



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL E MODELAGEM
TERMODINÂMICA DO PONTO DE TURBIDEZ DE
SISTEMAS AQUOSOS COM TENSOATIVOS
NONILFENOLPOLIETOXILADOS**

Alessandro Alisson de Lemos Araújo

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto
Co-orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Natal/RN
Julho/2010

Alessandro Alisson de Lemos Araújo

**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL E MODELAGEM
TERMODINÂMICA DO PONTO DE TURBIDEZ DE SISTEMAS
AQUOSOS COM TENSOATIVOS
NONILFENOLPOLIETOXILADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre, sob a orientação do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto e co-orientação do Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho.

Natal/RN
Julho/2010

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / CT / PPGEQ Biblioteca Setorial
“Professor Horácio Nicolas Solimo”.

Araújo, Alessandro Alisson de Lemos.

Determinação experimental e modelagem termodinâmica do ponto de turbidez de sistemas aquosos com tensoativos nonilfenolpolietoxilados / Alessandro Alisson de Lemos Araújo. - Natal, 2010.

60 f.: il.

Orientador: Eduardo Lins de Barros Neto.

Co-orientador: Osvaldo Chiavone Filho.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Tensoativos não-iônicos - Dissertação. 2. Ponto de turbidez – Tensoativos nonilfenolpolietoxilados - Análise experimental - Dissertação. 3. Modelo de Flory-Huggins - Dissertação. 4. Modelo Empírico de (ESL) - Dissertação. I. Barros Neto, Eduardo Lins de. II. Chiavone Filho, Osvaldo. III. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 542(043.3)

ARAÚJO, Alessandro Alisson de Lemos – Determinação experimental e modelagem termodinâmica do ponto de turbidez de sistemas aquosos com tensoativos nonilfenolpolietoxilados. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

Co-orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavoni Filho.

Resumo: Os tensoativos não-iônicos são constituídos por substâncias cujas moléculas, em solução aquosa, não se ionizam. A solubilidade destes tensoativos em água deve-se à presença de grupamentos funcionais que possuem forte afinidade pela água. Quando esses tensoativos são aquecidos ocorre à formação de duas fases líquidas, evidenciada pelo fenômeno da turbidez. Este trabalho teve como intuito determinar os dados experimentais da temperatura de turbidez do nonilfenolpolietoxilado e posteriormente realizar uma modelagem termodinâmica, considerando os modelos de Flory-Huggins e o empírico de equilíbrio sólido-líquido (ESL). O método empregado para determinação do ponto de turbidez foi o método visual (Inoue et al., 2008). A metodologia experimental consistiu na preparação de soluções sintéticas de: 0,25%, 0,5%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%, 12,5%, 15%, 17% e 20% em massa de tensoativo. Os tensoativos não-iônicos utilizados de acordo com seu grau de etoxilação (9,5, 10, 11, 12 e 13). No decorrer dos experimentos as soluções foram homogeneizadas e a temperatura do banho foi aumentada gradativamente ao passo que a temperatura de turbidez da solução foi verificada visualmente Inoue et al. (2003). Esses dados da temperatura de turbidez foram utilizados para alimentar os modelos avaliados e obter parâmetros termodinâmicos para sistemas de tensoativos nonifenoilpolietoxilados. Em seguida os modelos poderão ser utilizados em processos de separação de fases, facilitando a extração de solventes orgânicos, pois servirão como parâmetros quantitativos e qualitativos. Foi observado que o modelo de equilíbrio sólido líquido (ESL) foi o que melhor representou os dados experimentais obtidos.

Palavras Chaves: Tensoativo não-iônico. Ponto de Turbidez, Modelo de Flory-Huggins, Modelo Empírico de (ESL)

Alessandro Alisson de Lemos Araújo

**Determinação Experimental e Modelagem Termodinâmica do Ponto de Turbidez de
Sistemas Aquosos com Tensoativos Nonilfenolpolietoxilados**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

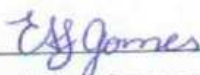
Aprovado (a) em 05 / AGOSTO / 2010.



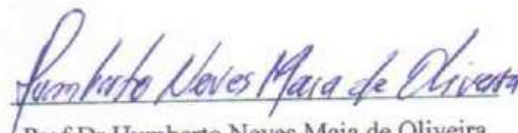
Prof Dr Eduardo Lins de Barros Neto
Orientador - UFRN



Prof Dr Osvaldo Chiavone Filho
Co-orientador - UFRN



Dr (ª) Érika Adriana Santana Gomes
Membro Interno - UFRN



Prof Dr Humberto Neves Maia de Oliveira
Membro Externo - UFRN

ABSTRACT

The nonionic surfactants are composed of substances whose molecules in solution, does not ionize. The solubility of these surfactants in water due to the presence of functional groups that have strong affinity for water. When these surfactants are heated is the formation of two liquid phases, evidenced by the phenomenon of turbidity. This study was aimed to determine the experimental temperature and turbidity nonilfenolpoliethoxyled subsequently perform a thermodynamic modeling, considering the models of Flory-Huggins and the empirical solid-liquid equilibrium (SLE). The method used for determining the turbidity point was the visual method (Inoue et al., 2008). The experimental methodology consisted of preparing synthetic solutions of 0,25%, 0,5%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%, 12,5%, 15%, 17% and 20% by weight of surfactant. The nonionic surfactants used according to their degree of ethoxylation (9.5, 10, 11, 12 and 13). During the experiments the solutions were homogenized and the bath temperature was gradually increased while the turbidity of the solution temperature was checked visually Inoue et al. (2003). These temperature data of turbidity were used to feed the models evaluated and obtain thermodynamic parameters for systems of surfactants nonilfenolpoliethoxyled. Then the models can be used in phase separation processes, facilitating the extraction of organic solvents, therefore serve as quantitative and qualitative parameters. It was observed that the solid-liquid equilibrium model (ESL) was best represented the experimental data.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me dar força pra lutar cada dia da minha vida, aos meus pais Albino Barbosa e Noilde Fernandes, meus irmãos Anderson André e Allan Alex por terem me incentivado nessa longa caminhada.

Aos meus orientadores Eduardo Lins de Barros Neto e Osvaldo Chiavone Filho por terem ajudado na pesquisa e desenvolvimento do meu trabalho, além de tudo serem meus amigos.

Ao Professor Humberto Neves que quando precisei sempre compareceu. A minha amiga pesquisadora doutora Érika Adriana que me ajudou muito principalmente na parte escrita do meu trabalho.

As minhas bolsistas: Vanessa, Márcia e Herculana que me auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos que me agüentaram e estiveram junto comigo: Rodrigo Freitas, Ana Carolina Galvão, Alcivan Evangelista, Klismeriane, Paulinha, Dirval, Luís Nascimento, Manuel Reginaldo, Damilson, Syllos, Ariano, Joselisse, Luís Rogério, os técnicos do laboratório João Batista e Francisco Paulino e em especial a minha amiga Andriely.

Ao Laboratório do NUPEG por ceder a estrutura física e os materiais necessários para a realização dos ensaios experimentais e ao CNPq que financiou a minha pesquisa.

Índice

Capítulo 1- Introdução.....	2
Capítulo 2 – Aspectos teóricos.....	5
2.1 - Tensoativos.....	5
2.1.1 Caráter iônico dos tensoativos.....	5
2.1.1.1 - Tensoativo catiônicos.....	5
2.1.1.2 - Tensoativos aniônicos.....	6
2.1.1.3 - Tensoativos não-iônicos.....	6
2.1.1.4 - Tensoativos anfóteros.....	7
2.1.2 - Concentração Micelar Crítica.....	7
2.1.5 - Modelo de Flory-Huggins (Prausnitz et.al 1999).....	11
2.1.6 Modelo empírico de equilíbrio sólido-líquido (ESL).....	14
Capítulo 3 – Estado da arte	18
Capítulo 4 - Materiais e métodos	22
4.1 Materiais e equipamentos	23
4.2 Metodologia.....	24
4.2.1 Modelo empírico de equilíbrio sólido-líquido (ESL).....	25
Capítulo 5 - Resultados e discussão	32
5.1 - Análise experimental do ponto de turbidez	32
5.2 - Análise da Temperatura de Turbidez no Turbidímetro Mettler.....	36
5.3 - Modelo empírico de equilíbrio sólido-líquido (ESL).....	40
5.4 Modelo de Flory-Huggins	43
5.5 Análise comparativa dos modelos	45
5.6 Análise quantitativa dos modelos.....	48
5.7 Análise comparativa do modelo UNIQUAC	50
Capítulo 6 – Conclusão	51

Capítulo 7 – Referências bibliográficas.....	53
Anexos.....	56

Lista de Figuras

Figura 2.1 Molécula de tensoativo.	5
Figura 2.2 - Molécula de tensoativo catiônico	6
Figura 2.3: Molécula de tensoativo aniônico.	6
Figura 2.4: Molécula de tensoativo não-iônico.	6
Figura 2.5: Molécula de tensoativo anfótero.	7
Figura 2.6: Determinação da c.m.c. utilizando algumas propriedades físicas.....	7
Figura 2.7 (a) Micela direta (O/A) Figura 2.7 (b) Micela inversa (A/O).....	8
Figura 2.8: Representação de algumas estruturas de associação de micelas.....	9
Figura 2.9: Representação do ponto de turbidez.	10
Figura 2.10 Representação do ponto de Kraft.	11
Figura 2.11 Mistura polimérica no modelo Flory-Huggins.....	12
Figura 2.12 Ciclo termodinâmico para calcular a fugacidade do líquido subcongelado.	14
Figura 4.1: Fórmula estrutural dos nonilfenóispolietoxilados.....	22
Figura 4.2: Esquema e ilustração do aparato experimental para determinação dos dados de turbidez.	23
Figura 4.3 Representação visual na formação do ponto de turbidez.....	24
Figura 4.4: Interface do software (STATISTICA-7).....	25
Figura 4.5: Planilha com os dados experimentais e os calculados.....	28
Figura 4.6: Resultados da temperatura de turbidez obtidos experimentalmente e pelo modelo de Flory-Huggins.....	29
A Figura 4.7 Esquema do Algoritmo	30
Figura 5.1: Curva do ponto de turbidez do tensoativo não-iônico.	32

Figura 5.2: Ponto de turbidez para o NPE-95.....	33
Figura 5.3: Ponto de turbidez NPE-100	33
Figura 5.4: Ponto de turbidez para o Ultranex-110	34
Figura 5.5: Ponto de turbidez para o Ultranex-120	35
Figura 5.6: Ponto de turbidez do Ultranex-130	36
Figura 5.7: Ponto de turbidez para os tensoativos NPE-95, 100, 110, 120 e 130.	36
Figura 5.8: Comparação do método visual com o fotovoltáico para NPE - 95.....	38
Figura 5.9: Comparação do método visual com o fotovoltáico para NPE- 100.....	38
Figura 5.10: Comparação do método visual com o fotovoltáico para NPE -110.....	39
Figura 5.11: Comparação do método visual com o fotovoltáico para NPE - 120.....	39
Figura 5.12: Comparação do método visual com o fotovoltáico para NPE - 13.....	40
Figura 5.13: Comparação do modelo com os dados experimentais para o NPE -95.	41
Figura 5.14: Comparação do modelo com os dados experimentais para o NPE - 100. .	41
Figura 5.15: Comparação do modelo com os dados experimentais para o NPE- 110. ..	42
Figura 5.16: Comparação do modelo com os dados experimentais para o NPE - 120. .	42
Figura 5.17: Comparação do modelo com os dados experimentais para o NPE- 130. ..	42
Figura 5.18: Temperatura de coacervação em função do grau de etoxilação.....	43
Figura 5.19: Variação da entalpia em função do grau de etoxilação.....	44
Figura 5.20: Variação da entropia em função do grau de etoxilação.	45
Figura 5.21: Comparação dos modelos Flory-Huggins e o empírico de (ESL) para o NPE-95	45
Figura 5.22: Comparação dos modelos Flory-Huggins e o Modelo empírico de (ESL) para o NPE 100.....	46

Figura 5.23: Comparação dos modelos Flory-Huggins e o Modelo empírico de (ESL) para o NPE 110.....	46
Figura 5.24: Comparação dos modelos Flory-Huggins e o Modelo empírico de (ESL) para o NPE 120.....	47
Figura 5.25: Comparação dos modelos Flory-Huggins e o Modelo empírico de (ESL) para o NPE 130.....	47
Figura 5.26: Dados experimentais obtidos pelo modelo UNIQUAC para os sistemas água- C_nE_m , a uma pressão de 100 kPa.	50

Índice de Tabelas

Tabela 4.1: Propriedades físico-químicas dos tensoativos nonilfenóispolietoxilados. ...	22
Tabela 5.1: Comparação da temperatura de turbidez obtidas pelo Método Visual com o Fotovoltaico.	37
Tabela 5.2: Parâmetros A e B	40
Tabela 5.3: Parâmetros do modelo de Flory-Huggins.....	44
Tabela 5.3: Variações médias e máximas dos parâmetros dos modelos de Flory-Huggins e o modelo empírico de empírico de (ESL).....	48
Tabela 5.8: Variações médias e máximas com relação as concentrações do tensoativo ($X_t \geq 1\%$).....	49

Nomenclatura

f^l – Fugacidade na fase líquida

f^s – Fugacidade na fase sólida

ΔH^f – Entalpia de fusão

ΔC_p – Capacidade calorífica (Cal/g.mol .K)

T^f – Temperatura de fusão

T_t – Temperatura de transição da fase (K)

T - Temperatura

R- Constante dos gases ideais (8,314 J/mol. K)

X_C – Fração mássica na fase mais concentrada

X_D – Fração mássica na fase mais concentrada

ΔH^C – Entalpia mínima para formação das fases

T_C – Temperatura mínima para formação das fases

T_{turb} – Temperatura de turbidez

ΔG_m – Energia livre da mistura

ΔH_m – Entalpia da mistura

ΔS_m – Entropia da mistura

N – Número de agregados na molécula do polímero (Tensoativo)

N_1 – Número de moléculas do solvente (água)

N_2 – Número de moléculas do soluto (tensoativo)

n_1 – Número de mols do componente 1

n_2 – Número de mols do componente 2

ϕ_1 – Fração volumétrica do solvente

ϕ_2 – Fração volumétrica do soluto

k- Constante de Stefan-Boltzmann

$\Delta\omega$ - contribuição das interações intermoleculares

χ_{12} - Parâmetro de Flory-Huggins

n – Número de carbonos no polímero

$\Delta\mu$ - Potencial Químico

H_{12} – Entalpia da mistura (água/tensoativo)

S_{12} – Entropia da mistura (água/tensoativo)

ϕ_m – Fração Volumétrica do tensoativo

T_{exp} – Temperatura experimental

T_{calc} – Temperatura calculada

N_{dados} – Número de dados

$\overline{\Delta T}$ - Variação média da temperatura

$\frac{\partial \Delta G_m}{n_1}$ - Derivada da energia livre da mistura em relação ao componente 1

O/A – Óleo inserido em meio aquoso

A/O – Água inserida em óleo

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Capítulo 1- Introdução

A tecnologia de tensoativos vem cada vez mais contribuindo para as mais variadas áreas da Engenharia Química, o que vem gerando uma necessidade do entendimento mais apurado do equilíbrio químico desses sistemas.

Os tensoativos estão sendo aplicados em diversas áreas tais como: fluidos de perfuração de petróleo, recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativo (Curbelo, 2005), extração de compostos orgânicos utilizando tensoativos (Duarte, 2005), tratamentos de água utilizando tensoativos (Silva, 2008). Em virtude do grande crescimento dessa área, surgiu a idéia de realizar a determinação experimental e modelagem termodinâmica do ponto de turbidez de sistemas aquosos com tensoativos nonilfenolpolietoxilados. Existem várias aplicações para esses tipos de tensoativos como: formulações de detergentes, inibidores de corrosão, detergentes para lavadores para cimentação, auxiliar para depressão de sílica em flotação de rocha fosfática, é um reagente com baixo custo e de fácil aquisição.

A literatura descrito por (Al-Ghamdi et al. 1997) realizaram um estudo para avaliar o efeito do ponto de turbidez de tensoativos não-iônicos da família do Triton-X (octilfenolpolietoxilado) onde verificaram que a quanto maior for o grau de etoxilação do tensoativo maior será o seu ponto de turbidez. O modelo UNIQUAC descrito por (Rudolph et al, 2000) e o modelo de Flory-Huggins consideram o equilíbrio líquido-líquido, existindo uma deficiência para descrever o comportamento do tensoativo quando formam cristais líquidos. Portanto, neste trabalho foi proposto um modelo empírico de equilíbrio sólido-líquido (ESL) comparando com o modelo termodinâmico de Flory-Huggins e os dados de ponto de turbidez obtidos experimentalmente em função da concentração de tensoativo. Visando encontrar um modelo que represente melhor esse comportamento.

O modelo de Flory-Huggins considera o tamanho das moléculas de soluções poliméricas, realizando ajustes para uma nova entropia, podendo representar o comportamento dos sistemas tensoativo/água. O modelo empírico de equilíbrio sólido-líquido quando aplicado aos tensoativos considera a formação de estruturas condensadas, na fase mais concentrada, as quais podem ser consideradas como cristais líquidos, ou seja, a fase sólida do sistema.

O tensoativo utilizado foi o nonilfenolpolietoxilado que possui uma característica não-iônica e promove a separação das fases sendo evidenciada pelo ponto de turbidez. O grau de etoxilação dos tensoativos estudados variaram em 9,5;10;11;12 e 13. Os dados obtidos mostraram que o comportamento da temperatura de turbidez em função da concentração dos sistemas aquosos com tensoativos são mais bem representados pelo modelo do equilíbrio sólido-líquido quando em baixas concentrações, pois o modelo de Flory-Huggins tende a considerar a solução como homogênea.

A seguir serão apresentados: Capítulo 2, abrangendo os aspectos teóricos; o Capítulo 3 apresenta alguns trabalhos da literatura envolvendo modelagens termodinâmicas do comportamento poliméricos; o Capítulo 4 apresenta a metodologia experimental; Capítulo 5 serão descritos os resultados obtidos e as discussões entre eles, seguidos das conclusões, mostradas no Capítulo 6. No final da dissertação constam dois anexos que apresentam as interfaces da linguagem *visual basic for application* (VBA) e as tabelas com os dados experimentais e calculados pelos modelos.

CAPÍTULO 2
ASPECTOS TEÓRICOS

Capítulo 2 – Aspectos teóricos

2.1 - Tensoativos

Os tensoativos, também chamados de surfactante, são substâncias que, pela sua estrutura química e propriedades, se adsorvem nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, reduzindo a tensão interfacial. Apresentam-se como moléculas anfifílicas, ou seja, moléculas que possuem em sua estrutura duas solubilidades diferentes associadas. Estas substâncias possuem, na mesma molécula, grupos polares (hidrofílicos), com afinidade pela água, e grupos apolares (hidrofóbicos) com afinidade por compostos orgânicos (entre eles, óleo), como mostra a Figura 2.1.

