UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE DE ORGÂNICOS EM ÁGUA

RICARDO AMÂNCIO MALAGONI

Uberlândia – MG
2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE DE ORGÂNICOS EM ÁGUA

Ricardo Amâncio Malagoni

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Uberlândia - MG
2006

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação

M236d Malagoni, Ricardo Amâncio, 1980-
Determinação experimental da solubilidade de orgânicos em água / Ricardo Amâncio Malagoni. - Uberlândia, 2006.
102f. : il.
Orientador: Moilton Ribeiro Franco Júnior.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.
1. Processos químicos - Teses. 2. Solubilidade - Teses. 3. Compostos orgânicos - Teses. I. Franco Júnior , Moilton Ribeiro. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.09

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE DE ORGÂNICOS EM ÁGUA

Ricardo Amâncio Malagoni

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 16 / 08 / 2006.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Moilton Ribeiro Franco Júnior
Orientador (PPG-EQ/UFU)

Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer
(PPG-EQ/UFU)

Profª. Drª. Maria Regina Wolf Maciel
(DPQ/UNICAMP)

Uberlândia – MG

2006

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Rui Malagoni e Haydée Aparecida Amâncio Malagoni que são as minhas referências de educação, honestidade e simplicidade. Aos meus irmãos Juliana Amâncio Malagoni e Raphael Amâncio Malagoni e a minha querida Ana Lúcia Santos pelo grande incentivo na realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Moilton Ribeiro Franco Júnior, pela idéia e orientação do trabalho. Obrigado pela oportunidade, conselhos e, principalmente, pela amizade.

À Profª. Dra. Márcia Gonçalves Coelho pelo empréstimo do banho termostático.

Aos Técnicos Administrativos da FEQUI, Silvino Joaquim Corrêa, José Henrique Borges e Anísio Ferreira Martins Júnior pelo excelente serviço prestado.

Aos colegas de pós-graduação, Demian Patrick Fabiano e José Sérgio Carvalho Martins pelas sugestões.

Ao órgão de fomento Coordenação de Aperfeiçoamento de Nível Superior (CAPES).

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Figuras i
Lista de Tabelas iii
Nomenclatura vi
Resumo x
Abstract xi

1. INTRODUÇÃO 1

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4
2.1. Solubilidade 4
2.2. Diluição infinita 4
2.3. Análise termodinâmica 6
2.4. Métodos experimentais para obtenção de solubilidade 9
2.4.1. Métodos indiretos 9
2.4.2. Métodos diretos 12
2.4.2.1. Técnica da coluna-geradora 16
2.4.2.2. Solubilidade de sistemas sob alta pressão 17
2.4.2.3. Solubilidade de compostos sólidos 23

3. MATERIAL E MÉTODOS 28
3.1. Aparato experimental 28
3.2. Compostos químicos 32
3.3. Sistemas estudados 32

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 36
4.1. Sistema 1,2-dicloroetano(1) e água(2) 37
4.2. Sistema cloreto de metileno(1) e água(2) 38
4.3. Sistema tolueno(1) e água(2) 39
4.4. Sistema pentano(1) e água(2) 41
4.5. Sistema hexano(1) e água(2) 42
4.6. Sistema heptano(1) e água(2) 43
4.7. Análise comparativa dos resultados 45

4.8. Equações empíricas de predição de solubilidade 48
4.8.1. Ajuste de parâmetros a partir dos resultados de cada sistema estudado 48
4.8.2. Ajuste de parâmetros a partir dos resultados agrupando-se os compostos estudados 54

5. CONCLUSÃO E SUGESTÕES 57
5.1. Conclusão 57
5.2. Sugestões 57

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 59
ANEXO I. Cromatografia gasosa 67
APÊNDICE A. Dimensões da células utilizadas para determinação dos dados experimentais 69
APÊNDICE B. Calibração dos termopares 71
APÊNDICE C. Dados experimentais da célula de equilíbrio líquido-líquido 80
APÊNDICE D. Dados experimentais da célula de saturação 82
APÊNDICE E. Dados experimentais das curvas de calibração 90

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Coeficientes de atividade do metanol em n-hexano a 303 K (ALESSI et al., 1991) 5
Figura 2.2. Gráfico logarítmico para o sistema da Figura 2.1 (ALESSI et al., 1991) 5
Figura 2.3. Esquema do aparato de equilíbrio, utilizando uma célula estática diferencial (PIVIDAL et al., 1992) 11
Figura 2.4. Esquema do método do gás de arraste (LI et al., 1993) 11
Figura 2.5. Representação esquemática do sistema experimental utilizado (FINIZIO & DI GUARDO, 2001) 13
Figura 2.6. Aparato de solubilidade estática com análise de cromatografia líquida on-line (CURREN & KING, 2001) 14
Figura 2.7. Esquema do aparato experimental (OLIVEIRA, 2004) 15
Figura 2.8. Arranjo experimental para determinação da solubilidade de orgânicos e particionados em água líquida, a temperaturas e pressões elevadas (YANG et al., 1997) 18
Figura 2.9. Diagrama esquemático do aparato experimental (DHIMA et al., 1999) 19
Figura 2.10. Diagrama esquemático do aparato para medir pontos experimentais (OCHI et al., 1999) 20
Figura 2.11. Diagrama esquemático do aparato para medir solubilidade em água (MARCHE et al., 2003 a) 21
Figura 2.12. Célula para determinação da solubilidade de sais em soluções aquosas (MOORE et al., 1997) 23
Figura 3.1. Esquema do aparato experimental 28
Figura 3.2. Foto da célula de composto puro 30
Figura 3.3. Foto da célula de saturação 30
Figura 3.4. Foto do aparato experimental 31
Figura 3.5. Foto das células utilizadas 31
Figura 4.1. Curvas de solubilidade do 1,2-dicloroetano(1) em água(2) em função do tempo . 37
Figura 4.2. Curvas de solubilidade do cloreto de metileno(1) em água(2) em função do tempo 39
Figura 4.3. Curvas de solubilidade do tolueno(1) em água(2) em função do tempo 40
Figura 4.4. Curvas de solubilidade do pentano(1) em água(2) em função do tempo 41
Figura 4.5. Curvas de solubilidade do hexano(1) em água(2) em função do tempo 43

Figura 4.6. Curvas de solubilidade do heptano(1) em água(2) em função do tempo 44
Figura 4.7. Dispersão do desvio absoluto (x_1^{Sat}-x_1^{ELL}) para cada composto 47
Figura 4.8. Dispersão do desvio absoluto (x_1^{Sat}-x_1^{Lit}) para cada composto 47
Figura 4.9. Solubilidade em função da temperatura para o sistema 1,2-dicloroetano(1)/água(2) 51
Figura 4.10. Solubilidade em função da temperatura para o sistema cloreto de metileno(1)/água(2) 51
Figura 4.11. Solubilidade em função da temperatura para o sistema tolueno(1)/água(2) 52
Figura 4.12. Solubilidade em função da temperatura para o sistema pentano(1)/água(2) 52
Figura 4.13. Solubilidade em função da temperatura para o sistema hexano(1)/água(2) 53
Figura 4.14. Solubilidade em função da temperatura para o sistema heptano(1)/água(2) 53
Figura 4.15. Solubilidade em função da temperatura para os organoclorados(1)/água(2) 56
Figura 4.16. Solubilidade em função da temperatura para os n-alcanos(1)/água(2) 56
Figura A.1. Dimensões, em milímetros, da célula de composto puro (BRUNETTO & FRANCO JÚNIOR, 2004) 69
Figura A.2. Dimensões, em milímetros, da célula de saturação (FRANCO JÚNIOR, 1998; BRUNETTO & FRANCO JÚNIOR, 2004) 70
Figura B.1. Aparato laboratorial 71
Figura B.2. Curva de calibração do termopar 1 78
Figura B.3. Curva de calibração do termopar 2 78
Figura D.1. Áreas cromatográficas do 1,2-dicloroetano(1) em água(2) em função do tempo . 83
Figura D.2. Áreas cromatográficas do cloreto de metileno(1) em água(2) em função do tempo 84
Figura D.3. Áreas cromatográficas do tolueno(1) em água(2) em função do tempo 85
Figura D.4. Áreas cromatográficas do pentano(1) em água(2) em função do tempo 86
Figura D.5. Áreas cromatográficas do hexano(1) em água(2) em função do tempo 88
Figura D.6. Áreas cromatográficas do heptano(1) em água(2) em função do tempo 89
Figura E.1. Curva de calibração – 1,2-dicloroetano(1)/água(2) 94
Figura E.2. Curva de calibração – cloreto de metileno(1)/água(2) 96
Figura E.3. Curva de calibração – tolueno(1)/água(2) 97
Figura E.4. Curva de calibração – pentano(1)/água(2) 98
Figura E.5. Curva de calibração – hexano(1)/água(2) 100
Figura E.6. Curva de calibração – heptano(1)/água(2) 101

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Dados de solubilidade de solutos orgânicos em água estimados através da equação 2.8 e experimentais 9
Tabela 3.1. Especificação dos reagentes utilizados para obtenção dos dados experimentais .. 32
Tabela 3.2. Dados de operação do cromatógrafo 34
Tabela 3.3. Condições térmicas com as quais foram obtidos os dados experimentais para os seis sistemas estudados 35
Tabela 4.1. Dados de solubilidade dos sistemas estático e dinâmico para o sistema 1,2-dicloroetano(1) e água(2), obtidos da amostragem da célula de ELL e na de saturação, em cada experimento isotérmico 37
Tabela 4.2. Dados de solubilidade dos sistemas estático e dinâmico para o sistema cloreto de metileno(1) e água(2), obtidos da amostragem da célula de ELL e na de saturação, em cada experimento isotérmico 38
Tabela 4.3. Dados de solubilidade dos sistemas estático e dinâmico para o sistema tolueno(1) e água(2), obtidos da amostragem da célula de ELL e na de saturação, em cada experimento isotérmico 40
Tabela 4.4. Dados de solubilidade dos sistemas estático e dinâmico para o sistema pentano(1) e água(2), obtidos da amostragem da célula de ELL e na de saturação, em cada experimento isotérmico 41
Tabela 4.5. Dados de solubilidade dos sistemas estático e dinâmico para o sistema hexano(1) e água(2), obtidos da amostragem da célula de ELL e na de saturação, em cada experimento isotérmico 42
Tabela 4.6. Dados de solubilidade dos sistemas estático e dinâmico para o sistema heptano(1) e água(2), obtidos da amostragem da célula de ELL e na de saturação, em cada experimento isotérmico 44
Tabela 4.7. Solubilidades (frações molares) de compostos orgânicos em água (MALAGONI et al., 2006) 45
Tabela 4.8. Desvios absolutos 46
Tabela 4.9. Parâmetros das Equações 4.1 e 4.2 para os sistemas estudados 49
Tabela 4.10. Resultados obtidos experimentalmente e pelos ajustes de parâmetros para cada sistema estudado 50
Tabela 4.11. Parâmetros das Equações 4.1 e 4.2 para os organoclorados e n-alcanos 54

Tabela 4.12. Resultados obtidos, experimentalmente e pelos ajustes, agrupando as substâncias estudadas 55
Tabela B.1. Dados experimentais para a calibração dos termopares – 1ª temperatura 73
Tabela B.2. Dados experimentais para a calibração dos termopares – 2ª temperatura 74
Tabela B.3. Dados experimentais para a calibração dos termopares – 3ª temperatura 75
Tabela B.4. Dados experimentais para a calibração dos termopares – 4ª temperatura 76
Tabela B.5. Dados experimentais para a calibração dos termopares – 5ª temperatura 77
Tabela C.1. Dados experimentais usando a célula de ELL – 1,2-dicloroetano(1)/água(2)..... 80
Tabela C.2. Dados experimentais usando a célula de ELL – cloreto de metileno(1)/água(2) . 81
Tabela C.3. Dados experimentais usando a célula de ELL – tolueno(1)/água(2) 81
Tabela C.4. Dados experimentais usando a célula de ELL – pentano(1)/água(2)..... 81
Tabela C.5. Dados experimentais usando a célula de ELL – hexano(1)/água(2)..... 81
Tabela C.6. Dados experimentais usando a célula de ELL – heptano(1)/água(2)..... 81
Tabela D.1. Dados experimentais transientes de solubilidade do 1,2-dicloroetanol(1) em água(2) 82
Tabela D.2. Dados experimentais transientes de solubilidade do cloreto de metileno(1) em água(2) 83
Tabela D.3. Dados experimentais transientes de solubilidade do tolueno(1) em água(2)..... 84
Tabela D.4. Dados experimentais transientes de solubilidade do pentano(1) em água(2)..... 86
Tabela D.5. Dados experimentais transientes de solubilidade do hexano(1) em água (2)..... 87
Tabela D.6. Dados experimentais transientes de solubilidade do heptano(1) em água(2)..... 88
Tabela E.1.1. Curva de calibração cromatográfica – 1,2-dicloroetano(1)/1,4-dioxano(2)..... 93
Tabela E.1.2. Áreas das soluções padrão – 1,2-dicloroetano(1)/1,4-dioxano(2)..... 93
Tabela E.1.3. Curva de calibração cromatográfica – 1,2-dicloroetano(1)/água(2) 94
Tabela E.2.1. Curva de calibração cromatográfica – cloreto de metileno(1)/1,4-dioxano(2) .. 95
Tabela E.2.2. Áreas das soluções padrão – cloreto de metileno(1)/1,4-dioxano(2)..... 95
Tabela E.2.3. Curva de calibração cromatográfica – cloreto de metileno(1)/água(2)..... 95
Tabela E.3.1. Curva de calibração cromatográfica – tolueno(1)/1,4-dioxano(2)..... 96
Tabela E.3.2. Áreas das soluções padrão – tolueno(1)/1,4-dioxano(2)..... 97
Tabela E.3.3. Curva de calibração cromatográfica – tolueno(1)/água(2)..... 97
Tabela E.4.1. Curva de calibração cromatográfica – pentano(1)/1-butanol(2) 98
Tabela E.4.2. Áreas das soluções padrão – pentano(1)/1-butanol(2)..... 98
Tabela E.4.3. Curva de calibração cromatográfica – pentano(1)/água(2)..... 98
Tabela E.5.1. Curva de calibração cromatográfica – hexano(1)/acetona(2) 99

Tabela E.5.2. Áreas das soluções padrão – hexano(1)/acetona(2) 99
Tabela E.5.3. Curva de calibração cromatográfica – hexano(1)/água(2) 99
Tabela E.6.1. Curva de calibração cromatográfica – heptano(1)/acetona(2) 100
Tabela E.6.2. Áreas das soluções padrão – heptano(1)/acetona(2) 101
Tabela E.6.3. Curva de calibração cromatográfica – heptano(1)/água(2) 101

NOMENCLATURA

ATG: Análises termogravimétricas.

BPCs: Bifenilas policlorados.

CF: Controlador de vazão.

CG: Cromatografia gasosa.

CGL: Cromatografia gás-líquido.

CL: Cromatografia líquida.

CLCDD: Cromatografia líquida usando colunas dinâmicas duplas.

CLL: Cromatografia líquido-líquido.

C^A: Concentração molar do ar (gmol.m^{-3}).

C_i^A: Concentração molar da substância i no ar (gmol.m^{-3}).

C_i^W: Concentração molar da substância química *i* na solução aquosa (gmol.m^{-3}).

D: Diâmetro (mm).

DCT: Detector de condutividade térmica.

DDT: Dicloro-Difenil-Tricloroetano.

DEA: Dietanolamina.

DGA: Diglicolamina.

d_i: Densidade do componente i, (g/mL), à 20°C.

DIC: Detector de ionização de chama.

DIPA: Di-isopropanolamina.

D.R1.: Desvio relativo entre a fração molar obtida pelo sistema dinâmico e a fração molar obtida pelo ajuste 1 (%).

D.R2.: Desvio relativo entre a fração molar obtida pelo sistema dinâmico e a fração molar obtida pelo ajuste 2 (%).

$D.R_{S\text{-}A1}$: Desvio relativo entre a fração molar obtida pelo sistema dinâmico e a fração molar obtida pelo ajuste 1 (%).

$D.R_{S\text{-}A2}$: Desvio relativo entre a fração molar obtida pelo sistema dinâmico e a fração molar obtida pelo ajuste 2 (%).

ELL: Equilíbrio líquido-líquido.

EPIs: Equipamentos de proteção individual.

$\hat{f}_i$: Fugacidade da substância *i* na solução (atm).

f_i^o : Fugacidade da substância química i como um líquido puro (atm).

$\hat{f}_i^{\ I}$: Fugacidade do componente i na fase I (atm).

$\hat{f}_i^{\ II}$: Fugacidade do componente i na fase II (atm).

GSV: gas sample valve.

Hi: Constante da Lei de Henry (atm).

HPLC: High performance liquid chromatography.

L: Comprimento (mm)

LT: Linha de transferência.

MDEA: Metildietanolamina.

MEA: Monoetanolamina.

M_i: Massa molar do componente i ($g.gmol^{-1}$).

m_i: Massa do componente i (g).

$m_{i(estimado)}$: Massa do componente i estimada pelo programa (g).

$m_{i(medido)}$: Massa do componente i medida com uma balança analítica e corrigida pela pureza (g).

$\overline{m}_1$: Quantidade parcial molar do soluto.

$m_{2(calculado)}$: Massa de solvente (água) calculada pelo programa na extrapolação dos dados (g).

p_i^{vap} : Pressão de vapor (atm).

R : Constante universal dos gases ($atm.L.gmol^{-1}.K^{-1}$).

RP-HPLC: Reversed phase high performance liquid chromatography.

$S_{média}$: Média aritmética das três áreas cromatográficas obtidas.

S_1: Área cromatográfica da 1ª injeção.

S_2: Área cromatográfica da 2ª injeção.

S_3: Área cromatográfica da 3ª injeção.

T : Temperatura absoluta (K).

T: Temperatura (°C).

T_{amb}: Temperatura ambiente lida no indicador de temperatura nº 3 (°C).

$T_{bico\ injetor}$: Temperatura do vaporizador ou do bico injetor do cromatógrafo (°C).

T_{coluna}: Temperatura da coluna cromatográfica (°C).

T_{DIC}: Temperatura do detector de ionização de chama (°C).

T_{ELL}: Temperatura real da mistura contida na célula de equilíbrio líquido-líquido (°C).

T_{ib}: Temperatura indicada no banho termostático (°C).

T_{Sat}: Temperatura real da mistura líquida contida na célula de saturação (°C).

$T_{sp\ b}$: Temperatura do *set point* do banho termostático (°C).

T_{tp}: Temperatura lida no termômetro padrão (°C).

T_1: Temperatura lida no indicador de temperatura nº 1 (°C).

T_2: Temperatura lida no indicador de temperatura nº 2 (°C).

t: Tempo da leitura (min);

t_b: Tempo de borbulhamento (min).

UV: Ultra violeta.

x : Fração molar do soluto em água.

x_i: Fração molar do componente i.

x_i^A : Fração molar da substância i no ar.

x_i^C : Fração molar do componente i na fase rica em i.

x_i^W : Fração molar da substância i na fase aquosa.

x_1 : Fração molar do soluto na fase aquosa.

$x_1^{\text{Ajuste 1}}$: Fração molar do soluto na fase aquosa obtida pelo ajuste 1 (Equação 4.1).

$x_1^{\text{Ajuste 2}}$: Fração molar do soluto na fase aquosa obtida pelo ajuste 2 (Equação 4.2).

$x_1^{\text{literatura}}$: Fração molar do soluto na fase aquosa encontrado na literatura.

x_1^{ELL}: Fração molar do soluto na fase aquosa obtida na célula de equilíbrio líquido-líquido.

$x_1^{\text{ELL}}{}_{(\text{i}^{\text{a}}\ \text{injeção})}$: fração molar do soluto na fase aquosa obtida na i-ésima injeção através da célula de equilíbrio líquido-líquido, substituindo-se o valor de S_i (área cromatográfica obtida na i-ésima injeção) do apêndice C na curva de calibração do componente (ver apêndice E), onde i = 1, 2, 3;

$x_1^{\text{ELL}}{}_{(\text{média})}$: fração molar média do soluto na fase aquosa obtida através da média aritmética das três frações molares;

x_1^{Sat}: Fração molar do soluto na fase aquosa obtida na célula de saturação.

$x_1^{\text{Sat}}{}_{(\text{i}^{\text{a}}\ \text{injeção})}$: fração molar do soluto na fase aquosa, obtida na amostragem do último ponto da curva de solubilidade na i-ésima injeção através da célula de saturação, substituindo-se o valor de S_i (área cromatográfica obtida na i-ésima injeção) do apêndice D na curva de calibração do componente (ver apêndice E), onde i = 1, 2, 3;

$x_1^{\text{Sat}}{}_{(\text{média})}$: fração molar média do soluto na fase aquosa, obtida na amostragem do último ponto da curva de solubilidade do sistema dinâmico através da média aritmética das três frações molares.

LETRAS GREGAS

γ_i : Coeficiente de atividade da substância i.

γ_i^C : Coeficiente de atividade do componente i na fase rica em i.

γ_i^W : Coeficiente de atividade do componente i na fase aquosa.

γ_i^∞ : Coeficiente de atividade a diluição infinita do componente i.

λ: Comprimento de onda (nm).

δ: Desvio padrão.

RESUMO

Dados de solubilidade de orgânicos em água são de extrema importância para o desenvolvimento da indústria química. O projeto de equipamentos, geralmente, requer a utilização de dados experimentais confiáveis. Este trabalho de pesquisa tem como objetivo, o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação de dados isotérmicos de solubilidade de misturas, contendo componentes polares e apolares.

Um sistema composto por duas células conectadas em série foi empregado para determinação da solubilidade de solutos, especialmente os orgânicos, em água. O equipamento consiste de dois vasos de vidro pyrex, denominados de células, interligados por um tubo de aço inoxidável com dispositivo para manter a temperatura superior à ambiente. O primeiro vaso continha o soluto puro e foi denominado de célula de composto puro. Possuía uma camisa externa por onde circulava água proveniente de um banho termostatizado e, uma câmara interna, onde estava disposto o soluto. Uma entrada, na base deste vaso, possibilitava o escoamento de um gás de arraste, N_2, que arrastava o soluto para o segundo vaso, denominado de célula de saturação. Parte do soluto foi dissolvido em água pura, contida no segundo vaso, e parte foi descarregada na atmosfera. Amostragens da fase líquida foram realizadas, temporalmente, até a condição de saturação. O processo de dissolução foi monitorado por amostragens feitas através de um septo de silicone que se encontra na base da célula de saturação. A amostra líquida foi analisada por cromatografia gasosa, empregando-se cromatógrafo dotado de detector de ionização de chama (DIC) obtendo-se as concentrações das soluções. O experimento finalizava quando a concentração amostrada não se alterava.

Os resultados obtidos mostraram excelente concordância com nossos dados de equilíbrio líquido-líquido, bem como quando comparados com outros da literatura. Os dados de solubilidade em função da temperatura foram empregados na obtenção de parâmetros de equações disponíveis na literatura.

PALAVRAS-CHAVE: Solubilidade; Compostos orgânicos; Sistemas aquosos diluídos.

ABSTRACT

Solubility data of organic compounds in water have extreme importance for the development of the chemical industry. The design of equipments requires the use of reliable experimental data. The objective of this research work was the development of a methodology to obtain solubility experimental data. The experiments used liquid mixtures containing polar and non-polar components, and were performed at isothermal conditions.

A system composed by two cells connected in series was used for determination of solubility experimental data of solutes, especially of organics in water. It comprised two glass recipients named cells, which were connected by a heated stainless steel tube. The pure compound cell had an internal camera where the solute was added. An entrance, at the cell bottom, allowed that the carrier gas N_2 to flow taking the solute to the second vase, named saturation cell. Part of the solute was dissolved and another part was thrown away the atmosphere. Liquid samples were taken from the liquid phase, through a silicon septum in the basis of the saturation cell, temporarily until the final saturation. The equilibrium temperature was kept by a thermostatic bath. The liquid sample was analyzed by using a gas chromatograph with a flame ionization detector (FID), and so, obtaining the solutions concentrations. The experiment was finished when the sampled concentration did not change.

The results obtained showed a good accordance to our liquid-liquid equilibrium data as well with others from the literature. Solubility data in function of temperature were used to fit the parameters of the equations available in literature.

KEYWORDS: Solubility; Organic compounds; Diluted aqueous systems.

1. INTRODUÇÃO

.

A água é um dos bens mais preciosos do mundo e, assim, sua contaminação é uma das maiores preocupações, não só de ecologistas, mas também de todos que a utilizam, em atividades relacionadas com a indústria química.

A poluição hídrica ocorre por efluentes industriais tóxicos, pesticidas agrícolas e resíduos de mineradoras descartados ao leito dos rios, pela interação com o solo, chegando aos lençóis freáticos. Ela consiste, ainda, de óleos e hidrocarbonetos de refinarias, postos de combustíveis e terminais de estocagem que são arrastados pela água proveniente de chuvas. Um outro aspecto encontra-se nos poluentes que se dispõem na atmosfera, e que podem solubilizar-se em água (BRUNETTO & FRANCO JÚNIOR, 2004).

Dados de solubilidade de compostos químicos em água são fundamentais no projeto de equipamentos industriais de separação, tais como: colunas de separação de poluentes orgânicos, e que utilizam extratores, evaporadores e unidades de absorção. A solubilidade aquosa de compostos orgânicos é um dado importante em indústrias químicas, farmacêuticas, alimentícias e em aplicações ambientais (RAN et al., 2002). BERNARDES et al. (2004) indicaram que a falta de dados experimentais de solubilidade de solutos em solventes limita estudos de desenvolvimento de modelos preditivos.

A precisão que se obtém, em projetos de equipamentos para a indústria química, está intimamente relacionada com a qualidade dos dados experimentais utilizados para a obtenção de parâmetros de equações, que serão utilizadas. No caso industrial da extração líquido-líquido, os dados de solubilidade de compostos orgânicos são fundamentais e nem sempre estão disponíveis na literatura. As deficiências existentes de dados de solubilidade, o longo tempo despendido para obter os dados, o alto custo da análise (ORBEY & SANDLER, 1991) e a importância industrial dos processos de separação em Engenharia Química (MARCHE et al., 2003 a) motivaram este trabalho de pesquisa.

Este trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de uma metodologia para determinação experimental da solubilidade de compostos orgânicos, usando um sistema dinâmico de medida, à temperatura constante. Neste trabalho, tem-se como objetivo específico obter dados de solubilidade, utilizando a técnica de OLIVEIRA (2004), através de uma célula de equilíbrio líquido-líquido. Misturas de interesse deste estudo são as seguintes: 1,2-dicloroetano e água; cloreto de metileno e água; tolueno e água; pentano e água; hexano e

água; heptano e água. Todos estes sistemas serão diluídos, com a fração molar do soluto em água (x_1) variando entre 10^{-3} e 10^{-7}, ou com valores de coeficientes de atividade a diluição infinita (γ_1^{∞}) variando entre 10^3 e 10^7 (ALESSI et al., 1991; LI et al., 1993). As medidas de solubilidade em tais sistemas são importantíssimas, devido ao fato destes solutos serem considerados nocivos, de elevada toxicidade e cancerígenos (CETESB, 2006).

O equipamento utilizado nesta dissertação consistiu de dois vasos de vidro pyrex, denominados de célula de composto puro e célula de saturação. Estas células foram projetadas e testadas visando a obtenção de dados experimentais. As células operaram isotermicamente, na pressão barométrica local e numa faixa de temperatura que variou de 10,4 a 44,2°C, ou seja, temperaturas próximas à ambiente, de interesse da indústria química.

Um cronograma de trabalho foi elaborado, visando otimizar o trabalho experimental, bem como economizar tempo e reagentes para a efetivação do trabalho. A seqüência de trabalho foi planejada em três etapas:

1) Montagem da unidade experimental;
2) Determinação experimental das curvas de calibração de termopares;
3) Obtenção dos dados experimentais, usando a célula de equilíbrio líquido-líquido e a célula de saturação para as misturas binárias;
4) Obtenção de dados experimentais para a obtenção de curvas de calibração cromatográfica.

No Capítulo 2, denominado "Revisão Bibliográfica" serão apresentadas, as técnicas existentes na literatura para se determinar a solubilidade de um soluto em um solvente.

O procedimento experimental, para obtenção dos dados de solubilidade, encontra-se descrito no Capítulo 3.

No Capítulo 4, denominado "Resultados e Discussão" são ilustrados, através de Tabelas e Gráficos, os resultados obtidos para os sistemas citados, efetua-se uma descrição da metodologia de tratamento dos dados experimentais e a discussão dos resultados encontrados. Com os dados experimentais para os seis sistemas estudados, são correlacionados os dados de solubilidade em função da temperatura e efetuado ajuste de parâmetros de equações convencionais conhecidas.

A conclusão desta dissertação encontra-se descrita no Capítulo 5.

