

Para o cálculo do fator acêntrico são utilizadas as equações:

$$\theta = \frac{T_b}{T_c} \quad (202)$$

$$\alpha = -\ln(P_c) - 5,97214 + \frac{6,09648}{\theta} + 1,28862 \ln(\theta) - 0,169347 \theta^6 \quad (203)$$

$$\beta = 15,2518 - \frac{15,6875}{\theta} - 13,4721 \ln(\theta) + 0,43577\theta^6 \quad (204)$$

$$\omega = \frac{\alpha}{\beta} \quad (205)$$

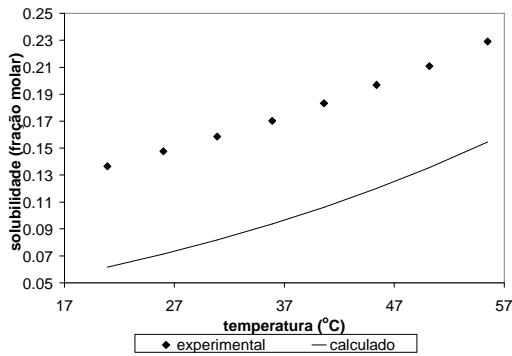


Figura 72 - curva de solubilidade do sistema etanol-ácido salicílico, modelo S-R-K.

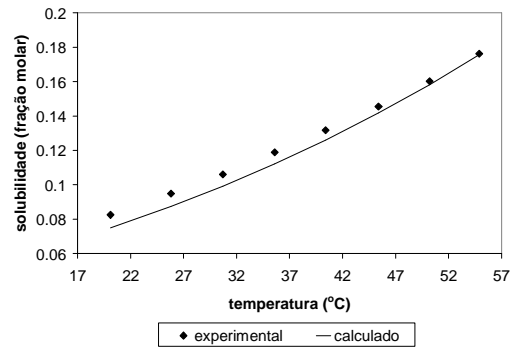


Figura 73 - curva de solubilidade do sistema 80%etanol-20%água-ácido salicílico, modelo S-R-K.

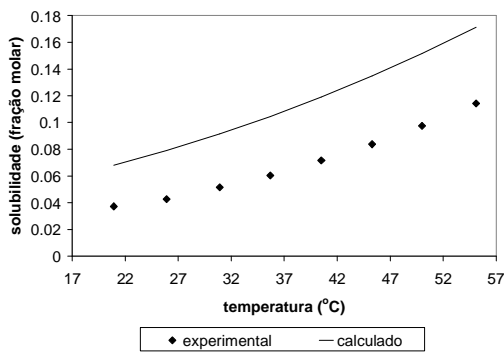


Figura 74 - curva de solubilidade do sistema 60%etanol-40%água-ácido salicílico, modelo S-R-K.

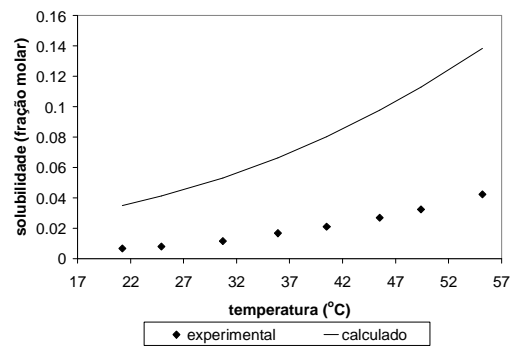


Figura 75 - curva de solubilidade do sistema 40%etanol-60%água-ácido salicílico, modelo S-R-K.

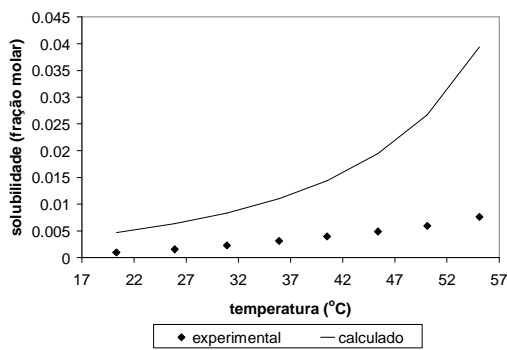


Figura 76 - curva de solubilidade do sistema 20%etanol-80%água-ácido salicílico, modelo S-R-K.

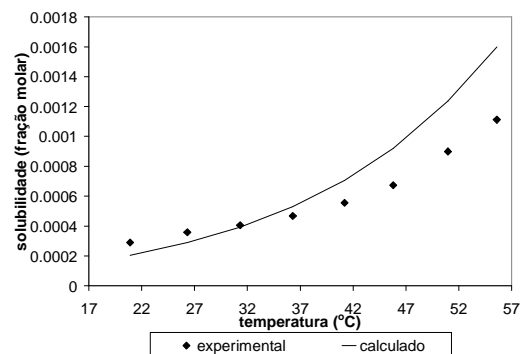


Figura 77 - curva de solubilidade do sistema água-ácido salicílico, modelo S-R-K.

Os resultados mostram que a predição através do modelo de S-R-K é satisfatória somente no sistema 80%etanol-20%água-ácido salicílico.

Nas Figuras 78 a 83 foram realizados os ajustes utilizando o modelo considerando os parâmetros k_{ij} da Equação (117). O modelo, assim, deixa de ser de predição e torna-se um modelo de ajuste. Para um modelo binário são três parâmetros a serem ajustados (k_{ii} , k_{jj} e k_{ij}) e no ternário são seis (k_{ii} , k_{jj} , k_{kk} , k_{ij} , k_{ik} e k_{kj}). Este modelo, para realizar o ajuste dos parâmetros de sistemas ternários foi de uma grande demora computacional, demorando mais de uma semana para o ajuste dos parâmetros. As simulações foram realizadas no “notebook” Sony Vaio com processador Intel Celeron 2.80GHz e 256MB de memória RAM em código interpretado no “software” Matlab.

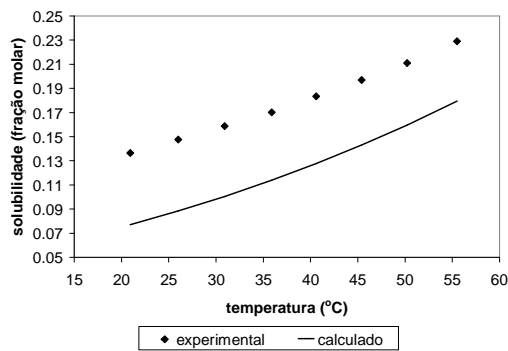


Figura 78 - curva de solubilidade do sistema etanol-ácido salicílico, modelo S-R-K.

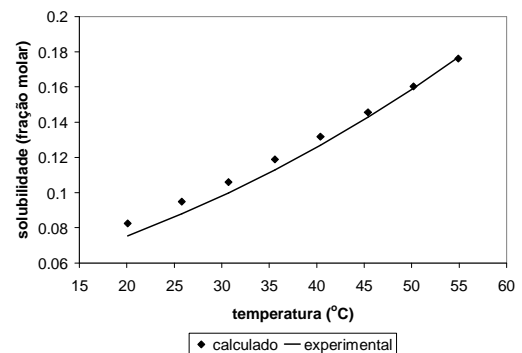


Figura 79 - curva de solubilidade do sistema 80%etanol-20%água-ácido salicílico, modelo S-R-K.

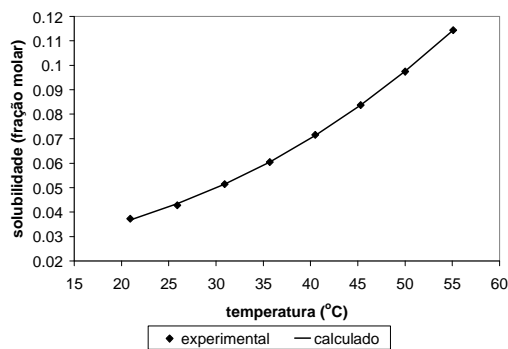


Figura 80 - curva de solubilidade do sistema 60%etanol-40%água-ácido salicílico, modelo S-R-K.

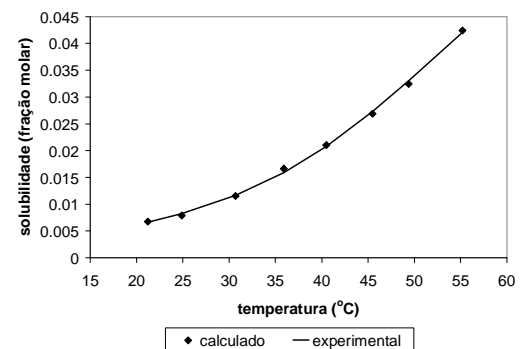


Figura 81 - curva de solubilidade do sistema 40%etanol-60%água-ácido salicílico, modelo S-R-K.

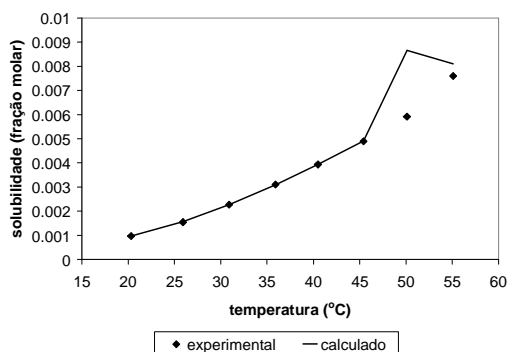


Figura 82 - curva de solubilidade do sistema 20%etanol-80%água-ácido salicílico, modelo S-R-K.

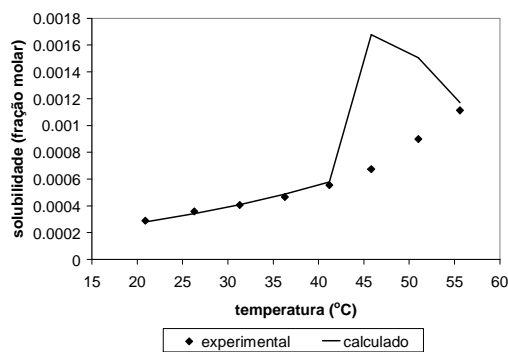


Figura 83 - curva de solubilidade do sistema água-ácido salicílico, modelo S-R-K.

Por se tornar um modelo de ajuste os resultados deveriam ser melhores, o que ocorreu somente nos sistemas 80% etanol, 60% etanol e 40% etanol. A melhora observada no sistema 100% etanol foi muito pequena. Nos sistemas 20% etanol-80% água e 100% água observaram-se resultados estranhos onde os dados de baixas e médias temperaturas são bem ajustados, porém a altas temperaturas não ocorre convergência.

Na edição apresentada para a banca examinadora foi verificado que houve um equívoco no ajuste dos parâmetros. Os parâmetros k_{ii} e k_{jj} e k_{kk} têm os seus valores iguais a zero. Nesta versão revisada tentou-se corrigir tal equívoco simulando o modelo novamente com as devidas correções, porém, como visto anteriormente, o modelo demora a convergir não dando tempo hábil para simular todos os sistemas até o prazo de entrega do presente texto. Conseguiu-se simular apenas o sistema 20%etanol-80%-água-ácido salicílico. O resultado desta simulação é representado na figura (84).

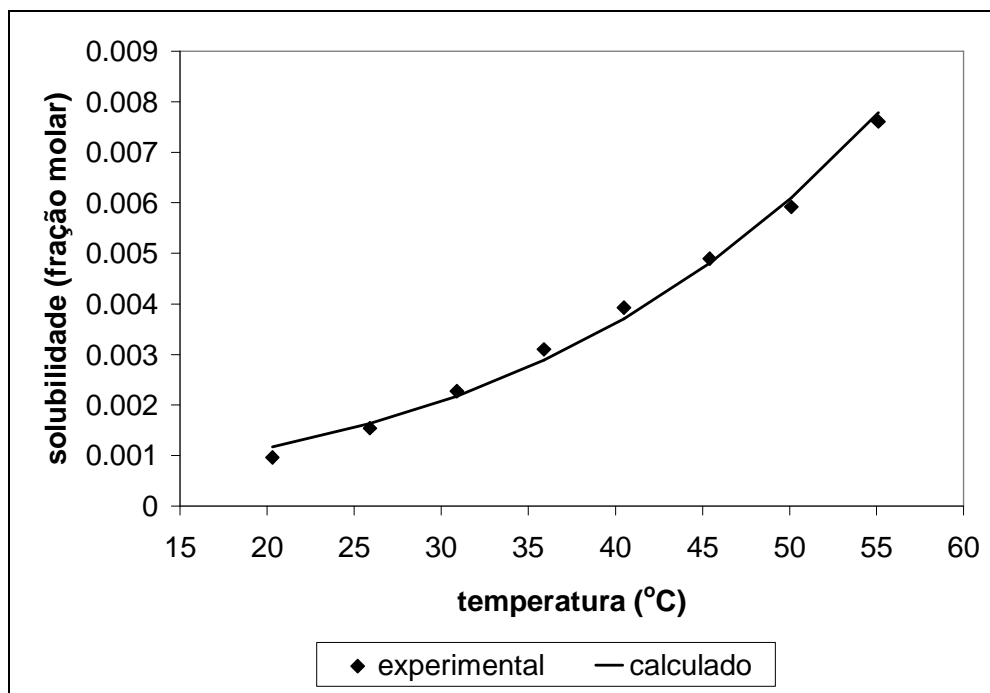


Figura 84- curva de solubilidade do sistema 20%etanol-80%água-ácido salicílico, modelo S-R-K.