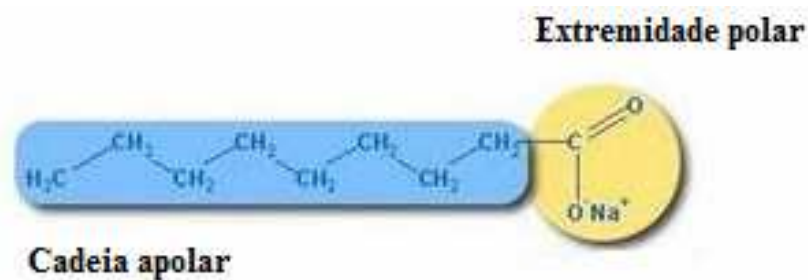


Figura 2.1 Molécula de tensoativo.

2.1.1 Caráter iônico dos tensoativos

Os tensoativos iônicos podem ser classificados em tensoativos catiônicos e aniônicos dependendo do tipo de íon liberado em meio aquoso.

2.1.1.1 - Tensoativo catiônicos

Os tensoativos catiônicos apresentam um grupo químico carregado positivamente. Na presença de água se dissociam formando cátions em sua parte polar. Os grupos mais comuns são os amínicos, geralmente encontrados nos amaciantes como pode ser observado na Figura 2.2.

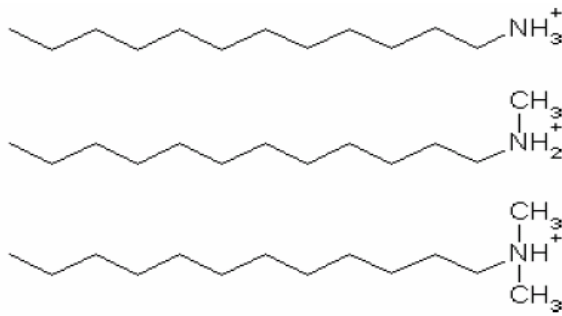


Figura 2.2 - Molécula de tensoativo catiônico

2.1.1.2 - Tensoativos aniônicos

Os tensoativos aniônicos apresentam grupo químico carregado negativamente. Na presença de água se dissociam formando ânions em sua parte polar. Seus radicais mais comuns são os grupos carboxílicos, sulfônicos e sulfatos, geralmente encontrados nos detergentes, umectantes, dispersantes e emulsionantes.

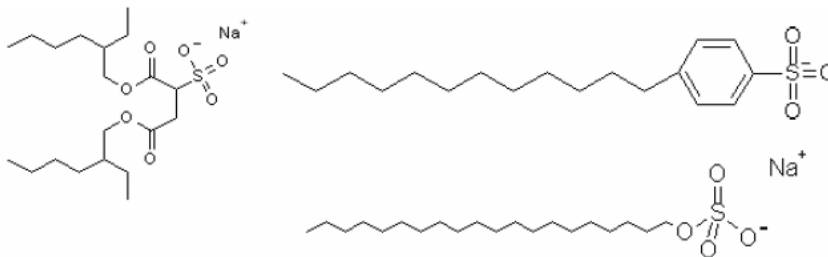


Figura 2.3: Molécula de tensoativo aniônico.

2.1.1.3 - Tensoativos não-iônicos

Em presença de água não se ionizam, logo não possuem carga. Os radicais mais comuns são: éteres, hidroxí e os ésteres.

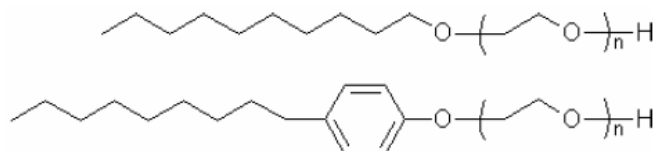


Figura 2.4: Molécula de tensoativo não-iônico.

2.1.1.4 - Tensoativos anfóteros

Em presença de água se ionizam podendo assumir caráter catiônicos ou aniônico dependendo do pH do meio.

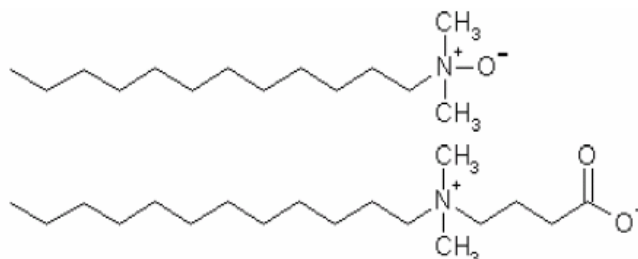


Figura 2.5: Molécula de tensoativo anfótero.

2.1.2 - Concentração Micelar Crítica

A concentração micelar crítica (c.m.c) é a concentração mínima de tensoativo para se formar micela que é uma característica de cada tensoativo e depende da temperatura, da natureza do meio e das impurezas presentes.

Podendo ser determinada através de mudanças bruscas no comportamento de algumas de suas propriedades físicas em solução, tais como: espalhamento de luz, viscosidade, condutividade elétrica, tensão superficial, pressão osmótica e capacidade de solubilização de solutos como mostra a Figura 2.6.

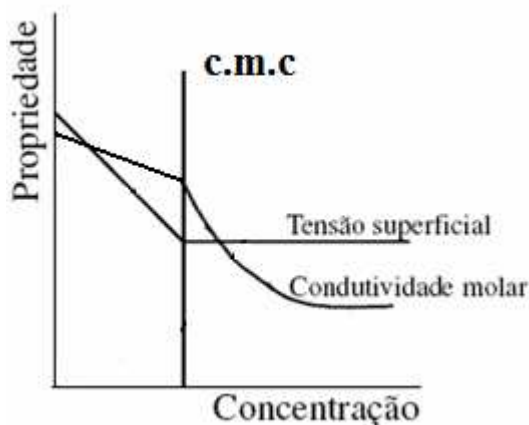


Figura 2.6: Determinação da c.m.c. utilizando algumas propriedades físicas.

Uma característica dos tensoativos é a capacidade de reduzir a tensão interfacial em meio aquoso. Isto ocorrer porque a parte polar (hidrofílica) do tensoativo tende a se orientar preferencialmente nas interfaces e a parte apolar (hidrofóbica) tende a ser repelida pela fase aquosa.

À medida que se aumenta a quantidade de tensoativo a ser dissolvida em um determinado solvente tende-se a um valor limite de concentração que determina a saturação na interface. A partir daí, as moléculas não podem mais se adsorver e se inicia o processo de formação espontânea de agregados moleculares chamados de micelas. Em um agregado iônico, a parte hidrofóbica do tensoativo se agrupa no interior da micela de forma a se ter um mínimo de superfície em contato com a água, enquanto que as extremidades polares ficam dirigidas para o meio aquoso, esta estrutura é denominada como *micela direta* (Figura 2.7 a). Quando ocorre o contrário, as cabeças polares voltadas para o centro e as cadeias carbônicas voltadas para o meio, a estrutura formada é denominada *micela inversa* (Figura 2.7 b). A formação dessas estruturas dependem do meio onde estão inseridas, ou seja, no primeiro temos óleo em água e no segundo água em óleo.

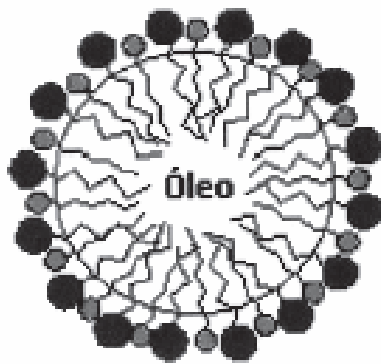


Figura 2.7 (a) Micela direta (O/A)

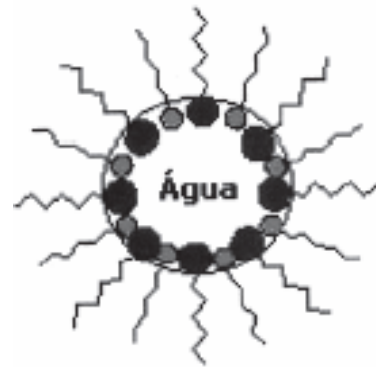


Figura 2.7 (b) Micela inversa (A/O)

Oliveira et al., (2004)

A Figura 2.8 mostra algumas estruturas de associação de micelas e formas de agregações entre as moléculas de tensoativo.

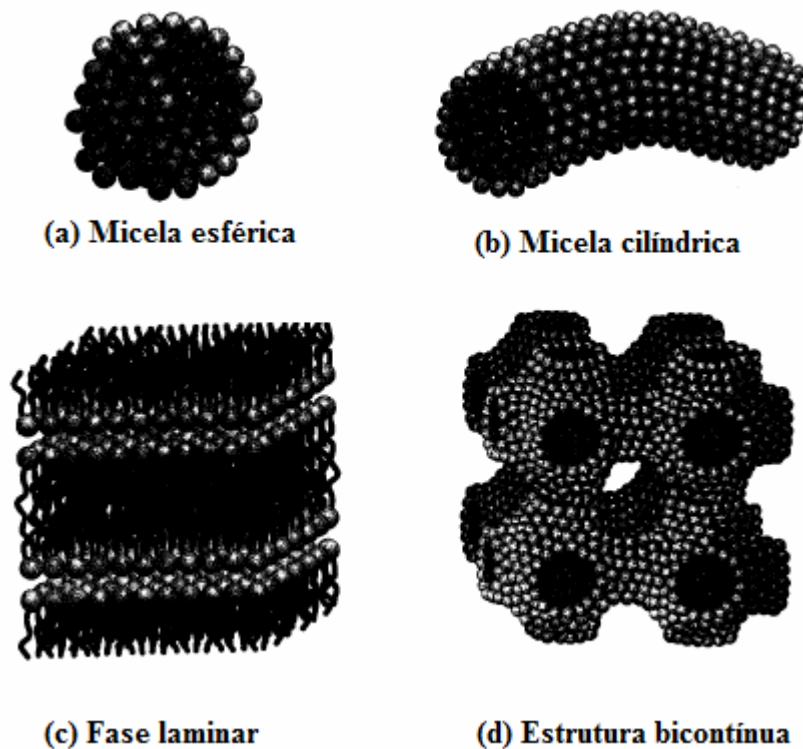


Figura 2.8: Representação de algumas estruturas de associação de micelas.

2.1.3 - Ponto de Turbidez

Os tensoativos não-iônicos utilizados nesse trabalho são constituídos por substâncias cujas moléculas, em solução aquosa, não se ionizam. A solubilidade destes tensoativos em água deve-se à presença, em moléculas, de grupamentos funcionais que possuem forte afinidade pela água. Exemplos comuns deste tipo de tensoativo são os nonifenóis etoxilados, alcoóis graxos etoxilados e o propileno glicol etoxilado.

Os tensoativos não-iônicos são caracterizados pelos pontos de névoa ou turbidez (Holmberg et al. 2004) . As soluções destes tensoativos turvam-se, quando aquecidas, formando duas fases a uma determinada temperatura e concentração (Figura 2.9). Isto diminui a solubilidade do tensoativo na solução, evidenciando cada vez mais a turbidez. O mínimo da curva onde temos a temperatura em função da concentração é chamado ponto de turbidez ou ponto crítico de separação de fases. Isto ocorre porque, acima do ponto de turbidez, há a formação de duas fases, uma com alta concentração de tensoativos, chamada fase de coacervato, e outra com baixa concentração de tensoativos, chamada de fase diluída, e esta separação em duas fases é, normalmente, acompanhada por um aumento da turbidez da solução, que pode ser observada

visualmente. Na fase diluída a concentração do tensoativo é próxima à da concentração micelar crítica (c.m.c).

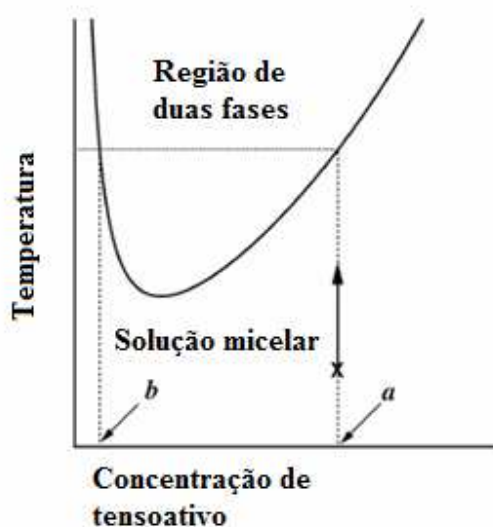


Figura 2.9: Representação do ponto de turbidez.

Quando aumenta a temperatura ocorre a formação de agregados proporcionando um comportamento diferenciado formando duas fases. O ponto (b) na Figura 2.9 representa uma solução micelar diluída enquanto o ponto (a) representa uma solução micelar concentrada. Onde a temperatura entre essas concentrações em equilíbrio corresponde à temperatura de turbidez.

2.1.4 - Ponto de Kraft

O *ponto de Kraft* é observado somente nos tensoativos iônicos, de modo que a partir de uma dada temperatura, sua solubilidade cresce exponencialmente. Somente acima deste valor, *temperatura de Kraft*, é que se inicia o processo de micelização (Rouviere e Faucompre, 1983). Isto é explicado pelo fato dos monômeros de tensoativo terem sua solubilidade limitada enquanto que as micelas são mais solúveis. Através da Figura 2.10 (Shinoda *et al.*, 1963), observa-se que abaixo do ponto de Kraft a solubilidade do tensoativo é muito baixa para micelização e os tensoativos se encontram sob a forma de monômeros. Para concentrações mais altas, em que a c.m.c. foi atingida, quando a temperatura aumenta, após a temperatura de Kraft, a solubilidade aumenta grandemente. Acima do ponto de Kraft, uma máxima redução na tensão superficial ou interfacial ocorre na c.m.c.

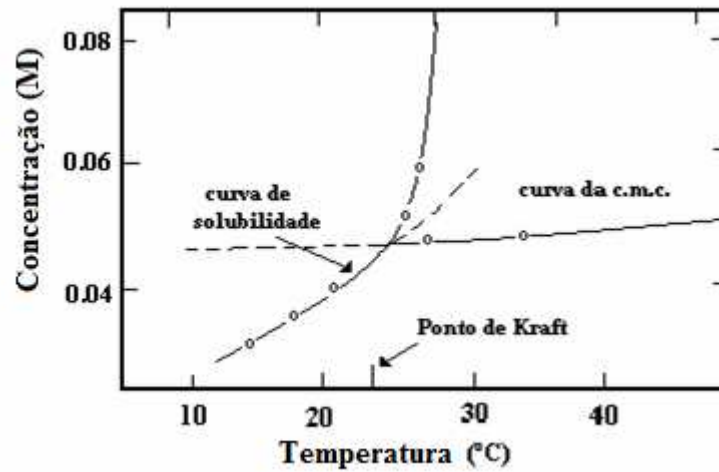


Figura 2.10 Representação do ponto de Kraft.

2.1.5 - Modelo de Flory-Huggins (Prausnitz et.al 1999)

O modelo matemático da termodinâmica de Flory-Huggins é utilizável em soluções poliméricas. Onde leva em consideração o tamanho da molécula, reajustando para uma nova entropia. Desta forma o resultado é uma equação para a energia livre de Gibbs para uma dada mistura de um polímero com um solvente. Onde a energia livre da mistura é determinada pela Equação (2.1).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.1)$$

Ajustando a energia livre da mistura para o modelo de Flory-Huggins temos a Equação (2.1).

$$\Delta G_m = RT[n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi_{12}] \quad (2.2)$$

A Figura 2.11 representa o modelo de Flory-Huggins para uma solução polimérica.

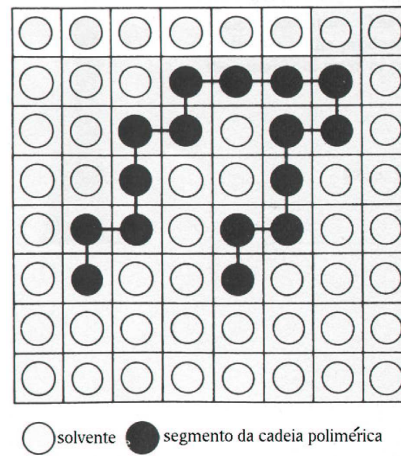


Figura 2.11 Mistura polimérica no modelo Flory-Huggins.

Avaliando a Figura 2.11 podemos observar como as moléculas se organizam, segundo o modelo de Flory-Huggins.

A entropia da mistura, segundo Flory-Huggins é dada pela Equação (2.3):

$$\Delta S_m = -k(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2) \quad (2.3)$$

Sendo de grande importância considerar o efeito das interações intermoleculares do solvente-solvente, monômero-monômero, monômero-solvente representadas por: w_{11} , w_{12} , w_{22} , respectivamente. Desta forma podemos calcular a energia da molécula, utilizando as Equações (2.4 e 2.5).

$$\Delta w = w_{12} - \frac{1}{2}(w_{22} + w_{11}) \quad (2.6)$$

$$xN_2 z \phi_1 = N_1 \phi_2 z \quad (2.7)$$

Sendo assim o parâmetro de Flory-Huggins foi determinado através das Equações (2.8 e 2.9):

$$\Delta H_m = N_1 z \phi_2 \Delta w \quad (2.8)$$

$$\chi_{12} = \frac{z \Delta w}{kT} \quad (2.9)$$

Onde:

χ_{12} = Parâmetro de Flory-Huggins

Para deduzi a entropia da mistura polimérica foram utilizadas as combinações da Equações (2.10, 2.11 e 2.12), resultando na Equação (2.13).

$$N = N_1 + xN_2 \quad (2.10) \quad \phi_1 = \frac{N_1}{N} \quad (2.11) \quad \phi_2 = \frac{xN_2}{N} \quad (2.12)$$

$$\Delta S_m = -k[N_1 \ln(N_1 / N) + N_2 \ln(xN_2 / N)] \quad (2.13)$$

Substituindo as Equações (2.11 e 2.12) em (2.13), temos a Equação (2.14) que representa a entropia da mistura.

$$\Delta S_m = -k[N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2] \quad (2.14)$$

Chegamos então na a Equação (2.15) que representa a energia livre de Gibbs da mistura.

$$\Delta G_m = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi_{12}) \quad (2.15)$$

Dessa forma podemos descrever o potencial químico como sendo a derivada da energia livre, representada pela Equação (2.17).

$$\Delta \mu = \frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_1} \quad (2.17)$$

Onde a derivada da energia livre com relação ao número de moles do solvente está representada na Equação (2.18):

$$\frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_1} = RT(\chi_{12} \phi_2^2 + \ln(1 - \phi_2) + (1 - 1/N)\phi_2) \quad (2.18)$$

2.1.6 Modelo empírico de equilíbrio sólido-líquido (ESL)

O modelo empírico de equilíbrio sólido-líquido (ESL) baseia-se na seguinte hipótese que a solubilidade do solvente na fase sólida é negligenciada (Prausnitz et al.,199). Então a equação de equilíbrio e dada por:

$$x_2 = \frac{f_2^s}{\gamma_2 \cdot f_2^l} \quad (2.19)$$

f_2^s = Fugacidade na fase sólida

f_2^l = Fugacidade na fase líquida subcongelada

Estas duas fugacidades dependem somente das propriedades do soluto (componente 2). Elas são independentes da natureza do solvente. As fugacidades podem ser calculadas por um ciclo termodinâmico representado pela Figura 2.12. Onde a energia livre de Gibbs do componente 2 indo do ponto *a* até o ponto *d*, representa as fugacidades do sólido e do líquido subcongelado.

