



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



TESE DE DOUTORADO

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS
AQUOSOS COM TENSOATIVOS
POLIETOXILADOS: DADOS EXPERIMENTAIS E
MODELAGEM**

Alessandro Alisson de Lemos Araújo

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Co-orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Natal/RN

Novembro/2013

Alessandro Alisson de Lemos Araújo

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS AQUOSOS
COM TENSOATIVOS POLIETOXILADOS: DADOS
EXPERIMENTAIS E MODELAGEM**

Tese 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 Doutor Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto e coorientação do Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho.

Natal/RN
Novembro/2013

Catálogo da Publicação na Fonte.
UFRN / CT / DEQ
Biblioteca Setorial “Professor Horácio Nicolás Sólino”.

Araújo, Alessandro Alisson de Lemos.

Equilíbrio líquido-líquido de sistemas aquosos com tensoativos polietoxilados: dados experimentais e modelagem / Alessandro Alisson de Lemos Araújo. - Natal, 2013.

118 f.: il.

Orientador: Eduardo Lins de Barros Neto.

Coorientador: Osvaldo Chiavone Filho.

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

1. Surfactante - Tese. 2. Equilíbrio termodinâmico - Tese. 3. Termodinâmica – Modelagem - Tese. I. Barros Neto, Eduardo Lins de. II. Chiavone Filho, Osvaldo. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF

CDU 661.185 (043)

ARAÚJO, Alessandro Alisson de Lemos – Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Aquosos com Tenssoativos Polietoxilados: Dados Experimentais e Modelagem. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de concentração: Engenharia Química, Natal, RN.

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

Coorientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho.

Resumo: Os tensoativos não iônicos, quando em solução aquosa, apresentam a propriedade de separação em duas fases, sendo uma denominada de fase diluída, baixa concentração em tensoativo, e a outra rica em tensoativo denominada de coacervato. A aplicação deste tipo de tensoativo nos processos de extração de solutos de meios aquosos vem aumentando o que implica na necessidade do conhecimento das propriedades termodinâmicas desses tensoativos. Neste trabalho foram determinados os pontos de névoa dos tensoativos polietoxilados, da família do nonilfenolpolietoxilado variando o grau de etoxilação (9,5;10;11;12 e 13), da família do octilfenolpolietoxilado variando o grau de etoxilação (10 e 11) e do álcool laurílico polietoxilado nos graus de etoxilação (6;7;8 e 9). O método utilizado para determinação do ponto de névoa foi a observação do turvamento da solução ao aquecer o sistema a uma rampa de 0,1°C/minuto, e no estudo da pressão foi utilizada uma célula de alta pressão, máximo (300 bar). Através dos dados experimentais obtidos dos respectivos tensoativos, foram utilizados os modelos de Flory-Huggins, UNIQUAC e NRTL para descrever as curvas do ponto de névoa dos referidos tensoativos. Foram também estudados a influência da concentração do NaCl e da pressão no ponto de névoa. Este último parâmetro é importante para os processos de recuperação avançada de petróleo nos quais os tensoativos em solução são submetidos a pressões elevadas. Enquanto que o efeito do NaCl permite obter pontos de névoa a temperaturas mais próxima da temperatura ambiente viabilizando sua utilização em processos sem controle de temperatura. O método numérico utilizado para ajustar os parâmetros foi o Levenberg-Marquardt. Para o modelo de Flory-Huggins foram determinados parâmetros de ajuste como a entalpia da mistura, entropia da mistura e o número de agregação. Para os modelos UNIQUAC e NRTL foram ajustados parâmetros de interação "a_{ij}" utilizando uma dependência quadrática com a temperatura. Os parâmetros obtidos tiveram bons ajustes aos dados experimentais com RMSD < 0,3%. Os resultados mostraram que tanto a etoxilação quanto a pressão aumentam o ponto de névoa do tensoativo, enquanto que o NaCl diminui.

Palavras-chave: Tensoativo não iônico, Ponto de Névoa, Modelo de Flory-Huggins, Modelo UNIQUAC, Modelo NRTL

Alessandro Alisson de Lemos Araújo

**Equilíbrio Líquido-Líquido de sistemas aquosos com tensoativos polietoxilados: Dados
Experimentais e Modelagem**

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Química.


Aprovado em 11 de Novembro de 2013




Prof Dr Eduardo Lins de Barros Neto
Orientador(a) – UFRN



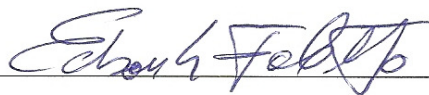
Prof Dr Osvaldo Chivone Filho
Co-orientador (a) – UFRN



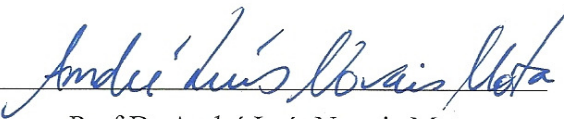
Prof (a) Dr(a) Tereza Neuma de Castro
Dantas
Membro Interno – UFRN



Prof Dr Humberto Neves Maia de Oliveira
Membro Interno – UFRN



Prof Dr Edson Luiz Foletto
Membro Externo – UFSM



Prof Dr André Luís Novais Mota
Membro Externo - UFERSA

ABSTRACT

The nonionic surfactants when in aqueous solution, have the property of separating into two phases, one called diluted phase, with low concentration of surfactant, and the other one rich in surfactants called coacervate. The application of this kind of surfactant in extraction processes from aqueous solutions has been increasing over time, which implies the need for knowledge of the thermodynamic properties of these surfactants. In this study were determined the cloud point of polyethoxylated surfactants from nonilphenolpolietoxylated family (9,5 , 10 , 11, 12 and 13), the family from octilphenolpolietoxylated (10 e 11) and polyethoxylated lauryl alcohol (6 , 7, 8 and 9) varying the degree of ethoxylation. The method used to determine the cloud point was the observation of the turbidity of the solution heating to a ramp of 0.1 ° C / minute and for the pressure studies was used a cell high-pressure maximum (300 bar). Through the experimental data of the studied surfactants were used to the Flory - Huggins models, UNIQUAC and NRTL to describe the curves of cloud point, and it was studied the influence of NaCl concentration and pressure of the systems in the cloud point. This last parameter is important for the processes of oil recovery in which surfactant in solution are used in high pressures. While the effect of NaCl allows obtaining cloud points for temperatures closer to the room temperature, it is possible to use in processes without temperature control. The numerical method used to adjust the parameters was the Levenberg - Marquardt. For the model Flory- Huggins parameter settings were determined as enthalpy of the mixing, mixing entropy and the number of aggregations. For the UNIQUAC and NRTL models were adjusted interaction parameters “ a_{ij} ” using a quadratic dependence with temperature. The parameters obtained had good adjust to the experimental data $RSMD < 0.3$ %. The results showed that both, ethoxylation degree and pressure increase the cloudy points, whereas the NaCl decrease.

Keywords: Non-ionic Surfactant, Cloud point, Flory-Huggins model, UNIQUAC Model, NRTL Model

AGRADECIMENTOS

Agradeço acima de tudo à Deus pois através dele colocou pessoas no meu caminho para me ajudar, que foram: A Minha família, meu pai Albino Barbosa de Araújo e Noilde Fernandes de Lemos Araújo que me apoiaram nos momentos de dificuldades no decorrer do doutorado, meu grande amigo especial professor Eduardo Lins de Barros Neto que me incentivou bastante, quando eu estava quase desistindo do doutorado, por frustrações que aconteceram na minha vida. Quando tudo parecia impossível ele fez um milagre acontecer, serei eternamente grato a este cara.

Ao professor Osvaldo Chiavone Filho que me ajudou tirando algumas dúvidas. A Patrícia Puglia que me ajudou muito, Aos meus amigos do laboratório Damilson, Luis, Senzano, Ricardo, Joselice, Klismeriane, Wanessa, Alison e principalmente Dival de Brito Guerra. Ao técnico Rony Oliveira que me ajudou bastante.

Ao Professor Humberto Neves que quando precisei sempre compareceu. Aos meus bolsistas: Roseane e Arthur que me auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho.

Aos técnicos que aguentaram as brincadeiras Franscisco Paulino, Cristiane Parpinelli ,André Martins e João Batista, ao Laboratório do NUPEG por ceder a estrutura física e os materiais necessários para a realização dos ensaios experimentais. A CAPES que financiou a minha pesquisa e todas as pessoas que contribuíram diretamente e indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho.

ÍNDICE

1. Introdução	2
2. Aspectos teóricos e Estado da Arte	5
2.1. Tensoativos.....	5
2.1.1.1. Tensoativo catiônicos	5
2.1.1.2. Tensoativos aniônicos	6
2.1.1.3. Tensoativos anfóteros.....	6
2.1.1.4. Tensoativos não iônicos	7
2.1.2. Concentração Micelar Crítica.....	7
2.2.3. Modelo NRTL	16
2.2.4. Escolha do modelo	17
3. Metodologia Experimental.....	29
3.1. Materiais e reagentes	29
3.2. Equipamentos	30
3.3. Procedimento de determinação do ponto de névoa	32
3.4. Obtenção dos parâmetros do ponto de névoa	33
3.5. Metodologia para determinação das composições x_{exp}^{α} e $b x_{exp}^{\beta}$	33
3.6. Método de cálculo utilizado nas rotinas de programação.....	34
4. Resultados e Discussão	37
4.1. Aplicação do modelo de Flory-Huggins na estimação do ponto de névoa de tensoativos não iônicos	37
4.1.1. Obtenção dos parâmetros do modelo.....	38
4.1.2. Aplicação do modelo e obtenção dos parâmetros.....	38

4.1.3. Conclusão	45
4.2. Estimação dos parâmetros dos modelos UNIQUAC e NRTL no ponto de névoa de sistemas contendo tensoativos polietoxilados.....	46
4.2.1. Metodologia dos modelos UNIQUAC e NRTL	47
4.2.2. Aplicação dos modelos e obtenção dos parâmetros	47
4.2.3. Aplicação do modelo UNIQUAC.....	47
4.2.4. Interface Gráfica (Scilab®)	53
4.2.5. Conclusão	54
4.2.6. Influência do NaCl no ponto de névoa de tensoativos não iônicos e parâmetros termodinâmicos	55
4.3. Materiais e Métodos	55
4.3.1. Metodologia de cálculo para os modelos UNIQUAC e Flory-Huggins.....	57
4.3.2 Aplicação dos modelos e obtenção dos parâmetros	57
4.3.3 Conclusões.....	71
4.4.4. Conclusões.....	74
5. Conclusões Finais.....	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Molécula de um tensoativo nonilfenoletoxilado, indicando as partes polar e apolar.	5
Figura 2.2. Moléculas de tensoativos catiônicos.....	6
Figura 2.3. Moléculas de tensoativos aniônicos.....	6
Figura 2.4. Moléculas de tensoativos anfóteros.	7
Figura 2.5. Moléculas de tensoativos não iônicos.....	7
Figura 2.6. (a) Micela direta, (b) Micela inversa.....	8
Figura 2.7. Representação de algumas estruturas de associação de micelas.....	9
Figura 2.8. Representação do ponto de névoa.....	10
Figura 2.9. Três tipos de diagramas de solubilidade líquido/líquido a pressão constante.....	11
Figura 2.10. fluxograma para escolha do modelo adequado, segundo a recomendação de Eric Carlson	18
Figura 3.1. Fórmula estrutural dos nonilfenolpolietoxilados	29
Figura 3.2. Fórmula estrutural dos octilfenolpolietoxilados	29
Figura 3.3. Fórmula estrutural dos alcoóis Laurílicos Polietoxilados.....	29
Figura 3.4. Esquema e ilustração do aparato experimental para determinação do ponto de névoa.	31
Figura 3.5. Sistema de medição do equilíbrio a alta pressão.....	31
Figura 3.6. Método de cálculo para determinação dos parâmetros do modelo de Flory-Huggins no Scilab ®.....	34
Figura 3.7. Método de cálculo para determinação dos parâmetros do modelo de UNIQUAC e NRTL no Scilab ®.....	35
Figura 4.1. solução inicial (a), Representação da turbidez (b).	39
Figura 4.2. Representação dos dados experimentais e os preditos pelo modelo de Flory-Huggins para os tensoativos (a) nonilfenóis polietoxilados e (b) alcoóis láuricos polietoxilados.	40
Figura 4.3. Representação do parâmetro (a) H_{12} e (b) S_{12} em função do grau de etoxilação para NPEOn.	43
Figura 4.4. Representação dos parâmetros (a) H_{12} e (b) S_{12} em função do grau de etoxilação para C12EOn.....	44

Figura 4.5. Representação dos dados experimentais e obtidos pelo modelo UNIQUAC para os tensoativos (a) NPEOn, (b) C12EOn e (c) OPEOn.....	49
Figura 4.6. Representação dos dados experimentais e obtidos pelo modelo NRTL para os tensoativos (a) NPEOn, (b) C12EOn e (c) OPEOn.....	51
Figura 4.7. Interface gráfica criada a partir do software Scilab	54
Figura 4.8. Curvas do ponto de névoa calculadas pelo modelo Flory-Huggins e dados experimentais em função da concentração de NaCl, para os tensoativos: (a) NPEO10, (b) NPEO11, (c) NPEO12, (d) NPEO13, (e) C12EO8, (f) C12EO9 e (g) OPEO10.	58
Figura 4.9. Curvas do ponto de névoa calculadas pelo modelo UNIQUAC e dados experimentais em função da concentração de NaCl, para os tensoativos: (a) NPEO10, (b) NPEO11, (c) NPEO12, (d) NPEO13, (e) C12EO8, (f) C12EO9	63
Figura 4.10. Curvas do ponto de névoa calculadas pelo modelo NRTL e dados experimentais em função da concentração de NaCl, para os tensoativos: (a) NPEO10, (b) NPEO11, (c) NPEO12, (d) NPEO13, (e) C12EO8, (f) C12EO9	66
Figura 4.11. Dados de ponto de névoa do sistema C ₁₂ EO ₆ /H ₂ O em função da pressão e da concentração do tensoativo.	73
Figura 4.12. Dados de ponto de névoa do sistema C12EO6/H2O em função da pressão e da concentração do tensoativo, com representação das tendências através de superfícies de resposta em modo “ <i>spline</i> ”	74
Figura 4.13. Representação dos dados experimentais (o) e estimados pela rotina desenvolvida neste trabalho (-), do sistema água/1-pentanol.	76

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1. Parâmetros do modelo de Flory-Huggins.....	42
Tabela 4.2. Propriedades dos tensoativos e da água e parâmetros “r” e “q”.....	48
Tabela 4.3. Valores dos parâmetros de interação para os modelos (a) UNIQUAC e (b) NRTL.	53
Tabela 4.4. Parâmetros do modelo de Flory-Huggins na presença do NaCl.....	62
Tabela 4.5. Parâmetros de interação do modelo UNIQUAC e NRTL com a concentração fixa de 4,9% de NaCl, (a) UNIQUAC, (b) NRTL.....	70
Tabela 4.6. Parâmetros de interação do modelo UNIQUAC e NRTL com a concentração fixa de 12,1% de NaCl, (a) UNIQUAC, (b) NRTL.	70
Tabela 4.7. Erro obtido no ajuste polinomial dos dados de equilíbrio obtidos para cada tensoativo estudado.....	71
Tabela 4.8. Parâmetros A_{ij} do modelo NRTL aplicado ao sistema água/1-pentanol, gerados pelos trabalhos de Youn-Hsiang, Stragevich e presente trabalho.....	75

NOMENCLATURA

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

$T_{Névoa}$ – Temperatura de névoa

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

g^E – Energia Livre de Gibbs em excesso

g_C^E – Energia Livre de Gibbs em excesso da contribuição combinatorial

g_R^E – Energia Livre de Gibbs em excesso da contribuição residual

ϕ_i – Fração volumétrica do componente i

θ_i – Fração superficial do componente i

τ_{12} – Parâmetro de interação componente 1 com componente 2

τ_{21} – Parâmetro de interação componente 2 com componente 1

r_i – Parâmetro relacionado a área superficial do componente i

q_i – Parâmetro relacionado ao volume do componente i

U_{12} – Energia de interação do componente 1 com 2

U_{21} – Energia de interação do componente 2 com 1

U_{11} – Energia de interação do componente 1 ele mesmo

U_{22} – Energia de interação do componente 2 ele mesmo

$x_{i(\text{exp})}^I$ – valor do componente i experimental na fase I

$x_{i(\text{exp})}^{II}$ - valor do componente i experimental na fase II

$x_{i(calc)}^I$ – valor do componente i calculado na fase I

$x_{i(calc)}^{II}$ – valor do componente i calculado na fase II

\bar{y} – valor médio experimental

x_1 – fração mássica do componente 1

x_2 – fração mássica do componente 2

α_{12} – parâmetro relativo a não randomicidade da mistura

NPEO_n – Nonilfenolpolietoxilado com a seu respectivo grau de etoxilação n

C₁₂E_n – Álcool Laurílico polietoxilado com a seu respectivo grau de etoxilação n

RMSD – root mean square deviation

BHL – Balanço Hidrófilo Lipófilo

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. Introdução

Os tensoativos são empregados em um grande número de processos industriais onde pode-se citar as formulações de detergentes, inibidores de corrosão, extração de metais e solutos orgânicos, em processos de cimentação, auxiliar em flotação, melhoramento de molhabilidade, dentre outros. Esses produtos vêm contribuindo para o desenvolvimento de novas tecnologias, gerando uma necessidade de um maior entendimento do seu comportamento nos mais variados sistemas. Este fato está relacionado diretamente com o equilíbrio termodinâmico e, no caso dos tensoativos não iônicos, com o ponto de névoa.

Os tensoativos não iônicos em solução aquosa não se ionizam e as suas solubilidades em água deve-se à presença de grupos funcionais etóxi que possuem forte afinidade pela água, mas ao serem aquecidos diminuem essa afinidade promovendo a formação de duas fases, ponto de névoa, sendo uma fase rica em tensoativo, denominada de coacervato, e outra com baixa concentração em tensoativo, chamada de fase diluída, (Holmberg et al.,2004).

A utilização de modelos termodinâmicos que representem o equilíbrio líquido-líquido é baseada nos coeficientes de atividade dos componentes do sistema em cada uma das fases, que por sua vez estão relacionados com parâmetros que são determinados pelo ajuste das equações do modelo aos dados de equilíbrio. Neste trabalho são utilizados três modelos, o de Flory-Huggins que é baseado no tamanho das moléculas e considera os tensoativos como soluções poliméricas relacionando o equilíbrio à parâmetros entrópicos e entálpicos; o modelo UNIQUAC que se baseia na teoria quase-química para moléculas não-randômicas de Guggenheim e possui duas partes, uma parte referente a um termo combinatorial que descreve as contribuições entrópicas dos componentes, e depende da composição, do tamanho e da forma das moléculas, e ainda outro, termo que corresponde a parte residual e expressa as forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia de mistura dependendo das forças intermoleculares. Neste modelo é necessário determinar os valores dos parâmetros volumétricos e superficiais r e q para cada molécula estudada, (Haghtalab et al.,2012). Por fim, o modelo NRTL (non-random,two-liquid), que é baseado na derivada da Equação de Wilson que é aplicada em sistemas parcialmente imiscível ou completamente miscíveis, possuindo dois parâmetros ajustáveis.

A determinação dos parâmetros de cada um dos modelos foi realizada aplicando o método dos mínimos quadrados modificado de Levenberg-Marquardt através da plataforma do *Scilab*® que é um programa de utilização gratuita e de larga aplicação.

Os tensoativos não iônicos utilizados neste trabalho foram da família nonilfenolpolietoxilado com grau de etoxilação 9,5;10;11;12 e 13, os octifenolpolietoxilados com graus de etoxilação 10 e 11 e da família dos alcoóis laurílicos polietoxilados com grau de etoxilação 6,7,8 e 9.

Com o crescimento dessa área e a necessidade de se conhecer melhor as propriedades dos tensoativos em solução, esse trabalho tem como objetivo determinar experimentalmente o ponto de névoa de sistemas aquosos de tensoativos não iônicos, e verificou-se a influência do grau de etoxilação do tensoativo, a presença e a concentração do NaCl, bem como o efeito da pressão, e realizou-se a modelagem termodinamicamente dos sistemas. Tendo em vista que no fenômeno do ponto de névoa ocorre a formação de duas fases líquidas, possibilitará a aplicação de processos de extração de compostos utilizando tensoativo não iônico. O estudo do efeito do NaCl possibilitará uma maior economia de energia nos processos de extração que utilizam tensoativos não iônicos, pois o sal irá provavelmente atuar na diminuição da temperatura do ponto de névoa tornando os processos de extração mais econômicos. O estudo do efeito da pressão possibilitará a aplicação de processos de extração que utilizam tensoativos não iônicos em altas pressões.

Esta tese está dividida em capítulos que se iniciam pela presente introdução, seguida do segundo capítulo onde são abordados conceitos fundamentais ao entendimento deste trabalho, bem como, o estado da arte contendo alguns trabalhos envolvendo modelagens termodinâmicas de equilíbrios líquido-líquido. O capítulo três apresenta a metodologia utilizada tanto na realização dos experimentos quanto no método de cálculo. O capítulo quatro apresenta os resultados e discussão sob a forma de trabalhos que tem o objetivo de simplificar e ordenar a apresentação dos resultados. Por fim, as conclusões são apresentadas no último capítulo. No final da Tese constam dois anexos que apresentam as interfaces da linguagem *Scilab*® e as tabelas com os dados experimentais e calculados pelos modelos.

CAPÍTULO 2

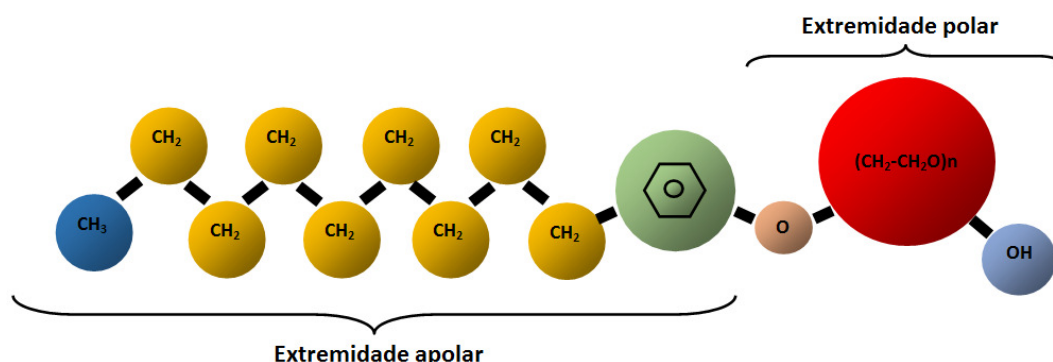
ASPECTOS TEÓRICOS

2 – Aspectos teóricos e Estado da Arte

2.1 - Tensoativos

Os tensoativos, também chamados de surfactantes, 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 apolares (entre eles, óleo), como mostra a Figura 2.1 (Holmberg et al., 2004).

Figura 2.1. Molécula de um tensoativo nonilfenoletoxilado, indicando as partes polar e apolar.



Fonte: Autor

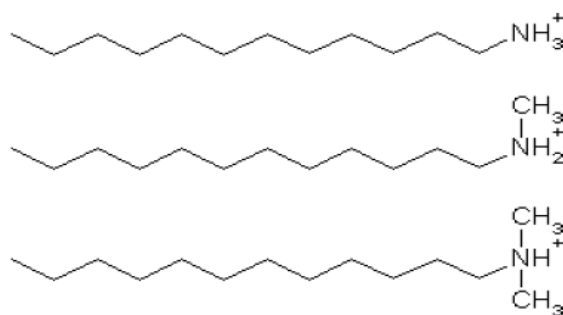
2.1.1. Caráter iônico dos tensoativos

Os tensoativos podem ser caracterizados quanto à ionização da sua parte polar em iônicos, que podem ser divididos em tensoativos catiônicos, aniônicos, anfóteros e não iônicos.

2.1.1.1 - Tensoativo catiônicos

Os tensoativos catiônicos quando em solução aquosa apresentam um grupo químico carregado positivamente (Figura 2.2). Os grupos mais comuns são os amínicos, geralmente encontrados nos amaciantes.

Figura 2.2. Moléculas de tensoativos catiônicos

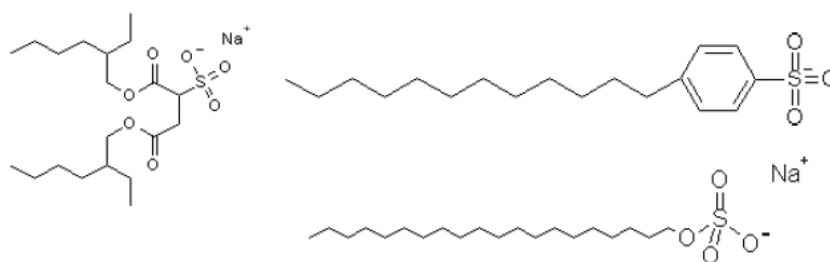


Fonte:(Curbelo 2006)

2.1.1.2 - Tensoativos aniônicos

Os tensoativos aniônicos quando dissolvidos em água apresentam grupo químico carregado negativamente. Seus radicais mais comuns são os grupos carboxílicos, sulfônicos e sulfatos, geralmente encontrados nos detergentes, umectantes, dispersantes e emulsionantes. A Figura 2.3 apresenta algumas moléculas destes tensoativos.

Figura 2.3. Moléculas de tensoativos aniônicos.

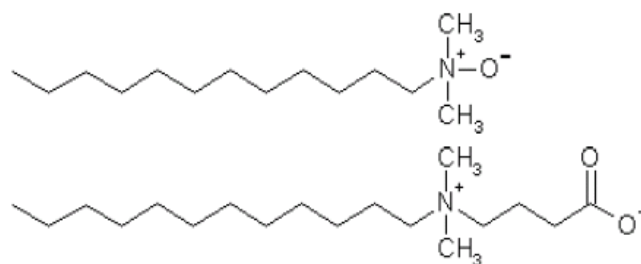


Fonte:(Curbelo 2006)

2.1.1.3. Tensoativos anfóteros

Estes tipos de tensoativos em presença de água se ionizam podendo assumir caráter catiônicos ou aniônico dependendo do pH do meio, a Figura 2.4 apresenta algumas moléculas destes tensoativos.

Figura 2.4. Moléculas de tensoativos anfóteros.

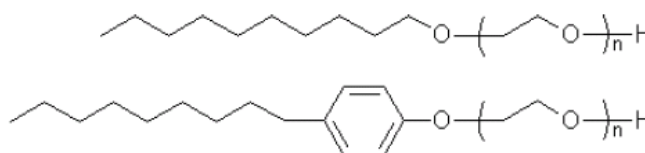


Fonte:(Curbelo 2006)

2.1.1.4 - Tensoativos não iônicos

Os tensoativos não iônicos, objeto de estudo deste trabalho, em presença de água não se ionizam, apresentando como parte polar moléculas solúveis em água geralmente os radicais etóxi, propóxi, butóxi, hidróxi. Exemplo de moléculas de tensoativos não-ônicos são mostradas na Figura 2.5.

Figura 2.5. Moléculas de tensoativos não iônicos.



Fonte:(Curbelo 2006)

2.1.2 - Concentração Micelar Crítica

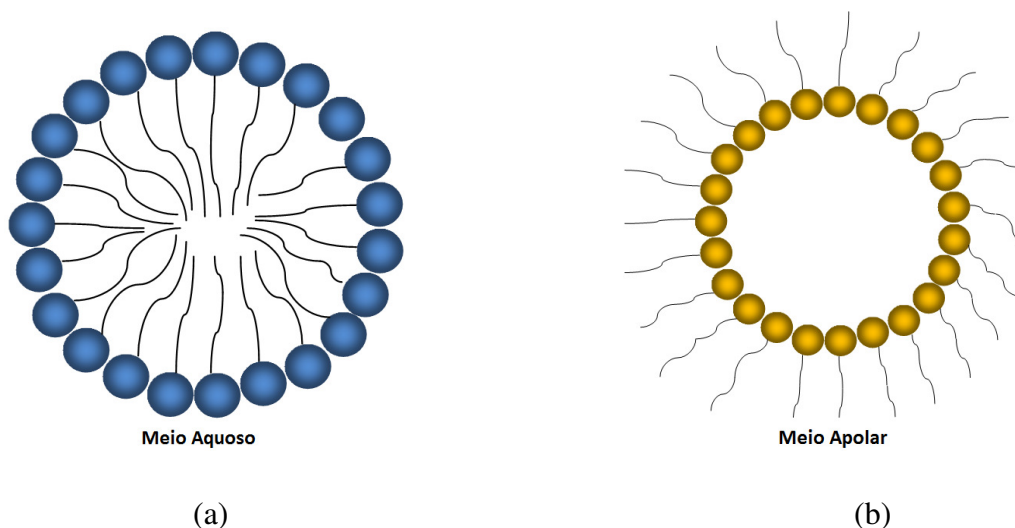
A concentração micelar crítica (c.m.c.) é a concentração mínima de tensoativo para se formar micela que é uma característica de cada tensoativo e dependente da temperatura, da natureza do meio e de suas impurezas.

A formação destes agregados micelares promove mudanças de comportamento da solução e, por conseguinte, a variação de suas propriedades. A c.m.c. pode 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.

A c.m.c. corresponde à saturação da solução em monômeros do tensoativo e por consequência disto e a característica anfifílica do mesmo nesta concentração ocorre a saturação interfacial. Este fato reduz a tensão interfacial em meio aquoso. Isto ocorre 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 à 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 formado em meio aquoso, a parte hidrofóbica do tensoativo se agrupa no interior da micela de forma a 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 2.6a). Quando em meios apolares, as cabeças polares dos tensoativos voltam-se para o centro da micela e as cadeias carbônicas se orientam para o meio, formando estruturas denominadas *micelas inversas* (Figura 2.6b).

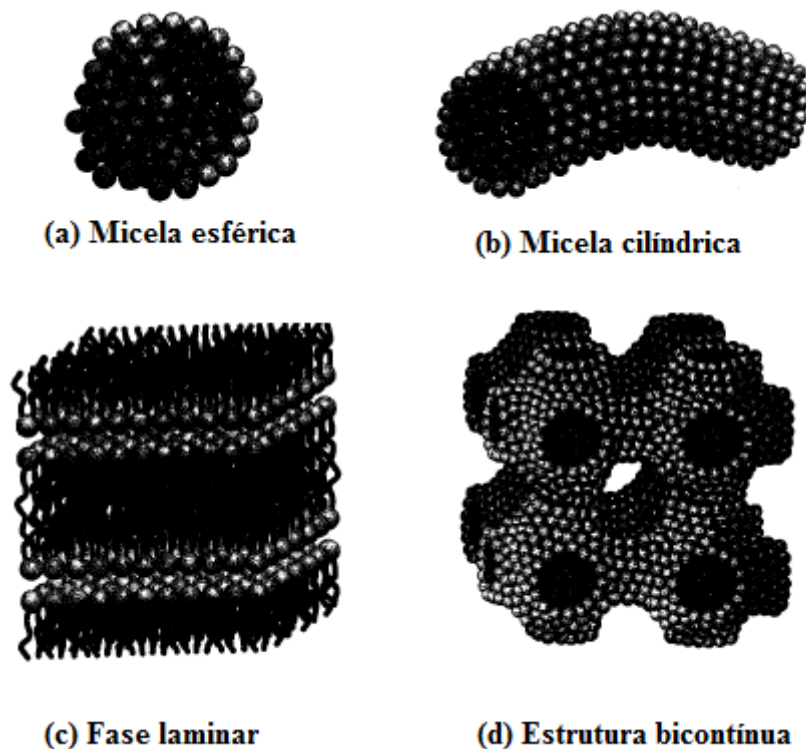
Figura 2.6. (a) Micela direta, (b) Micela inversa



Fonte: Autor

Após a formação das micelas, ao aumentar a concentração de tensoativo, se inicia a formação de estruturas cada vez mais complexas indo de micelas cilíndricas a estruturas bicontínuas, conforme mostrado na Figura 2.7.

Figura 2.7. Representação de algumas estruturas de associação de micelas.