Nota-se uma melhora significativa no resultado pelo menos para este sistema comparando-se o modelo equivocado e o modelo revisado (figura 82 e figura 84).

5.9 Modelos de predição

Os grupos utilizados para o cálculo dos modelos de predição foram os mesmos utilizados no modelo UNIQUAC. Os resultados do ajuste desses modelos encontram-se nas Figuras 85 a 90.

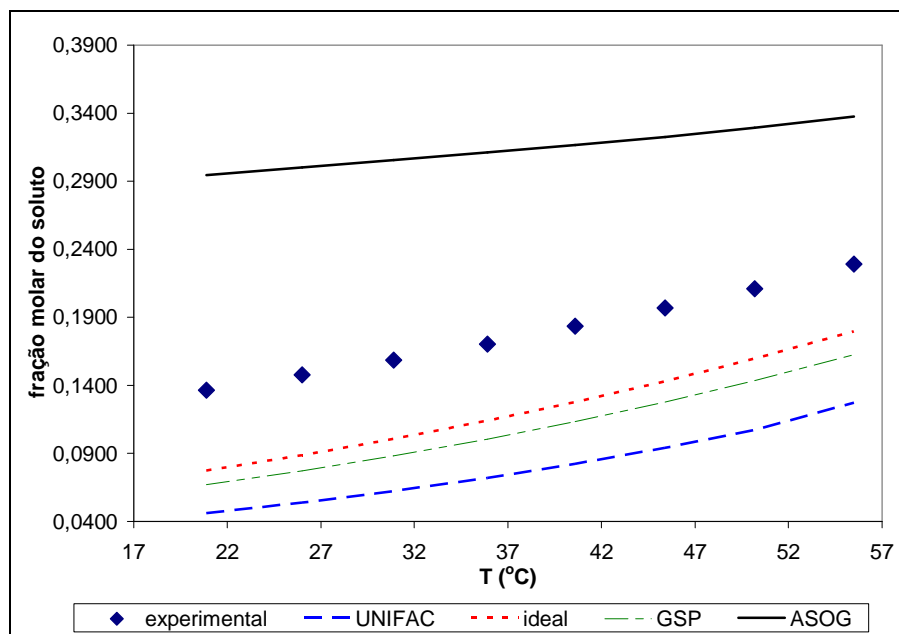


Figura 85 - curva de solubilidade do sistema etanol-ácido salicílico, modelos preditivos.

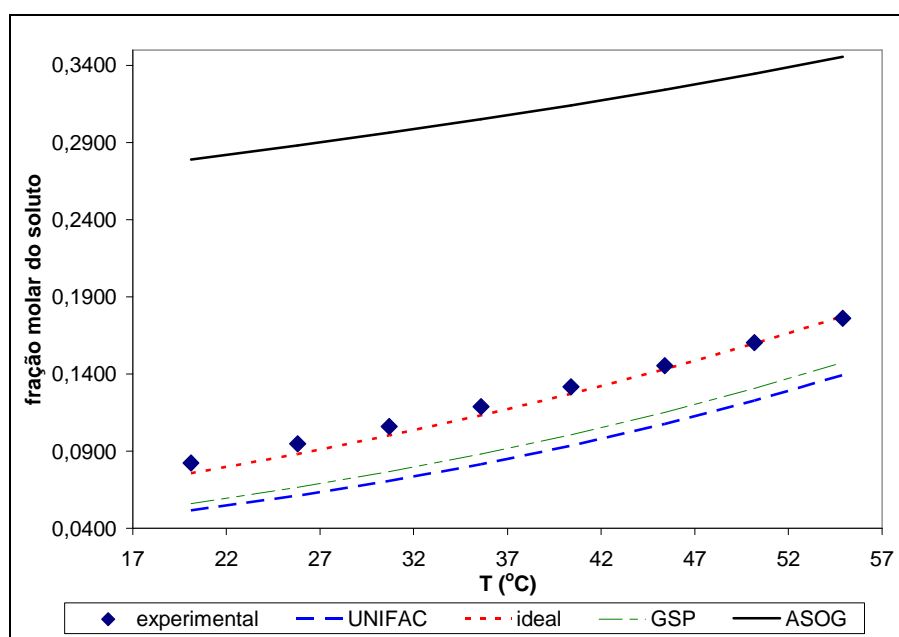


Figura 86 - curva de solubilidade do sistema 80%etanol - 20%água - ácido salicílico, modelos preditivos.

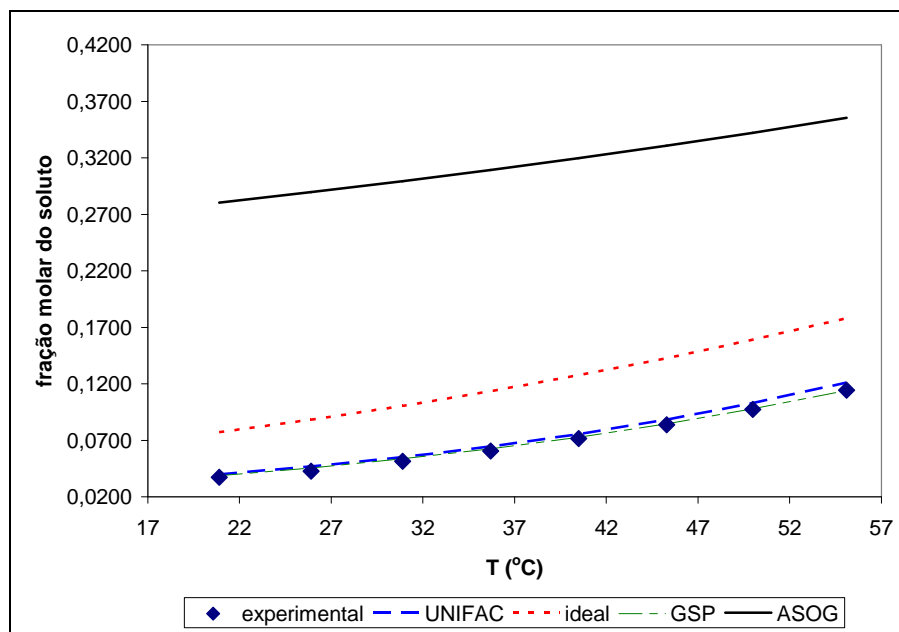


Figura 87 - curva de solubilidade do sistema 60%etanol – 40%água - ácido salicílico, modelos preditivos.

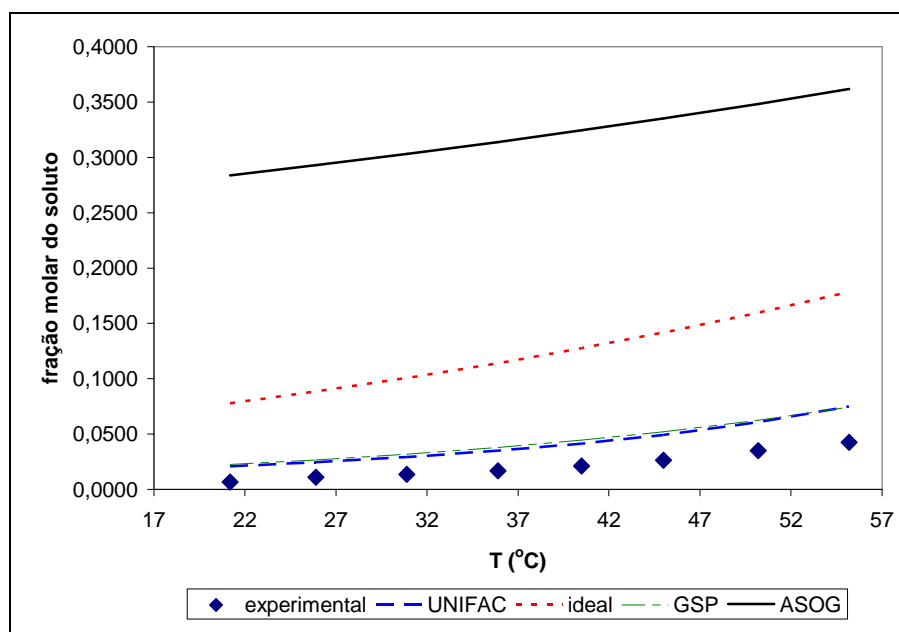


Figura 88 - curva de solubilidade do sistema 40%etanol – 60%água - ácido salicílico, modelos preditivos.

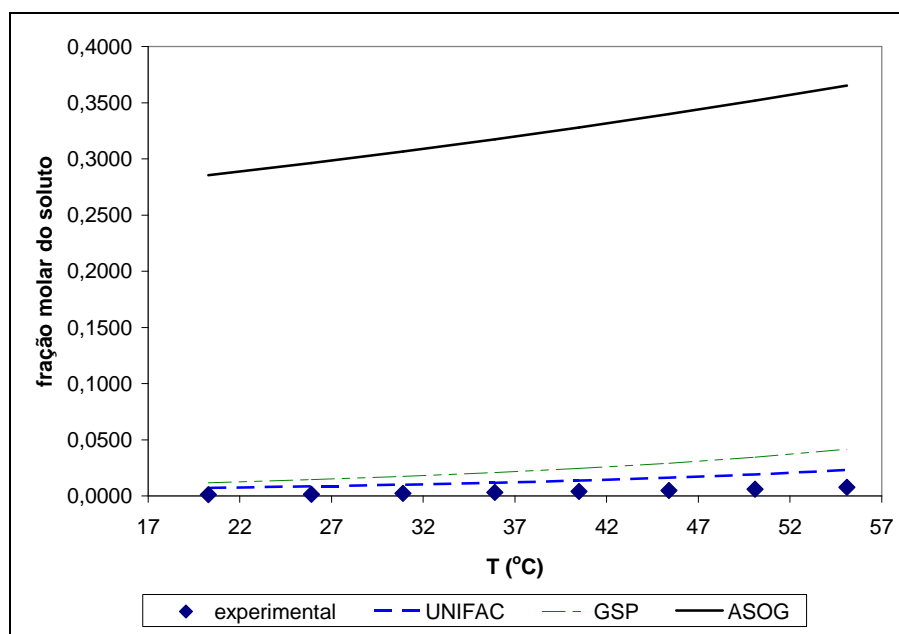


Figura 89 - curva de solubilidade do sistema 20%etanol – 80%água - ácido salicílico, modelos preditivos.

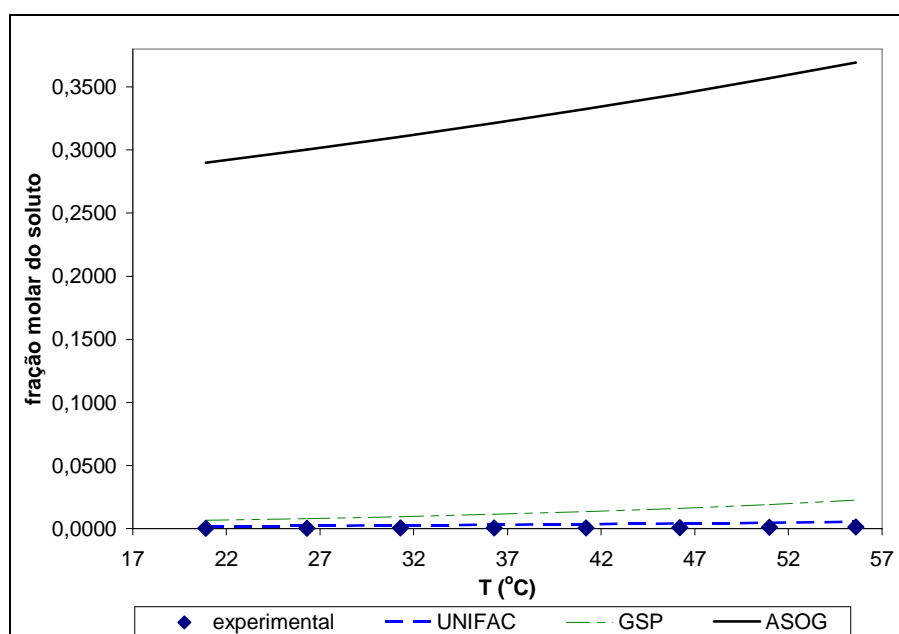


Figura 90 - curva de solubilidade do sistema água - ácido salicílico, modelos preditivos.

O modelo ASOG não prediz adequadamente o sistema estudado, o melhor resultado obtido foi no sistema etanol-água com o desvio médio de 79%. Nos demais sistemas os desvios são extremamente altos: 155% (80% etanol), 400% (60% etanol), 1860% (40% etanol), 12150% (20% etanol) e 64460% (100% água). O modelo se mostrou pouco sensível à mudança de solvente como se pode ver na Figura (91).