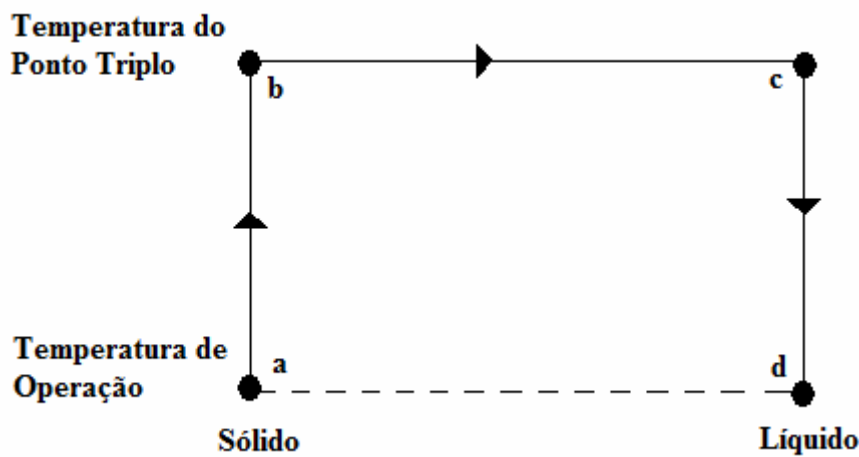


Figura 2.12 Ciclo termodinâmico para calcular a fugacidade do líquido subcongelado.

Para efeito de simplificação o sub-escrito 2 foi omitido na Equação 2.20.

$$\Delta G_{a \rightarrow d} = RT \ln \frac{f^l}{f^s} \quad (2.20)$$

Esta energia de Gibbs pode ser representada pela Equação 2.21.

$$\Delta G_{a \rightarrow d} = \Delta H_{a \rightarrow d} - T \Delta S_{a \rightarrow d} \quad (2.21)$$

De acordo com o ciclo termodinâmico representado pela Figura 2.12, pode-se subdividir a trajetória a→d por uma trajetória alternativa a→b→c→d para a entalpia. Sendo representada pela Equação 2.22.

$$\Delta H_{a \rightarrow d} = \Delta H_{a \rightarrow b} + \Delta H_{b \rightarrow c} + \Delta H_{c \rightarrow d} \quad (2.22)$$

A Equação 2.22 pode ser representada em termos da capacidade calorífica C_p e a entalpia de fusão ΔH^f reescrevendo para a Equação 2.23.

$$\Delta G_{a \rightarrow d} = \Delta H_{T_t}^f + \int_{T_t}^T \Delta C_p dt \quad (2.23)$$

Onde $\Delta C_p \equiv C_p(\text{Líquido}) - C_p(\text{Sólido})$ e T_t é a temperatura do ponto triplo. A entropia pode ser obtida semelhante a entalpia. Temos a seguinte Equação 2.24

$$\Delta S_{a \rightarrow d} = \Delta S_{a \rightarrow b} + \Delta S_{b \rightarrow c} + \Delta S_{c \rightarrow d} \quad (2.24)$$

A Equação 2.24 pode ser representada em termos da capacidade calorífica C_p e a entropia de fusão ΔS^f reescrevendo para a Equação 2.25.

$$\Delta S_{a \rightarrow d} = \Delta S_{T_t}^f + \int_{T_t}^T \frac{\Delta C_p}{T} dt \quad (2.25)$$

No ponto triplo a entropia de fusão ΔS^f é:

$$\Delta S^f = \frac{\Delta H^f}{T_t} \quad (2.26)$$

Substituindo as Equações (2.21),(2.23),(2.25) e (2.26) em (2.20) e assumindo que ΔC_p é constante quando a temperatura T tende a temperatura do ponto triplo ($T \rightarrow T_t$). Tem-se a seguinte equação:

$$\ln \frac{f^l}{f^s} = \frac{\Delta H^f}{RT_f} \left(\frac{T_f}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta c_p}{R} \left(\frac{T_f}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta c_p}{R} \ln \frac{T_f}{T} \quad (2.27)$$

A equação 2.27 expressa a fugacidade do líquido subcongelado em uma temperatura T em termos de propriedades termodinâmicas mesuráveis.

Para se obter o modelo empírico de (ESL) foi feita uma analogia com a Equação 2.27. Considerando o efeito do empacotamento das moléculas de tensoativo formando cristais líquidos podemos afirmar que a fugacidade da fase líquida pode ser estimada por uma equação de estado e em seguida utilizada para se determinar a fugacidade da fase sólida, correlacionando com as propriedades físicas dos componentes da mistura.

Ajustando a Equação 2.27 temos a Equação 2.28

$$\ln \frac{f^s}{f^l} = \frac{\Delta H^f}{RT_f} \left[\left(1 - \frac{T_f}{T} \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \left(1 - \frac{T_f}{T} + \ln \frac{T_f}{T} \right) \right] \quad (2.28)$$

O modelo empírico para o tensoativo foi representado pela Equação 2.28 com o truncamento para o 1º termo considerando a fugacidade na fase líquida f^l igual a fração mássica na fase diluída e a fugacidade na fase sólida f^s igual a fração mássica na fase coacervato(fase mais concentrada) e considerando que a variação da capacidade calorífica do tensoativo é mínima. Obtendo-se a seguinte equação empírica:

$$\ln \frac{X_c}{X_D} = \frac{\Delta H^c}{RT_c} \left(1 - \frac{T_c}{T} \right) \quad (2.29)$$

Para este modelo os parâmetros T_c e ΔH^c correspondem a temperatura mínima e entalpia mínima para formação de duas fases para o ponto de turbidez do tensoativo não-iônico.

CAPÍTULO 3
ESTADO DA ARTE

Capítulo 3 – Estado da arte

O estudo do ponto de turbidez ou ponto de névoa é realizado experimentalmente através da separação de fases já foi realizado com diversos objetivos e metodologias como podemos observar nos estudos citados neste capítulo.

Al-Ghamdi et al., (1997) realizaram um estudo para avaliar o efeito do ponto de turbidez de tensoativos não-iônicos da família do Triton-X (octilfenolpolietoxilado) em campos petrolíferos. Também foram avaliados outros aditivos, como alcoóis de cadeia curta, uréia e tensoativos aniônicos, para aumentar o ponto de turbidez destes tensoativos sob as condições do reservatório. Os resultados obtidos neste estudo indicaram que os produtos químicos do campo petrolífero afetaram o ponto de turbidez dos tensoativos não-iônicos, e o efeito depende do grau de etoxilação do tensoativo. Nas concentrações ácidas maiores do que 1% em massa, o ácido clorídrico ou acético elevou o ponto de turbidez. Os alcalóides diminuíram no ponto de turbidez dos tensoativos não-iônicos. Este efeito foi melhorado na presença do cloreto de sódio. Com a adição de um polímero aniônico às soluções alcalinas de Triton X-100, aumentou um pouco o ponto de turbidez. A adição de uréia ou metanol aumentou o ponto de turbidez. Os resultados obtidos indicam que a maioria de produtos químicos do campo petrolífero diminui o ponto turbidez dos tensoativos não-iônicos. Vários aditivos podem ser usados para diminuir o ponto de turbidez. Onde a turbidez é função do grau de etoxilação do tensoativo, da salinidade e do pH da solução de tensoativo.

Rudolph et al. (2000), realizaram uma modelagem termodinâmica dos tensoativos não-iônicos utilizando as equações de Peng-Robinson e o modelo UNIQUAC para descrever o comportamento das curvas do ponto de turbidez, utilizando várias pressões até 80MPa. Foram obtidas curvas do ponto de turbidez em função da concentração correlacionadas com a energia livre em excesso. Por fim a temperatura de turbidez ficou no intervalo de 315K a 355, ou seja, resultados satisfatórios que caracterizam o ponto de turbidez. Entretanto para o ponto de mínimo o modelo não descreve bem o comportamento.

Mu et al., (2000) utilizaram além do ponto de turbidez a fluorescência e a viscosidade como métodos de determinação da c. m. c. Os autores concluíram que o é mais fácil de determinar a c.m.c., utilizando o ponto de turbidez do que com a fluorescência e a viscosidade, podendo esses serem utilizados como métodos secundários.

Schott (2002) realizou um estudo sobre o efeito de aditivos no ponto de turbidez em tensoativos não-iônicos, variando o seu grau de etoxilação. Verificou-se que o ponto de turbidez aumenta proporcionalmente com o grau de etoxilação. O NaNO_3 foi utilizado como aditivo, onde foi verificado uma diminuição no ponto de turbidez com o aumento da sua concentração.

Inoue et al. (2003), determinaram a temperatura do ponto de turbidez de misturas de tensoativos de polioxietileno (tensoativo não-iônico) e fizeram uma modelagem termodinâmica, utilizando o modelo de Flory-Huggins. O método experimental utilizado para a determinação do ponto de turbidez foi o método visual. Desta forma obtiveram as curvas do ponto de turbidez e aplicaram o modelo de Flory-Huggins para descrever o comportamento termodinâmico destas misturas de tensoativos.

Duarte et al. (2005) realizaram estudos sobre extração de compostos orgânicos homólogos e isômeros utilizando o ponto de turbidez para promover a separação de fases. Os agentes extratores utilizados pelos autores foram (Triton X-100 e Triton X-114) que são tensoativos não-iônicos. Um dispositivo óptico, que contém uma luz e um detector que permite captar os pontos de turbidez por elevação da temperatura foi utilizado. Os resultados de extração obtidos através do ponto de turbidez foram bons, sendo uma técnica eficaz que possibilita a extração de diversos compostos orgânicos.

Letellier et al., (2008) fizeram uma abordagem utilizando o modelo da pseudo-fase para descrever o comportamento dos tensoativos e determinar a concentração micelar crítica sendo correlacionada com a equação de Gibbs-Duhem que permite encontrar o potencial químico das duas fases (diluída e coarcevat).

Inoue et al., (2008) determinaram a temperatura do ponto de turbidez do polioxietileno (tensoativo não-iônico) com a adição de líquidos iônicos. O líquido iônico tem a finalidade de fazer com que o tensoativo reduza a afinidade com a água, melhorando a separação das fases diluída e coarcevat, evidenciando cada vez mais o fenômeno do ponto de turbidez. A metodologia experimental consistiu na determinação da turbidez das soluções contendo tensoativo e líquido iônico. O espectrofluorômetro foi o equipamento utilizado, experimentalmente, para medir a turbidez das soluções de tensoativos contendo líquidos iônicos. Posteriormente foi aplicado o modelo de Flory-Huggins, que se baseia na separação de polímeros em solução.

Taechangam et al.,(2009), realizaram um estudo sobre a extração de fenol, utilizando tensoativos não-iônicos (etoxilados), através do ponto de turbidez. O material orgânico tende a migrar para a região que contém uma concentração rica em tensoativo, promovendo, desta forma, a extração deste material. Os autores empregaram um método de extração líquido-líquido por ponto de turbidez, onde foi investigado o efeito da estrutura do tensoativo em parâmetros importantes do equilíbrio, como o ponto de turbidez, volume da fração de coacervato e as relações da fração do fenol e do tensoativo para o álcool etoxilado. Os efeitos do grau de polimerização no grupo do polietoxilados (número do EO) assim como o tamanho da cadeia hidrofóbica (número do carbono do alquil) foram analisados. A constante de equilíbrio de solubilização aumenta com o número de etoxilações (EO). Um modelo foi desenvolvido para prever a relação da fração de fenol em uma determinada temperatura para qualquer tipo tensoativo.

Li et al., (2009) investigaram os efeitos de vários aditivos que incluem sais inorgânicos, tensoativos não-iônicos e iônicos, polímeros solúveis em água e alcoóis nos pontos de turbidez de três tensoativos não-iônicos, Tergitol 15-S-7, Neodol 25-7 e Tergitol 15-S-9. Os pontos de turbidez destes tensoativos eram funções de suas concentrações e das concentrações dos aditivos. A presença de dois tensoativos iônicos, dodecil sulfato de sódio (SDS) e brometo trimetil cetílico de amônia (CTAB), aumentou o ponto de turbidez da solução micelar com 1% em massa de Tergitol 15-S-7. A adição de polímeros solúveis em água diminuiu o ponto de turbidez. Quanto à adição de sais inorgânicos, estes podem aumentar ou diminuir os pontos de turbidez. Entretanto, o efeito de um aditivo como o álcool, no ponto de turbidez, foi dependente do comprimento da sua cadeia ou de sua solubilidade em água.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

Capítulo 4 - Materiais e métodos

Nesse trabalho serão utilizados os tensoativos não-iônicos, variando os seus graus de etoxilação. O nonilfenol etoxilado (NFP) é obtido através da reação de nonilfenol com óxido de eteno. Em função do grau de etoxilação, se obtém produtos que exibem diferentes valores de BHL (balanço hidrófilo-lipófilo). Os nonilfenóis etoxilado podem ser representados pela seguinte fórmula estrutural (Figura 4.1):

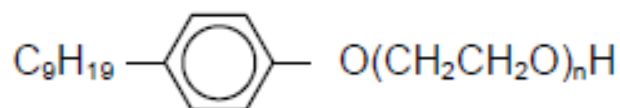


Figura 4.1: Fórmula estrutural dos nonilfenóispolietoxilados.

onde: n representa o número de mols de óxido de eteno por mol de nonilfenol (grau de etoxilação). A Tabela 4.1 representa as propriedades físico-químicas dos tensoativos nonilfenóis etoxilados.

Tabela 4.1: Propriedades físico-químicas dos tensoativos nonilfenóispolietoxilados.

NFP	95	100	110	120	130
Nº de mols de óxido					
de	9,5	10	11	12	13
eteno/ mol de base					
Peso molecular, g/mol	617	656	701	733	758
HLB calculado	13	13,3	13,7	14,1	14,4
Densidade, 25/4°C	1,06	1,06	1,07	1,07	1,08
		235-	240-		260-
Viscosidade, 25°C, cP	230-270	270	280	240-280	300

4.1 Materiais e equipamentos

Os reagentes utilizados foram o nonilfenolpolietoxilado variando o grau de etoxilações (9,5;10;11;12 e 13).

Os equipamentos utilizados foram um banho termostático, um termopar (calibrado no Laboratório de metrologia da UFRN), um sensor de temperatura, uma célula encamisada com a capacidade volumétrica de 30 ml, um agitador magnético e um turbidímetro mettler.

A Figura 4.2 mostra o esquema do aparato experimental para determinação do ponto de turbidez.

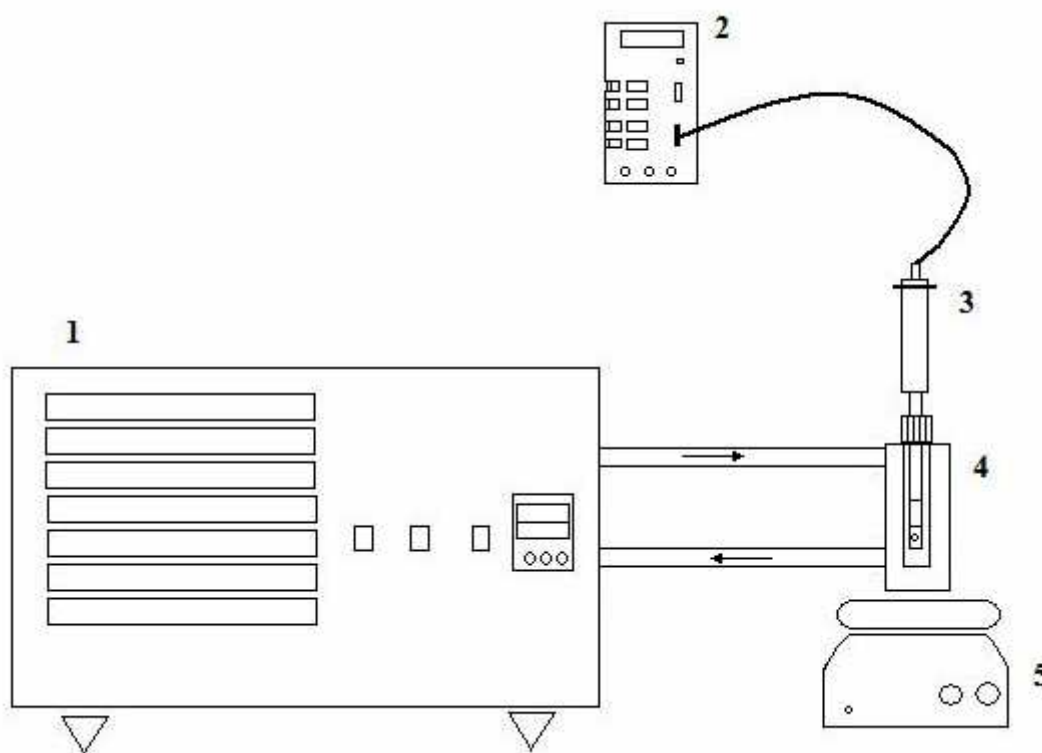


Figura 4.2: Esquema e ilustração do aparato experimental para determinação dos dados de turbidez.

(1) Banho termostático; (2) Termopar, (3) Sensor de temperatura; (4) Célula de equilíbrio encamisada de vidro; (5) Agitador magnético.

4.2 Metodologia

O método empregado para determinação do ponto de turbidez foi o método visual também utilizado por Inoue et.al ,(2008).

Os tensoativos não-iônicos utilizados foram os nonilfenóispolietoxilados 9,5; 10; 11; 12 e 130. A metodologia experimental consistiu na preparação de soluções sintéticas de 0,25%, 0,5%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7% 8%, 9%, 10%, 12,5% 15%, 17% e 20% em massa de tensoativo Posteriormente estas soluções foram homogeneizadas em agitadores magnéticos. Em seguida foram colocadas em uma célula encamisada e submetidas a agitação através de uma barra magnética para manter a solução homogenizada, esse aparato experimental foi conectado a um banho termostático. No decorrer dos experimentos a temperatura do banho foi aumentada gradativamente ao passo que a temperatura de turbidez da solução foi verificada através de um termopar (Salvterm 700K- SALCAS), onde o mesmo foi calibrado pelo laboratório de metrologia da UFRN. Para efeito de confirmação do ponto de turbidez as soluções foram resfriadas até que se tornassem límpida novamente e depois foi aquecida até a temperatura de turbidez como propósito de confirmação. Foi também utilizado o método fotovoltáico através do turbidímetro Metler, para efeito comparativo como o método visual. A Figura 4.3 mostra o fenômeno da turbidez quando a solução de tensoativo é aquecida.



Figura 4.3 Representação visual na formação do ponto de turbidez.

4.2.1 Modelo empírico de equilíbrio sólido-líquido (ESL)

A modelagem termodinâmica dos tensoativos baseia-se no equilíbrio sólido-líquido, visto que os tensoativos na fase mais concentrada se comportam como substâncias sólidas, sendo consideradas como cristais líquidos. Desta forma o modelo empírico baseia-se na Equação 4.1.(Prausnitz et.al 1999), descrita nos aspectos teóricos.

$$\ln \frac{f^s}{f^l} = \frac{\Delta H^f}{RT_f} \left[\left(1 - \frac{T_f}{T} \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \left(1 - \frac{T_f}{T} + \ln \frac{T_f}{T} \right) \right] \quad (4.1)$$

4.2.1.1 Modelagem dos dados utilizando o modelo empírico do ESL

O tratamento dos dados experimentais foi realizado, utilizando o software (STATISTICA 7), dessa forma conseguimos obter parâmetros correlacionados termodinamicamente com as curvas dos pontos de turbidez obtidas experimentalmente.