Fonte: (Holmberg et al.,2004)

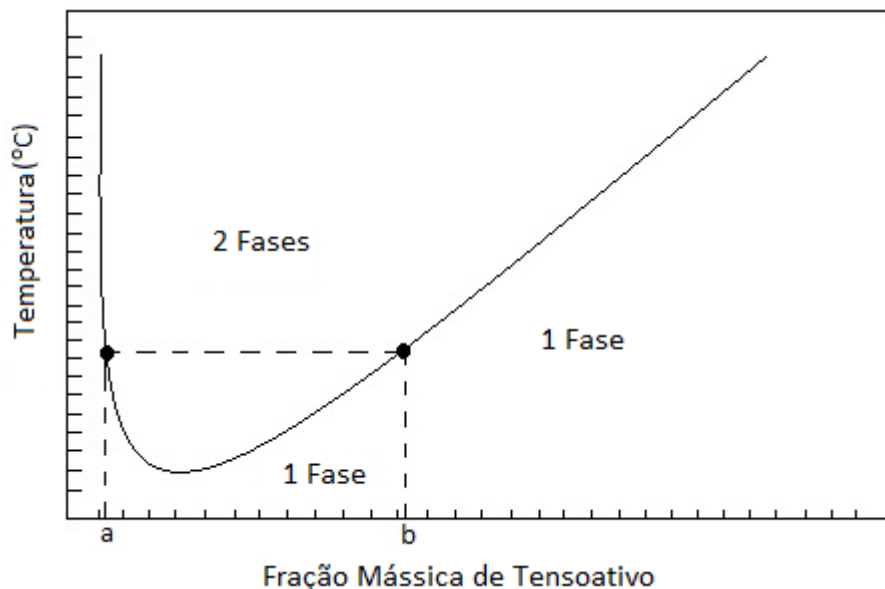
2.1.3 - Ponto de Névoa

Os tensoativos não iônicos, utilizados nesse trabalho, são constituídos por substâncias cujas moléculas não se ionizam em solução aquosa. A solubilidade destes tensoativos em água deve-se à presença 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 (Curbelo 2006).

Os tensoativos não iônicos são caracterizados pelos pontos de névoa (Holmberg et al., 2004). As soluções destes tensoativos turvam-se à uma determinada temperatura e concentração, formando duas fases, coacervato, rica em tensoativo, e diluída, baixa concentração em tensoativo, Figura 2.8, diminuindo a solubilidade do tensoativo na solução. O mínimo da curva, temperatura *versus* concentração de tensoativo é chamado de ponto

crítico de separação de fases ou ponto de névoa. Isto ocorre porque, acima do ponto de névoa, há a formação de duas fases, coacervato e diluída, e esta separação é 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 2.8. Representação do ponto de névoa.



Fonte: Autor

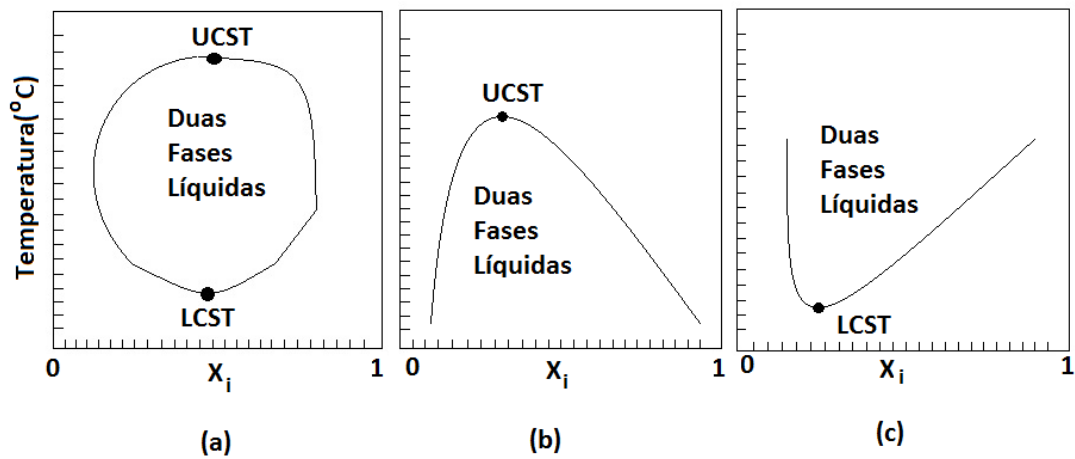
O ponto (a) na Figura 2.8 representa uma solução micelar diluída enquanto que o ponto (b) representa o coacervato. A temperatura dessas concentrações em equilíbrio corresponde à temperatura de névoa na curva do ponto de névoa para cada uma das concentrações, mostrando que a determinação das concentrações de equilíbrio neste sistema pode ser realizada pela análise das fases separadas a uma dada temperatura acima do ponto de névoa e simplesmente pela elevação da temperatura para cada concentração estudada.

2.1.4 Diagramas binários de fases

Na termodinâmica pode-se encontrar três tipos de diagramas de equilíbrio de fase. O primeiro diagrama, Figura 2.9a, apresenta-se um ponto de mínimo e outro de máximo, onde o ponto de mínimo é chamado de *Lower Critical Solution Temperature* (LCST) e o ponto de máximo é chamado de *Upper Critical Solution Temperature* (UCST). A Figura 2.9b mostra outro tipo de equilíbrio, apresentando apenas o UCST e o terceiro tipo de diagrama,

representado pela Figura 2.9c, apresenta somente LCST que é comum aos sistemas envolvendo tensoativos não iônicos.

Figura 2.9. Três tipos de diagramas de solubilidade líquido/líquido a pressão constante



Fonte: Autor

2.2. Modelos termodinâmicos e métodos de cálculo

2.2.1. Modelo de Flory-Huggins

O modelo termodinâmico de Flory-Huggins é utilizado para calcular a entropia e a entalpia de 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. 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 tem-se a Equação 2.2.

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

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

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

É de grande importância considerar o efeito das interações intermoleculares solvente-solvente, monômero-monômero, monômero-solvente representadas por: w_{11} , w_{12} , w_{22} , respectivamente. Desta forma pode-se calcular a energia da molécula, utilizando a Equação 2.4.

$$\Delta w = w_{12} - \frac{1}{2}(w_{22} + w_{11}) \quad (2.4)$$

A Equação 2.5 serve para calcular a fração global do polímero

$$xN_2 z \phi_1 = N_1 \phi_2 z \quad (2.5)$$

Sendo assim o parâmetro de Flory-Huggins é determinado através das Equações 2.6 e 2.7:

$$\Delta H_m = N_1 z \phi_2 \Delta w \quad (2.6)$$

$$\chi_{12} = \frac{z \Delta w}{kT} \quad (2.7)$$

Onde:

χ_{12} = Parâmetro de Flory-Huggins

Para deduzir a entropia (Equação 2.3) da mistura polimérica são utilizadas as combinações das Equações (2.8, 2.9 e 2.10) e substituindo na Equação 2.3, resulta na Equação (2.11).

$$N = N_1 + xN_2 \quad (2.8)$$

$$\phi_1 = \frac{N_1}{N} \quad (2.9)$$

$$\phi_2 = \frac{xN_2}{N} \quad (2.10)$$

$$\Delta S_m = -k[N_1 \ln(N_1 / N) + N_2 \ln(xN_2 / N)] \quad (2.11)$$

Dessa forma, pode-se descrever o potencial químico como sendo a derivada da energia livre, representada pela Equação (2.12).

$$\Delta\mu = \frac{\partial\Delta G_m}{\partial n_1} \quad (2.12)$$

Onde a derivada da energia livre com relação ao número de moles do solvente está representada na Equação (2.13):

$$\frac{\partial\Delta G_m}{\partial n_1} = RT(\chi_{12}\phi_2^2 + \ln(1-\phi_2) + (1-1/N)\phi_2) \quad (2.13)$$

O modelo de Flory-Huggins é comumente empregado em soluções poliméricas (Saeki,1997), onde o mesmo baseia-se na diferenças do potenciais químicos das fases (Equação 2.14).

Inoue et al. (2003) estimaram os seguintes parâmetro: entalpia e entropia da mistura binária de tensoativo bem como o número de agregados da moléculas, representados por H_{12} , S_{12} e N , respectivamente.

$$\mu_1^m - \mu_1^d = \frac{\partial\Delta G_m}{\partial n_1} \quad (2.14)$$

Onde μ_1^m e μ_1^d representam o potencial químico da fase mais concentrada e diluída em relação ao componente 1, respectivamente.

O potencial químico da fase mais concentrada é estimado pela Equação 2.15.

$$\mu_1^m = \mu_1^d + \frac{RT}{\beta} \left[\ln(1-\phi_m) + \left(1 - \frac{1}{N}\right)\phi_m - \frac{\omega_{12}}{RT}\phi_m^2 \right] \quad (2.15)$$

Onde ω_{12} é o parâmetro de interação entre as moléculas de tensoativo e a água, o qual é representado pela Equação 2.16, e N corresponde ao número de agregações do tensoativo.

$$\omega_{12} = H_{12} - TS_{12} \quad (2.16)$$

Substituindo a Equação 2.16 na 2.15, tem-se a Equação 2.17.

$$\frac{\partial\Delta G_m}{\partial n_1} = \frac{RT}{\beta} \left[\ln(1-\phi_m) + \left(1 - \frac{1}{N}\right)\phi_m - \frac{H_{12}\phi_m^2}{RT} + \frac{S_{12}\phi_m^2}{R} \right] \quad (2.17)$$

No equilíbrio, o potencial químico para o componente “1” na fase diluída é igual ao potencial químico na fase mais concentrada, $\mu_1^d = \mu_1^m$. Dessa forma, como o potencial

químico é constante, a derivada da energia livre de Gibbs é igual a zero. Logo, resulta na Equação 2.18.

$$T_{Névoa} = \frac{H_{12}\phi_m^2}{R\left[\ln(1-\phi_m) + \left(1-\frac{1}{N}\right)\phi_m\right] + S_{12}\phi_m^2} \quad (2.18)$$

Onde H_{12} , S_{12} , N , ϕ_m são a entalpia da interação entre o tensoativo e a água, a entropia da interação entre o tensoativo e a água, o número de agregações do tensoativo e a fração volumétrica do soluto, respectivamente.

2.2.2. Modelo UNIQUAC

O cálculo da energia livre de Gibbs de excesso (g^E) pelo modelo *UNIQUAC* (*PRAUSNITZ et al., 1999*) é dado por um termo combinatorial e por um termo residual, (Equação 2.19).

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{g_C^E}{RT} + \frac{g_R^E}{RT} \quad (2.19)$$

A parte combinatorial descreve predominantemente as contribuições entrópicas dos componentes e depende da composição, do tamanho e forma das moléculas, necessitando apenas de dados do componente puro. A parte residual expressa as forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia de mistura dependendo das forças intermoleculares, necessitando dos dois parâmetros ajustáveis.

A parte combinatorial é representada pela Equação 2.20 e a parte residual pela Equação 2.21, respectivamente.

$$\frac{g_C^E}{RT} = x_1 \ln\left(\frac{\phi_1}{x_1}\right) + x_2 \ln\left(\frac{\phi_2}{x_2}\right) + \frac{z}{2} \left(q_1 x_1 \ln\left(\frac{\theta_1}{\phi_1}\right) + q_2 x_2 \ln\left(\frac{\theta_2}{\phi_2}\right) \right) \quad (2.20)$$

$$\frac{g_R^E}{RT} = -q_1 x_1 \ln[\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}] - q_2 x_2 \ln[\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}] \quad (2.21)$$

Onde:

$$\phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (2.22)$$

$$\phi_2 = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (2.23)$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (2.24)$$

$$\theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (2.25)$$

$$\tau_{12} = \exp\left(\frac{-\Delta u_{12}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-A_{12}}{T}\right) \quad (2.26)$$

$$\tau_{21} = \exp\left(\frac{-\Delta u_{21}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-A_{21}}{T}\right) \quad (2.27)$$

Sendo r_1 e r_2 os parâmetros volumétricos da molécula referentes aos componentes 1 e 2; q_1 e q_2 são os parâmetros superficiais da molécula referentes aos componentes 1 e 2.

Os coeficientes de atividade para os componentes 1 e 2 são dados pelas Equações 2.28 e 2.29.

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln\left(\frac{\theta_1}{\phi_1}\right) + \phi_2 \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{12}) + \theta_2 q_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right) \quad (2.28)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln\left(\frac{\theta_2}{\phi_2}\right) + \phi_1 \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) - q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{21}) + \theta_1 q_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right) \quad (2.29)$$

Onde a correlação l_i , os parâmetros A_{12} e A_{21} são calculados pelas Equações 2.30, 2.31 e 2.32, respectivamente.

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (2.30)$$

$$A_{12} = A_{12}^{(0)} + A_{12}^{(1)} \cdot T + A_{12}^{(2)} \cdot T^2 \quad (2.31)$$

$$A_{21} = A_{21}^{(0)} + A_{21}^{(1)} \cdot T + A_{21}^{(2)} \cdot T^2 \quad (2.32)$$

A formação de duas fases líquidas se dá pelas forças intermoleculares descrita pela parte residual e não pela parte entrópica do modelo UNIQUAC. Na dedução do modelo lattice é explicado esse fato de que são as forças de atração as responsáveis pelo fenômeno de *demixing* ou formação de duas fases líquidas ((Prausnitz et al.,1999). Tendo em vista que os

parâmetros volumétricos “r” e superficial “q” da molécula de tensoativos, obedecem valores de magnitude muito grande, tornando-se difícil a estabilidade do modelo UNIQUAC e que o termo entrópico não influe na estabilidade das fases sendo observado por (Charlles et al.,1999). Neste trabalho buscou-se encontrar novos valores para estes parâmetros volumétricos e superficial para os tensoativos. Desta forma os valores r e q são calculados usando as equações 2.33 e 2.34, Haghtalab et al.,(2012), e são baseados no volume molar do constituinte.

$$r_i = 0,029281 \cdot v_m \quad (2.33)$$

$$q_i = \frac{(z-2) \cdot r_i + 2 \cdot (2-l_i)}{z} \quad (2.34)$$

Onde v_m é o volume molar do componente i puro na temperatura de 298,15 K, o número de coordenação z é igual a 10 e $l_i=1$, (Haghtalab et al.,2012).

2.2.3. Modelo NRTL

O modelo NRTL é outro modelo que se baseia na energia livre de Gibbs em excesso, e está representado pela Equação 2.35.

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right] \quad (2.35)$$

Onde: os parâmetros de interação τ_{12} , τ_{21} , G_{12} e G_{21} são obtidos pelas equações 2.36 a 2.39.

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{(U_{12} - U_{22})}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-A_{12}}{T}\right) \quad (2.36)$$

$$\tau_{21} = \exp\left(-\frac{(U_{21} - U_{11})}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-A_{21}}{T}\right) \quad (2.37)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad (2.38)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}) \quad (2.39)$$

Para fins de modelagem neste trabalho, fixou-se o valor de α_{12} igual a 0,2, segundo a recomendação de (Prausnitz et al.,1999). No caso dos coeficientes de atividade, o modelo NRTL utiliza as Equações 2.40 e 2.41.

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (2.40)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (2.41)$$

Assim como o modelo UNIQUAC, o modelo NRTL também se baseada no equilíbrio termodinâmico das fases, para correlacionar as frações dos componentes e os coeficientes de atividades entre as fases diluída e coacervato, como mostrado anteriormente na Equação 2.35.

A aplicação do modelo UNIQUAC e NRTL aos sistemas envolvendo tensoativos não iônicos é baseada no equilíbrio termodinâmico das fases diluída, (sobrescrito α), e coacervato (sobrescrito β), correlacionando com o potencial químico para ambas as fases, Equação 2.42.

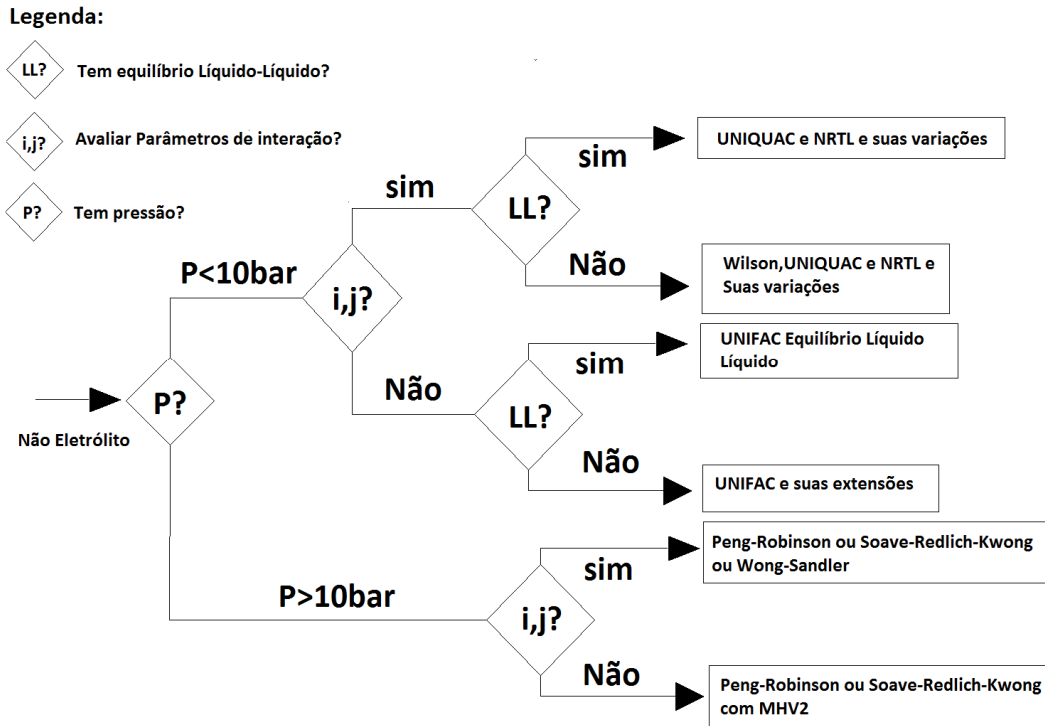
$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad (2.42)$$

Onde γ_i^α e γ_i^β são os coeficientes de atividade dos componentes i nas fases α e β .

2.2.4 Escolha do modelo

A Figura 2.10 mostra o fluxograma para escolha do modelo adequado, segundo a recomendação de Eric Carlson (1996).

Figura 2.10 fluxograma para escolha do modelo adequado, segundo a recomendação de Eric Carlson (1996).



Fonte: Autor

2.2.4. Método Levenberg-Marquardt

O método Levenberg-Marquardt é um método numérico de otimização que consiste em minimizar uma função objetivo, ou seja, podemos dizer que este método é empregado para estimar parâmetros das Equações não lineares (Fan e Pan, 2009). Sendo assim, deseja-se ajustar um modelo que represente uma determinada curva de solubilidade que é descrita pelo ponto de névoa. Para isso, é necessário determinar parâmetros do modelo que possa ajustar o comportamento da curva. Podemos otimizar parâmetros β da curva modelo $f(x_i, \beta)$ de modo que a soma dos quadrados dos desvios seja mínimo, representado pela seguinte Equação. (2.43):

$$S(\beta) = \sum_{i=1}^m [y_i - f(x_i, \beta)]^2 \quad (2.43)$$

O algoritmo Levenberg-Marquardt baseia-se em um procedimento iterativo. Para iniciar uma minimização, o usuário deve fornecer estimativas iniciais para o vetor parâmetro β . Para cada iteração, o vetor β é substituído por uma nova estimativa $\beta + \delta$. Para determinar δ , as funções $f(x_i, \beta + \delta)$ são aproximadas por uma linearização na Equação 2.44.

$$f(x_i, \beta + \delta) \approx f(x_i, \beta) + J_i \delta \quad (2.44)$$

Onde :

$$J_i = \frac{\partial f(x_i, \beta)}{\partial \beta} \quad (2.45)$$

é o gradiente vetor de linha, neste caso de f em relação a β .

Baseando-se na soma dos mínimos quadrados da função $S(\beta)$ (Equação 2.43), podemos representar essa soma para uma variação δ , ou seja, uma função $f(x_i, \beta + \delta)$ pela Equação 2.46:

$$S(\beta + \delta) \approx \sum_{i=1}^m (y_i - f(x_i, \beta) - J_i \delta)^2 \quad (2.46)$$

Transformando a Equação 2.46 na forma vetorial, resulta:

$$S(\beta + \delta) \approx \|y - F(\beta) - J\delta\|^2 \quad (2.47)$$

Desenvolvendo a derivada em relação a δ e estabelecendo o resultado igual a zero, resulta:

$$(J^T J)\delta = J^T [y - F(\beta)] \quad (2.48)$$

Onde, J^T é a matriz Jacobiana, e y e F são vetores.

Levenberg substitui essa Equação Equação 2.48 por uma versão amortecida (Equação 2.49):

$$(J^T J + \lambda I)\delta = J^T [y - F(\beta)] \quad (2.49)$$

Onde λ é o fator de amortecimento, que é ajustado a cada iteração.

Para melhorar a rapidez do cálculo, Marquardt substituiu a matriz identidade I pela matriz diagonal, que é representada pelos elementos de $J^T J$, originando o algoritmo Levenberg-Marquardt, Equação 2.49.

$$(J^T J + \lambda \cdot \text{Diag}(J^T J))\delta = J^T [y - F(\beta)] \quad (2.50)$$

onde $J \in$ ao plano vetorial $\mathbb{R}^{m \times n}$ é a matriz Jacobiana, isto é, a matriz que contém as derivadas parciais de primeira ordem de cada componente da função vetorial f .

onde a matriz jacobiana é dada por:

$$J(x) = \begin{pmatrix} \frac{\mathcal{F}_1}{\delta x_1} & \frac{\mathcal{F}_1}{\delta x_2} & \dots & \frac{\mathcal{F}_1}{\delta x_n} \\ \frac{\mathcal{F}_2}{\delta x_1} & \frac{\mathcal{F}_2}{\delta x_2} & \dots & \frac{\mathcal{F}_2}{\delta x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\mathcal{F}_n}{\delta x_1} & \frac{\mathcal{F}_n}{\delta x_2} & \dots & \frac{\mathcal{F}_n}{\delta x_n} \end{pmatrix} \quad (2.50)$$

2.3. Estado da arte

2.3.1. Modelos UNIQUAC, NRTL e Flory-Huggins

A presente etapa do trabalho mostra alguns trabalhos encontrados na literatura referentes ao ponto de névoa de tensoativos não iônicos e alguns trabalho referentes aos modelos UNIQUAC e NRTL.

Rasmussen et al.,(1981) estudaram um banco de dados de equilíbrio líquido-líquido utilizando uma dependência polinomial da temperatura para descrever os parâmetros de interação do modelo UNIQUAC.

Gmehling et al.,(1991) realizaram um estudo sobre o equilíbrio líquido-líquido de 81 sistemas binários onde ajustaram os parâmetros de interação do modelo UNIQUAC em função quadrática. Onde 61 apresentavam um *Upper Critical Solution Temperature*, 14 apresentavam miscibilidade parcial e seis com solubilidade mútua com decréscimo na temperatura.

Arce et al.,(1995) utilizaram o modelo NRTL e UNIQUAC para predizer o comportamento do equilíbrio líquido-líquido para os sistema binários e ternários. Os sistemas utilizados foram água+álcool e solvente+álcool. Os alcoóis empregados foram metanol e etanol e os solventes empregados foram o n-acetato de amina, acetato isoamílico e 1-octanol.

Nagata et al.,(1995) estudaram o equilíbrio liquido-líquido de misturas binárias, à diluição infinita, para 13 sistemas cinco sistemas aquosos, cinco sistemas álcool/hidrocarboneto, acetonitrila/n-hexano e três sistema com nitroetano/hidrocarboneto, e correlacionaram os dados experimentais com o modelo UNIQUAC.

Lee et al.,(1996) determinaram dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido do etileno glicol monobutil éter (C_4E_1)/água e dietileno glicol monobutil éter(C_4E_2)/água. Observaram que C_4E_1 apresentavam um *Lower Critical Solution Temperature* (LCST) e um *Upper Critical Solution Temperature* (UCST) enquanto que o C_4E_2 apresentou um comportamento de LCST.

Clark (2000) utilizou um método computacional para descrever os dados de equilíbrio (tie-lines) de dois polímeros. Utilizou o modelo de Flory-Huggins para representar os dados experimentais de equilíbrio. Três parâmetros do modelo de Flory-Huggins foram ajustados aos dados experimentais.

Bogdanic et al.,(2000) estudaram o equilíbrio líquido-líquido de soluções de poliestireno (polímero) utilizando a abordagem UNIQUAC. Desta forma, neste trabalho foram determinados os parâmetros de interação a_{ij} e a_{ji} com uma dependência linear com a temperatura de 13 sistemas poliméricos.

Liu et al.,(2003) mediram dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário água/decano/dietilenoglicol monobutil éter nas seguintes temperaturas 20°C, 30°C e 40°C e correlacionaram os dados experimentais com o modelo UNIQUAC.

Chiou et al.,(2004) determinaram dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido de um sistema ternário água/2-metil-2 butanol/dietilenoglicol monobutil éter nas temperaturas de 20°C, 30°C e 40°C e correlacionaram os dados experimentais com o modelo UNIQUAC.

Browarzik et al.,(2005) estudaram o equilíbrio líquido-líquido de dados experimentais de soluções aquosas n-alquil poliglicol éter (C_iE_j) sendo “i” variando de 4 à 12 e “j” de 1 à 6, utilizando um modelo de Flory-Huggins e foram estimados os parâmetros de Flory-Huggins com uma dependência da temperatura.

Domanska et al.,(2005) determinaram dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo hidrocarbonetos e 1-metilimidazol, sendo que os parâmetros de interação do modelo NRTL obtiveram uma boa representatividade dos dados experimentais.

Sadeghi et al.,(2005) utilizaram o modelo NRTL e modelo *non random factor* (NRF), para descrever os dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas poliméricos. Observaram que os modelos podem correlacionar com precisão uma série de diagramas de fase de equilíbrio líquido-líquido de sistemas de duas fases aquosas com diferentes polímeros.

Radfarnia et al.,(2006) utilizaram o modelo volume livre – UNIQUAC - fator não randômico para predizer o comportamento do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas poliméricos que apresentavam LCST e UCST. Descreveram os parâmetros de interação do modelo UNIQUAC com uma dependência linear com a temperatura.

Riazi et al.,(2009) obtiveram dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo/salmoura/tensoativo iônico, e utilizaram dois conjuntos de dados experimentais um óleo/salmoura/tensoativo iônico e o segundo óleo/salmoura/tensoativo iônico/co-tensoativo. Para tais conjuntos de dados foram utilizados o modelo NRTL e Debye-Huckel para descrever o comportamento da curva de solubilidade dos referidos sistemas.

Li et al.,(2010) determinaram a curva de solubilidade do líquido iônico 1-butil-2,3-dimetilimidazol tetrafluorborato ([bmmim][BF₄]) com os alcoóis, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, e 1-hexanol. Onde o ponto de névoa foi o método empregado na determinação da curva de solubilidade. Os referidos sistemas apresentam um UCST. As tie-lines foram obtidas por interpolação, através de uma função polinomial. Foi utilizado o modelo UNIQUAC determinando os parâmetros de interação deste modelo, onde estes parâmetros foram ajustados a uma dependência quadrática com a temperatura.

Fischer et al.,(2011) determinaram a coexistência de duas fases líquidas pelo método de potenciometria para os seguintes tensoativos Trinton-X-100, Trinton-X-114 e Eumulgin ES.

Haghtalab et al.,(2012) estudaram o equilíbrio líquido-líquido do sistema contendo líquido iônico aplicado em processos de separação. Utilizaram os modelos NRTL e UNIQUAC para descrever o equilíbrio utilizando uma otimização pelo método simplex e Nerld e Mead. Foram utilizados sistemas ternários contendo líquidos iônicos estimando os parâmetros para cada sistema ternário dos referidos modelos. Utilizaram a condição de isoatividade para determinar estes parâmetros.

Clark et al.,(2012) estudaram o comportamento de soluções poliméricas (poliestireno) que apresentaram um LCST e um UCST. Onde ajustaram parâmetros para descrever os diagramas das soluções poliméricas avaliadas.

2.3.2. Ponto de Névoa

Este item refere-se aos estudos do ponto de névoa de tensoativos encontrados na literatura.

Kabir et al.,(2003) estudaram a influência da sacarose no ponto de névoa do octaoxietileno dodecil etér ($C_{12}EO_8$). Eles observaram que a temperatura do ponto de névoa na mistura sacarose/ $C_{12}EO_8$ é menor do que na mistura água/ $C_{12}EO_8$ em baixas concentrações de tensoativos, ao passo que quando a concentração de tensoativo aumentava a temperatura de névoa também aumentava. Além disso também estudaram a influência da hidroflicidade da sacarose na temperatura através do balanço hidrofílico e lipofílico.

Inoue et al.,(2003) determinaram a temperatura do ponto de névoa 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 névoa foi o método visual. Desta forma obtiveram as curvas do ponto de névoa e aplicaram o modelo de Flory-Huggins para descrever o comportamento termodinâmico destas misturas de tensoativos.

Blin et al.,(2006) investigaram o comportamento de fase de um tensoativo fluorado $RF_7(EO)_7$ em água. Observaram que na fase micelar ocorre a formação de cristais líquidos chamada de fase ($L\alpha$). Esta região encontra-se um pouco acima do ponto de névoa e está situada em $19^\circ C$ em uma concentração de 2% em peso de tensoativo.

Inoue et al.,(2008) determinaram a temperatura do ponto de névoa 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 coacervato, evidenciando cada vez mais o fenômeno do ponto de névoa. A metodologia experimental consistiu na determinação do ponto névoa das soluções contendo tensoativo e líquido iônico. O espectrofluorômetro foi o equipamento utilizado, experimentalmente, para medir o ponto de névoa das soluções de tensoativos contendo líquidos iônicos. Posteriormente o modelo de Flory-Huggins, que se baseia na separação de polímeros em solução, foi aplicado para estudar o equilíbrio de fases.

Wang et al.,(2008) determinaram o ponto de névoa para o tensoativo Triton X-45 utilizando o método visual para determinar o ponto de separação das fases. Além disso, observaram que a região bifásica favorece o crescimento de microorganismos.

Inoue et.al.,(2009) estudaram o efeito de dois líquidos iônicos bmimPF₆ e bmimBF₄ no ponto de névoa dos tensoativos não iônicos polietoxilados. Foi observado que as temperaturas do ponto de névoa nas soluções de tensoativo não iônicos e bmimPF₆ são superiores a soluções de tensoativos contendo bmimBF₄ de aproximadamente 40 ° C, quando as mesmas espécies de tensoativos são comparadas. Isto significa dizer que a solvabilidade dos tensoativos é muito maior em bmimPF₆ do que em bmimBF₄.

2.3.3. Efeito da salinidade

Esta etapa do trabalho é destinada aos estudos realizados com efeito de sais no ponto de névoa dos tensoativos.

Al-Ghamdi et al.,(1997) realizaram um estudo para avaliar o ponto de névoa 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 névoa 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 névoa. Os alcalóides diminuíram o ponto de névoa 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-se um pouco o ponto de névoa. A adição de uréia ou metanol aumentou o ponto de turbidez.

Schott (2002) realizou um estudo sobre o efeito de aditivos no ponto de névoa em tensoativos não iônicos, variando o seu grau de etoxilação. Verificou-se que o ponto de névoa aumenta proporcionalmente com o grau de etoxilação. O NaNO₃ foi utilizado como aditivo, onde foi verificado uma diminuição no ponto de névoa com o aumento da sua concentração.

Weckström et al.,(2007) estudaram o efeito de vários sais no ponto de névoa do tensoativo não iônico C₈E₅, onde os sais utilizados foram NaF, LiCl, NaCl, NaBr e NaI.

Verificaram que todos os sais estudados, diminuem o ponto de névoa do tensoativo. Sendo que o NaF, NaCl e NaI possuem um efeito muito forte do *salting-out*, enquanto que o LiCl e NaBr possuem um efeito *salting-out* mediano.

Sato et al.,(2013) estudaram o efeito da adição de sal Na_2SO_4 na extração de cobre II utilizando tensoativo não iônico Triton x-100. Eles verificaram que a presença do sal provoca a diminuição do ponto de névoa originada pelo efeito do *salting-out*. Com a presença do sal o cobre se concentrou na fase rica em tensoativo.

Santos-Ebinuma et al.,(2013) estudaram o efeito da adição de sais no ponto de névoa do triton x-114, os sais estudados foram $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaCl e $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e observaram uma diminuição no ponto de névoa

2.3.4. Alta Pressão

Esta etapa refere-se aos estudos feitos à alta pressão encontrados na literatura.

Knudsen et al.,(1994) realizaram um estudo do equilíbrio líquido líquido à alta pressão para os sistema água/óleo/tensoativo e utilizaram o modelo UNIQUAC com MHV2 e a equação de estado *Soave Redlich-Kwong* (SRK) para descreverem os dados experimentais. O tensoativo estudo apresentou um *Lower Critical Solution Temperature (LCST)* e um *Upper Critical Solution Temperature (UCST)*.

Ndiaye et al.,(2001) investigaram o comportamento de fases de dois tipos de polipropileno em n-butano e 1-buteno à alta pressão. Para estes tipos de sistemas foram observados 3 tipos de equilíbrio de fases, equilíbrio líquido vapor, equilíbrio líquido-líquido e equilíbrio líquido-líquido-vapor. Para modelagem desses sistemas utilizaram a Equação de estado *statistical associating fluid theory equation of state* (SAFT-EOS) e obtiveram bons ajustes aos dados experimentais.