No apêndice A são apresentadas as células utilizadas com as respectivas dimensões em milímetros.

No apêndice B são inseridos os dados obtidos na calibração dos termopares utilizados na célula de equilíbrio líquido-líquido (ELL) e na célula de saturação ou saturador.

Os dados experimentais obtidos, utilizando a célula de ELL, são reportados no apêndice C.

No apêndice D são apresentados os dados experimentais obtidos, utilizando o método dinâmico, ou seja, o método do gás de arraste desenvolvido neste trabalho.

A composição das fases aquosas foi determinada através de curva de calibração, com análise cromatográfica em cromatógrafo de gás, conforme descrito no apêndice E.

.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

.

2.1. Solubilidade

Em química, a solubilidade (WIKIPEDIA, 2005) é a medida da capacidade de uma determinada substância dissolver-se num líquido. Esta grandeza pode ser expressa em mols por litro, gramas por litro, percentagem de soluto/solvente, fração mássica e fração molar. Também é possível estender o conceito de solubilidade para solventes sólidos. Na solubilidade, o caráter polar ou apolar da substância influi muito no valor da medida, já que, devido à polaridade das substâncias, estas serão mais ou menos solúveis.

Pode-se colocar como regra geral, que:

- ✓ substâncias polares dissolvem substâncias polares. As substâncias polares também dissolvem substâncias iônicas;
- ✓ substâncias apolares dissolvem substâncias apolares.

O termo solubilidade é utilizado tanto para designar o fenômeno qualitativo do processo (dissolução), como para expressar quantitativamente a concentração das soluções. A solubilidade de uma substância depende da natureza do soluto e do solvente, assim como da temperatura e da pressão do sistema. Pode-se, ainda, defini-la como a tendência do sistema em alcançar o valor máximo de entropia (WIKIPEDIA, 2005).

O processo de interação entre as moléculas do solvente e as partículas do soluto para formar agregados é denominado solvatação, e se o solvente for a água, hidratação.

2.2 Diluição infinita

Segundo ALESSI et al. (1991), o estado de diluição infinita para uma mistura binária ocorre quando uma dada molécula do tipo 1 não encontra ao seu redor outra molécula do tipo 1 com a qual ela pode interagir, logo a única interação possível será com moléculas do tipo 2.

Esta definição pode ser reescrita como: a região de diluição infinita é aquela onde a adição de uma quantidade infinitesimal do componente 1, não modifica o comportamento termodinâmico da mistura, isto é, o componente 2 não observa a adição do componente 1. O intervalo desta região não pode ser inicialmente determinado ou estimado. Para justificar esta definição, ALESSI et al. (1991) investigaram o que acontece na região diluída considerando-se quantidades parciais molares, usualmente empregadas para descrever o comportamento termodinâmico de uma mistura. Segundo a definição de diluição infinita dada anteriormente,

uma quantidade parcial molar ($\overline{m}_1$) deveria permanecer constante para uma pequena variação da fração molar do componente 1 (x_1), até que uma molécula do componente 1 observe ao redor dela mesma uma outra molécula 1. Isto significa que deve-se examinar como $\overline{m}_1$ varia com a composição x_1. A Equação 2.1 mostra que a derivada de $\overline{m}_1$:

$$\left(\frac{\partial \overline{m}_1}{\partial x_1}\right)_{T,p,x_1 \to 0} \qquad \textbf{(2.1)}$$

tem um valor finito e constante diferente de zero, somente para x_1 = 0. E vice-versa, considerando-se a seguinte derivada:

$$\left(\frac{\partial \overline{m}_1}{\partial \ln x_1}\right)_{T,p,x_1 \to 0} \qquad \textbf{(2.2)}$$

ela assume um valor igual a 0, para *x* tendendo a zero.

Um exemplo desta representação, considerando $\overline{m}_1 / RT = \ln \gamma_1$, é dado nas Figuras 2.1 e 2.2. Estas Figuras evidenciam a validade do critério proposto para a definição de estado de diluição infinita. Comparando-se estas figuras, pode-se observar que a informação dada pela inclinação à diluição infinita pode ser obtida facilmente no gráfico logarítmico, através da estimativa da interseção.

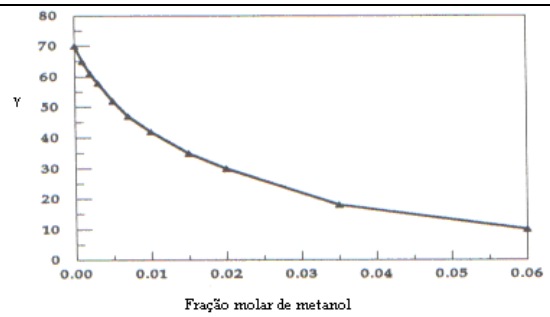

Figura 2.1. Coeficientes de atividade do metanol em n-hexano a 303 K (ALESSI et al., 1991).

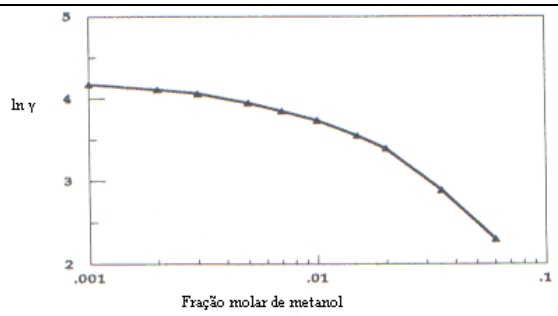

Figura 2.2. Gráfico logarítmico para o sistema da Figura 2.1 (ALESSI et al., 1991).

Alguns casos anômalos também são encontrados em ALESSI et al., 1991. Pode-se exemplificar o caso dos gráficos de $ln\gamma$ para o etanol e do hexadecano, que mostram que algumas misturas binárias evidenciam um fenômeno um tanto peculiar: o coeficiente de atividade a diluição infinita não é o valor em que a concentração seja igual a zero, mas em uma concentração, mesmo que pequena, mas finita. Em outras palavras, a variação no gráfico logarítmico, depende dos componentes envolvidos. Este comportamento, observado para os sistemas metanol/n-hexano, etanol/n-hexadecano, pode ser atribuído às diferenças no tamanho e ou nas energias de interação dos dois componentes.

De um ponto de vista qualitativo, pode-se dizer que para uma mistura de hidrocarbonetos similares, a extensão da região diluída é aproximadamente 1% no componente diluído, enquanto que para uma solução de espécies altamente associadas, a região de diluição infinita é menor que uma fração molar de 10^{-4}, podendo chegar à ordem de 10^{-6} ou 10^{-7} (ALESSI et al., 1991).

2.3. Análise termodinâmica

O meio ambiente é um sistema complexo para se estudar e mais ainda quando se deseja modelar. Um modelo, que teve algum sucesso, foi o modelo de equilíbrio de fases proposto por MACKAY (1991) apud SANDLER (1999). A suposição deste modelo é que uma substância química que tem uma vida longa no ambiente, por exemplo, o pesticida DDT (Dicloro-Difenil-Tricloroetano), bifenilas policlorados (ou BPCs) e dioxinas, atingirão um estado de equilíbrio de fases no meio ambiental.

SANDLER (1999) recomenda que a análise termodinâmica seja feita dividindo-se o ambiente em compartimentos ou regiões, de maneira que a substância química estará, aproximadamente, homogeneamente distribuída. Esses compartimentos incluem a presença de ar e água, que são bem definidos e fáceis de incluir em um modelo, bem como da biota, inclusive humanos, solo e sedimentos, que são mais difíceis de caracterizar para a inclusão em um modelo termodinâmico.

O critério para o equilíbrio de fases de uma substância química *i*, entre quaisquer duas fases (indicadas por *I* e *II*) é dado pela Equação 2.3, a seguir:

$$\hat{f}_i^{\,I} = \hat{f}_i^{\,II} \qquad \textbf{(2.3)}$$

em que $\hat{f}_i$ é a fugacidade da substância *i* na solução, e os índices (*I* e *II*) indicam o compartimento ambiental ou fase. No caso deste trabalho, o interesse está no compartimento aquoso, ou seja, na concentração de equilíbrio de um soluto orgânico em água. A Equação 2.3 será empregada na representação do equilíbrio em soluções aquosas.

No caso de uma substância química presente no ar, em condições ambientes, considera-se a aproximação de que a fugacidade é igual à sua pressão parcial, assim:

$$\hat{f}_i^A(T,p,x_i^A) = x_i^A p = (C_i^A / C^A)p = C_i^A RT \qquad \textbf{(2.4)}$$

sendo que, x_i^A é a fração molar da substância *i* no ar, C_i^A e C^A são as concentrações molares da substância *i* no ar e do ar, respectivamente, *R* é a constante dos gases e *T* é a temperatura absoluta. A fugacidade da substância na água é dada por (SANDLER, 1999):

$$\hat{f}_i^W(T,p,x_i^W) = x_i^W \gamma_i(T,p,x_i^W) f_i^0 = x_i^W \gamma_i(T,p,x_i^W) p_i^{vap} \qquad \textbf{(2.5)}$$

onde o expoente *W* indica a fase aquosa, a fugacidade da substância *i* como um líquido puro, f_i^0, foi substituída pela pressão de vapor, p_i^{vap}, e γ_i é o coeficiente de atividade da substância na água. Na maioria dos casos de interesse ambiental, a concentração do soluto, na fase aquosa, é muito baixa, assim γ_i pode ser substituído pelo seu valor à diluição infinita, γ_i^∞, isto é,

$$\hat{f}_i^W(T,p,x_i^W) = x_i^W \gamma_i^\infty(T,p,x_i^W) p_i^{vap} = x_i^W H_i = C_i^W H_i^{'} \qquad \textbf{(2.6)}$$

em que C_i^W é a concentração molar da substância química *i* na solução aquosa. Conseqüentemente, se o coeficiente de atividade à diluição infinita de uma espécie em água é conhecido, assim como sua pressão de vapor, é possível estimar sua fugacidade em rios, lagos e oceanos. Para algumas substâncias, γ_i^∞ e p_i^{vap} não são conhecidos individualmente, entretanto, nesses casos, a constante da lei de Henry sobre uma base de fração molar, H_i, ou sobre uma base de concentração $H_i^{'}$ tem sido medida.

Para uma substância orgânica em fase líquida (*W*), e somente parcialmente solúvel em água, da igualdade das fugacidades para cada espécie, quando uma mistura de duas fases líquidas da substância e da água é formada, tem-se (SANDLER, 1999):

$$x_i^C \gamma_i^C = x_i^W \gamma_i^W \qquad \textbf{(2.7)}$$

em que o expoente *C* representa a fase rica em relação à substância *i*, e *W* a fase aquosa. Muitas substâncias químicas orgânicas, especialmente, se elas não contêm grupos hidroxila ou similares, são apenas ligeiramente solúveis em água e, também, a água não é muito solúvel nas mesmas (BERGMANN & ECKERT, 1991). Neste caso, x_i^C (fração molar) e γ_i^C (coeficiente de atividade) são aproximadamente unitários, ou seja, a fase *C* contém *i* praticamente puro, pois a água é muito pouco solúvel na fase *C*, e $\gamma_i^W \approx \gamma_i^\infty$, ou seja, a solubilidade da substância química *i* em água é muito baixa. Neste caso, tem-se que:

$$x_i^W = 1/\gamma_i^\infty \qquad \textbf{(2.8)}$$

em que x_i^W é a solubilidade molar da substância química *i* na água. Conseqüentemente, para uma espécie que é líquida, quando pura, na temperatura de interesse, pode-se determinar sua solubilidade em água a partir de dados de coeficiente de atividade a diluição infinita e vice-versa; basta que a sua solubilidade seja muito baixa.

Segundo ECKERT & SHERMAN (1996), a Equação 2.8 pode ser usada para encontrar a solubilidade de um composto i em um solvente, somente se, γ_i^∞ for maior que 100, ou seja, para sistemas em que a fração molar do soluto no solvente seja menor que 10^{-2}. A Tabela 2.1 apresenta os valores obtidos de solubilidades, usando a Equação 2.8, a partir de valores de coeficientes de atividades experimentais publicados por KOJIMA et al. (1997) e as frações molares experimentais encontradas na literatura, utilizando experimentos semelhantes aos de Equilíbrio Líquido-Líquido, com metodologia própria para os sistemas estudados: 1,2-dicloroetano-, cloreto de metileno-, tolueno-, pentano-, hexano-, heptano-água. Foram listadas na Tabela 2.1 temperaturas próximas, de tal forma que permitisse visualizar as diferenças entre frações molares obtidas, usando-se a Equação 2.8, com aquelas obtidas na literatura.

Tabela 2.1. Dados de solubilidade de solutos orgânicos em água estimados através da equação 2.8 e experimentais**.**

Soluto	T (^{0}C)	γ_1^∞	x_1^W	T (^{0}C)	$x_1^{literatura}$
1,2-dicloroetano	20,0	585	1,709E-03	10,0	1,957E-03[1]
	25,0	641	1,560E-03	20,0	1,710E-03[2]
	30,0	610	1,639E-03	30,0	1,922E-03[1]
cloreto de metileno	10,0	235	4,255E-03	10,0	2,374E-03[1]
	20,0	251	3,984E-03	20,0	2,896E-03[1]
	30,0	250	4,000E-03	30,0	2,399E-03[1]
tolueno	20,0	4500	2,222E-04	15,0	1,040E-04[3]
	25,0	9186	1,089E-04	20,0	1,110E-04[4]
	40,0	3249	3,078E-04	30,0	1,250E-04[5]
pentano	20,0	945	1,058E-03	10,0	1,070E-05[6]
	30,0	796	1,256E-03	20,0	1,700E-04[4]
	40,0	517	1,934E-03	25,0	9,700E-06[7]
hexano	20,0	2940	3,401E-04	16,0	7,615E-06[8]
	30,0	2225	4,494E-04	25,0	1,830E-06[6]
	40,0	1465	6,826E-04	35,0	2,690E-06[6]
heptano	20,0	8050	1,242E-04	25,0	4,780E-07[6]
	30,0	6160	1,623E-04	35,0	4,070E-07[6]
	40,0	3925	2,548E-04	45,0	4,320E-07[6]

[1] HOWE et al. (1987); [2] WRIGHT & SANDLER (1992); [3] SANEMASA et al. (1981); [4] KORENMAN & AREFEVA (1977); [5] BOHON & CLAUSSEN (1951); [6] NELSON & DE LIGNY (1968); [7] KRZYZANOWSKA & SZELIGA (1978); [8] DURAND (1948)

sendo:

x_1^W: fração molar calculada a partir da Equação 2.8. $x_1^{literatura}$: fração molar publicada na literatura.

2.4. Métodos experimentais para obtenção de solubilidade

2.4.1. Métodos indiretos

Segundo ORBEY & SANDLER (1991), o entendimento do comportamento das fases das espécies envolvidas é essencial no projeto de processos de separação e na operação de unidades de separação na indústria química e indústrias relacionadas. Em muitos casos, obter dados completos de equilíbrio é praticamente impossível, devido ao longo tempo despendido para obtê-los e também pelo alto custo da análise. Desta maneira, modelos e parâmetros são obtidos através de um número mínimo de experimentos.

Uma técnica indireta para se obter dados de solubilidade seria medir coeficientes de atividade à diluição infinita. Existem inúmeros métodos para medir coeficientes de atividade a diluição infinita (ORBEY & SANDLER, 1991). Dentre alguns métodos clássicos pode-se

citar: ebuliometria, célula estática, cromatografia líquido-líquido (CLL) e cromatografia gás-líquido (GMEHLING et al., 1980).

ORBEY & SANDLER (1991) utilizaram à técnica de cromatografia gás-líquido (CGL) para determinar coeficientes de atividade. TSE et al. (1992) utilizaram o mesmo equipamento de ORBEY & SANDLER (1991) para encontrar coeficientes de atividade a diluição infinita e coeficientes da Lei de Henry de alguns poluentes em água utilizando um método de cromatografia gasosa.

Experimentalmente, este método consistia do seguinte procedimento: o solvente (água) foi colocado uniformemente num suporte sólido inerte, normalmente, uma coluna empacotada de aço inoxidável, 5 m, 1/8 in (Chromosorb GHP, 80/100 mesh). Uma outra coluna, chamada de pré-saturador, foi utilizada para saturar o gás de arraste com água. Aplicou-se sucção de um lado da coluna e do outro lado foi conectado um recipiente contendo água. Alimentou-se água à coluna, aproximadamente, 3 a 4 g de água. Dependendo do fluxo do gás de arraste, da temperatura da coluna e pressão da linha, isto foi o suficiente para trabalhar com cromatografia gasosa de 4 a 8 horas.

Métodos estáticos também proporcionam a determinação de coeficientes de atividade a diluição infinita. Os trabalhos de PIVIDAL et al. (1992) envolveram a utilização de uma célula estática diferencial para a determinação de coeficientes de atividade a diluição infinita. A célula estática de PIVIDAL et al. (1992) foi projetada e construída especificamente para medir a pressão total de equilíbrio de misturas binárias, gravimetricamente diluídas, à temperatura constante. Foram usadas duas células estáticas, uma célula de referência contendo somente o solvente puro e uma outra contendo a mistura de soluto e solvente. Desta forma, diferenças de pressões puderam ser medidas diretamente, reduzindo-se o erro abaixo daquele que seria obtido medindo-se duas pressões absolutas.

Um esquema do aparato utilizado por PIVIDAL et al. (1992) está apresentado na Figura 2.3. O aparato consistia de duas células de vidro, cada uma contendo uma porta de injeção, selada com um septo duplo, para a adição de solvente e soluto.

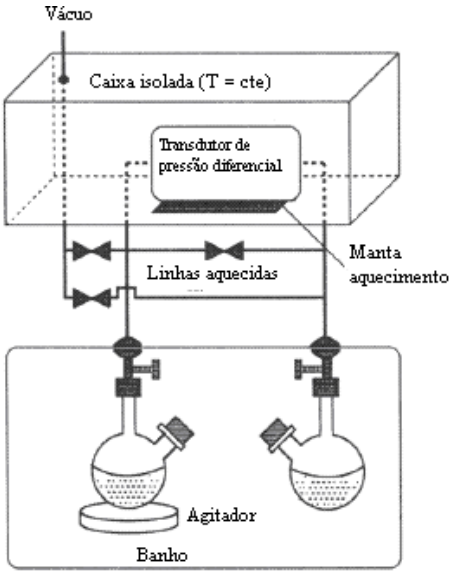

Figura 2.3. Esquema do aparato de equilíbrio, utilizando uma célula estática diferencial (PIVIDAL et al., 1992).

Cabe ressaltar que este aparato também foi usado por WRIGHT et al. (1992) para medir coeficientes de atividade a diluição infinita de clorados de C_1-C_3 e de brometos de hidrocarbonetos em água, em temperaturas próximas à ambiente.

Um outro método dinâmico para se obter coeficientes de atividade a diluição infinita é o método do arraste ou "stripping". LI et al. (1993) determinaram valores de coeficientes de atividade a diluição infinita elevados, ou seja, entre 10^3 a 10^5 de orgânicos em água utilizando-se um aparato experimental, onde trabalhou-se com um gás de arraste inerte e análisou-se a fase gasosa por cromatografia. A Figura 2.4 apresenta o aparato experimental, para o método de arraste.

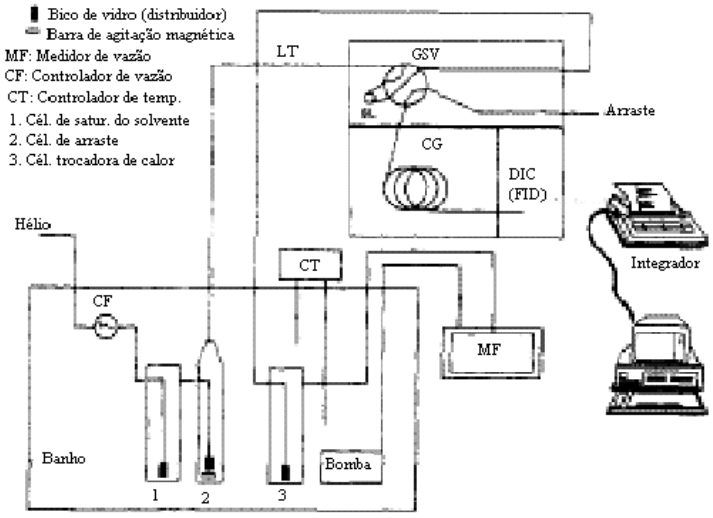

Figura 2.4. Esquema do método do gás de arraste (LI et al., 1993).

Em linhas gerais, o gás de arraste (hélio) passou através do controlador de vazão (CF) entrou na célula de saturação do solvente (cél. 1). A célula 1 foi preenchida com o solvente (água, categoria HPLC). A ponta de vidro na célula 1 tinha um poro com diâmetro máximo em torno de 25-50 μm. Depois da saturação com água, hélio passou para dentro da célula (cél. 2) de equilíbrio ou "stripping". A célula 2 possuia uma saída de vidro de ¼ in com formato cônico, conectada a um peça de aço inoxidável para a conexão de linhas de transferências. A ponta de vidro na célula 2 possuia um poro com diâmetro em torno de 4 a 8 μm. A solução foi agitada com um agitador magnético próximo ao vidro para ajudar na mistura e conseqüentemente, na transferência de massa. O agitador magnético foi usado para minimizar os efeitos de adsorção algumas vezes vistos com agitadores de teflon. A célula de equilíbrio estava isolada da célula 1 e da linha de transferência para limpeza e adição de amostra. A linha de transferência foi um tubo de níquel de 1/16 in x 0,04 in e foi aquecida a 175 ± 5°C. Esta linha foi envolvida por uma fita metálica, e posteriormente, com uma fita de aquecimento. Todo o conjunto foi coberto com lã de vidro. Finalmente, uma cobertura metálica permitiu um acabamento melhor. Esta linha foi monitorada com um termopar e um voltímetro.

A linha de transferência (LT) foi então conectada com uma válvula pneumática (GSV) que estava acoplada ao cromatógrafo gasoso. Esta válvula foi aquecida a 180 ± 2°C. O "loop" de amostra foi constituído do mesmo material (níquel) da linha de transferência. O volume da amostra foi de 10 μL. A célula 3 foi preenchida com água e a ponta de vidro possuía um poro com diâmetro de 25 a 50 μm. As três células foram colocadas em um banho de água que promovia a termostatização do conjunto a 25 ± 0,02°C.

2.4.2. Métodos diretos

Os métodos diretos são aqueles em que se quantifica a massa de soluto e solvente, obtendo-se a fração molar do soluto no solvente, ou seja, a solubilidade do composto de interesse.

RO et al. (1996) determinaram a solubilidade de 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) em água, usando nove garrafas âmbar de 100 a 250 mL com agitadores magnéticos e um banho termostático, operando com a temperatura desejada constante, com variação de ± 0,5°C. Um agitador magnético com multiposições foi usado para agitar as nove garrafas simultaneamente. Aproximadamente 500 mg de TNT e 100 mL de água deionizada foram adicionadas dentro destas garrafas. Algumas das amostras foram ajustadas para dar um pH em

torno de 4, 7 e 9, usando-se tampões de fosfato de 250 mg/100 mL de mono e dihidrogênio-fosfato de potássio, para um pH em torno de 7 e adicionou-se H_2SO_4 ou NaOH para atingir-se um pH de aproximadamente 4 ou 9, respectivamente. Para as amostras, tamponadas ou não, os valores de pH não variaram durante os experimentos. As amostras permaneceram por uma semana à temperatura desejada para entrarem em equilíbrio antes da análise. RO et al. (1996) utilizaram HPLC inicialmente e espectrofotometria para analisar as amostras, que foram preparadas coletando-se de 2 a 3 mL da solução saturada das garrafas de âmbar, usando-se uma seringa de 10 mL. Esta amostra foi filtrada e diluída em 10 mL de água deionizada. Aproximadamente 2 mL da amostra assim preparada foi analisada, usando-se a espectrofotometria.

POULSON et al. (1999) determinaram a solubilidade de tolueno em soluções aquosas salinas. Foram preparadas soluções salinas com três concentrações diferentes. Alíquotas de 10 g destas soluções foram transferidas para tubos de vidro, onde foram acrescentados 0,4 g de tolueno. Estes tubos foram agitados mecanicamente por 3 dias, e então, as amostras foram centrifugadas a 2000 rpm por 8 min, para separar o tolueno líquido da solução aquosa. Concentrações de tolueno nas soluções salinas foram medidas através de espectrometria UV-visível com um comprimento de onda (λ) de 261,3 nm.

FINIZIO & DI GUARDO (2001), utilizando o aparato mostrado na Figura 2.5, determinaram a solubilidade em função da temperatura de compostos orgânicos (benzenos halogenados e metilados), usando um cromatógrafo de líquido tipo RP-HPLC.

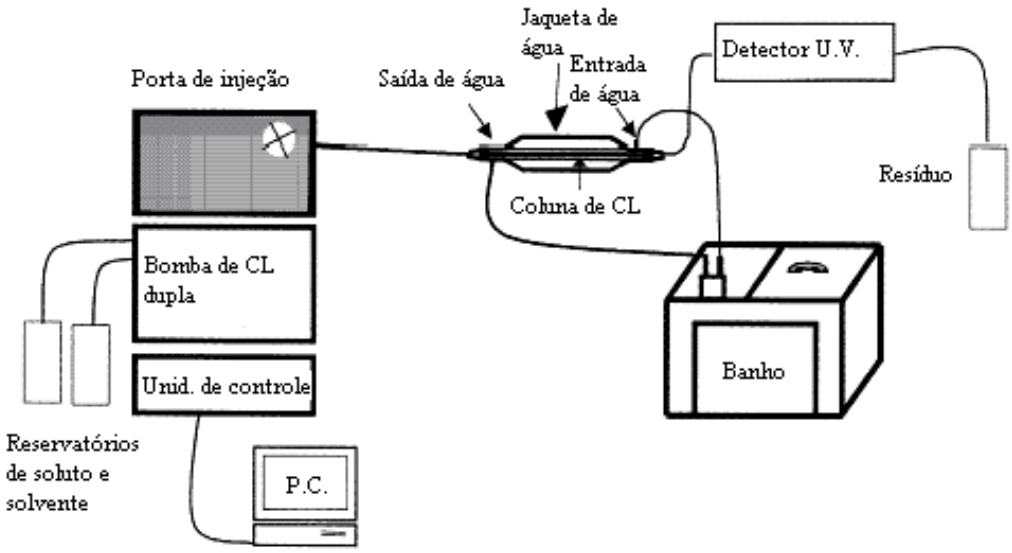

Figura 2.5. Representação esquemática do sistema experimental utilizado (FINIZIO & DI GUARDO, 2001).

Os tempos de retenção no RP-HPLC foram determinados em modo isocrático, ou seja, em intervalos de tempos iguais com um HPLC, equipado com um detector UV (254 nm). A coluna foi uma Merck Adsorbospherer HS C18 5U (comprimento: 250 mm, d.i.: 4,6 mm); o solvente metanol/água (85/15 v/v), e a vazão de 0,8 $mL.min^{-1}$. Os compostos foram injetados três vezes e as médias foram estimadas em diferentes temperaturas: 5, 15, 25 e 35°C. A coluna RP-HPLC foi inserida em uma jaqueta de água a qual foi aquecida ou resfriada, usando-se uma banho termostático, dependendo da temperatura desejada.

PHELAN & BARNETT (2001) mediram a solubilidade de 2,4-dinitrotolueno e 2,4,6-trinitrotolueno em água. Um erlenmeyer de 125 mL foi preenchido com 100 mL de água deionizada e colocado dentro de um banho a temperatura constante. A água foi agitada por uma barra revestida com teflon por 10 min antes da amostragem, então, parou-se a agitação para que alguma fase sólida se sedimentasse. Aproximadamente 100 mg de 2,4-dinitrotolueno foi colocado no erlenmeyer e agitou-se por uma semana. Amostras aquosas de 1 mL foram coletadas com uma pipeta e colocadas em um vaso de 10 mL. Esta solução permaneceu à temperatura desejada de 2 a 7 dias antes de serem analisadas por cromatografia líquida do tipo RP-HPLC.

CURREN & KING (2001) estudaram a solubilidade de pesticidas em água subcrítica pura e modificada. A Figura 2.6 mostra o aparato para medir solubilidade estática.