A Figura 4.4 abaixo mostra a interface do software (STATISTICA-7).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Xd	Xc	K	T	Var5	Var6	Var7	Var8	Var9	Var10
1	0,00011	0,003041	269,3701	331,45						
2	0,00074	0,002711	36,66683	330,95						
3	0,000137	0,002386	17,47604	330,45						
4	0,000212	0,002063	9,742497	329,85						
5	0,000274	0,0018	6,557273	329,35						
6	0,000298	0,001747	5,854615	329,25						
7	0,000418	0,001529	3,668651	328,75						
8	0,000475	0,001442	3,036942	328,55						
9	0,00066	0,001262	2,252878	328,25						
10	0,000849	0,001142	1,345408	328,05						

Figura 4.4: Interface do software (STATISTICA-7).

O *STATISTICA-7* foi utilizado para gerar os parâmetros termodinâmicos para os tensoativos utilizando a Equação (4.2) que baseia-se na Equação (4.1) com o truncamento para o 1º termo considerando a fugacidade na fase líquida (f^l) igual a fração mássica na fase

diluída e a fugacidade na fase sólida (f^s) igual a fração mássica na fase coacervato (fase mais concentrada). Também foi considerado que a variação da capacidade calorífica do tensoativo é mínima, portanto a Equação (4.1) se resume na Equação (4.2):

$$\ln \frac{X_c}{X_D} = \frac{\Delta H^c}{RT_c} \left(1 - \frac{T_c}{T} \right) \quad (4.2)$$

Para facilitar a entrada dos dados no Statística considerou-se, os parâmetros da Equação (4.2) como A, B e K, onde estes parâmetros foram estimados utilizando uma regressão não-linear pelo método *Quasi-Newton*.

$$A = \frac{\Delta H^c}{R} \quad (\text{K})$$

$$B = T_c \quad (\text{K})$$

$$K = \frac{X_c}{X_D}$$

Onde o K é a variável dependente dos parâmetros A e B. Sendo a constante K representa a relação da fração mássica da fase mais diluída pela fase mais concentrada, mostrada na Equação (4.3)

$$K = \exp \left[\left(\frac{A}{B} \right) \left(1 - \frac{B}{T} \right) \right] \quad (4.3)$$

A Equação (4.3) foi inserida no software (STATISTICA-7), realizando-se uma aproximação não-linear. Por conseguinte foram obtidas a entalpia (ΔH^c) e a temperatura de coarcevação, que variam de acordo com o tipo de tensoativo e o grau de etoxilação. Esses parâmetros determinados representam os valores mínimos para a formação de duas fases.

A Equação (4.4) representa a temperatura de turbidez. Sendo esta a temperatura de equilíbrio entre as concentrações da fase diluída e da fase mais concentrada.

$$T_{Turb} = \frac{T_c}{1 - \left[\ln \left(\frac{X_c}{X_D} \right) \left(\frac{RT_c}{\Delta H^c} \right) \right]} \quad (4.4)$$

4.2.1.2 Análise comparativa utilizando o modelo de Flory-Huggins

Para realizar a análise comparativa dos modelos de (ESL) com o de Flory-Huggins utilizou-se a Equação (4.5), segundo Inoue et.al (2003) .Onde foram estimados os seguintes parâmetros: entalpia e entropia da mistura bem como o número de agregados da moléculas, representados por: H_{12}, S_{12} e N , respectivamente.

$$\mu_1^m - \mu_1^d = \frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_1} \quad (4.5)$$

Onde o potencial químico da fase mais concentrada é dada pela Equação 4.6

$$\mu_1^m = \mu_1^d + \frac{RT}{\beta} \left[\ln(1 - \phi_m) + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \phi_m - \frac{\omega_{12}}{RT} \phi_m^2 \right] \quad (4.6)$$

Sendo ω_{12} o parâmetro de interação entre as moléculas de tensoativo e água. Representado pela equação 4.7

$$\omega_{12} = H_{12} - TS_{12} \quad (4.7)$$

β = Número de moléculas da água

Substituindo a Equação 4.7 em 4.6 e ajustando temos a Equação 4.8.

$$\frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_1} = \frac{RT}{\beta} \left[\ln(1 - \phi_m) + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \phi_m - \frac{H_{12} \phi_m^2}{RT} + \frac{S_{12} \phi_m^2}{R} \right] \quad (4.8)$$

Como no equilíbrio o potencial químico para o componente 1 na fase diluída é igual ao potencial químico na fase mais concentrada $\mu_1^d = \mu_1^m$. Como o potencial químico é constante a derivada da energia livre de Gibbs é igual a zero. Obtendo assim a equação (4.9)

$$T_{urb} = \frac{H_{12} \phi_m^2}{R \left[\ln(1 - \phi_m) + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \phi_m \right] + S_{12} \phi_m^2} \quad (4.9)$$

Onde:

H_{12} = Entalpia da interação entre o tensoativo e a água

S_{12} = Entropia da interação entre o tensoativo e a água

N = Número de agregações do tensoativo

ϕ_m = fração volumétrica do soluto

μ_1^m = Potencial químico do componente 1 na fase mais concentrada

μ_1^d = Potencial químico do componente 1 na fase mais diluída

A estimativa foi realizada analisando o somatório do desvio mínimo entre a temperatura de turbidez obtida experimentalmente e a temperatura de turbidez obtida pelo modelo de Flory-Huggins. Desta forma foi feito um cálculo interativo em linguagem VBA (Visual Basic for Applications). A Equação (4.10) descreve o somatório dos desvios mínimos.

$$\sum = (\sum (T_{exp} - T_{calc})^2) / n \tag{4.10}$$

A Figura 4.6 mostra uma planilha no EXCEL com a estimação dos parâmetros da entalpia e entropia da Equação (4.9) do modelo de Flory-Huggins, utilizando um cálculo interativo em linguagem VBA.

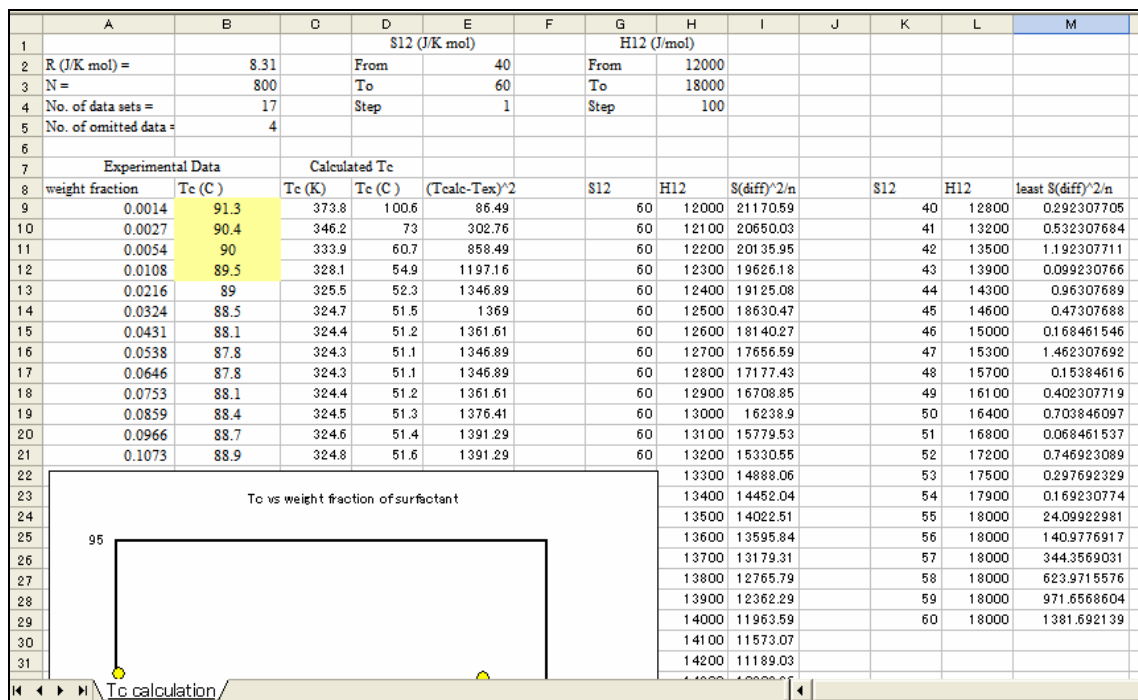


Figura 4.5: Planilha com os dados experimentais e os calculados.

O código fonte é utilizado para realizar a interação dos dados da temperatura de turbidez obtidos experimentalmente e os calculados pelo modelo de Flory-Huggins como pode ser observado no anexo na Figura 1.

As Figuras 2 e 3 no anexo mostram as sub rotinas 1 e 2 que são utilizadas para representar as Equações (4.9) e (4.10) da linguagem VBA que representam a temperatura calculada pelo modelo de Flory-Huggins e o somatório dos desvios mínimos, respectivamente.

A Figura 4.6 ilustra a comparação dos resultados da temperatura de turbidez obtidos experimentalmente e após a aplicação do modelo de Flory-Huggins (calculado).

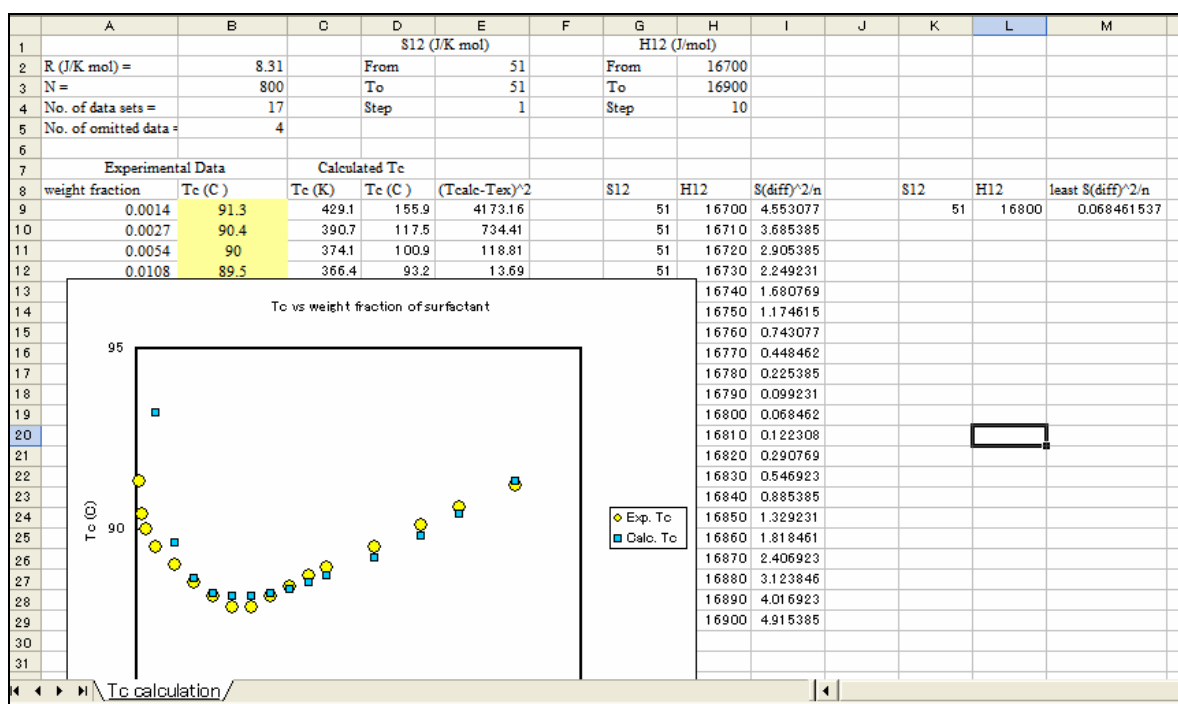
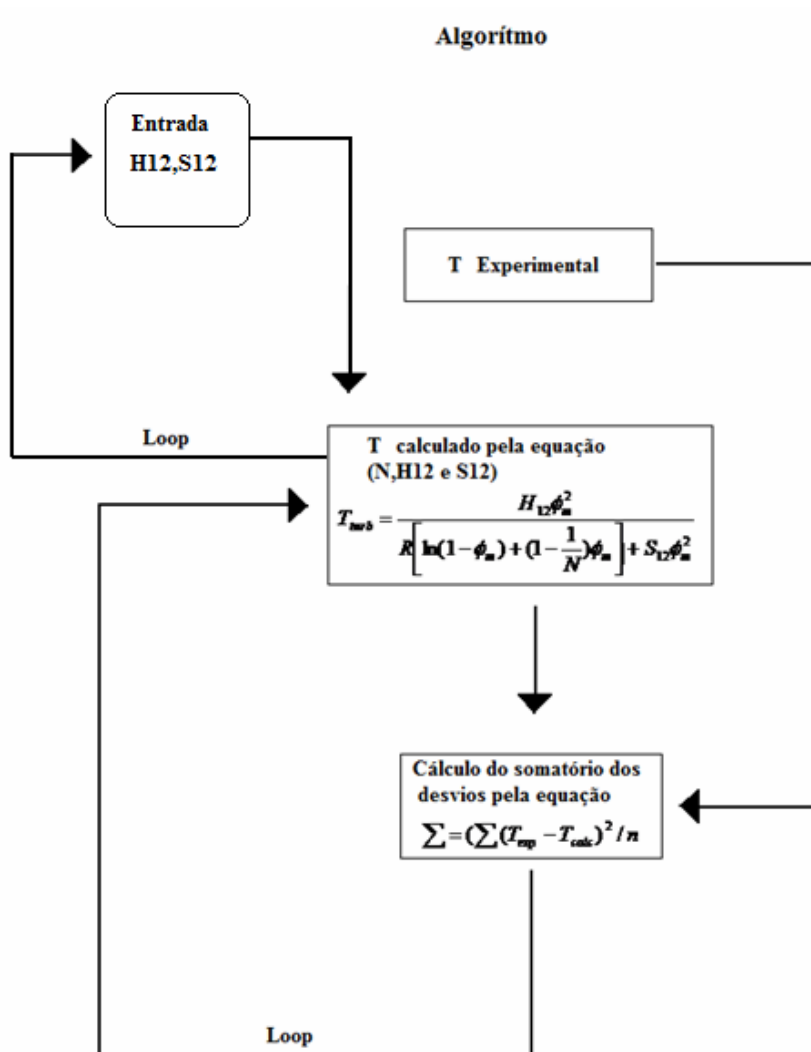


Figura 4.6: Resultados da temperatura de turbidez obtidos experimentalmente e pelo modelo de Flory-Huggins.

A Figura 4.7 mostra a sequência lógica do algoritmo para o modelo de Flory-Huggins.



A Figura 4.7 Esquema do Algoritmo

A metodologia para determinação dos parâmetros da Equação (4.9) consiste em encontrar uma combinação do modelo de Flory-Huggins que apresente um menor valor de desvio mínimo entre os dados experimentais e os calculados. Inicialmente foi fixado um valor de 800 para o número de agregações das moléculas (N) Inoue et al. (2003), variando a entalpia do solvente/tensoativo (H_{12}) entre 12.000 a 18.000 J/mol com um acréscimo de 100 para cada valor estimado. A entropia do sistema solvente/tensoativo (S_{12}) foi estudada no intervalo de 40 até 60 J/mol.K com o acréscimo de 1 para cada valor estimado.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Capítulo 5 - Resultados e discussão

5.1 - Análise experimental do ponto de turbidez

A análise da modelagem tem a finalidade de reproduzir a curva característica do ponto de turbidez do tensoativo representado pela Figura 5.1.

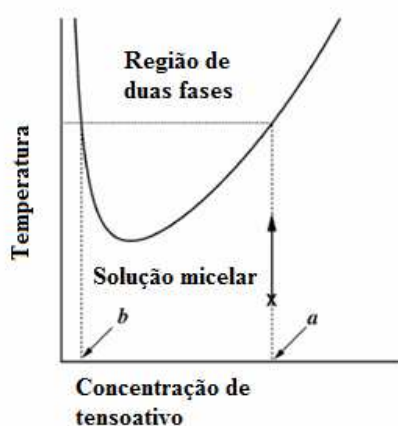


Figura 5.1: Curva do ponto de turbidez do tensoativo não-iônico.

O ponto b representa a concentração na fase diluída encontra-se em equilíbrio com a fase mais concentrada representada pelo ponto a. Nestas concentrações a temperatura de equilíbrio é equivalente a temperatura de turbidez.

A Tabela 1, em anexo mostra os dados de temperatura do ponto de turbidez obtidos experimentalmente para os tensoativos Ultralex-95, 100, 110, 120 e 130. Avaliando a Tabela 1, em anexo ,podemos observar que as temperaturas de turbidez aumentam com o grau de etoxilação do tensoativo.

Os dados experimentais obtidos pelo método visual representam as médias das temperaturas. As Figuras 5.2 a 5.6 mostram os pontos de turbidez experimentais para os Nonilfenóispolietoxilado (NFP) 95, 100, 110, 120 e 130 em diferentes concentrações mássicas (0,25%, 0,5%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7% 8%, 9%, 10%, 12,5% 15%, 17% e 20%) para cada concentração foram feito seis ensaios experimentais.

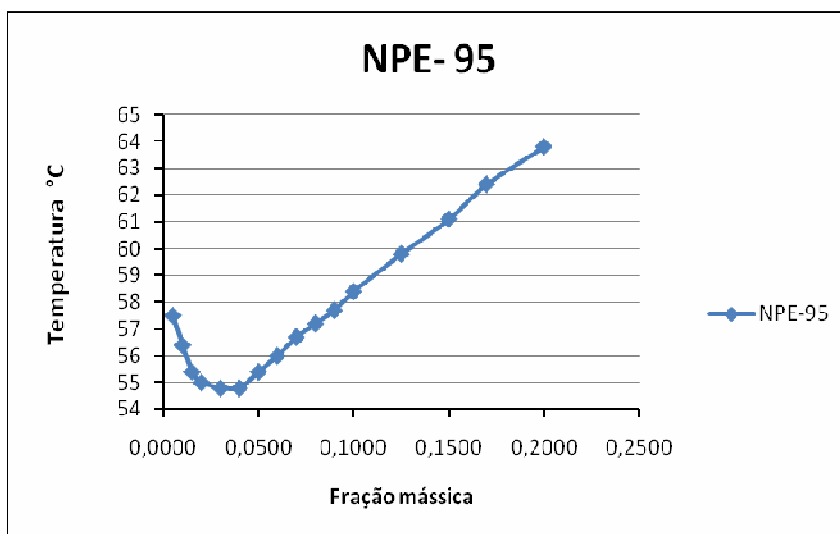


Figura 5.2: Ponto de turbidez para o NPE-95

Avaliando a Figura 5.2, podemos observar que para o NPE-95 verifica-se que o ponto de mínimo está entre 0,03 e 0,04 em porcentagem mássica.