Domanska et al.,(2006) realizaram um estudo do equilíbrio de fases para os seguintes sistemas: alcanos (tridecano, octadecano, eicosano), ciclohexano, 1-alcanol (1-hexadecanol, octadecanol, 1-eicosanol) + 2,3-pentanedione à alta pressão 800MPa. Sendo assim, obtiveram

as isotermas traçando os diagramas pressão *versus* composição e utilizaram os modelos NRTL e UNIQUAC para prever o comportamento do equilíbrio dos referidos sistemas.

Secuianu et al.,(2008) realizaram um estudo do equilíbrio líquido-vapor e equilíbrio líquido-líquido para o dióxido de carbono e 1-heptanol medidos nas temperaturas de 293.15, 303.15, 313.15, 333.15 e 353.15 K em uma célula de equilíbrio à alta pressão. Os dados de equilíbrio foram analisados em um intervalo de pressão de 0,58 à 14,02 MPa. Para Fins de modelagem utilizaram a Equação de estado *Soave Redlich-Kwong*(SRK-EOS) em conjunto com a *Huron-Vidal*(HV) e uma regra de mistura a partir do modelo UNIQUAC.

Dohrn et al.,(2010) realizaram uma série de revisões de dados experimentais da literatura referente a equilíbrios à alta pressão no período de 2000 à 2004 e os vários métodos, de determinação de equilíbrios a alta pressão encontrado na literatura. Referente aos equilíbrios líquido-vapor(ELV), líquido-líquido(ELL), equilíbrio líquido-líquido-vapor(ELLV), equilíbrio sólido-líquido(ESL), equilíbrio sólido-vapor(ESV), pontos críticos, substâncias com alto ponto de ebulição e solubilidade de gases em líquidos. Revisaram dados de 1204 sistemas binários dos quais 681 continha o dióxido de carbono como componente na mistura, 451 sistemas ternários e 150 sistemas multicomponentes a alta pressão.

Charin et al.,(2011) obtiveram dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido(ELL), equilíbrio líquido-vapor(ELV) e equilíbrio líquido-líquido-vapor(ELLV) do sistema (propano + N,N-dimetilformamida (DMF) + metanol) medidos em uma célula de equilíbrio à alta pressão. O método empregado para determinação dos dados experimentais foi o método visual verificando a transição das fases. O referido sistema apresentou um *Upper Critical Solution Temperature* (UCST) e para fins de modelagem utilizaram a Equação de estado de Peng-Robinson e Wong-Sandler para preverem os dados experimentais.

Min-Kang e Shiang-Tai (2012) determinaram dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido do 2-butanol e butóxietanol à alta pressão e utilizaram a equação de estado Peng-Robinson e as regra de mistura *modified Huron-Vidal* (MHV1) e *the Wong-Sandler* (WS) combinadas com a energia livre de Gibbs de excesso (g^E) UNIQUAC e COSMO-SAC para modelar os dados experimentais.

Vogelpohl et al.,(2013) estudaram a solubilidade do monóxido de carbono em vários solventes n-hexano, propilenecarbonato, dimetilformamida, 1-dodecano, n-dodecanal e n-iso-tridecanal medidos nas temperaturas entre 295 K e 364 K e em pressões acima de 17 MPa utilizando uma célula de equilíbrio à alta pressão. Para fins de modelagem utilizaram uma Equação de estado *perturbed chain statistical associating fluid theory* (PC-SAFT).

Gaschi et al.,(2013) realizaram um estudo do equilíbrio de fases para o binário (CO₂(1) + etil palmitate(2)) e o ternário (CO₂(1) + etil palmitate(2) + etanol(3)) submetidos em uma célula de equilíbrio a alta pressão. Para estes sistemas foram investigados os pontos de líquido-vapor ,líquido-líquido e líquido-líquido-vapor onde observaram a transição de fases. A modelagem foi feita através de Equação de estado de Peng-Robinson com Van der Waals e Peng-Robinson com Wong-Sandler.

Este trabalho determinará novos parâmetros de interação em função da temperatura e composição para os modelos UNIQUAC e NRTL e novos parâmetros entálpicos H_{12} e entrópicos S_{12} para modelo de Flory-Huggins de sistemas envolvendo novos tensoativos polietoxilados. Serão utilizados para o cálculo desses parâmetros uma linguagem de programação de livre acesso com a implementação do método numérico Levenberg-Marquardt. Além disso, será aplicada uma abordagem, baseada no volume molar, para o cálculo dos parâmetros volumétricos “r” e superficial “q” das moléculas de tensoativo para aplicação no modelo UNIQUAC. Serão estudados a influência do NaCl no ponto de névoa, bem como a determinação dos parâmetros termodinâmicos aplicando os modelos Flory-Huggins, UNIQUAC e NRTL para predizem os dados experimentais. Novos dados de ponto de névoa à alta da pressão serão determinados experimentalmente. Todos esses resultados contribuirão na aplicação de tensoativos não iônicos em processos de extração que utilizam o ponto de névoa.

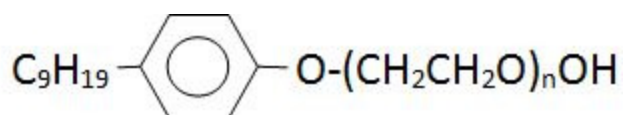
CAPÍTULO 3
METODOLOGIA
EXPERIMENTAL

3. Metodologia Experimental

3.1. Materiais e reagentes

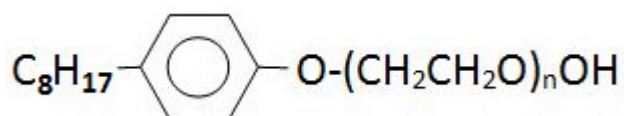
Nesse trabalho foram utilizados os tensoativos não iônicos, variando os seus graus de etoxilação. O nonilfenol etoxilado (NPEOn) e o álcool laurílico polietoxilado (C₁₂EOn), Figuras 3.1 e 3.2, respectivamente e o cloreto de sódio NaCl 99% de pureza da marca Merck.

Figura 3.1. Fórmula estrutural dos nonilfenolpolietoxilados



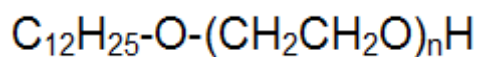
Fonte:Autor

Figura 3.2. Fórmula estrutural dos octilfenolpolietoxilados



Fonte:Autor

Figura 3.3. Fórmula estrutural dos alcoóis Laurílicos Polietoxilados



Fonte:Autor

onde: n representa o grau de etoxilação.

As Tabelas 3.1 e 3.2 apresentam as propriedades físico-químicas dos tensoativos utilizados.

Tabela 3.1. Propriedades físico-químicas dos tensoativos nonilfenolpolietoxilados

Grau de etoxilação (n)					
NPEOn	95	100	110	120	130
Moles de óxido de eteno/mol	9,5	10	11	12	13
Peso molecular, g/mol	617	656	701	733	758
BHL calculado	13	13,3	13,7	14,1	14,4
Densidade, 25/4°C	1,06	1,06	1,07	1,07	1,08
Viscosidade, 25°C, cP	230-270	235-270	240-280	240-280	260-300

Tabela 3.2. Propriedades físico-químicas dos tensoativos laurilpolietoxilados.

Grau de etoxilação (n)				
C ₁₂ EOn	60	70	80	90
Moles de óxido de eteno/ mol de base	6	7	8	9
Peso molecular, g/mol	464	494	538	602
BHL calculado	11,5	12,3	12,9	13,4
Densidade, 25/4°C	0,99	0,981	0,99	1,00
Viscosidade, 25°C, cP	45 ^(a)	85 ^(a)	26 ^(b)	32 ^(b)

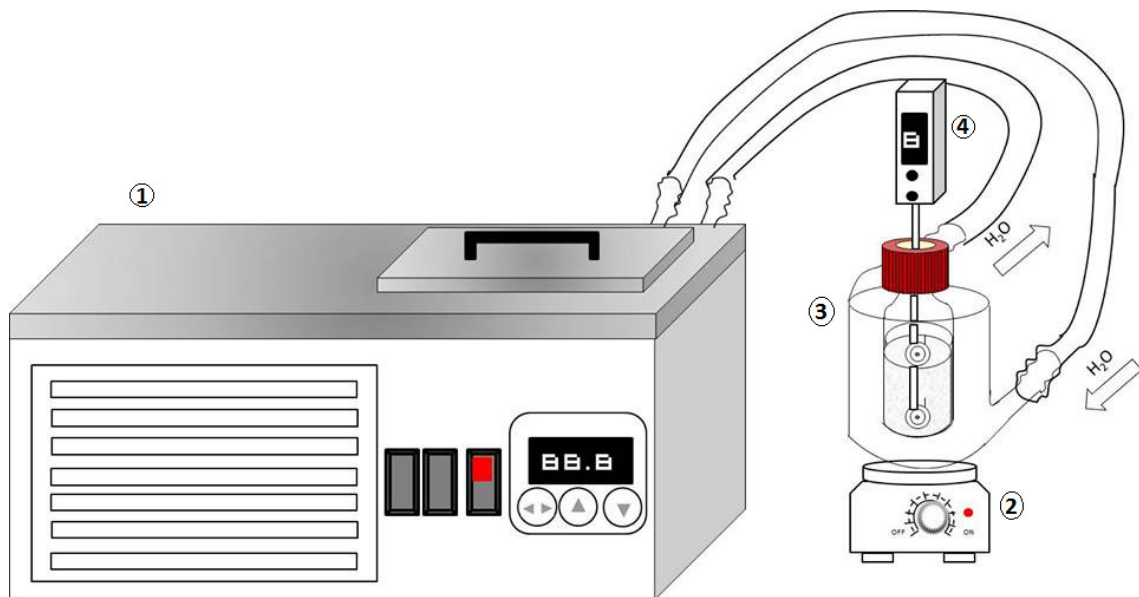
(a) Medição a 25°C, (b) Medição a 50°C.

3.2. Equipamentos

Os equipamentos utilizados foram um banho termostático, um termômetro digital (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 3.3 mostra o esquema do aparato experimental para determinação do ponto de névoa.

Figura 3.4. Esquema e ilustração do aparato experimental para determinação do ponto de névoa. (1) banho termostatizado, (2) agitador magnético, (3) célula encamisada, (4) termômetro digital.



Fonte: Autor

O equipamento utilizado para determinar o ponto de névoa à altas pressões é apresentado na Figura 3.5.

Figura 3.5. Sistema de medição do equilíbrio a alta pressão. (1) suporte universal, (2) célula de pressão, (3) agitador, (4) termopar, (5) pressostato, (6) válvulas micrométricas, (7) bomba seringa, (8) fonte luminosa, (9) janela de safira.



Fonte: Autor

3.3. Procedimento de determinação do ponto de névoa

O método empregado para determinação do ponto de névoa foi o método visual, também utilizado por Inoue e Misono (2008).

A metodologia experimental consistiu na preparação de soluções 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 sob refrigeração e submetidas à agitação através de uma barra magnética para manter a solução homogenizada. Esse aparato experimental foi conectado a um banho termostaticado. No decorrer dos experimentos a temperatura do banho foi aumentada gradativamente ao passo que a temperatura de névoa da solução foi verificada através de um termopar (Salvterm 700K- SALCAS - $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$), calibrado pelo laboratório de metrologia da UFRN. Para efeito de confirmação do ponto de névoa as soluções foram resfriadas até que se tornassem límpidas e novamente aquecidas até a temperatura de névoa com propósito de confirmação da leitura (Wang et al., 2008). Foi também utilizado o método fotovoltáico através do turbidímetro Mettler, para efeito comparativo como o método visual.

Os pontos de névoa foram determinados para os diferentes tensoativos. As soluções contendo NaCl foram preparadas com concentrações de 4,9 % e 12,1% em massa, de acordo com a metodologia descrita por (Lins de Barros Neto, 1999), onde essas porcentagem foram valores ótimos para processos que empregaram extração utilizando tensoativo não iônico. Também variou-se a pressão (1,100,200 e 300 bar) a fim de verificar a influência desta condição no ponto de névoa do tensoativo.

O procedimento da determinação do ponto de névoa à alta pressão consistiu em colocar a amostra na célula de equilíbrio à alta pressão e aumentar de gradativamente a pressão através da bomba seringa. Quando a pressão se estabilizou foi aumentando-se a temperatura gradativamente e verificando a temperatura de névoa na pressão estabelecida. O mesmo procedimento foi feito para as demais pressões.

3.4. Obtenção dos parâmetros do ponto de névoa

Os parâmetros dos modelos foram estimados utilizando uma rotina de minimização aplicando o método numérico Levenberg-Marquardt através do software Scilab®. As equações utilizadas para cada modelo são descritas no capítulo 2 deste trabalho. A função objetivo utilizada para o cálculo da minimização do modelo de Flory Huggins é representada pela Equação 3.1 (Stragevitch e d'avila, 1997), enquanto que para o UNIQUAC e NRTL utilizou-se a Equação 3.2.

$$F.O = \sum_{i=1}^n \left(\frac{T_i^{\text{exp}} - T_i^{\text{calc}}}{n_{\text{dados}}} \right)^2 \quad (3.1)$$

$$F.O = \sum_{i=1}^n \left(x_{\text{exp}}^{\alpha} - x_{\text{calc}}^{\alpha} \right)^2 + \sum_{i=1}^n \left(x_{\text{exp}}^{\beta} - x_{\text{calc}}^{\beta} \right)^2 \quad (3.2)$$

Onde: F.O corresponde a função objetivo que se pretende minimizar; T_i^{exp} corresponde a temperatura experimental; T_i^{calc} corresponde a temperatura calculada; n_{dados} número de dados; x_{exp}^{α} corresponde a fração mássica na fase diluída experimental; x_{calc}^{α} corresponde a fração mássica na fase diluída calculada; x_{exp}^{β} corresponde a fração mássica na fase concentrada experimental e x_{calc}^{β} corresponde a fração mássica na fase diluída calculada.

3.5. Metodologia para determinação das composições x_{exp}^{α} e x_{exp}^{β}

Devido ao fato da diferença das concentrações de tensoativo nas fases em equilíbrio ser muito grande, o que durante a amostragem pode causar erros de contaminação, ao invés de determinar as linhas de equilíbrio por separação de fases, preferiu-se determinar os pontos de névoa através da variação brusca de turbidez, pois é um parâmetro de fácil detecção, e indica o surgimento da segunda fase que corresponde a um ponto de equilíbrio do sistema.

Depois de obtida a curva binodal para os tensoativos estudados foram adotados os seguintes procedimentos, para gerar as composições de equilíbrio que foram utilizadas para o cálculo dos modelos UNIQUAC e NRTL.

1. Ajuste polinomial da curva binodal;
2. Cálculo das composições de equilíbrio encontrando as raízes do polinômio da temperatura como função da composição. Método utilizado por Li e Tamura (2010);
3. De posse dos dados ajustados traçou-se uma curva de ponto de névoa para comparação com os dados de equilíbrio.

3.6. Método de cálculo utilizado nas rotinas de programação

O método de cálculo utilizado nas rotinas implementadas no *Scilab*® para os modelos de Flory-Huggins, UNIQUAC e NRTL são apresentadas nas Figuras 3.6 e 3.7, respectivamente.

Figura 3.6. Método de cálculo para determinação dos parâmetros do modelo de Flory-Huggins no *Scilab*®.

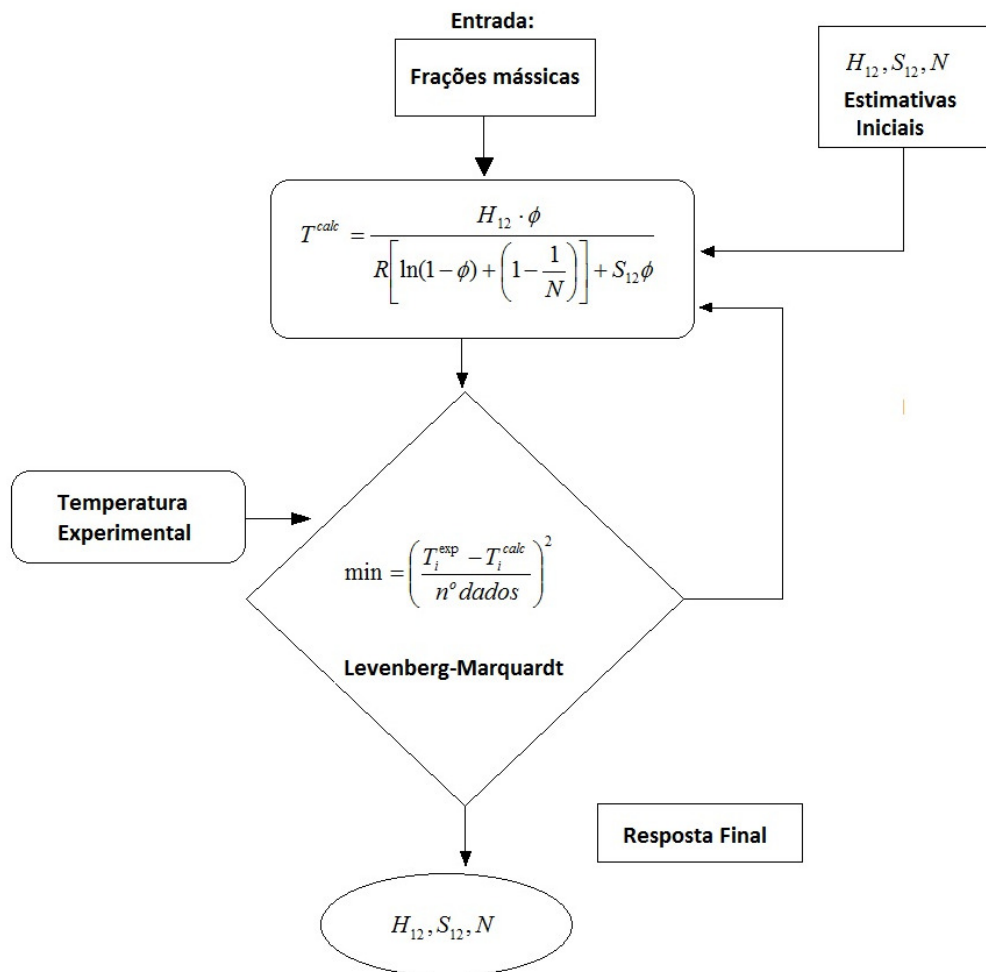
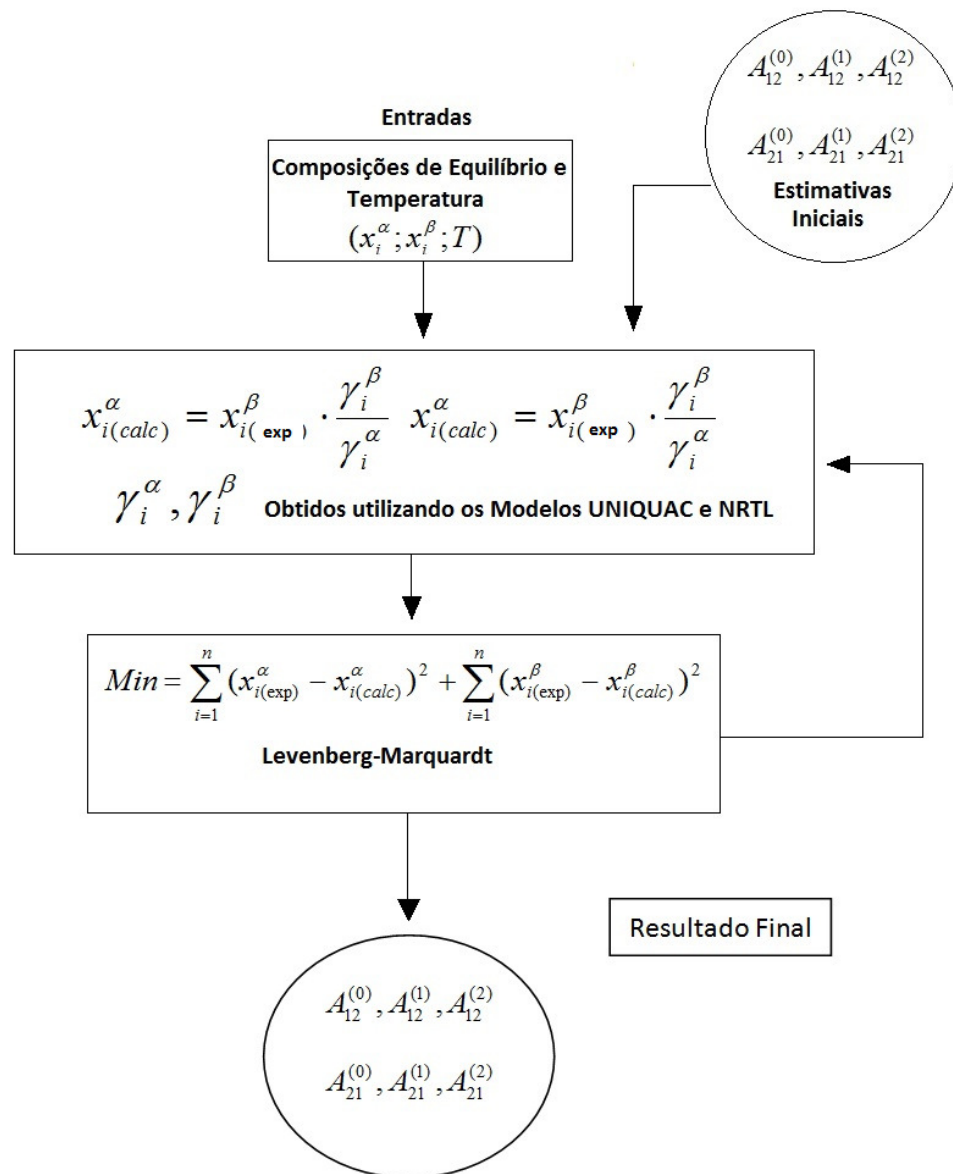


Figura 3.7. Método de cálculo para determinação dos parâmetros do modelo de UNIQUAC e NRTL no Scilab ®.



Fonte: Autor

As Figura 3.6 e 3.7 mostram que a lógica do algoritmo é similar nos dois métodos, mudando somente as equações. Consistem da entrada dos dados experimentais, seguido de atribuições iniciais dos parâmetros, que fornecem os primeiros resultados, passando pela condição da Função Objetivo – F.O., fazendo um laço até que a mesma seja minimizada, para então gerar a resposta do programa que são os parâmetros ajustados.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os dados experimentais do ponto de névoa para os tensoativos das famílias do nonilfenolpolietoxilados e os alcoóis laurílicospolietoxilados e a aplicação dos modelos de Flory-Huggins, UNIQUAC e NRTL para predizerem os dados experimentais.

4.1. Aplicação do modelo de Flory-Huggins na estimação do ponto de névoa de tensoativos não iônicos

A representação do equilíbrio dos tensoativos não iônicos em meio aquoso, através da determinação de parâmetros como entalpia e entropia são essenciais na aplicação desses produtos nos processos industriais, principalmente àqueles que envolvem a extração de compostos orgânicos de meios aquosos, onde a formação da fase coacervato funciona como uma fase extrato, substituindo, assim, os solventes geralmente tóxicos e agressivos ao meio ambiente.

A separação de fases, característica dos tensoativos não iônicos, que ao serem submetidos à aquecimento formam uma fase coacervato e uma fase diluída é similar ao processo de coacervataçã, que consiste na concentração de grandes moléculas presentes num dado meio, característica de compostos poliméricos.

Baseado neste fato e sendo o modelo de Flory-Huggins utilizado para interpretar o comportamento de moléculas poliméricas é que surge a possibilidade de aplicação deste modelo no comportamento do equilíbrio líquido-líquido de tensoativos não iônicos.

O método Levenberg-Marquardt foi aplicado para a estimação dos parâmetros dos pontos de névoa dos tensoativos usando o modelo de Flory-Huggins. Foi desenvolvida uma rotina de minimização em Scilab ® para estimar os parâmetros de Flory-Huggins tais como calor (H_{12}) e a entropia de mistura (S_{12}) e o número de agregações do tensoativo (N).

O método numérico Levenberg-Marquardt foi utilizado para a estimação dos parâmetros, de modo que a soma dos quadrados dos desvios seja mínimo, representado pela Equação 2.42.

O modelo de Flory-Huggins empregado geralmente em soluções poliméricas (Saeki, 1997), é baseado na diferença do potencial químico das fases, Equação 2.14. Inoue et al. (2003) estimaram os seguintes parâmetros: entalpia e entropia da mistura binária de

tensoativo bem como o número de agregados da moléculas, representados por H_{12} , S_{12} e N , respectivamente. Para estimação dos parâmetros do modelo de Flory-Huggins Utilizou-se a Equação (2.18).

4.1.1. Metodologia experimental

Nesta etapa do trabalho foram utilizados dois tipos de tensoativos não iônicos sendo os nonilfenóis polietoxilados, variando o seu grau de etoxilação de 9,5, 10, 11, 12 e 13 e os alcoóis laurílicos polietoxilados, com seus respectivos grau de etoxilação 6, 7, 8 e 9. Estes tensoativos foram adquiridos comercialmente e não sofreram nenhum tipo de purificação. Para o preparo das soluções, utilizou-se água purificada deionizada.

A metodologia experimental consistiu na preparação de soluções de tensoativos na faixa de 0,25-20% em massa. Posteriormente, estas soluções foram homogeneizadas e submetidas ao aquecimento até atingir a ponto de névoa. Esse aparato experimental é apresentado na Figura 3.3. A temperatura do ponto de névoa foi controlada através de um termopar (Salvterm 700K- SALCAS). O ponto de névoa foi estabelecido através das médias das temperaturas durante o processo de aquecimento e resfriamento da solução (Wang et al., 2008). Para efeito de confirmação do ponto de névoa, as soluções foram resfriadas até que se tornassem límpidas, e depois foram aquecidas até atingir a temperatura de névoa. Os experimentos tiveram uma reprodutibilidade do ponto de névoa de $\pm 0,1$ °C.

4.1.1. Obtenção dos parâmetros do modelo

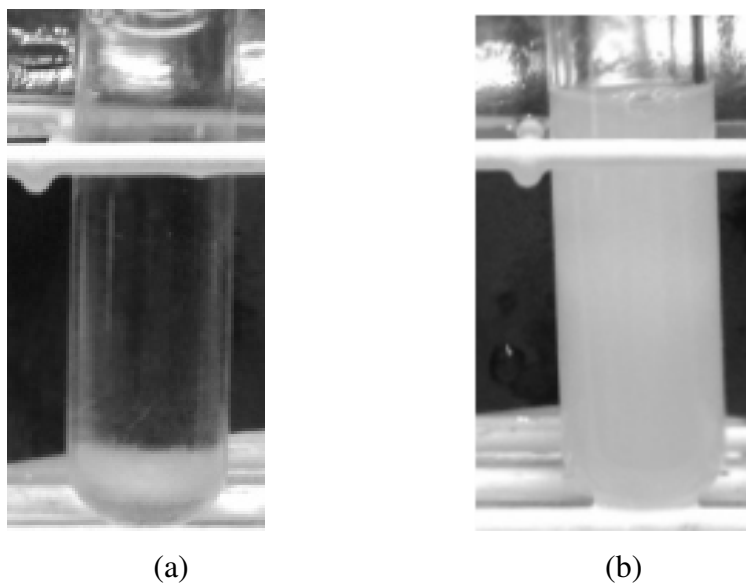
Os parâmetros do modelo de Flory-Hugins, H_{12} , S_{12} e N foram estimados utilizando uma rotina de minimização aplicando o método numérico Levenberg-Marquardt através do software Scilab ®. O modelo utilizado para estimação dos parâmetros do ponto de névoa está representado pela Equação 2.18. A função objetivo utilizada para o cálculo da minimização é representada pela Equação 3.1 (Stragevitch e d'Avila, 1997).

4.1.2 Aplicação do modelo e obtenção dos parâmetros

O ponto de névoa foi determinado visualmente quando do aparecimento de turbidez. A Figura 4.1 mostra a diferença entre a amostra inicialmente límpida e após o turvamento. As soluções desses tensoativos turvam-se quando aquecidas, formando duas fases à uma determinada temperatura e concentração. O aumento da temperatura diminui a solubilidade do

tensoativo na solução, evidenciando cada vez mais a névoa. Esse fenômeno ocorre devido a um movimento interno das moléculas de água que pode vencer as forças de atração entre as moléculas da água e as do tensoativo, diminuindo a solvatação da parte etoxilada e, conseqüentemente, reduzindo a sua solubilidade, originando uma solubilidade reversa (Inoue et al., 2003).

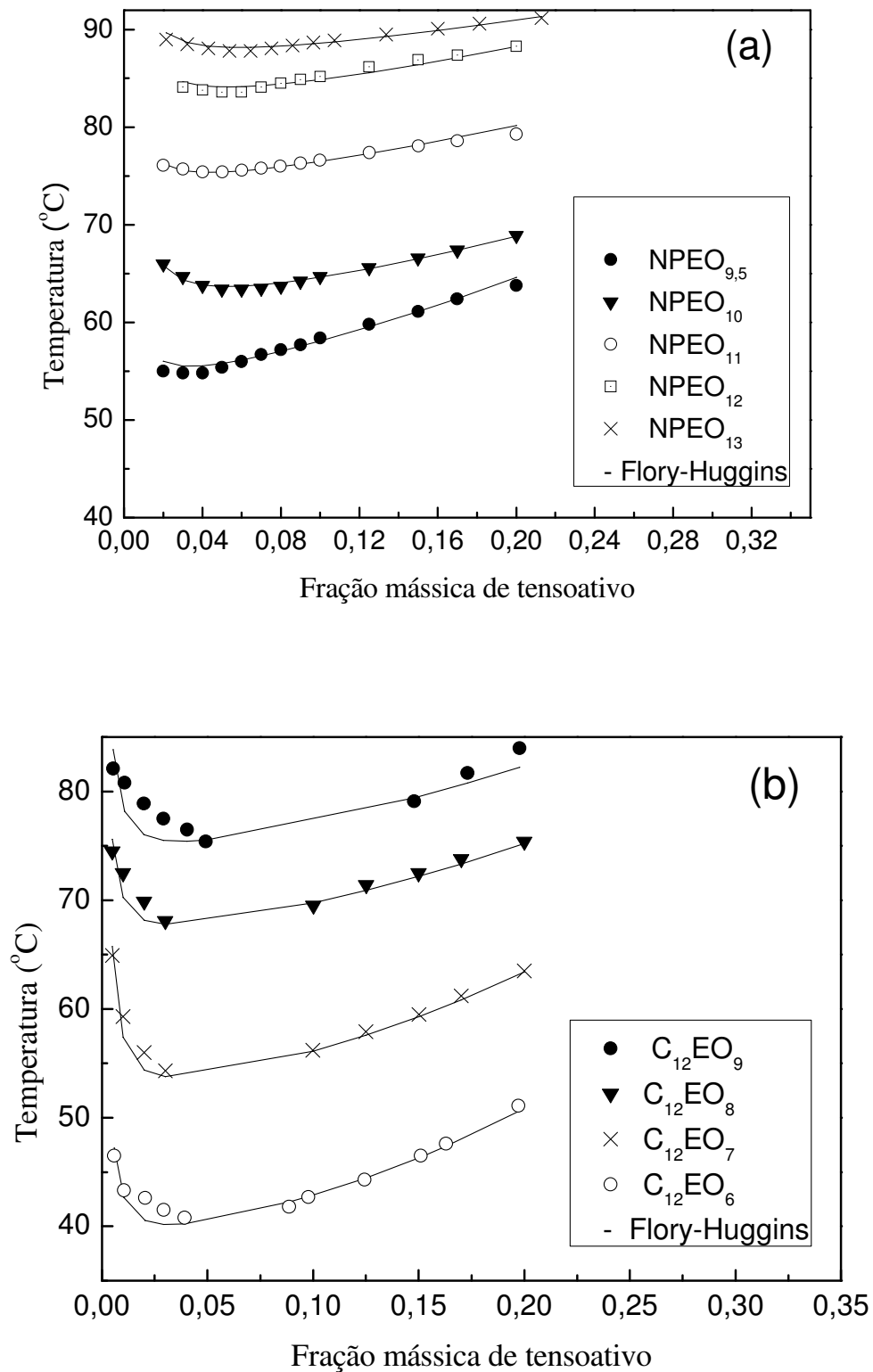
Figura 4.1. solução inicial (a), Representação da turbidez (b).



Fonte: Autor

A partir dos dados experimentais de temperatura de turbidez como uma função da concentração de bem, como aplicando a rotina de cálculo do modelo de Flory-Huggins para os tensoativos nonilfenóis polietoxilados (Figura 4.2a), e os álcoois láuricos polietoxilados (Figura 4.2b), foi possível relacionar os dados experimentais com os dados calculados pelo modelo.