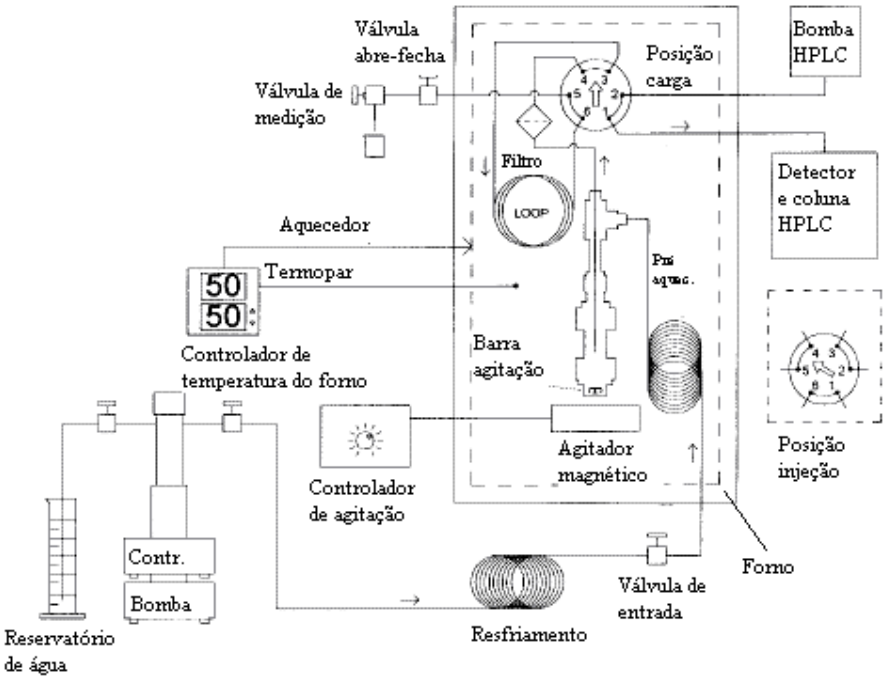

Figura 2.6. Aparato de solubilidade estática com análise de cromatografia líquida on-line (CURREN & KING, 2001).

Para as medidas de solubilidade, foram colocados de 10 a 30 mg de soluto na célula de solubilidade. A célula foi então carregada com água proveniente de uma bomba. Soluções de água modificada foram preparadas pela dissolução de massas conhecidas de etano ou uréia em água. Atingindo-se a temperatura desejada a célula foi agitada até o equilíbrio ser alcançado. A solubilidade de equilíbrio foi verificada variando-se os tempos de agitação de 2 a 16 h, até não haver aumento da solubilidade para cada temperatura. Água saturada com o soluto foi amostrada abrindo-se uma válvula abre-fecha e com uma válvula de seis vias na posição de carga. Uma válvula de controle regulou o fluxo do efluente através do "loop" de amostragem. A válvula de seis vias foi então ligada na posição de injeção, e a fase móvel transferiu a amostra para o sistema de cromatografia líquida (CL).

OLIVEIRA (2004) desenvolveu um equipamento para o estudo do equilíbrio líquido-líquido. Foram estudadas as misturas n-butanol/água, metanol/hexano e benzeno/água. Os resultados obtidos apresentaram baixos desvios absolutos quando comparados com dados de ELL da literatura. Nesta dissertação, a célula de equilíbrio líquido-líquido utilizada por OLIVEIRA (2004) foi empregada para determinar a solubilidade dos componentes que foram estudados no sistema dinâmico. A Figura 2.7 apresenta o aparato utlizado por OLIVEIRA (2004).

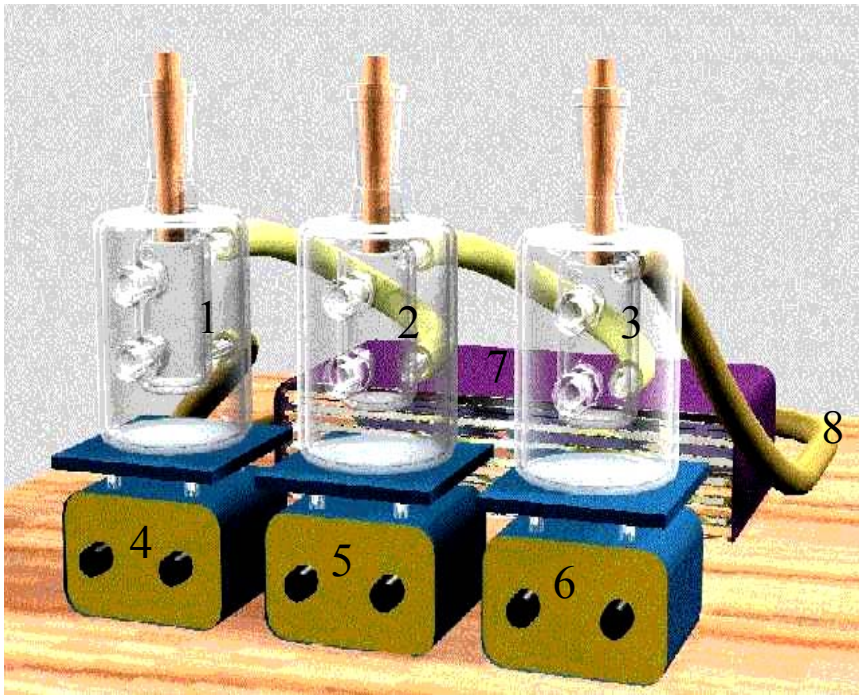

Figura 2.7. Esquema do aparato experimental: 1, 2 e 3 – células de equilíbrio; 4, 5 e 6 – agitadores magnéticos; 7 – banho termostático; 8 – mangueiras de látex (OLIVEIRA, 2004).

2.4.2.1 Técnica da coluna–geradora

HONG & QIAO (1995) utilizaram a técnica da coluna-geradora para determinar a solubilidade de oito diferentes bifenilas policlorados (BPCs) em água. O método é baseado no bombeamento de água, através de uma coluna contendo esferas de vidro cobertas com o soluto de interesse que está sendo estudado. As medidas de solubilidade foram realizadas à temperatura ambiente. As colunas para a produção de soluções saturadas de BPCs foram preparadas pelo empacotamento de colunas cromatográficas 8 cm x 8 mm com camadas de glóbulos de vidro com 0,1% m/m do respectivo soluto BPC. Os glóbulos foram formados pela adição de 10 g de glóbulos a 200 mL de uma solução de acetona com o composto de interesse. O solvente foi evaporado lentamente em um evaporador rotativo de modo que o soluto investigado restante ficasse aderido nas partículas do suporte, na forma de uma fina camada. As amostras aquosas foram transferidas para um funil de separação e extraídas três vezes com hexano, na razão de 1:10. Os extratos combinados foram secos em um erlenmeyer e concentrado para um volume apropriado no evaporador. A concentração do BPC individual foi determinada por cromatografia gasosa. Solubilidades em água para doze solutos foram determinadas dentro de uma faixa de $6{,}07.\ 10^{-11}$ - $4{,}47.10^{-9}$ $mol.L^{-1}$. A precisão do método foi testada através da realização de replicatas, apresentando desvios padrões relativos sempre menores que 6,5%.

Esta técnica foi empregada por VAN HAELST et al. (1996), para se determinar a solubilidade de tetraclorobenziltoluenos (TCBTs) individualmente e em uma mistura de TCBTs. Neste caso, a coluna-geradora foi usada em série com uma pequena bomba de recirculação. Todas as conexões foram de teflon ou vidro. Aproximadamente 2 L de água foram recirculados pela bomba através do sistema de saturação. A taxa de reciclo foi controlada pela variação de voltagem da bomba. Concentrações aquosas de BPC 155 e TCBTs foram encontradas. A coluna foi empacotada com Chromosorb G AW, revestida com o respectivo reagente. Empacotamentos foram realizados com a vedação das extremidades da coluna com lã de vidro. Um filtro foi usado diretamente depois da coluna-geradora. Duas unidades deste aparato foram usados por VAN HAELST et al. (1996). Em ambos a temperatura da água foi controlada por um banho termostático, com variação de ± 0,1°C. O tempo necessário para alcançar o equilíbrio foi determinado através de amostras duplicatas de 50 cm^3 de água saturada com BPC 155 que foram coletadas depois de 2, 3 e 4 dias. Amostras saturadas de 50 cm^3 com TCBTs, adicionadas individualmente ou como uma mistura foram coletadas depois de 5 dias, tendo sido verificado que o equilíbrio foi alcançado em 5 dias.

REZA et al. (2002) trabalharam com a técnica de cromatografia líquida usando colunas dinâmicas duplas (CLCDD). A técnica foi baseada no bombeamento de água através de uma coluna-geradora termostatizada, a fim de gerar emulsão-livre, soluções aquosas saturadas de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Através de um sistema de válvulas liga-desliga, o soluto na solução aquosa foi extraído e concentrado por um processo de extração on-line da fase sólida e subseqüentemente eluído e analisado por cromatografia líquida de alta performance (detecção fluorescência juntamente com detecção fotodioda). Esta técnica de CLCDD melhorada, segundo REZA et al. (2002), economizou tempo durante os experimentos, além disso, aumentou-se a sensibilidade durante a detecção. A aplicabilidade deste método para substâncias altamente hidrofóbicas foi demonstrado pela determinação da solubilidade de antraceno e pireno em água, numa faixa de temperatura de 8,9 a 49,9 e 8,5 a 32,2°C, respectivamente. O método também tem aplicabilidade para a determinação da solubilidade em água de m-terfenil, 9,10-dihidrofenantreno e guaiazuleno, em uma faixa de temperatura de 4,8 a 49,9, 4,8 a 25,0 e 4,5 a 29,9°C, respectivamente. DOHÁNYOSOVÁ et al. (2003) também utilizaram uma técnica semelhante a de REZA et al. (2002), para estudar a dependência da solubilidade aquosa de antracenos com a temperaura.

2.4.2.2. Solubilidade de sistemas sob alta pressão

A literatura disponibiliza uma imensa quantidade de trabalhos em que os pesquisadores estão preocupados em determinar solubilidade de um composto, utilizando sistemas submetidos a altas pressões.

YANG et al. (1997) determinaram a solubilidade de orgânicos particionados da gasolina e do óleo diesel em água a elevadas temperaturas (da ambiente até 250°C) e pressões (de 1 a 50 bar). O sistema apresentado pelos autores apresentaram bons resultados quando comparados com a literatura. Segundo os autores a solubilidade do tolueno aumentou 23 vezes quando se aumentou a temperatura da ambiente para 200°C. O aumento da solubilidade nos particionados da gasolina: benzeno e naftaleno foi de 10 e 60 vezes, respectivamente, quando se aumentou também a temperatura da ambiente para 200°C. A Figura 2.8 apresenta o arranjo experimental utilizado por YANG et al. (1997).

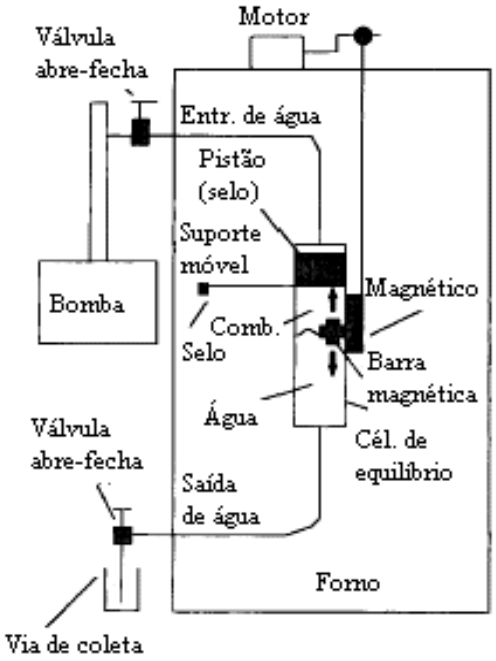

Figura 2.8. Arranjo experimental para determinação da solubilidade de orgânicos e particionados em água líquida, a temperaturas e pressões elevadas (YANG et al., 1997).

Foram colocados 3 mL de água e 1,5 mL de combustível líquido dentro da célula de equilíbrio (aço inoxidável). Esta célula foi colocada no forno de um cromatógrafo de gás. Um pistão móvel foi usado no topo da fase orgânica para isolar a fase orgânica da água fresca vinda da bomba, a qual foi usada apenas para pressurizar a célula. A fim de atingir um equilíbrio rápido, uma barra de agitação magnética foi movida para cima e para baixo no interior da célula por um motor magnético, para quebrar a interface entre a fase orgânica e aquosa. O tempo de mistura para o sistema tolueno/água foi de 20 min e 60 min para o combustível/água. Após 15 min de repouso começou-se a amostragem. As amostras (2 mL da fase aquosa) foram analisadas por cromatografia gasosa e espectrometria de massa. A temperatura inicial do forno foi de 80°C e aumentava a uma velocidade de 8°C.min^{-1} até 320°C.

MILLER et al. (1998) executaram experimentos de solubilidade usando um método dinâmico. Uma célula de saturação a alta pressão foi preenchida com uma mistura de fração mássica igual a 10% do soluto teste e areia clara do mar. A célula de saturação foi colocada no forno de um cromatógrafo de gás durante a determinação da solubilidade de hidrocarbonetos aromáticos policílicos em água subcrítica (líquida e quente). Depois de um período de equilíbrio de 30 min à temperatura desejada, 5 a 10 frações foram coletadas por 3 min cada em vasos de autoamostragem, o padrão interno apropriado foi adicionado, a fase

aquosa foi removida com uma pipeta, e os vasos foram capitados para análise utilizando-se cromatografia gasosa e espectrometria de massa. A temperatura da célula foi então aumentada para a próxima temperatura e o ciclo se repetiu. A temperatura final em cada conjunto de solubilidade foi próxima, mas acima da temperatura de fusão normal do soluto teste. MILLER & HAWTHORNE (2000 a) utilizaram o mesmo aparato e procedimento experimental para encontrar a solubilidade de orgânicos líquidos de interesse ambiental em água subcrítica variando a temperatura de 298 K a 473 K. Este método dinâmico também foi utilizado por MILLER & HAWTHORNE (2000 b) para encontrar a solubilidade de aromas orgânicos líquidos e compostos fragrâncias em água subcrítica para a mesma faixa de temperatura de 298 a 473 K.

Em pesquisas relacionadas com a indústria do petróleo pode-se destacar o trabalho de DHIMA et al. (1999) onde a solubilidade do dióxido de carbono, do metano, e misturas binárias contendo os dois gases em água, foram obtidas a 344,15 K em uma faixa de pressão de 10 a 100 MPa . Os autores determinaram também a solubilidade do etano e butano em água nas mesmas condições. A Figura 2.9 apresenta o aparato experimental utilizado por DHIMA et al. (1999).

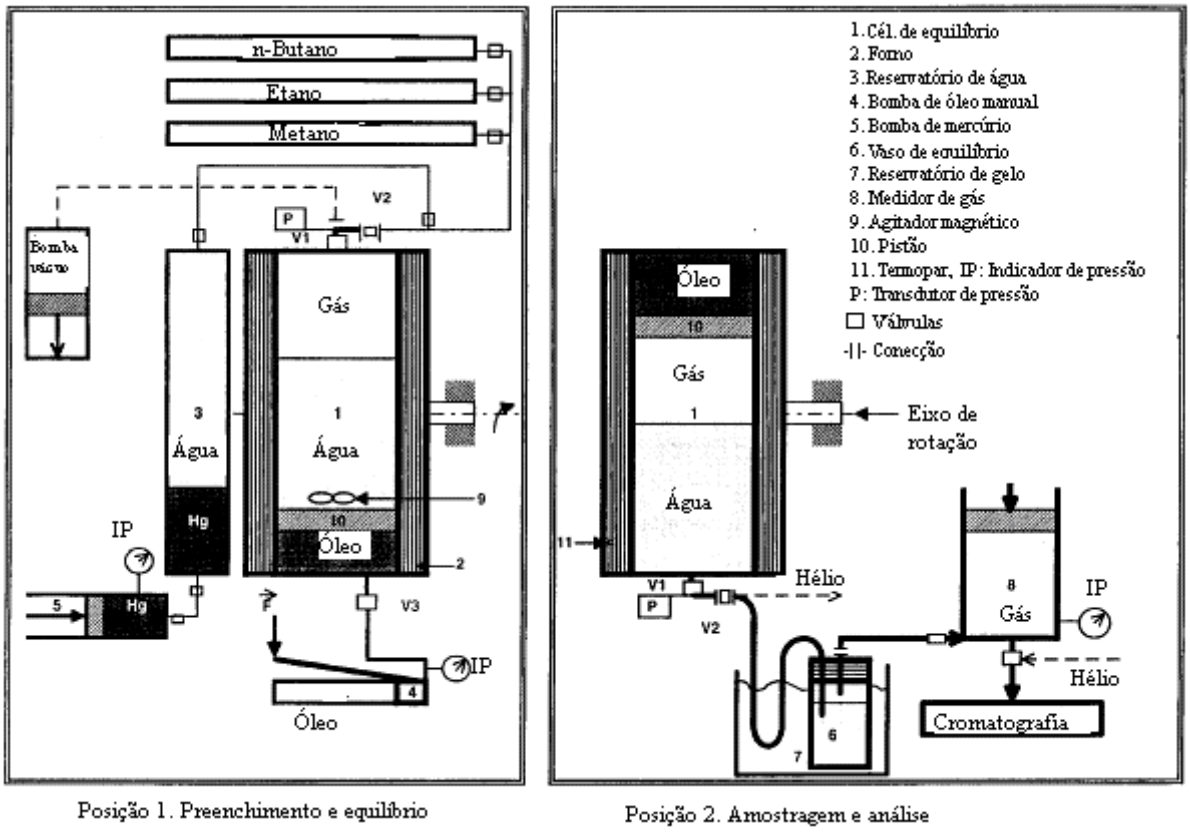

Figura 2.9. Diagrama esquemático do aparato experimental (DHIMA et al., 1999).

No trabalho de DHIMA et al. (1999), um modelo termodinâmico simples foi proposto visando correlacionar os resultados experimentais obtidos. Empregou-se a equação de Peng-Robinson para representar a fase rica em hidrocarboneto, sendo a fase aquosa descrita pela Lei de Henry.

OCHI et al. (1999) desenvolveram uma técnica de dispersão a laser, para determinação de solubilidades de polímeros em solventes. A Figura 2.10 mostra um diagrama esquemático do aparato usado.

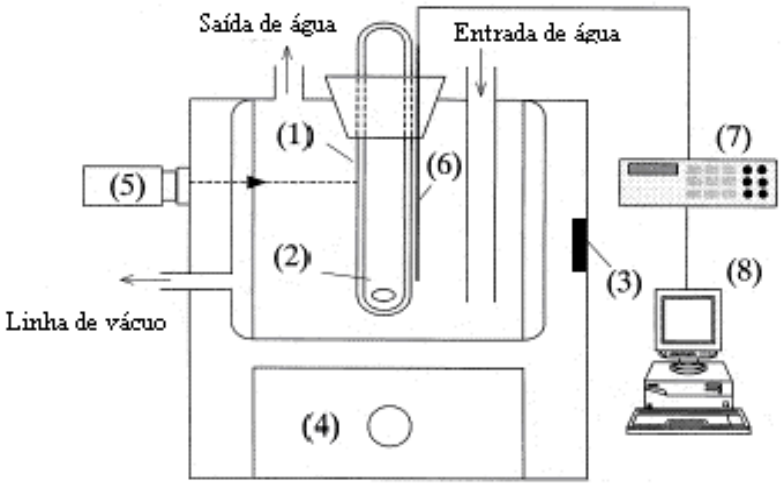

Figura 2.10. Diagrama esquemático do aparato para medir pontos experimentais: (1) célula de equilíbrio; (2) agitador; (3) sensor de luz; (4) agitador magnético; (5) sistema óptico; (6) termômetro; (7) multímetro digital; (8) computador (OCHI et al., 1999).

O equipamento consistia de uma célula de equilíbrio, um sistema ótico e um sistema de integração. A célula de equilíbrio foi feita de vidro pressurizado, o qual pode suportar 1,5 MPa. O sistema ótico consistia de uma fonte de luz e um sensor de luz. O sensor de luz foi usado a parte de um modo direto ao feixe de luz, portanto, somente a luz dispersa foi detectada. Mesmo em uma instalação tal que a dispersão da luz foi fraca pode-se detectar efetivamente a luz dispersa com ou sem formação da turvação. Para as medições de OCHI et al. (1999), uma mistura de composição conhecida com um volume de 4 cm^3 foi agitada dentro da célula de equilíbrio. O tubo de vidro foi selado. A composição da mistura foi determinada pesando os componentes puros anteriormente a mistura. Com a diminuição da temperatura, a turvação da solução aumentou e isto causou variações intensas da luz dispersa do laser. As mudanças na intensidade da luz foram monitoradas por um computador usando uma multímetro digital. Depois das medições, a célula de equilíbrio foi colocada dentro de um

equipamento de ultra-som afim de homogeneizar a solução e repetir a análise para confirmar a reprodutibilidade dos dados experimentais.

MARCHE et al. (2003 a) desenvolveram um aparato de cromatografia gasosa (CG) on-line, para determinar a solubilidade dos hidrocarbonetos: benzeno e ciclohexano, em água, de 70 a 150°C. A Figura 2.11 apresenta um desenho esquemático do aparato experimental.

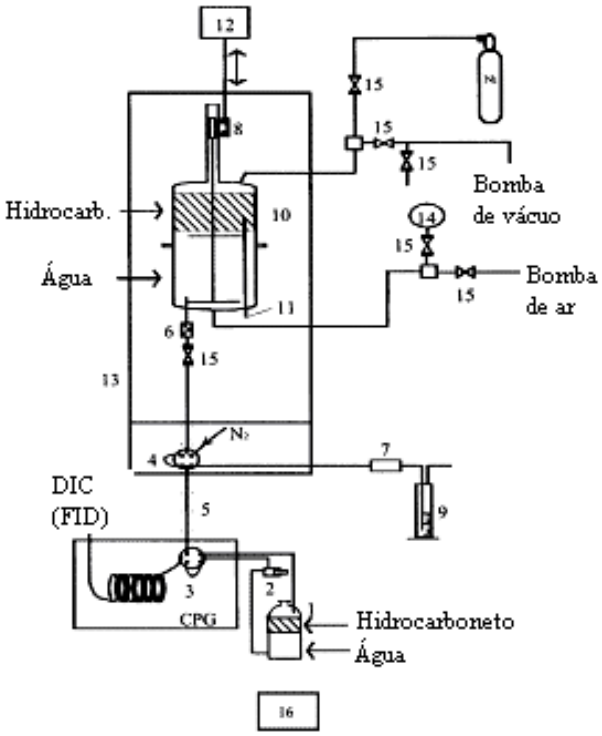

Figura 2.11. Diagrama esquemático do aparato para medir solubilidade em água: 1. célula de saturação para calibração; 2. bomba de HPLC; 3 e 4. válvula de seis vias rotativa; 5. tubo capilar de aço inoxidável de aquecimento; 6. filtro; 7. coluna HPLC; 8. agitador; 9. frasco graduado; 10. célula de equilíbrio; 11. termopar; 12. motor; 13. forno do cromatógrafo; 14. medidor de pressão; 15. válvulas; 16. agitador magnético (MARCHE et al., 2003 a).

A célula de equilíbrio consistia em uma autoclave de aço inoxidável de 530 mL que foi colocada dentro do forno de um cromatógrafo de gás. A célula foi equipada com uma linha de carga e uma linha de amostragem. Além disso, duas aberturas permitiram evacuar e pressurizar a célula. Aproximadamente 20 mL de hidrocarboneto líquido foi injetado sob vácuo e 200 mL de água deionizada foi introduzida dentro da célula através de uma bomba pneumática. Para alcançar um equilíbrio rápido, um agitador magnético, com um sistema de movimento alternativo e com duplas hélices, foi usado para misturar a água e o hidrocarboneto durante 3 h. A amostra foi analisada após 1 h ou 24 h. Segundo MARCHE et al. (2003 a) o tempo de repouso não alterou o resultado da análise. As amostragens foram

feitas através de uma válvula de seis vias rotativa e a carga do "loop" (20 μL) foi acompanhada de pressurização da célula com nitrogênio a 17 bar. Os resultados foram obtidos através de um cromatógrafo de gás, dotado de uma coluna de cromatografia líquida de alta performance (HPLC). Uma solução saturada de hidrocarboneto a 30°C e à pressão atmosférica foi usada como solução de calibração. MARCHE et al. (2003 b) utilizaram o mesmo aparato, porém com um método de extração da fase sólida para medir a solubilidade de n-alcanos de C_6 a C_8 em água de 30 a 180°C. MARCHE et al. (2004) também determinaram com este aparato a solubilidade de alquilciclohexanos em água de 30 a 180°C.

CHAPOY et al. (2003) mediram a solubilidade de metano em água em fase gasosa, em temperaturas de 283,08 a 318,12 K e pressões acima de 34,5 MPa e também realizaram a modelagem termodinâmica do sistema estudado. O aparato usado consistia de um método analítico-estático com amostragem da fase vapor. Utilizou-se uma célula de equilíbrio cilíndrica encamisada e as amostras foram analisadas em um cromatógrafo gasoso, usando dois detectores conectados em série: detector de condutividade térmica (DCT) seguido por um detector de ionização de chama (DIC). CHAPOY et al. (2004 a) utilizaram o mesmo aparato para estudar a modelagem e medir a solubilidade de sistemas gasosos (metano, etano e n-butano) em água em condições de baixas temperaturas. A modificação de VALDERRAMA (1990) da equação de estado de Patel-Teja foi utilizada na modelagem de CHAPOY et al. (2004 a). CHAPOY et al. (2004 b) mediram a solubilidade do propano em água de 277,62 a 368,16 K utilizando novamente o mesmo aparato e modelagem matemática de CHAPOY et al. (2004 a).

Estudos de solubilidade de hidrocarbonetos em alcanolaminas é de grande importância industrial, para prever as perdas de hidrocarbonetos em correntes líquidas de processos industriais. O artigo mais recente de JOU & MATHER (2004) reportou resultados experimentais de solubilidade de propileno em MEA, DEA, DIPA e MDEA e DGA. Estes pesquisadores utilizaram uma célula de equilíbrio construída em aço inoxidável, para determinar a solubilidade de hidrocarbonetos em soluções aquosas de alcoolaminas. Aproximadamente 75 cm^3 de solução de amina foi introduzida dentro da célula à temperatura ambiente. O aparato foi então expurgado e descarregado com vapor de propileno por um curto período de tempo para remover o ar. A célula foi então preenchida com propileno líquido à pressão específica e a fase de hidrocarboneto foi recirculada para alcançar o equilíbrio em condições de temperatura e pressão desejada. O equilíbrio foi atingido após 12 h. Os resultados foram obtidos por análise cromatográfica. Nenhum estudo estatístico a respeito da precisão dos dados medidos, foi apresentado pelos autores.

Os processos extrativos que empregam água quente pressurizada são bem compreendidos quando se conhecem dados de equilíbrio do soluto de interesse em água. Nesta linha, pode-se citar o trabalho de ANDERSSON et al. (2005), que determinaram a solubilidade de três hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (acenafiteno, antraceno e pireno) em água, na faixa de temperatura de 50 a 300°C empregando-se um método dinâmico. O método consistia em gerar soluções aquosas saturadas (MILLER et al., 1998 e MILLER & HAWTHORNE, 1998) através de uma célula de saturação. A concentração do soluto foi determinada por cromatografia gasosa e espectrometria de massa. Uma correlação exponencial da solubilidade em função da temperatura foi encontrada para o pireno e antraceno.

2.4.2.3. Solubilidade de compostos sólidos (Sais inorgânicos, vitaminas e açúcares)

MOORE et al. (1997) mediram a solubilidade de carbonato de potássio em água usando um método sintético. A Figura 2.12 apresenta um diagrama esquemático dos componentes da célula acessível visualmente.

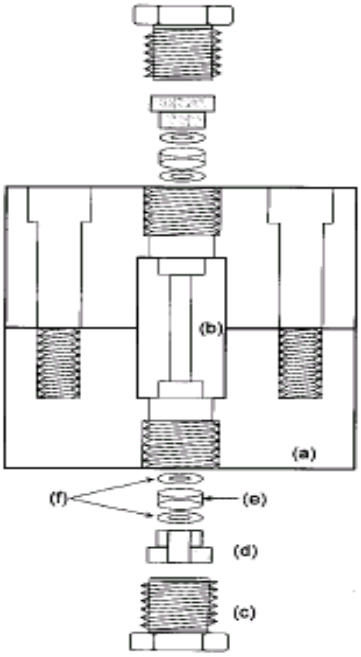

Figura 2.12. Célula para determinação da solubilidade de sais em soluções aquosas: (a) corpo da célula de aço inoxidável; (b) centro da célula de platina; (c) retentor rosqueável; (d) seguidor de aço inoxidável; (e) janela de safira; (f) arruelas de vedação de ouro (MOORE et al., 1997).

MOORE et al. (1997) carregaram a célula gravimetricamente com o sal e o solvente com uma precisão de ± 0,0001 g. A solubilidade do sal foi determinada observando-se a

mudança de fase, enquanto aumentava-se a temperatura da célula. A célula foi agitada para minimizar o tempo de equilíbrio. Tipicamente, a temperatura foi rapidamente aumentada até sobrar uma pequena quantidade de sólido. Próximo da mudança de fase a temperatura foi aumentada a uma taxa de aproximadamente 0,001 $K.s^{-1}$. Os experimentos foram inicialmente executados sem agitar a célula. Entretanto, os tempos de equilíbrio foram excessivamente longos: um dia inteiro para uma medida. Por agitação da célula, uma única medida foi realizada entre 3 e 4 h. Todas as medidas foram determinadas à pressão de saturação das soluções.