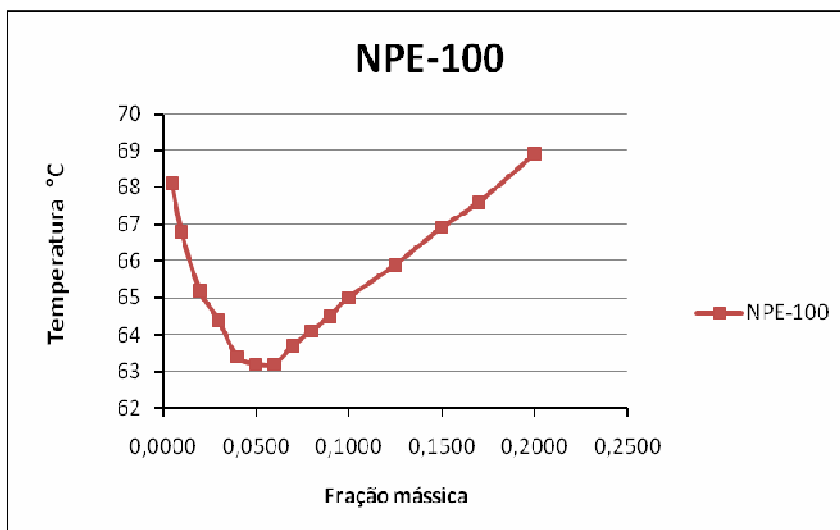


Figura 5.3: Ponto de turbidez NPE-100

Na Figura 5.3 verificou-se, que o ponto de turbidez teve um aumento de aproximadamente 10 °C para fase diluída e para fase mais concentrada teve uma média de aproximadamente 6,1 °C. Comparando-se com o Ultranax-95 observa-se também que o ponto de mínimo foi deslocado no intervalo de 0,05 a 0,06 em porcentagem mássica, aproximadamente.

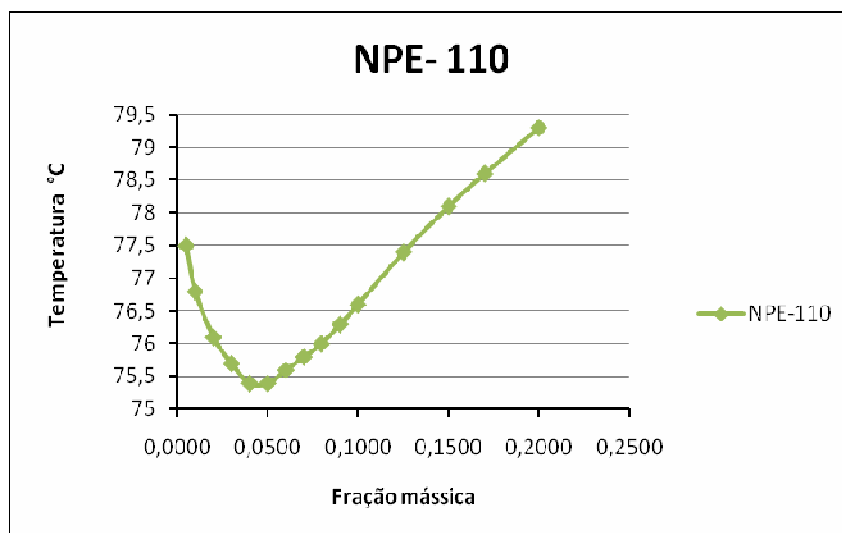


Figura 5.4: Ponto de turbidez para o Ultranax-110

Avaliando a Figura 5.4 podemos observar que para o NPE-110 o ponto de mínimo da temperatura de turbidez está entre 0,03 e 0,04 em porcentagem mássica. Comparando-se com o Ultranex-100 a variação média da temperatura de turbidez entre eles é de aproximadamente 11,4 °C, confirmando o aumento da temperatura de turbidez com o aumento do grau de etoxilação do tensoativo. Esse fato pode ser explicado devido ao aumento do impedimento espacial causado pelo crescimento do tamanho das moléculas de tensoativo.

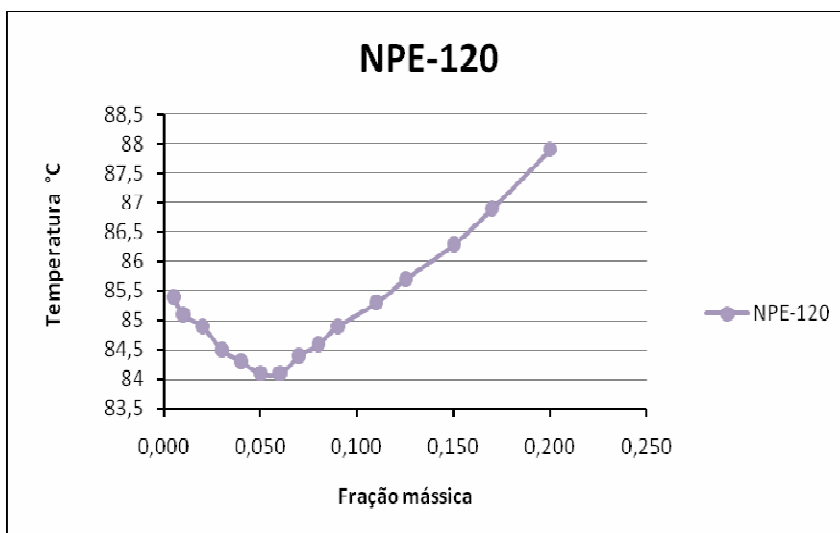


Figura 5.5: Ponto de turbidez para o Ultranex-120

Para o Ultranex-120 (Figura 5.5) o ponto de mínimo foi determinado no intervalo de 0,05 a 0,06 e a variação média entre o Ultranex-110 e o Ultranex-120 é de aproximadamente 8,44 °C.

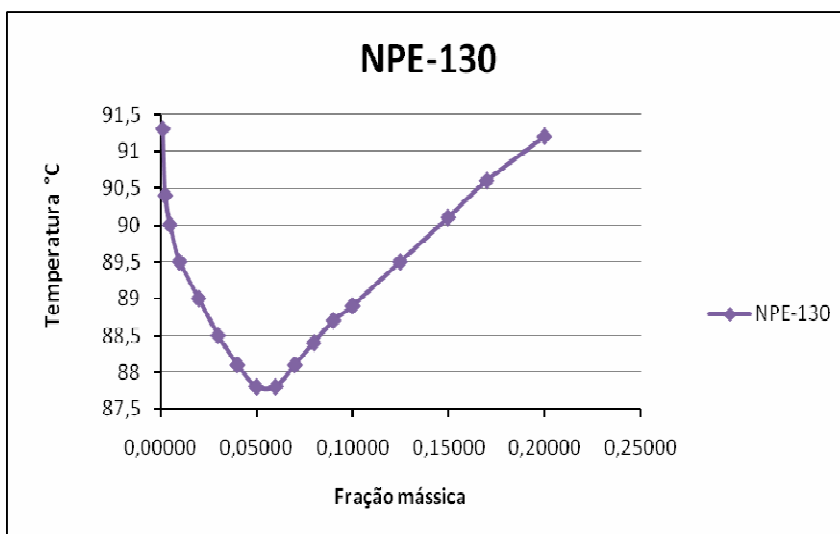


Figura 5.6: Ponto de turbidez do Ultranex-130

Podemos observar através da Figura 5.6 que para o tensoativo NPE-130 o ponto de mínimo esta no intervalo de 0,05 e 0,06 em porcentagem mássica e que a variação média entre o Ultranex-120 e o Ultranex-130 é de aproximadamente 3,6 °C.

A Figura 4.7 mostra a temperatura de turbidez para os tensoativos Ultranex 95, 100, 110, 120 e 130.

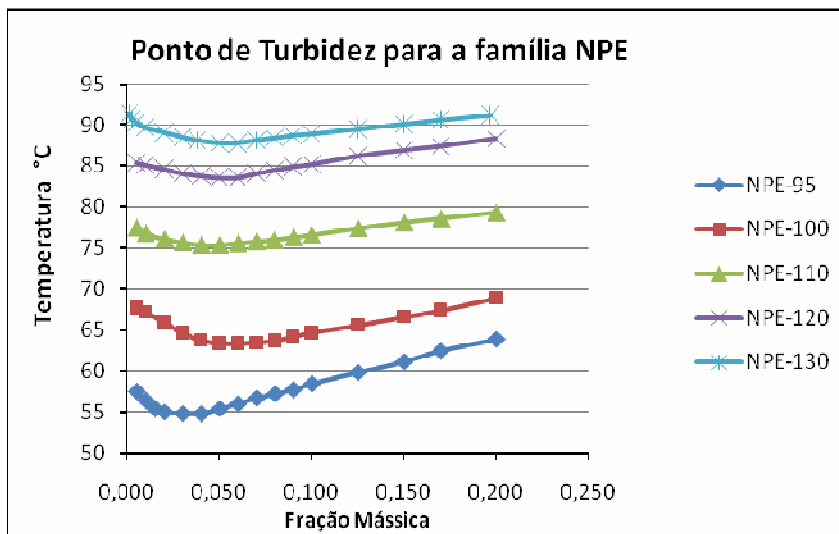


Figura 5.7: Ponto de turbidez para os tensoativos NPE-95, 100, 110, 120 e 130.

Observando a Figura 5.7, podemos verificar que a temperatura de turbidez cresce à medida que se aumenta o grau de etoxilação do tensoativo da família dos nonilfenóispolietoxilados. As tabelas 1 e 2, do anexo 3 mostram os desvios padrões dos dados experimentais, onde pode-se observar que os desvios para as temperaturas ficaram menores do que 1°C e que o desvio da pesagem ficou menor que 0,005 %.

5.2 - Análise da Temperatura de Turbidez no Turbidímetro Mettler

Neste trabalho foi utilizado o método fotoelétrico para comparar com os dados do método visual obtidos experimentalmente. Os resultados foram satisfatórios com erros menores que 1% para os NPE-95, 100, 110, 120 e 130 como pode ser verificado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Comparação da temperatura de turbidez obtidas pelo Método Visual com o Fotovoltaico.

	Tvisual	Tturbidímetro	%Erro
NPE-95-0,5%	57,3	57,5	0,3490
NPE -95-5%	55,4	55,4	0
NPE -100-0,5%	67,7	67,4	0,4451
NPE -100-5%	63,0	62,7	0,4784
NPE -110-0,5%	77,1	76,5	0,7843
NPE -110-5%	75,2	75,2	0
NPE -120-0,5%	85,3	84,7	0,7083
NPE -120-5%	83,6	83,2	0,4807
NPE -130-0,5%	90,0	89,3	0,7838
NPE -130-5%	87,8	87,3	0,5727

As Figuras 5.8 a 5.12 mostram a variação da temperatura de turbidez entre os métodos visual e o fotoelétrico.

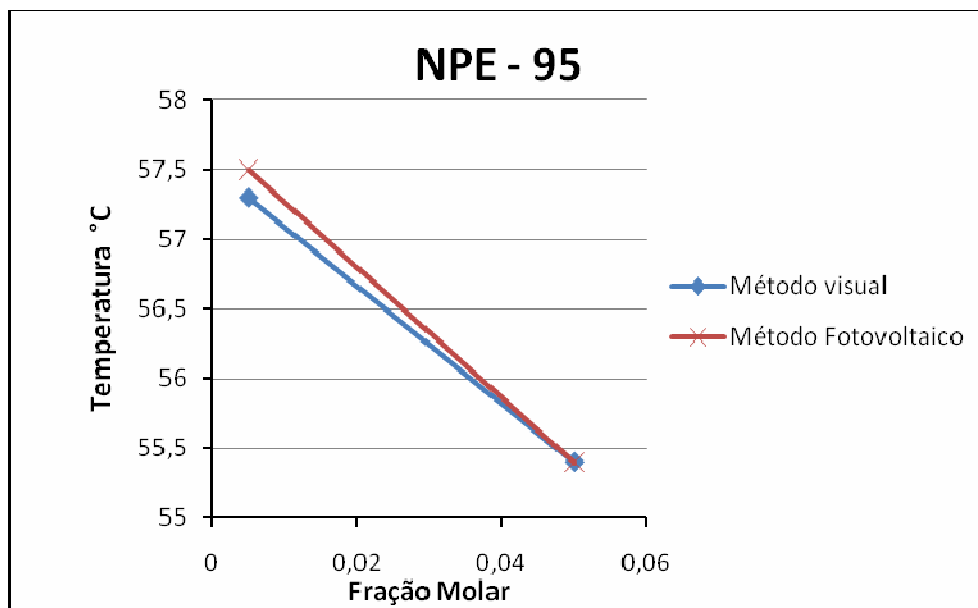


Figura 5.8: Comparação do método visual com o fotovoltáico para NPE - 95.

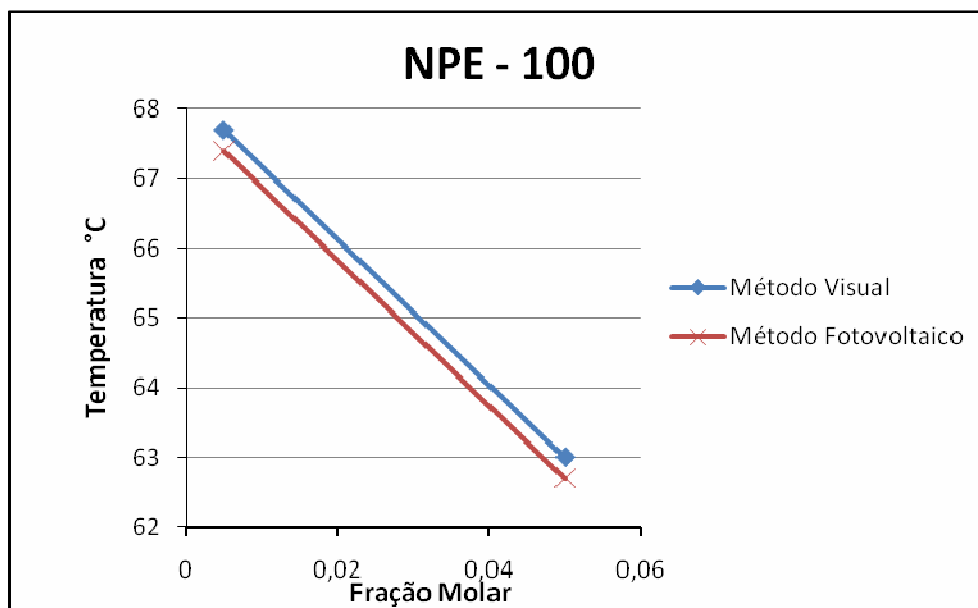


Figura 5.9: Comparação do método visual com o fotovoltáico para NPE- 100.

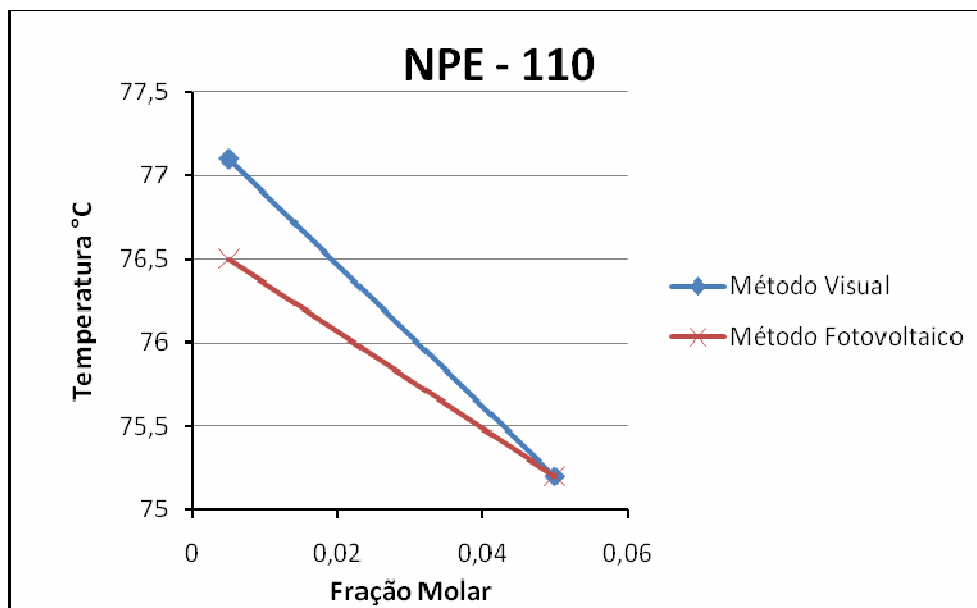


Figura 5.10: Comparação do método visual com o fotovoltaico para NPE -110.

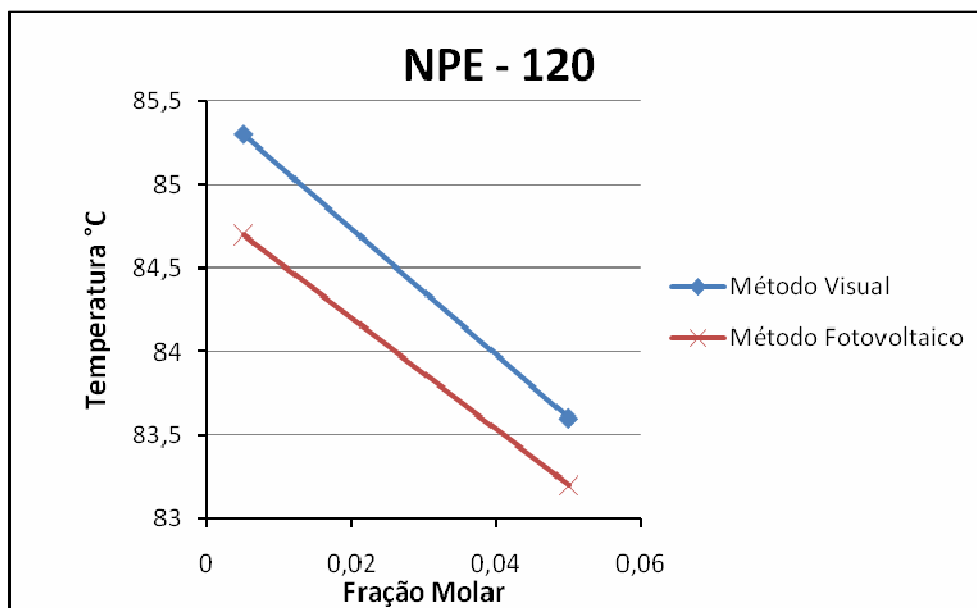


Figura 5.11: Comparação do método visual com o fotovoltaico para NPE - 120

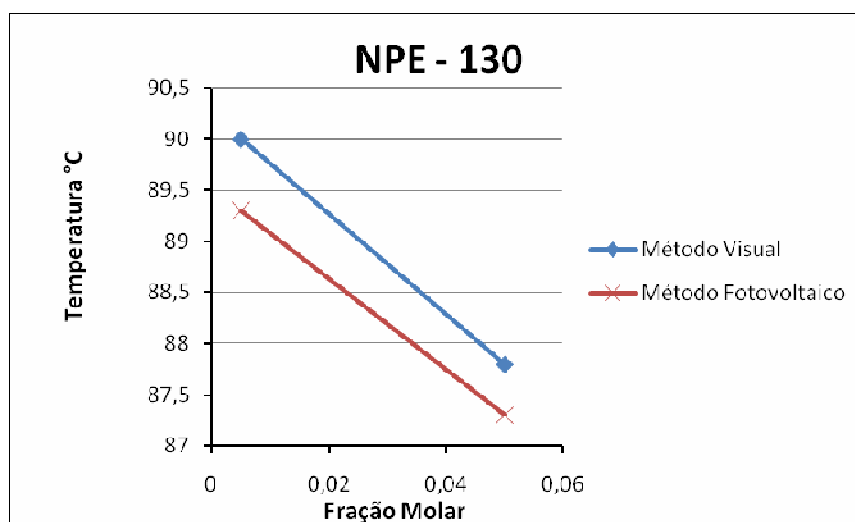


Figura 5.12: Comparação do método visual com o fotovoltaico para NPE - 13

Observa-se que para concentração muito baixa de tensoativo os erros das medidas forma maiores, comparando-se os dois métodos (visual e fotovoltaico). Isto porque quando a concentração é muito baixa torna-se um pouco difícil de identificar exatamente o ponto de turbidez tanto para o método visual quanto para o fotovoltaico. Pois nestas concentrações o equipamento fotovoltaico tem um tempo de resposta lento quando se tratar de concentrações muito diluídas. Originado um erro maior comparado com concentrações mais concentradas.