Figura 4.2. Representação dos dados experimentais e os preditos pelo modelo de Flory-Huggins para os tensoativos (a) nonilfenóis polietoxilados e (b) alcoóis láuricos polietoxilados.



A partir da Figura 4.2, observa-se um mínimo das curvas da temperatura em função da concentração de tensoativo, e esse mínimo é chamado de ponto crítico de separação de fases (Inoue e Misono, 2008). Comportamento similar também foi observado por outros pesquisadores (Watanabe e Tanaka, 1978; Clark et al., 2012; Stephen et al., 1992). Observa-se também que a temperatura do ponto de névoa aumenta com o aumento do grau de etoxilação, para ambos os tipos de tensoativos. Isso ocorre devido à maior afinidade dos tensoativos de maior grau de etoxilação pela água, ou seja, uma cadeia com maior número de unidades de etoxilas interage com um número maior de moléculas da água. Desta forma, necessita-se de uma maior energia para quebrar essas ligações e, conseqüentemente, a temperatura de névoa aumenta. Para ambos os tipos de tensoativos, é observado também que o aumento da concentração de tensoativo ocasiona um aumento do ponto de névoa, corroborando os resultados de Zana e Weill (1985). Os dados experimentais e os valores calculados pelo modelo de Flory-Huggins estão descritos nos apêndice 4.

Vale ressaltar que as curvas de ponto de névoa dos alcoóis polietoxilados (Figura 4.2b) tendem a apresentar um comportamento de mínimo de uma Equação de 2º grau, quando comparadas às curvas obtidas pelos nonilfenóis polietoxilados (Figura 4.2a) que é menos simétrica deslocando o mínimo para a região de menor concentração em tensoativo. Este fato pode estar relacionado com a presença do anel aromático na parte lipofílica dos nonilfenóis, que promove um aumento mais significativo das repulsões com a água e, por conseguinte uma redução mais pronunciada do ponto de névoa nesta faixa de concentração.

Este fato também é percebido na aplicação do modelo de Flory-Huggins que no caso dos nonilfenol, o ajuste na região de baixa concentração é mais próximo dos dados experimentais que para os alcoóis polietoxilados. Isto é devido ao comportamento deste tipo de tensoativo ser mais próximo ao dos polímeros que são a base deste modelo.

A Tabela 4.1 mostra os parâmetros do modelo de Flory-Huggins e os desvios padrões obtidos para cada tensoativo estudado.

Tabela 4.1. Parâmetros do modelo de Flory-Huggins.

Tensoativo	H_{12} (J/mol)	S_{12} (J/mol.K)	N	Desvio padrão
NPEO9.5	5.800	22	2.500	0,4896
NPEO10	8.600	30	1.000	0,2167
NPEO11	11.000	36	1.500	0,2724
NPEO12	12.000	38	1.000	0,4029
NPEO13	16.800	51	800	0,2847
C12E06	92.329	6,64	2.755	0,7380
C12E07	163.487	7,41	2.215	0,7681
C12E08	323.332	9,13	2.445	0,8617
C12E09	410.375	9,81	2.065	0,7663

Para os tensoativos NPEO_n e C₁₂EO_n, observa-se que o H_{12} e S_{12} aumentam com o aumento do grau de etoxilação. Tensoativos com maior grau de etoxilação necessitam de maior energia (entalpia) para quebrar as interações formadas entre o tensoativo e a água. Com respeito a entalpia, quando aumenta-se a quantidade de calor (entalpia) as moléculas vão estar mais agitadas, promovendo um aumento de entropia. No caso do número de agregação, N, diminui com o aumento do grau de etoxilação para esses tensoativos. Tensoativos com maior grau de etoxilação possuem um tamanho maior na sua parte polar, e com o aumento do diâmetro da parte polar ocasionados pelo aumento de grupos etóxi, menos moléculas de tensoativo irão se unir para forma agregados micelares (Holmberg et al.,2004).

A Figura 4.3 mostra a dependência de H_{12} e S_{12} no grau de etoxilação do tensoativo NPEOn. Ambos H_{12} (Figura 4.3a) e S_{12} (Figura 4.3b) têm um aumento linear, quando se aumenta o grau de etoxilação.

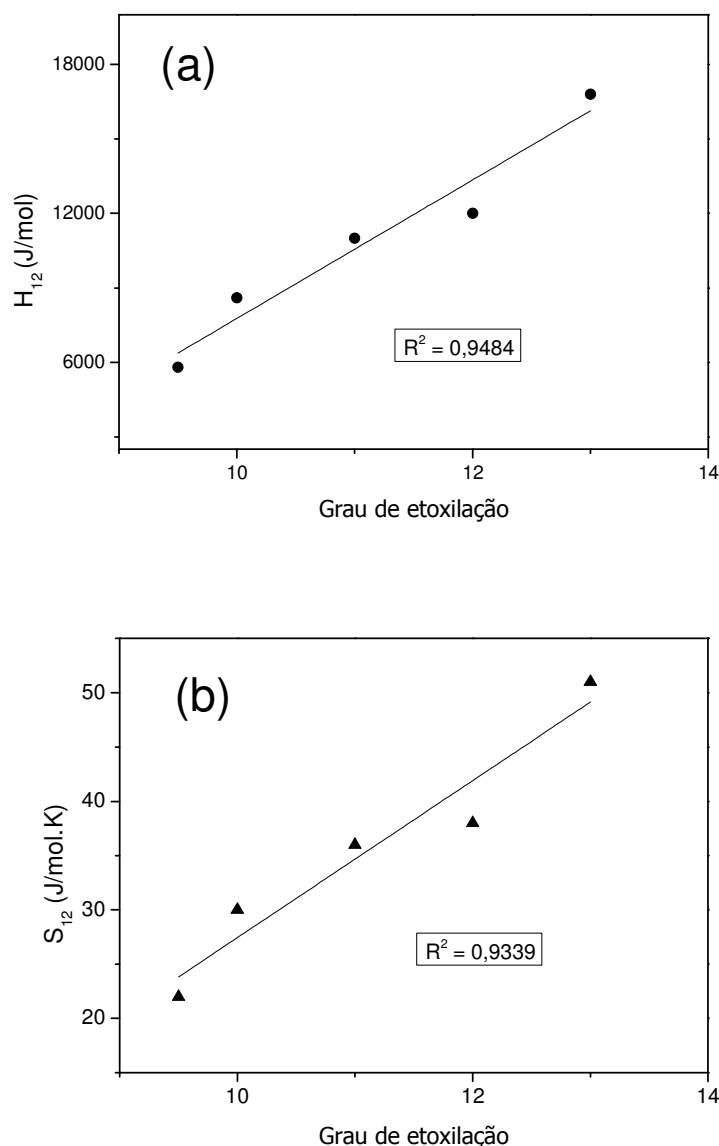
As relações lineares para H_{12} e S_{12} para os nonilfenolpolietoxilados em função do seu grau de etoxilação (k) podem ser expressas pelas equações 4.1 e 4.2, pois apresentaram coeficientes de correlação na ordem de 0,9339.

$$H_{12} = 2790,24k - 20131,71 \quad (4.1)$$

$$S_{12} = 7,2317k - 44,872 \quad (4.2)$$

A linha sólida nas Figuras 4.4a e 4.4b foram plotadas de acordo com Equações 4.1 e 4.2.

Figura 4.3. Representação do parâmetro (a) H_{12} e (b) S_{12} em função do grau de etoxilação para NPEOn.



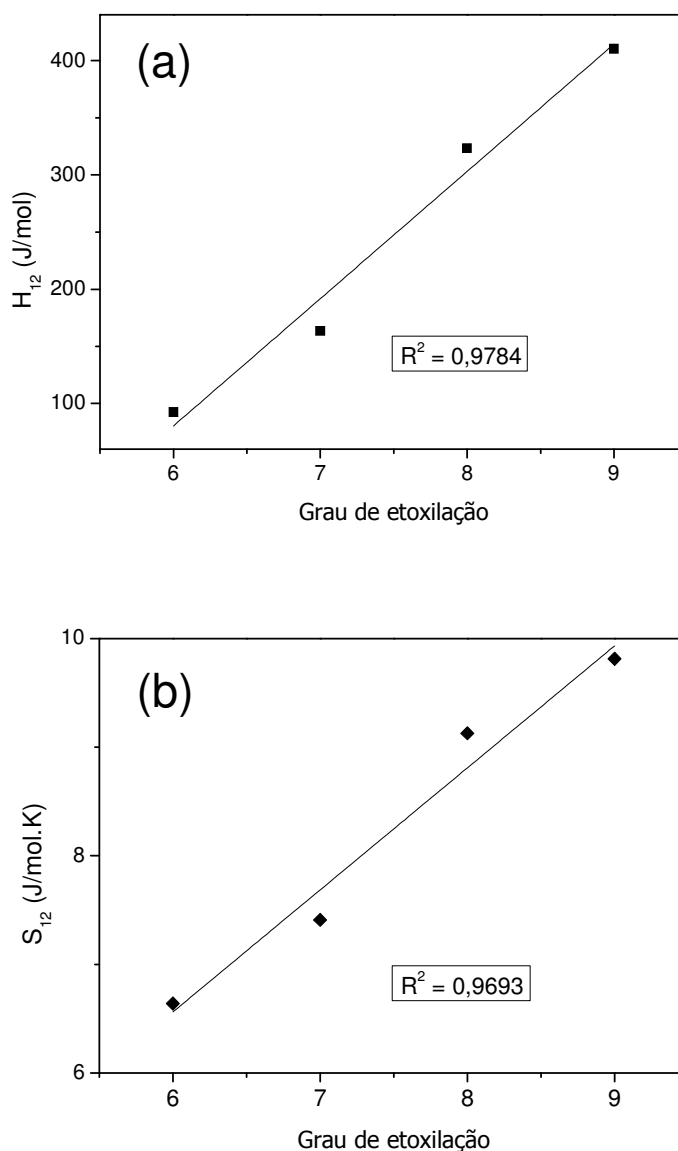
O mesmo tratamento foi realizado para os tensoativos C12EOn, Figura 4.4 que mostra a dependência do H_{12} e S_{12} com o grau de etoxilação. Ambos H_{12} , (Figura 4.4a) e S_{12} , (Figura 4.4b) têm um aumento linear, quando se aumenta o grau de etoxilação. As relações lineares para H_{12} e S_{12} para os alcoóis láuricos polietoxilados em função do seu grau de etoxilação (k) podem ser expressas pelas Equações 4.3 e 4.4, respectivamente.

$$H_{12} = 111,398k - 588,107 \quad (4.3)$$

$$S_{12} = 1,1238k - 0,18176 \quad (4.4)$$

A linha sólida nas Figuras 4.4a e 4.4b foram obtidas a partir das Equações 4.3 e 4.4.

Figura 4.4. Representação dos parâmetros (a) H_{12} e (b) S_{12} em função do grau de etoxilação para $C_{12}EO_n$.



Observa-se na Figura 4.4 que a entalpia H_{12} e a entropia S_{12} aumentam com o aumento do grau de etoxilação o que foi observado para os outros tensoativos estudados, pois quando se aumenta o grau de etoxilação mais energia é necessária para quebrar as interações entre as moléculas de água e o tensoativo e, assim, formar o ponto de névoa (Inoue et al., 2009). Observa-se pelos valores de R^2 que o modelo de Flory-Huggins adequou-se melhor para os alcoóis Laurílicos polietoxilados comparados com os nonilfenolpolietoxilados, mas que os parâmetros encontrados (H_{12} , S_{12} e N) representam bem as curvas do ponto de névoa para ambos os tensoativos estudados neste trabalho.

4.1.3. Conclusão

Os parâmetros H_{12} , S_{12} e N do ponto de névoa determinados a partir do modelo de Flory-Huggins se ajustaram de maneira satisfatória aos dados experimentais para os tensoativos $C_{12}EO_n$ e $NPEO_n$. Estes parâmetros terão uma importância na predição do ponto de névoa dos tensoativos polietoxilados, contribuindo para o desenvolvimento de futuros trabalhos que visam a extração utilizando ponto de névoa. Outro fato importante é que existe uma relação direta entre os pontos de névoa e a etoxilação dos tensoativos estudados, o que mostra a concordância do modelo de Flory-Huggins com os pontos de névoa dos tensoativos estudados.

4.1. Estimação dos parâmetros dos modelos UNIQUAC e NRTL no ponto de névoa de sistemas contendo tensoativos polietoxilados

Os modelos UNIQUAC e NRTL são baseados no cálculo da energia livre de Gibbs de excesso, diferindo entre si da presença dos parâmetros volumétricos (r) e superficiais (q) no caso do modelo UNIQUAC.

O modelo UNIQUAC é baseado no cálculo da energia livre de Gibbs em excesso (g^E) (Prausnitz et al., 1999) e é dado por um termo combinatorial e por um termo residual, segundo a Equação 2.19.

A relação destas contribuições com o coeficiente de atividade dos componentes nas fases coacervato e diluída são dadas pelas Equações 2.20 e 2.21, que combinadas com as frações volumétricas e superficiais de cada componente e parâmetros ajustáveis chega às Equações 2.28 e 2.29.

Os valores r e q são calculados usando as Equações 2.33 e 2.34, (Haghtalab et al., 2012), e são baseados no volume molar do constituinte.

O modelo NRTL é outro modelo que se baseia na energia livre de Gibbs em excesso, mas não a subdivide e tão pouco utiliza os parâmetros “ r ” e “ q ”, como no caso do modelo UNIQUAC. Sua Equação geral promove a combinação de parâmetros ajustáveis com as frações molares de cada componente, Equação 2.36, que pela aplicação ao sistema binário em estudo são obtidos através das Equações 2.41 e 2.42.

Segundo as recomendações de (Prausnitz et. al., 1999), para fins de modelagem, neste trabalho fixou-se o valor de $\alpha_{12} = \alpha_{21}$ igual a 0,2.

O método de estimação de parâmetros utilizado foi o método de minimização não-linear de Levenberg-Marquardt, (Fan & Pan 2009).

Os tensoativos utilizados nesta etapa foram os não iônicos OPEOn – octilfenol polietoxilados com 10 e 11 etoxilações, NPEOn – nonilfenol polietoxilados com 9,5, 10, 11, 12 e 13 etoxilações e C₁₂EO_n – alcoóis láuricos polietoxilados com 6, 7, 8 e 9 etoxilações.

4.2.2. Metodologia dos modelos UNIQUAC e NRTL

A aplicação dos modelos UNIQUAC e NRTL aos sistemas envolvendo tensoativos não iônicos, de posse das equações que determinam os coeficientes de atividade de cada componente, utiliza o equilíbrio termodinâmico das fases correlacionando o coeficiente de atividade com a fração molar de cada componente para ambas as fases, Equação 2.35.

A determinação dos parâmetros dos modelos UNIQUAC e NRTL, a partir das equações citadas e das composições de equilíbrio, é realizada através de uma rotina no *Scilab*® com subrotina UNIQUAC e outra NRTL para minimizar a função objetivo, Equação 3.2, e encontrar os parâmetros A_{12} e A_{21} dos respectivos modelos. O método de cálculo utilizado foi de Leverberg-Marquardt.

Onde os parâmetros A_{12} e A_{21} são encontrados por uma dependência quadrática com a temperatura, pelas Equações 2.31 e 2.32. Sendo assim, estes parâmetros são dependentes com a temperatura.

A Figura 3.6 mostra o algoritmo de desenvolvimento do cálculo para estimação dos parâmetros utilizando o modelo UNIQUAC e NRTL, utilizado na rotina desenvolvida no *Scilab*®. Para realização dos cálculos é necessário inserir valores iniciais para que o processo iterativo seja iniciado e sejam obtidos os parâmetros $A_{12}^{(0)}; A_{12}^{(1)}; A_{12}^{(2)}; A_{21}^{(0)}; A_{21}^{(1)}; A_{21}^{(2)}$, e mostra que a rotina desenvolvida no *Scilab*® é relativamente simples necessitando apenas da entrada dos dados experimentais e dos valores iniciais dos parâmetros a serem ajustados.

4.2.2. Aplicação dos modelos e obtenção dos parâmetros

4.2.3. Aplicação do modelo UNIQUAC

O modelo UNIQUAC tem como base de cálculo os parâmetros “r” e “q”, e para isto foram utilizadas as Equações 2.33 e 2.34 e os dados de massa molecular e densidade fornecidos pelo fabricante. A Tabela 4.2 apresenta esses parâmetros.

Os parâmetros, “r” e “q”, calculados para os tensoativos são grandes quando comparados aos valores da água, mas são de mesma ordem dos valores de outras substâncias de características semelhantes, (Haghtalab et al.,2012).

Tabela 4.2. Propriedades dos tensoativos e da água e parâmetros “r” e “q”.

	Massa	Densidade(g/cm ³)*	Volume	r	q
	Molar(g/mol)	(20°C)	molar(cm ³ /mol)		
NPEO _{9,5}	617	1,06	582,08	17,0438	13,635
NPEO ₁₀	656	1,06	618,87	18,1211	14,4969
NPEO ₁₁	701	1,07	655,14	19,1832	15,3465
NPEO ₁₂	733	1,07	685,05	20,0589	16,0471
NPEO ₁₃	758	1,08	701,85	20,5509	16,4407
C ₁₂ EO ₆	464	0,99	468,69	13,7236	10,9789
C ₁₂ EO ₇	494	0,98	503,57	14,745	11,796
C ₁₂ EO ₈	538	0,99	543,43	16,5038	13,2031
C ₁₂ EO ₉	602	1,00	602,00	17,6272	14,1017
Água**	18,015	0,99	18,02	0,9200**	1,4000**

(*) Dados do fabricante, salvo o da água

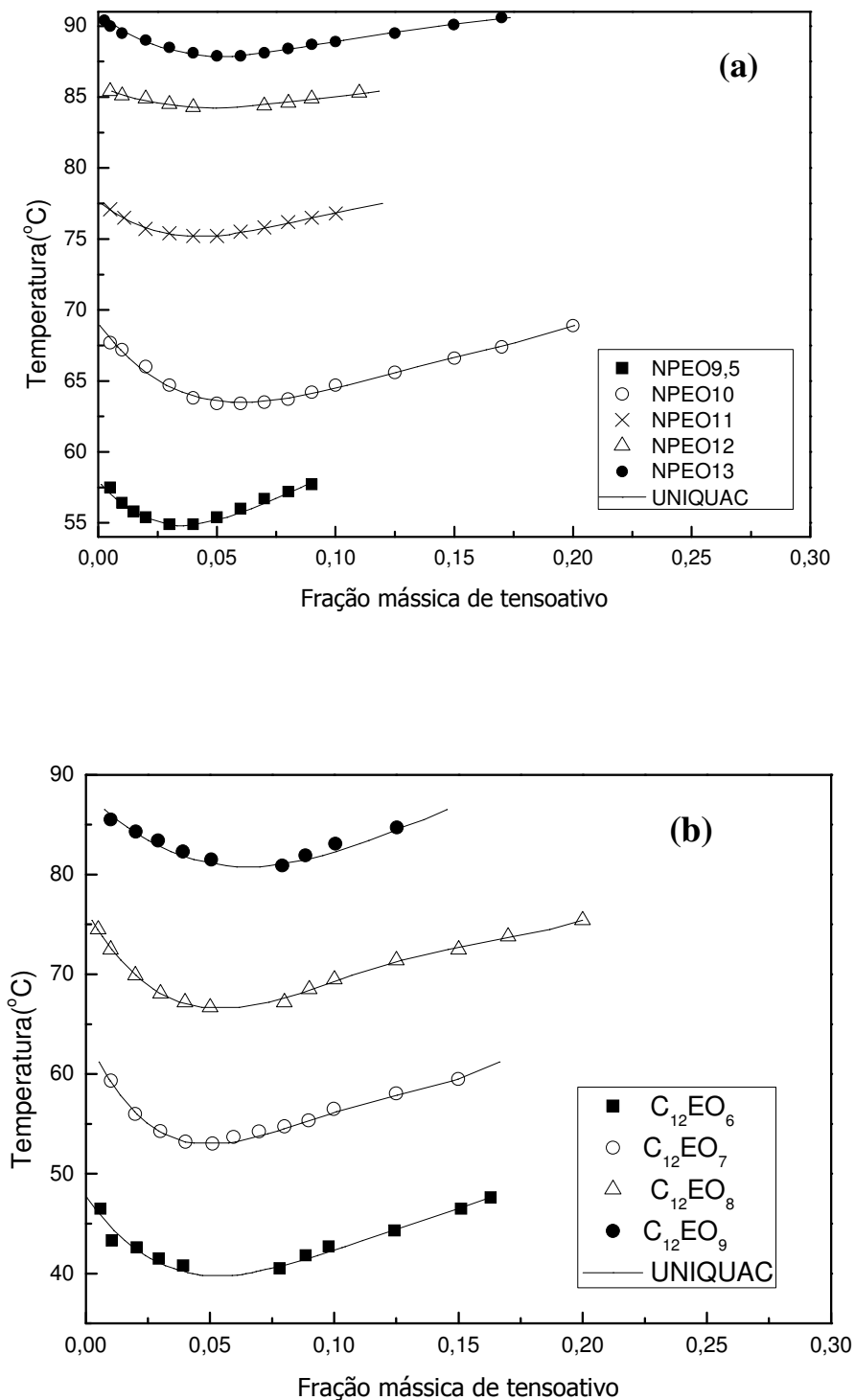
(**) Obtidos por contribuição de grupos (Stanley 1969)

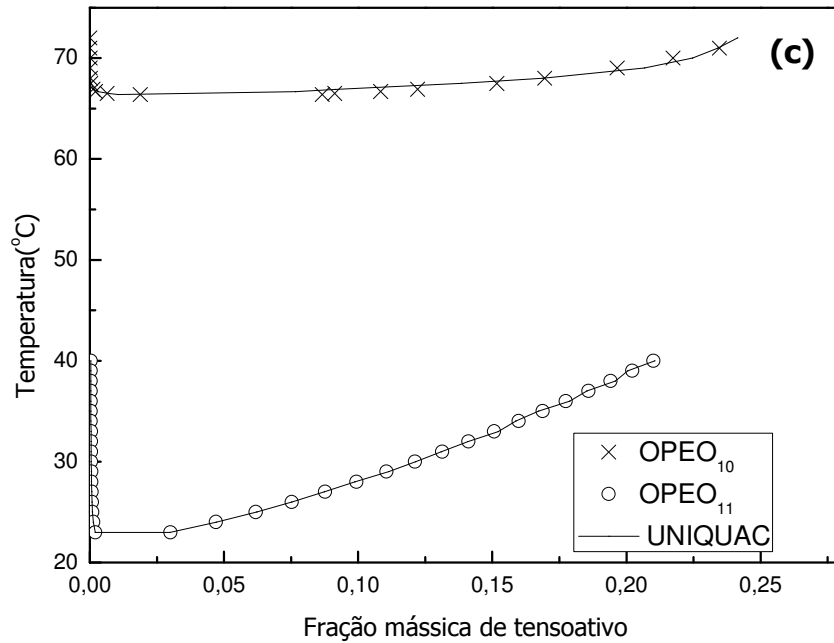
Os parâmetros “r” e “q” para os tensoativos estudados foram importantes na validação do modelo UNIQUAC visto que sua determinação por ajuste aumentaria a demanda de cálculo do programa podendo causar erros de convergência. Mesmo assim, foram realizados ensaios preliminares, buscando o ajuste do modelo incluindo os parâmetros “r” e “q” como parâmetros à determinar e seus valores encontrados não atenderam à nenhum tipo de comportamento com relação ao grau de etoxilação, massa molecular do tensoativo ou mesmo o tipo de tensoativo, confirmando assim que seria melhor entrar no programa com os valores de “r” e “q” calculados por outro tipo de Equação, que no caso foram as Equações 2.33 e 2.34. Estas equações resolvem a questão do cálculo destes parâmetros pela contribuição de grupos, pois como o tensoativo é uma molécula anfifílica, o comportamento dos grupos funcionais, que formam o tensoativo, geraram valores muito diferentes daqueles que são esperados quando comparados com moléculas similares.

As Figuras 4.5a, 4.5b e 4.5c representam os dados experimentais e calculados pelo modelo UNIQUAC para os tensoativos NPEOn, C12EOn e OPEOn, respectivamente.

Os valores calculados por estas equações, Tabela 4.2, mostram sua dependência com a massa molecular e densidade dos tensoativos, além de uma similaridade com valores apresentados por moléculas de mesma massa molecular e estrutura equivalente.

Figura 4.5. Representação dos dados experimentais e obtidos pelo modelo UNIQUAC para os tensoativos (a) NPEOn, (b) C12EOn e (c) OPEOn.





Os resultados apresentados pela Figura 4.5 mostram que o modelo UNIQUAC representa muito bem os dados experimentais. Os valores dos parâmetros A_{ij} são apresentados na Tabela 4.3, bem como o RMSD.

Os parâmetros A_{12} e A_{21} no Apêndice 5 não apresentam valores que obedecem a uma regra, como função da etoxilação ou massa molar dos tensoativos, mas apesar disto levaram os modelos estudados a apresentar os dados experimentais.

A precisão dos modelos pode ser calculada pela *root-mean-square deviation* – RMSD, segundo a Equação 4.5.

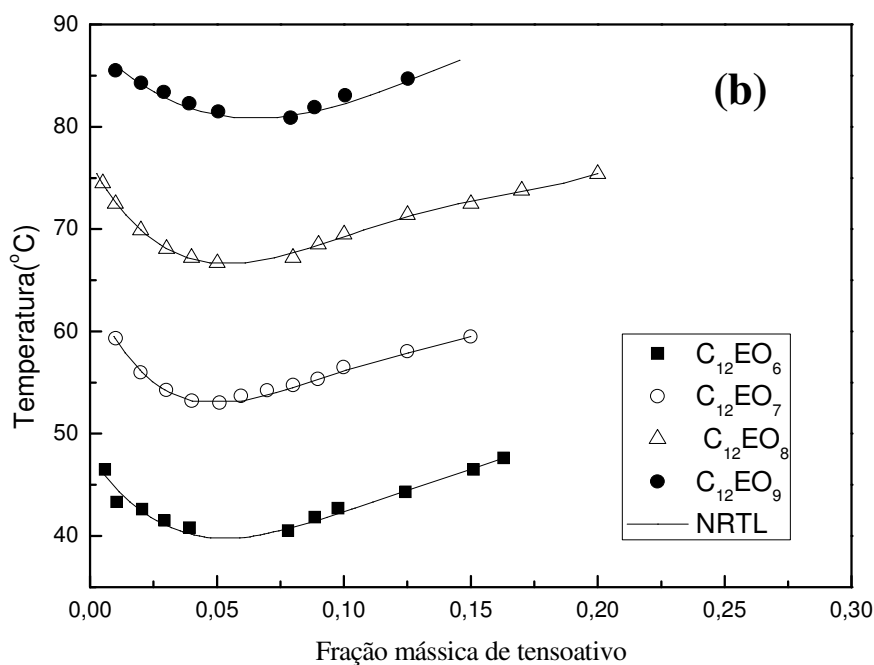
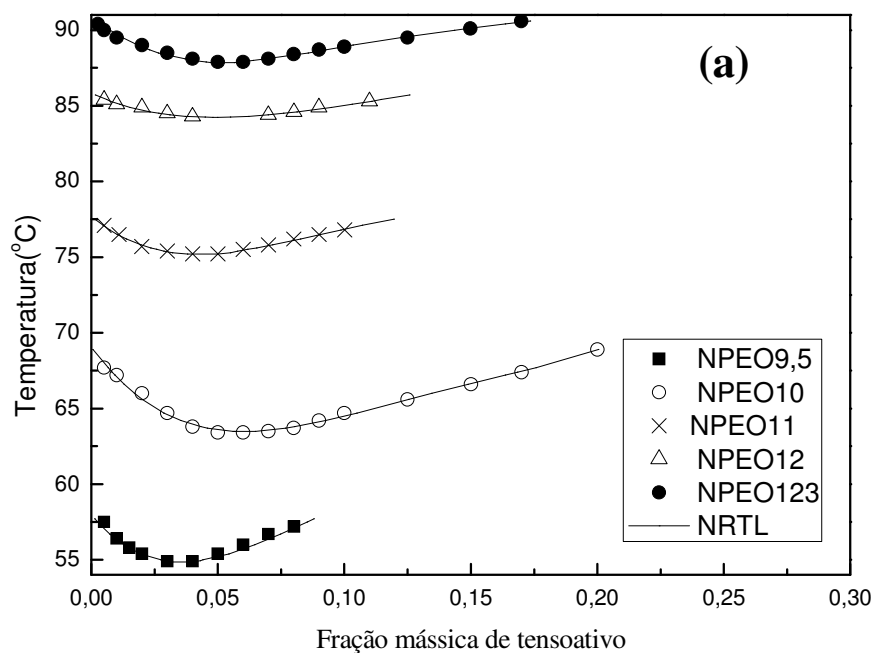
$$RMSD = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{i(\text{exp})}^{\alpha} - x_{i(\text{calc})}^{\alpha})^2 + (x_{i(\text{exp})}^{\beta} - x_{i(\text{calc})}^{\beta})^2}{2MN}} \quad (4.5)$$

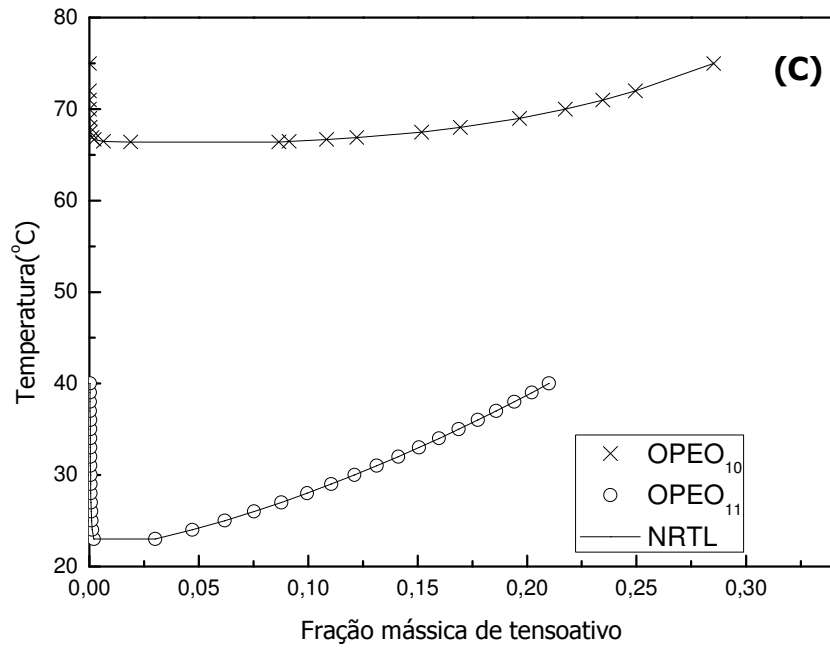
Onde: M corresponde ao número de componentes e N ao número de *tie-lines*.

4.2.3.2. Aplicação do modelo NRTL

As Figuras 4.6a, 4.6b e 4.6c apresentam os dados experimentais e os calculados pelo modelo NRTL para os tensoativos NPEOn, C12EOn e OPEOn, respectivamente.

Figura 4.6. Representação dos dados experimentais e obtidos pelo modelo NRTL para os tensoativos (a) NPEOn, (b) C12EOn e (c) OPEOn.





Os resultados apresentados na Figura 4.6 mostram que o modelo NRTL também representa bem os dados de ponto de névoa dos tensoativos estudados. Os valores dos parâmetros A_{ij} e RMSD são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Valores dos parâmetros de interação para os modelos (a) UNIQUAC e (b) NRTL.