TRYPUC & BIALOWICZ (1997) determinaram a solubilidade de metavanato de amônio (NH_4VO_3) em água + amônia preparando-se seis soluções de água + amônia, a concentração de NH_3 foi aumentada aproximadamente a 1 $mol.dm^{-3}$. A fim de evitar perdas de NH_3, as soluções preparadas foram armazenadas em garrafas firmemente fechadas com tampas de borracha, equipadas nas extremidades com dois tubos de vidro com tubos de borracha e prendedores rosqueáveis. Este procedimento assegurou que não ocorresse nenhuma mudança nas concentrações de NH_3 nas soluções preparadas. O tempo de termostatização das amostras foi de 96 h, tendo uma agitação constante para assegurar completa estabilização do equilíbrio entre a solução e a fase sólida à temperatura dada. A concentração de íons VO_3^- foi determinada pelo método manganométrico. Para concentrações pequenas de íons VO_3^- o resultado foi confirmado por análise espectrofotométrica. A concentração total de amônia foi determinada por um método de destilação. A identificação das fases sólidas em equilíbrio com a solução foi executada por métodos analíticos e de difratometria de raios-X.

PINO-GARCIA & RASMUSON (1998) trabalharam com um método dinâmico para encontrar a solubilidade do sal dissódio lobenzarítico ($C_{14}H_8ClNNa_2O_4$) em água + etanol a 15, 30 e 50°C. O conjunto experimental consistia de um banho termostático e de agitadores magnéticos em série. Foram colocados sobre os agitadores garrafas de vidro preenchidas com 3 g de soluto e 45 cm^3 da respectiva mistura de solventes. Os tubos foram selados com um parafilme para evitar perdas por evaporação. Cada tubo foi imerso na água do banho, e a suspensão foi continuamente agitada a uma dada temperatura. Pelo menos 96 h foram necessárias para assegurar que o equilíbrio fosse alcançado. Então, o resíduo não dissolvido foi deixado em repouso por 12 h à temperatura constante. Uma amostra de 5 cm^3 de solução saturada clara foi transferida com uma seringa pré-aquecida através de uma membrana (filtro) de 0,45 μm para o interior de um vaso previamente pesado. A massa do vaso com a solução saturada foi medida, e então, os septos foram removidos para que o solvente evaporasse no ar

a 40°C por 8 dias. Após isto, o sólido foi colocado em um dessecador a vácuo para que a massa ficasse constante e, então, determinou-se a solubilidade do mesmo.

DUBBS & GUPTA (1998) determinaram a solubilidade de vitamina E e vitamina K_3 em uma mistura de etanol + água, preparando-se soluções saturadas de vitaminas em misturas contendo etanol e água. Estas soluções foram deixadas em repouso para alcançar o equilíbrio com excesso de vitamina, em um banho termostático a 33 ± 0,1°C. O contato entre os componentes foi promovido por agitação das amostras, utilizando-se um agitador magnético submerso no banho e posteriormente, colocado em repouso. Depois de 24 h em repouso, as amostras foram analisadas usando espectrofotometria UV com um $\lambda_{máx}$ de 338,3 para a vitamina K_3 e de 291,6 nm para a vitamina E. Concentrações altas das amostras foram diluídas usando etanol para obter baixas absorbâncias na faixa de calibração linear. De cada célula, em equilíbrio, depois das primeiras 24 h, amostras foram coletadas em intervalos de 4 h, para confirmar que o equilíbrio havia sido atingido. Cada experimento foi repetido três vezes observando-se que os resultados de solubilidade apresentaram um erro relativo menor que 5% em relação à média.

STENGER et al. (2002) estudaram a solubilidade de bromato de cálcio monohidratado ($Ca(BrO_3)_2.H_2O$) em água, determinando-se uma curva térmica diferencial, indicando perda de água nas temperaturas de 130 a 150°C e decomposição de bromato de cálcio de 270 a 300°C. A determinação da solubilidade foi feita usando uma geladeira, câmara de temperatura ambiente, banho termostático, ou forno para altas temperaturas. As soluções foram preparadas com 5 mL de água e um excesso de sólido, em vasos de 25 mL. Pelo menos 24 h foram necessárias para a saturação com mistura ocasional e um período de sedimentação de pelo menos 2 h. Precauções foram tomadas para evitar hiposaturação e supersaturação. Amostras de 0,50 ou 1,00 mL foram coletadas com pipetas graduadas de 0,01 mL e medidas em provetas de 20 mL cobertas. A seguir, diluiu-se este volume, e alíquotas foram tituladas iodometricamente com tiossulfato de sódio 0,1 M. Análises termogravimétricas (ATG) foram realizadas. Finalmente, os cristais foram pesados em recipientes de cerâmica aquecidos lentamente a uma taxa de 2,5°C.min^{-1} de 25 a 400°C em um fluxo de nitrogênio puro.

TSAVAS et al. (2002) utilizaram uma célula de equilíbrio, um banho termostático e um agitador magnético para determinar a solubilidade da sacarina em misturas de água, álcool, éster e ácido. Foi necessário um tempo de 24 h para que o equilíbrio fosse alcançado e as amostras foram analisadas por HPLC.

Uma linha interessante de estudos experimentais para determinação de solubilidade é o caso da presença de sais inorgânicos em solventes. Particularmente, o trabalho de PINHO &

MACEDO (2005) consistia na medida da solubilidade de NaCl, NaBr, e KCl em água, metanol, etanol e em misturas binárias destes solventes. O método consistia da preparação de soluções saturadas submetidas à temperatura constante. A célula de equilíbrio foi carregada com massas conhecidas de todos os componentes. Promoveu-se agitação da solução por 3 horas na temperatura desejada. Deixou-se repousar por ½ h e retirou-se o solvente restante. As amostras foram colocadas em um forno por 3 dias a 393,15 K para formar cristais. Após o resfriamento que durava 1 dia, foram pesadas. Segundo os autores a metodologia mostrou-se acurada para o obtenção dos dados de equilíbrio, estando em concordância com aqueles já publicados na literatura. Os gráficos publicados mostraram a veracidade da afirmação dos pesquisadores.

Recentemente, WANG & CHENG (2005) empregaram um método estático para medir a solubilidade de puerarina em água, etanol e acetona na faixa de temperatura de 288,2 a 328,2 K. A puerarina é um importante medicamento utilizado no tratamento de doenças cardio-vasculares. A célula utilizada consistia em um frasco selado e encamisado. O soluto foi adicionado em excesso com o respectivo solvente e agitado através de um agitador magnético. Após atingir o equilíbrio deixou-se a solução decantar por 2 h, e a seguir as amostras foram filtradas e analisadas por UV. Eles perceberam que com o aumento da temperatura a solubilidade da puerarina em água aumentou e por outro lado, decrescia na presença de etanol e acetona. A equação modificada de Apelblat (WANG & WANG, 2004; HAO et al., 2004; ZHAO et al.) foi empregada para correlacionar os dados de solubilidade obtidos para os três solventes.

Uma célula de equilíbrio encamisada e com uma barra magnética foi utilizada por JENNINGS & WESPFENNIG (2005) para medir a solubilidade de oito diferentes n-alcanos variando de tetracosano a tetratetracontano ($C_{24}H_{50}$-$C_{44}H_{90}$) em solventes químicos. No trabalho também foi determinado dados de solubilidade em tolueno para todos os n-alcanos estudados e dados de solubilidade de n-hexatriacontano ($C_{36}H_{74}$) em vários solventes e sistemas de mistura de solventes, sendo que o ponto de dissolução foi determinado por observação visual e com a ajuda de uma fonte luminosa. Os autores apresentaram tabelas mostrando o efeito da solubilidade com o aumento do número de carbonos em vários solventes.

Neste Capítulo, foram apresentadas as técnicas existentes para se determinar a solubilidade de um soluto em um solvente ou em uma mistura de solventes. As técnicas se dividem em métodos indiretos e métodos diretos. De uma forma geral, nos métodos indiretos determina-se a solubilidade de um composto químico em um solvente medindo-se

coeficientes de atividade. Por outro lado, os diretos quantificam-se as massas de soluto e solvente, experimentalmente.

O método para se encontrar a solubilidade dos solutos de interesse deste trabalho na água, consistiu de um método direto. Foi necessária a construção de curvas de calibração para se determinar a concentração molar do soluto no solvente água.

No próximo Capítulo, denominado “Material e Métodos” serão apresentados, através de Figuras e Tabelas, as células e os compostos utilizados neste trabalho, bem como a descrição da metodologia de saturação do solvente água com um soluto para obtenção dos valores de solubilidade para sistemas diluídos.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Aparato experimental

Visando coletar dados experimentais de solubilidade isotérmicos de sistemas multicomponentes, um aparato experimental foi desenvolvido e montado conforme a Figura 3.1.

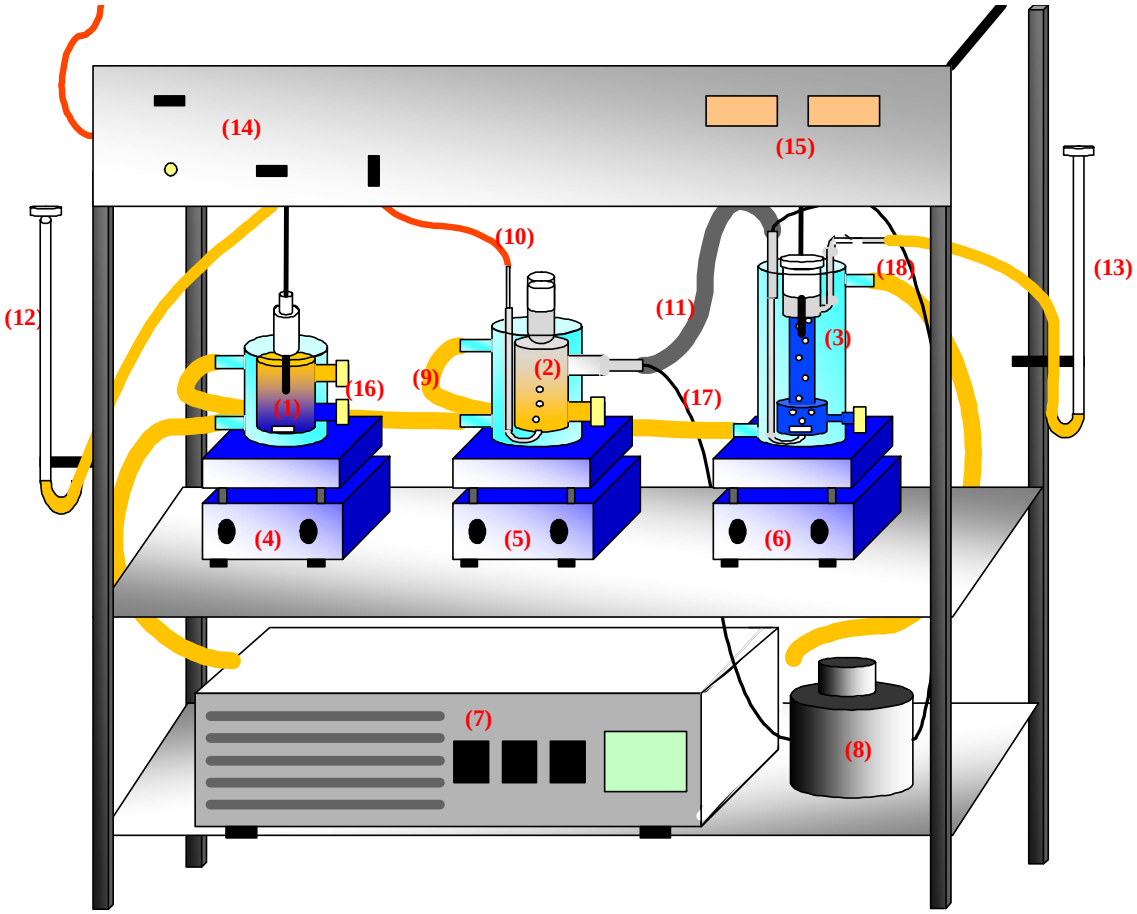

Figura 3.1. Esquema do aparato experimental: 1 – célula de equilíbrio líquido-líquido; 2 – célula de composto puro; 3 – saturador; 4, 5 e 6 – agitadores magnéticos; 7 – banho termostático; 8 – varivolt; 9 – mangueiras de látex; 10 – tubo de cobre; 11 – tubo de aço inoxidável; 12 e 13 – bolhômetros; 14 – válvulas de controle; 15 – indicadores de temperatura; 16 – septos de silicone; 17 e 18 – fios da resistência.

O aparato experimental consistiu de dois vasos construídos em vidro pyrex. Estes vasos foram denominados célula de composto puro e de célula de saturação e se destinam à determinação da solubilidade de um soluto em um solvente. O equipamento para determinação dinâmica da solubilidade, fundamenta-se em um conjunto de duas células

conectadas em série (células de composto puro e de saturação). Visando aproveitar a disponibilidade do banho termostático, conectou-se, em série, uma célula de equilíbrio líquido-líquido para coleta de dados estáticos, do mesmo sistema em processamento e posterior comparação de dados experimentais de solubilidade. As dimensões para as construções das células encontram-se no apêndice A. Um tubo de cobre de 1/8 in conduziu gás de arraste (Nitrogênio puro) para a célula de composto puro. O N_2, primeiramente, passou através de uma válvula abre-fecha, e posteriormente, por uma válvula micrométrica, a seguir uma divisão na linha, desviou o gás para o bolhômetro ou para a célula de composto puro através de válvulas abre-fecha. A vazão de gás de arraste foi então determinada e regulada no valor requerido, utilizando-se um bolhômetro, e então foi desviada para alimentar as células. O gás passou pela célula de composto puro, saturou-se e seguiu para a segunda célula (saturador). A mistura gasosa contendo composto orgânico (soluto) e nitrogênio deixou a primeira célula passando por um tubo de aço inoxidável de 1/8 in envolvido por uma resistência térmica ligada a um varivolt. O aquecimento evitou a indesejada condensação do soluto. Um isolamento com uma fita de lã de vidro garantiu a redução da perda de calor pelo tubo. Na segunda célula (saturador) o soluto + gás de arraste foram alimentados e agitados. A temperatura do conjunto foi mantida constante (precisão ± 0,1°C), através da camisa externa alimentada com água de um banho termostático da marca Tecnal, modelo TE-184. Foram inseridas barras magnéticas revestidas em teflon, no interior das misturas líquidas, da célula de equilíbrio líquido-líquido (D = 8,0 mm; L = 20,0 mm) e da célula de saturação (D = 7,2 mm; L = 17,3 mm). A homogeneização das misturas contidas no interior das células de equilíbrio líquido-líquido e de saturação foi feita por meio de agitadores magnéticos, marca Fanem, modelo 258, e marca Tecnal, modelo TE-0852, nos quais as células encontravam-se apoiadas. Os agitadores operaram a 1300 rpm.

As Figuras 3.2 e 3.3 permitem visualizar, do lado esquerdo, as junções de entradas (1 e 7) e saídas (2 e 8) de água pelas camisas, e do lado direito, o ponto (13) no qual realizou a amostragem. Septos de silicone foram introduzidos nas aberturas (6 e 13). Especificamente, no caso da célula de saturação, este foi o local onde se realizou a amostragem através de micro-seringa.

Figura 3.2. Foto da célula de composto puro.

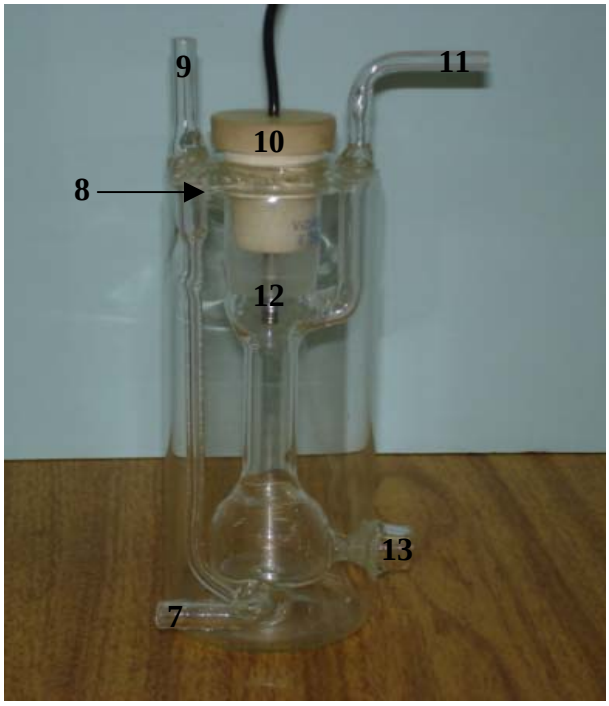

Figura 3.3. Foto da célula de saturação.

(1 e 7) – junções de entrada de água; (2 e 8) – junções de saída de água; (3) – entrada do gás de arraste; (4) rolha de vedação; (5 e 9) saída e entrada do gás de arraste e do soluto; (6 e 13) – pontos de amostragens; (10) - rolha de vedação e suporte para fixar o termopar; (11) – saída do saturador; (12) – termopar.

Na parte superior das células, fixaram-se rolhas de borracha (4 e 10), que servem como sistema de vedação e suporte para o sensor de temperatura (termopar). Para as medidas de temperaturas, utilizaram-se dois indicadores digitais acoplados a termopares, marca Full gauge do tipo TIC-17 RGT, um termopar foi colocado na célula de equilíbrio líquido-líquido e o outro na célula de saturação (Figuras 3.3 e 3.4). Os termopares foram introduzidos pela parte superior das células, e fixados em uma extensão de 2,8 cm no interior do líquido. Os termopares foram previamente calibrados com o auxílio de um termômetro padrão produzido pela Incoterm modelo 5097 escala de –10 a +100°C com variação decimal de 0,1°C. O aparato e a metodologia utilizada, para a calibração estão descritos no apêndice B.

As características da célula de equilíbrio líquido-líquido, usada neste trabalho, para obtenção de dados, apenas para comparação com dados experimentais do presente trabalho, são as mesmas descritas por OLIVEIRA (2004).

A Figura 3.4 apresenta uma foto do aparato experimental utilizado neste trabalho.

Figura 3.4. Foto do aparato experimental.

A Figura 3.5 apresenta uma foto das células utilizadas nesta dissertação. A célula de equilíbrio líquido-líquido (OLIVEIRA, 2004) e as células que constituem o sistema dinâmico, as células de composto puro e de saturação.

Figura 3.5. Foto das células utilizadas.

3.2. Compostos químicos

Os reagentes empregados para obtenção dos dados experimentais foram utilizados conforme especificações determinadas pelos fabricantes, sem que houvesse uma purificação complementar. Eles encontram-se relacionados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Especificação dos reagentes utilizados para obtenção dos dados experimentais.

Compostos	Fórmula molecular	Fabricante	Pureza (%)
1,2-dicloroetano	$C_2H_4Cl_2$	Vetec	99,0
cloreto de metileno	CH_2Cl_2	Vetec	99,5
tolueno	C_7H_8	Vetec	99,0
pentano	C_5H_{12}	Nuclear	99,9
hexano	C_6H_{14}	Isofar	99,0
heptano	C_7H_{16}	Nuclear	99,9
1,4-dioxano	$C_4H_8O_2$	Aldrich	99,0
1-butanol	$C_4H_{10}O$	Vetec	99,0
acetona	C_3H_6O	Neon	99,5

O grau de pureza de todos os reagentes, conforme informações dos fabricantes, foi determinado por meio de análise cromatográfica gasosa. A água utilizada, como um dos componentes de mistura, foi destilada através de destilador fabricado pela Quimis, modelo G.341.25, e deionizada através de um deionizador contendo resinas trocadoras de íons, fabricado por E.J. Krieger & Cia Ltda, modelo Permution.

3.3. Sistemas estudados

Os compostos orgânicos, tais como hidrocarbonetos e organoclorados, foram utilizados no estudo. Os experimentos foram executados de forma que as células fossem operadas isotermicamente, numa faixa de temperatura que variou de 10,4 a 44,2°C. A mistura 1,2-dicloroetano e água foi empregada para a realização dos testes iniciais com o equipamento experimental. O procedimento de preparação da célula de equilíbrio líquido-líquido foi o descrito por OLIVEIRA (2004).

As misturas foram preparadas diretamente na célula de equilíbrio líquido-líquido utilizando-se seringas de 10 mL de capacidade, de modo que os volumes finais de ambas as fases, em equilíbrio, fossem aproximadamente iguais e que a interface, após a divisão das mesmas, não ficasse próxima aos pontos de amostragens, evitando-se, assim, a contaminação de uma fase na outra. Em seguida, a célula foi vedada por meio de uma rolha, na qual se fixava o termopar (OLIVEIRA, 2004).

O procedimento experimental de preparação das células, que constituem o sistema dinâmico, foi o seguinte: as células foram lavadas com detergente líquido e solução de sulfocrômica, a seguir, foram enxaguadas sendo que o último enxágüe foi feito com água destilada e deionizada. Logo em seguida, as células foram colocadas em uma estufa de secagem e esterilização da marca Odontobrás, a 150°C. Após 10 horas, foram resfriadas à temperatura ambiente do laboratório.

Após procedimento de lavagem, secagem e resfriamento, as células foram preparadas na capela utilizando-se todos os equipamentos de proteção individual (EPIs) necessários: jaleco, luvas de látex e máscara para se trabalhar com compostos orgânicos voláteis. Foram adicionados, através de seringas de vidro de 10 mL de capacidade, 35 mL de composto puro na primeira célula e 36 mL de água destilada e deionizada na segunda célula. As células de composto puro e de saturação foram vedadas por meio de rolhas previamente projetadas e construídas. A seguir, as células foram conectadas na unidade experimental. Foi colocado um termopar na célula de saturação. Conectou-se então, o tubo de aço inoxidável, unindo as duas células e ligou-se a resistência que mantinha esta união aquecida a 60°C. Esta resistência não foi acionada para temperaturas de trabalho inferiores a 21,1°C, ou seja, a temperatura ambiente do laboratório.

Um banho termostático foi utilizado para manter estável a temperatura das três células. Após a estabilização, a célula de equilíbrio líquido-líquido foi agitada vigorosamente por 1 h e 30 minutos, com o auxílio de um agitador magnético. Na seqüência, o agitador foi desligado, e a mistura líquida foi deixada em repouso por um período mínimo de decantação de 5h, como descrito por STRAGEVITCH (1997) apud OLIVEIRA (2004). Após este período, foi realizado o procedimento de amostragem da fase aquosa diluída em equilíbrio.

Ao mesmo tempo, após a estabilização da temperatura, foi iniciado, no equipamento experimental dinâmico, também o procedimento de borbulhamento de gás de arraste nitrogênio (N_2). Antes de alimentar o gás de arraste, ajustou-se a vazão a 62 $mL.min^{-1}$, e após o início do borbulhamento, verificou-se a vazão na saída do sistema a fim de verificar a existência de possíveis vazamentos. Finalmente, a mistura gasosa contendo soluto e nitrogênio foi então alimentada à segunda célula (saturador) contendo água pura. Durante o período de borbulhamento, a agitação magnética auxiliou a transferência de calor e massa no interior do saturador. O processo de eluição (solubilização) foi monitorado fazendo-se amostragens pelo septo de silicone encontrado na base da célula de saturação.

O procedimento de amostragem consistiu em se coletar um micro-volume das células de equilíbrio líquido-líquido e de saturação, separadamente, utilizando-se uma micro-seringa

de capacidade de 10 μL da marca Hamilton para cada célula. A micro-agulha da micro-seringa foi inserida na célula e mantida por um período de tempo superior a 2 minutos, a fim de que a mesma entrasse em equilíbrio térmico com a mistura, evitando-se, assim, uma possível quebra em duas fases durante a amostragem. Imediatamente, a quantidade da amostra coletada foi ajustada para que tivesse um volume sempre constante e igual a 2 μL e assim foi injetada em um cromatógrafo de gás, modelo GC – 17A da marca Shimadzu, acoplado a um módulo de comunicação (CBM – 102) da marca Shimadzu. O tempo de injeção foi padronizado e mantido constante em 1 minuto, para cada injeção, para que toda a massa contida na micro-seringa fosse processada

Dados transientes de vazão de gás de arraste e temperatura de equilíbrio das células foram verificados a cada amostragem de líquido feita pelo septo da célula de saturação. A amostra líquida foi retirada e injetada no cromatógrafo. A vazão média do gás de arraste foi mantida em todos os experimentos a 62 $mL.min^{-1}$, com esta vazão obteve-se um borbulhamento contínuo e sem arraste do soluto líquido.

O gás de arraste (N_2) foi borbulhado durante 15 minutos, agitando-se, neste período, a mistura no saturador. Em seguida foi fechada a válvula da linha de nitrogênio e foi interrompida a agitação. Foram realizadas amostragens, e posteriormente, continuou-se o experimento com o mesmo procedimento até ocorrer a saturação do soluto na água.

O gás que deixou o saturador foi descarregado na atmosfera externa ao laboratório. O experimento foi encerrado quando ocorria a saturação (momento em que as áreas cromatográficas não variavam mais que aproximadamente 5%), ou seja, quando a concentração amostrada não se alterou com o tempo de experimento.

As amostras foram analisadas por meio de um detector de ionização de chama (DIC), cujas temperaturas utilizadas no bico injetor, no detector de ionização de chama e na coluna foram mantidas constantes, além do valor da sensibilidade ou "range" também ser mantido constante para o composto em análise. A Tabela 3.2 fornece os valores operacionais utilizados para as substâncias estudadas.

Tabela 3.2. Dados de operação do cromatógrafo.

Compostos	$T_{bico\ injetor}$ (°C)	T_{DIC} (°C)	T_{coluna} (°C)	Sensibilidade
1,2-dicloroetano	150	150	150	2
cloreto de metileno	150	150	150	2
tolueno	220	220	220	2
pentano	150	150	150	1
hexano	180	180	180	2
heptano	220	220	220	1

Foram utilizados como gases de combustão: o ar comprimido, filtrado e desumidificado, e o gás hidrogênio ultrapuro (99,999% v/v). Como gás de arraste, na coluna, utilizou-se argônio ultrapuro, a uma vazão de 29 $mL.min^{-1}$. As pressões dos manômetros, na entrada do cromatógrafo, foram iguais a: 70 kPa para o argônio e hidrogênio e 40 kPa para o ar comprimido.

Para a separação dos componentes, foi empregada uma coluna empacotada da Supelco 1-2595, phase 3% SP^{TM}-1500, support 80/120 Carbopack^{TM} B, aço inoxidável, 10 ft x 1/8 in, operada isotermicamente nas temperaturas descritas na Tabela 3.2.

As composições da fase líquida diluída, seja da célula de equilíbrio líquido-líquido, bem como das amostradas no saturador, foram calculadas através das áreas fornecidas pelo software Class-GC10 e das respectivas equações de calibração, previamente determinadas através de análise cromatográfica. O procedimento de obtenção das mesmas encontra-se descrito no apêndice E.

A Tabela 3.3 apresenta as condições térmicas nas quais foram obtidas as solubilidades para os solutos estudados. Os intervalos de temperaturas utilizados foram selecionados, baseando-se em valores inferiores aos valores das respectivas temperaturas críticas das misturas encontradas na literatura (WALAS, 1985).

Tabela 3.3. Condições térmicas com as quais foram obtidos os dados experimentais para os seis sistemas estudados.

Sistemas	Método Estático			Método Dinâmico		
	Temperaturas (°C)					
1,2-dicloroetano e água	11,0	20,5	29,1	10,4	19,4	29,1
cloreto de metileno e água	12,2	20,2	28,9	10,7	19,9	28,9
tolueno e água	17,7	19,7	28,6	15,3	19,4	28,6
pentano e água	13,5	20,7	26,8	11,9	20,0	27,0
hexano e água	15,3	24,8	34,5	15,0	24,9	34,2
heptano e água	25,2	33,0	43,0	24,7	33,9	44,2

No próximo capítulo, denominado “Resultados e Discussão” serão ilustrados, através de Tabelas e Gráficos, os resultados obtidos para os sistemas citados, uma descrição da metodologia de tratamento de dados experimentais e a discussão dos resultados encontrados. Em adição à esta análise dos dados, será apresentada, também, um ajuste de parâmetros para algumas equações empíricas que visam correlacionar o efeito da temperatura na solubilidade de um composto.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

.

Neste capítulo, encontram-se apresentados os resultados experimentais para os seis sistemas estudados e uma análise gráfica com dados experimentais da literatura. Também foi realizado um ajuste dos dados experimentais obtidos utilizando o sistema dinâmico através de equações empíricas de predição de solubilidade disponíveis na literatura.