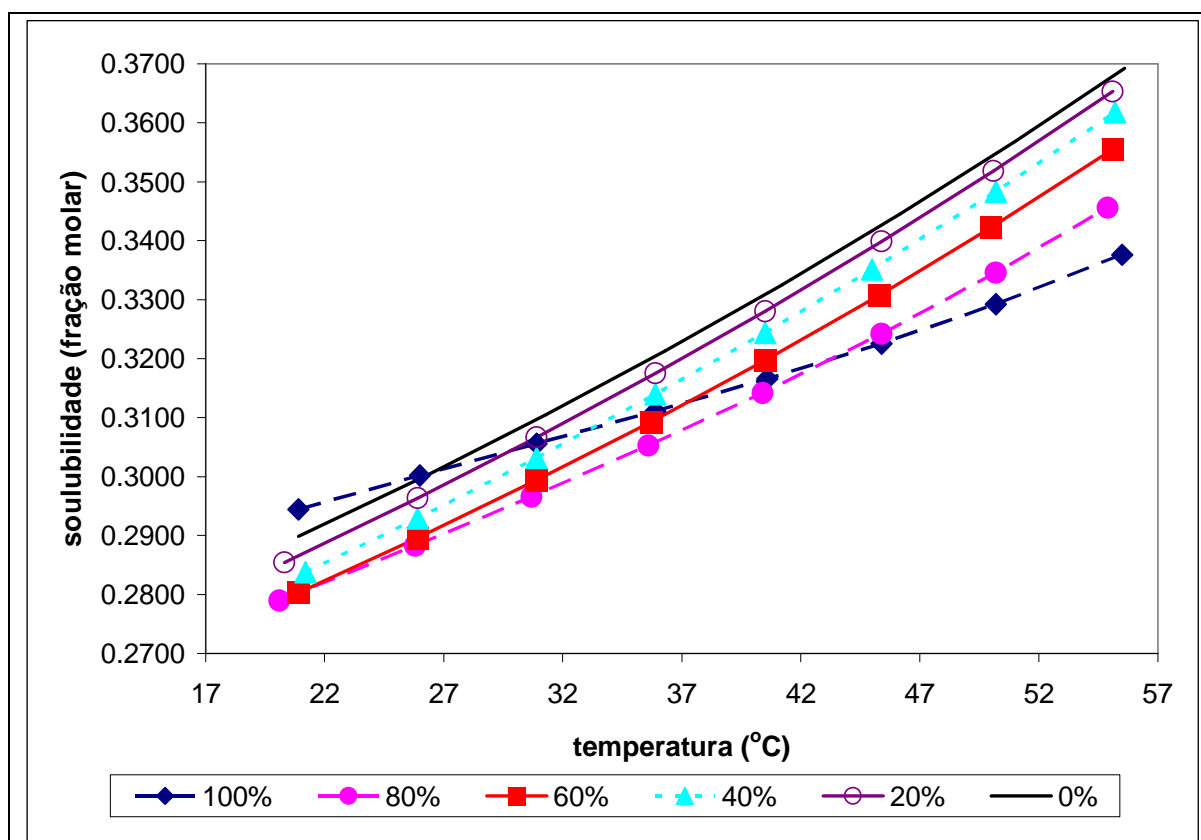


Figura 91 - Resultados do ajuste do modelo ASOG para todos os sistemas (% de etanol).

Os resultados mostrados nas Figuras (85) a (90) são repetidos nas Figuras (92) a (97) sem os resultados do modelo ASOG, para possibilitar a visualização dos ajustes dos demais modelos (GSP e UNIFAC).

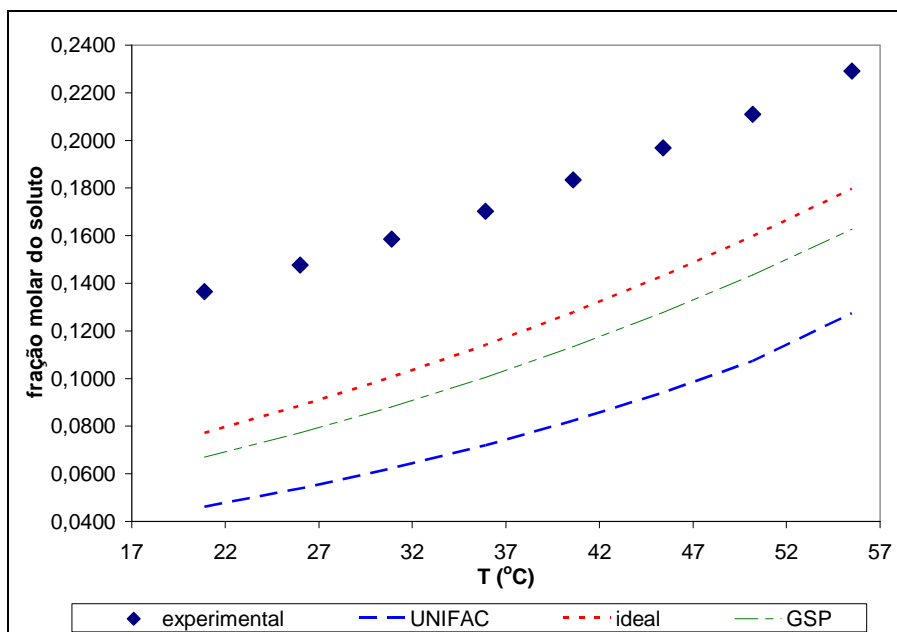


Figura 92 - curva de solubilidade do sistema etanol-ácido salicílico, modelos preditivos.

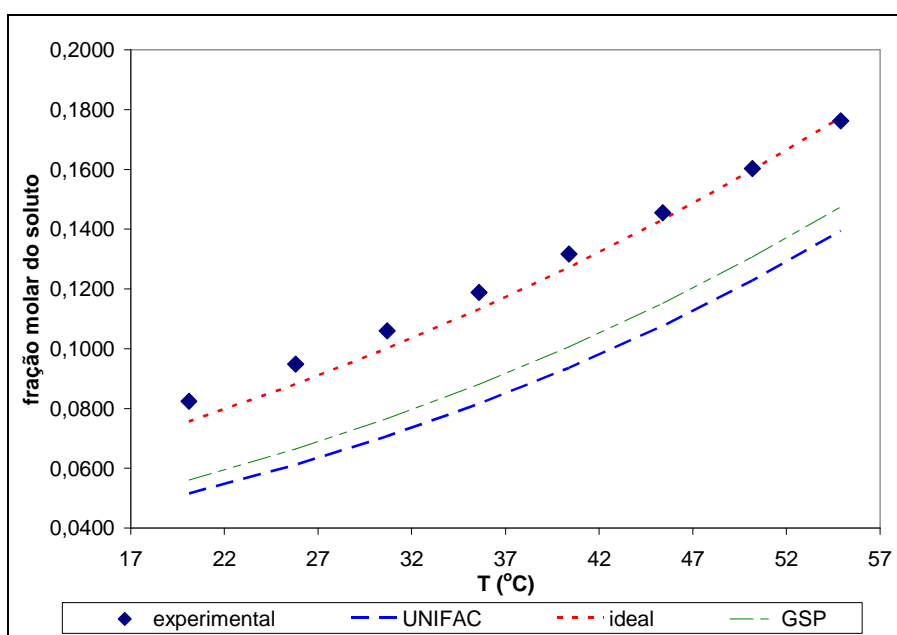


Figura 93 - curva de solubilidade do sistema 80%etanol – 20%água - ácido salicílico, modelos preditivos.

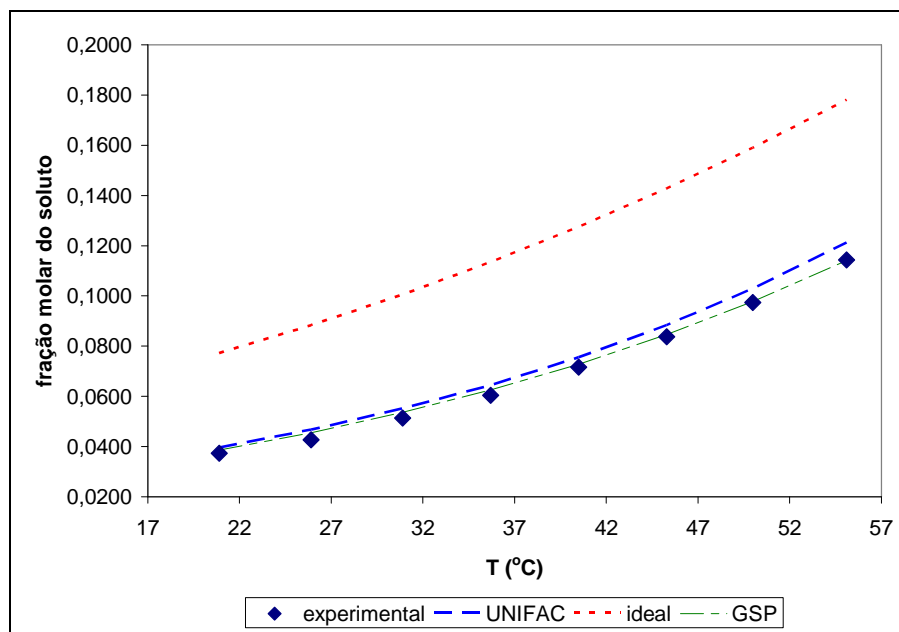


Figura 94 - curva de solubilidade do sistema 60%etanol – 40%água - ácido salicílico, modelos preditivos.

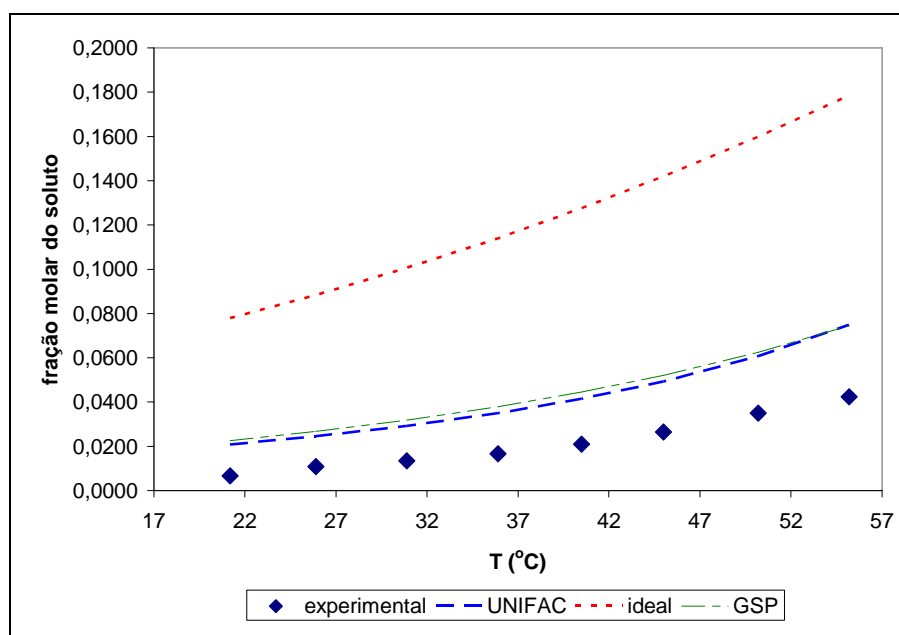


Figura 95 - curva de solubilidade do sistema 40%etanol – 60%água - ácido salicílico, modelos preditivos.

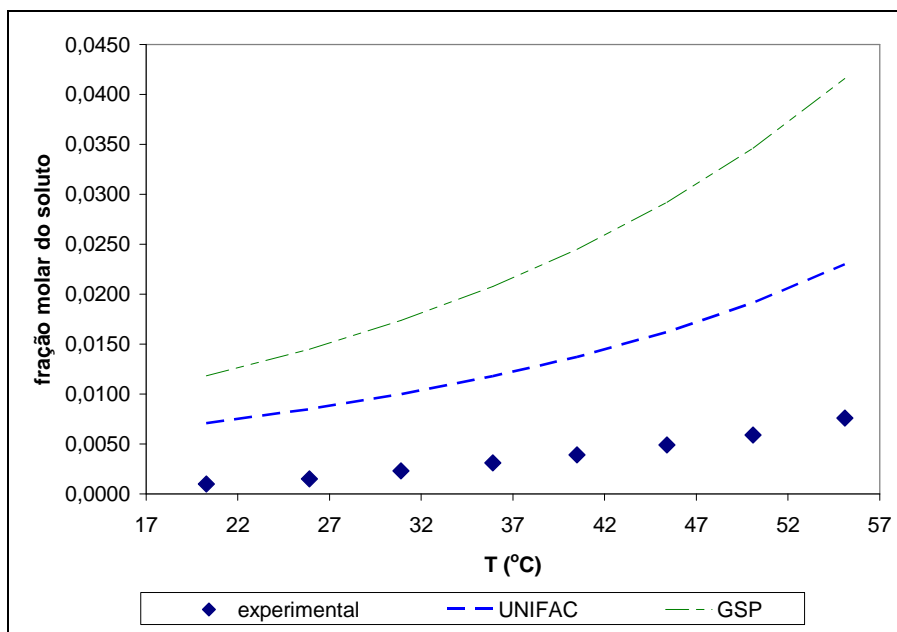


Figura 96 - curva de solubilidade do sistema 20%etanol – 80%água - ácido salicílico, modelos preditivos.