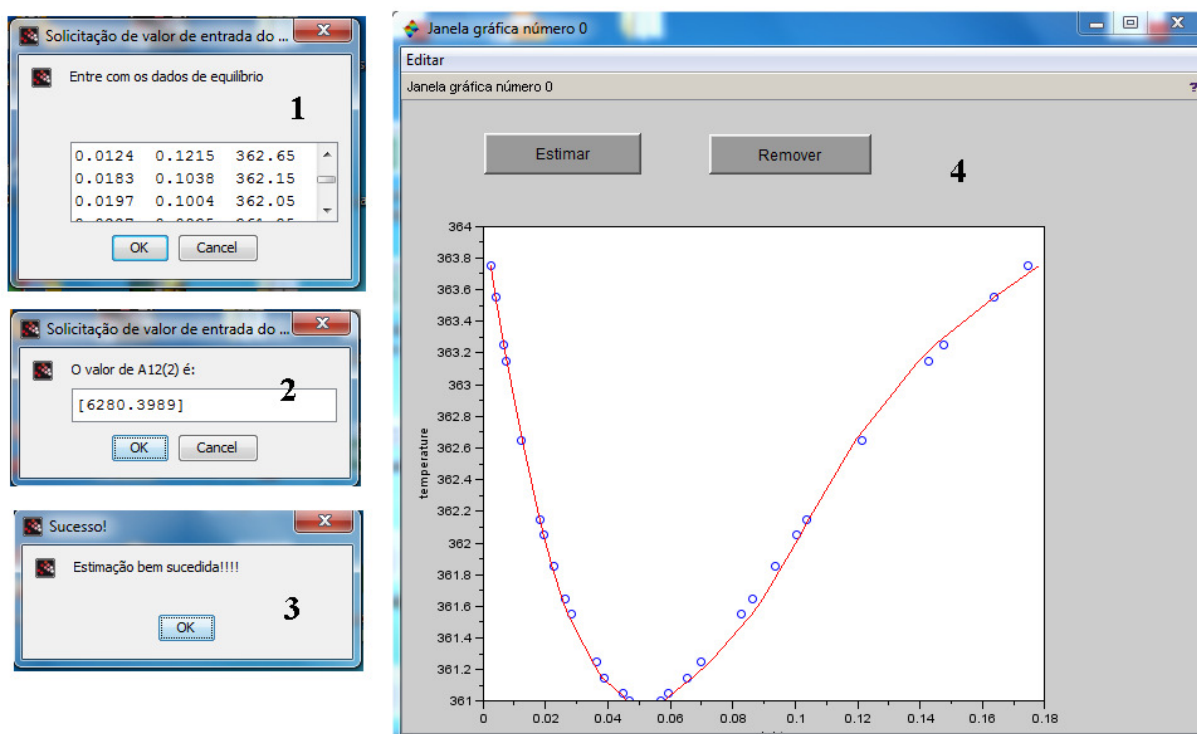
Tensoativo	Mod.	i,j	A(0)ij	A(1)ij	A(2)ij	A(0)ji	A(1)ji	A(2)ji	RMSD (%)
NPEO9,5	a	1,2	-1,33E+9	5,00E+5	10956,6	-142817	890,102	-1,3903	0,19
	b	1,2	1,006	0,2448	-1,41E-4	9E-07	0,000	-1,29E-09	0,20
NPEO10	a	1,2	-3318,7	37,215	-0,08376	7349,46	24,98	0,01689	0,24
	b	1,2	-119,57	1,2756	-2,34E-3	1,4E-05	0,000	-2,10E-08	0,24
NPEO11	a	1,2	-6746,7	67,516	-0,14103	12863,5	34,356	-2,29E-5	0,11
	b	1,2	-75,213	0,4207	-2,86E-4	7E-07	0,000	1,53E-10	0,10
NPEO12	a	1,2	-120828	552,39	0,0056	-432071	2484,38	-3,5714	0,23
	b	1,2	0,8968	0,0961	8,29E-8	-1E-07	0,000	8,52E-11	0,21
NPEO13	a	1,2	-2,92E+8	150937	6,28E+7	-527486	2935	-4,0853	0,18
	b	1,2	120,32	0,2367	2,15E-3	-1E-05	0,000	1,64E-08	0,18
C12EO6	a	1,2	-44227,4	300,94	-0,51217	294510	-1925,3	3,1482	0,27
	b	1,2	-10,691	0,1233	2,08E-5	-8E-06	0,000	2,25E-08	0,27
C12EO7	a	1,2	9490,2	-31	503E-3	270184	-1691,2	2,6462	0,11
	b	1,2	-51,137	0,3706	-2,62E-4	1,5E-06	0,000	-2,03E-09	0,23
C12EO8	a	1,2	17889,1	-97,99	0,13151	30202,2	-187,89	0,29443	0,19
	b	1,2	119,31	0,0693	-3,94E-4	2,3E-06	0,000	-3,41E-09	0,21
C12EO9	a	1,2	5,72E+8	-61377	-4229,2	-120547	688,529	-0,98573	0,38
	b	1,2	4,6518	0,0488	9,7E-6	-4E-05	0,000	1E-7	0,38
OPEO10	a	1,2	92.111	32	0,10868	-70011,9	402,000	-0,58034	0,34
	b	1,2	64	0,01107	-1,045E-4	6E-07	0,000	-8,81E-10	0,00
OPEO11	a	1,2	78.443	-495	0,77862	-10.493	65,00	-0,10057	0,05
	b	1,2	68	-0,1962	2,95E-4	-1,5E-06	0,000	1,50E-09	0,00

Analisando a Tabela 4.3 pode-se constatar que os valores do RMSD são menores que 0,38% o que confirma as observações obtidas nas Figuras 4.5 e 4.6, onde tanto para o modelo UNIQUAC quanto para o NRTL se constatou que esses modelos representam bem os dados experimentais. Entretanto, sabe-se que o modelo UNIQUAC tem contribuições relacionadas com o volume e a superfície da molécula, sendo assim ele representa melhor os dados de equilíbrio.

4.2.4 Interface Gráfica (Scilab®)

A implementação da rotina no *Scilab*® buscou uma maneira de facilitar a entrada de dados para o usuário, o que facilita a utilização da rotina. Desta forma foi desenvolvida uma interface gráfica dentro do próprio software *Scilab*® que é apresentada na Figura 4.7.

Figura 4.7 – Interface gráfica criada a partir do software Scilab



A Figura 4.7 mostra quatro janelas, que durante a execução do programa aparecem na ordem indicada na Figura pela sequência numérica de 1 a 4. Sendo a primeira com a entrada dos dados experimentais, a segunda com os valores iniciais dos termos A_{ij} , seguida de outra com uma mensagem indicando “Estimação bem sucedida!!!”, indica que o programa funcionou e por fim a quarta tela que mostra um gráfico que relaciona a temperatura *versus* composição de tensoativo, mostrando uma linha que representa os dados calculados pelo modelo e pontos que representam os dados experimentais. O código da rotina está descrito no Apêndice 2.

4.2.5. Conclusão

As curvas do ponto de névoa dos tensoativos OPEO_n, NPEO_n e C₁₂EO_n puderam ser descritas pelos modelos NRTL e UNIQUAC, sendo capazes de representar os parâmetros A_{12} e A_{21} mostrando que a expressão da energia livre de Gibbs de excesso que insere parâmetros ajustáveis A_{ij} facilitam o ajuste dos modelos UNIQUAC e NRTL aos dados experimentais. Ambos os modelos UNIQUAC E NRTL podem prever a composição de equilíbrio correspondente na outra fase através dos parâmetros obtidos

4.2.6. Influência do NaCl no ponto de névoa de tensoativos não iônicos e parâmetros termodinâmicos

O ponto de névoa, característica de tensoativo não iônicos, representa a quebra da interação entre o tensoativo e a água a uma dada temperatura, que ocorre devido à diminuição da afinidade dos grupos hidrofílicos que compõem a cabeça do tensoativo, pela água. Este fenômeno é importante pelo fato de que a utilização de tensoativos não iônicos nos processos industriais fica limitada pela temperatura de turbidez, ponto de névoa, pois dependendo principalmente do grau de etoxilação o ponto de névoa do tensoativo varia muito e a quantidade de tensoativos com a temperatura de turbidez próxima de 30 °C, por exemplo, é muito pequena.

Diante disto, se torna importante o estudo de aditivos que venham a afetar o ponto de névoa dos tensoativos não iônicos, possibilitando assim, sua aplicação em temperaturas controladas.

O modelo UNIQUAC tem como base a energia livre de Gibbs de excesso, e como referência, os parâmetros “r” e “q”, volumétrico e superficial, respectivamente, e utiliza as Equações 2.28 2.29 para o ajuste dos coeficientes de atividade de cada componente “i” em cada fase, além da Equação de equilíbrio 2.42.

O modelo de Flory-Huggins é baseado na diferença do potencial químico de cada componente entre as fases que corresponde à diferencial da variação da energia livre de Gibbs em relação ao número de moles do componente, segundo a Equação 2.17. No equilíbrio esta diferencial é igual a “zero” e a temperatura correspondente ao equilíbrio entre as concentrações dos componentes em cada ponto é dada pela Equação 2.18.

O modelo NRTL é outro modelo que se baseia na energia livre de Gibbs de excesso e os coeficientes de atividade, Equações 2.40 e 2.41, são obtidos pela combinação de parâmetros ajustáveis com as frações molares de cada componente nas fases, Equação 2.42.

Assim como no item anterior, os valores de α_{12} e α_{21} , foram também considerados à iguais 0,2.

4.3.1. Materiais e Métodos

Os tensoativos utilizados nesta etapa do trabalho são o OPEO10, NPEOn, com etoxilações 10, 11, 12 e 13 e os tensoativos C₁₂EOn, com etoxilações 8 e 9. O NaCl com grau de pureza maior que 99% e água destilada e deionizada. Os tensoativos não passaram por nenhuma purificação antes de sua utilização.

O método utilizado para determinar o ponto de névoa é visual e consiste do aquecimento de soluções do tensoativo variando de 0,25 a 20% até que as mesmas se tornem turvas. As concentrações do NaCl foram iguais a 4,9 e 12,1% a escolha destas concentrações se deu segundo (Lins de Barros Neto 1999), onde foram nessas concentrações de NaCl obteve valores ótimos de extração com tensoativos. O procedimento de determinação visualmente o ponto de névoa foi repetido três vezes para minimizar o erro experimental. O termopar ajustou a temperatura com um erro mínimo de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. O sistema utilizado para determinar o ponto de turbidez é apresentado na Figura 3.3.

A fim de facilitar o estudo do efeito da concentração de NaCl no ponto de névoa foram realizados teste iniciais na densidade, realizada com um densímetro (Anton Paar-DMA 4500), da solução de NaCl antes do contato com o tensoativo e depois da separação de fases. Os resultados mostraram que a densidade das duas soluções são praticamente iguais, com diferença menor que 0,1%, possivelmente pela presença do tensoativo na fase diluída.

Este resultado mostra que se existe NaCl na fase coacervato é devido à presença da água, onde a relação entre a concentração do NaCl e da água nas fases coacervato e diluída é igual a 1, confirmando que não existe separação de ambos durante o processo de formação do coacervato.

Este fato mostra que o NaCl não interage com o tensoativo e afeta somente o ponto de névoa. O fato da grande solubilidade deste sal na água reduz a solubilidade dos tensoativos não iônicos acarretando a diminuição do ponto de névoa. Isso é provocado pelo fenômeno de *Salting-Out* (Xiaoping et al.,2000), que é um processo pelo qual substâncias solúveis em água são excluídas da fase aquosa pela adição de sais.

O resultado pode ser uma precipitação, ocorrendo a separação de uma segunda fase líquida, geralmente constituída por uma fase concentrada de tensoativo (Coacervato). O fundamento deste efeito consiste no aumento da força iônica da fase aquosa, que acarreta a diminuição da solubilidade do tensoativo.

4.3.2. Metodologia de cálculo para os modelos UNIQUAC e Flory-Huggins

O ajuste dos parâmetros dos modelos Flory-Huggins, NRTL e UNIQUAC, ocorre a partir das equações citadas e das composições de equilíbrio, e foi realizado pelo método numérico de Levenberg-Marquardt, com as funções objetivo 3.1 e 3.2, respectivamente.

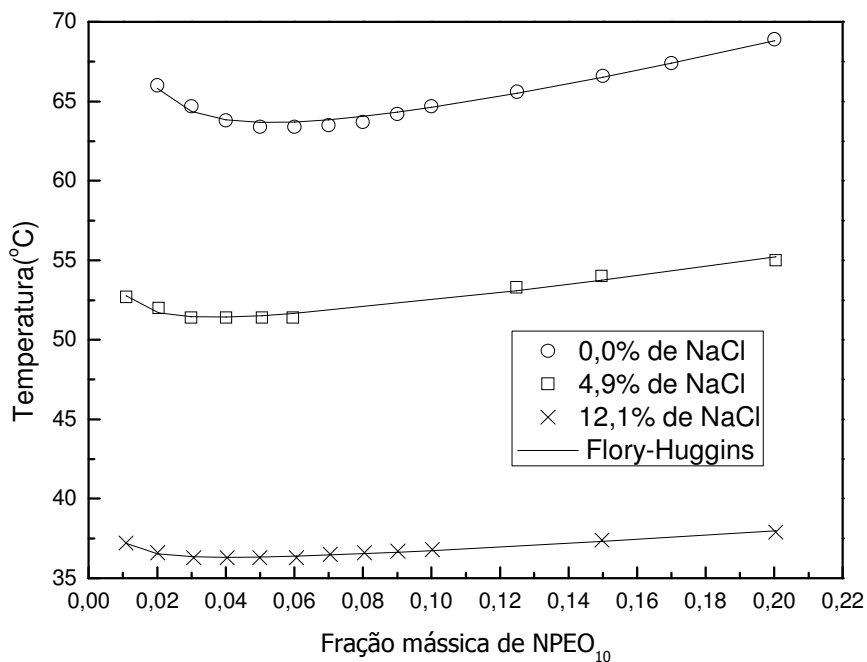
As estimativas dos parâmetros de Flory-Huggins obedeceram o algoritmo ilustrado pela Figura 3.5 enquanto que os modelos UNIQUAC e NRTL obedeceram o algoritmo ilustrado pela Figura 3.6.

4.3.2. Aplicação dos modelos e obtenção dos parâmetros

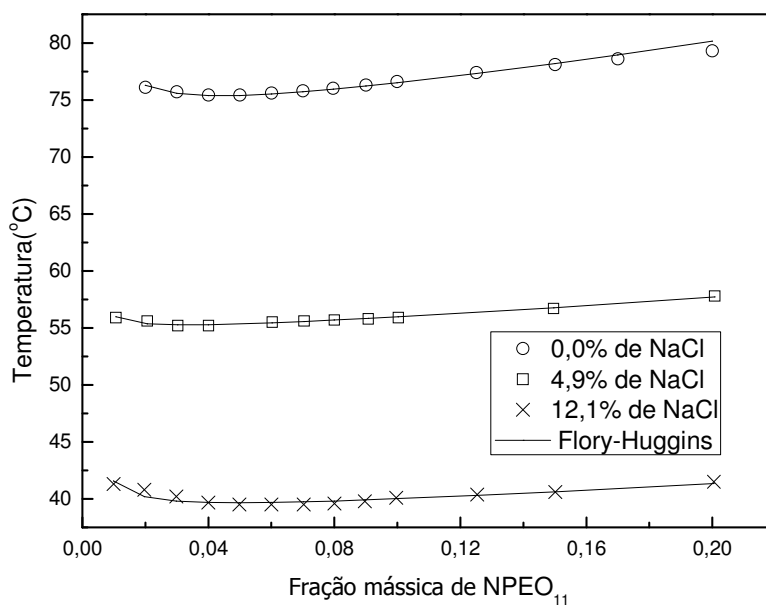
As Figuras 4.8a a 4.8g mostram a representação do modelo de Flory-Huggins e dados experimentais do ponto de névoa dos tensoativos NPEO10, NPEO11, NPEO12, NPEO13, C12EO8, C12EO9 e OPEO10, respectivamente, na presença do NaCl.

Pode-se observar na Figura 4.8, que em todos os tensoativos, a presença do NaCl reduz a curva do ponto de névoa, de forma simétrica, ou seja, independente da concentração do sal, a variação da temperatura é a mesma. Este fato mostra mais uma vez que a atuação do sal é diretamente na água, onde uma vez reduzida a afinidade do tensoativo pelo meio polar, qualquer quantidade do mesmo promove a formação da fase coacervato.

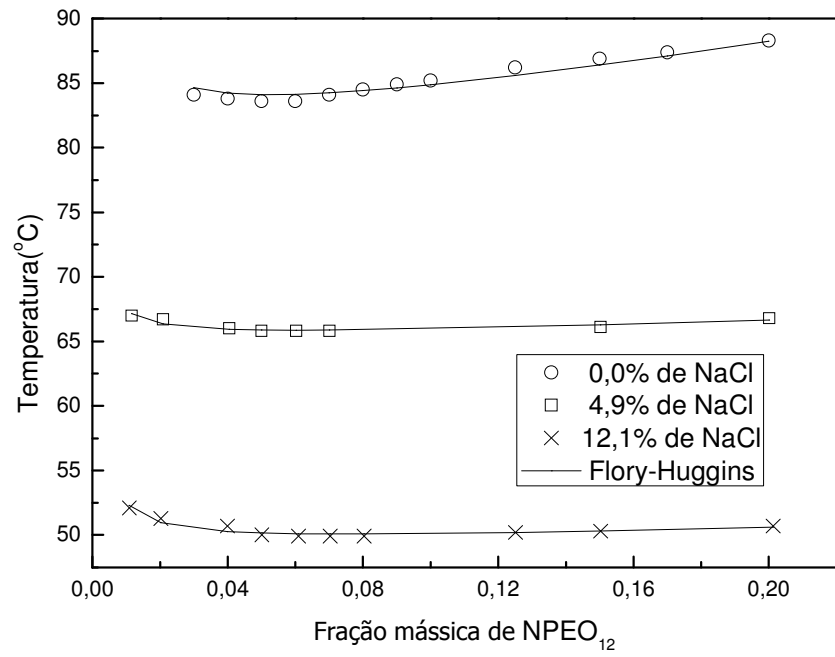
Figura 4.8. Curvas do ponto de névoa calculadas pelo modelo Flory-Huggins e dados experimentais em função da concentração de NaCl, para os tensoativos: (a) NPEO10, (b) NPEO11, (c) NPEO12, (d) NPEO13, (e) C12EO8, (f) C12EO9 e (g) OPEO10.



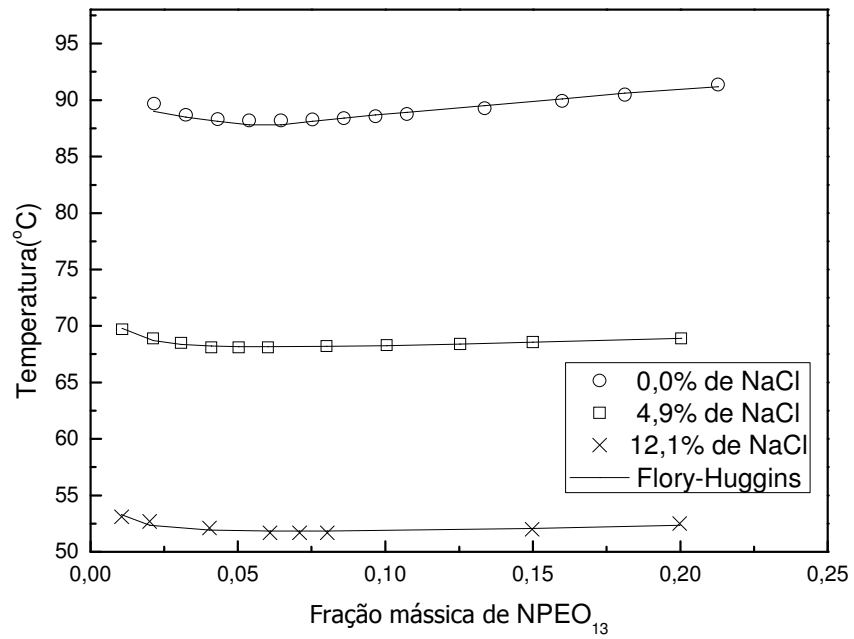
(a)



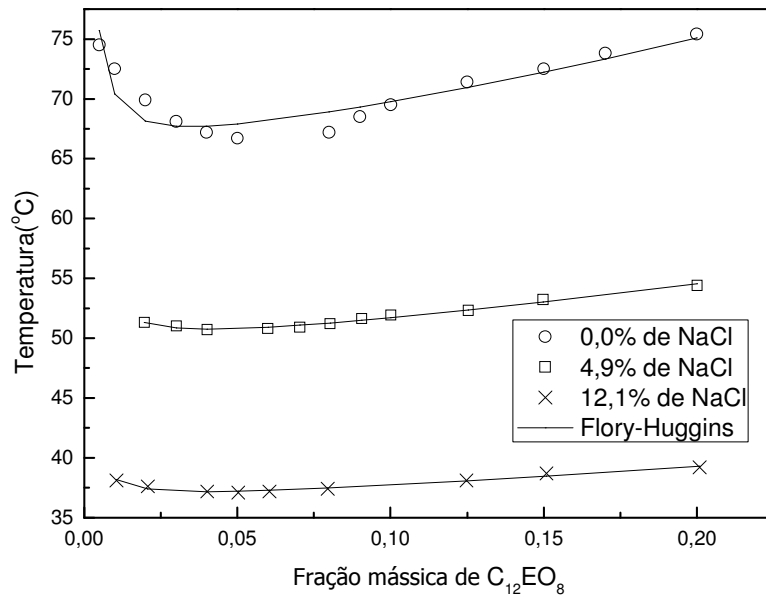
(b)



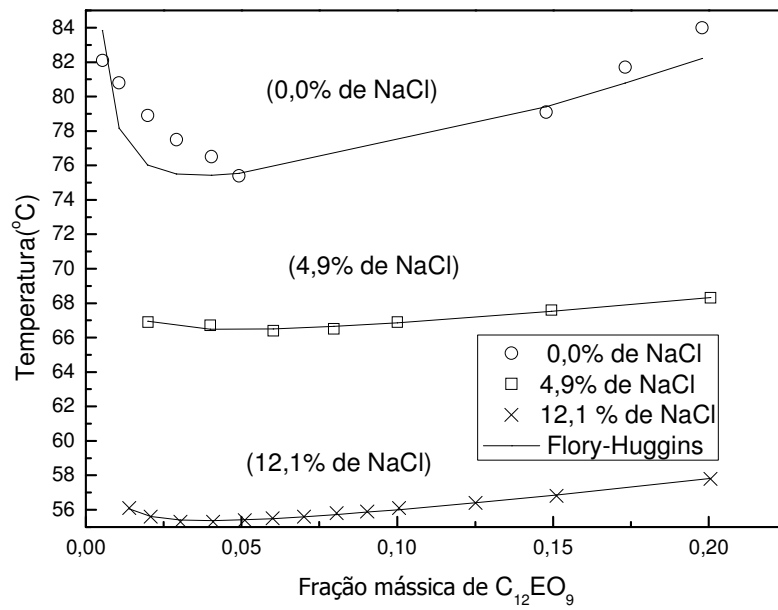
(c)



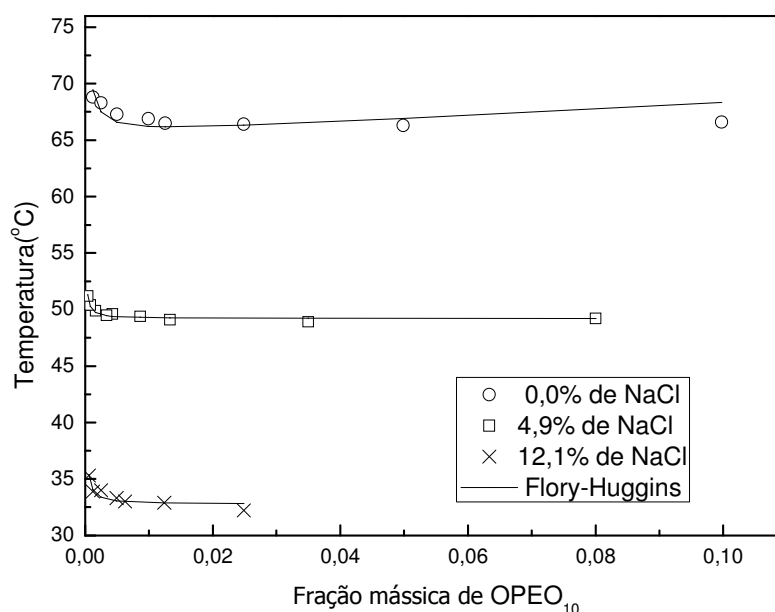
(d)



(e)



(f)



(g)

Observando-se as Figura 4.8, percebe-se que à medida que se aumenta a concentração do NaCl o ponto de névoa diminui para todos os tensoativos estudados neste trabalho. O fenômeno da diminuição do ponto de névoa é provocado pelo efeito *Salting-Out*. Onde este efeito provoca a diminuição da solubilização do tensoativo na água o que acarreta a diminuição do ponto de névoa do mesmo. Nas concentrações de 4,9% de NaCl o ponto de névoa reduziu-se em uma média de 12 °C e para concentração de 12,1% de NaCl o ponto de névoa foi reduzindo em uma média de aproximadamente 23,4°C comparado sem a presença de sal, para todas as concentrações de tensoativos estudadas. Estes resultados mostram que o sal influencia significativamente no ponto de névoa do tensoativo. Desta forma o NaCl pode ser utilizado em futuros processos de extração para a redução do ponto de névoa e economizando energia nestes processo. Os valores dos pontos de névoa obtidos experimentalmente e calculados pelo modelo de Flory-Huggins são mostrados no apêndice 6.

A Tabela 4.4 mostra os parâmetros de Flory-Huggins obtidos para os tensoativos NPEO10, NPEO11, NPEO12, NPEO13, C12EO8, C12EO9 e OPEO10 na presença do NaCl.

Tabela 4.4. Parâmetros do modelo de Flory-Huggins na presença do NaCl

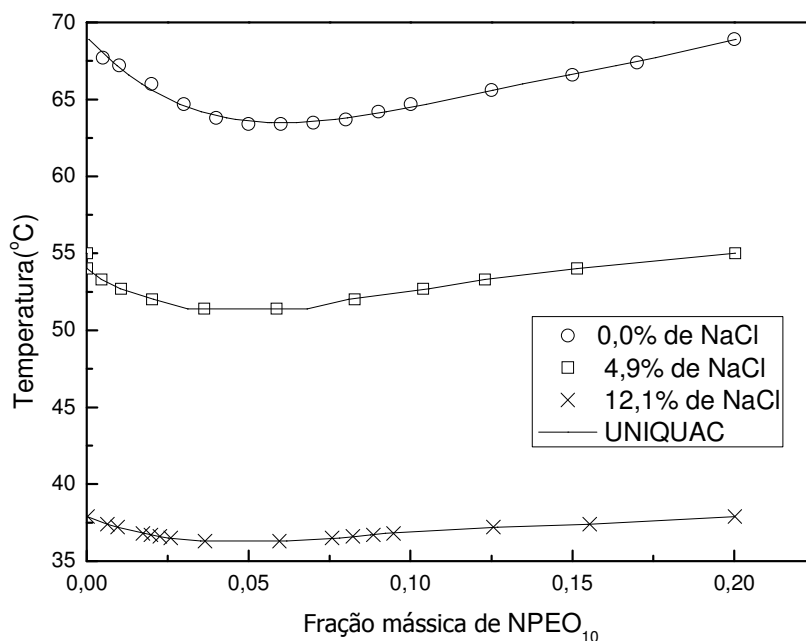
Parâmetros	NPEO10	NPEO11	NPEO12	NPEO13	C12EO8	C12EO9	OPEO10
H12(0,0% NaCl) (J/mol)	8.600	11.000	12.000	16.800	7549,53	410,375	12.301
S12(0,0% NaCl) (J/mol.K)	30	36	38	51	26,50712	9,81	40
N(0,0% NaCl)	1.000	1.500	1.000	800	2.388	2.065	16.048
Desvio	0,217	0,272	0,403	0,285	0,880	0,7663	0,667761
H12(4,9% NaCl) (J/mol)	13.055	21.237	52.926	54.061	12.406	26	2,19E+8
S12(4,9% NaCl) (J/mol.K)	45	69	160,62	163	43	81	6,79E+5
N(4,9% NaCl)	2.191	25.894	779	709	1.698	1.272	5
Desvio	0,172	0,074	0,146	0,088	0,116	0,094	0,13690
H12(12,1% NaCl) (J/mol)	25.820	23.471	57.818	66.042	20.734	20.133	1,00E+8
S12(12,1% NaCl) (J/mol.K)	88	79	183	208	71	65,665	3,28E+5
N(12,1% NaCl)	1.743	1.168	462	628	1.925	1.898	5
Desvio	0,078	0,198	0,179	0,152	0,107	0,039	0,244

Analisando a Tabela 4.5, pode-se constatar que tanto a entalpia, H_{12} , quanto a entropia, S_{12} aumentam proporcionalmente com a concentração de NaCl, indicando que ao adicionar o NaCl ao sistema a energia interna aumenta e, por conseguinte, a separação de fases torna-se mais fácil, ou seja interações entre o tensoativo e a água se tornam cada vez menores.

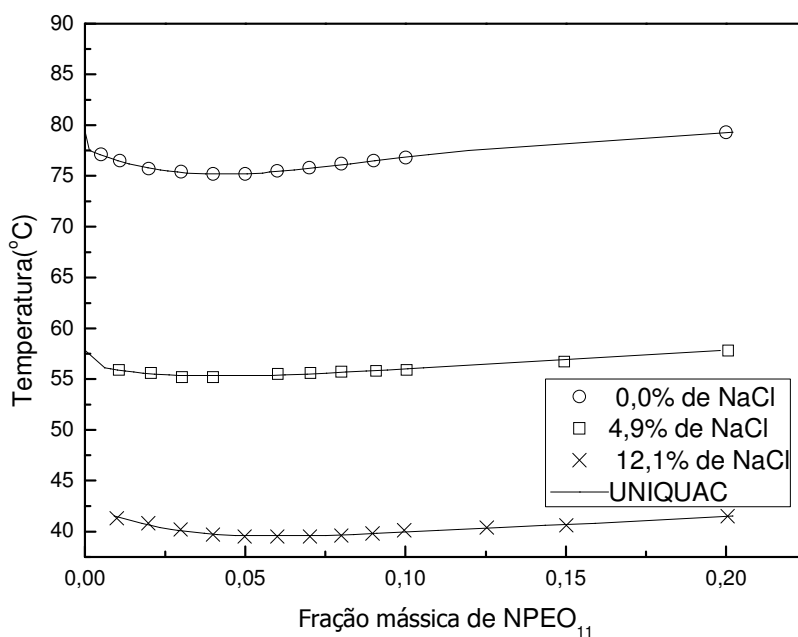
Estes resultados confirmam que a presença do NaCl promove um efeito *Salting out* sobre o tensoativo, que independe da concentração do tensoativo no meio, indicando mais uma vez que a interação do NaCl com a água, reduzindo a interação da mesma com o tensoativo.

As Figuras 4.9a a 4.9f mostram a representação do modelo UNIQUAC e dados experimentais do ponto de névoa dos tensoativos NPEO10, NPEO11, NPEO12, NPEO13, C12EO8 e C12EO9, respectivamente, na presença do NaCl.