Nas Tabelas que se seguem, podem ser observadas as seguintes grandezas:

T_{ELL}: temperatura real da mistura contida na célula de equilíbrio líquido-líquido obtida no momento da amostragem através da Equação B.1 (°C), no apêndice B;

$x_1^{ELL}{}_{(i^a\ injeção)}$: fração molar do soluto na fase aquosa obtida na i-ésima injeção através da célula de equilíbrio líquido-líquido, substituindo-se o valor de S_i (área cromatográfica obtida na i-ésima injeção) do apêndice C na curva de calibração do componente (ver apêndice E), onde i = 1, 2, 3;

$x_1^{ELL}{}_{(média)}$: fração molar média do soluto na fase aquosa obtida através da média aritmética das três frações molares;

δ: desvio padrão das frações molares;

T_{sat}: temperatura real da mistura líquida contida na célula de saturação obtida na amostragem do último ponto da curva de solubilidade através da Equação B.2 (°C);

$x_1^{Sat}{}_{(i^a\ injeção)}$: fração molar do soluto na fase aquosa, obtida na amostragem do último ponto da curva de solubilidade na i-ésima injeção através da célula de saturação, substituindo-se o valor de S_i (área cromatográfica obtida na i-ésima injeção) do apêndice D na curva de calibração do componente (ver apêndice E), onde i = 1, 2, 3;

$x_1^{Sat}{}_{(média)}$: fração molar média do soluto na fase aquosa, obtida na amostragem do último ponto da curva de solubilidade do sistema dinâmico através da média aritmética das três frações molares.

sendo que:

$$x_1^{ELL}{}_{(média)} = \frac{x_1^{ELL}{}_{(1^a injeção)} + x_1^{ELL}{}_{(2^a injeção)} + x_1^{ELL}{}_{(3^a injeção)}}{3}$$

$$x_1^{Sat}{}_{(média)} = \frac{x_1^{Sat}{}_{(1^a injeção)} + x_1^{Sat}{}_{(2^a injeção)} + x_1^{Sat}{}_{(3^a injeção)}}{3}$$

Os cálculos de média aritmética e de desvio padrão (δ) presentes neste trabalho foram feitos usando o software Statistica versão 5.0. A cada amostragem, realizavam-se pelo menos cinco injeções no cromatógrafo, considerando-se as três áreas mais próximas.

4.1. Sistema 1,2-dicloroetano(1) e água(2)

A Tabela 4.1 apresenta os dados de solubilidade obtidos através dos sistemas estático e dinâmico para o sistema 1,2-dicloroetano(1) e água (2). Os valores de solubilidade foram obtidos substituindo-se as áreas cromatográficas da Tabela C.1 e as áreas cromatográficas do último ponto de amostragem da Tabela D.1, para a respectiva temperatura em que o experimento foi realizado, na curva de calibração E.1.

Tabela 4.1. Dados de solubilidade dos sistemas estático e dinâmico para o sistema 1,2-dicloroetano(1) e água(2), obtidos da amostragem da célula de ELL e na de saturação, em cada experimento isotérmico.

Método Estático					
T_{ELL} (°C)	x_1^{ELL} (1ª injeção)	x_1^{ELL} (2ª injeção)	x_1^{ELL} (3ª injeção)	x_1^{ELL} (média)	δ
11,0	1,355E-03	1,448E-03	1,351E-03	1,385E-03	5,488E-05
20,5	1,319E-03	1,340E-03	1,347E-03	1,335E-03	1,457E-05
29,1	1,327E-03	1,331E-03	1,294E-03	1,317E-03	2,031E-05
Método Dinâmico					
T_{Sat} (°C)	x_1^{Sat} (1ª injeção)	x_1^{Sat} (2ª injeção)	x_1^{Sat} (3ª injeção)	x_1^{Sat} (média)	δ
10,4	1,373E-03	1,375E-03	1,402E-03	1,383E-03	1,620E-05
19,4	1,382E-03	1,342E-03	1,376E-03	1,367E-03	2,157E-05
29,1	1,327E-03	1,337E-03	1,335E-03	1,333E-03	5,292E-06

A Figura 4.1 apresenta as curvas de solubilidade obtidas para o sistema 1,2-dicloroetano(1) e água(2) em função do tempo.

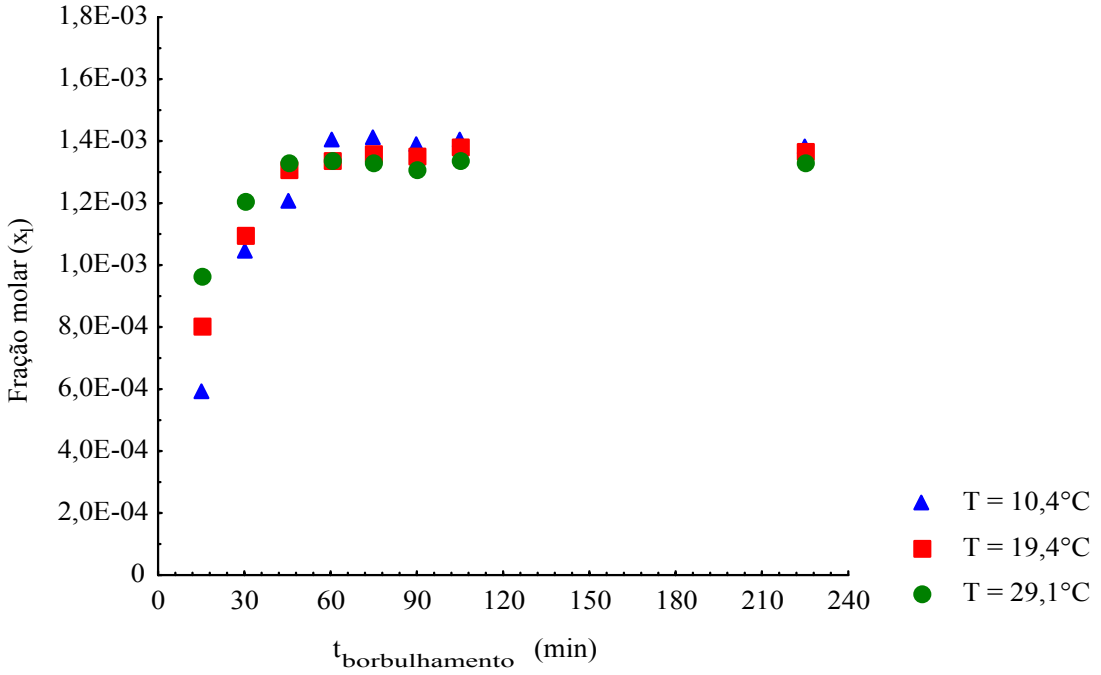

Figura 4.1. Curvas de solubilidade do 1,2-dicloroetano(1) em água(2) em função do tempo.

Nota-se, através da Figura 4.1, que a saturação do 1,2-dicloroetano se deu após cerca de 60 minutos de borbulhamento para as temperaturas experimentais de 10,4 e 19,4°C. A saturação ocorreu por volta de 45 minutos para a temperatura de 29,1°C. Verifica-se que o efeito da temperatura na solubilidade não foi relevante para uma elevação de quase 20°C.

4.2. Sistema cloreto de metileno(1) e água(2)

A Tabela 4.2 apresenta os dados de solubilidade obtidos através dos sistemas estático e dinâmico para o sistema cloreto de metileno(1) e água (2). Os valores de solubilidade foram obtidos substituindo-se as áreas cromatográficas da Tabela C.2 e as áreas cromatográficas do último ponto de amostragem da Tabela D.2, para a respectiva temperatura em que o experimento foi realizado, na curva de calibração E.2.

Tabela 4.2. Dados de solubilidade dos sistemas estático e dinâmico para o sistema cloreto de metileno(1) e água(2), obtidos da amostragem da célula de ELL e na de saturação, em cada experimento isotérmico.

Método Estático					
T_{ELL} (°C)	x_1^{ELL} (1ª injeção)	x_1^{ELL} (2ª injeção)	x_1^{ELL} (3ª injeção)	x_1^{ELL} (média)	δ
12,2	3,275E-03	3,260E-03	3,189E-03	3,241E-03	4,594E-05
20,2	3,160E-03	3,118E-03	3,153E-03	3,144E-03	2,250E-05
28,9	2,440E-03	2,351E-03	2,554E-03	2,448E-03	1,018E-04
Método Dinâmico					
T_{Sat} (°C)	x_1^{Sat} (1ª injeção)	x_1^{Sat} (2ª injeção)	x_1^{Sat} (3ª injeção)	x_1^{Sat} (média)	δ
10,7	3,332E-03	3,348E-03	2,994E-03	3,225E-03	1,999E-04
19,9	3,084E-03	3,070E-03	3,240E-03	3,131E-03	9,437E-05
28,9	2,095E-03	2,560E-03	2,356E-03	2,337E-03	2,331E-04

A Figura 4.2 apresenta as curvas de solubilidade obtidas para o sistema cloreto de metileno(1) e água(2) em função do tempo.

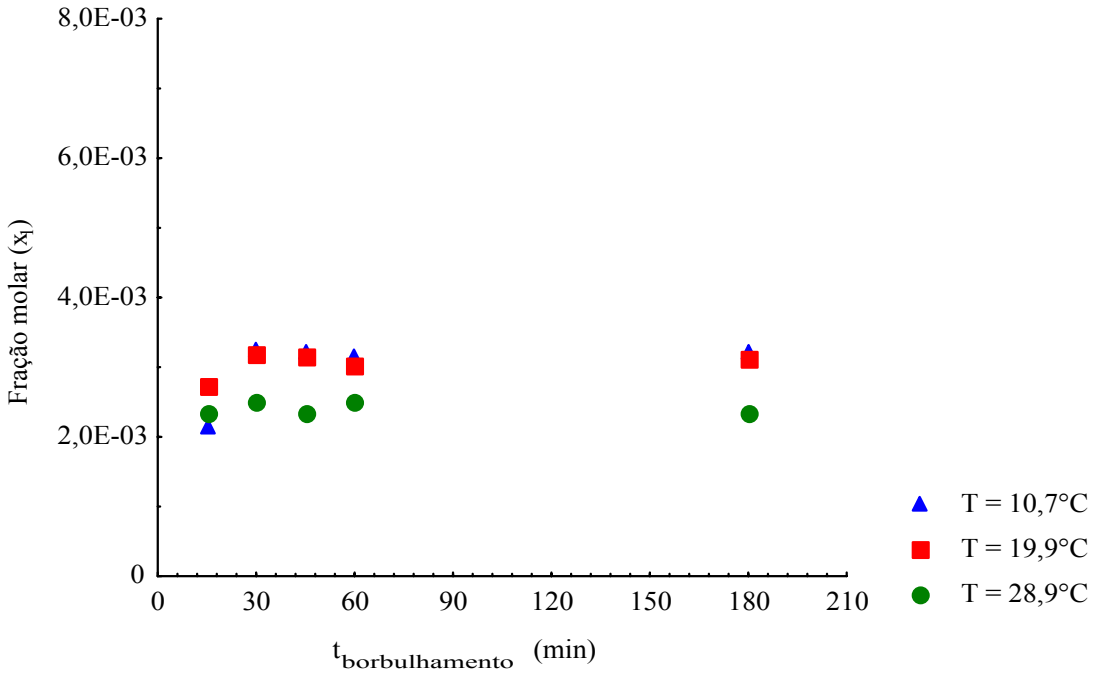

Figura 4.2. Curvas de solubilidade do cloreto de metileno(1) em água(2) em função do tempo.

No caso do cloreto de metileno, observa-se que a saturação ocorreu entre 15 e 30 minutos para as temperaturas de 10,7 e 19,9°C. Para a temperatura de 28,9°C, a saturação do sistema cloreto de metileno(1) e água(2) ocorreu entre 0 e 15 minutos. Verificam-se, portanto, comportamentos semelhantes para os solutos clorados, uma vez que para o sistema 1,2-dicloroetano(1) e água(2), o tempo de saturação também não é idêntico para as três temperaturas em que foi realizado o experimento.

4.3. Sistema tolueno(1) e água(2)

A Tabela 4.3 apresenta os dados de solubilidade obtidos através dos sistemas estático e dinâmico para o sistema tolueno(1) e água (2). Os valores de solubilidade foram obtidos substituindo-se as áreas cromatográficas da Tabela C.3 e as áreas cromatográficas do último ponto de amostragem da Tabela D.3, para a respectiva temperatura em que o experimento foi realizado, na curva de calibração E.3.

Tabela 4.3. Dados de solubilidade dos sistemas estático e dinâmico para o sistema tolueno(1) e água(2), obtidos da amostragem da célula de ELL e na de saturação, em cada experimento isotérmico.

Método Estático					
T_{ELL} (°C)	x_1^{ELL} (1ª injeção)	x_1^{ELL} (2ª injeção)	x_1^{ELL} (3ª injeção)	x_1^{ELL} (média)	δ
17,7	1,267E-04	1,237E-04	1,187E-04	1,230E-04	4,041E-06
19,7	1,295E-04	1,384E-04	1,335E-04	1,338E-04	4,458E-06
28,6	1,590E-04	1,564E-04	1,585E-04	1,580E-04	1,380E-06
Método Dinâmico					
T_{Sat} (°C)	x_1^{Sat} (1ª injeção)	x_1^{Sat} (2ª injeção)	x_1^{Sat} (3ª injeção)	x_1^{Sat} (média)	δ
15,3	1,397E-04	1,392E-04	1,319E-04	1,369E-04	4,366E-06
19,4	1,402E-04	1,393E-04	1,349E-04	1,381E-04	2,836E-06
28,6	1,463E-04	1,482E-04	1,570E-04	1,505E-04	5,709E-06

A Figura 4.3 apresenta as curvas de solubilidade obtidas para o sistema tolueno(1) e água(2) em função do tempo.

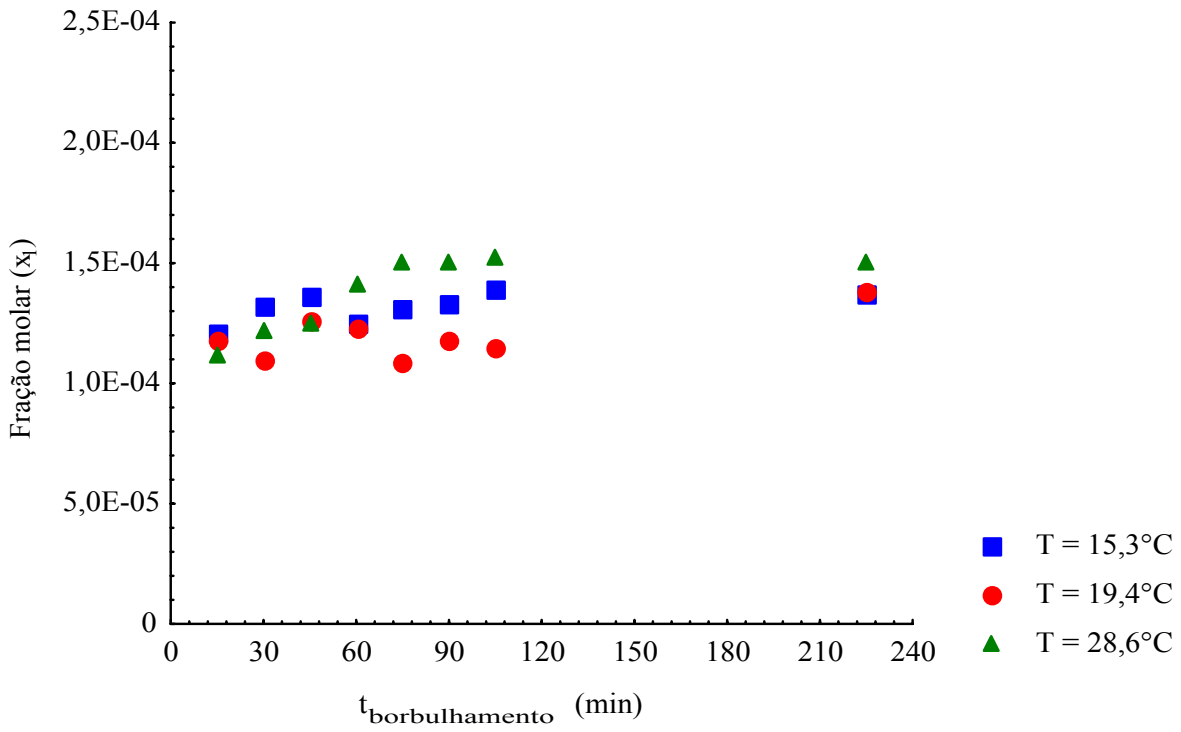

Figura 4.3. Curvas de solubilidade do tolueno(1) em água(2) em função do tempo.

Conforme a Figura 4.3, a saturação do sistema tolueno(1) e água(2) ocorreu com 45 minutos para a temperatura de 15,3°C. A saturação se deu após 75 minutos para a temperatura de 28,6°C e para a temperatura de 19,4°C a saturação ocorreu a partir de 105 minutos de borbulhamento.

4.4. Sistema pentano(1) e água(2)

A Tabela 4.4 apresenta os dados de solubilidade obtidos através dos sistemas estático e dinâmico para o sistema pentano(1) e água (2). Os valores de solubilidade foram obtidos substituindo-se as áreas cromatográficas da Tabela C.4 e as áreas cromatográficas do último ponto de amostragem da Tabela D.4, para a respectiva temperatura em que o experimento foi realizado, na curva de calibração E.4.

Tabela 4.4. Dados de solubilidade dos sistemas estático e dinâmico para o sistema pentano(1) e água(2), obtidos da amostragem da célula de ELL e na de saturação, em cada experimento isotérmico.

Método Estático					
T_{ELL} (°C)	x_1^{ELL} (1ª injeção)	x_1^{ELL} (2ª injeção)	x_1^{ELL} (3ª injeção)	x_1^{ELL} (média)	δ
13,5	5,827E-04	5,761E-04	5,824E-04	5,804E-04	3,727E-06
20,7	5,564E-04	5,768E-04	5,713E-04	5,682E-04	1,055E-05
26,8	5,736E-04	5,836E-04	5,761E-04	5,778E-04	5,204E-06
Método Dinâmico					
T_{Sat} (°C)	x_1^{Sat} (1ª injeção)	x_1^{Sat} (2ª injeção)	x_1^{Sat} (3ª injeção)	x_1^{Sat} (média)	δ
11,9	7,372E-05	7,990E-05	7,196E-05	7,519E-05	4,170E-06
20,0	6,279E-05	6,900E-05	6,805E-05	6,661E-05	3,345E-06
27,0	5,827E-05	6,476E-05	6,537E-05	6,280E-05	3,935E-06

A Figura 4.4 apresenta as curvas de solubilidade obtidas para o sistema pentano(1) e água(2) em função do tempo.

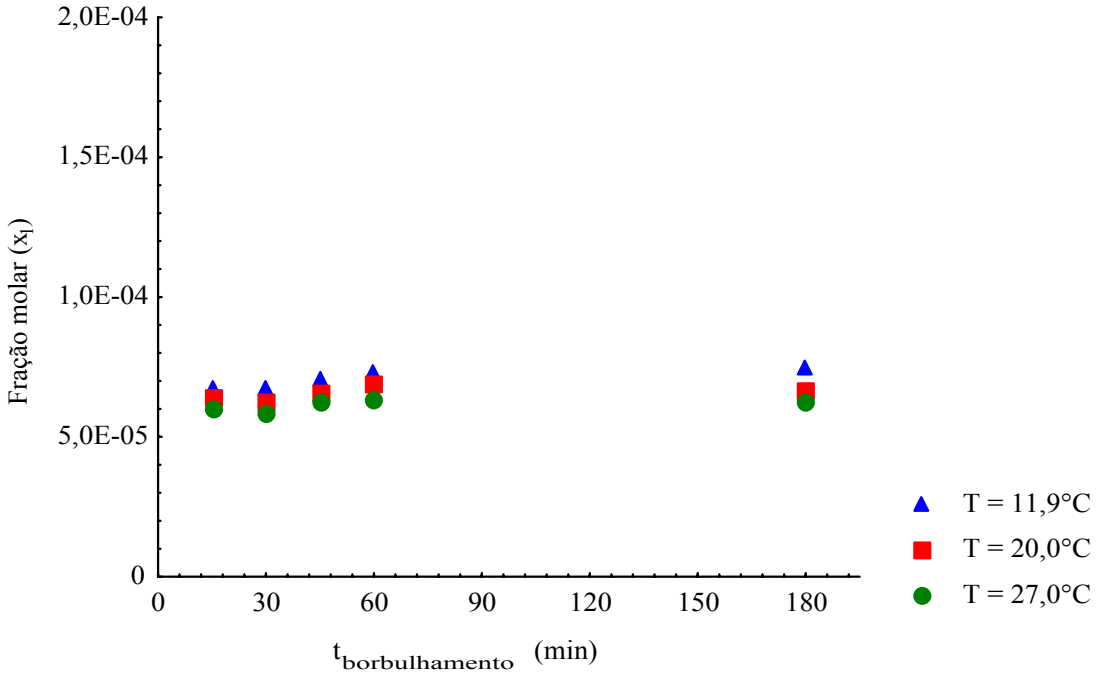

Figura 4.4. Curvas de solubilidade do pentano(1) em água(2) em função do tempo.

Conforme Figura 4.4, o tempo de saturação do sistema pentano(1) e água(2) se deu por volta dos 60 minutos para as três temperaturas: 11,9, 20,0 e 27,0°C.

Os experimentos com o pentano mostraram ser os mais complicados, pelo fato desta substância ser muito volátil, foi necessário reabastecer a célula de composto puro a cada 15 minutos.

4.5. Sistema hexano(1) e água(2)

A Tabela 4.5 apresenta os dados de solubilidade obtidos através dos sistemas estático e dinâmico para o sistema hexano(1) e água (2). Os valores de solubilidade foram obtidos substituindo-se as áreas cromatográficas da Tabela C.5 e as áreas cromatográficas do último ponto de amostragem da Tabela D.5, para a respectiva temperatura em que o experimento foi realizado, na curva de calibração E.5.

Tabela 4.5. Dados de solubilidade dos sistemas estático e dinâmico para o sistema hexano(1) e água(2), obtidos da amostragem da célula de ELL e na de saturação, em cada experimento isotérmico.

Método Estático					
T_{ELL} (°C)	x_1^{ELL} (1ª injeção)	x_1^{ELL} (2ª injeção)	x_1^{ELL} (3ª injeção)	x_1^{ELL} (média)	δ
15,3	2,511E-04	2,456E-04	2,467E-04	2,478E-04	2,910E-06
24,8	2,356E-04	2,513E-04	2,405E-04	2,425E-04	8,033E-06
34,5	2,341E-04	2,357E-04	2,349E-04	2,349E-04	8,000E-07
Método Dinâmico					
T_{Sat} (°C)	x_1^{Sat} (1ª injeção)	x_1^{Sat} (2ª injeção)	x_1^{Sat} (3ª injeção)	x_1^{Sat} (média)	δ
15,0	1,090E-04	1,110E-04	1,054E-04	1,085E-04	2,838E-06
24,9	1,014E-04	9,670E-05	9,679E-05	9,830E-05	2,688E-06
34,2	9,016E-05	8,811E-05	8,400E-05	8,742E-05	3,137E-06

A Figura 4.5 apresenta as curvas de solubilidade obtidas para o sistema hexano(1) e água(2) em função do tempo.

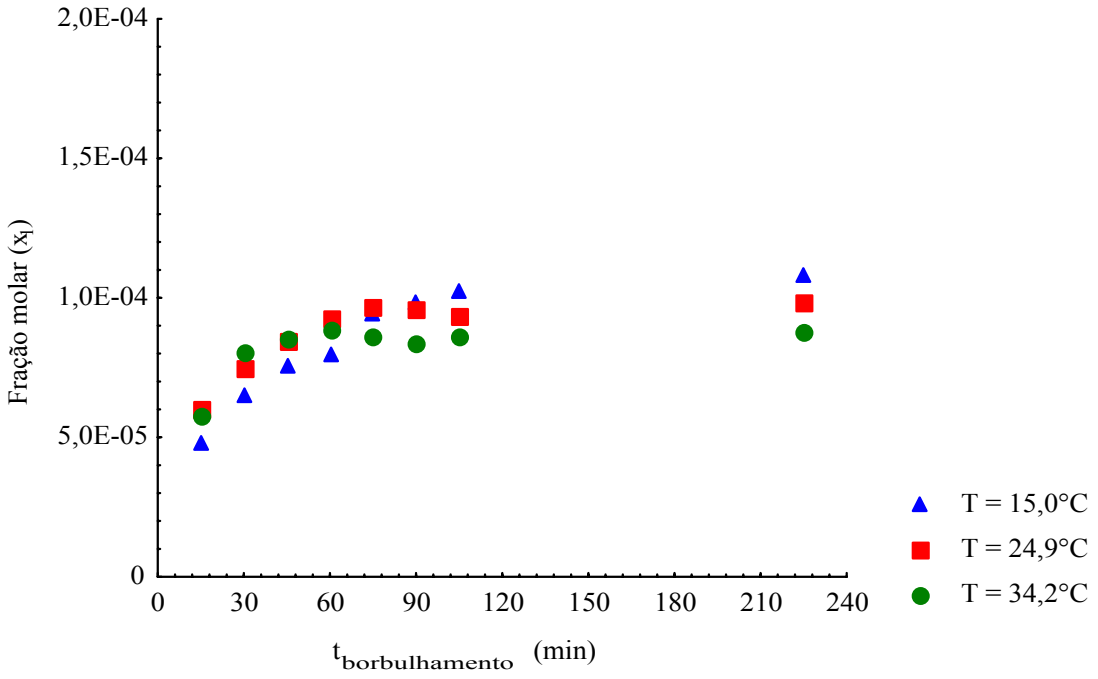

Figura 4.5. Curvas de solubilidade do hexano(1) em água(2) em função do tempo.

De acordo com a Figura 4.5, a saturação do sistema hexano(1) e água(2) ocorreu a partir de 105 minutos para a temperatura de 15,0°C. A saturação ocorreu em torno de 75 minutos na temperatura de 24,9°C e o sistema saturou com 45 minutos para a temperatura de 34,2°C. O sistema evoluiu para a saturação de uma forma semelhante ao 1,2-dicloroetano, diferentemente do tolueno que mostrou oscilações até a saturação.

4.6. Sistema heptano(1) e água(2)

A Tabela 4.6 apresenta os dados de solubilidade obtidos através dos sistemas estático e dinâmico para o sistema heptano(1) e água (2). Os valores de solubilidade foram obtidos substituindo-se as áreas cromatográficas da Tabela C.6 e as áreas cromatográficas do último ponto de amostragem da Tabela D.6, para a respectiva temperatura em que o experimento foi realizado na curva, de calibração E.6.

Tabela 4.6. Dados de solubilidade dos sistemas estático e dinâmico para o sistema heptano(1) e água(2), obtidos da amostragem da célula de ELL e na de saturação, em cada experimento isotérmico.

Método Estático					
T_{ELL} (°C)	x_1^{ELL} (1ª injeção)	x_1^{ELL} (2ª injeção)	x_1^{ELL} (3ª injeção)	x_1^{ELL} (média)	δ
25,2	3,502E-05	3,539E-05	3,587E-05	3,543E-05	4,262E-07
33,0	3,564E-05	3,615E-05	3,593E-05	3,591E-05	2,558E-07
43,0	3,628E-05	3,654E-05	3,607E-05	3,630E-05	2,354E-07
Método Dinâmico					
T_{Sat} (°C)	x_1^{Sat} (1ª injeção)	x_1^{Sat} (2ª injeção)	x_1^{Sat} (3ª injeção)	x_1^{Sat} (média)	δ
24,7	3,500E-05	3,574E-05	3,589E-05	3,554E-05	4,765E-07
33,9	3,576E-05	3,603E-05	3,580E-05	3,586E-05	1,457E-07
44,2	3,612E-05	3,650E-05	3,594E-05	3,619E-05	2,859E-07

A Figura 4.6 apresenta as curvas de solubilidade obtidas para o sistema heptano(1) e água(2) em função do tempo.