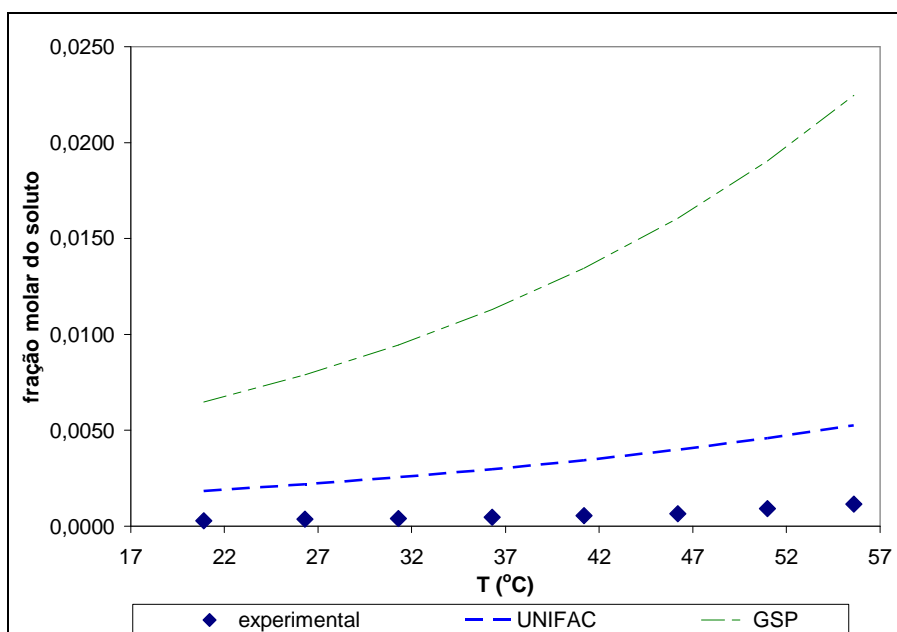


Figura 97 - curva de solubilidade do sistema água - ácido salicílico, modelos preditivos.

Os modelos GSP e UNIFAC mostraram-se melhores que o ASOG, com bons resultados no sistema 60%etanol-40%água. No entanto, como mostrado nas figuras, para todos os demais casos os modelos apresentam desvios sistemáticos relativamente grandes em relação aos dados experimentais. Os desvios do GSP foram 40% no sistema 100% etanol, 24% (80%etanol), 3% (60%etanol), 125% (40%

etanol), 640% (20%etanol) e 2180% no sistema 100% água. No UNIFAC os desvios foram 56% no sistema 100% etanol, 30% (80%etanol), 7% (60%etanol), 112% (40% etanol), 325% (20%etanol) e 490% no sistema 100% água.

Os resultados mostraram que os modelos de predição devem ser usados somente quando não houver alternativa para a obtenção de dados experimentais, pois muitos resultados foram tão ruins que sua adoção até como uma primeira estimativa torna-se duvidosa.

5.10 Ajuste da variação de solventes

A variação de solventes pode ser utilizada, por exemplo, num processo de cristalização através da adição de anti-solvente. Neste estudo o anti-solvente seria a água na qual o ácido salicílico se dissolve em quantidade muito menor que no etanol.

Para o ajuste da variação de solventes foram escolhidos os modelos UNIQUAC, NRTL e Wilson por serem os modelos com base física e modelada com base na energia de Gibbs de excesso.

Para a obtenção dos parâmetros do modelo de Wilson e do UNIQUAC na variação do solvente, foi utilizada uma função do programa Matlab que utiliza o algoritmo “Sequential Quadratic Programming (SQP)”, e para o modelo NRTL foi utilizado o algoritmo de Gauss-Newton, também do Matlab. A resolução das equações diferenciais ordinárias (EDO) foi realizada utilizando o algoritmo de Runge-Kutta de 4^a e 5^a ordem (RIGGS, 1994; RICE; DO,1995) pronta no Matlab.

Os resultados são mostrados nas Figuras (98) a (105).

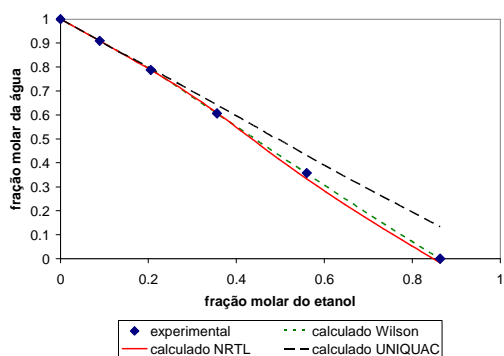


Figura 98 - mudança de solvente a 20°C.

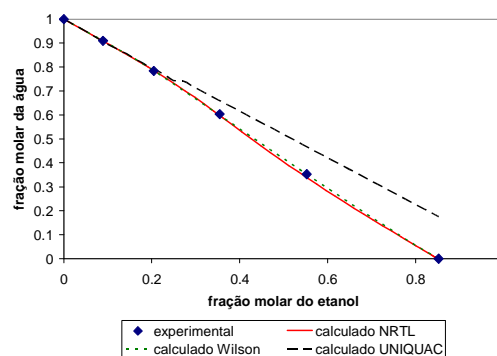


Figura 99 - mudança de solvente a 25°C.

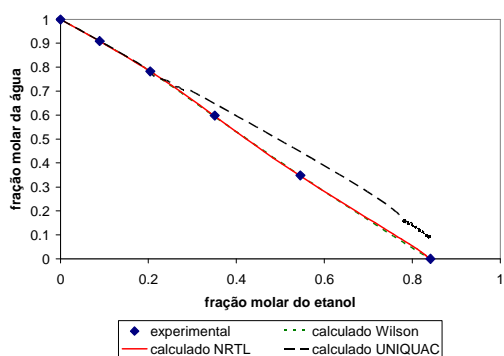


Figura 100- mudança de solvente a 30°C.

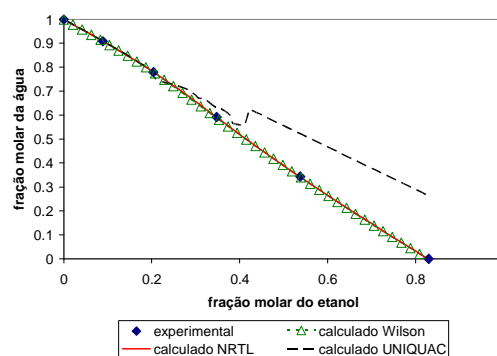


Figura 101 - mudança de solvente a 35°C.

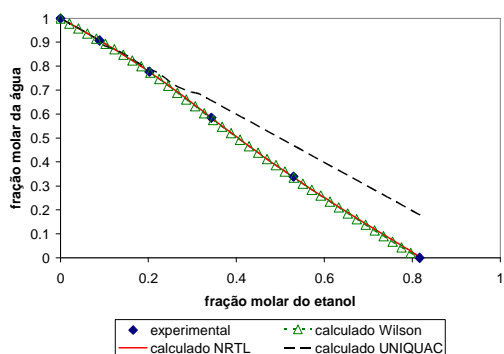


Figura 102 - mudança de solvente a 40°C.

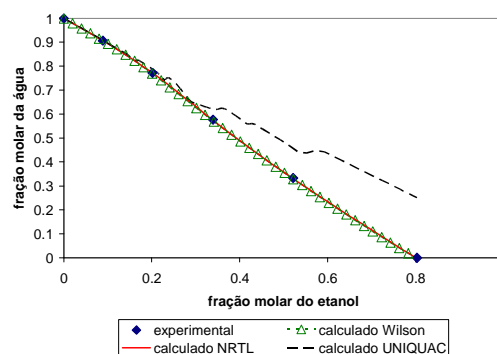


Figura 103 - mudança de solvente a 45°C.

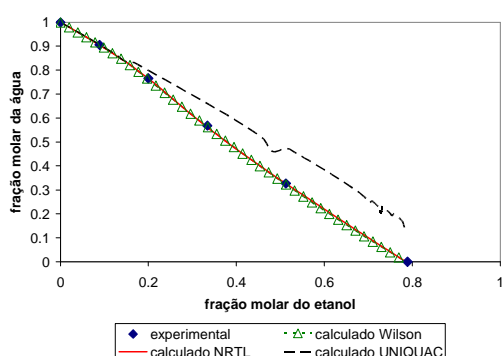


Figura 104 - mudança de solvente a 50°C.

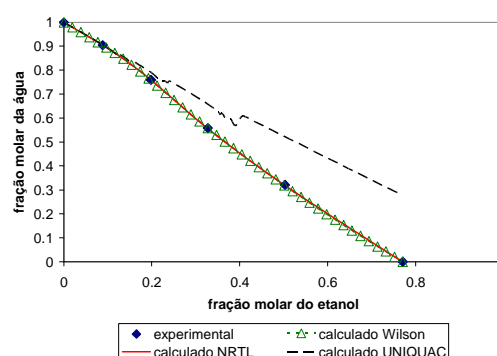


Figura 105 - mudança de solvente a 55°C.

Em todas as temperaturas estudadas, os modelos de Wilson e NRTL mostraram bons resultados. Já o modelo UNIQUAC apresentou resultado ruim, divergindo dos valores esperados à medida em que aumenta a fração molar de etanol no sistema.

5.11 Ajuste da rede neural artificial

Para o ajuste de uma rede neural artificial é necessário definir as variáveis de entrada e de saída, ou seja, as variáveis utilizadas para o ajuste e os resultados do ajuste respectivamente e também a quantidade de neurônios na camada oculta. Os neurônios da camada de entrada e de saída são estabelecidos em função das

variáveis de entrada e da saída. Na camada oculta a quantidade de neurônios pode ser alterada sendo definida de acordo com a configuração que der o melhor resultado. A otimização dos pesos pode ser realizada estabelecendo um valor de desvio a ser atingido ou fixando-se o número de apresentações dos dados ao algoritmo de otimização. Neste trabalho a otimização foi realizada definindo-se o número de apresentações em 10000 vezes. Preferiu-se este critério, pois quando se define um desvio a ser atingido corre-se o risco de se obter um mínimo local.

A Tabela 5.1 apresenta as configurações de redes neurais testadas. Os resultados dos ajustes, em termos da comparação entre valores da variável de saída calculados pelo modelo e experimentais, são apresentados nas Figuras (106) a (113).

Tabela 5. 1 - configurações dos modelos de redes neurais artificiais.

Modelo	variáveis de entrada	número de neurônios na camada oculta	Nº de pontos no Learning set	Nº de pontos no Test set	Saída
1	porcentagem mássica de etanol no solvente temperatura de equilíbrio	6	37	11	solubilidade em porcentagem mássica
2	porcentagem mássica de água no solvente temperatura de equilíbrio	12	37	11	solubilidade em porcentagem mássica
3	porcentagem mássica de etanol no solvente porcentagem mássica de água no solvente temperatura de equilíbrio	12	37	11	solubilidade em porcentagem mássica
4	porcentagem mássica de etanol no solvente porcentagem mássica de água no solvente temperatura de equilíbrio	6	40	8	solubilidade em porcentagem mássica

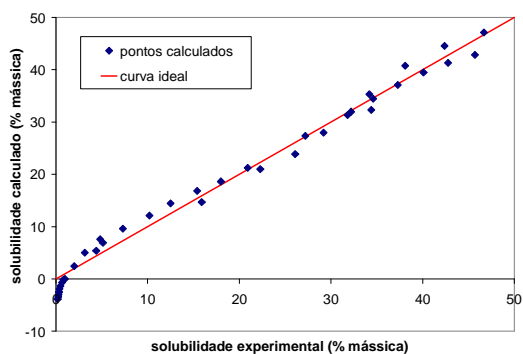


Figura 106 - paridade do modelo 1, learning-set.

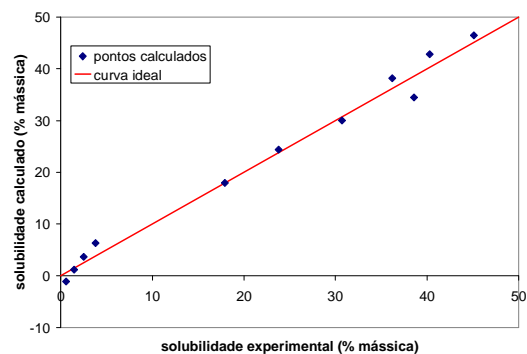


Figura 107 - paridade do modelo 1, test-set.