5.3 - Modelo empírico de equilíbrio sólido-líquido (ESL)

Para a aplicação do modelo termodinâmico de (ESL) foi utilizado o software STATISTICA-7, obtendo os parâmetros A e B da Equação (4.2). A Tabela (5.2) mostra esses parâmetros com os respectivos coeficientes de correlação de não-linearidade.

Tabela 5.2: Parâmetros A e B

	A (K)	B (K)	R ²
NPE - 95	414386,7	329,97	0,99730
NPE - 100	127068,6	337,64	0,99399
NPE - 110	207968,9	348,47	0,99618
NPE - 120	288348,5	357,16	0,99070
NPE - 130	193631,5	360,93	0,99858

A Tabela 3 em anexo mostra os resultados obtidos pelo modelo empírico de equilíbrio sólido-líquido (ESL).

Utilizando os dados da Tabela 5.5 foram traçadas as curvas características para esse modelo. As Figuras 5.13 a 5.17 mostram uma análise comparativa do modelo termodinâmico empírico de (ESL) e os dados experimentais para a temperatura de turbidez.

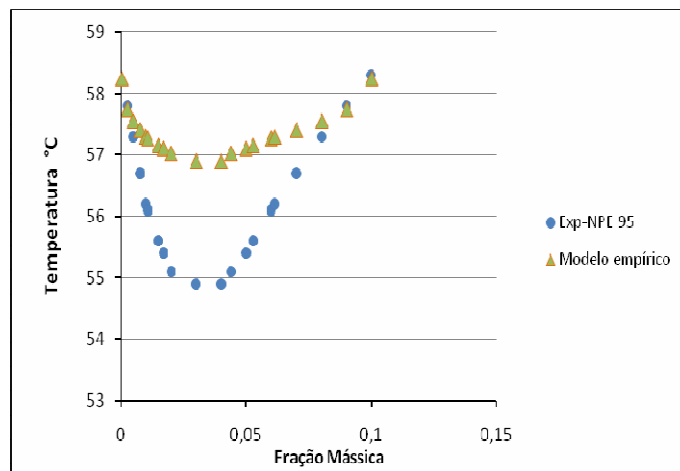


Figura 5.13: Comparação do modelo com os dados experimentais para o NPE -95.

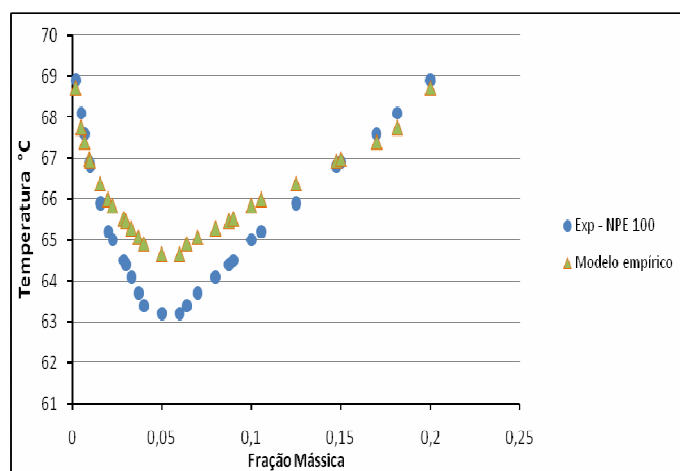


Figura 5.14: Comparação do modelo com os dados experimentais para o NPE - 100.

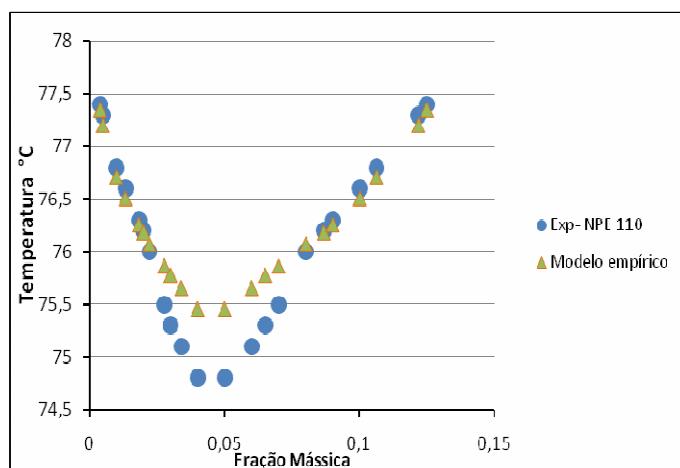


Figura 5.15: Comparação do modelo com os dados experimentais para o NPE- 110.

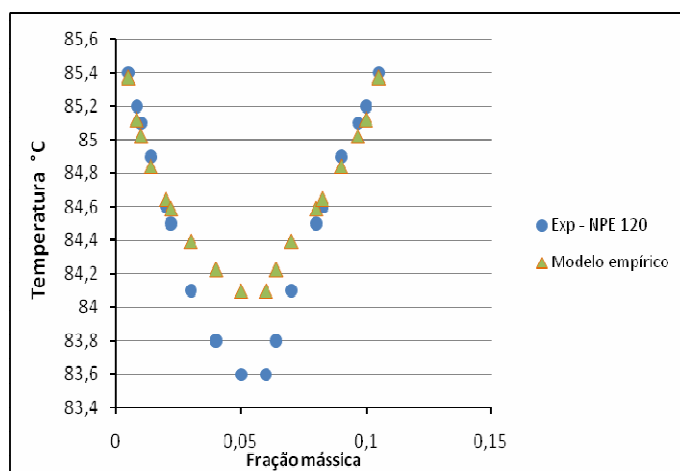


Figura 5.16: Comparação do modelo com os dados experimentais para o NPE - 120.

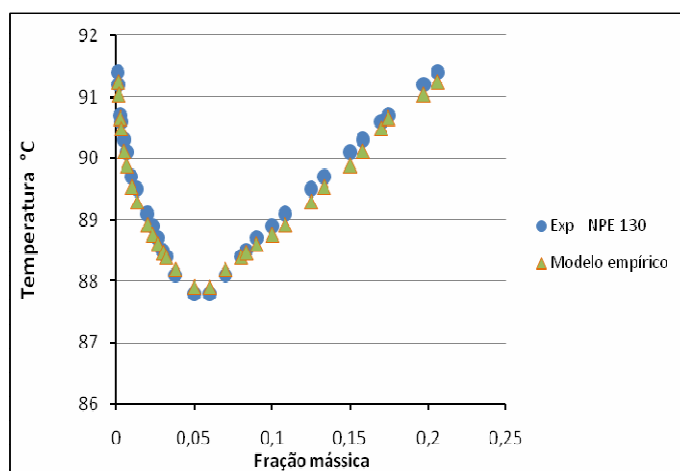


Figura 5.17: Comparação do modelo com os dados experimentais para o NPE- 130.

Avaliando as Figuras (5.13) a (5.17) podemos constatar que os dados experimentais do NPE 120 e 130 foram os que mais se aproximaram do modelo empírico, ou seja, na medida que se aumenta o grau de etoxilação os dados se aproximam do modelo de equilíbrio sólido-líquido (ESL).

A Figura 5.18 mostra a variação da temperatura de coacervação em função do grau de etoxilação.

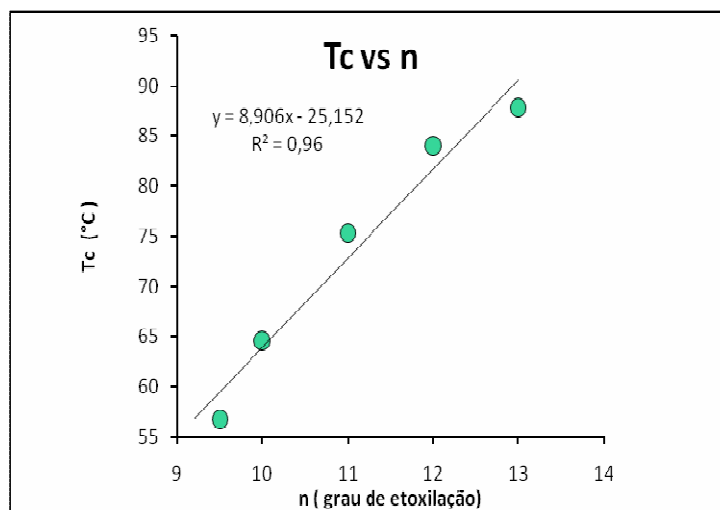


Figura 5.18: Temperatura de coacervação em função do grau de etoxilação

Através da Figura (5.18) onde a relação linear gerou uma equação através da qual pode-se calcular a temperatura mínima de turbidez (T_c) em função do grau de etoxilação do tensoativo.

5.4 Modelo de Flory-Huggins

Para realizar a análise comparativa dos modelos empírico de (ESL) com o de Flory-Huggins foi utilizada a Equação (4.19), segundo (Inoue et al., 2002). Onde foram estimados os parâmetros de entalpia, entropia e o número de agregações da molécula. A Tabela 5.3 mostra os melhores parâmetros ajustados pelo modelo de Flory-Huggins com relação ao grau de etoxilação.

Tabela 5.3: Parâmetros do modelo de Flory-Huggins.

n	H ₁₂ (kJ/mol)	S ₁₂ (J/ mol.K)	N
9,5	5,8	22	2500
10	8,6	30	1000
11	11	36	1500
12	12	38	1000
13	16,8	51	800

As Figuras 5.19 e 5.20 mostram a variação da entalpia e entropia com relação ao grau de etoxilação.

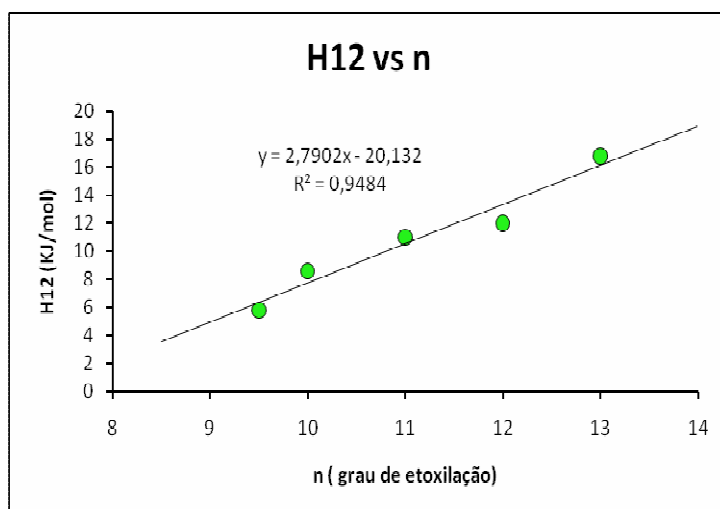


Figura 5.19: Variação da entalpia em função do grau de etoxilação

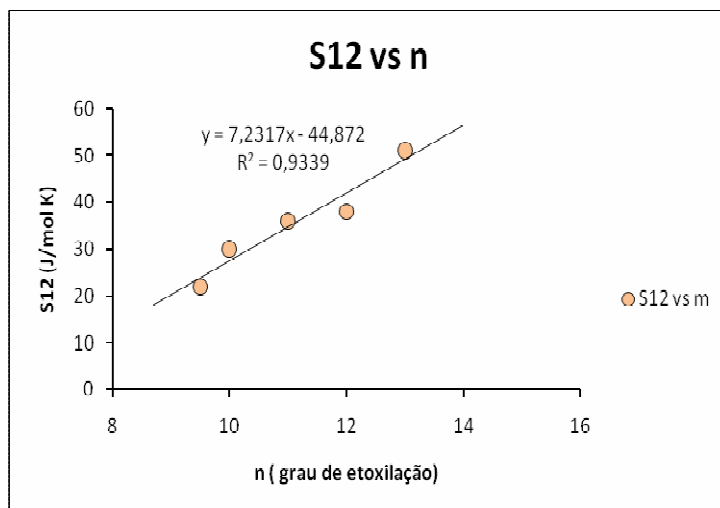


Figura 5.20: Variação da entropia em função do grau de etoxilação.

Através das Figuras (5.19) e (5.20) as quais representam relações lineares gerando equações das retas, a partir das quais podem ser estimadas as entalpias e entropias das misturas tensoativo/água podem ser estimados em função do grau de etoxilação. Portanto as entalpias e as entropias crescem a medida que se aumenta o grau de etoxilação.

5.5 Análise comparativa dos modelos

As Figuras 5.21 a 5.25 mostram uma análise comparativas dos modelos de Flory-Huggins e o empírico de (ESL).

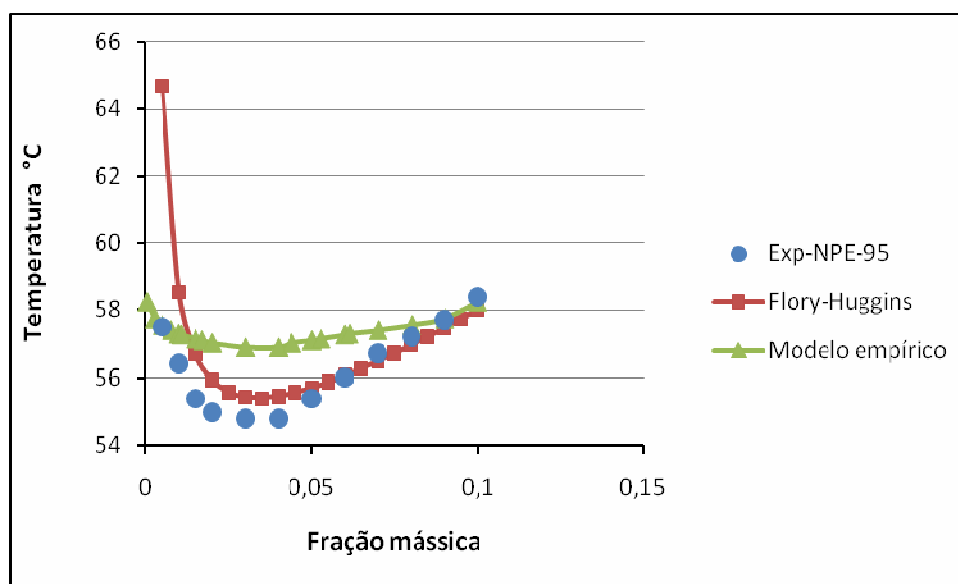


Figura 5.21: Comparação dos modelos Flory-Huggins e o empírico de (ESL) para o NPE-95

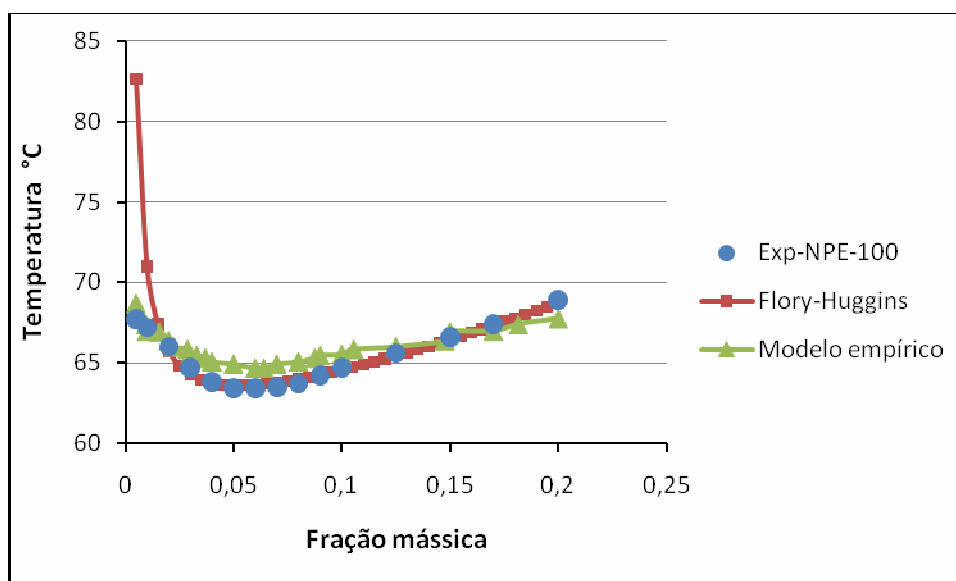


Figura 5.22: Comparação dos modelos Flory-Huggins e o Modelo empírico de (ESL) para o NPE 100

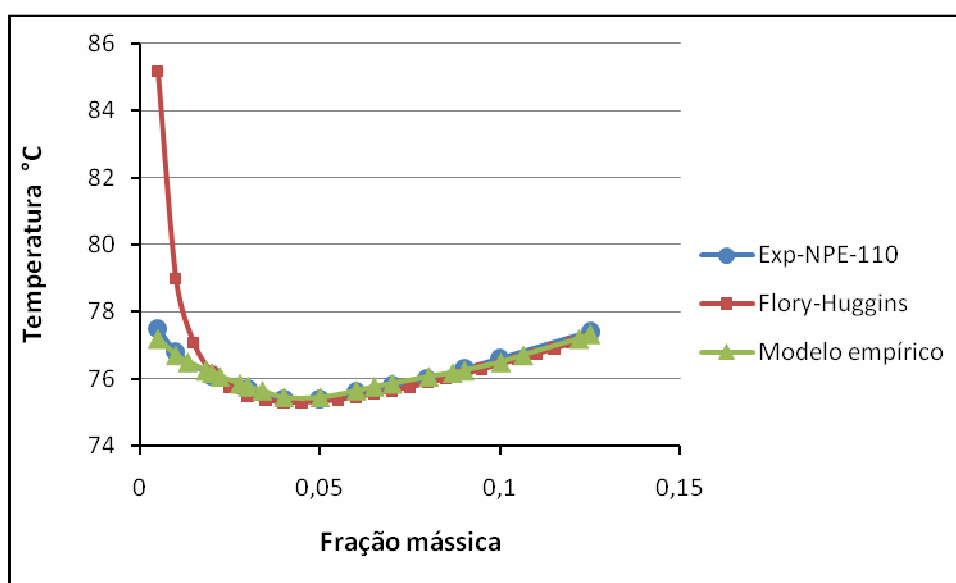


Figura 5.23: Comparação dos modelos Flory-Huggins e o Modelo empírico de (ESL) para o NPE 110