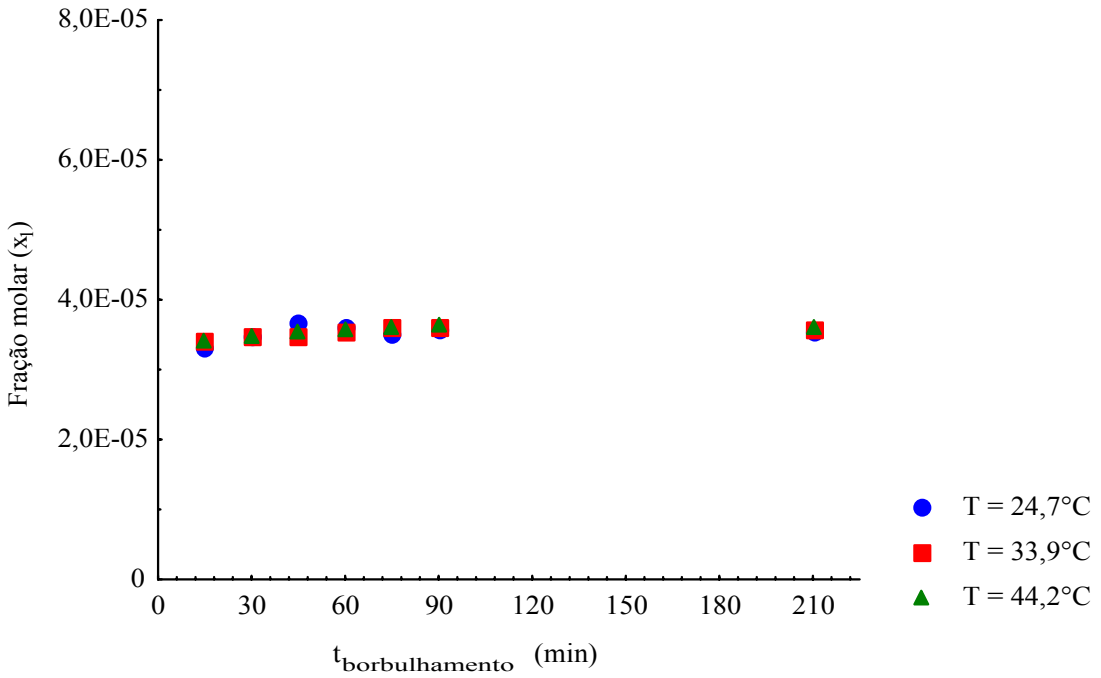

Figura 4.6. Curvas de solubilidade do heptano(1) em água(2) em função do tempo.

Conforme Figura 4.6, em qualquer uma das temperaturas em que os experimentos foram realizados, a saturação do heptano ocorre em uma faixa de 45 a 60 minutos, sendo um dos solutos mais rapidamente solubilizado.

4.7. Análise comparativa dos resultados

Os resultados obtidos de solubilidades, usando o método experimental dinâmico, deste trabalho, os dados de Equilíbrio Líquido-Líquido obtidos, assim como, aqueles publicados na literatura são apresentados na Tabela 4.7. Cabe ressaltar que os dados publicados da literatura e mostrados na Tabela 4.7 foram determinados através de experimentos semelhantes aos de Equilíbrio Líquido-Líquido com metodologia própria, onde os vasos utilizados, os tempos de agitação e repouso e o método de análise, variam de um autor para outro.

Tabela 4.7. Solubilidades (frações molares) de compostos orgânicos em água (MALAGONI et al., 2006).

Soluto	Literatura		Método Estático		Método Dinâmico	
	T	x_1^{Lit}	T_{ELL} (°C)	x_1^{ELL}	T_{Sat} (°C)	x_1^{Sat}
1,2-dicloroetano	10,0	1,957E-03[1]	11,0	1,385E-03	10,4	1,383E-03
	20,0	1,710E-03[2]	20,5	1,335E-03	19,4	1,367E-03
	30,0	1,922E-03[1]	29,1	1,317E-03	29,1	1,333E-03
cloreto de metileno	10,0	2,374E-03[1]	12,2	3,241E-03	10,7	3,225E-03
	20,0	2,896E-03[1]	20,2	3,144E-03	19,9	3,131E-03
	30,0	2,399E-03[1]	28,9	2,448E-03	28,9	2,337E-03
tolueno	15,0	1,040E-04[3]	17,7	1,230E-04	15,3	1,369E-04
	20,0	1,110E-04[4]	19,7	1,338E-04	19,4	1,381E-04
	30,0	1,250E-04[5]	28,6	1,580E-04	28,6	1,505E-04
pentano	10,0	1,070E-05[6]	13,5	5,804E-04	11,9	7,519E-05
	20,0	1,700E-04[4]	20,7	5,682E-04	20,0	6,661E-05
	25,0	9,700E-06[7]	26,8	5,778E-04	27,0	6,280E-05
hexano	16,0	7,615E-06[8]	15,3	2,478E-04	15,0	1,085E-04
	25,0	1,830E-06[6]	24,8	2,425E-04	24,9	9,830E-05
	35,0	2,690E-06[6]	34,5	2,349E-04	34,2	8,742E-05
heptano	25,0	4,780E-07[6]	25,2	3,543E-05	24,7	3,554E-05
	35,0	4,070E-07[6]	33,0	3,591E-05	33,9	3,586E-05
	45,0	4,320E-07[6]	43,0	3,630E-05	44,2	3,619E-05

[1] HOWE et al. (1987); [2] WRIGHT & SANDLER (1992); [3] SANEMASA et al. (1981); [4] KORENMAN & AREFEVA (1977); [5] BOHON & CLAUSSEN (1951); [6] NELSON & DE LIGNY (1968); [7] KRZYZANOWSKA & SZELIGA (1978); [8] DURAND (1948)

Conforme Tabela 4.7, fica evidente que o novo método dinâmico, face aos dados de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL), proporciona resultados semelhantes para a obtenção experimental da solubilidade de um soluto em um solvente. Conforme Tabela 4.7 dados de solubilidade para sistemas com frações molares entre 10^{-7} e 10^{-5} apresentam desvios absolutos maiores quando comparados com a literatura. Pode-se observar, por exemplo, que os dados da literatura reportados na Tabela 4.7 trazem dados de solubilidade para o heptano na ordem de

10^{-7}, quando se utiliza coeficientes de atividade a diluição infinita experimentais para se determinar a solubilidade, a fração molar está na ordem de 10^{-4}, conforme Tabela 2.1. Estas diferenças também podem ser observadas para os n-alcanos pentano e hexano, ou seja, em sistemas altamente diluídos.

Visando satisfazer a meta principal deste trabalho de dissertação, ou seja, a obtenção de um equipamento e de um procedimento experimental seguros para coletar dados de solubilidade, comparou-se os resultados experimentais deste trabalho (visto que não existe teste de consistência termodinâmica) com aqueles publicados por outros pesquisadores e com os valores provenientes da amostragem da fase aquosa na célula de equilíbrio, conforme Tabela 4.7.

A Tabela 4.8 apresenta os desvios absolutos da diferença entre a solubilidade empregando a célula de saturação (x_1^{Sat}) e a solubilidade empregando a célula de equilíbrio líquido-líquido (x_1^{ELL}) e da diferença entre (x_1^{Sat}) e a solubilidade publicada na literatura (x_1^{Lit}).

Tabela 4.8. Desvios absolutos dos sistemas estudados.

Soluto	T (°C)	x_1^{Lit}	T_{ELL} (°C)	x_1^{ELL}	T_{Sat} (°C)	x_1^{Sat}	(x_1^{Sat}-x_1^{ELL})	(x_1^{Sat}-x_1^{Lit})
1,2-dicloroetano	10,0	1,957E-03[1]	11,0	1,385E-03	10,4	1,383E-03	-2,000E-06	-5,740E-04
	20,0	1,710E-03[2]	20,5	1,335E-03	19,4	1,367E-03	3,200E-05	-3,430E-04
	30,0	1,922E-03[1]	29,1	1,317E-03	29,1	1,333E-03	1,600E-05	-5,890E-04
Cloreto de metileno	10,0	2,374E-03[1]	12,2	3,241E-03	10,7	3,225E-03	-1,600E-05	8,510E-04
	20,0	2,896E-03[1]	20,2	3,144E-03	19,9	3,131E-03	-1,300E-05	2,350E-04
	30,0	2,399E-03[1]	28,9	2,448E-03	28,9	2,337E-03	-1,110E-04	-6,200E-05
tolueno	15,0	1,040E-04[3]	17,7	1,230E-04	15,3	1,369E-04	1,390E-05	3,290E-05
	20,0	1,110E-04[4]	19,7	1,338E-04	19,4	1,381E-04	4,300E-06	2,710E-05
	30,0	1,250E-04[5]	28,6	1,580E-04	28,6	1,505E-04	-7,500E-06	2,550E-05
pentano	10,0	1,070E-05[6]	13,5	5,804E-04	11,9	7,519E-05	-5,052E-04	6,449E-05
	20,0	1,700E-04[4]	20,7	5,682E-04	20,0	6,661E-05	-5,016E-04	-1,034E-04
	25,0	9,700E-06[7]	26,8	5,778E-04	27,0	6,280E-05	-5,150E-04	5,310E-05
hexano	16,0	7,615E-06[8]	15,3	2,478E-04	15,0	1,085E-04	-1,393E-04	1,009E-04
	25,0	1,830E-06[6]	24,8	2,425E-04	24,9	9,830E-05	-1,442E-04	9,647E-05
	35,0	2,690E-06[6]	34,5	2,349E-04	34,2	8,742E-05	-1,475E-04	8,473E-05
heptano	25,0	4,780E-07[6]	25,2	3,543E-05	24,7	3,554E-05	1,100E-07	3,506E-05
	35,0	4,070E-07[6]	33,0	3,591E-05	33,9	3,586E-05	-5,000E-08	3,545E-05
	45,0	4,320E-07[6]	43,0	3,630E-05	44,2	3,619E-05	-1,100E-07	3,576E-05

[1] HOWE et al. (1987); [2] WRIGHT & SANDLER (1992); [3] SANEMASA et al. (1981); [4] KORENMAN & AREFEVA (1977); [5] BOHON & CLAUSSEN (1951); [6] NELSON & DE LIGNY (1968); [7] KRZYZANOWSKA & SZELIGA (1978); [8] DURAND (1948)

A Figura 4.7 apresenta os desvios absolutos (x_1^{Sat}-x_1^{ELL}) para cada composto. Foi utilizada a solubilidade obtida, usando-se a célula de saturação (x_1^{Sat}) como variável.

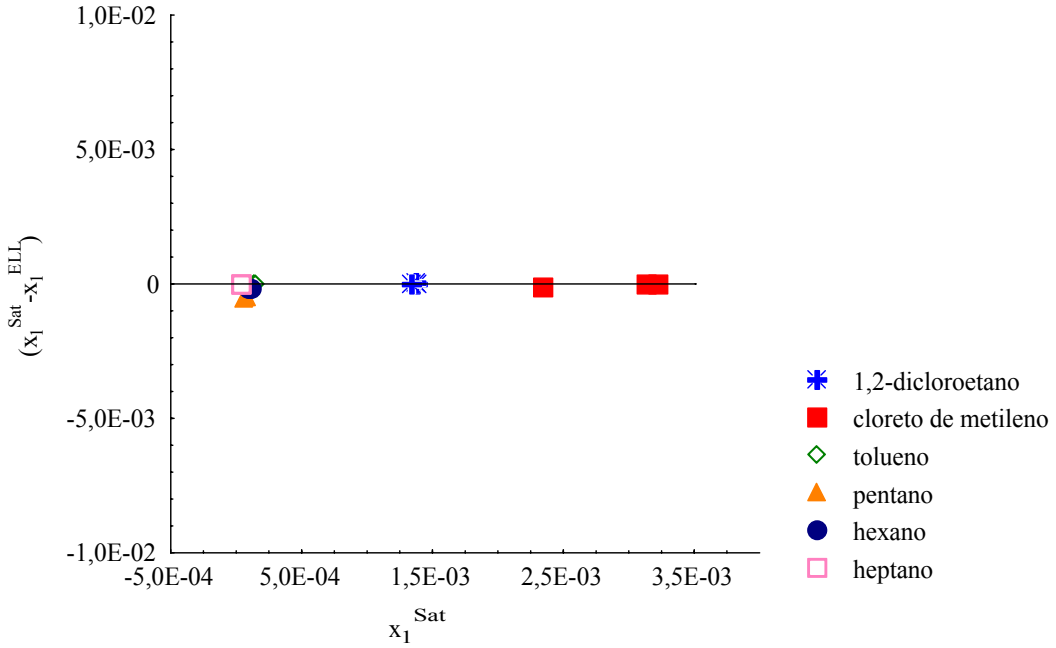

Figura 4.7. Dispersão do desvio absoluto (x_1^{Sat}-x_1^{ELL}) para cada composto.

A Figura 4.8 apresenta os desvios absolutos (x_1^{Sat}-x_1^{Lit}) para cada composto. Foi utilizada também a solubilidade obtida, usando-se a célula de saturação (x_1^{Sat}) como variável.

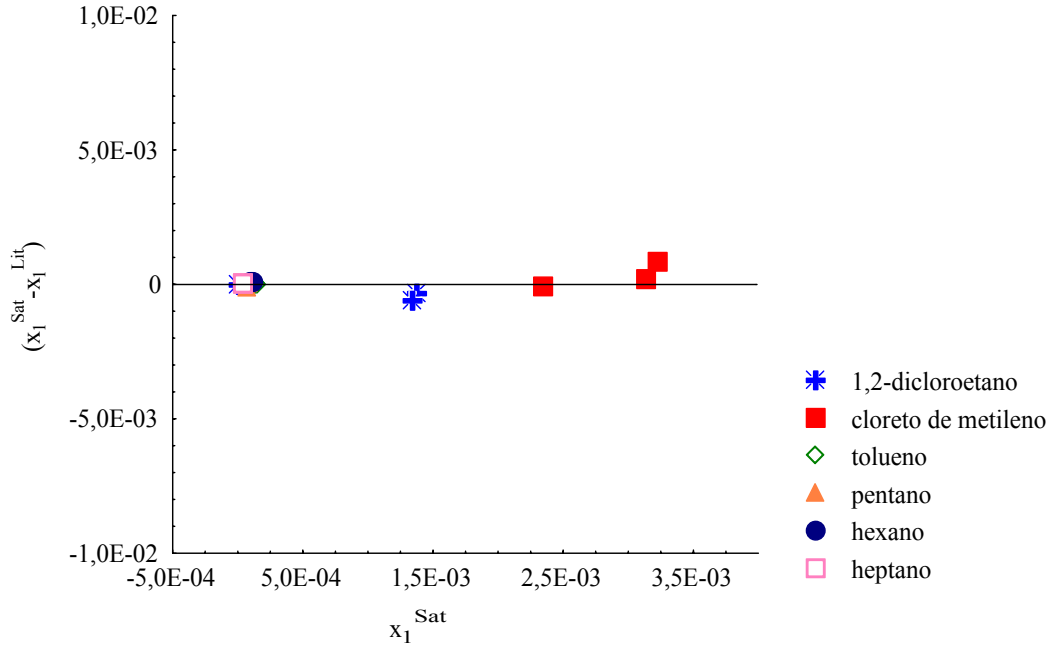

Figura 4.8. Dispersão do desvio absoluto (x_1^{Sat}-x_1^{Lit}) para cada composto.

Os pequenos desvios observados, conforme as Figuras 4.7 e 4.8, recomendam a aplicação do método dinâmico. Recomenda-se que, o tempo de borbulhamento de gás de arraste deva ser observado para o soluto estudado, entretanto, acredita-se que com 90 minutos de borbulhamento (62 $mL.min^{-1}$) associada a uma curva de calibração bem elaborada, proporcionará resultados seguros.

4.8. Equações empíricas de predição de solubilidade

4.8.1. Ajuste de parâmetros a partir dos resultados de cada sistema estudado

Buscou-se, na literatura disponível, equações que, tradicionalmente, foram empregadas para correlacionar dados de solubilidade em função da temperatura. Verificou-se que existem poucos estudos relativos ao desenvolvimento de equações ou modelos para predição e correlação de dados de solubilidade.

Um estudo, a fim de verificar a possibilidade de predizer dados de solubilidade, a partir de equações publicadas na literatura, foi realizado. MARCHE et al. (2003 b, 2004) utilizaram duas equações distintas, para correlacionar dados de solubilidade, em um trabalho, onde se estudaram a solubilidade de n-alcanos (C_6-C_8) e de alquilciclohexanos em água de 30 a 180°C, respectivamente. As Equações 4.1 e 4.2 foram utilizadas por MARCHE et al. (2003 b, 2004), ou seja, a equação utilizada por HEIDMAN et al. (1985) e a equação utilizada por YAWS et al. (1993), respectivamente.

$$ln\, x = A + \frac{B}{T} + C\, ln\, T \qquad \textbf{(4.1)}$$

$$log\, x = A' + \frac{B'}{T} + \frac{C'}{T^2} \qquad \textbf{(4.2)}$$

sendo que:

x = fração molar do soluto em água;

T = temperatura, em Kelvin, da mistura líquida (soluto + solvente).

Observa-se pelas Equações 4.1 e 4.2, que trata-se de ajustes a três parâmetros, portanto, via de regra seriam necessários pelo menos três pontos experimentais do tipo (x,T) para obtenção dos parâmetros. Considerando-se que, neste trabalho, foram determinados,

experimentalmente, três valores de solubilidade em função da temperatura, foi possível correlacionar os resultados e avaliar a performance de cada um dos ajustes.

Na obtenção destes parâmetros foi utilizada a função *Statistics[Nonlinearfit]* do software Maple 9.5. A descrição desta função é a seguinte: considere o ajuste $y = f(x_1, x_2, ..., x_n; a_1, a_2,...a_m)$, onde y é a variável dependente e f é a função ajuste de n variáveis independentes $x_1, x_2, ..., x_n$, e m parâmetros do ajuste $a_1, a_2,...,a_m$. Dados k pontos experimentais, onde cada ponto é um valor numérico de $(n+1)$ para $(x_1, x_2, ..., x_n, y)$, o comando *NonlinearFit* encontra os valores dos parâmetros do ajuste tal que o somatório dos k quadrados residuais é minimizado. O i-ésimo resíduo é um valor de $y - f(x_1, x_2, ..., x_n; a_1, ..., a_m)$ estimado no i-ésimo ponto.

A Tabela 4.9 contém os valores destes parâmetros, ajustados para cada sistema estudado.

Tabela 4.9. Parâmetros das Equações 4.1 e 4.2 para os sistemas estudados.

Compostos	Parâmetros da Eq. (4.1)			Parâmetros da Eq. (4.2)		
	A	B	C	A'	B'	C'
1,2-dicloroetano	80,278	-3663,554	-13,093	-5,959	1737,733	-243508,948
cloreto de metileno	1903,421	-82390,888	-286,609	-67,073	37137,348,	-5338023,859
tolueno	-659,503	28175,781	97,612	18,145	-12708,032	1834419,259
pentano	-463,255	20734,334	67,405	8,979	-8134,108	1254008,569
hexano	195,762	-8261,649	-31,115	-12,229	4459,685	-598886,156
heptano	-8,261	-164,997	-0,251	-4,376	-4,664	-5145,559

Substituindo-se as temperaturas experimentais de equilíbrio lidas no termopar da célula de saturação, apresentadas nas Tabelas 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 e os parâmetros apresentados na Tabela 4.9 para cada sistema estudado, nas Equações 4.1 e 4.2, obtém-se a solubilidade de cada soluto em água, pelo ajuste 1 ($x_1^{Ajuste\ 1}$) e pelo ajuste 2 ($x_1^{Ajuste\ 2}$). Na Tabela 4.10 são apresentados os valores de solubilidade obtidos, utilizando-se as dois ajustes, juntamente com os desvios relativos calculados pelas Equações 4.3 e 4.4.

$$D.R1. = \frac{\left| x_1^{Sat} - x_1^{Ajuste\ 1} \right|}{x_1^{Sat}} x100\% \qquad \textbf{(4.3)}$$

$$D.R2. = \frac{\left| x_1^{Sat} - x_1^{Ajuste\ 2} \right|}{x_1^{Sat}} x100\% \qquad \textbf{(4.4)}$$

sendo que:

D.R1. = desvio relativo (%) entre a fração molar obtida pelo sistema dinâmico e a fração molar obtida pelo ajuste 1;

D.R2. = desvio relativo (%) entre a fração molar obtida pelo sistema dinâmico e a fração molar obtida pelo ajuste 2;

x_1^{Sat}: fração molar do soluto na fase aquosa obtida através do sistema dinâmico;

$x_1^{Ajuste\ 1}$ = fração molar do soluto na fase aquosa obtida pelo ajuste 1 (Equação 4.1);

$x_1^{Ajuste\ 2}$ = fração molar do soluto na fase aquosa obtida pelo ajuste 2 (Equação 4.2).

Tabela 4.10. Resultados obtidos experimentalmente e pelos ajustes de parâmetros para cada sistema estudado.

Soluto	Método Dinâmico		Ajuste 1		Ajuste 2	
	T_{Sat} (K)	x_1^{Sat}	$x_1^{Ajuste\ 1}$	D.R1. (%)	$x_1^{Ajuste\ 2}$	D.R2. (%)
1,2-dicloroetano	283,55	1,383E-03	1,383E-03	0,00	1,383E-03	0,00
	292,55	1,367E-03	1,367E-03	0,00	1,367E-03	0,00
	302,25	1,333E-03	1,333E-03	0,00	1,333E-03	0,00
cloreto de metileno	283,85	3,225E-03	3,225E-03	0,00	3,225E-03	0,00
	293,05	3,131E-03	3,131E-03	0,00	3,131E-03	0,00
	302,05	2,337E-03	2,337E-03	0,00	2,337E-03	0,00
tolueno	288,45	1,369E-04	1,369E-04	0,00	1,369E-04	0,00
	292,55	1,381E-04	1,381E-04	0,00	1,381E-04	0,00
	301,75	1,505E-04	1,505E-04	0,00	1,505E-04	0,00
pentano	285,05	7,519E-05	7,519E-05	0,00	7,519E-05	0,00
	293,15	6,661E-05	6,661E-05	0,00	6,661E-05	0,00
	300,15	6,280E-05	6,280E-05	0,00	6,280E-05	0,00
hexano	288,15	1,085E-04	1,085E-04	0,00	1,085E-04	0,00
	298,05	9,830E-05	9,830E-05	0,00	9,830E-05	0,00
	307,35	8,742E-05	8,742E-05	0,00	8,742E-05	0,00
heptano	297,85	3,554E-05	3,554E-05	0,00	3,554E-05	0,00
	307,05	3,586E-05	3,586E-05	0,00	3,586E-05	0,00
	317,35	3,619E-05	3,619E-05	0,00	3,619E-05	0,00

As solubilidades obtidas pelos ajustes são idênticas àquelas obtidas utilizando o sistema dinâmico (célula de saturação). Isto mostra, que empregando-se as Equações 4.1 e 4.2, e através dos parâmetros apresentados na Tabela 4.9, pode-se predizer a solubilidade do soluto estudado em água, na faixa de temperatura em que os parâmetros foram ajustados.

A seguir são apresentados os gráficos obtidos utilizando-se os dados experimentais e os ajustes para cada sistema estudado. As Figuras 4.9 a 4.14 foram elaboradas utilizando-se o software Maple 9.5.

A Figura 4.9 apresenta o comportamento dos ajustes 1 e 2, juntamente com os pontos experimentais para o sistema 1,2-dicloroetano(1)/água(2) obtidos neste trabalho.

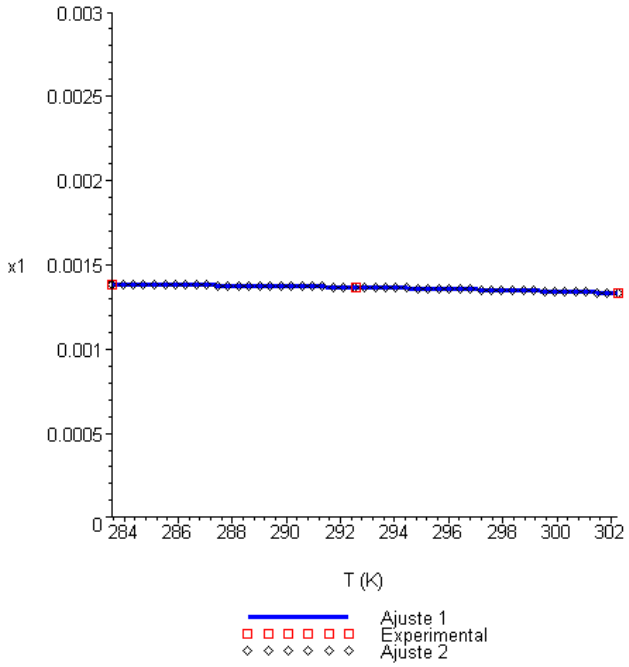

Figura 4.9. Solubilidade em função da temperatura para o sistema 1,2-dicloroetano(1)/água(2).

A Figura 4.10 apresenta o comportamento dos ajustes 1 e 2, juntamente com os pontos experimentais para o sistema cloreto de metileno(1)/água(2) obtidos neste trabalho.

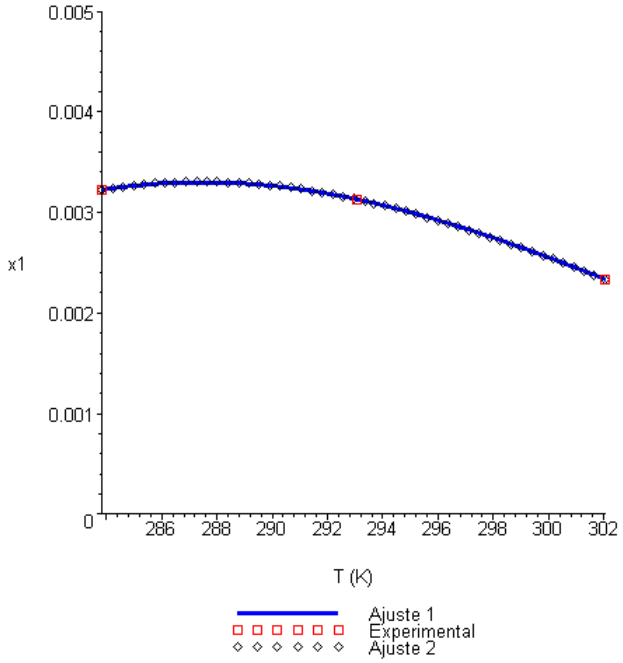

Figura 4.10. Solubilidade em função da temperatura para o sistema cloreto de metileno(1)/água(2).

A Figura 4.11 ilustra o comportamento dos ajustes 1 e 2, juntamente com os pontos experimentais para o sistema tolueno(1)/água(2) obtidos neste trabalho.

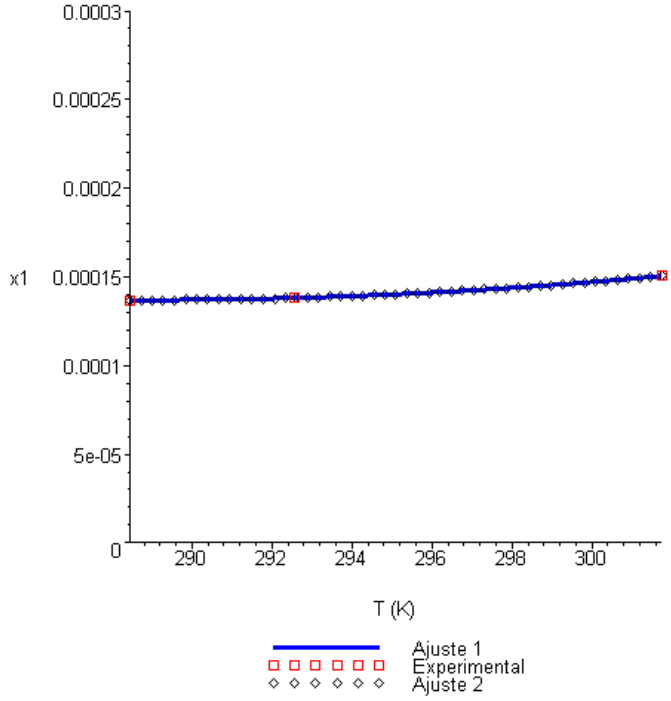

Figura 4.11. Solubilidade em função da temperatura para o sistema tolueno(1)/água(2).

A Figura 4.12 exibe o comportamento dos ajustes 1 e 2, juntamente com os pontos experimentais para o sistema pentano(1)/água(2) obtidos neste trabalho.

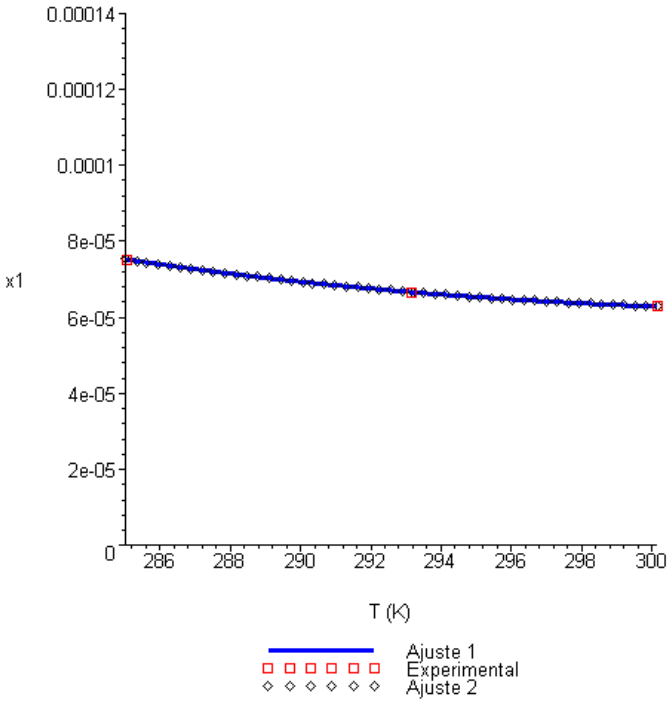

Figura 4.12. Solubilidade em função da temperatura para o sistema pentano(1)/água(2).