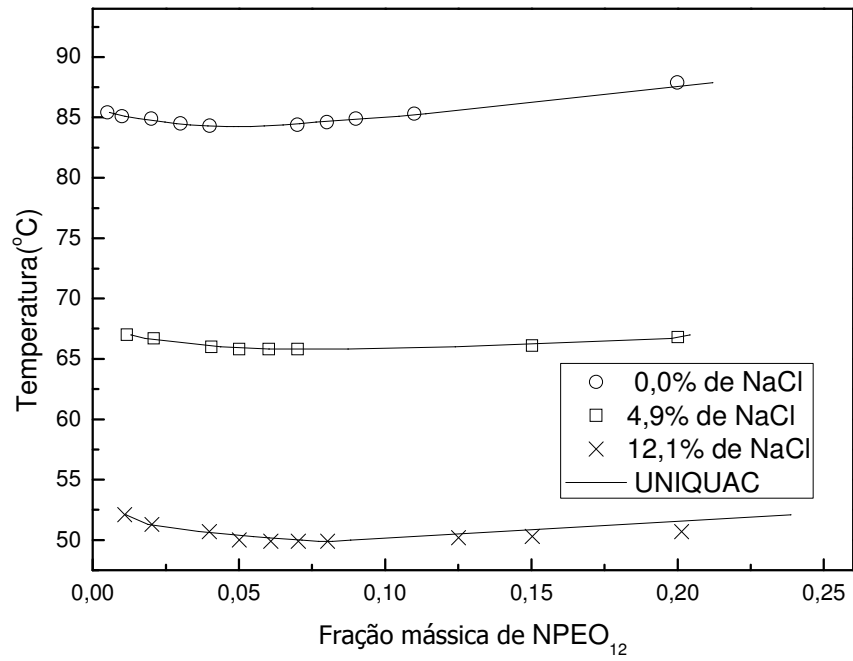
Figura 4.9. Curvas do ponto de névoa calculadas pelo modelo UNIQUAC e dados experimentais em função da concentração de NaCl, para os tensoativos: (a) NPEO10, (b) NPEO11, (c) NPEO12, (d) NPEO13, (e) C12EO8, (f) C12EO9



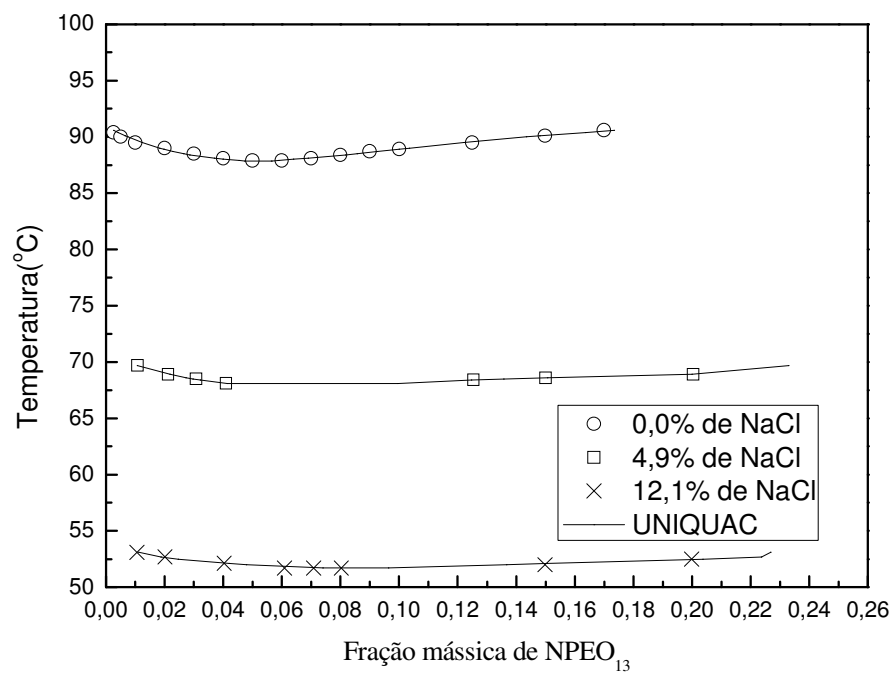
(a)



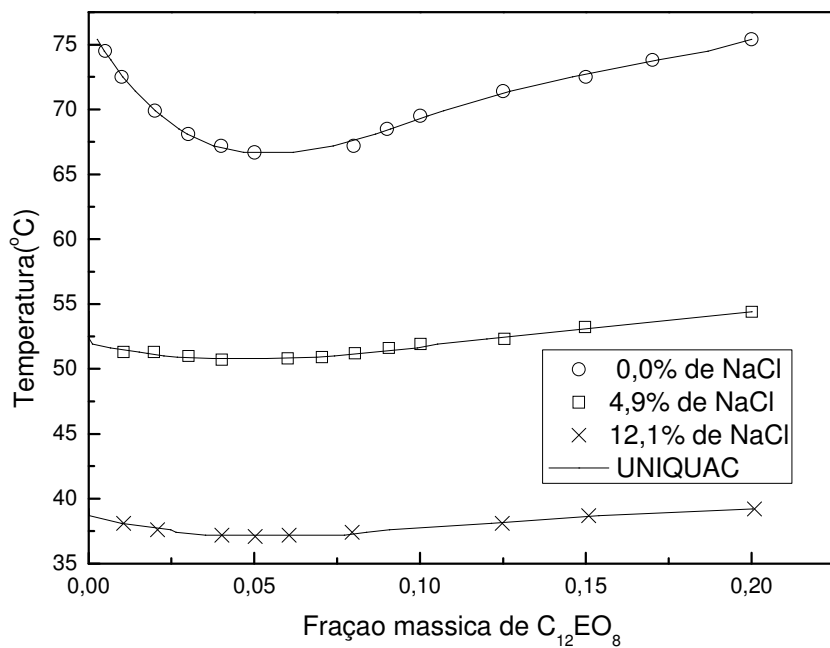
(b)



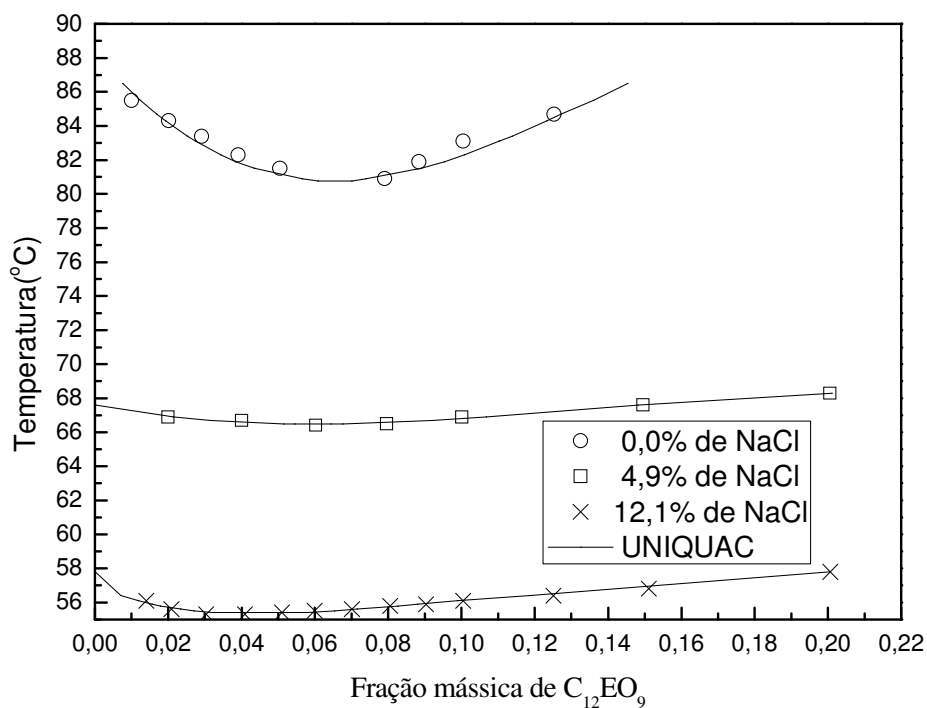
(c)



(d)



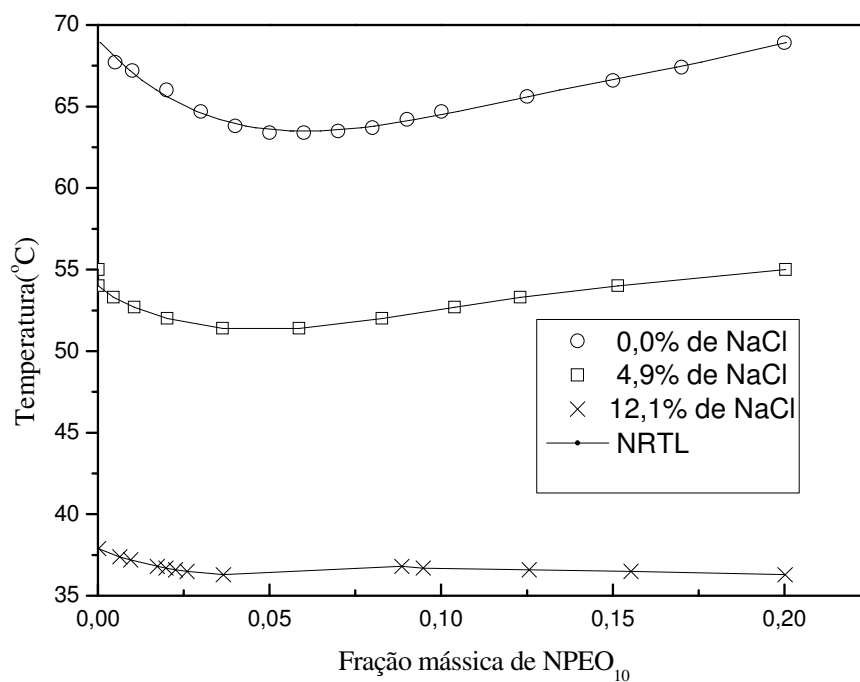
(e)



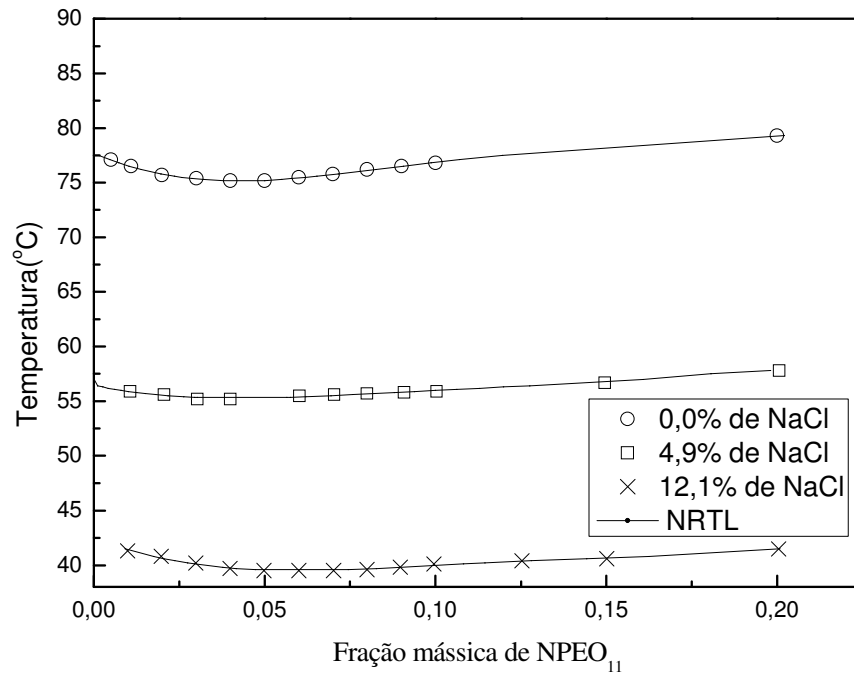
(f)

As Figuras 4.10a a 4.10f mostram a representação do modelo NRTL e dados experimentais do ponto de névoa dos tensoativos NPEO10, NPEO11, NPEO12, NPEO13, C12EO8 e C12EO9, respectivamente, na presença do NaCl.

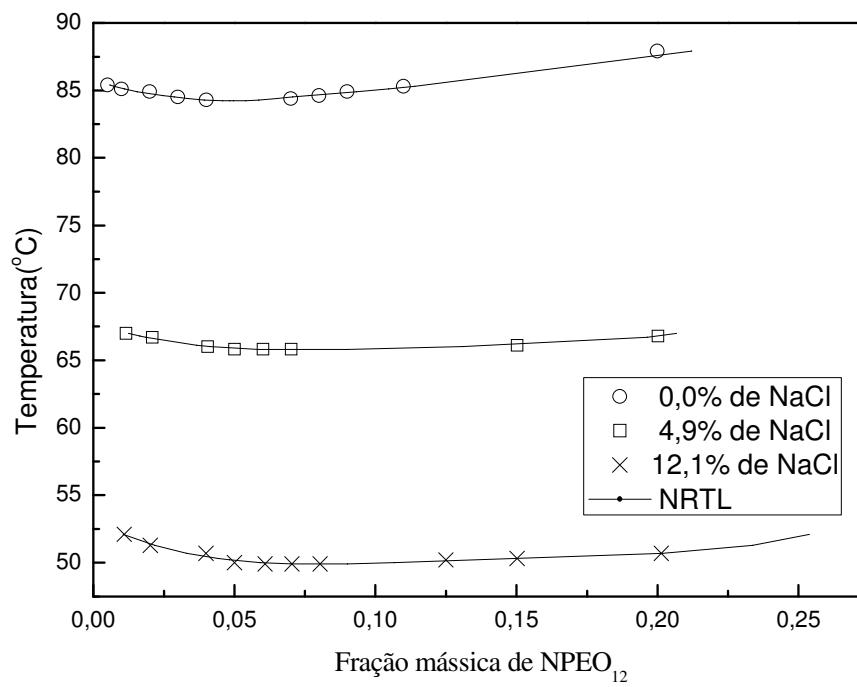
Figura 4.10. Curvas do ponto de névoa calculadas pelo modelo NRTL e dados experimentais em função da concentração de NaCl, para os tensoativos: (a) NPEO10, (b) NPEO11, (c) NPEO12, (d) NPEO13, (e) C12EO8, (f) C12EO9



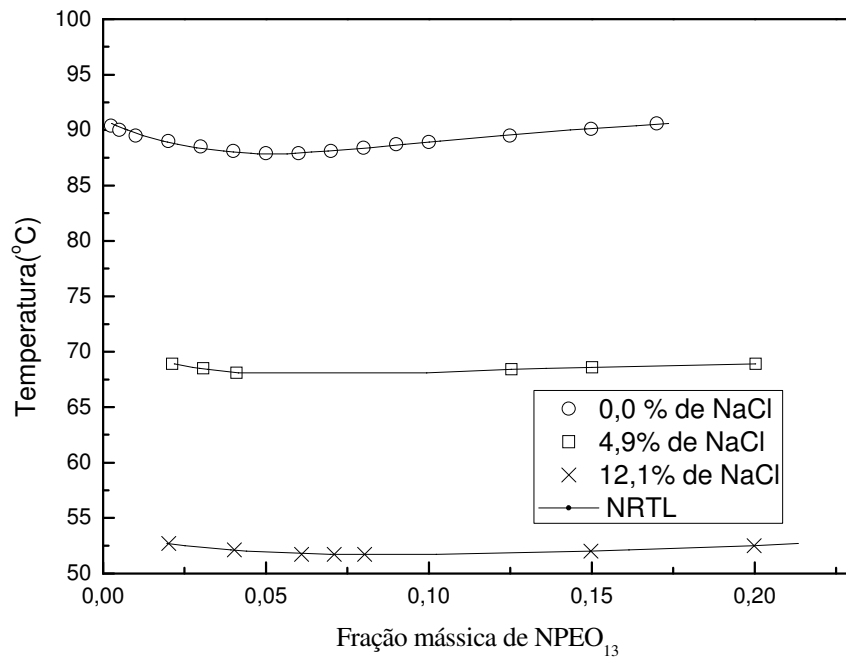
(a)



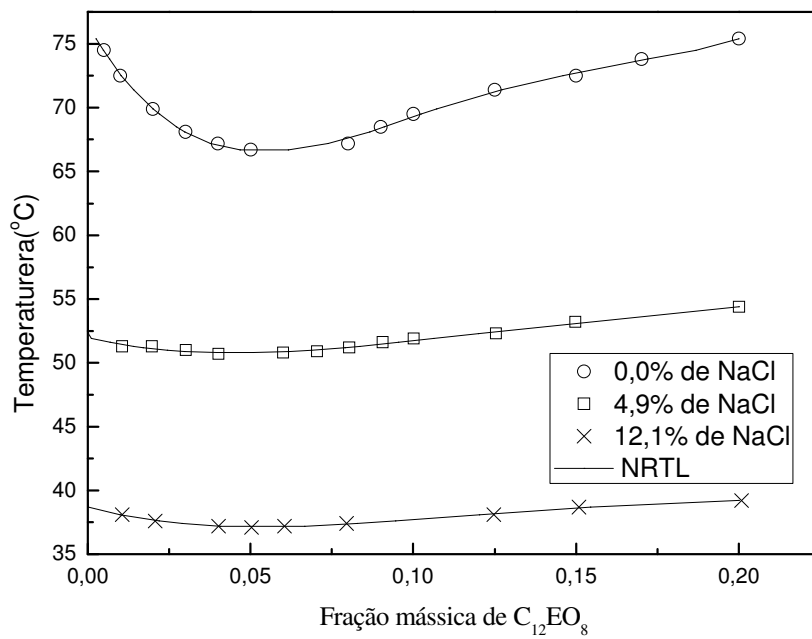
(b)



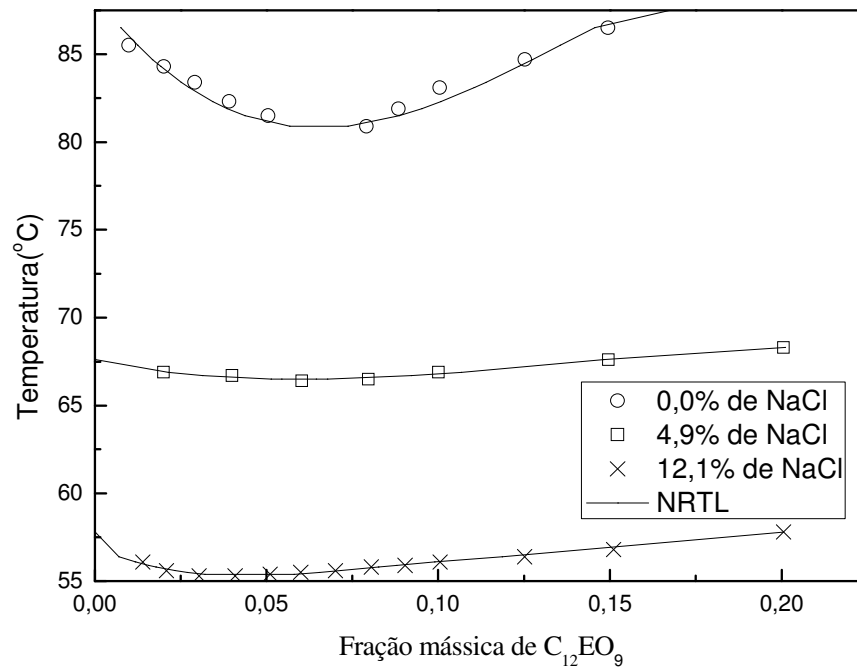
(c)



(d)



(e)



(f)

Analisando as Figuras 4.8 a 4.10, pode-se constatar que os três modelos apresentados representam muito bem os dados experimentais, indicando que a presença do NaCl não interfere na estimativa dos parâmetros ajustados de cada modelo. Embora tenha uma influência no ponto de névoa.

A Tabela 4.6 mostra os parâmetros obtidos pelos modelos UNIQUAC e NRTL, obtidos com 4,9% de NaCl.

Tabela 4.5. Parâmetros de interação do modelo UNIQUAC e NRTL com a concentração fixa de 4,9% de NaCl, (a) UNIQUAC, (b) NRTL.

Tensoativo	Mod.	A(0) ₁₂	A(1) ₁₂	A(2) ₁₂	A(0) ₂₁	A(1) ₂₁	A(2) ₂₁	RMSD(%)
NPEO10	a	-4076,16	24,5268	-0,0401246	-3084,26	-5,66067	0,0524308	0,24
	b	-71,7664	1,23094	0,005153	-3,15E-5	0,00	4,812E-8	0,15
NPEO11	a	1.742,17	7,68610	53.017,3	15.555,8	-556,59	4,9635	0,24
	b	374,214	0,496945	-0,4666E-3	0,71E-5	0,00	-4,125E-8	0,10
NPEO12	a	14990,7	-4190469	13316,9	-2024474	11938,9	-17,6036	0,32
	b	-192,819	0,310000	0,9406E-3	-0,001747	0,00	5,1E-6	0,00
NPEO13	a	-75592,9	640,444	-1,22960	-4490,65	23,0817	-3,1517E-2	0,24
	b	152.137	23.847.9	-7,8336E-3	4,59E-5	0,00	-6,731E-8	0,00
C12EO8	a	189515,1	-1641,30	3,25060	-10674,84	90,0873	-0,177068	0,21
	b	-278,313	2,86912	-5,7522E-3	3,56E-5	0,00	-5,497E-8	0,00
C12EO9	a	-15519,1	3,25185	0,119128	-3319,51	51,4572	-0,124876	0,00
	b	-15,5403	0,208784	-2,09E-5	1,0E-7	0,00	-1,846E-10	0,00

A Tabela 4.6 mostra os parâmetros de interação obtidos pelos modelos UNIQUAC e NRTL obtidos com 12,1% de NaCl.

Tabela 4.6. Parâmetros de interação do modelo UNIQUAC e NRTL com a concentração fixa de 12,1% de NaCl, (a) UNIQUAC, (b) NRTL.

Tensoativo	Mod.	A(0) ₁₂	A(1) ₁₂	A(2) ₁₂	A(0) ₂₁	A(1) ₂₁	A(2) ₂₁	RMSD(%)
NPEO10	a	-444738	2,928	-4,8214	345404	-1529,52	1,35511	0,09
	b	-236,945	4,80617	-1,251E-2	8,08E-5	0,00	-1,0E-7	0,00
NPEO11	a	-79,8705	0,519892	4,173E-3	1695,98	-0,210083	-1,898E-2	0,08
	b	470,541	-0,498270	-2,660E-3	1,7E-5	0,00	-2,718E-8	0,00
NPEO12	a	1751,59	2142,81	544571	-1,638E+7	10107,7	-15,5924	1,01
	b	-30,8671	9,877E-2	4,725E-4	-2,9E-6	0,00	4,522E-9	0,00
NPEO13	a	4,446E+10	1.453,43	368.687	-1,627E+6	10017,9	-15,4229	0,40
	b	-46,3492	0,148064	-5,0E-7	0,045162	0,00	-1,495E-4	0,01
C12EO8	a	3,968E+6	-26.197	43,0	-444200	2.900	-4,73164	0,37
	b	6,33867	5,448E-2	2,675E-4	-1,7E-6	0,00	2,735E-9	0,00
C12EO9	a	-9000,93	-9,168E-2	7,820E-2	2403,18	3,38239	-3,5029	0,00
	b	-95,6026	-4,02808	1,401E-2	-8,49E-5	0,00	1,0E-7	0,00

Conforme citado anteriormente as linhas de equilíbrio foram obtida através do ajuste polinomial e os erros são apresentados na tabela 4.7.

Tabela 4.7. Erro obtido no ajuste polinomial dos dados de equilíbrio obtidos para cada tensoativo estudado.

Tensoativo	Erro%(Sem NaCl)	Erro%(Conc.4,9% de NaCl)	Erro%(Conc.12,1% de NaCl)
NPEO9,5	0,19		
NPEO10	0,25	0,42	0,2
NPEO11	0,17	0,49	0,31
NPEO12	0,22	0,33	0,50
NPEO13	0,24	0,07	0,48
C12EO6	0,31		
C12EO7	0,15		
C12EO8	0,2	0,51	0,21
C12EO9	0,6	0,51	0,31

Os valores dos erros apresentados na tabela 4.4, são de no máximo 0,5%, o que pode ser considerado como um bom ajuste para o tipo de método apresentado.

Não se obteve dados experimentais do nonilfenolpoletoxilado com grau de etoxilação 9,5 e dos alcoóis laurílicos polietoxilados com grau de etoxilação 6 e 7 com a presença do cloreto de sódio, pois os ponto de névoa destes tensoativos são baixos. Inviabilizando, assim, o estudo do sal para estes tensoativos nas condições de temperaturas estudadas.

4.3.3. Conclusões

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que o NaCl promove redução do ponto de névoa dos tensoativos estudados pelo efeito *Salting out*, diretamente na água e independentemente da concentração do tensoativo. Como este efeito independe da concentração do tensoativo os modelos não sofreram nenhum acréscimo de dificuldade no ajuste dos parâmetros, permanecendo com erros similares aos obtidos no estudo sem NaCl.

4.4. Influência da pressão no equilíbrio líquido-líquido de tensoativos não iônicos

Na literatura encontra-se diversos estudos relacionados à influência de algumas variáveis sobre o ponto de névoa dos tensoativos não iônicos. Dentre elas, pode-se citar a concentração, a etoxilação, a salinidade, ambas estudadas neste trabalho. No caso da pressão, bem menos evidente que os outros parâmetros, (Rudolph et al.,2000) até mesmo pela dificuldade de determinar, termina por ser pouco estudada.

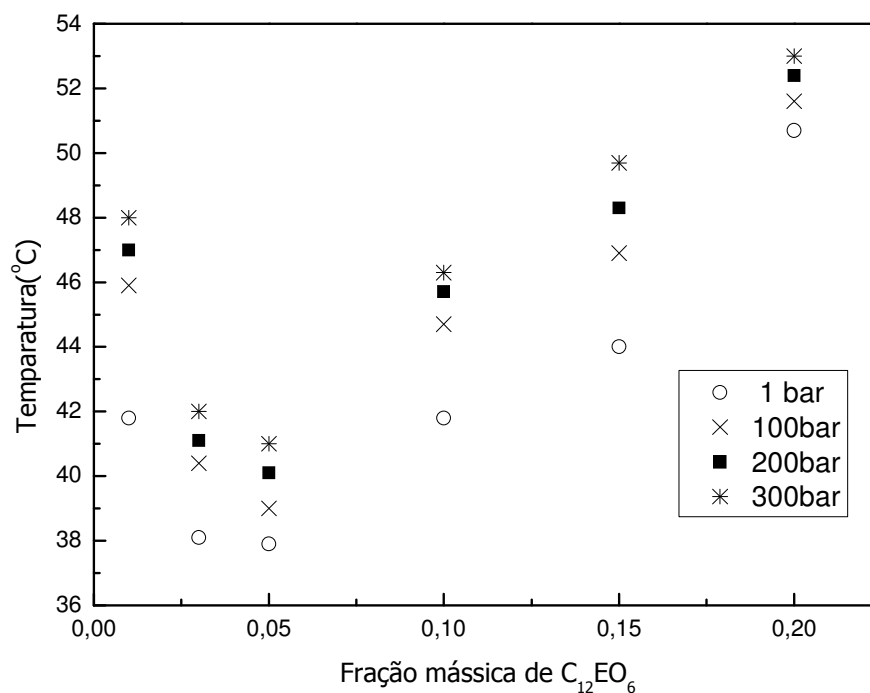
O efeito da pressão no equilíbrio líquido-líquido pode ser relacionado pela Equação de estado Soave-Redlich-Kwong (Kodama et al.,2004), onde a pressão total do sistema interfere diretamente na fugacidade e, por conseguinte, na distribuição dos componentes nas fases em equilíbrio, (Tork et al.,1999). Este fato pode ser explicado pelo efeito da agitação molecular e solubilidade. Assim como a temperatura, a pressão também afeta a agitação das moléculas que interferem nas interações dos componentes nas fases promovendo variação das propriedades dos mesmos.

Nesta etapa do trabalho analisou-se o efeito da pressão no ponto de névoa, utilizando o tensoativo $C_{12}EO_6$, com a concentração do tensoativo variando de 1 a 20 %(m/m). Estas soluções foram colocadas em uma célula de equilíbrio à alta pressão (Figura 3.4), onde variou-se a pressão de 1 a 300 bar. A transição de fases (turvação) foi verificada na respectiva temperatura que correspondeu ao ponto de névoa. Este sistema está descrito no Capítulo 3 do presente trabalho.

4.4.1 Obtenção das curvas de ponto de névoa em função da pressão

A Figura 4.11 mostra os dados de equilíbrio como função da alta pressão exercida sobre o sistema $C_{12}EO_6/H_2O$.

Figura 4.11. Dados de ponto de névoa do sistema $C_{12}EO_6/H_2O$ em função da pressão e da concentração do tensoativo.

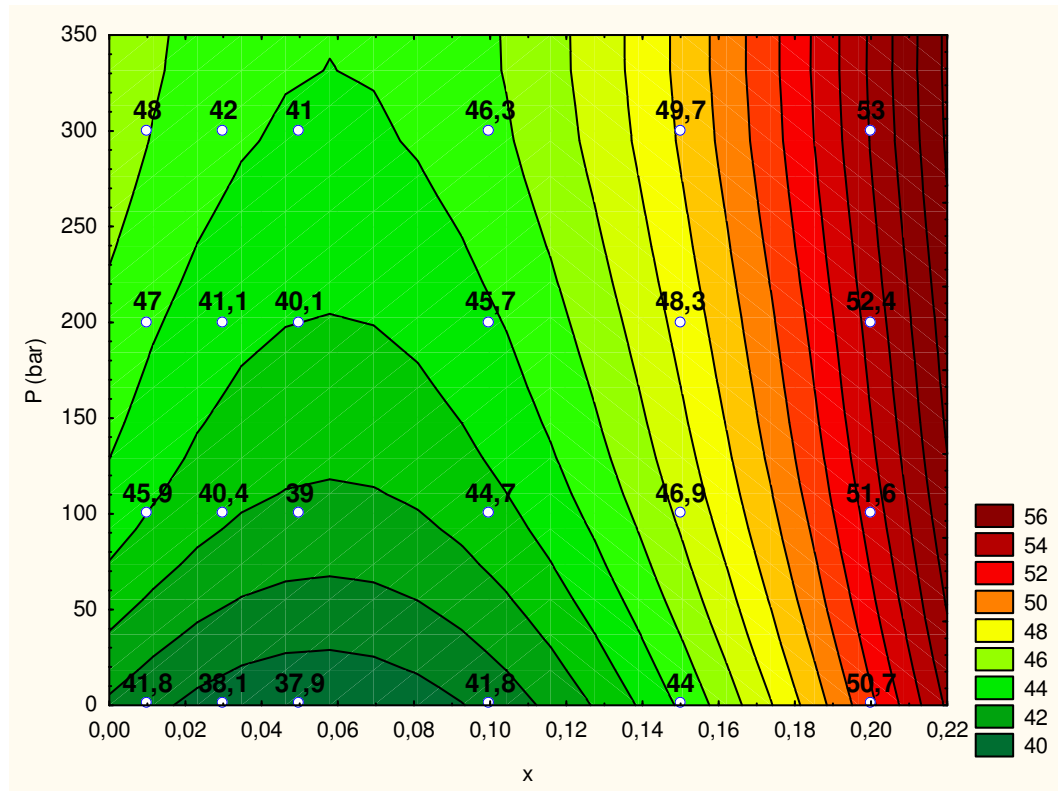


Analisando a Figura 4.11, pode-se constatar que a pressão provocou uma maior solubilização do tensoativo na água, e por consequência, um aumento da temperatura do ponto de névoa. Comparando-se a temperatura do ponto de névoa a 1 bar em relação à 300 bar obteve-se uma variação média de $4,3^{\circ}C$, indicando que a pressão também afetou o equilíbrio do sistema, mas de forma inversa à salinidade, por exemplo, que reduz o ponto de névoa.

Este fato está relacionado com a agitação molecular, que com o aumento da pressão leva à uma maior solubilização e, por conseguinte, permite um aumento das interações entre a cabeça do tensoativo e a água, promovendo assim um aumento da temperatura de névoa do sistema.

Para melhor visualizar este estudo, a Figura 4.12, mostra os dados experimentais deste estudo com superfícies de resposta no modo “*spline*” obtido utilizando o software Statistic 7.0®, visando somente verificar as tendências dos efeitos da pressão e concentração no ponto de névoa do sistema estudado.

Figura 4.12. Dados de ponto de névoa do sistema C12EO6/H₂O em função da pressão e da concentração do tensoativo, com representação das tendências através de superfícies de resposta em modo “spline”.



Analisando a Figura 4.12, pode-se constatar que o efeito da pressão é mais pronunciado na região de menor concentração em tensoativo, evidenciando que o aumento da concentração de tensoativo aumenta o efeito repulsivo das caldas do mesmo no meio, promovendo um aumento da instabilidade do sistema, e diminuindo assim, o efeito da solubilidade promovido pelo aumento da pressão.

4.4.4. Conclusões

O estudo realizado nesta etapa do trabalho mostra que a pressão promove um aumento da solubilidade do tensoativo pela água, acarretando no aumento do ponto de névoa do tensoativo não iônico estudado, sendo este efeito menos intenso para concentrações mais elevadas de tensoativo, dado ao aumento das forças repulsivas da calda do tensoativo.

4.5 Validação da rotina desenvolvida na plataforma *Scilab*®

A validação da rotina criada em linguagem do *Scilab*® utilizou dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema água/1-pentanol retirados do trabalho de (Yung-Hsiang e Li-Jen 1999). A validação teve como parâmetro de comparação os parâmetros A_{ij} obtidos pela própria rotina apresentada no artigo (Yung-Hsiang e Li-Jen 1999), pelo programa em Fortran LLE do Stragevitch –TML-LLE 2.0 e da rotina proposta neste trabalho. A Tabela 4.8 mostra os parâmetros obtidos pelas referências e pelo programa desenvolvido neste trabalho.

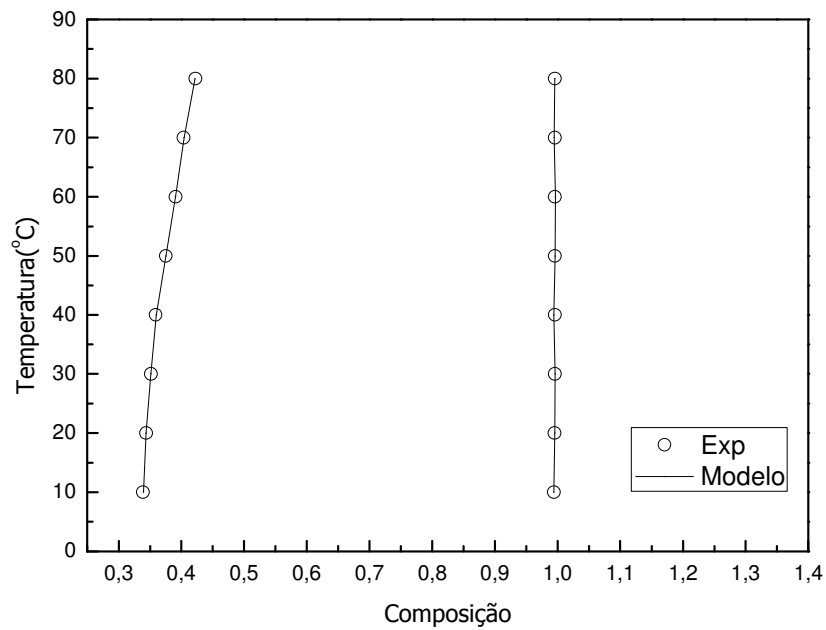
Tabela 4.8 Parâmetros A_{ij} do modelo NRTL aplicado ao sistema água/1-pentanol, gerados pelos trabalhos de Yung-Hsiang, Stragevich e presente trabalho.