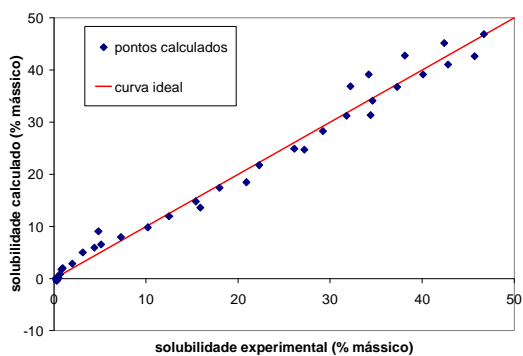


Figura 108 - paridade do modelo 2, learning-set.

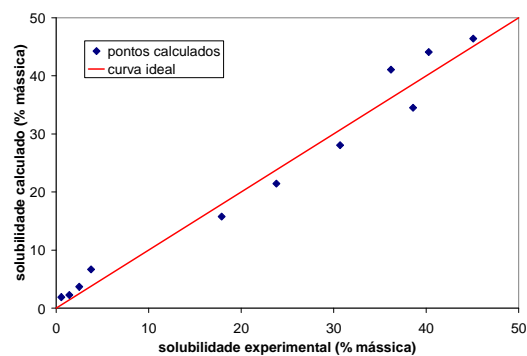


Figura 109 - paridade do modelo 2, test-set.

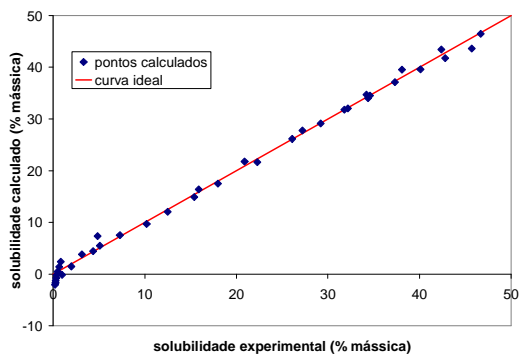


Figura 110 - paridade do modelo 3, learning-set.

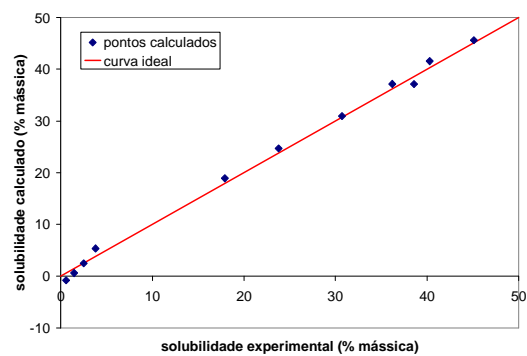


Figura 111 - paridade do modelo 3, test-set.

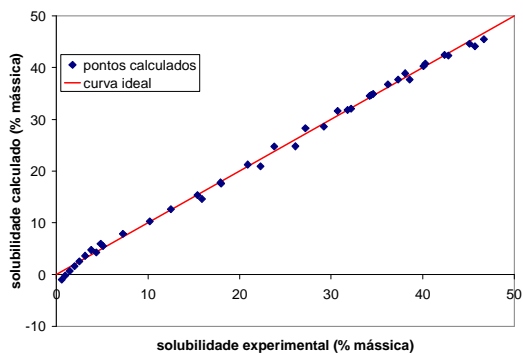


Figura 112 - paridade do modelo 4, learning-set.

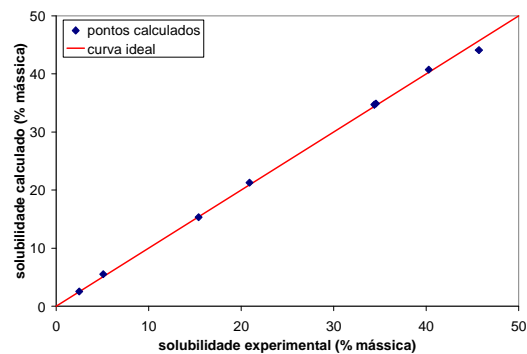


Figura 113 - paridade do modelo 4, test-set.

Os resultados foram obtidos utilizando-se os pesos que resultaram em menor desvio quando o algoritmo foi apresentado aos dados de aprendizado da rede. Os dados utilizados para o teste do modelo (“test set”) não são utilizados no ajuste dos pesos. A exceção é no Modelo 4, em que os dados referentes ao sistema água-ácido salicílico foram retirados e todos os dados foram utilizados para o aprendizado da rede. Neste caso, apenas alguns dos dados foram escolhidos para fazer o teste.

Nota-se que no modelo 1, o ajuste na região com grande concentração de água é ruim, mostrando que esta não possui o mesmo comportamento dos outros sistemas.

No modelo 2 o desvio na região com alta concentração de água é menor que o visto no modelo 1. Porém, o ajuste na região de alta concentração de etanol sofre um maior desvio. É um resultado inesperado, pois estas concentrações dos solventes são complementares e teoricamente esperava-se que a troca entre elas não alterasse o resultado.

No modelo 3, o uso das duas concentrações na entrada faz com que o ajuste melhore tanto a altas concentrações de etanol quanto de água em relação aos modelos anteriores. Ainda assim, a região do sistema água-ácido salicílico mostra um comportamento diferente dos outros sistemas, o que pode ser devido a diferenças de comportamento do sistema, ou, mais provavelmente, ao maior desvio experimental em condições de baixa solubilidade.

No último modelo testado, em que foram retirados os dados do sistema água-ácido salicílico ainda se nota um comportamento diferente na região de altas concentrações de água no solvente.

A diferença encontrada entre os modelos 2 e 3, apesar de informação redundante no modelo 3, ocorre devido ao aumento em 13 (12 neurônios e um “bias”) o número de parâmetros de ajuste no modelo 3.

As Figuras (114) a (121) mostram simulações da solubilidade em função da concentração de etanol no solvente, usando os modelos de redes neurais ajustados, assim como os dados experimentais. Os modelos 3 e 4 foram os que melhor se ajustaram em relação aos dados experimentais.

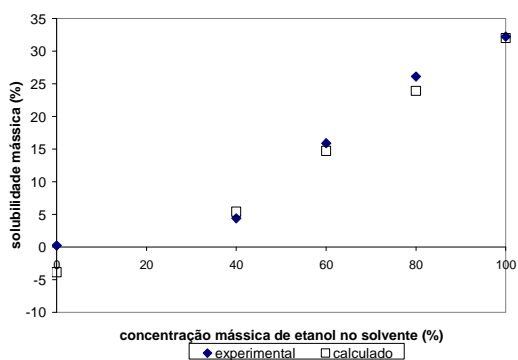


Figura 114 - modelo 1, solução a 20°C.

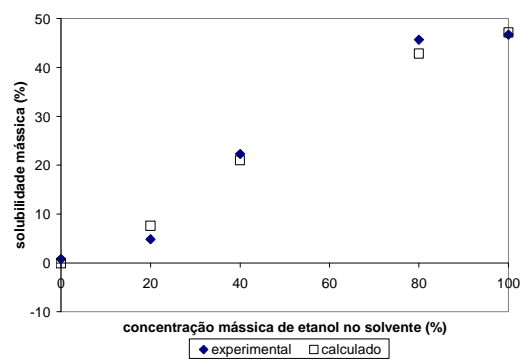


Figura 115 - modelo 1, solução a 55°C.

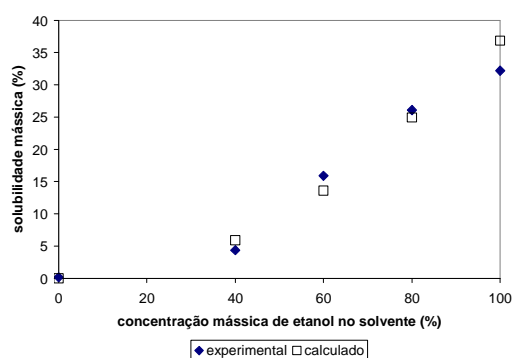


Figura 116 - modelo 2, solução a 20°C.

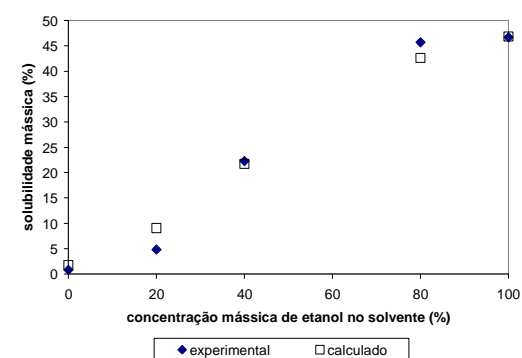


Figura 117 - modelo 2, solução a 55°C.

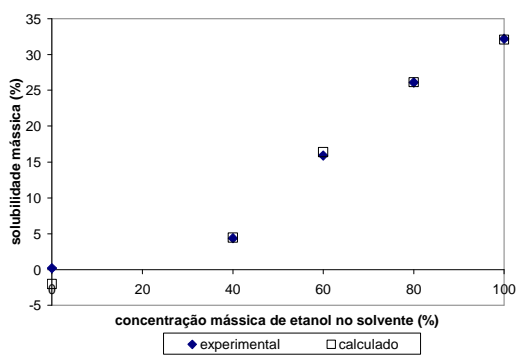


Figura 118 - modelo 3, solução a 20°C.

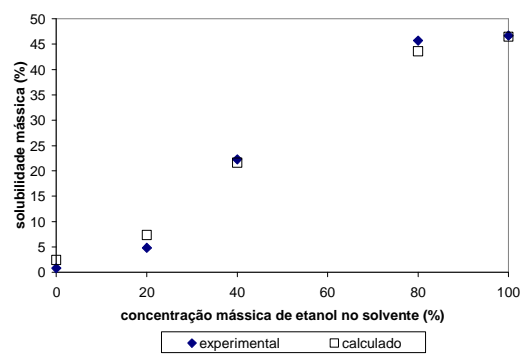


Figura 119 - modelo 3, solução a 55°C.

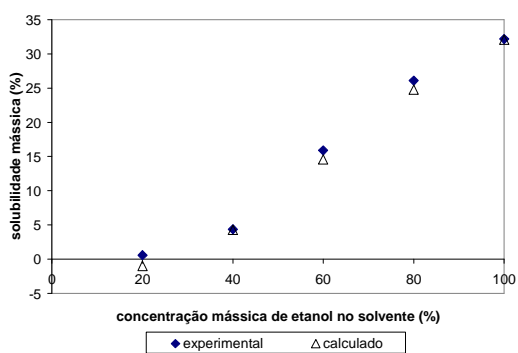


Figura 120 - modelo 4, solução a 20°C.

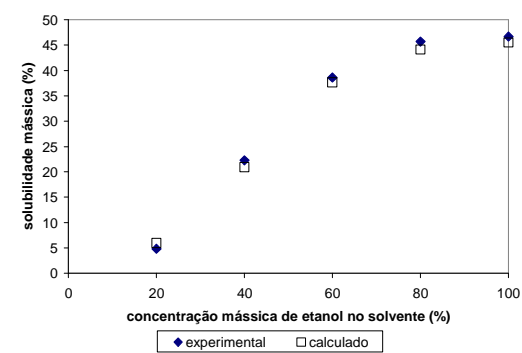


Figura 121 - modelo 4, solução a 55°C.

5.12 Análise geral

Para facilitar a análise e comparações dos modelos, são colocados nas Tabelas 5.2 a 5.6 os desvios médios para cada sistema estudado.

A Tabela 5.2 mostra os desvios médios dos sistemas estudados para os modelos de Margules e van Laar. Verificam-se valores pequenos de desvio nos sistemas com os solventes etanol, 80%etanol-20%água e 60%etanol-40%água no modelo de Margules com um único parâmetro A constante e em função de w . Assim, pode-se dizer que estes sistemas são simples, sendo suficiente para representação o modelo com um parâmetro constante.

O sistema 40%etanol-60%água-ácido salicílico resulta em um desvio grande para o modelo de Margules com um parâmetro A constante e em função de w , e este desvio torna-se mais baixo quando se utilizam modelos com dois parâmetros (Margules e van Laar) podendo-se dizer que é um sistema de complexidade intermediária.

No sistema 20%etanol-80%água-ácido salicílico os modelos com um e dois parâmetros não representam adequadamente a solubilidade do sistema. Ocorre uma melhora significativa quando se utiliza o modelo de Margules com o parâmetro A em função da temperatura, neste modelo se realiza o ajuste de quatro parâmetros concluindo-se que pode ser um sistema complexo.

No sistema água-ácido salicílico os desvios dos modelos de Margules e suas variantes são semelhantes. O modelo de van Laar se mostrou superior para este sistema, o que pode ser devido à maior complexidade deste modelo em que os parâmetros representam o produto do tamanho das moléculas e da interação entre as moléculas; e no modelo de Margules os parâmetros são valores empíricos.

Tabela 5. 2- desvios médios com ácido salicílico como soluto.