A Figura 4.13 mostra o comportamento dos ajustes 1 e 2, juntamente com os pontos experimentais para o sistema hexano(1)/água(2) obtidos neste trabalho.

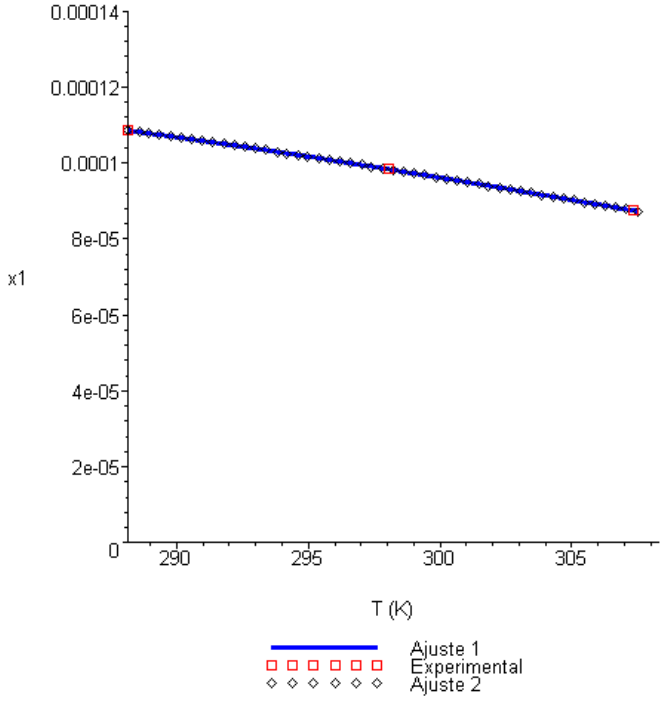

Figura 4.13. Solubilidade em função da temperatura para o sistema hexano(1)/água(2).

A Figura 4.14 apresenta o comportamento dos ajustes 1 e 2, juntamente com os pontos experimentais para o sistema heptano(1)/água(2) obtidos neste trabalho.

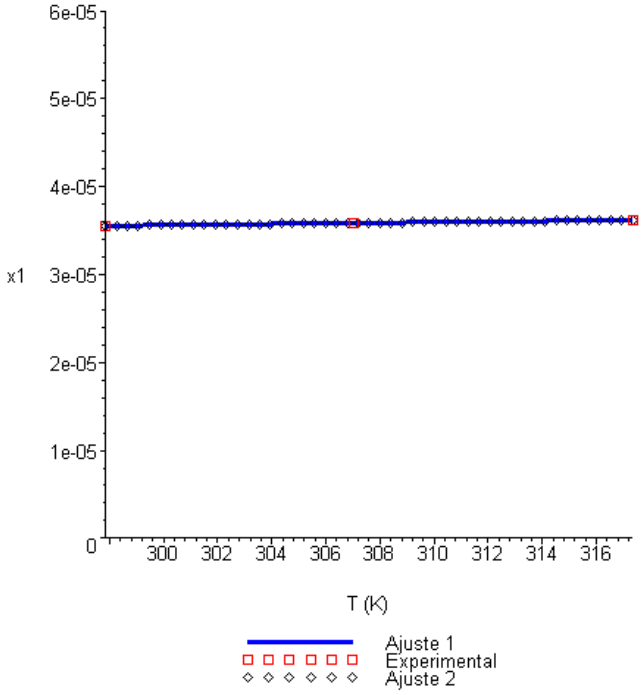

Figura 4.14. Solubilidade em função da temperatura para o sistema heptano(1)/água(2).

De acordo com as Figuras 4.9 a 4.14, pode-se notar o idêntico comportamento dos Ajustes 1 e 2, assim como a inexistência de desvios entre o valor experimental (x_1^{Sat}) e o obtido pelo ajuste dos dados experimentais. Nota-se pela Figura 4.11 que a solubilidade aumentou em função do aumento da temperatura. Nas Figuras 4.10, 4.12 e 4.13, observa-se que a solubilidade diminuiu em função do aumento da temperatura. Nas Figuras 4.9 e 4.14 a solubilidade não variou significativamente com a temperatura do experimento.

4.8.2. Ajuste de parâmetros a partir dos resultados agrupando-se os compostos estudados

Os dados experimentais também foram ajustados, agrupando-se os compostos em classes, a saber: organoclorados e n-alcanos. Utilizando-se a mesma função *Nonlinearfit* do Maple 9.5, os parâmetros dos ajustes foram obtidos conforme pode ser verificados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11. Parâmetros das Equações 4.1 e 4.2 para os organoclorados e n-alcanos.

Compostos	Parâmetros da Eq. (4.1)			Parâmetros da Eq. (4.2)		
	A	B	C	A’	B’	C’
organoclorados	1545,114	-67144,598	-232,746	-54,057	29664,317	-4277728,709
n-alcanos	482,309	-20235,174	-74,419	-23,173	10484,544	-1435558,510

A Tabela 4.12 apresenta as solubilidades obtidas experimentalmente e as solubilidades determinadas pelos ajustes quando as substâncias estudadas são agrupadas. Os desvios relativos entre as solubilidades obtidas utilizando o saturador e os valores preditos pelas Equações 4.1 e 4.2, através dos parâmetros apresentados na Tabela 4.11 e as temperaturas experimentais da célula de saturação, conforme Tabelas 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6, foram calculados através das Equações 4.5 e 4.6.

$$D.R_{S-A1} = \frac{\left| x_1^{Sat} - x_1^{Ajuste1} \right|}{x_1^{Sat}} x100\% \qquad \textbf{(4.5)}$$

$$D.R_{S-A2} = \frac{\left| x_1^{Sat} - x_1^{Ajuste2} \right|}{x_1^{Sat}} x100\% \qquad \textbf{(4.6)}$$

sendo que:

$D.R_{S-A1}$ é o desvio relativo (%) entre a fração molar obtida pelo sistema dinâmico e a fração molar obtida pelo ajuste 1 (HEIDMAN et al., 1985);

$D.R_{S-A2}$ é o desvio relativo (%) entre a fração molar obtida pelo sistema dinâmico e a fração molar obtida pelo ajuste 2 (YAWS et al., 1993).

Tabela 4.12. Resultados obtidos, experimentalmente e pelos ajustes, agrupando as substâncias estudadas.

Compostos agrupados	Método Dinâmico		Ajuste 1		Ajuste 2	
	T_{Sat} (K)	x_1^{Sat}	$x_1^{Ajuste\ 1}$	$D.R_{S-A1}$ (%)	$x_1^{Ajuste\ 2}$	$D.R_{S-A2}$ (%)
1,2-dicloroetano/ cloreto de metileno	283,55	1,383E-03	2,264E-03	63,70	2,27E-03	63,77
	292,55	1,367E-03	2,292E-03	67,67	2,29E-03	67,52
	302,25	1,333E-03	1,828E-03	37,13	1,83E-03	37,21
	283,85	3,225E-03	2,273E-03	29,52	2,27E-03	29,49
	293,05	3,131E-03	2,279E-03	27,21	2,28E-03	27,31
	302,05	2,337E-03	1,841E-03	21,22	1,84E-03	21,18
pentano/ hexano/ heptano	285,05	7,519E-05	8,725E-05	16,04	8,72E-05	16,01
	293,15	6,661E-05	7,709E-05	15,73	7,71E-05	15,79
	300,15	6,280E-05	6,660E-05	6,05	6,66E-05	6,00
	288,15	1,085E-04	8,372E-05	22,84	8,38E-05	22,79
	298,05	9,830E-05	6,984E-05	28,95	6,98E-05	28,97
	307,35	8,742E-05	5,536E-05	36,67	5,53E-05	36,74
	297,85	3,554E-05	7,014E-05	97,36	7,01E-05	97,33
	307,05	3,586E-05	5,583E-05	55,69	5,58E-05	55,52
	317,35	3,619E-05	4,068E-05	12,41	4,08E-05	12,68

Os valores dos desvios relativos apresentados na Tabela 4.12 encontram-se entre 6,00 e 98,00%, mostrando que os ajustes disponíveis não se prestam para representar uma classe específica de compostos. Por outro lado, o ajuste das constantes, para ambas as equações, empregando-se cada sistema individualmente, nos leva a concluir que ambas são apropriadas e confiáveis para se obter a solubilidade de um composto dentro da faixa em que os parâmetros foram ajustados.

A Figura 4.15 apresenta a curva de solubilidade em função da temperatura, para o grupo organoclorados. As Figuras 4.15 e 4.16 também foram elaboradas utilizando-se o software Maple 9.5.

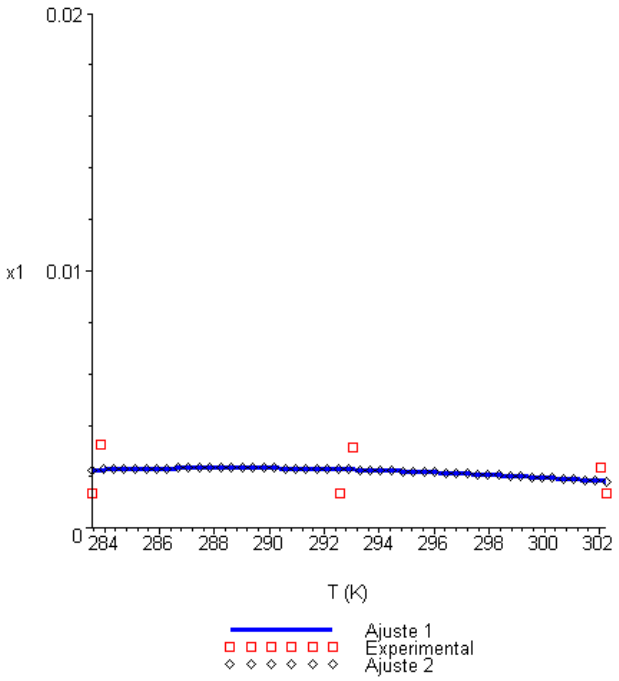

Figura 4.15. Solubilidade em função da temperatura para os organoclorados(1)/água(2).

A Figura 4.16 apresenta os ajustes e os valores experimentais para os n-alcanos estudados.

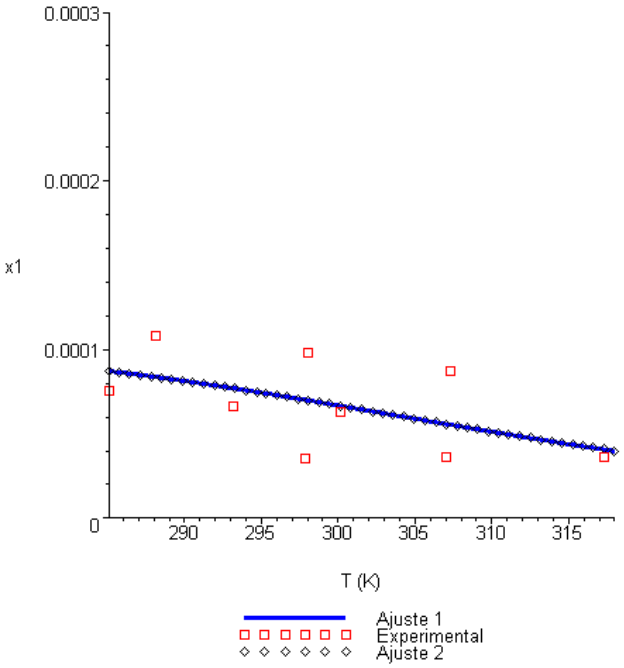

Figura 4.16. Solubilidade em função da temperatura para os n-alcanos(1)/água(2).

De acordo com as Figuras 4.15 e 4.16, pode-se notar o idêntico comportamento dos Ajustes 1 e 2, assim como os altos desvios observados entre o valor experimental (x_1^{Sat}) e o obtido pela equação através do ajuste de parâmetros para os compostos agrupados.

5. CONCLUSÃO E SUGESTÕES

.

5.1. Conclusão

- Um novo método é apresentado, baseado na saturação de um solvente com um soluto para obtenção de valores de solubilidade para sistemas diluídos.

- A rapidez com que se pode obter um resultado experimental pode ser considerada o grande mérito deste trabalho. Dependendo do soluto para o qual se deseja o valor de solubilidade, o experimento pode durar apenas 1 hora, incluindo-se a análise cromatográfica. Isso é extremamente vantajoso em relação às tradicionais medidas experimentais empregando uma célula de Equilíbrio Líquido-Líquido, cujos experimentos duram em torno de 7 horas.

- Os baixos desvios absolutos obtidos recomendam a utilização do equipamento e método para obtenção do valor experimental de solubilidade. Especial atenção é recomendada quanto ao tempo gasto para atingir a saturação, que em última análise deve ser pesquisada para cada soluto, em particular.

- As equações de predição de solubilidade utilizadas nos ajustes dos dados experimentais apresentam valores de solubilidades idênticos quando se obtém os parâmetros dos ajustes para cada sistema estudado individualmente mostrando que não há diferença entre ambos. A tentativa de se correlacionar os dados de solubilidade como em função da temperatura para os grupos organoclorados e n-alcanos não apresentou um bom ajuste quando comparados com os dados experimentais obtidos neste trabalho.

5.2. Sugestões

Este trabalho pode ter continuidade com a exploração efetiva dos seguintes itens:

1) Testar o sistema dinâmico para mais sistemas químicos (soluto/solvente) e em maiores faixas de temperaturas, entretanto, deve-se ter clareza que se deve observar o comportamento de cada substância em relação à possível mudança de fase na temperatura estudada. A realização destes estudos também irá requerer um banho termostático que opere com fluido de trabalho especial, por exemplo, etileno glicol + água.

2) Verificar a capacidade de obtenção experimental, assim como a predição de dados de solubilidade a diluição infinita para sistemas ternários, ou seja, de um soluto numa mistura de dois solventes miscíveis.
3) Buscar na literatura, ou determinar experimentalmente, dados de solubilidade de um soluto numa mistura de solventes visando testar as equações empíricas para a predição destes valores de solubilidade.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

.

ALESSI, P.; FERMEGLIA, M.; KIKIC, I. Significance of dilute regions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 70, p. 239-250, 1991.

ANDERSSON, T. A.; HARTONEN, K. M.; RIEKKOLA, M.-L. Solubility of acenaphthene, anthracene, and pyrene in water at 50°C to 300°C. **J. Chem. Eng. Data**, v. 50, p. 1177-1183, 2005.

BERGMANN, D. L.; ECKERT, C. A. Measurement of limiting activity coefficients for aqueous systems by differential ebulliometry. **Fluid Phase Equilibria**, v. 63, p. 141-150, 1991.

BERNARDES, E. A.; BRUNETTO, R. S.; FRANCO JÚNIOR, M. R. Coeficientes de atividades a diluição infinita aplicados ao estudado da poluição aquática. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 15º, 2004, Curitiba. **Anais do XV COBEQ** Curitiba: UFPR, 2004. p. 1-8.

BOHON, R. L.; CLAUSSEN, W. F. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 73, p. 1571-1578, 1951 (retirado do NIST, 2006).

BRUNETTO, R. S.; FRANCO JÚNIOR, M. R. Determinação experimental da solubilidade de substâncias tóxicas ao meio ambiente aquoso. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA USP, 12º, 2004, São Paulo. **Anais de Resumo do 12 º SICUSP: USP**, 2004.

CETESB. 2006. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – Ciência e Tecnologia a Serviço do Meio Ambiente. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/produto_consulta_nome.asp>. Acesso em 22 ago 2006.

CHAPOY, A.; COQUELET, C.; RICHON, D. Solubility measurement and modeling of water in the gas phase of the metane/water binary system at temperatures from 283.08 to 318.12 K and pressures up to 34.5 MPa. **Fluid Phase Equilibria**, v. 214, p. 101-117, 2003.

CHAPOY, A.; MOHAMMADI, A. H.; RICHON, D.; TOHIDI, B. Gas solubility measurement and modeling for methane-water and methane-ethane-n-butane-water systems at low temperature conditions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 220, p. 113-121, 2004 a.

CHAPOY, A.; MOKRAOUI, S.; VALTZ, A.; RICHON, D.; MOHAMMADI, A. H.; TOHIDI, B. Solubility measurement and modeling for the system propane-water from 277.62 to 368.16 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 226, p. 213-220, 2004 b.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. 1997. Introdução a métodos cromatográficos. p. 143-144, 154.

CURREN, M. S. S.; KING, J. W. Solubility of triazine pesticides in pure and modified subcritical water. **Anal. Chem.,** v. 73, p. 740-745, 2001.

DHIMA, A.; HEMPTINNE, J-C. DE; JOSE, J. Solubility of hydrocarbons and CO_2 mixtures in water under high pressure. **Ind. Eng. Chem. Res.,** v. 38, p. 3144-3161, 1999.

DOHÁNYOSOVÁ, P.; DOHNAL, V.; FENCLOVÁ, D. Temperature dependence of aqueous solubility of anthracenes: accurate determination by a new generator column apparatus. **Fluid Phase Equilibria**, v. 214, p. 151-167, 2003.

DUBBS, M. D.; GUPTA, R. B. Solubility of vitamin E (α-tocopherol) and vitamin K_3 (menadione) in ethanol-water mixtures. **J. Chem. Eng. Data**, v. 43, p. 590-591, 1998.

DURAND, R. **C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.**, v. 226, p. 409, 1948 (citado por SORENSEN & ARLT, 1979).

ECKERT, C. A.; SHERMAN, S. R. Measurement and Prediction of limiting activity coefficients. **Fluid Phase Equilibria**, v.116, p.333-342, 1996.

FINIZIO, A.; DI GUARDO, A. Estimating temperature dependence of solubility and octanol-water partition coefficient for organic compounds using RP-HPLC. **Chemosphere**, v. 45, p. 1063-1070, 2001.

FRANCO JÚNIOR, M. R. **Medidas de equilíbrio líquido-vapor pelo método do arraste.** 1998. 220p. Tese de Doutorado, Departamento de Processos Químicos, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

GMEHLING, J.; ONKEN, U.; ARLT, W. 1980. Vapor-liquid equilibrium data; Collection-Aqueous-Organic systems, (supplement 1) – Chemistry Data Series Vol. 1-Pate 1a, 1980

HAO, H. X.; WANG, J. K.; WANG, Y. L. Solubility of dexamethasone sodium phosphate in different solvents. **J. Chem. Eng. Data**, v. 49, p. 1697-1698, 2004 (citado por WANG & CHENG, 2005).

HEIDMAN, J. L.; TSONOPOULOS, C.; BRADY, C. J.; WILSON, G. M. High temperature mutual solubilities of hydrocarbons and water. part II: ethylbenzene, ethylcyclohexane and n-octane. **AICHE J.**, v. 31, n. 3, p. 376-384, 1985 (citado por MARCHE et al., 2004).

HONG, C.-S.; QIAO, H. Generator column determination of aqueous solubilities for non-ortho and mono-ortho substituted polychlorinated biphenyls. **Chemosphere**, v. 31, p. 4549-4557, 1995.

HOWE, G. B.; MULLINS, M. E.; ROGERS, T. N. **AFESC Tyndall Air Force Base**, Report ESL-TR-86-66, Vol. 1, Florida, Sept. 1987, 86 p. (AD-A188 571) (retirado do NIST, 2006).

JAMES, A. T.; MARTIN, A. J. P. **Biochem. J.**, v. 50, p. 679, 1952 (citado por COLLINS et al., 1997).

JENNINGS, D. W.; WEISPFENNIG, K. Experimental solubility data of various n-alkane waxes: effects of alkane chain length, alkane odd versus even carbon number structures, and solvent chemistry on solubility. **Fluid Phase Equilibria**, v. 227, p. 27-35, 2005.

JOU, F.-Y.; MATHER, A. E. Solubility of propylene in aqueous alkanolamine solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 217, p. 201-204, 2004.

KOJIMA, K.; ZHANG, S.; HIAKI, T. Measuring methods of infinite dilution activity coefficients and a database for systems including water. **Fluid Phase Equilibria**, v. 131, p. 145-179, 1997.

KORENMAN, I. M.; AREFEVA, R. P. **Patent USSR**, 553 524, 1977.04.05 C.A. 87:87654 (retirado do NIST, 2006).

KRZYZANOWSKA, T.; SZELIGA, J. **Nafta (Katowice)**, v. 12, p. 413-417, 1978 (retirado do NIST, 2006).

LI, J.; DALLAS, A. J.; EIKENS, D. I.; CARR, P. W.; BERGMANN, D. L.; HAIT, M. J.; ECKERT, C. A. Measurement of large infinite dilution activity coefficients of nonelectrolytes in water by inert gas stripping and gas chromatography. **Anal. Chem.**, v. 65, p. 3212-3218, 1993.

MACKAY, D. Multimedia Environmental Models; the fugacity approach. Lewis: Chelsea, MA. 1991 (citado por SANDLER, 1999).

MALAGONI, R. A.; FREITAS, A. C. S.; MARQUES, F. da S.; FRANCO JÚNIOR, M. R. Determinação experimental da solubilidade de orgânicos em água. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 16º, 2006, Santos. **Anais do XVI COBEQ** Lorena: USP/FAENQUIL, 2006. p. 1-8 (aceito).

MARCHE, C.; DELÉPINE, H.; FERRONATO, C.; JOSE, J. Apparatus for the on-line gc determination oh hydrocarbon solubility in water: benzene and cyclohexane from 70°C to 150°C. **J. Chem. Eng. Data**, v. 48, p. 398-401, 2003 a.

MARCHE, C.; FERRONATO, C.; JOSE, J. Solubilities of n-alkanes (C_6 to C_8) in water from 30°C to 180°C. **J. Chem. Eng. Data**, v. 48, p. 967-971, 2003 b.

MARCHE, C.; FERRONATO, C.; JOSE, J. Solubilities of alkylcyclohexanes in water from 30°C to 180°C. **J. Chem. Eng. Data**, v. 49, p. 937-940, 2004.

MILLER, D. J.; HAWTHORNE, S. B. Method for determining the solubilities of hydrophobic organics in subcritical water. **Anal. Chem.,** v. 70, n. 8, p. 1618-1621, 1998.

MILLER, D. J.; HAWTHORNE, S. B.; GIZIR, A. M.; CLIFFORD, A. A. Solubility of polycyclic hydrocarbons in subcritical water from 298 K to 498 K. **J. Chem. Eng. Data**, v. 43, p. 1043-1047, 1998.

MILLER, D. J.; HAWTHORNE, S. B. Solubility of liquid organics of environmental interest in subcritical (hot/liquid) water from 298 K to 473 K. **J. Chem. Eng. Data**, v. 45, p. 78-71, 2000 a.

MILLER, D. J.; HAWTHORNE, S. B. Solubility of liquid organic flavor and fragrance compounds in subcritical (hot/liquid) water from 298 K to 473 K. **J. Chem. Eng. Data**, v. 45,p. 315-318, 2000 b.

MOORE, R. C.; MESMER, R. E.; SIMONSON, J. M. Solubility of potassium carbonate in water between 384 and 529 K measured using the synthetic method. **J. Chem. Eng. Data**, v. 42, p. 1078-1081, 1997.

NELSON H. D.; DE LIGNY, C. L. **Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.**, v.87, p.528, 1968 (citado por SORENSEN & ARLT, 1979).

NIST. 2006. National Institute of Standards and Technology. Disponível em: <http://srdata.nist.gov/solubility>. Acesso em 17 fev 2006.

OCHI, K.; SAITO, T.; KOJIMA, K. Determination of solubilities of polymers in solvents by a laser scattering technique. **Fluid Phase Equilibria**, v. 158-160, p. 847-855, 1999.

OLIVEIRA, M. L. N. **Desenvolvimento de um equipamento para o estudo do equilíbrio líquido-líquido.** 2004. 69p. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2004.

ORBEY H.; SANDLER, S. I. Relative Measurements of Activity Coefficients at Infinite Dilution by Gas Chromatography. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 30, p. 2006-2011, 1991.

PHELAN, J. M.; BARNETT, J. L. Solubility of 2,4-dinitrotoluene and 2,4,6-trinitrotoluene in water. **J. Chem. Eng. Data**, v. 46, p. 375-376, 2001.

PINHO, S. P.; MACEDO, E. A. Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in water, methanol, ethanol, and their mixed solvents. **J. Chem. Eng. Data**, v. 50, p. 29-32, 2005.

PINO-GARCIA, O.; RASMUSON, A. C. Solubility of lobenzarit disodium salt in ethanol-water mixtures. **J. Chem. Eng. Data**, v. 43, p. 681-682, 1998.

PIVIDAL, K. A.; BIRTIGH, A.; SANDLER, S. I. Infinite dilution activity coefficients for oxygenate systems determined using a differential static cell. **J. Chem. Eng. Data**, v. 37, p. 484-487, 1992.

POULSON, S. R.; HARRINGTON, R. R.; DREVER, J. I. The solubility of toluene in aqueous salt solutions. **Talanta**, v. 48, p. 633-641, 1999.

RAN, Y.; HE, Y.; YANG, G.; JOHNSON, J. L. H.; YALKOWSKY, S. H. Estimation of aqueous solubility of organics compounds by using the general solubility equation. **Chemosphere**, v. 48, p. 487-509, 2002.

REZA, J.; TREJO, A.; VERA-ÁVILA, L. E. Determination of the temperature dependence of water solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbons by a generator column-on-line solid-phase extraction-liquid chromatographic method. **Chemosphere**, v. 47, p. 933-945, 2002.

RO, K. S.; VENUGOPAL, A.; DEAN ADRIAN, D.; CONSTANT, D.; QAISI, K.; VALSARAJ, K. T.; THIBODEAUX, L. J.; ROY, D. Solubility of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in water. **J. Chem. Eng. Data**, v. 41, p. 758-761, 1996.

SANDLER, S. I. 1989. Chemical and Engineering Thermodynamics. 2ª edition. **John Wiley & Sons**.

SANDLER, S. I. Unusual chemical thermodynamics. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 31, p. 3-24, 1999.

SANEMASA, I.; ARAKI, M.; DEGUCHI, T.; NAGAI, H. **Chem. Lett.**, p. 225-228, 1981 (retirado do NIST, 2006).

SILVA, A. M.; PINHEIRO, M. S. de F.; FRANÇA, M. N. 2006. Guia para normalização de trabalhos técnico-científicos: projetos de pesquisa, trabalhos acadêmicos, dissertações e teses. 5ª ed. rev. e ampl. – Uberlândia: **Universidade Federal de Uberlândia**.

SORENSEN, J. M.; ARLT, W. Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection, Binary Systems, vol. V, part 1, **Dechema Chem. Data Series**. Frankfurt, 1979.

STENGER, V. A.; VAN EFFEN, R. M.; WALKER, L. C. Solubility of calcium bromate in water. **J. Chem. Eng. Data**, v. 47, p. 618-619, 2002.

STRAGEVITCH, L. **Equilíbrio líquido-líquido de misturas de não-eletrólitos.** 1997. 360p. Tese de Doutorado, Departamento de Processos Químicos, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997 (citado por OLIVEIRA, 2004).

TRYPUC, M.; BIALOWICZ, K. Solubility of NH_4VO_3 in water + ammonia. **J. Chem. Eng. Data**, v. 42, p. 318-320, 1997.

TSAVAS, P.; POLYDOROU, S.; VOUTSAS, E. C.; MAGOULAS, K. G.; NARAGHI, K.; HALLING, P. J. Sucrose solubility in mixtures of water, alcohol, ester, and acid. **J. Chem. Eng. Data**, v. 47, p. 513-517, 2002.

TSE, G.; ORBEY, H.; SANDLER, S. I. Infinite dilution activity coefficients and henry's law coefficients of some priority water pollutants determined by a relative gas chromatographic method. **Environ. Sci. Technol.**, v. 26, p. 2017-2022, 1992.

VALDERRAMA, J. O. **J. Chem. Eng. Jpn.,** v. 231, p. 87-91, 1990 (citado por CHAPOY et al., 2004a).