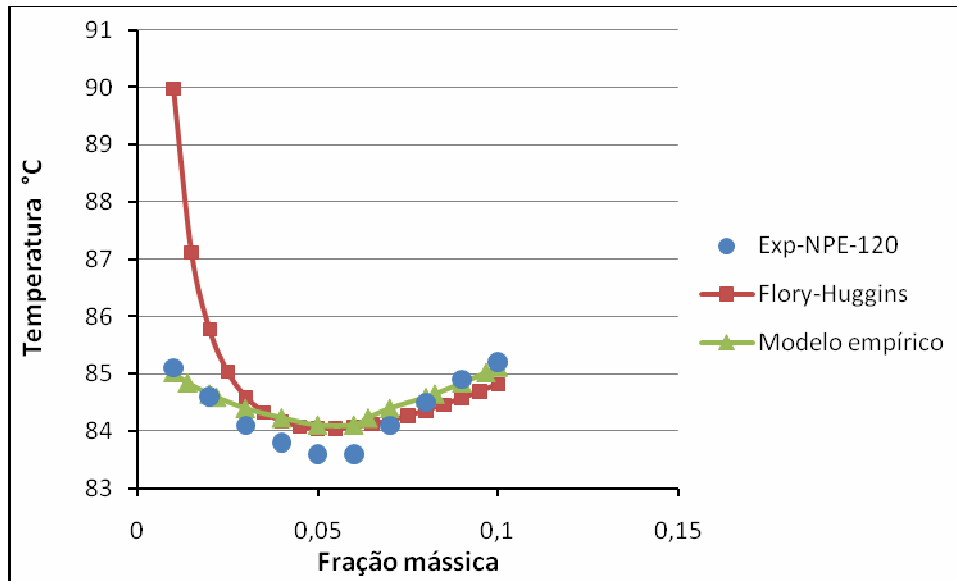


Figura 5.24: Comparação dos modelos Flory-Huggins e o Modelo empírico de (ESL) para o NPE 120

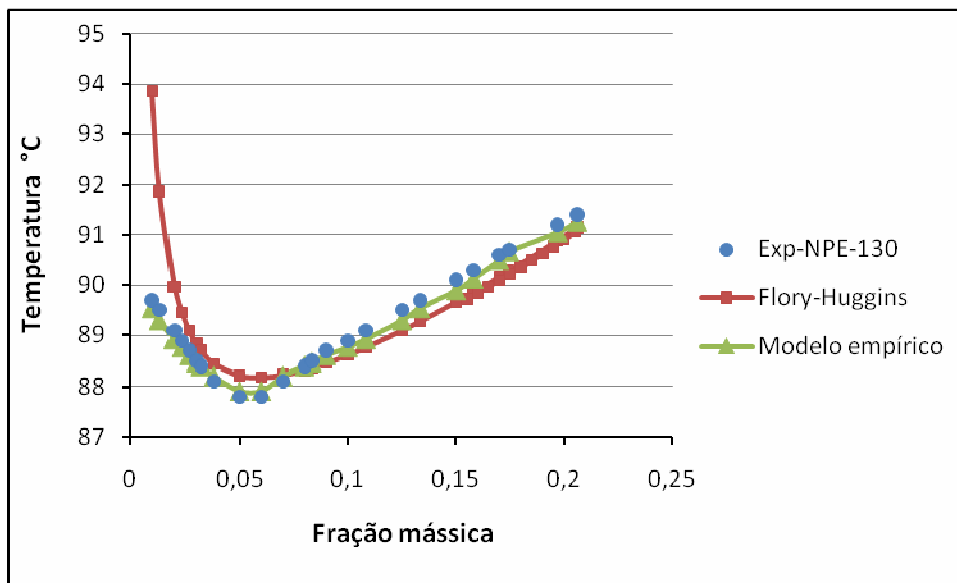


Figura 5.25: Comparação dos modelos Flory-Huggins e o Modelo empírico de (ESL) para o NPE 130.

Avaliando as Figuras de (5.21) a (5.22) onde mostram a comparação dos dados experimentais com os modelos de empírico (ESL) e o de Flory-Huggins. Percebe-se que o modelo empírico de (ESL) se ajusta razoavelmente para os NPE – 95, 100,110 e 120.Para o NPE- 130 o modelo empírico se ajustou bem. Para o modelo de Flory-Huggins se ajustou bem com os dados experimentais exceto para concentrações baixas. Pois nestas

concentrações o modelo de Flory-Huggins desconsidera a formação de agregados, ou seja, para este modelo o tensoativo irá formar agregados somente na fase mais concentrada.

5.6 Análise quantitativa dos modelos

A análise quantitativa dos modelos de Flory-Huggins e o empírico de (ESL) foram correlacionadas com as variações médias e máximas das temperaturas obtidas através dos dados experimentais.

onde:

$$\overline{\Delta T} = \frac{\sum |T_{calc} - T_{exp}|}{N_{dados}} \quad (5.1)$$

Sendo:

N_{dados} = Números de dados

A Tabela 5.3 ilustrava variações médias e máximas das temperaturas entre os modelos de (ESL) e o de Flory-Huggins.

Tabela 5.3: Variações médias e máximas dos parâmetros dos modelos de Flory-Huggins e o modelo empírico de empírico de (ESL).

Modelo	Flory - Huggins		Modelo Empírico	
	$\overline{\Delta T}$ (°C)	$\Delta T_{m\acute{a}x}$ (°C)	$\overline{\Delta T}$ (°C)	$\Delta T_{m\acute{a}x}$ (°C)
NPE 95	1,19	7,17	1,08	2,06
NPE 100	1,52	14,53	0,87	1,61
NPE 110	0,93	7,66	0,08	0,12
NPE 120	1,47	14,05	0,06	0,23
NPE 130	1,42	12,26	0,12	0,39

A Tabela 5.4 mostra as variações médias e máximas das temperaturas quando a concentração de tensoativo é maior ou igual a 1%.

Tabela 5.8: Variações médias e máximas com relação as concentrações do tensoativo ($X_t \geq 1\%$)

Modelo	Flory - Huggins		Modelo Empírico	
	$\overline{\Delta T}$ (°C)	$\Delta T_{\text{máx}}$ (°C)	$\overline{\Delta T}$ (°C)	$\Delta T_{\text{máx}}$ (°C)
NPE 95	0,75	2,12	1,18	2,06
NPE 100	0,59	4,19	0,92	1,61
NPE 110	0,32	2,17	0,07	0,12
NPE 120	0,57	4,88	0,06	0,23
NPE 130	0,65	4,36	0,09	0,20

X_t – Fração mássica de tensoativo

Analisando as variações médias e máximas entre os modelos e os dados experimentais nas tabelas (5.3) e (5.4). Conclui-se que quanto mais próximo a variação máxima estiver da variação média mais representativo será o modelo, onde isto é visto no modelo empírico de equilíbrio sólido-líquido (ESL). Observa-se que as variações médias e a variação máxima deste modelo empírico estão com valores próximos de acordo com a Tabela 5.4.

5.7 Análise comparativa do modelo UNIQUAC

O modelo UNIQUAC foi aplicado, água-tensoativo, por Rudolph et al. (2000), que utilizou os alcoóis etoxilados C_6E_4 , C_7E_4 , C_4E_1 , C_6E_3 , C_7E_3 como tensoativos não iônicos onde em C_n o “n” corresponde ao número de carbonos no álcool e em E_m “E” corresponde à etoxilação e o “m” o número de etoxilação. A pressão variou entre 0,1 a 100 MPa enquanto que a temperatura variou entre 315 e 355 K. A Figura 5.26 mostra o comportamento das curvas geradas pelo UNIQUAC e os dados experimentais.

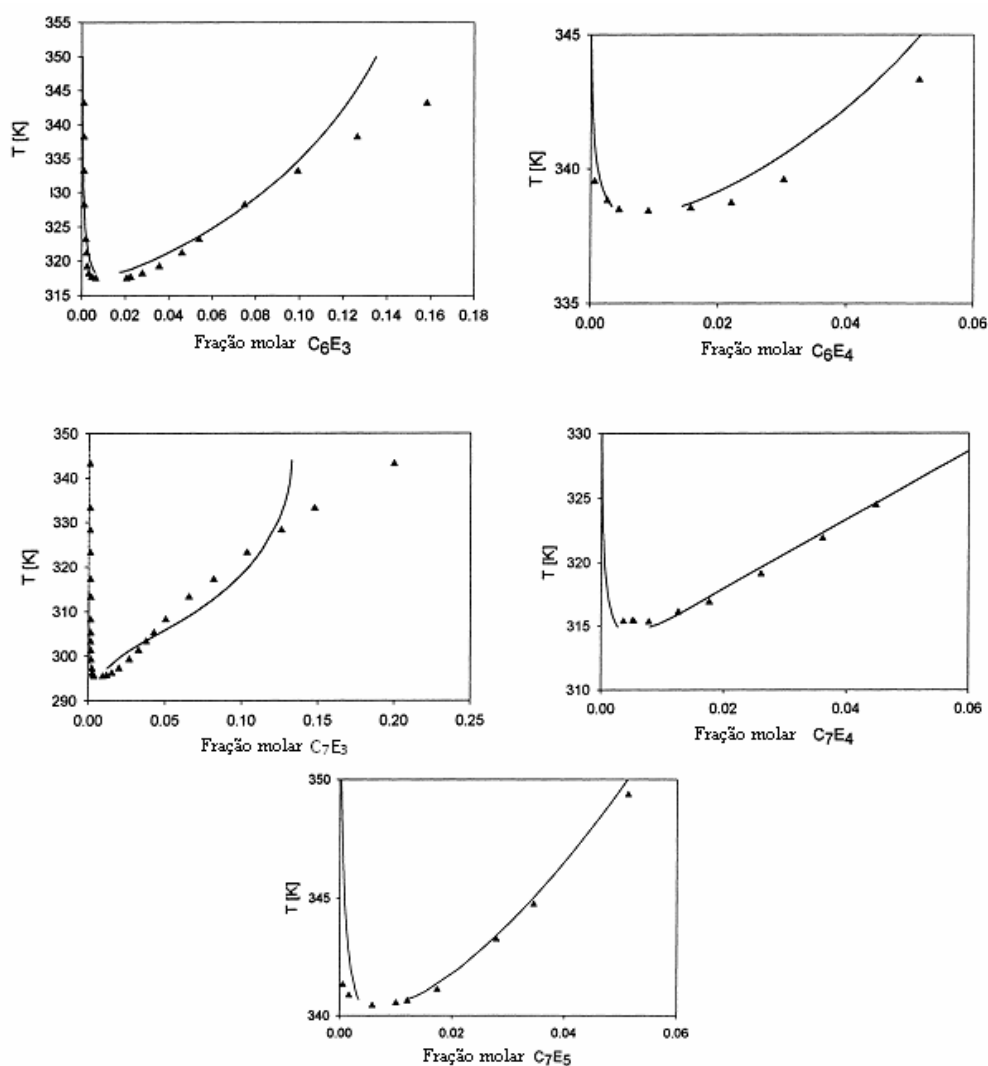


Figura 5.26: Dados experimentais obtidos pelo modelo UNIQUAC para os sistemas água- C_nE_m , a uma pressão de 100 kPa.

A Figura 5.26 mostra a comparação dos resultados experimentais pelo modelo UNIQUAC obtidos por Rudolph et al. (2000). Percebe-se que o modelo representa bem o comportamento das curvas de turbides dos tensoativos estudados, mas o ponto de mínimo sofre uma descontinuidade e o modelo termina sendo a junção de duas curvas sendo sua interseção no ponto onde a turbides é mínima.

CAPÍTULO 6
CONCLUSÃO

Capítulo 6 – Conclusão

Foram realizados seis ensaios experimentais em diferentes concentrações mássicas (0,25%, 0,5%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%, 12,5%, 15%, 17%). Para a determinação do ponto de turbidez dos nonilfenóispolietoxilados (NFP) 95, 100, 110, 120 e 130. Obtendo os desvios padrões de temperatura menores que 1 °C. A determinação desses dados experimentais serão úteis na aplicação em processos que envolvem a separação. Visto que o fenômeno da turbidez promove a formação de duas fases.

Analisando os dados obtidos experimentalmente através do método visual e fotoelétrico verificou-se que não existem muitas variações nas temperaturas de turbidez. Pois o erro entre um método para o outro é menor que 1%.

Foi observado que quanto maior for o grau de etoxilação maior será a temperatura de turbidez do tensoativo.

De acordo com a análise comparativa dos modelos de Flory-Huggins e o empírico de (ESL) realizada nesse trabalho observou-se que o modelo de Flory-Huggins se ajusta razoavelmente, entretanto para concentrações muito baixa de tensoativo este modelo se distancia dos dados experimentais. Isto pode ser explicado porque apenas na fase mais concentrada são formados agregados, desconsiderando a fase diluída.

Quanto ao modelo empírico (ESL) verificou-se que o mesmo não se ajusta muito bem para o NPE -95 e 100, existindo variações de temperatura de turbidez relativamente grandes a variação média de temperatura ficou próximo de 1,08°C. Os NPE - 110 e 120 obtiveram um ajuste razoável onde a variação média de temperatura ficou próximo de 0,1°C. Quando utilizou-se o tensoativo NPE -130 o modelo se adequou ao comportamento dos dados experimentais. Onde foi observado que a temperatura mínima para se formar as duas fases calculado pelo modelo é idêntico ao valor mínimo obtido experimentalmente.

Comparando o modelo desenvolvido neste trabalho o empírico ESL com o Flory-Huggins e UNIQUAC pode-se concluir que sua representação dos dados experimentais é melhor a dos outros modelos mostrando assim que este modelo é consistente.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

Capítulo 7 – Referências bibliográficas

AI-GHAMDI, A. M.; NASR-EL-DIN, H.; A. Effect of oilfield chemicals on the cloud point of nonionic. *Colloid And Surface A*, Arábia Saudita, n. , p.5-18,1997.

CURBELO, F. D. S.;Recuperação de petróleo utilizando tensoativo. Tese de Doutorado, PPGEQ, UFRN, Natal, RN, 2006.

DUARTE, L. J. N.; CANSÉLIER, J.P.; Extração no ponto nuvem de compostos orgânicos homólogos e isômeros. *Química Nova*, Toulouse-França, v.1, p.426-432, 2005.

HOLMBERG, K.; JONSSON,B.; KRONBERG,B.;LINDMAN,B.; Surfactants and polymers in aqueous solution, 2ªEdição,Wiley, Inglaterra,2004.

INOUE, T.; OHMURA, H.; MURATA, D.; Cloud point temperature of polyoxyethylene-type nonionic. *Colloid And Interface Science*, Fukuoka- Japão, v.1, p.374-382, 2003.

INOUE, T; MISONO, T. ; Cloud point phenomena for POE-type nonionic surfactant in a model room temperature ionic liquid. *Colloid And Interface Science*, Fukuoka- Japão, v.1 , p.483-489,2008.

LETELLIER, P.; MAYAFFRE, A.; TURMINE, M.; Thermodynamics of mixed micelles: Determination of the aggregate composition. *Colloid And Interface Science*, Paris- França, v.1 , p.186-190, 2008

LI, J.L; BAI, D.S; CHEN, B.H.; Effects of additives on the cloud points of selected nonionic linear ethoxylated. *Colloid And Surface A*, Singapura, v. 1, p.237-243, 2009.

OLIVEIRA, A. G.; Scarpa M. V.; Correa M. A.; Cera, L. F. R. Formariz, T.P; Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. *Química Nova*, Brasil, v 1, p 131-138, 2004.

PRAUSNITZ,J.M; LICHTENTHALER, R.N.; AZEVEDO, E.G.; Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. Londres, Reino Unido: Prentice-hall Internacional, 1999.

MU, J.; LI, G.; ZHANG, W. Determination of the second CMCs of dodecyl polyoxyethylene polyoxyethylene ether by the methods of cloud point, fluorescence, and viscosity. *Colloid And Surface A, China*, v.1 , p.129-136, 2000.

ROUVIERE, J.; FAUCOMPRE, B. *J.Chem.Phy.*,80,3,1983

RUDOLPH, E. S. J.; LANGEVELD, J. H.; LOOS, T. W.. Phase behavior of water nonionic surfactant systems. *Fluid Phase Equilibria, Holanda*, v. 1 , p.81-96, 2000.

SCHOTT, H. Effect of inorganic additives on solutions of nonionic. *Colloid And Surface A, Filadelfia-eua*, v 1. , p.129-136, 2001.

SHINODA, K.; NAKAGAWA, T.; TAMAMUSHI, B. I.; ISEMURA, T. *Colloidal Surfactants, Some Physicochemical Properties*; Academic Press: New York, 1963.

SILVA, P. K. L. Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna, utilizando tensoativo de origem vegetal. Dissertação de mestrado, PPGEQ, UFRN, Natal, RN, 2008.

TAECHANGAM, P.; SCAMEHORNB, J.F.; OSUWANA, S. Effect of nonionic surfactant molecular structure on cloud point extraction of. *Colloid And Surface A, Tailândia*, v 1. , p.200-209, 2009.

ANEXOS 1

Anexos

Este anexo apresenta as Figuras que representam as interfaces obtidas pela linguagem do *Visual Basic For Application* (VBA).

```

Sub TcAnalysis()

Range("$C$9:$M$200").Clear

Dim Ndata As Integer, Nomit As Integer, Texp As Single, Tcalc As Single
Dim R As Single, N As Single, Sini As Single, fin As Single, step As Single
Dim Hini As Single, Hfin As Single, Hstep As Single, S As Single, H As Single
Dim Wf As Single, Sqsum As Single

R = Range("$B$2")
N = Range("$B$3")
Ndata = Range("$B$4")
Nomit = Range("$B$5")
Sini = Range("$E$2")
Sfin = Range("$E$3")
Sstep = Range("$E$4")
Hini = Range("$H$2")
Hfin = Range("$H$3")
Hstep = Range("$H$4")

JJ = 0

For S = Sini To Sfin Step Sstep

J = 0

For H = Hini To Hfin Step Hstep

Call CalcTc(R, N, Ndata, S, H)
Call Deviation(Ndata, Nomit, Sqsum)

Cells(9 + J, 7) = S
Cells(9 + J, 8) = H
Cells(9 + J, 9) = Sqsum

J = J + 1

Next H

MinSqsum = 9

For i = 1 To J - 1

If Cells(i + 8, 9) > Cells(i + 9, 9) Then
MinSqsum = i + 9
End If

Next i

H = Cells(MinSqsum, 8)
Cells(JJ + 9, 11) = S
Cells(JJ + 9, 12) = H
Cells(JJ + 9, 13) = Cells(MinSqsum, 9)

Call CalcTc(R, N, Ndata, S, H)
JJ = JJ + 1
Next S

End Sub

```

Figura 1: Código fonte da linguagem *visual basic* (VBA).