Parâmetros	Yung-Hsiang Pai	TML- Stragevich	Neste Trabalho
$A_{12}^{(0)}$	-1162,18	-430,92	-246,6925
$A_{12}^{(1)}$	6,90062	2,2194	0,4512911
$A_{12}^{(2)}$	-0,00805346	-0,00060665	-0,0031042
$A_{21}^{(0)}$	447,452	-97,735	872,84122
$A_{21}^{(1)}$	-0,777057	2,7018	-0,9348672
$A_{21}^{(2)}$	-0,000528099	-0,0060433	0,00548

Analisando a Tabela 4.8 pode-se observar que os parâmetros obtidos neste trabalho e nos artigos citados apresentam ordem de grandeza similar, mas não iguais, e isto pode ser atribuído ao método de cálculo utilizado em cada trabalho. Estes resultados mostram que a rotina desenvolvida neste trabalho apresenta confiabilidade na determinação dos parâmetros A_{ij} .

A fim de avaliar se o programa desenvolvido representa bem os dados experimentais foram aplicados os dados do sistema água/1-pentanol no mesmo e os resultados são apresentados na Figura 4.13.

Figura 4.13. Representação dos dados experimentais (o) e estimados pela rotina desenvolvida neste trabalho (-), do sistema água/1-pentanol.



A Figura 4.13 mostra o bom ajuste dos dados experimentais aos obtidos pelo programa desenvolvido neste trabalho, confirmando assim que o programa representa bem os dados experimentais. Este resultado confirma que os resultados apresentados na aplicação do programa desenvolvido são confiáveis, uma vez que os erros foram muito baixos, e agora pela confirmação de que a ordem de grandeza dos parâmetros obtidos é coerente com outros trabalhos encontrados na literatura.

CAPÍTULO 5
CONCLUSÕES FINAIS

5. Conclusões Finais

A realização deste trabalho levou às seguintes conclusões:

Os parâmetros do ponto de névoa determinados a partir do modelo de Flory-Huggins se ajustaram de maneira satisfatória aos dados experimentais para os tensoativos C₁₂EO_n e NPEOn. Estes parâmetros terão uma fundamental importância na predição do ponto de névoa dos tensoativos polietoxilados, contribuindo para o desenvolvimento de futuros trabalhos que visam a extração utilizando ponto de névoa e no desenvolvimento de simuladores de processos.

As curvas do ponto de névoa dos tensoativos OPEOn, NPEOn e C₁₂EO_n puderam ser descritas pelos modelos NRTL e UNIQUAC, sendo capazes de estimar parâmetros de interação A_{12} e A_{21} independentes da temperatura. Estes parâmetros irão contribuir em processos de extração de compostos, onde se deseja encontrar as composições das fases.

Os parâmetros “r” e “q” foram determinados e contribuíram significativamente na aplicação do modelo UNIQUAC.

Cada modelo é bastante representativo dos dados experimentais. Entretanto cada um possui suas particularidades. O modelo de Flory-Huggins estudado neste trabalho prediz perfeitamente a curva binodal dos tensoativos não iônicos. Porém, este modelo não consegue determinar a composição de equilíbrio correspondente da outra fase, enquanto que os modelos UNIQUAC e NRTL são capazes de determinar essas composições de equilíbrio. Sendo assim, a escolha do modelo irá depender do tipo de aplicação. Se o objetivo for somente encontrar a temperatura de névoa do tensoativo, o modelo de Flory-Huggins corresponde melhor. Se for encontrar a composição da outra fase melhor será aplicar os modelos UNIQUAC e NRTL que são modelos que descrevem as composições de equilíbrio das fases.

Os resultados apresentados neste trabalho permitem concluir que o NaCl promove a redução do ponto de névoa dos tensoativos estudados pelo efeito *Salting out*, e independe da concentração do tensoativo, assim o seu comportamento no sistema com água / tensoativo não iônico pode ser representado apenas pelo componente não iônico.

A pressão promove um aumento da solubilidade do tensoativo pela água, acarretando no aumento do ponto de névoa dos tensoativos não iônicos estudados, mas este efeito é menos intenso para concentrações mais elevadas de tensoativo, dado ao aumento das forças repulsivas da calda do tensoativo.

6.Referências

AL-GHAMDI, A. M.; NASR-EL-DIN, H.; A. Effect of oilfield chemicals on the cloud point of nonionic. *Colloid And Surface A*, v.36, p.5-18,1997.

ARCE.A.; BLANCO, M.; MARTINEZ-AGEITOS, J.;VIDAL, I. Analysis of the relationship between ternary mixtures and their binary sub-systems as represented by the UNIQUAC and NRTL models , *Thermochimica Acta*,v. 261,p. 59- 68,1995.

BLIN, J.L.;R., STÉBÉ, M.J.B., Cloud point curve of nonionic surfactant related to the structures of mesoporous materials, *Journal of Colloid and Interface Science*,v.300,p. 765–773, 2006.

BOGDANIC, G.; VIDAL, J. A segmental interaction model for liquid–liquid equilibrium calculations for polymer solutions, *Fluid Phase Equilibria*,v.173,p. 241–252 2000.

BROWARZIK C.; BROWARZIK D. Liquid–liquid equilibrium calculation in binary water + nonionic surfactant $CiEj$ systems with a new mass-action law model based on continuous thermodynamics, *Fluid Phase Equilibria*,v.235,p. 127–138,2005.

CHARLLES R.A. ABREU, CASTIER M., TAVARES F. W., A phase stability analysis of the combinatorial term of the UNIQUAC model, *Chemical Engineering Science*,v. 54,p. 893-896,1999.

CLARK A.H., Direct analysis of experimental tie line data (two polymer–one solvent systems) using Flory–Huggins theory, *Carbohydrate Polymers*,v. 42,p. 337–351,2000.

CLARK,E.A.; LIPSON J.E.G. LCST and UCST behavior in polymer solutions and blends, *Polymer* ,v.53,p. 536-545,2012 .

CHARIN R. M.; CORAZZA M. L.; NDIAYE P.M.; RIGO A. A.; MARCIO A.; OLIVEIRA J. V.; Phase equilibrium data and thermodynamic modelling of the system (propane + DMF + methanol) at high pressures, *Journal Chemical Thermodynamics*,v.43,p. 413–419,2011.

CHIOU DA-REN; CHEN LI-JEN. Liquid–liquid equilibria for the ternary system water + diethylene glycol monohexyl ether + 2methyl-2-butanol, *Fluid Phase Equilibria*,v. 218,p 229–234,2004.

CHRISTOV M.; DOHRN R. Review High-pressure fluid phase equilibria Experimental methods and systems investigated (1994–1999), *Fluid Phase Equilibria* v.202,p. 153–218,2002.

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

DEMIREL Y. ; HAMAD E.Z. Excess enthalpy surfaces for alkanol-alkane mixtures by the UNIQUAC model, *Thermochimica Acta*,v. 260,p. 5 1-74,1995.

DOHRN R., PEPPER S., FONSECA J. M.S., High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2000–2004), *Fluid Phase Equilibria*,v. 288,p.1–54,2010.

DOMANSKA U.; MARCINIAK A., Experimental liquid–liquid equilibria of 1-methylimidazole with hydrocarbons and ethers, *Fluid Phase Equilibria*,v. 238 ,p.137–141, 2005.

DOMANSKA U., MORAWSKI P., WIERZBICKI R., Phase diagrams of binary systems containing *n*-alkanes, or cyclohexane,or 1-alkanols and 2,3-pentanedione at atmospheric and high pressure, *Fluid Phase Equilibria*,v.242,p. 154–163,2006.

ERIC CARLSON,C., Don't Gamble with Physical Properties For Simulations.*Chemical Engineering Progress*, p.35-46,1996.

Fan J., Pan J.; A note on the Levenberg–Marquardt parameter, *Applied Mathematics and Computation*,v.207,p. 351–359,2009.

FISCHER I.; FRANZREB M. Direct determination of the composition of aqueous micellar two-phase systems (AMTPS) using potentiometric titration—A rapid tool for detergent-based bioseparation, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* v.377,p 97–102,2011.

Gaschi P.S.; Mafra M. R.; Ndiaye P.M.; Corazza M. L., Phase equilibrium measurements and thermodynamic modelling for the system (CO₂ + ethyl palmitate + ethanol) at high pressures, *J. Chem. Thermodynamics*,v. 57, p.14–21, 2013.

GMEHLING J; NAGATA I, MEYER T. ,Correlation of binary liquid-liquid equilibrium data over a wide temperature range using UNIQUAC and extended UNIQUAC models, *Fluid Phase Equilibria*,v. 65,p. 19-39, 1991.

HAGHTALAB A.; PARAJ A.; Computation of liquid–liquid equilibrium of organic-ionic liquid systems using NRTL,UNIQUAC and NRTL-NRF models, *Journal of Molecular Liquids* ,v.171,p. 43–49 ,2012.

HE C.; MA C. A smoothing self-adaptive Levenberg–Marquardt algorithm for solving system of nonlinear inequalities, *Applied Mathematics and Computation*,v 216,p. 3056–3063,2010

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 surfactants and their mixtures. *Colloid And Interface Science*, v.258, 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*, v.326 , p.483-489,2008.

INOUE T.; MISONO, T. Cloud point phenomena for POE-type nonionic surfactants in imidazolium-based ionic liquids: Effect of anion species of ionic liquids on the cloud point, *Journal of Colloid and Interface Science*,v. 337,p. 247–253,2009

KABIR MD. H.; ARAMAKI K.; ISHITOBI M.; KUNIEDA H.; Cloud and HLB temperatures of mixed-sucrose dodecanoate and poly(oxyethylene) dodecyl ether solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*,v.226,p. 87–94, 2003.

KNUDSEN, K., STENBY, E.H. AND ANDERSEN, J.G.; Modelling the influence of pressure on the phase behavior of systems containing water,oil and nonionic surfactants, *Fluid Phase Equilibria*,v.93,p. 55-74, 1994.

KODAMA D.; MIYAZAKI J.; KATO M.; SAKO T., High pressure phase equilibrium for ethylene + 1-propanol system at 283.65K, *Fluid Phase Equilibria*,v.219,p. 19–23,2004.

LEE HYUN-SONG; LEE H. Liquid-Liquid Equilibria and Partitioning of *o*-Chlorophenol in Ethylene Glycol Monobutyl Ether + Water, Diethylene Glycol Monoethyl Ether + Water, and Poly(oxyethylene(4)) Lauryl Ether +Water, *Journal Chemical Engineering Data*, v. 41,p 1358-1360, 1996.

LINS DE BARROS NETO E., *Extraction Liquide-Liquide a deux Phases aqueuses: Systemes Phenol/Tenio-actifs polyethoxyles*.These Le Titre de docteur de L'institut national polytechnique de Toulouse (1999)

LIU YI-LU; LIN BO-JIUN; CHEN LI-JEN. Liquid-Liquid Equilibria for the Ternary System Water + Decane +Diethylene Glycol Monobutyl Ether at 20 °C, 30 °C, and 40 °C, *Journal Chemical Engineering Data*,v. 48,p. 333-336, 2003.

LI,X.; TAMURA, K. Cloud point measurements of 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate with alcohols, *J. Chem. Thermodynamics* ,v.42 ,p. 1478–1484 ,2010

MOHAMED A. D.; AMINA R. S, DIDIER V. Cloud-point extraction of bismuth (III) with nonionic surfactants in aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*,v.375,p.169–177, 2011.

MIN-KANG H.; SHIANG-TAI L., Effect of mixing rule boundary conditions on high pressure (liquid + liquid) equilibrium prediction, *Journal Chemical Thermodynamics* v.47,p. 33–41,2012.

NAGATA I.; TADA K. Representation of phase equilibria using a modified form of the extended UNIQUAC model, *Thermochimica Acta*,v. 268,p. 45- 68,1995.

NDIAYE P.M.; DARIVA C.; OLIVEIRA J. V.;TAVARES F.W., Phase behavior of isotactic polypropylene/C4-solvents at high pressure. Experimental data and SAFT modeling. *Journal of Supercritical Fluids*,v. 21,p. 93–103,2001.

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

RADFARNIA, H. R. ; GHOTBI, C.; TAGHIKHANI, V.; KONTOGEORGIS, G. M. (Liquid + liquid) equilibria of binary polymer solutions using a free-volume UNIQUAC-NRF model, J. Chem. Thermodynamics, v. 38, p. 923–928, 2006.

RASMUSSEN, P.; MALANOWSKI, S. ; SKJOLD-JBRGENSEN, S.; FREDENSLUND, A. Simultaneous representation of binary VLE, LLE and HE data using the UNIQUAC model, Chemical Engineering Science, v. 36, p. 1727-1730, 1981.

RIAZI, M.R.; MOSHFEGHIAN, M. A thermodynamic model for LLE behavior of oil/brine/ionic-surfactant/alcohol-co-surfactant systems for EOR processes of Petroleum Science and Engineering, v. 67, p. 75–83, 2009.

ROUVIERE, J.; FAUCOMPRE, B. J. Chem. Phys., 80, 3, 1983

RUDOLPH, E. S. J.; LANGEVELD, J. H.; LOOS, T. W.. Phase behavior of water nonionic surfactant systems. Fluid Phase Equilibria, v. 173, p. 81-96, 2000.

SADEGHI R.; ZAFARANI-M. M. Extension of the NRTL and NRF models to multicomponent polymer solutions: Applications to polymer–polymer aqueous two-phase systems, Fluid Phase Equilibria, v. 231, p. 77–83, 2005.

SAEKI S.; Calculation of combinatory entropy in complex polymer solutions based on the Flory–Huggins theory, Fluid Phase Equilibria, v. 136, p. 79–85, 1997.

SATO N.; MORI N.; ITABASHI H, Cloud point extraction of Cu(II) using a mixture of Triton X-100 and dithizone with a salting-out effect and its application to visual determination, Talanta, p. 376-8515, 2013.

SCHOTT, H. Effect of inorganic additives on solutions of nonionic. Colloid And Surface A, v 1. , p. 129-136, 2002.

SECUIANU C.; FEROIU V.;GEAN D., High-pressure vapor–liquid and vapor–liquid–liquid equilibria in the carbon dioxide + 1-heptanol system, *Fluid Phase Equilibria* ,v.270 ,p. 109–115,2008.

SANTOS-EBINUMA V. C.; LOPES A. M.; CONVERTI A,PESSOA JÚNIOR A.; DE OLIVEIRA RANGEL-YAGUI C., Behavior of Triton X-114 cloud point in the presence of inorganic electrolytes, *Fluid Phase Equilibria*, v.360,p. 435–438,2013.

STANLEY I. SANDLER, *Chemical and Engineering Thermodynamics*, 3^a Edição, Editora Wiley,1969.

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

SORENSEN J. M.; MAGNUSSEN T.; RASMUSSEN P.; FREDENSLUND A., Liquid-Liquid Equilibrium data: Their Retrieval,Correlation and Prediction, *Fluid Phase Equilibria*,v. 3,p. 47-82,1979.

STEPHEN J. M. ; QIAN C. , EICHINGER B. E., Phase diagrams of quasi-binary polymer systems with *LCST/UCST* spinodals and hour-glass cloud-point curves, *Polymer*, v.33,p.5105-5108,1992.

STRAGEVITCH L.;D'ÁVILA S.G., Application of a generalized maximum likelihood method in the reduction of multicomponent liquid–liquid equilibrium data, *Brazilian of Journal Chemical. Engeneering*,v. 14, p. 41–52,1997.

TORK T.; SADOWSKI G.; ARLT W; HAAN A.,KROOSHOF G., Modelling of high-pressure phase equilibria using the Sako–Wu–Prausnitz equation of state II. Vapour–liquid equilibria and liquid–liquid equilibria in polyolefin systems, *Fluid Phase Equilibria*,v.163,p. 79–98,1999.

VOGELPOHL C.; BRANDENBUSCH C.; SADOWSKI G., High-pressure gas solubility in multicomponent solvent systems for hydroformylation. Part I: Carbon monoxide solubility, *Journal of Supercritical Fluids* v.81,p. 23– 32,2013.

WANG Z.; XU J., ZHANG W.; BAOHUA Z QI H.Cloud point of nonionic surfactant Triton X-45 in aqueous solution, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v.61 p.118–122 ,2008.

WATANABE H.; TANAKA H.;A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid-liquid extraction of zinco(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol,*Talanta*,v.25,p.585-589,1978

WATSON G.A. A Levenberg–Marquardt method for estimating polygonal regions, *Journal of Computational and Applied Mathematics*,v.208,p. 331 – 340,2007

WECKSTRÖM K.; PAPAGEORGIOU A.C., Lower consolute boundaries of the nonionic surfactant C8E5 in aqueous alkali halide solutions: An approach to reproduce the effects of alkali halides on the cloud-point temperature, *Journal of Colloid and Interface Science*,v. 310 ,p. 151–162,2007

YANG TZU-HUAI; LUE, S. J.UNIQUAC and UNIQUAC-HB models for the sorption behavior of ethanol/water mixtures in a cross-linked polydimethylsiloxane membrane, *Journal of Membrane Science*, v.415,p. 534–545,2012.

YUNG-HSIANG P., LI-JEN C., Liquid–liquid equilibria of two binary systems: water 1-pentanol and water 2-methyl-2-butanol and two ternary systems:water 1-pentanol 2-butyloxyethanol and water 2-methyl-2-butanolq2-butyloxyethanol, *Fluid Phase Equilibria*,v.155,p. 95–105,1999.

XIAOPING LU; PINGFAN HAN; YAMING ZHANG; YANRU WANG JUN SHI, Salting-out separation and liquid–liquid equilibrium of tertiary butanol aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*,v.78,p. 165–171 ,2000.

ZANA R.;WEILL C.; Effect of temperature on the aggregation behavior of nonionic surfactants in aqueous solutions. *Journal de Physique*,v.46,p.953-960,1985.

APÊNDICE 1

Rotina para o modelo de Flory-Huggins

```
// This GUI file is generated by guibuilder version 2.2
//////////
f=figure('figure_position',[400,50],'figure_size',[656,606],'auto_resize','on','background',[33],'f
igure_name','Janela gráfica número %d');
//////////
delmenu(f.figure_id,gettext('File'))
delmenu(f.figure_id,gettext('?'))
delmenu(f.figure_id,gettext('Tools'))
toolbar(f.figure_id,'off')
handles.dummy = 0;
handles.Calcular=icontrol(f,'unit','normalized','BackgroundColor',[0.6,0.6,0.6],'Enable','on','F
ontAngle','normal','FontName','helvetica','FontSize',[12],'FontUnits','points','FontWeight','nor
mal','ForegroundColor',[0,0,0],'HorizontalAlignment','center','ListboxTop',[],'Max',[1],'Min',[0
],'Position',[0.153125,0.8035714,0.2265625,0.0773810],'Relief','raised','SliderStep',[0.01,0.1],
'String','Calcular','Style','pushbutton','Value',[0],'VerticalAlignment','middle','Visible','on','Tag
','Calcular','Callback','Calcular_callback(handles)')
handles.Remove=icontrol(f,'unit','normalized','BackgroundColor',[0.6,0.6,0.6],'Enable','on','
FontAngle','normal','FontName','helvetica','FontSize',[12],'FontUnits','points','FontWeight','no
rmal','ForegroundColor',[0,0,0],'HorizontalAlignment','center','ListboxTop',[],'Max',[1],'Min',[
0],'Position',[0.48125,0.8035714,0.22,0.0794444],'Relief','raised','SliderStep',[0.01,0.1],'String
','Remove','Style','pushbutton','Value',[0],'VerticalAlignment','middle','Visible','on','Tag','Rem
over','Callback','Remove_callback(handles)')
handles.Grafico= newaxes();handles.Grafico.margins = [ 0 0 0
0];handles.Grafico.axes_bounds = [0.14375,0.2619048,0.7421875,0.7321429];
//////////
// Callbacks are defined as below. Please do not delete the comments as it will be used in
coming version
//////////
function Calcular_callback(handles)
//Write your callback for Calcular here
```

```
clc
```

```
function [hsn, err]=tie_line(Texp, x, h12i, s12i, ni)
    R = 8.314
    //hsn = h12, s12, n
    function [err]=objective_function(hsn, m)
        h12 = hsn(1)
        s12 = hsn(2)
        if hsn(3) < 0 then
            err(2:m) = 0.00000000000001
        else
            n=hsn(3)
            Tcalc = h12*1e3*(x^2)./(R*(log(1 - x) + (1 - (1/n))*x) + s12*(x^2))
            err = (abs(Texp - Tcalc))
        end
    endfunction
    [hsn,err] = lsqrsolve([h12i;s12i;ni],objective_function,size(Texp,1));
endfunction

dados=[0.0105999911090475  55.9
0.020585228912245  55.6
0.0302537284524501  55.2
0.0400028758357898  55.2
0.0602031663136538  55.5
0.0704005500478505  55.6
0.0799604770330201  55.7
0.090785938657781  55.8
0.100317548721496  55.9
0.149593855147334  56.7
0.20069416985194  57.8
```

```
]
```

```
x=dados(:,1)
Texp=dados(:,2)+273.15

//parámetros

h12i= 13.05483
s12i= 44.586554
ni= 2190.5626
[hsn,err] = tie_line(Texp,x,h12i,s12i,ni)

disp(hsn)

h12 = hsn(1)
s12 = hsn(2)

n=hsn(3)

R=8.314

Tcalc = h12*1e3*(x^2)./(R*(log(1 - x) + (1 - (1/n))*x) + s12*(x^2))

plot(x,Texp,'o')

plot(x,Tcalc,'green')
```

```
xlabel('weight')
ylabel('temperature')
erro=(abs(Texp-Tcalc))
```

```
desvio=sum(abs(Tcalc-Texp))/11
disp(desvio)

T1=Texp-273.15
T2=Tcalc-273.15
disp(T1)
disp(T2)

m=evstr(x_matrix('O valor de H12 (KJ/mol) é: ',hsn(1)))
m=evstr(x_matrix('O valor de S12 (J/mol) é: ',hsn(2)))
m=evstr(x_matrix('O valor de N      é: ',hsn(3)))

messagebox('Estimação bem sucedida!!!!','Sucesso!','help');

endfunction

function Remover_callback(handles)
//Write your callback for Remover here
delete(handles.Grafico.children);

endfunction
```

APÊNDICE 2

Rotina para o modelo UNIQUAC

```
// This GUI file is generated by guibuilder version 2.2
//////////
f=figure('figure_position',[400,50],'figure_size',[656,606],'auto_resize','on','background',[33],'f
igure_name','Janela gráfica número %d');
//////////
delmenu(f.figure_id,gettext('File'))
delmenu(f.figure_id,gettext('?'))
delmenu(f.figure_id,gettext('Tools'))
toolbar(f.figure_id,'off')
handles.dummy = 0;
handles.Estimar=icontrol(f,'unit','normalized','BackgroundColor',[0.6,0.6,0.6],'Enable','on','F
ontAngle','normal','FontName','helvetica','FontSize',[12],'FontUnits','points','FontWeight','nor
mal','ForegroundColor',[0,0,0],'HorizontalAlignment','center','ListboxTop',[],'Max',[1],'Min',[0
],'Position',[0.103125,0.8849206,0.196875,0.0674603],'Relief','raised','SliderStep',[0.01,0.1],
String','Estimar','Style','pushbutton','Value',[0],'VerticalAlignment','middle','Visible','on','Tag',
Estimar','Callback','Estimar_callback(handles)')
handles.obj2= newaxes();handles.obj2.margins = [ 0 0 0 0];handles.obj2.axes_bounds =
[0.1,0.1984127,0.6984375,0.7480159];
handles.Remove=icontrol(f,'unit','normalized','BackgroundColor',[0.6,0.6,0.6],'Enable','on','
FontAngle','normal','FontName','helvetica','FontSize',[12],'FontUnits','points','FontWeight','no
rmal','ForegroundColor',[0,0,0],'HorizontalAlignment','center','ListboxTop',[],'Max',[1],'Min',[
0],'Position',[0.3828125,0.8849206,0.203125,0.0654762],'Relief','raised','SliderStep',[0.01,0.1
],'String','Remove','Style','pushbutton','Value',[0],'VerticalAlignment','middle','Visible','on','T
ag','Remove','Callback','Remove_callback(handles)')

//////////
// Callbacks are defined as below. Please do not delete the comments as it will be used in
coming version
//////////

function Estimar_callback(handles)
```

```
//Write your callback for Estimar here
```

```
clc
```

```
function [NPE10, err]=gama(xa, xb, T, f1a, f2a, tet1a, tet2a, f1b, f2b, tet1b, tet2b, ai, bi,  
ci, di, ei, fi)
```

```
function [err]=objective_function(NPE10, m)
```

```
a = NPE10(1)
```

```
b = NPE10(2)
```

```
c = NPE10(3)
```

```
d = NPE10(4)
```

```
e = NPE10(5)
```

```
f = NPE10(6)
```

```
q1=16.44074
```

```
r1=20.55092
```

```
l1=5*(r1-q1)-(r1-1)
```

```
r2=0.92
```

```
q2=1.4
```

```
l2=5*(r2-q2)-(r2-1)
```

```
k=log(f1a./xa)+5*q1*log(tet1a./f1a)+f2a*(l1-(r1/r2)*l2)
```

```
l=q1*log(tet1a+tet2a.*exp(-(d+e*T+f*T^2)./T))
```

```
j=q1*tet2a.*(exp(-(d+e*T+f*T^2)./T)./(tet1a+tet2a.*exp(-(d+e*T+f*T^2)./T)))
```

```

i=(exp(-(a+b*T+c*T^2)./T)./(tet2a+tet1a.*exp(-(a+b*T+c*T^2)./T)))

z=log(f1b./xb)+5*q1*log(tet1b./f1b)+f2b*(11-(r1/r2)*l2)
y=q1*log(tet1b+tet2b.*exp(-(d+e*T+f*T^2)./T))
w=q1*tet2b.*(exp(-(d+e*T+f*T^2)./T)./(tet1b+tet2b.*exp(-(d+e*T+f*T^2)./T)))
v=(exp(-(a+b*T+c*T^2)./T)./(tet2b+tet1b.*exp(-(a+b*T+c*T^2)./T)))

k=log(f1a./xa)+5*q1*log(tet1a./f1a)+f2a*(11-(r1/r2)*l2)

l=q1*log(tet1a+tet2a.*exp(-(d+e*T+f*T^2)./T))
j=q1*tet2a.*(exp(-(d+e*T+f*T^2)./T)./(tet1a+tet2a.*exp(-(d+e*T+f*T^2)./T)))
i=(exp(-(a+b*T+c*T^2)./T)./(tet2a+tet1a.*exp(-(a+b*T+c*T^2)./T)))

gamab=exp(z-y+w-v)
gamaa=exp(k-l+j-i)

if size(find(gamaa ==0),2)>0 then
    xacalc=0
else
    xacalc=(xb.*gamab)./gamaa
end

if size(find(gamab ==0),2)>0 then
    xacalc=0
else
    xbcalc=((xa.*gamaa)./gamab)
end

err=(xa-xacalc)+(xb-xbcalc)

endfunction

[NPE10,err]=lsqr.solve([ai;bi;ci;di;ei;fi],objective_function,size(xa,1));
endfunction

dados=evstr(x_dialog('Entre com os dados de equilibrio',' '))

q1=16.44074

```

```
r1=20.55092

l1=5*(r1-q1)-(r1-1)

r2=0.92

q2=1.4

l2=5*(r2-q2)-(r2-1)

xa=dados(:,1)
```

```
xb=dados(:,2)

T=dados(:,3)

f1a=(xa*r1)/(xa*r1+(1-xa)*r2)
f2a=((1-xa)*r2)/(xa*r1+(1-xa)*r2)
tet1a=(xa*q1)/(xa*q1+(1-xa)*q2)
tet2a=((1-xa)*q2)/(xa*q1+(1-xa)*q2)

f1b=(xb*r1)/(xb*r1+(1-xb)*r2)
f2b=((1-xb)*r2)/(xb*r1+(1-xb)*r2)
tet1b=(xb*q1)/(xb*q1+(1-xb)*q2)
tet2b=((1-xb)*q2)/(xb*q1+(1-xb)*q2)

ai= - 29176846.
bi= 150928.77
ci= - 194.10635
di= 0
ei= 22.91739
fi= - 0.1030354

[NPE10,err] = gama(xa,xb,T,f1a,f2a,tet1a,tet2a,f1b,f2b,tet1b,tet2b,ai,bi,ci,di,ei,fi)

disp("Os parâmetros são:")
```

disp (NPE10)

// Simulação dos gráficos//

a=NPE10(1)

b=NPE10(2)

c=NPE10(3)

d=NPE10(4)

e=NPE10(5)

f=NPE10(6)

q1=16.44074

r1=20.55092

l1=5*(r1-q1)-(r1-1)

r2=0.92

q2=1.4

l2=5*(r2-q2)-(r2-1)

k=log(f1a./xa)+5*q1*log(tet1a./f1a)+f2a*(l1-(r1/r2)*l2)

l=q1*log(tet1a+tet2a.*exp(-(d+e*T+f*T^2)./T))

j=q1*tet2a.*(exp(-(d+e*T+f*T^2)./T)./(tet1a+tet2a.*exp(-(d+e*T+f*T^2)./T)))

i=(exp(-(a+b*T+c*T^2)./T)./(tet2a+tet1a.*exp(-(a+b*T+c*T^2)./T)))

z=log(f1b./xb)+5*q1*log(tet1b./f1b)+f2b*(l1-(r1/r2)*l2)

y=q1*log(tet1b+tet2b.*exp(-(d+e*T+f*T^2)./T))

w=q1*tet2b.*(exp(-(d+e*T+f*T^2)./T)./(tet1b+tet2b.*exp(-(d+e*T+f*T^2)./T)))

v=(exp(-(a+b*T+c*T^2)./T)./(tet2b+tet1b.*exp(-(a+b*T+c*T^2)./T)))

k=log(f1a./xa)+5*q1*log(tet1a./f1a)+f2a*(l1-(r1/r2)*l2)

l=q1*log(tet1a+tet2a.*exp(-(d+e*T+f*T^2)./T))

j=q1*tet2a.*(exp(-(d+e*T+f*T^2)./T)./(tet1a+tet2a.*exp(-(d+e*T+f*T^2)./T)))

i=(exp(-(a+b*T+c*T^2)./T)./(tet2a+tet1a.*exp(-(a+b*T+c*T^2)./T)))

gamab=exp(z-y+w-v)

gamaa=exp(k-l+j-i)

xacalc = (xb).*(gamab./gamaa)

```

xbcalc=(xa).*(gamaa./gamab)
    // mostrar os valores de x na fase a e x na fase b calculados//
disp("-----")

disp("a composição da fase alfa experimental é:")
disp(xa)
disp("-----")
disp("a composição da fase alfa calculada é:")
disp("-----")
disp(xbcalc)
disp("-----")
disp("a composição da fase beta experimental é:")
disp(xb)
disp("-----")
disp("a composição da fase beta calculada é:")
disp("-----")
disp(xacalc)
disp("-----")
N=11
err = (xa - xbcalc)
erro=sum(abs(err)/N)*100
RSMD=100*(((sum(abs(xb-xacalc).^2)+sum(abs(xa-xbcalc).^2))/(4*N))^(1/2))
disp("O erro é:")
disp(erro)
disp("o desvio é")
disp(RSMD)
plot(xa,T,'o')
plot(xb,T,'o')
plot(xacalc,T,'red')
plot(xbcalc,T,'red')

xlabel('weight')
ylabel('temperature')
m=evstr(x_matrix('O valor de A12(0) é: ',NPE10(1)))
m=evstr(x_matrix('O valor de A12(1) é: ',NPE10(2)))
m=evstr(x_matrix('O valor de A12(2) é: ',NPE10(3)))
m=evstr(x_matrix('O valor de A21(0) é: ',NPE10(4)))
m=evstr(x_matrix('O valor de A21(1) é: ',NPE10(5)))
m=evstr(x_matrix('O valor de A21(2) é: ',NPE10(6)))
messagebox('Estimação bem sucedida!!!!','Sucesso!','help');
endfunction
function Remove_callback(handles)
    //Write your callback for Remover here
delete(handles.obj2.children);
endfunction