Solvente	Desvio (%)				
	Margules			van Laar	
	A = constante	A = f(T)	A = f(w)	A e B constantes	A e B constantes
Etanol	4,80	0,14	5,34	0,51	0,13
80% etanol-20% água	2,57	0,18	5,2	0,19	3,94
60% etanol-40% água	5,38	0,75	4,79	0,83	0,74
40% etanol-60% água	24,39	4,30	20,42	7,93	9,58
20% etanol-80% água	25,04	6,45	28,88	11,84	18,46
Água	8,26	7,23	7,94	8,20	3,81

Na Tabela 5.3 são mostrados os valores dos desvios médios dos modelos de Nývlt e λh para os sistemas estudados. Ambos os modelos foram desenvolvidos para o ESL tendo como base a definição de fugacidade (Equação 51) e o equacionamento do ciclo termodinâmico (Equação 57).

Buchowski, Ksiazczak e Pletrzyk (1980) estudaram a solubilidade de fenóis e do ácido benzóico em solvente apolar e verificaram que o produto λh é constante para cada produto ao longo da curva de saturação. Os resultados mostram o aumento do desvio com o aumento da polaridade do solvente. Assim, este modelo reproduz melhor a solubilidade quando o solvente for menos polar. Porém, os resultados para os sistemas com solventes mais polares são melhores que os de Margules e de van Laar.

O modelo de Nývlt resultou em boa aderência com os dados experimentais porque em seu modelo a simplificação de que $\left(\frac{\partial \ln(\gamma_1)}{\partial \ln(x_1)}\right)_p$ é independente com a temperatura leva em consideração sistemas polares, ou seja, com maiores concentrações de eletrólitos.

Tabela 5.3 - desvios médios com ácido salicílico como soluto.

Solvente	Desvio (%)	
	Nývlt	λh
Etanol	0,15	0,25
80% etanol-20% água	0,17	0,29
60% etanol-40% água	0,75	1,15
40% etanol-60% água	4,34	4,29
20% etanol-80% água	2,39	6,13
Água	3,39	7,83

Na Tabela 5.4 são mostrados os desvios médios dos modelos de Wilson, NRTL, UNIQUAC e SRK com parâmetros constantes nos sistemas estudados.

O modelo SRK, desenvolvido para o estudo do ELV, apesar de baixos desvios em alguns sistemas mostrou-se não recomendável para o estudo do ESL de sistemas polares, pois ocorreram divergências não compreendidas mostradas nas Figuras (82) e (83). Porém, estes parâmetros estão equivocados inabilitando-os para a análise do modelo.

Entre os modelos de composição local, Wilson, NRTL e UNIQUAC, o último modelo se mostrou superior em relação aos outros dois por ser um modelo mais geral. O modelo de Wilson considera um sistema em que todas as moléculas são esféricas e de mesmo tamanho (MAURER; PRAUSNITZ, 1978). O modelo NRTL considera a distribuição não aleatória das moléculas por causa da interação energética entre as mesmas. O modelo UNIQUAC se mostra melhor na representação de sistemas polares por considerar as formas diferentes entre as moléculas e a distribuição não aleatória das moléculas.

Tabela 5. 4 - desvios médios com ácido salicílico como soluto utilizando parâmetros constantes.

Solvente	Desvio (%)			
	Wilson	NRTL	UNIQUAC	SRK
Etanol	3,94	4,72	1,72	32,14
80% etanol-20% água	0,17	0,17	0,05	4,18
60% etanol-40% água	0,67	0,62	0,1	0,48
40% etanol-60% água	4,65	8,19	0,29	2,18
20% etanol-80% água	12,06	7,31	0,18	6,96
Água	4,92	3,68	0,21	29,87

A Tabela 5.5 mostra os desvios médios dos modelos de Wilson, NRTL e UNIQUAC com os parâmetros em função da temperatura. A hipótese de que o parâmetro que representa a energia de interação entre as moléculas é função da temperatura tornou o modelo mais representativo e próximo da realidade.

Tabela 5. 5- desvios médios com ácido salicílico como soluto utilizando parâmetros em função da temperatura.

Solvente	Desvio (%)		
	Wilson	NRTL	UNIQUAC
Etanol	1,52	2,70	0,08
80% etanol-20% água	0,18	0,16	0,05
60% etanol-40% água	0,64	0,47	0,02
40% etanol-60% água	4,80	4,55	0,06
20% etanol-80% água	9,97	6,12	0,08
Água	8,00	7,93	0,69

Na Tabela 5.6 são mostrados os desvios médios obtidos nos modelos de predição estudados. O modelo SRK utilizado como modelo de predição mostrou resultado razoável em relação aos outros modelos de predição. A dificuldade de ajuste verificada nos sistemas 40%etanol-60%água e 20%etanol-80%água pode ser por causa da baixa solubilidade e da não idealidade da mistura etanol-água do solvente.

O melhor resultado observado no UNIFAC em relação ao ASOG pode ocorrer pelos diferentes modelos utilizados na parte combinatorial. O UNIFAC utiliza o UNIQUAC e o ASOG utiliza o modelo de Flory-Huggins. O modelo de Flory-Huggins pode ser obtido pelo modelo UNIQUAC utilizando as simplificações de que as moléculas são de mesmo tamanho e a energia de interação entre as moléculas é nula.

Realizando-se duas simplificações no modelo GSP: cada componente é considerado como um grupo e $Q_1 = Q_2 = 2/z$, este modelo se torna similar ao NRTL (CHEN; NAKA, 2001). A diferença em relação aos outros modelos de predição é a definição da energia de interação entre as moléculas obtidas através dos parâmetros de solubilidade dos grupos. Os maiores desvios verificados, em relação ao UNIFAC, nos sistemas com maior concentração de água pode ocorrer por causa da maior inabilidade em representar sistemas não ideais do modelo NRTL em relação ao UNIQUAC.

Tabela 5. 6 - desvios médios de modelos de predição com ácido salicílico como soluto.

Solvente	Desvio (%)			
	UNIFAC	ASOG	GSP	SRK
Etanol	56,13	79,27	39,80	43,72
80% etanol-20% água	29,60	155,68	24,34	4,66
60% etanol-40% água	6,60	403,48	2,65	68,89
40% etanol-60% água	112,10	1863,78	125,96	314,65
20% etanol-80% água	324,77	12148,30	641,18	318,31
Água	491,00	64460,74	2179,29	26,37

6 Conclusões

A técnica experimental correlacionando a densidade com a concentração se mostrou adequada principalmente a altas temperaturas. Em baixas temperaturas a dificuldade analítica aumenta, pois se torna necessário o aquecimento prévio da solução a ser injetada no densímetro para que não ocorra a formação de bolhas de gás dentro do equipamento. Em sistemas pouco solúveis existe a dificuldade devido à precisão do equipamento.

Os dados experimentais de medida de densidade se mostraram concisos, com variância de $6 \times 10^{-9} \text{ g}^2/\text{cm}^6$ e desvio padrão de $7 \times 10^{-5} \text{ g}/\text{cm}^3$. O fato dos dados experimentais serem confiáveis torna o trabalho de ajuste também mais conciso, já que o ajuste dos parâmetros utilizando dados duvidosos tornaria a propagação de desvios maior.

A solubilidade do ácido salicílico aumenta com o aumento da temperatura em todos os sistemas estudados. O aumento da solubilidade ocorre também com o aumento da concentração de etanol no solvente.

Os resultados dos ajustes do modelo de Margules com um parâmetro mostram que, apesar de ser recomendável o seu uso em sistemas apolares com substâncias de tamanhos e formas moleculares semelhantes, a sua utilização em sistemas polares e com componentes de tamanho e formas diferentes pode ser considerado. A vantagem deste modelo em relação aos outros é a sua simplicidade e a rapidez com que se obtém o resultado. No modelo de Margules com dois parâmetros o ajuste foi melhor que o modelo com um parâmetro, já que o truncamento da expansão de Redlich-Kister no segundo parâmetro é recomendável quando se têm componentes de formas e tamanhos moleculares diferentes. O problema destes modelos é a falta de uma base física nas suas deduções, já que elas são obtidas por truncamentos de uma expansão polinomial que satisfaz a equação de Gibbs-Duhem.

O modelo de Nývlt tem como base a equação de equilíbrio sólido-líquido e é utilizada a condição de que a entalpia da solução é uma função linear com a temperatura. Os bons resultados dos ajustes dos dados mostram que a hipótese utilizada na entalpia de solução é razoável nos sistemas estudados.

O modelo λh também tem como base a equação de equilíbrio sólido-líquido. Em uma das passagens para a dedução da equação da solubilidade, Buchowski, Ksiazczak e Pletrzyk (1980) consideraram, com base nos seus experimentos ser, através da curva $\ln(1-a_1) \times (1/T-1/T_m)$, o produto λh constante com a temperatura. Porém, nos experimentos realizados neste trabalho, as curvas são próximas de uma reta, mas não exatamente, assim os desvios existentes entre os pontos experimentais e os calculados podem ser por causa da hipótese adotada nessa dedução.

Entre os modelos baseados na teoria da composição local UNIQUAC, NRTL e Wilson o melhor ajuste foi obtido no modelo UNIQUAC, pois, utilizando a simplificação, no sistema binário, que $q_1 = q_2 = r_1 = r_2 = 1$, a equação UNIQUAC reduz-se à equação de Wilson. Quando se admite que $q_1 = q_2 = r_1 = r_2 = 1/\alpha$ a equação reduz-se ao NRTL. Ou seja, o modelo UNIQUAC é o mais genérico possível entre os três.

Os resultados dos modelos de predição mostram que, em sistemas polares, eles devem ser usados somente quando realmente não houver dados experimentais disponíveis. Em sistemas apolares os resultados de ajuste devem ser razoáveis, já que nos sistemas cujo resultado ficou próximo da idealidade o ajuste foi aceitável. O modelo de Soave-Redlich-Kwong na forma de ajuste de parâmetros faz com que o resultado seja melhor que na forma de predição. Porém, o ajuste dos parâmetros necessita de um trabalho computacional muito grande; os ajustes em cada sistema demoravam mais de uma semana para serem realizados, nas condições deste trabalho.

Embora sem base física, foi utilizado um modelo de rede neural ajustado aos dados dos sistemas estudados, para a verificação do comportamento geral dos sistemas, mostrando comportamento diferente dos sistemas com alta concentração mássica de água no solvente em relação às demais condições estudadas neste trabalho.

Entre os modelos estudados, baseado nos ajustes realizados com os dados experimentais, o modelo mais representativo é o UNIQUAC com os parâmetros de energia de interação em função da temperatura.

7 Sugestões para trabalhos futuros

- Estudar sistemas mais simples, por exemplo, com compostos apolares, para a verificação dos métodos de predição no ESL.
- Substituir o densímetro pelo refratômetro, que possui maior precisão, em sistemas com baixa solubilidade.
- Complementar o presente trabalho com estudo baseado em modelagem molecular, para obter as energias de interação entre as moléculas e compará-las com os obtidos nos modelos de ajuste.
- Estudar a influência da concentração dos solventes nos parâmetros de energia dos modelos.
- Comparar os parâmetros do ELV do equilíbrio etanol-água com os parâmetros obtido no ESL.
- Simular o modelo de RSK com o modelo corrigido.

Referências bibliográficas

- Abildskov J., Gani R., Rasmussen P., O'Connell J. P., **Beyond basic UNIFAC**, Fluid Phase Equilibria, 1999, vol. 158-160, p. 349-456.
- Abrams D. S., Prausnitz J. M., **Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems**, AIChE Journal, 1975, n° 21, p. 116-128.
- Atkins P. W. **Físico-Química**. Sexta edição. Rio de Janeiro: editora LTC, 1997. Volume 1.
- Banerjee S., **Estimating water solubilities of organics as a function of temperature**, Wat. Res., 1996, vol 30, n° 9, p. 2222-2225.
- Bockstanz G. L., Buffa M., Lira C. T., **Solubilities of α -anhydrous glucose in ethanol/water mixtures**, Journal of Chemical Engineering Data, 1989, vol.34, no.4, p. 426-429.
- Buchowski H., Ksiazczak A., Pletrzyk S., **Solvent Activity along a Saturation Line and Solubility of Hydrogen-Bonding Solids**, J. Phys. Chem., 1980, vol. 84, p. 975-979.
- Chen F., Naka Y., **Calculation of vapor-liquid equilibrium using group solubility parameter model**, Journal of Chemical Engineering of Japan, 2001, vol. 34, n° 4, p. 466-471.
- Coutinho J. A. P., **Predictive local composition models: NRTL and UNIQUAC and their application to model solid-liquid equilibrium of n-alkanes**, Fluid Phase Equilibria, 1999, vol. 158-160, p. 447-457.
- de Nevers N., **Physical and Chemical Equilibrium for Chemical Engineers**, John Wiley & Sons, New York, 2002.
- Derenzo S. **Cristalização de Ácido Adípico em Diferentes Solventes**. 2003. 180f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, 2003.
- Domanska U., **Vapour-liquid-solid equilibrium of eicosanoic acid in one- and two-component solvents**, Fluid Phase Equilibria, 1986, vol. 26, p. 201-220.
- Domanska U., Hofman T., **Solubility correlation of monocarboxylic acids in one-component solvents**, Ind. Chem. Process Des. Dev., 1986, vol. 25, p. 996-1008.
- Frank T. C., Downey J. R., Gupta S. K., **Quickly screen solvents for organic solids**, Chemical Engineering Progress, December 1999, p. 41-61.
- Foisy M., Takamoto D., Mavrovouniotis M. L., **A conjugation-based version of the UNIFAC method**, Fluid Phase Equilibria, 1997, vol. 137, p. 111-119.