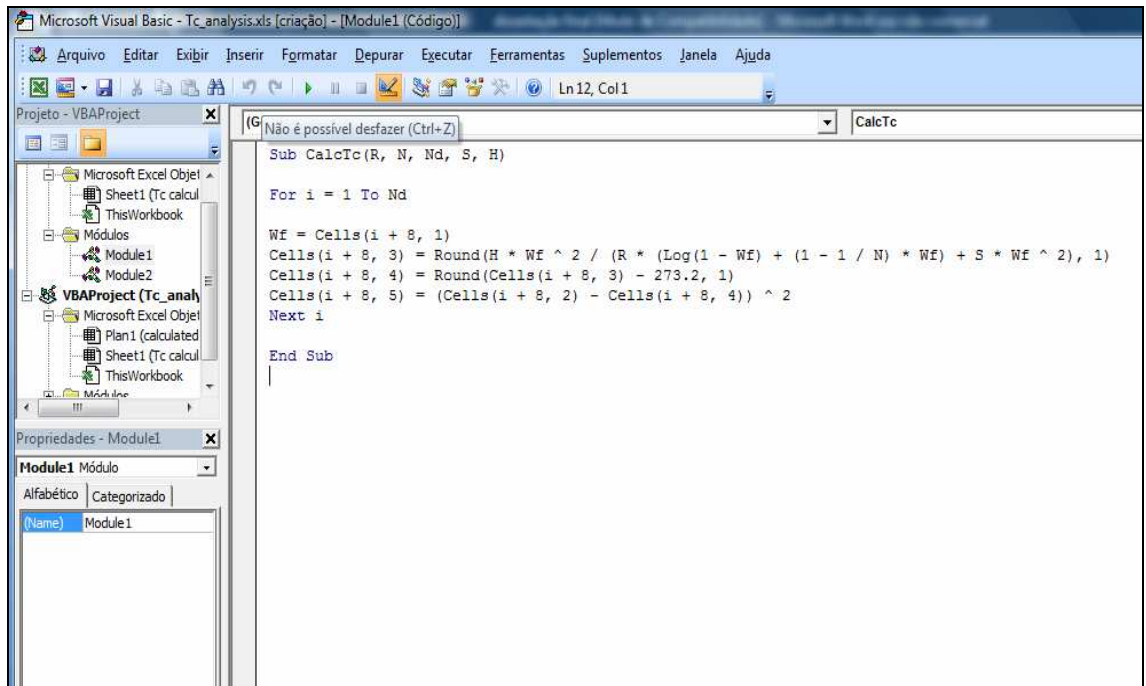


Figura 2: Sub rotina 1 da linguagem *visual basic* (VBA).

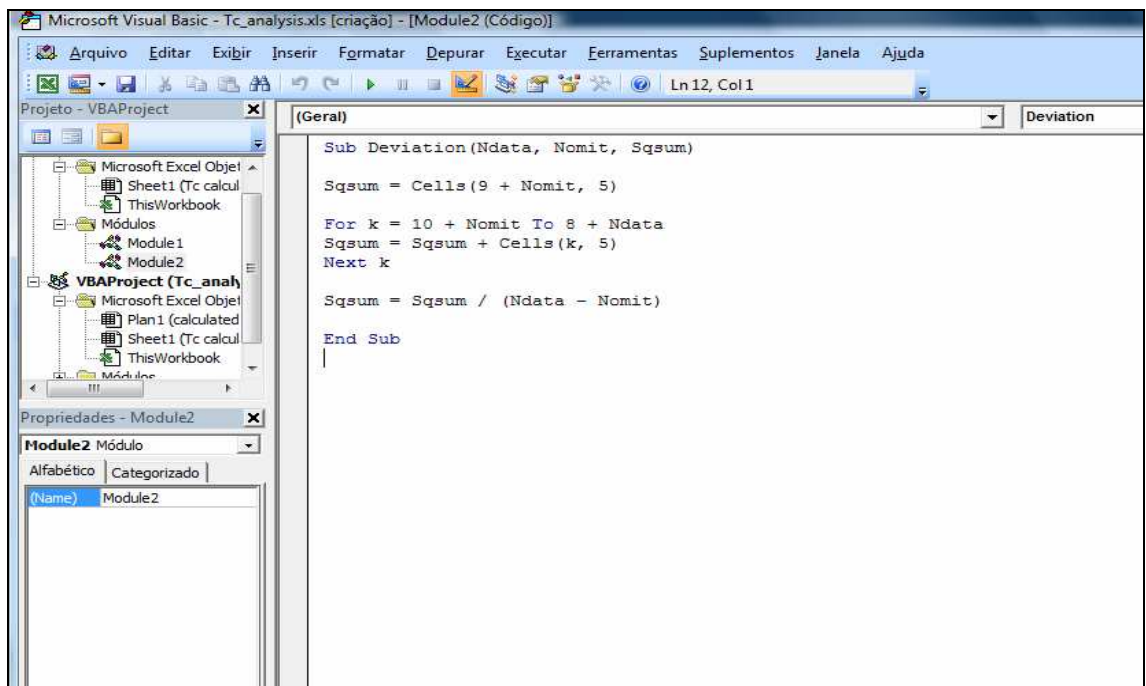


Figura 3: Sub rotina 2 da linguagem *visual basic* (VBA).

ANEXOS 2

Nesse anexo estão apresentadas tabelas que expressão os dados da temperatura de turbidez com relação as frações mássicas do tensoativos analisados.

Tabela 1 - Dados experimentais da temperatura do ponto de turbidez.

NPE - 95		NPE - 100		NPE - 110		NPE - 120		NPE - 130	
X_t	T(°C)	X_t	T(°C)	X_t	T(°C)	X_t	T(°C)	X_t	T(°C)
0,005	57,5	0,005	68,1	0,0050	77,5	0,005	85,4	0,0013	91,3
0,010	56,4	0,010	66,8	0,0100	76,8	0,010	85,1	0,0025	90,4
0,015	55,4	0,020	65,2	0,0200	76,1	0,020	84,9	0,0050	90,0
0,020	55,0	0,030	64,4	0,0300	75,7	0,030	84,5	0,0100	89,5
0,030	54,8	0,040	63,4	0,0400	75,4	0,040	84,3	0,0200	89,0
0,040	54,8	0,050	63,2	0,0500	75,4	0,050	84,1	0,0300	88,5
0,050	55,4	0,060	63,2	0,0601	75,6	0,060	84,1	0,0400	88,1
0,060	56,0	0,070	63,7	0,0700	75,8	0,070	84,4	0,0500	87,8
0,070	56,7	0,080	64,1	0,0796	76,0	0,080	84,6	0,0600	87,8
0,080	57,2	0,090	64,5	0,0901	76,3	0,090	84,9	0,0700	88,1
0,090	57,7	0,100	65	0,0999	76,6	0,110	85,3	0,0800	88,4
0,100	58,4	0,125	65,9	0,1251	77,4	0,125	85,7	0,0900	88,7
0,125	59,8	0,150	66,9	0,1501	78,1	0,150	86,3	0,1000	88,9
0,150	61,1	0,170	67,6	0,1701	78,6	0,170	86,9	0,1249	89,5
0,170	62,4	0,200	68,9	0,2000	79,3	0,200	87,9	0,1498	90,1
0,200	63,8							0,1700	90,6
								0,2000	91,2

X_t – Fração mássica de tensoativo

Tabela 2: Temperaturas de turbidez obtidas pelo modelo empírico de (ESL)

NPE - 95		NPE - 100		NPE - 110		NPE - 120		NPE - 130	
X_t	T(°C)	X_t	T(°C)	X_t	T(°C)	X_t	T(°C)	X_t	T(°C)
0,000453	58,2477	0,001923	68,71222	0,004002	77,34661	0,004958	85,37286	0,00125	91,24768
0,002704	57,74748	0,005000	67,74685	0,005003	77,19997	0,00832	85,12053	0,001607	91,04483
0,004954	57,55661	0,006924	67,38953	0,010007	76,7111	0,010001	85,02355	0,0025	90,65956
0,007655	57,40627	0,009616	66,97596	0,013341	76,50661	0,014001	84,84214	0,003125	90,48927
0,009905	57,30338	0,010001	66,92495	0,018341	76,25727	0,020001	84,64506	0,005	90,11868
0,010756	57,2755	0,015626	66,36904	0,020008	76,18435	0,022001	84,5891	0,006667	89,88735
0,01501	57,15452	0,020001	65,99218	0,022234	76,07616	0,03	84,39229	0,01	89,53153
0,017015	57,10697	0,022501	65,83673	0,027798	75,86621	0,040004	84,22508	0,013334	89,29241
0,020022	57,03052	0,028750	65,52011	0,030024	75,77784	0,050002	84,09774	0,02	88,92064
0,030039	56,89879	0,03000	65,45627	0,034025	75,65792	0,060004	84,09774	0,023334	88,76213
0,04001	56,89879	0,03300	65,28944	0,040028	75,45623	0,064002	84,22508	0,026669	88,60059
0,044009	57,03052	0,03700	65,06619	0,050072	75,45623	0,07	84,39229	0,030003	88,469
0,050007	57,10697	0,04000	64,91537	0,060096	75,65792	0,080002	84,5891	0,032015	88,3976
0,052847	57,15452	0,050004	64,65676	0,065088	75,77784	0,082502	84,64506	0,038051	88,19101
0,059948	57,2755	0,060005	64,65676	0,07008	75,86621	0,09	84,84214	0,05	87,90317
0,061368	57,30338	0,064007	64,91537	0,080199	76,07616	0,096667	85,02355	0,060006	87,90317
0,070069	57,40627	0,070009	65,06619	0,086788	76,18435	0,100001	85,12053	0,070004	88,19101
0,08018	57,55661	0,080001	65,28944	0,090083	76,25727	0,105002	85,37286	0,08	88,3976
0,090146	57,74748	0,087506	65,45627	0,100167	76,50661			0,083334	88,469

0,10005 58,2477 0,090007 65,52011 0,106374 76,7111 0,090002 88,60059

Continuação da Tabela 2

NPE - 95		NPE - 100		NPE - 110		NPE - 120		NPE - 130	
X_t	T(°C)	X_t	T(°C)	X_t	T(°C)	X_t	T(°C)	X_t	T(°C)
		0,10001	65,8367	0,12189	77,1			0,1	88,7621
		0,10556	65,9922	0,12499	77,3466			0,10833	88,9206
		0,125	66,369					0,125	89,2924
		0,14751	66,925					0,13334	89,5315
		0,15001	66,976					0,15001	89,8874
		0,17001	67,3895					0,15801	90,1187
		0,18154	67,7469					0,17001	90,4893
		0,2	68,7122					0,17451	90,6596
								0,19699	91,0448
								0,20599	91,2477

X_t – Fração mássica de tensoativo

Tabela 3: Dados de ponto de turbidez obtidos pelo modelo de Flory-Huggins

NPE - 95		NPE - 100		NPE - 110		NPE - 120		NPE - 130	
X_t	T(°C)	X_t	T(°C)	X_t	T(°C)	X_t	T(°C)	X_t	T(°C)
0,005	64,6713	0,005	82,626	0,005	85,162	0,005	99,4519	0,0050002	102,263
0,01	58,5188	0,01	70,992	0,01	78,972	0,01	89,9834	0,0066669	97,9927
0,015	56,6945	0,015	67,408	0,015	77,062	0,015	87,1118	0,0100003	93,8557
0,02	55,9237	0,02	65,74	0,02	76,193	0,02	85,7701	0,0133336	91,8591
0,025	55,5709	0,025	64,823	0,025	75,739	0,025	85,0319	0,0200002	89,9589
0,03	55,4271	0,03	64,28	0,03	75,49	0,03	84,5937	0,0233345	89,4519
0,035	55,4033	0,035	63,949	0,035	75,36	0,035	84,3265	0,0266688	89,0915
0,04	55,4554	0,04	63,751	0,04	75,303	0,04	84,1664	0,0300031	88,8288
0,045	55,5587	0,045	63,641	0,045	75,296	0,045	84,0779	0,0320152	88,7047
0,05	55,6987	0,05	63,594	0,05	75,325	0,05	84,0399	0,0380514	88,4411
0,055	55,8661	0,055	63,593	0,055	75,379	0,055	84,0389	0,0500005	88,2089
0,06	56,0547	0,06	63,626	0,06	75,454	0,06	84,0659	0,0600055	88,1741
0,065	56,2603	0,065	63,687	0,065	75,544	0,065	84,115	0,0700044	88,22
0,07	56,4798	0,07	63,769	0,07	75,646	0,07	84,1815	0,08	88,3178
0,075	56,7111	0,075	63,87	0,075	75,759	0,075	84,2624	0,0833341	88,359
0,08	56,9524	0,08	63,985	0,08	75,881	0,08	84,3552	0,0900023	88,4517
0,085	57,2027	0,085	64,112	0,085	76,01	0,085	84,4581	0,1000009	88,6122
0,09	57,4609	0,09	64,25	0,09	76,146	0,09	84,5697	0,1083339	88,762
0,095	57,7263	0,095	64,398	0,095	76,288	0,095	84,6889	0,125	89,0959

Continuação da Tabela 3

NPE - 95		NPE - 100		NPE - 110		NPE - 120		NPE - 130	
X_t	T(°C)	X_t	T(°C)	X_t	T(°C)	X_t	T(°C)	X_t	T(°C)
0,1	57,9982	0,1	64,554	0,1	76,435	0,1	84,8147	0,13334	89,2771
0,105	58,2763	0,105	64,718	0,105	76,586	0,105	84,9466	0,15001	89,6633
0,11	58,5602	0,11	64,888	0,11	76,742	0,11	85,0838	0,15801	89,8587
0,115	58,8495	0,115	65,064	0,115	76,902	0,115	85,226	0,17001	90,1631
0,12	59,1441	0,12	65,246	0,12	77,065	0,12	85,3727	0,17451	90,2804
0,125	59,4437	0,125	65,434	0,125	77,232	0,125	85,5236	0,19699	90,8927
0,13	59,7483	0,13	65,626	0,13	77,403	0,13	85,6785	0,20599	91,1492
0,135	60,0576	0,135	65,823	0,135	77,576	0,135	85,8371	0,155	89,7167
0,14	60,3716	0,14	66,024	0,14	77,753	0,14	85,9993	0,16	89,8405
0,145	60,6902	0,145	66,23	0,145	77,932	0,145	86,1648	0,165	89,9665
0,15	61,0134	0,15	66,44	0,15	78,115	0,15	86,3337	0,17	90,0948
0,155	61,3411	0,155	66,654	0,155	78,3	0,155	86,5056	0,175	90,2253
0,16	61,6733	0,16	66,871	0,16	78,488	0,16	86,6806	0,18	90,3579
0,165	62,0101	0,165	67,093	0,165	78,679	0,165	86,8586	0,185	90,4927
0,17	62,3513	0,17	67,318	0,17	78,873	0,17	87,0395	0,19	90,6295
0,175	62,697	0,175	67,546	0,175	79,069	0,175	87,2232	0,195	90,7684
0,18	63,0473	0,18	67,779	0,18	79,268	0,18	87,4097	0,2	90,9093
0,185	63,4021	0,185	68,015	0,185	79,469	0,185	87,5991		
0,19	63,7615	0,19	68,254	0,19	79,673	0,19	87,7912		
0,195	64,1255	0,195	68,497	0,195	79,88	0,195	87,986		
0,2	64,4941	0,2	68,743	0,2	80,09	0,2	88,1835		

X_t – Fração mássica de tensoativo

ANEXOS 3

Tabela 1 – Desvio padrão das concentrações mássicas

NPE - 95		NPE - 100		NPE - 110		NPE - 120		NPE - 130	
Xt		Xt		Xt		Xt		Xt	
(%)	Desv.Pad.	(%)	Desv.Pad.	(%)	Desv.Pad.	(%)	Desv.Pad.	(%)	Desv.Pad.
0,5	2,07E-03	0,5	0,012	0,5	0,002	0,5	0,00024	0,5	2,85E-04
1,0	4,32E-03	1,0	5,477E-05	1,0	0,052	1,0	0,00025	1,0	2,87E-05
1,5	5,59E-04	2,0	0,005	2,0	0,007	2,0	0,00003	2,0	2,65E-05
2,0	9,44E-04	3,0	0,04	3,0	0,002	3,0	0,00199	3,0	1,38E-04
3,0	1,75E-03	4,0	0,01	4,0	0,001	4,0	0,00076	4,0	9,75E-02
4,0	2,58E-03	5,0	0,16	5,0	0,001	5,0	0,00298	5,0	9,32E-03
5,0	3,03E-04	6,0	0,03	6,0	0,005	6,0	0,00299	6,0	2,33E-04
6,0	2,80E-02	7,0	0,02	7,0	0,001	7,0	0,00840	7,0	2,13E-04
7,0	2,94E-03	8,0	0,03	8,0	0,022	8,0	0,01791	8,0	2,81E-04
8,0	7,93E-03	9,0	0,02	9,0	0,003	9,0	0,00334	9,0	2,58E-03
9,0	6,58E-03	10,0	0,12	10,0	0,010	10,0	0,44806	10,0	9,26E-04
10,0	2,59E-03	12,5	0,05	12,5	0,007	12,5	0,00825	12,5	4,69E-03
12,5	1,67E-02	15,0	0,03	15,0	0,005	15,0	0,01063	15,0	1,07E-02
15,0	9,06E-03	17,0	0,38	17,0	0,042	17,0	0,00362	17,0	2,47E-03
17,0	1,23E-02	20,0	0,04	20,0	0,006	20,0	0,01392	20,0	1,43E-01
20,0	7,74E-03								

X_t (%) – porcentagem mássica de tensoativo

Tabela 2 – Desvio padrão dos dados experimentais da temperatura do ponto de turbidez

NPE - 95		NPE - 100		NPE - 110		NPE - 120		NPE - 130	
X_t	Desv.Pad	X_t	Desv.Pad	X_t	Desv.Pad	X_t	Desv.Pad	X_t	Desv.Pad
0,005	0,089	0,005	0,049	0,005	0,2	0,005	0,208	0,0013	0,126
0,01	0,288	0,01	0,161	0,01	0,173	0,01	0,058	0,0025	0,150
0,015	0,555	0,02	0,310	0,02	0,289	0,02	0,173	0,005	0,163
0,02	0,576	0,03	0,318	0,03	0,173	0,03	0,231	0,01	0,250
0,03	0,552	0,04	0,299	0,04	0,115	0,04	0,289	0,02	0,287
0,04	0,552	0,05	0,293	0,05	0,115	0,05	0,289	0,03	0,096
0,05	0,493	0,06	0,253	0,0601	0,058	0,06	0,289	0,04	0,191
0,06	0,349	0,07	0,164	0,07	0,173	0,07	0,173	0,05	0,141
0,07	0,164	0,08	0,052	0,0796	0,115	0,08	0,058	0,06	0,000
0,08	0,084	0,09	0,005	0,0901	0,115	0,09	0,058	0,07	0,096
0,09	0,071	0,1	0,015	0,0999	0,115	0,11	0,058	0,08	0,050
0,1	0,084	0,125	0,021	0,1251	0,058	0,125	0,289	0,09	0,082
0,125	0,187	0,15	0,031	0,1501	0,058	0,15	0,346	0,1	0,200
0,15	0,249	0,17	0,052	0,1701	0,231	0,17	0,289	0,1249	0,000
0,17	0,402	0,2	0,126	0,2	0,173	0,2	0,231	0,1498	0,050
0,2	0,550							0,17	0,000
								0,2	0,126

X_t – Fração mássica de tensoativo