```

APÊNDICE 3

Rotina para o modelo NRTL

```
// This GUI file is generated by guibuilder version 2.2
//////////
f=figure('figure_position',[400,50],'figure_size',[656,606],'auto_resize','on','background',[33],'f
igure_name','Janela gráfica número %d');
//////////
delmenu(f.figure_id,gettext('File'))
delmenu(f.figure_id,gettext('?'))
delmenu(f.figure_id,gettext('Tools'))
toolbar(f.figure_id,'off')
handles.dummy = 0;
handles.Calcular=icontrol(f,'unit','normalized','BackgroundColor',[0.6,0.6,0.6],'Enable','on','F
ontAngle','normal','FontName','helvetica','FontSize',[12],'FontUnits','points','FontWeight','nor
mal','ForegroundColor',[0,0,0],'HorizontalAlignment','center','ListboxTop',[],'Max',[1],'Min',[0
],'Position',[0.1640625,0.8353968,0.2390625,0.0753968],'Relief','raised','SliderStep',[0.01,0.1
],'String','Calcular','Style','pushbutton','Value',[0],'VerticalAlignment','middle','Visible','on','Ta
g','Calcular','Callback','Calcular_callback(handles)')
handles.Remover=icontrol(f,'unit','normalized','BackgroundColor',[0.6,0.6,0.6],'Enable','on','
FontAngle','normal','FontName','helvetica','FontSize',[12],'FontUnits','points','FontWeight','no
rmal','ForegroundColor',[0,0,0],'HorizontalAlignment','center','ListboxTop',[],'Max',[1],'Min',[
0],'Position',[0.5,0.8334127,0.24375,0.0774603],'Relief','raised','SliderStep',[0.01,0.1],'String'
,'Remover','Style','pushbutton','Value',[0],'VerticalAlignment','middle','Visible','on','Tag','Remo
ver','Callback','Remover_callback(handles)')
handles.Grafico=newaxes();handles.Grafico.margins = [ 0 0 0
0];handles.Grafico.axes_bounds = [0.096875,0.2460317,0.803125,0.7460317];

//////////
// Callbacks are defined as below. Please do not delete the comments as it will be used in
coming version
//////////

function Calcular_callback(handles)
//Write your callback for Calcular here
clc
function [NPE10, err]=gama(x1a, x1b, T, x2a, x2b, ai, ci, bi, di, ei, fi)

function [err]=objective_function(NPE10, m)
a = NPE10(1)
b = NPE10(2)
c = NPE10(3)
d = NPE10(3)
e = NPE10(4)
f = NPE10(6)

tal21=d+e*T+f*T^2
```

```
// tal21=d+e*T
```

```
G21=exp(-0.2*(d+e*T+f*T^2))
//G21=exp(-0.2*(d+e*T))
tal12=a+b*T+c*T^2
//tal12=a+b*T
G12=exp(-0.2*(a+b*T+c*T^2))
//G12=exp(-0.2*(a+b*T))

gamaa=exp((x2a^2).*((tal21.*(G21./(x1a+x2a.*G21))^2)+(tal12.*G12)./(x2a+x1a.*G12)^2))

gamab=exp((x2b^2).*((tal21.*(G21./(x1b+x2b.*G21))^2)+(tal12.*G12)./(x2b+x1b.*G12)^2)
)

    x1acalc = x1b.*(gamab./gamaa)
    x1bcalc=x1a.*(gamaa./gamab)

if size(find(gamaa ==0),2)>0 then
    x1acalc=0
else
    x1acalc = x1b.*(gamab./gamaa)
end

if size(find(gamab ==0),2)>0 then
    x1acalc=0
else
    x1bcalc=x1a.*(gamaa./gamab)
end

    err = (x1a - x1acalc)+(x1b - x1bcalc)
    // err = (x1a - x1acalc)./x1a

endfunction

[NPE10,err] = lsqr.solve([ai;bi;ci;di;ei;fi],objective_function,size(x1a,1));
endfunction

a = NPE10(1)
b = NPE10(2)
c = NPE10(3)
```

```
d = NPE10(3)
```

```
e = NPE10(4)
```

```
f = NPE10(6)
```

```
tal21=d+e*T+f*T^2
```

```
// tal21=d+e*T
```

```
G21=exp(-0.2*(d+e*T+f*T^2))
```

```
//G21=exp(-0.2*(d+e*T))
```

```
tal12=a+b*T+c*T^2
```

```
//tal12=a+b*T
```

```
G12=exp(-0.2*(a+b*T+c*T^2))
```

```
//G12=exp(-0.2*(a+b*T))
```

```
gamaa=exp((x2a^2).*((tal21.*(G21./(x1a+x2a.*G21))^2)+(tal12.*G12)./(x2a+x1a.*G12)^2))
```

```
gamab=exp((x2b^2).*((tal21.*(G21./(x1b+x2b.*G21))^2)+(tal12.*G12)./(x2b+x1b.*G12)^2))
```

```
x1acalc = x1b.*(gamab./gamaa)
```

```
x1bcalc=x1a.*(gamaa./gamab)
```

```
err = (x1a - x1acalc)+(x1b - x1bcalc)
```

```
// err = (x1a - x1acalc)./x1a
```

```
dados=[0.0001    0.1981218  330.95
```

```
0.00012    0.1806448  330.65
```

```
0.00013    0.1608064  330.15
```

```
0.001011   0.1276219  329.55
```

```
0.0025931  0.1199834  329.45
```

```
0.0042753  0.112885   329.35
```

```
0.006075   0.1062402  329.25
```

```
0.0080154  0.0999383  329.15
```

```
0.0101278  0.0938677  329.05
```

```
0.0124572  0.0879169  328.95
```

```
0.0150709  0.0819648  328.85
```

```
0.0180796  0.0758581  328.75
```

```
0.021688   0.0693579  328.65
```

```

0.026368  0.0619644  328.55
0.026368  0.0619644  328.55
0.0295119  0.0575234  328.5
0.0302596  0.0565208  328.49
]
x1a=dados(:,1)
x2a=1-x1a

x1b=dados(:,2)
x2b=1-x1b

T=dados(:,3)

ai= 8
bi= 0
ci= 0
di=0
ei= 0
fi= 0

[NPE10,err] = gama(x1a,x1b,T,x2a,x2b,ai,ci,bi,di,ei,fi)
disp("Parâmetros")
disp(NPE10)

disp("composição da fase alfa experimental")
disp(x1b)
disp("composição da fase alfa calculada")
disp(x1acalc)

disp("composição da fase beta experimental")
disp(x1a)
disp("composição da fase beta calculada")
disp(x1bcalc)

//disp(x1acalc)
// disp(x1bcalc)

// plotando o gráfico

a = NPE10(1)
b = NPE10(2)
c = NPE10(3)
d = NPE10(3)
e = NPE10(4)
f = NPE10(6)

```

```

tal21=d+e*T+f*T^2
// tal21=d+e*T
G21=exp(-0.2*(d+e*T+f*T^2))
//G21=exp(-0.2*(d+e*T))
tal12=a+b*T+c*T^2
//tal12=a+b*T
G12=exp(-0.2*(a+b*T+c*T^2))

//G12=exp(-0.2*(a+b*T))

gamaa=exp((x2a^2).*((tal21.*(G21./(x1a+x2a.*G21))^2)+(tal12.*G12)./(x2a+x1a.*G12)^2))

gamab=exp((x2b^2).*((tal21.*(G21./(x1b+x2b.*G21))^2)+(tal12.*G12)./(x2b+x1b.*G12)^2))

    x1acalc = x1b.*(gamab./gamaa)
    x1bcalc=x1a.*(gamaa./gamab)

N=17

err = (x1b - x1acalc)

erro=sum(abs(err)/N)*100
RSMD=100*(((sum(abs(x1b-x1acalc).^2)+sum(abs(x1a-x1bcalc).^2))/(4*N))^(1/2))
disp("O erro é:")

disp(erro)

disp("o desvio é")

disp(RSMD)

plot(x1a,T,'o')
plot(x1b,T,'o')
plot(x1acalc,T,)
plot(x1bcalc,T,)

```

```
xlabel('weight')
ylabel('temperature')

m=evstr(x_matrix('O valor de A12(0) é: ',NPE10(1)))
m=evstr(x_matrix('O valor de A12(1) é: ',NPE10(2)))
m=evstr(x_matrix('O valor de A12(2) é: ',NPE10(3)))
m=evstr(x_matrix('O valor de A21(0) é: ',NPE10(4)))
m=evstr(x_matrix('O valor de A21(1) é: ',NPE10(5)))
m=evstr(x_matrix('O valor de A21(2) é: ',NPE10(6)))

messagebox('Estimação bem sucedida!!!!','Sucesso!','help');

endfunction

function Remover_callback(handles)
//Write your callback for Remover here
delete(handles.Grafico.children);

endfunction
```

APÊNDICE 4

dados experimentais para os nonilfenolpolietoxilados e calculados a partir do modelo de Flory-Huggins

NPEO9,5	Texp	Tcal	NPEO10	Texp	Tcal	NPEO11	Texp	Tcal	NPEO12	Texp	Tcal	NPEO13	Texp	Tcal
0,02	55	56,01	0,02	66	65,82	0,02004	76,1	76,26	0,03	84,1	84,67	0,02159	89	89,69
0,03	54,8	55,52	0,03	64,7	64,36	0,03002	75,7	75,56	0,04	83,8	84,24	0,03236	88,5	88,69
0,04001	54,8	55,54	0,04	63,8	63,83	0,04002	75,4	75,38	0,05	83,6	84,11	0,04311	88,1	88,31
0,05	55,4	55,79	0,05	63,4	63,67	0,05001	75,4	75,40	0,06	83,6	84,14	0,05385	87,8	88,18
0,05998	56	56,14	0,06001	63,4	63,70	0,06009	75,6	75,53	0,07	84,1	84,25	0,06456	87,8	88,19
0,07	56,7	56,57	0,07	63,5	63,85	0,06998	75,8	75,72	0,08	84,5	84,43	0,07526	88,1	88,27
0,08003	57,2	57,04	0,08001	63,7	64,06	0,07962	76	75,95	0,09	84,9	84,64	0,08595	88,4	88,39
0,08998	57,7	57,55	0,09001	64,2	64,33	0,09005	76,3	76,22	0,1	85,2	84,89	0,09661	88,7	88,56
0,10002	58,4	58,09	0,10002	64,7	64,63	0,09988	76,6	76,51	0,12501	86,2	85,60	0,10728	88,9	88,74
0,12504	59,8	59,54	0,125	65,6	65,51	0,12512	77,4	77,31	0,15001	86,9	86,41	0,13371	89,5	89,29
0,15	61,1	61,11	0,15001	66,6	66,52	0,15009	78,1	78,19	0,17	87,4	87,11	0,16002	90,1	89,91
0,16979	62,4	62,43	0,17001	67,4	67,40	0,17005	78,6	78,95	0,2	88,3	88,26	0,18127	90,6	90,46
0,2	63,8	64,59	0,20004	68,9	68,83	0,19999	79,3	80,17				0,21283	91,2	91,35

dados experimentais para os alcoóis laurílicos polietoxilados e calculados a partir do modelo de Flory-Huggins

C12EO9	Texp	Tcal	C12EO8	Texp	Tcal	C12EO7	Texp	Tcal	C12EO6	Texp	Tcal
0,00539	82,1	83,843	0,00501	74,5	75,61	0,005	64,9	65,75	0,0059	46,5	47,22
0,01071	80,8	78,162	0,01002	72,5	70,26	0,01003	59,3	57,39	0,01047	43,3	42,64
0,01993	78,9	76,021	0,02003	69,9	68,16	0,01998	56	54,37	0,02048	42,6	40,53
0,02911	77,5	75,499	0,0301	68,1	67,77	0,03002	54,3	53,76	0,02937	41,5	40,20
0,04039	76,5	75,421	0,1001	69,5	69,75	0,09993	56,2	56,10	0,03921	40,8	40,25
0,04917	75,4	75,535	0,12509	71,4	70,91	0,12501	57,9	57,60	0,08859	41,8	42,24
0,1478	79,1	79,409	0,15001	72,5	72,20	0,15003	59,5	59,30	0,09782	42,7	42,76
0,17316	81,7	80,771	0,17012	73,8	73,34	0,17007	61,2	60,82	0,12434	44,3	44,42
0,19786	84	82,227	0,20003	75,4	75,21	0,2	63,5	63,39	0,15104	46,5	46,39
									0,16297	47,6	47,37
									0,19716	51,1	50,59

APÊNDICE 5

Dados de equilíbrio experimentais e calculados pelo modelo UNIQUAC para os nonilfenolpolietoxilados

NPEO9,5					NPEO10					NPEO11				
T(K)	X ^α exp(i)	X ^α calc(i)	X ^β exp(i)	X ^β calc(i)	T(K)	X ^α exp(i)	X ^α calc(i)	X ^β exp(i)	X ^β calc(i)	T(K)	X ^α exp(i)	X ^α calc(i)	X ^β exp(i)	X ^β calc(i)
330,85	0,0881	0,0880867	0,0013	0,0013002	342,05	0,2005	0,19993	0,0007	0,000702	350,65	0,0013	0,0013067	0,1197	0,1190883
330,65	0,0854	0,085494	0,0024	0,0023974	340,85	0,1758	0,181545	0,0066	0,0063911	350,25	0,0046	0,004477	0,1071	0,1100433
330,35	0,0814	0,0812547	0,0041	0,0041073	340,55	0,1685	0,167254	0,0082	0,0082611	349,95	0,0073	0,0074599	0,0987	0,096585
329,85	0,0747	0,0747151	0,0073	0,0072985	340,35	0,1636	0,160499	0,0093	0,0094797	349,65	0,0103	0,0105298	0,0906	0,0886227
329,55	0,0705	0,0706245	0,0095	0,0094833	339,75	0,1489	0,144417	0,0129	0,0133004	349,35	0,0138	0,0139654	0,0827	0,0817202
329,15	0,0646	0,0645322	0,0128	0,0128134	339,15	0,1346	0,133096	0,017	0,0171921	348,95	0,0196	0,0191662	0,0716	0,0732205
328,55	0,0543	0,0542779	0,0195	0,0195079	338,75	0,1254	0,126252	0,0201	0,0199643	348,75	0,0235	0,0228219	0,0653	0,0672402
328,15	0,0441	0,044091	0,0274	0,0274056	337,85	0,1049	0,109793	0,0287	0,0274209	348,65	0,0258	0,0249015	0,0618	0,06403
328	0,0395	0,0393072	0,031	0,0311521	337,35	0,0925	0,097285	0,0354	0,0336588	348,55	0,0287	0,0277631	0,0578	0,0597505
327,95	0,036	0,0358239	0,033	0,0331622	336,95	0,0805	0,084007	0,0432	0,0413965	348,45	0,032	0,0316074	0,055	0,0556832
					336,85	0,0767	0,07976	0,0459	0,0441393	348,35	0,038	0,0383827	0,05	0,0495014
					336,65	0,0648	0,065562	0,056	0,0553492					
					336,65	0,057	0,057145	0,0565	0,0563564					

Dados de equilíbrio experimentais e calculados pelo modelo UNIQUAC para os nonilfeolpolietoxilados

NPEO12					NPEO13				
T(K)	X ^α exp(i)	X ^α calc(i)	X ^β exp(i)	X ^β calc(i)	T(K)	X ^α exp(i)	X ^α calc(i)	X ^β exp(i)	X ^β calc(i)
358,85	0,1259	0,1221478	0,0015	0,0015461	363,75	0,0026	0,00255	0,1746	0,178015
358,55	0,1146	0,1183859	0,006	0,0058081	363,55	0,0041	0,004101	0,1636	0,16358
358,45	0,1108	0,1140626	0,0076	0,0073826	363,25	0,0066	0,006732	0,1475	0,144611
358,25	0,103	0,1048064	0,0112	0,011007	363,15	0,0075	0,007664	0,1426	0,139542
358,05	0,0948	0,0934865	0,0153	0,015515	362,65	0,0124	0,012623	0,1215	0,119356
357,75	0,0813	0,0766343	0,0232	0,0246125	362,15	0,0183	0,018202	0,1038	0,104361
357,65	0,076	0,0710183	0,0267	0,0285729	362,05	0,0197	0,019443	0,1004	0,101729
357,55	0,07	0,0653068	0,031	0,0332278	361,85	0,0227	0,022183	0,0935	0,095681
357,45	0,0622	0,0588031	0,0371	0,0392432	361,65	0,0263	0,025347	0,0865	0,089752
357,4	0,055	0,0540688	0,045	0,045775	361,55	0,0283	0,027204	0,0828	0,086136
357,39	0,05	0,0497561	0,048	0,0482353	361,25	0,0366	0,035133	0,0699	0,072819
					361,15	0,039	0,038071	0,0655	0,067099
					361,05	0,045	0,044068	0,0595	0,060758
					361	0,047	0,046388	0,057	0,057752

Dados de equilíbrio experimentais e calculados pelo modelo UNIQUAC para os alcoóis laurílicos polietoxilados

C ₁₂ EO ₆					C ₁₂ EO ₇				
T(K)	X ^α exp(i)	X ^α calc(i)	X ^β exp(i)	X ^β calc(i)	T(K)	X ^α exp(i)	X ^α calc(i)	X ^β exp(i)	X ^β calc(i)
320,75	0,0004	0,0003997	0,1628	0,1629186	336,65	0,0008	0,0007998	0,1801	0,1801497
319,65	0,0037	0,0036865	0,1499	0,1504484	334,35	0,0054	0,0053638	0,1666	0,1677257
317,45	0,0114	0,0116374	0,1233	0,1207852	332,65	0,0094	0,0095053	0,1499	0,1482389
316,45	0,0157	0,0155012	0,1115	0,1129299	332,45	0,0099	0,0099859	0,1473	0,1460323
315,85	0,0187	0,0184324	0,1044	0,1059154	331,05	0,0138	0,0135072	0,1255	0,1282205
315,75	0,0193	0,0190871	0,1032	0,1043509	329,35	0,0197	0,0195219	0,1009	0,1018203
314,95	0,024	0,023967	0,0933	0,0934285	329,15	0,0205	0,0203872	0,0983	0,0988441
314,65	0,0261	0,0262535	0,0894	0,0888773	328,25	0,0246	0,0248709	0,0872	0,0862503
313,95	0,0321	0,0327868	0,0794	0,0777369	327,65	0,028	0,0284723	0,0798	0,0784763
313,65	0,0355	0,0363667	0,0743	0,0725294	327,45	0,0293	0,0298173	0,0773	0,0759589
313,45	0,04	0,0416416	0,071	0,068201	327,15	0,0314	0,0318932	0,0733	0,0721665
313,35	0,043	0,0449535	0,069	0,0660015	326,35	0,0404	0,0406642	0,0599	0,0595108
313,25	0,045	0,0468634	0,067	0,0643359	326,25	0,044	0,0443558	0,057	0,0565428
313,15	0,047	0,0486859	0,065	0,0627492					

Dados de equilíbrio experimentais e calculados pelo modelo UNIQUAC para os alcoóis laurílicos
polietoxilados

C ₁₂ EO ₈					C ₁₂ EO ₉				
T(K)	X ^a _{exp(i)}	X ^a _{calc(i)}	X ^β _{exp(i)}	X ^β _{calc(i)}	T(K)	X ^a _{exp(i)}	X ^a _{calc(i)}	X ^β _{exp(i)}	X ^β _{calc(i)}
348,55	0,0026	0,0026009	0,2	0,199932	359,65	0,1456	0,1454191	0,0076	0,0076095
347,65	0,0048	0,0047659	0,1866	0,1879359	358,65	0,1355	0,1360582	0,0125	0,0124487
346,95	0,0067	0,0067779	0,1725	0,1705174	357,85	0,1274	0,1270998	0,0168	0,0168397
345,65	0,0104	0,0103033	0,1451	0,1464621	357,45	0,1234	0,123301	0,0192	0,0192154
344,55	0,0141	0,0140967	0,1274	0,12743	356,55	0,1139	0,1138666	0,0252	0,0252074
343,05	0,02	0,0200731	0,1078	0,1074075	356,25	0,1105	0,1102834	0,0274	0,0274538
342,65	0,0219	0,0220263	0,103	0,1024093	355,45	0,1008	0,1008703	0,0343	0,0342761
341,65	0,0274	0,027452	0,0909	0,0907278	355,05	0,0952	0,0953864	0,0385	0,0384248
341,25	0,03	0,0299252	0,0859	0,0861148	354,65	0,0887	0,0890697	0,0437	0,0435186
340,35	0,0383	0,0380606	0,0727	0,0731573	354,05	0,0737	0,0739577	0,0568	0,0566021
339,85	0,0473	0,047078	0,0611	0,0613881					

APÊNDICE 6

Dados experimentais da influência do NaCl no ponto de névoa do nonilfeonolpolietoxilado 11 e os dados calculados pelo modelo de Flory-Huggins

Sem NaCl			4,9% de NaCl			12,1% de NaCl		
x(Tensoativo)	Texp	Tcal	x(Tensoativo)	Texp	Tcal	x(Tensoativo)	Texp	Tcal
0,02	66	65,81883	0,01101	52,7	52,78053	0,01089	37,2	37,19705
0,03	64,7	64,35873	0,02043	52	51,70789	0,02011	36,6	36,54704
0,04	63,8	63,8292	0,02991	51,4	51,45272	0,03061	36,3	36,35726
0,05	63,4	63,67245	0,04015	51,4	51,43314	0,0404	36,3	36,32348
0,06001	63,4	63,70479	0,05052	51,4	51,52517	0,04994	36,3	36,34494
0,07	63,5	63,84794	0,05957	51,4	51,65347	0,06061	36,3	36,402
0,08001	63,7	64,06344	0,12484	53,3	53,0808	0,07048	36,5	36,47349
0,09001	64,2	64,32935	0,14965	54	53,73923	0,08045	36,6	36,5577
0,10002	64,7	64,63371	0,20042	55	55,22707	0,09024	36,7	36,64903
0,125	65,6	65,5131				0,1003	36,8	36,74965
0,15001	66,6	66,52041				0,14969	37,4	37,31385
0,17001	67,4	67,39892				0,20045	37,9	37,9845
0,20004	68,9	68,82691						

Dados experimentais da influência do NaCl no ponto de névoa do nonilfeonolpolietoxilado 11 e os dados calculados pelo modelo de Flory-Huggins

Sem NaCl			4,9% de NaCl			12,1% de NaCl		
x(Tensoativo)	Texp	Tcal	x(Tensoativo)	Texp	Tcal	x(Tensoativo)	Texp	Tcal
0,02004	76,1	76,26195	0,0106	55,9	55,97722	0,0099	41,3	41,599
0,03002	75,7	75,56275	0,02059	55,6	55,3734	0,01968	40,8	40,21323
0,04002	75,4	75,37629	0,03025	55,2	55,26164	0,02976	40,2	39,82208
0,05001	75,4	75,39834	0,04	55,2	55,27506	0,03992	39,7	39,69203
0,06009	75,6	75,52864	0,0602	55,5	55,44545	0,04977	39,5	39,66679
0,06998	75,8	75,71962	0,0704	55,6	55,56517	0,05995	39,5	39,69352
0,07962	76	75,94543	0,07996	55,7	55,68897	0,07017	39,5	39,75199
0,09005	76,3	76,22173	0,09079	55,8	55,8392	0,07998	39,6	39,82754
0,09988	76,6	76,50518	0,10032	55,9	55,97854	0,08967	39,8	39,91538
0,12512	77,4	77,31095	0,14959	56,7	56,77695	0,09962	40,1	40,0158
0,15009	78,1	78,19351	0,20069	57,8	57,7184	0,12531	40,4	40,31031
0,17005	78,6	78,95041				0,15012	40,6	40,6303
0,19999	79,3	80,16584				0,20048	41,5	41,36202

Dados experimentais da influência do NaCl no ponto de névoa do nonilfeonolpolietoxilado 12 e os dados calculados pelo modelo de Flory-Huggins

Sem NaCl			4,9% de NaCl			12,1% de NaCl		
x(Tensoativo)	Texp	Tcal	x(Tensoativo)	Texp	Tcal	x(Tensoativo)	Texp	Tcal
0,03	84,1	84,66689	0,01167	67	67,16723	0,01093	52,1	52,2901
0,04	83,8	84,2393	0,02089	66,7	66,3437	0,02019	51,3	50,95819
0,05	83,6	84,11277	0,04054	66	65,92939	0,03992	50,7	50,26248
0,06	83,6	84,13889	0,05004	65,8	65,88212	0,05006	50	50,15167
0,07	84,1	84,25449	0,0602	65,8	65,87052	0,06086	49,9	50,09514
0,08	84,5	84,42832	0,07014	65,8	65,88211	0,07033	49,9	50,07562
0,09	84,9	84,64292	0,15025	66,1	66,28094	0,08035	49,9	50,0743
0,1	85,2	84,88811	0,20018	66,8	66,64398	0,12505	50,2	50,19273
0,12501	86,2	85,5976				0,15023	50,3	50,30645
0,15001	86,9	86,40831				0,20133	50,7	50,59333
0,17	87,4	87,1143						
0,2	88,3	88,25914						

Dados experimentais da influência do NaCl no ponto de névoa do nonilfeonolpolietoxilado 13 e os dados calculados pelo modelo de Flory-Huggins

Sem NaCl			4,9% de NaCl			12,1% de NaCl		
x(Tensoativo)	Texp	Tcal	x(Tensoativo)	Texp	Tcal	x(Tensoativo)	Texp	Tcal
0,02159	89,69434	89	0,01083	69,7	69,78172	0,01053	53,1	53,26965
0,03236	88,68552	88,5	0,02122	68,9	68,69425	0,02012	52,7	52,34889
0,04311	88,30773	88,1	0,03074	68,5	68,38396	0,04033	52,1	51,91415
0,05385	88,18327	87,8	0,04097	68,1	68,24285	0,06089	51,7	51,83522
0,06456	88,18718	87,8	0,05025	68,1	68,18832	0,07089	51,7	51,83521
0,07526	88,26618	88,1	0,06023	68,1	68,16983	0,08028	51,7	51,84705
0,08595	88,39375	88,4	0,0801	68,2	68,19798	0,14977	52	52,09468
0,09661	88,55526	88,7	0,10045	68,3	68,27405	0,19983	52,5	52,35515
0,10728	88,7424	88,9	0,12537	68,4	68,40208			
0,13371	89,28532	89,5	0,15008	68,6	68,55317			
0,16002	89,9088	90,1	0,20032	68,9	68,91179			
0,18127	90,46022	90,6						
0,21283	91,34869	91,2						

Dados experimentais da influência do NaCl no ponto de névoa do álcool Laurílico polietoxilado 8 e os dados calculados pelo modelo de Flory-Huggins

Sem NaCl			4,9% de NaCl			12,1% de NaCl		
x(Tensoativo)	Texp	Tcal	x(Tensoativo)	Texp	Tcal	x(Tensoativo)	Texp	Tcal
0,00501	74,5	75,70855	0,01971	51,3	51,32615	0,01062	38,1	38,17556
0,01002	72,5	70,40627	0,03019	51	50,85085	0,02077	37,6	37,38271
0,02003	69,9	68,14969	0,04018	50,7	50,75684	0,04017	37,2	37,17784
0,0301	68,1	67,70008	0,06003	50,8	50,91856	0,05027	37,1	37,21687
0,04001	67,2	67,70504	0,07041	50,9	51,0862	0,06049	37,2	37,29274
0,05006	66,7	67,89556	0,08036	51,2	51,276	0,07953	37,4	37,48673
0,07993	67,2	68,90855	0,09064	51,6	51,49374	0,12478	38,1	38,08199
0,09002	68,5	69,32813	0,10015	51,9	51,71038	0,15088	38,7	38,47595
0,1001	69,5	69,77216	0,1254	52,3	52,33962	0,20084	39,2	39,30961
0,12509	71,4	70,95714	0,14985	53,2	53,00783			
0,15001	72,5	72,23964	0,20007	54,4	54,53384			
0,17012	73,8	73,34125						
0,20003	75,4	75,08825						

Dados experimentais da influência do NaCl no ponto de névoa do álcool Laurílico polietoxilado 9 e os dados calculados pelo modelo de Flory-Huggins

Sem NaCl			4,9% de NaCl			12,1% de NaCl		
x(Tensoativo)	Texp	Tcal	x(Tensoativo)	Texp	Tcal	x(Tensoativo)	Texp	Tcal
0,00539	82,1	83,84305	0,01995	66,9	66,95221	0,01397	56,1	56,05489
0,01071	80,8	78,16246	0,04	66,7	66,47815	0,02089	55,6	55,60235
0,01993	78,9	76,02135	0,06023	66,4	66,50343	0,03033	55,3	55,39824
0,02911	77,5	75,49949	0,07964	66,5	66,65313	0,04089	55,3	55,36388
0,04039	76,5	75,4209	0,10007	66,9	66,86958	0,05107	55,4	55,41164
0,04917	75,4	75,53544	0,14952	67,6	67,5225	0,05994	55,5	55,48722
0,1478	79,1	79,40858	0,20058	68,3	68,32099	0,0701	55,6	55,59742
0,17316	81,7	80,77115				0,08051	55,8	55,72815
0,19786	84	82,22664				0,09032	55,9	55,86336
						0,10051	56,1	56,01329
						0,1251	56,4	56,4062
						0,15113	56,8	56,85977
						0,20063	57,8	57,81361

Parâmetros de interação do modelo UNIQUAC e NRTL com a concentração fixa de 4,9% de NaCl

Surfactante	modelo	i ,j	A(0)ij	A(1)ij	A(2)ij	A(0)ji	A(1)ji	A(2)ji	RMSD(%)
NPEO10	UNIQUAC	1,2	-4076,1633	24,526775	-0,0401246	-3084,2582	5,6606718	0,0524308	0,243198171
	NRTL	1,2	-71,766351	1,2309335	0,005153	-0,0000315	0	4,812D-08	0,155498883
NPEO11	UNIQUAC	1,2	1.742,17	7,6861	53.017,25	15.555,83	-556,59	4,9635	0,238697
	NRTL	1,2	374,21384	0,4969445	-0,0044666	0,0000271	0	- 4,125D-08	0,108252696
NPEO12	UNIQUAC	1,2	14990,677	4190468,8	13316,923	-2024474,3	11938,85	-17,603575	0,3166026
	NRTL	1,2	-192,81889	0,3099997	0,0009406	-0,001747	0	0,0000051	0,0000707
NPEO13	UNIQUAC	1,2	-75592,865	640,44348	-1,2295994	-4490,6543	23,081667	-0,0315174	0,2385764
	NRTL	1,2	152.137	23.847.892	-0,0078336	0,0000459	0	- 6,731D-08	6,557D-10
C12EO8	UNIQUAC	1,2	189515,09	-1641,299	3,2506006	-10674,84	90,087266	-0,1770678	0,2163895
	NRTL	1,2	-278,31277	2,8691155	-0,0057522	0,0000356	0	- 5,497D-08	1,953D-09
C12EO9	UNIQUAC	1,2	-15519,061	3,2518487	0,119128	-3319,5071	51,457217	-0,1248762	0,0024401
	NRTL	1,2	-15,540263	0,2087836	-0,0000209	0,0000001	0	- 1,846D-10	7,404D-10

Parâmetros de interação do modelo UNIQUAC e NRTL com a concentração fixa de 12,1% de NaCl

Surfactante	modelo	i ,j	A(0)ij	A(1)ij	A(2)ij	A(0)ji	A(1)ji	A(2)ji	RMSD(%)
NPEO10	UNIQUAC	1,2	-444738,48	2.928	-4,8214137	345403,69	-1529,5138	1,3551073	0,087113167
	NRTL	1,2	-236,9450	4,8061663	-0,0125077	0,0000808	0	-0,0000001	2,112D-09
NPEO11	UNIQUAC	1,2	-79,87046	0,519892	0,0041727	1695,9793	-0,2100831	-0,0189813	0,075021
	NRTL	1,2	470,54114	0,4982697	-0,0026595	0,000017	0	- 2,718D-08	9,755D-10
NPEO12	UNIQUAC	1,2	1751,594	2142,8144	544570,94	1638266,4	10107,659	-15,592402	1,0102
	NRTL	1,2	-30,867101	0,0987698	0,0004725	0,0000029	0	4,522D-09	2,393D-09
NPEO13	UNIQUAC	1,2	4,446D+10	1.453,425	368.687	-1.626.969	10017,856	-15,4229	0,4035472
	NRTL	1,2	-46,349195	0,1480642	-0,0000005	0,045162	0	-0,0001495	0,0006685
C12EO8	UNIQUAC	1,2	3967931,4	-26.197	43	444200,92	2.900	-4,73164	0,3740214
	NRTL	1,2	6,3386686	0,0544795	0,0002675	0,0000017	0	2,735D-09	4,231D-09
C12EO9	UNIQUAC	1,2	-9000,9282	0,0916809	0,0782017	2403,1779	3,3823829	-0,035029	0,0018529
	NRTL	1,2	-95,602571	4,0280775	0,0140074	0,0000849	0	0,0000001	4,711D-08