Gmehling J., **Present status of group-contribution methods for the synthesis and design of chemical processes**, Fluid Phase Equilibria, 1998, vol. 144, p. 37-47.

Gracin S., Rasmuson A. C., **Solubility of phenylacetic acid, p-hydroxyphenylacetic acid, p-aminophenylacetic acid and ibuprofen in pure solvents**, Journal of Chemical and Engineering Data, 2002, vol. 47, no. 6, p. 1379-1383.

Huang C. C., Chen Y. P., **Measurements and model prediction of the solid-liquid equilibria of organic binary mixtures**, Chemical Engineering Science, 2000, vol. 55, p. 3175-3185.

Jakob A., Joh R., Rose C., Gmehling J., **Solid-liquid equilibria in binary mixtures of organic compounds**, Fluid Phase Equilibria, 1995, vol. 113, p. 117-126.

Jones A. G., **Crystallization Process Systems**, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2002.

Kojima K., Tochigi K., **Prediction of vapor-liquid equilibria by the ASOG method**, physical sciences data 3, Kodansha Scientific Books, Tokyo, 1979.

Levenspiel O., **Understanding engineering thermo**, Prentice-Hall, New Jersey 1996.

Li D. Q., Evans D. G., Duan X., **Solid-liquid equilibria of terephthalaldehydic acid in different solvents**, J. Chem. Eng. Data, 2002, vol. 47, p. 1220-1221.

Lohmann J., Röpke T., Gmehling J., **Solid-liquid equilibria of several binary systems with organic compounds**, J. Chem. Eng. Data, 1998, vol. 43, p. 856-860.

Malanowski S., A. Anderko, **Modelling phase equilibria thermodynamics background and practical tools**, 2nd, edition John Wiley & Sons, NJ, 1992.

Manifar T., Rohani S., Saban M., **Measurement and development of solubility correlations for tritolyamine in twelve organic solvents**, Ind. Eng. Chem. Res., 2005, vol. 44, p. 970-976.

Marcilla A., Conessa J. A., Olaya M. M., **Comments on the problematic nature of the calculation of solid-liquid equilibrium**, Fluid Phase Equilibria, 1997, vol. 135, p. 169-178.

Marcus Y., **Solvent mixtures properties and selective salvation**, Marcel Dekker, NY, 2002.

Martin A., Wu, P. L., Beerbower A., **Expanded solubility parameter approach II: p-hydroxybenzoic acid and methyl p-hydroxybenzoate in individual solvents**, Journal of Pharmaceutical Sciences, 1984, vol. 73, p. 188-194.

Maurer G., Prausnitz J. M., **On the derivation and extension of the UNIQUAQ equation**, Fluid Phase Equilibria, 1978, vol. 2, p. 91-99.

The Merck Index An Encyclopedia of chemicals and drugs, 8th ed., Rahway, N.J, U.S.A., MERCK & CO., Inc, 1968.

Mirmehrabi M., Rohani S., Murthy K. S. K., Radatus B., **Solubility, dissolution rate and phase transition studies of ranitidine hydrochloride tautomeric forms**, International Journal of Pharmaceutics, 2004, vol. 282, p. 73-85.

Mirmehrabi M., Rohani S., **Measurement and prediction of the solubility of stearic acid polymorphs by the UNIQUAC equation**, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2004, vol. 82, p. 335-342.

Mishra D. S., Yalkowsky S. H., **Ideal solubility of a solid solute: effect of heat capacity assumptions**, Pharmaceutical Research, 1992, vol. 9, no. 7, p. 958-959.

Modell M., Reid R. C., **Thermodynamics and its applications**, 2nd edition, Prentice-Hall Inc., NJ, 1983.

Morimi J., Nakanishi K., **Use of the Wilson equation to calculate solid-liquid phase equilibria in binary and ternary systems**, Fluid Phase Equilibria, 1977, vol. 1, p. 153-160.

Mullin J. W., **Crystallization**, 4th edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001.

Myerson A. S., **Handbook of Industrial Crystallization**, 2nd edition, Woburn, Butterworth –Heinemann, 2001.

Nývlt J., Söhnel, O., Matuchová, M., Broul, M., **The Kinetics of Industrial Crystallization**, Praga, Academia Praha, 1985.

Nývlt J., Hostomský J., Giulietti M., **Cristalização**, Editora da UFSCar, 2001.

Perry R., Chilton C. H., **Chemical Engineers' Handbook**, 5th edition, McGraw-Hill Kogakusha, Ltd.

Poling B. E., Prausnitz J. M., O'Connell J. P., **The properties of gases and liquids**, 5th edition, McGraw-Hill, New York, 2000.

Prausnitz J. M., Lichtentaler R. N., Azevedo E. G., **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**, 3rd edition, Prentice Hall, NJ, 1999.

Raal J. D., Mühlbauer A. L., **Phase Equilibria Measurement and Computation**, Taylor & Francis, Washington DC, 1998.

Redlich O., Kister A. T., **Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions**, Industrial and Engineering Chemistry, 1948, vol. 40, n^o 2, p. 345-348.

Renon H., Prausnitz J. M., **Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures**, AIChE Journal, 1968, vol. 14, n^o 1, p. 135-144.

Reyes J. A., Conesa J. A., Marcilla A., Olaya M. M., **Solid-liquid equilibrium thermodynamics: checking stability in multiphase systems using the Gibbs energy function**, Ind. Eng. Chem. Res., 2001, vol. 40, p. 902-907.

Rice R. G., Do D. D., **Applied mathematics and modeling for chemical engineers**, John Wiley & Sons Inc., New York, 1995.

Riggs J. B., **An introduction to numerical methods for chemical engineers**, 2nd edition, Texas University Press, Texas, 1994.

Sandler S. I., **Chemical and Engineering Thermodynamics**, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York, 1999.

Sandler S. I., **Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations**, Marcel Dekker, NY, 1994.

Seader J. D., Henley E. J., **Separation process principles**, John Wiley & Sons, New York, 1998.

Seidell A., **Solubilities of inorganic and organic compounds**, v. 1, 2nd edition, D. van Nostrand Company, Inc., New York, 1919.

Seidell A., **Solubilities of inorganic and organic compounds**, v. 2, D. van Nostrand Company, Inc., New York, 1928.

Shibuya H., Suzuki Y., Yamaguchi K., Arai K., Saito S., **Measurement and prediction of solid-liquid phase equilibria of organic compound mixtures**, Fluid Phase Equilibria, 1993, vol. 82, p. 389-396.

Smith Jr R. L., Acosta G. M., Arai K., **Prediction and correlation of triglyceride-solvent-solid-liquid equilibria with activity coefficient models**, Fluid Phase Equilibria, 1998, vol. 145, p. 53-68.

Soave G. S., **Application of the Redlich-Kwong-Soave equation of state to solid-liquid equilibria calculations**, Chemical Engineering Science, 1978, vol. 34, p. 225-229.

Starzak M., Mathlouthi M., **Temperature dependence of water activity in aqueous solution of sucrose**, Food Chemistry, 2005.

Wilson G. M., **A new expression for the excess free energy of mixing**, J. Am. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 127-130.

Yaws C.L., **Chemical properties handbook: physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals**. McGraw-Hill, New York, 1999.

Zhu J. Q., Yu Y. S., He C. H., **Calculation of solid's solubilities in mixed liquid solvents by the λh equation using mixing rules**, Fluid Phase Equilibria, 1999, vol. 155, p. 85-94.

Apêndice 1. Resultados experimentais para calibração dos sistemas

Dados para calibração do sistema etanol - ácido salicílico.

etanol (g)	ácido salicílico (g)	densidade (g/cm ³)					média	concentração mássica do soluto (%)	fração molar do soluto
		1	2	3	4	5			
21,0040	0,2100	0,7622	0,7622	0,7622	0,7622	0,7622	0,7622	0,9900	0,003
24,4250	0,5770	0,7661	0,7661	0,7661	0,7662	0,7662	0,7661	2,3080	0,008
19,3060	0,5790	0,7683	0,7683	0,7683	0,7683	0,7684	0,7683	2,9120	0,010
22,8600	1,6000	0,7804	0,7804	0,7805	0,7806	0,7806	0,7805	6,5410	0,023
21,2200	2,0920	0,789	0,789	0,789	0,7891	0,7891	0,7890	8,9740	0,032
20,4450	3,0650	0,8007	0,7996	0,7997	0,8000	0,8000	0,8000	13,0370	0,048
20,3170	4,0630	0,813	0,8129	0,813	0,8132	0,8132	0,8131	16,6650	0,062
20,0400	5,0080	0,8252	0,8252	0,8255	0,8253	0,8256	0,8254	19,9940	0,077
20,1960	6,0580	0,8391	0,8391	0,8391	0,8391	0,8393	0,8391	23,0750	0,091
18,1460	6,2740	0,8482	0,8482	0,8485	0,8484	0,8484	0,8483	25,6920	0,103
17,9920	7,2060	0,8604	0,8604	0,861	0,8609	0,8614	0,8608	28,5980	0,118
17,9130	8,8680	0,8773	0,8773	0,8773	0,8774	-	0,8773	33,1130	0,142
15,0000	8,9990	0,8962	0,8969	0,8969	0,8982	0,8982	0,8973	37,4970	0,167
18,9990	15,1310	0,9276	0,9275	0,9275	0,9278	-	0,9276	44,3330	0,210
19,9300	17,9180	0,9416	0,9413	0,9413	0,9427	-	0,9417	47,3420	0,231
11,2880	11,0500	0,9491	0,9507	0,95	-	-	0,9499	49,4670	0,246

Dados para calibração do sistema 80% etanol – 20% água – ácido salicílico.

Etanol (g)	água (g)	ácido salicílico (g)	Densidade (g/cm ³)					Média	concentração mássica do soluto (%)	fração molar do soluto
			1	2	3	4	5			
36,6392	9,1598	0,4580	0,8104	0,8104	0,8104	0,8104	-	0,8104	0,9901	0,002536
21,5392	5,3848	0,8470	0,8173	0,8175	0,8175	0,8176	0,8176	0,8175	3,0499	0,007935
17,8192	4,4548	1,1680	0,8227	0,8227	0,8227	0,8228	0,823	0,82278	4,9825	0,013157
15,8872	3,9718	1,4810	0,8281	0,828	0,8282	0,8282	0,8282	0,82814	6,9400	0,018608
18,9936	4,7484	2,6680	0,8385	0,8385	0,8387	0,8387	0,8388	0,83864	10,1022	0,027778
14,1064	3,5266	3,0030	0,8522	0,8521	0,8525	0,8533	0,8541	0,85284	14,5522	0,041503
15,2216	3,8054	4,7400	0,8699	0,87	0,8705	0,8704	-	0,8702	19,9436	0,059566
11,888	2,972	4,9520	0,888	0,8883	0,8885	0,8887	-	0,888375	24,9950	0,07811
12,2344	3,0586	6,5520	0,9057	0,9063	0,9064	0,9063	-	0,906175	29,9931	0,098229
14,4344	3,6086	9,6450	0,9228	0,9237	0,9235	0,924	0,9247	0,92374	34,8345	0,11965
13,1712	3,2928	11,1500	0,9453	0,9453	0,9458	0,9461	0,9473	0,94596	40,3781	0,146895
10,8736	2,7184	11,0350	0,9613	0,9623	0,964	0,9646	-	0,96305	44,8085	0,171102
17,1272	4,2818	21,0990	0,9838	0,9825	0,9846	-	-	0,983633	49,6354	0,200365

Dados para calibração do sistema 60% etanol – 40% água – ácido salicílico.

Etanol (g)	água (g)	ácido salicílico (g)	Densidade (g/cm ³)					Média	concentração mássica de soluto (%)	fração molar do soluto
			1	2	3	4	5			
21,8874	14,5916	0,3680	0,8593	0,8594	0,8592	-	-	0,8593	0,9987	0,002068588
25,3800	16,9200	1,3080	0,8645	0,8645	0,8646	-	-	0,8645	2,9994	0,006313716
16,9194	11,2796	2,1210	0,8775	0,8777	0,8777	-	-	0,8776	6,9954	0,015219997
20,9292	13,9528	3,8750	0,8857	0,8857	0,8858	-	-	0,8857	9,9982	0,022317049
18,4758	12,3172	5,4120	0,8996	0,8998	0,8998	-	-	0,8997	14,9482	0,034855129
13,9794	9,3196	5,7840	0,9141	0,9143	0,9144	-	-	0,9143	19,8879	0,048534701
16,4550	10,9700	9,1450	0,9294	0,9294	0,9305	0,9306	-	0,9300	25,0068	0,064124439
37,1520	24,7680	26,4000	0,9484	0,9487	0,9488	0,9491	-	0,9488	29,8913	0,080550674
38,4876	25,6584	34,4640	0,9643	0,9648	0,9638	0,9651	0,9646	0,9645	34,9498	0,099422688
35,0160	23,3440	38,9100	0,9791	0,9793	0,9800	0,9798	-	0,9796	40,0021	0,120491006

Dados para calibração do sistema 40% etanol – 60% água – ácido salicílico.

etanol (g)	água (g)	ácido salicílico (g)	densidade (g/cm ³)					média	concentração mássica do soluto (%)	fração molar do soluto
			1	2	3	4	5			
34,1844	51,2766	0,8680	0,9077	0,9079	0,9080	0,9081	-	0,9079	1,0055	0,001494
16,4740	24,7110	1,3580	0,9130	0,9129	0,9135	0,9131	-	0,9131	3,1921	0,004849
41,5940	62,3910	7,8280	0,9232	0,9232	0,9233	-	-	0,9232	7,0010	0,011071
42,0224	63,0336	11,6780	0,9294	0,9294	0,9299	0,9297	0,9300	0,9297	10,0039	0,016347
38,3128	57,4692	16,9250	0,9421	0,9421	0,9421	-	-	0,9421	15,0168	0,025986
39,4372	59,1558	24,6570	0,9548	0,9549	0,9550	0,9554	-	0,9550	20,0057	0,036778
35,2536	52,8804	29,2920	0,9679	0,9674	0,9677	0,9679	-	0,9677	24,9451	0,048876
32,8252	49,2378	35,2550	0,9818	0,9818	0,9816	-	-	0,9817	30,0508	0,063178

Dados para calibração do sistema 20% etanol – 80% água – ácido salicílico.

Etanol (g)	água (g)	Ácido salicílico (g)	densidade (g/cm ³)					média	concentração mássica do soluto (%)	fração molar do soluto
			1	2	3	4	5			
12,3884	49,5536	0,1240	0,9467	0,9467	0,9468	-	0,9467	0,1998	0,000297	
10,3046	41,2184	0,5200	0,9484	0,9485	0,9486	-	0,9485	0,9992	0,001497	
8,2930	33,1720	0,6300	0,9496	0,9497	0,9497	-	0,9497	1,4966	0,002251	
4,5816	18,3264	0,4670	0,9509	0,9508	0,9511	-	0,9509	1,9979	0,003018	
6,3854	25,5416	0,9870	0,9528	0,9532	0,9536	0,9540	0,9534	2,9987	0,00457	
6,7160	26,8640	1,2190	0,9543	0,9544	0,9547	0,9548	0,9546	3,5030	0,005362	
6,1718	24,6872	1,7700	0,9583	0,9586	0,9590	-	0,9586	5,4246	0,008447	

Dados para calibração do sistema água – ácido salicílico.

Água (g)	ácido salicílico (g)	densidade (g/cm ³)					concentração mássica do soluto (%)	fração molar do soluto
		1	2	3	4	média		
62,9530	0,0630	0,9833	0,9833	0,9834	0,9835	0,9834	0,099974609622953	0,000130515
75,8100	0,2280	0,9839	0,9839	0,9840	-	0,9839	0,299850074962519	0,000392131
42,4640	0,2130	0,9845	0,9844	0,9845	-	0,9845	0,499097874733463	0,000653835
66,6610	0,4670	0,9849	0,9849	0,9849	-	0,9849	0,695685853891074	0,000912939

Apêndice 2. Resultados dos modelos utilizados

As moléculas são:

- 1- ácido salicílico
- 2- etanol
- 3- água

Modelo de Margules

Margules com um parâmetro

Parâmetros A para Margules com um parâmetro constante.

Sistema	A (J/mol)	Média dos erros (%)
etanol – ácido salicílico	-1423,6	4,80
80% etanol – 20% água – ácido salicílico	-80,299	2,57
60% etanol – 40% água – ácido salicílico	1720	5,38
40% etanol – 60% água – ácido salicílico	4675,1	24,39
20% etanol – 80% água – ácido salicílico	9092,1	25,04
água – ácido salicílico	14084	8,26

Parâmetros de $A = A(T)$.

sistema	a_M (J/mol)	b_M (J/mol K)	c_M (J/mol K ²)	d_M (J/mol K ³)	média dos erros (%)
etanol – ácido salicílico	-275,82	-90,907	0,47671	-0,00063	0,14
80% etanol – 20% água – ácido salicílico	7,9603	2,552	-0,04704	0,00012	0,18
60% etanol – 40% água – ácido salicílico	0,67489	0,29733	0,094272	-0,00025	0,75
40% etanol – 60% água – ácido salicílico	550,22	177,94	-0,86393	0,001085	4,30
20% etanol – 80% água – ácido salicílico	626,3	201,09	-0,89659	0,001094	6,45
água – ácido salicílico	0,42209	0,4394	0,44458	-0,00096	7,23

Parâmetros A para Margules com $A = A(w)$.

Sistema	A (J/mol)	Média dos erros (%)
etanol – ácido salicílico	-1343	5,34
80% etanol – 20% água – ácido salicílico	-307,16	5,20
60% etanol – 40% água – ácido salicílico	1751,2	4,79
40% etanol – 60% água – ácido salicílico	4832	20,42
20% etanol – 80% água – ácido salicílico	8935,2	28,88
água – ácido salicílico	14061	7,94

Margules com dois parâmetros

Parâmetros *A* e *B* da equação de Margules com dois parâmetros.

Sistema	<i>A</i> (J/mol)	<i>B</i> (J/mol)	Média dos erros (%)
etanol – ácido salicílico	-898,72	2022,2	0,51
80% etanol – 20% água – ácido salicílico	253,07	762,86	0,19
60% etanol – 40% água – ácido salicílico	796,83	-1355,1	0,83
40% etanol – 60% água – ácido salicílico	-2199,7	-7765,5	7,93
20% etanol – 80% água – ácido salicílico	-27837	-37703	11,84
água – ácido salicílico	6945,6	-7121,7	8,20

Modelo de van Laar

Parâmetros *A* e *B* da equação de van Laar.

Sistema	<i>A</i> (J/mol)	<i>B</i> (J/mol)	Média dos erros (%)
etanol – ácido salicílico	-3,7556	-0,37808	0,13
80% etanol – 20% água – ácido salicílico	0,21978	-2,04E-09	3,94
60% etanol – 40% água – ácido salicílico	0,96593	0,2593	0,74
40% etanol – 60% água – ácido salicílico	2,3372	3,70E-01	9,58
20% etanol – 80% água – ácido salicílico	4,001	2,41E-01	18,46
água – ácido salicílico	5,8454	8,91E-02	3,81

Modelo de Nývlt

sistema	A	B	C	média dos erros (%)
etanol – ácido salicílico	-27,453	698,37	9,8095	0,15
80% etanol – 20% água – ácido salicílico	10,16	-1284,1	-2,7822	0,17
60% etanol – 40% água – ácido salicílico	-43,96	780,97	16,152	0,75
40% etanol – 60% água – ácido salicílico	122,25	-7564,3	-39,976	4,34
20% etanol – 80% água – ácido salicílico	303,5	-16136	-101,93	2,39
água – ácido salicílico	-375,84	15823	129,03	3,39

Modelo λh

sistema	λ	h	média dos erros (%)
etanol – ácido salicílico	0,35801	3046,1	0,25
80% etanol – 20% água – ácido salicílico	0,71597	2790,2	0,29
60% etanol – 40% água – ácido salicílico	1,2579	2590	1,15
40% etanol – 60% água – ácido salicílico	1,7685	2850,9	4,29
20% etanol – 80% água – ácido salicílico	0,45491	12120	6,13
água – ácido salicílico	0,01131	3,05E+05	7,83

Modelo de Wilson

Parâmetros constantes.

sistema	A_{12}	A_{21}	A_{13}	A_{31}	A_{23}	A_{32}	erro médio (%)
100%etanol	0,35122	2,8472	-	-	-	-	3,94
80%etanol	0,92471	1,8536	0,6801	0,004759	0,51063	4,2556	0,17
60%etanol	0,27901	3,379	0,015331	1,5177	0,75446	2,157	0,67
40%etanol	0,009559	2,4133	0,014971	0,31654	0,044218	0,7522	4,65
20%etanol	0,004659	2,0711	0,005645	2,49E-14	0,010632	1,5665	12,06
100%água	-	-	0,001756	1,3909	-	-	4,92

Parâmetros em função da temperatura.

sistema	a_{12}	a_{21}	a_{13}	a_{31}	a_{23}	a_{32}	erro médio (%)
100%etanol	3437,9	-421,81	-	-	-	-	1,52
80%etanol	21,735	-70,133	21,693	3559,8	1645,8	-3445,6	0,18
60%etanol	554,01	-464,18	5355,4	-60,087	-2,2811	1,725	0,64
40%etanol	802,17	5208,6	805,08	-1125,1	-3375,9	-1436,1	4,80
20%etanol	1313,5	3168,9	1329,9	-106,04	-2904,2	-18,264	9,97
100%água	-	-	1404,7	5897,4	-	-	8,00

Modelo NRTL

Parâmetros constantes.

sistema	τ_{12}	τ_{21}	τ_{13}	τ_{31}	τ_{23}	τ_{32}	erro médio (%)
100%etanol	-1,1865	1,0233	-	-	-	-	4,72
80%etanol	-1,2242	0,24266	0,70949	1,0212	-1,8285	0,17351	0,17
60%etanol	-1,9253	4,2108	-2,8948	3,2444	-1,2046	-8,2371	0,62
40%etanol	-5,6838	1,988	0,18349	111,78	-0,06716	-11,314	8,19
20%etanol	-2,9889	6,1399	-18,049	47,815	-19,917	16,753	7,31
100%água	-	-	-2,6081	11,527	-	-	3,68

Parâmetros em função da temperatura.

sistema	a_{12}	a_{21}	a_{13}	a_{31}	a_{23}	a_{32}	erro médio (%)
100%etanol	-469,24	545,02	-	-	-	-	2,70
80%etanol	588,37	99,524	-117,45	97,004	2426,4	970,9	0,16
60%etanol	-1850,2	1525,6	-704,45	1525,6	462,68	-3423,8	0,47
40%etanol	-693,49	2454,3	570,34	2454,3	5744,7	3385,8	4,55
20%etanol	-295,55	2067,9	151,11	2068,7	1931,4	4244,9	6,12
100%água	-	-	-331,88	2165,6	-	-	7,93

Modelo UNIQUAC

Parâmetros constantes.

sistema	τ_{12}	τ_{21}	τ_{13}	τ_{31}	τ_{23}	τ_{32}	erro médio (%)
100%etanol	1,9071	0,52436	-	-	-	-	1,72
80%etanol	0,23932	1,7844	0,8207	1,6338	0,39728	0,74869	0,05
60%etanol	1,008	0,51826	1,3897	0,59011	0,52982	0,69214	0,10
40%etanol	3,6195	0,16001	1,3505	0,007154	1,7742	0,18294	0,29
20%etanol	3,5468	7,39E-07	1,09	1,45E-02	0,72273	4,44E-14	0,18
100%água	-	-	3,7244	0,025296	-	-	0,21

Parâmetros em função da temperatura.

sistema	a_{12}	a_{21}	a_{13}	a_{31}	a_{23}	a_{32}	erro médio (%)
100%etanol	-331,3	764,38	-	-	-	-	0,08
80%etanol	96,299	-111,96	866,65	-111,95	-22,324	2522,8	0,05
60%etanol	-72,663	3325,2	-435,24	1096,2	185,54	-0,60403	0,02
40%etanol	-20,778	936,59	-388,57	936,76	463,3	-675,36	0,06
20%etanol	-354,4	1322,8	-97,472	1340,5	5927,9	1385,6	0,08
100%água	-	-	-48,666	314,48	-	-	0,69

Modelo Soave-Redlich-Kwong

Parâmetros do modelo de ajuste.

sistema	k_{11}	k_{12}	k_{22}	k_{13}	k_{23}	k_{33}	erro médio (%)
100%etanol	0,083899	-0,19296	-0,25376	-	-	-	32,14
80%etanol	-0,02817	-0,08713	-0,01191	-0,03522	-0,01059	-0,00456	4,18
60%etanol	-0,71164	4,2505	59,297	-3,7628	2,5704	-53,95	0,48
40%etanol	-2,6222	792,64	-14,744	-317,77	-3,9282	5,1195	2,18
20%etanol	227,58	18104	-306,66	-2727,9	-108,73	39,59	6,96
100%água	10432	-	-	-28,448	-	0,056215	29,87