VAN HAELST, A. G.; ZHAO, Q.; VAN DER WIELEN, F. W. M.; GOVERS, H.A.J. Determination of aqueous solubilities of tetrachlorobenzyltoluenes individually and in a mixture by a modified generator column technique. **Chemosphere**, v. 33, p. 257-264, 1996.
WALAS, S. M. 1985. Phase Equilibria in Chemical Engineering. **Butterworth Publishers.**

WANG, L. C.; WANG, F. A. Solubility of niacin in 3-picoline + water from 287.65 to 359.15 K. **J. Chem. Eng. Data**, v. 49, p. 155-156, 2004 (citado por WANG & CHENG, 2005).

WANG, L.-H.; CHENG, Y.-Y. Solubility of puerarin in water, ethanol, and acetone from (288.2 to 328.2) K. **J. Chem. Eng. Data**, v.50, p. 1375-1376, 2005.

WIKIPEDIA. 2005. A enciclopédia livre. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Solubilidade>. Acesso em 24 abr 2005.

WRIGHT, D. A.; SANDLER, S. I.; DEVOLL, D. **Environ. Sci. Technol.**, v. 26, p. 1828-1831, 1992 (retirado do NIST, 2006).

YANG, Y.; MILLER, D. J.; HAWTHORNE, S. B. Toluene solubility in water and organic partitioning from gasoline and diesel fuel into water at elevated temperatures and pressures. **J. Chem. Eng. Data**, v. 42, p. 908-913, 1997.

YAWS, C. L.; LIN, X.; BU, L. The water solubility of naphtenes. **Chem. Eng.**, p. 122-123, 1993 (citado por MARCHE et al., 2004).

ZHAO, J. H.; WANG, L. C.; XU, H. S.; SONG, C. Y.; WANG, F. A. Solubilities of p-aminophenol in sulfuric acid + water from (285.15 to 362.80) K. **J. Chem. Eng. Data**, published online mar 29, http://dx.doi.org/10.1021/je049552d (citado por WANG & CHENG, 2005).

ANEXO I. Cromatografia gasosa

.

Gases ou substâncias volatilizáveis segundo COLLINS et al. (1997) podem ser separados utilizando-se a técnica denominada "Cromatografia gasosa". A separação baseia-se na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa).

A amostra, através de um sistema de injeção, é introduzida em uma coluna contendo a fase estacionária. O uso de temperaturas convenientes (COLLINS et al., 1997) no local de injeção da amostra e na coluna possibilita a vaporização destas substâncias que, de acordo com suas propriedades e as da fase estacionária, são retidas por tempos determinados e chegam à saída da coluna com tempos diferentes. O uso de um detector adequado na saída da coluna torna possível a detecção e quantificação destas substâncias.

Algumas técnicas semelhantes à cromatografia gasosa aparecem desde 1930, no entanto, seu desenvolvimento só foi acelerado depois da introdução da cromatografia gás líquido, por JAMES & MARTIN (1952) apud COLLINS et al. (1997). O interesse pela cromatografia gasosa fez com que houvesse um grande desenvolvimento de equipamentos e métodos, e hoje ela tornou-se uma técnica comum, presente na maioria dos laboratórios que utilizam a análise química.

A cromatografia gasosa é uma técnica com um poder de resolução excelente, tornando possível, muitas vezes, a análise de dezenas de substâncias de uma mesma amostra (COLLINS et al., 1997). Um dos principais motivos que tornam a cromatografia gasosa de uso bastante acentuado é a sua sensibilidade. Dependendo do tipo de substância analisada e do detector empregado, consegue-se detectar cerca de 10^{-12} g. Essa sensibilidade faz com que haja necessidade de apenas pequenas quantidades de amostra, o que em certos casos, é um fator crítico e limita a utilização de outras técnicas. É importante salientar ainda que a cromatografia gasosa é excelente como técnica quantitativa, sendo possível a obtenção de resultados quantitativos em concentrações que variam de picogramas a miligramas.

Se de um lado a cromatografia gasosa apresenta todas estas vantagens, por outro lado, apresenta alguns inconvenientes. Esta técnica pode ser empregada na análise de substâncias voláteis e estáveis termicamente, caso contrário, há necessidade de se formar um derivado com estas características, o que nem sempre é viável. A análise cromatográfica isoladamente é rápida, podendo ser efetuada em minutos. No entanto, na maioria das vezes há

necessidade de etapas de preparação da amostra, antes que ela possa ser analisada, para que não haja interferências durante a análise e contaminação da coluna cromatográfica. Às vezes, esta etapa de preparação é longa e complexa, aumentando em muito o tempo e o custo da análise (COLLINS et al., 1997). Além disso, a cromatografia gasosa não é uma técnica qualitativa eficiente, necessitando, muitas vezes, de técnicas auxiliares para a identificação segura das substâncias presentes na amostra. Outro fator negativo refere-se à possibilidade de utilização da cromatografia gasosa como técnica preparativa, apenas na faixa de microgramas e miligramas.

A injeção de amostras líquidas pode ser feita usando-se micro-seringas e, mais raramente válvulas. A injeção através de um septo, com o emprego de micro-seringas, é bastante reprodutível ± 1% (COLLINS et al., 1997). O septo, construído de silicone e/ ou teflon, pode apresentar dois tipos de problemas: vazamentos, devido a injeções repetidas, o que faz com que haja a necessidade de trocas periódicas do mesmo e sangria, causando instabilidades na linha de base e aparecimento de picos fantasmas, quando se utiliza a programação de temperatura.

APÊNDICE A. Dimensões das células utilizadas para determinação dos dados experimentais

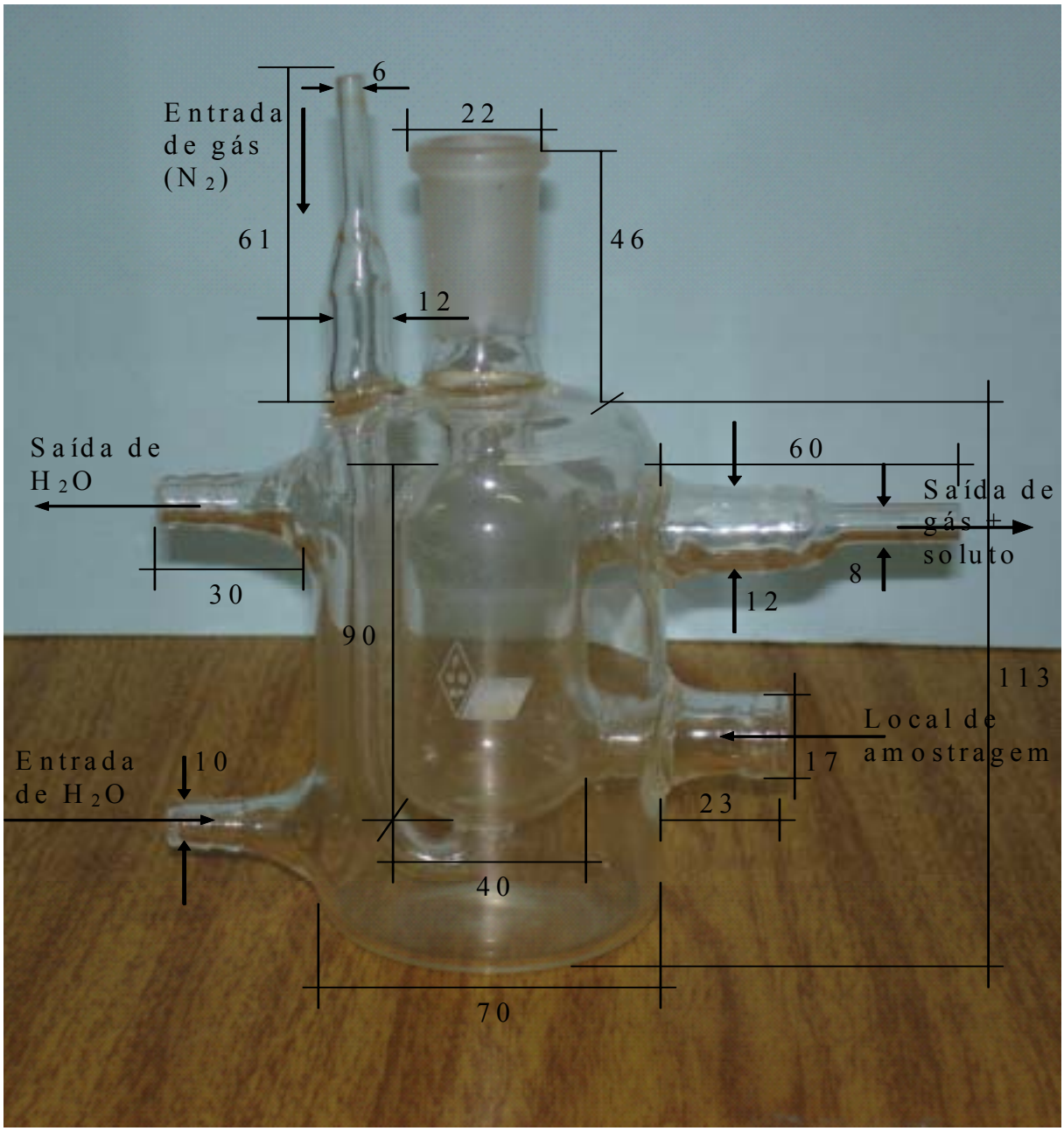

Figura A.1. Dimensões, em milímetros, da célula de composto puro (BRUNETTO & FRANCO JÚNIOR, 2004).

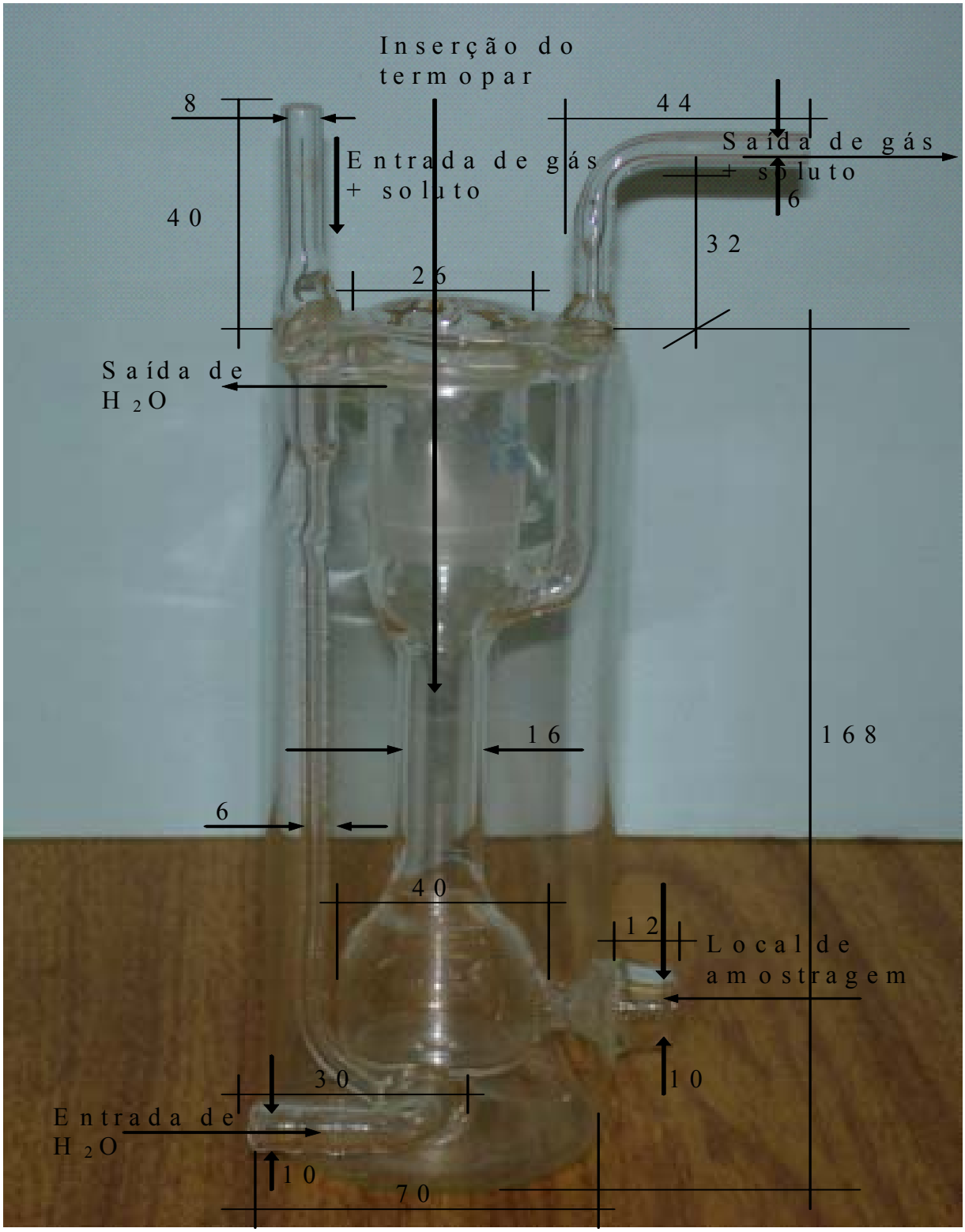

Figura A.2. Dimensões, em milímetros, da célula de saturação (FRANCO JÚNIOR, 1998; BRUNETTO & FRANCO JÚNIOR, 2004).

APÊNDICE B. Calibração dos termopares

Com o objetivo de determinar as equações de calibração, para os sensores de temperatura acoplados a indicadores da marca Full Gauge do tipo TIC-17 RGT com variação de temperatura de 0,1°C, foi montado um aparato laboratorial conforme a Figura B.1.

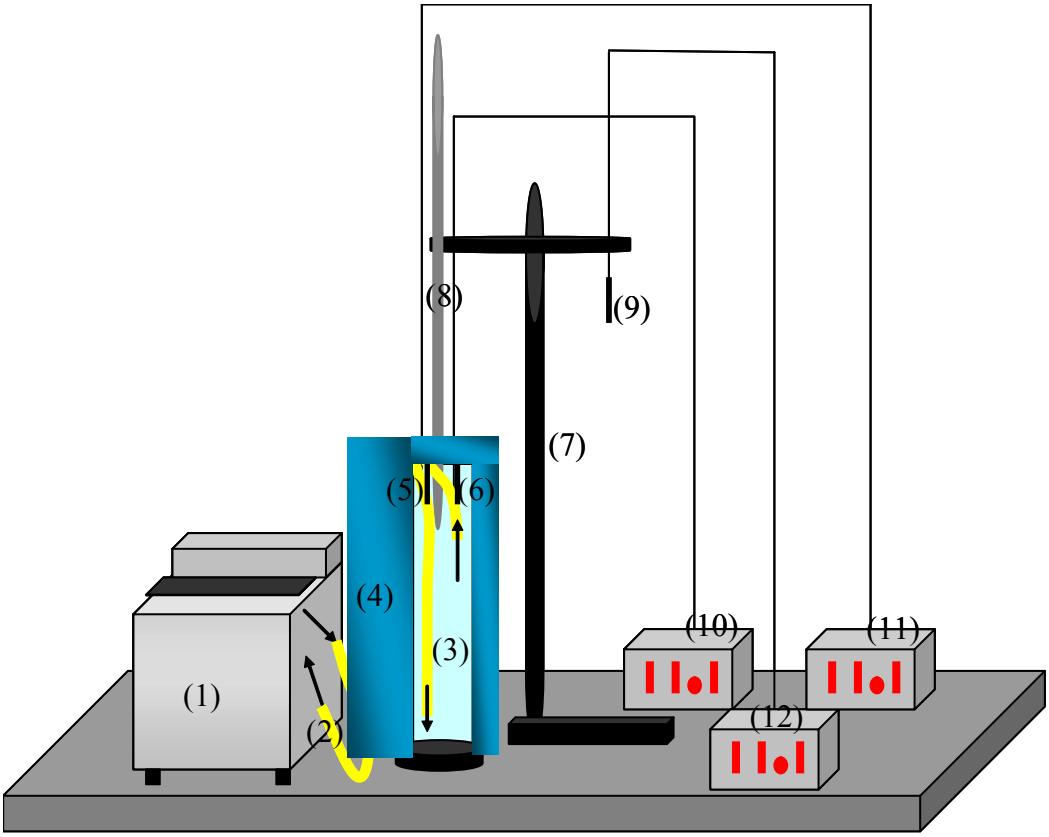

Figura B.1. Aparato laboratorial. (1) – banho termostático; (2) – mangueiras de látex; (3) – proveta de 1L; (4) – isolamento de isopor; (5, 6 e 9) – termopares; (7) – suporte; (8) – termômetro padrão; (10, 11 e 12) – indicadores de temperaturas.

O aparato consistiu de uma proveta de plástico de capacidade 1 litro acoplada, através de mangueiras de látex, a um banho termostático da marca Marconi, modelo MA 159/3. A proveta e as mangueiras foram isoladas com isopor (3 cm) para evitar perda de calor para o meio que estava aclimatizado a aproximadamente 21,1°C (valor médio obtido utilizando-se o termômetro padrão). O termômetro padrão fabricado pela Incoterm modelo 5097 escala de –10 a +100°C com variação decimal de 0,1°C foi fixado ao suporte juntamente com os termopares que estavam acoplados a indicadores digitais. Os termopares foram introduzidos em uma extensão de 2,8 cm no interior da proveta, já o bulbo do termômetro estava imerso

5 cm. O banho teve seu volume útil completado com água a fim de que a transmissão de calor entre o líquido de recirculação (água) e os termopares se processassem por condutividade térmica. Após ajuste do *set point* do banho, esperou-se a estabilização da temperatura para iniciar a obtenção dos dados que são apresentados nas Tabelas a seguir.

Para a construção das curvas de calibração foram utilizadas cinco temperaturas diferentes com uma variação de 15°C e para cada temperatura 31 pontos foram tomados. As médias destes pontos foram obtidas e, então, fez-se a regressão linear das cinco temperaturas médias sendo as variáveis termômetro padrão e termopar 1 ou 2. Neste trabalho, adotou-se o seguinte tratamento estatístico: as médias foram calculadas com cinco casas decimais, já a utilização das equações de calibração encontradas fornecem valores com uma casa decimal. Não faz sentido físico calibrar os termopares usando um termômetro padrão com variação 0,1°C e obter uma temperatura lida com duas ou mais casas decimais.

Nas Tabelas a seguir, pode-se observar as seguintes grandezas:

t: tempo da leitura (min);
$T_{sp\ b}$: temperatura do *set point* do banho termostático (°C);
T_{ib}: temperatura indicada no banho termostático (°C);
T_{amb}: temperatura ambiente lida utilizando um termopar (nº 3), Full gauge TIC-17 RGT (°C);
T_{tp}: temperatura lida no termômetro padrão (°C);
T_1: temperatura lida no indicador de temperatura nº 1 (°C);
T_2: temperatura lida no indicador de temperatura nº 2 (°C).

Tabela B.1. Dados experimentais para a calibração dos termopares – 1ª temperatura.

$T_{sp\,b}$ = 23,0°C					
t	T_{ib}	T_{amb}	T_{tp}	T_1	T_2
0	23,0	20,8	23,4	23,5	23,3
2	23,0	20,9	23,4	23,5	23,4
4	23,0	21,0	23,4	23,5	23,3
6	23,0	21,2	23,5	23,5	23,4
8	23,0	20,7	23,4	23,5	23,3
10	23,0	20,5	23,4	23,5	23,4
12	23,0	20,4	23,5	23,6	23,5
14	23,0	20,6	23,5	23,6	23,4
16	22,9	20,5	23,5	23,6	23,4
18	23,0	20,5	23,5	23,6	23,5
20	23,0	20,5	23,6	23,7	23,5
22	23,0	20,4	23,5	23,6	23,5
24	23,0	20,6	23,5	23,6	23,4
26	23,0	20,4	23,5	23,6	23,4
28	23,0	20,5	23,5	23,6	23,4
30	23,0	20,5	23,5	23,6	23,4
32	22,9	20,4	23,4	23,5	23,3
34	23,0	20,6	23,5	23,5	23,4
36	22,9	20,4	23,5	23,6	23,4
38	23,0	20,5	23,5	23,6	23,4
40	23,0	20,4	23,5	23,6	23,4
42	23,0	20,4	23,5	23,6	23,4
44	23,0	20,6	23,5	23,6	23,4
46	23,0	20,4	23,4	23,5	23,4
48	23,0	20,5	23,5	23,6	23,4
50	23,0	20,4	23,5	23,6	23,4
52	23,0	20,5	23,5	23,6	23,4
54	23,0	20,5	23,5	23,5	23,4
56	23,0	20,4	23,5	23,6	23,4
58	23,0	20,6	23,5	23,6	23,4
60	23,0	20,4	23,6	23,6	23,5
Tratamento dos dados usando o software Statistica 5.0					
Somatório	712,7	637,0	728,0	730,7	725,5
Média	22,99032	20,54839	23,48387	23,57097	23,40323
Menor Temperatura	22,9	20,4	23,4	23,5	23,3
Maior Temperatura	23,0	21,2	23,6	23,7	23,5
Variação da Temperatura	0,1	0,8	0,2	0,2	0,2
Variância	0,000903	0,037247	0,002731	0,002796	0,002989
Desvio Padrão	0,030054	0,192996	0,052261	0,052874	0,054674
Erro Padrão	0,005398	0,034663	0,009386	0,009497	0,009820

Tabela B.2. Dados experimentais para a calibração dos termopares – 2ª temperatura.

$T_{sp\,b}$ = 38,0°C					
t	T_{ib}	T_{amb}	T_{tp}	T_1	T_2
0	38,0	20,6	38,5	39,0	38,8
2	37,9	20,7	38,4	38,9	38,7
4	38,0	20,5	38,5	38,9	38,7
6	38,1	20,6	38,5	38,9	38,7
8	37,9	20,6	38,4	38,9	38,6
10	38,0	20,6	38,4	38,9	38,7
12	38,0	20,7	38,4	38,9	38,6
14	38,0	20,7	38,4	38,9	38,6
16	38,0	20,5	38,4	38,9	38,7
18	38,0	20,7	38,4	38,9	38,6
20	38,1	20,7	38,5	38,9	38,7
22	37,8	20,5	38,5	39,0	38,7
24	38,2	20,6	38,6	39,0	38,8
26	38,0	20,6	38,5	39,0	38,7
28	37,8	20,5	38,4	38,9	38,7
30	38,0	20,5	38,5	39,0	38,8
32	38,0	20,7	38,4	38,9	38,7
34	38,0	20,6	38,5	38,9	38,7
36	38,0	20,5	38,4	38,9	38,7
38	38,0	20,8	38,5	39,0	38,8
40	38,0	20,7	38,5	39,0	38,7
42	37,8	20,5	38,5	38,9	38,7
44	38,0	20,6	38,5	38,9	38,7
46	38,0	20,7	38,5	38,9	38,7
48	38,0	20,5	38,4	38,9	38,7
50	38,0	20,8	38,5	39,0	38,8
52	37,8	20,9	38,4	38,9	38,7
54	38,0	20,8	38,5	38,9	38,7
56	37,8	20,7	38,5	38,9	38,7
58	38,0	20,9	38,5	39,0	38,8
60	38,0	20,9	38,5	38,9	38,7
Tratamento dos dados usando o software Statistica 5.0					
Somatório	1177,2	640,2	1192,4	1206,8	1199,9
Média	37,97419	20,65161	38,46452	38,92903	38,70645
Menor Temperatura	37,8	20,5	38,4	38,9	38,6
Maior Temperatura	38,2	20,9	38,6	39,0	38,8
Variação da Temperatura	0,4	0,4	0,2	0,1	0,2
Variância	0,008645	0,015914	0,003032	0,002129	0,003290
Desvio Padrão	0,092979	0,126151	0,055066	0,046141	0,057361
Erro Padrão	0,016700	0,022657	0,009890	0,008287	0,010302

Tabela B.3. Dados experimentais para a calibração dos termopares – 3ª temperatura.

$T_{sp\,b}$ = 53,0°C					
t	T_{ib}	T_{amb}	T_{tp}	T_1	T_2
0	53,0	21,5	53,1	54,1	53,9
2	53,0	21,6	53,2	54,2	53,9
4	53,0	21,5	53,2	54,2	53,9
6	53,0	21,3	53,2	54,2	53,8
8	53,0	21,1	53,2	54,1	53,8
10	53,0	21,2	53,2	54,1	53,8
12	53,0	21,1	53,2	54,1	53,8
14	53,0	21,2	53,2	54,1	53,8
16	53,0	21,3	53,2	54,1	53,8
18	53,0	21,2	53,2	54,1	53,8
20	53,0	21,4	53,2	54,1	53,8
22	53,0	21,3	53,2	54,1	53,8
24	53,0	21,5	53,1	54,1	53,8
26	53,0	21,4	53,1	54,1	53,8
28	53,1	21,3	53,2	54,1	53,8
30	53,0	21,3	53,2	54,1	53,8
32	53,0	21,3	53,1	54,1	53,8
34	53,1	21,3	53,2	54,1	53,9
36	53,0	21,4	53,2	54,1	53,8
38	53,0	21,3	53,2	54,1	53,8
40	53,0	21,4	53,1	54,1	53,8
42	53,0	21,4	53,2	54,2	53,8
44	53,1	21,3	53,2	54,1	53,9
46	53,1	21,3	53,2	54,1	53,9
48	53,0	21,3	53,1	54,1	53,8
50	53,0	21,4	53,2	54,1	53,9
52	53,0	21,3	53,1	54,1	53,8
54	53,0	21,2	53,2	54,1	53,8
56	53,0	21,3	53,2	54,1	53,8
58	53,0	21,2	53,1	54,1	53,8
60	53,1	21,3	53,2	54,1	53,8
Tratamento dos dados usando o software Statistica 5.0					
Somatório	1643,5	660,9	1648,4	1677,5	1668,5
Média	53,01613	21,31935	53,17419	54,11290	53,82258
Menor Temperatura	53,0	21,1	53,1	54,1	53,8
Maior Temperatura	53,1	21,6	53,2	54,2	53,9
Variação da Temperatura	0,1	0,5	0,1	0,1	0,1
Variância	0,001398	0,012946	0,001978	0,001161	0,001806
Desvio Padrão	0,037388	0,113782	0,044480	0,034078	0,042502
Erro Padrão	0,006715	0,020436	0,007989	0,006121	0,007634

Tabela B.4. Dados experimentais para a calibração dos termopares – 4ª temperatura.

$T_{sp\,b}$ = 68,0°C					
t	T_{ib}	T_{amb}	T_{tp}	T_1	T_2
0	68,0	21,4	68,0	69,2	68,9
2	68,0	21,4	68,0	69,4	68,9
4	67,9	21,6	67,9	69,2	68,9
6	68,0	21,5	68,0	69,4	68,9
8	68,0	21,3	68,0	69,3	68,9
10	68,0	21,4	68,0	69,4	68,9
12	68,0	21,3	68,0	69,3	68,9
14	68,0	21,4	68,0	69,3	69,0
16	68,0	21,5	68,0	69,2	68,9
18	68,0	21,6	67,9	69,2	68,9
20	68,0	21,3	68,0	69,3	68,9
22	68,0	21,4	67,9	69,3	68,9
24	68,0	21,4	67,9	69,3	68,9
26	67,9	21,4	67,9	69,2	68,9
28	68,0	21,4	68,0	69,2	68,9
30	67,9	21,5	67,9	69,3	68,9
32	67,9	21,4	67,9	69,2	68,8
34	68,0	21,4	68,0	69,3	68,9
36	67,9	21,4	67,9	69,3	68,9
38	68,0	21,4	68,0	69,4	68,9
40	68,0	21,4	67,9	69,3	68,9
42	68,0	21,3	68,0	69,4	68,9
44	67,9	21,4	67,9	69,2	68,9
46	68,0	21,4	68,0	69,2	68,9
48	68,0	21,4	68,0	69,4	68,9
50	67,9	21,4	67,9	69,2	68,9
52	68,0	21,4	68,0	69,4	68,9
54	68,0	21,4	68,0	69,4	68,9
56	68,0	21,4	68,1	69,4	68,9
58	67,9	21,4	67,9	69,2	68,9
60	68,0	21,5	67,9	69,3	68,8
Tratamento dos dados usando o software Statistica 5.0					
Somatório	2107,2	663,8	2106,8	2148,1	2135,8
Média	67,97419	21,41290	67,96129	69,29355	68,89677
Menor Temperatura	67,9	21,3	67,9	69,2	68,8
Maior Temperatura	68,0	21,6	68,1	69,4	69,0
Variação da Temperatura	0,1	0,3	0,2	0,2	0,2
Variância	0,001978	0,005161	0,003118	0,006624	0,000989
Desvio Padrão	0,044480	0,071842	0,055842	0,081386	0,031452
Erro Padrão	0,007989	0,012903	0,010029	0,014617	0,005649

Tabela B.5. Dados experimentais para a calibração dos termopares – 5ª temperatura.

$T_{sp\,b}$ = 83,0°C					
t	T_{ib}	T_{amb}	T_{tp}	T_1	T_2
0	83,0	22,4	82,6	84,4	83,6
2	83,1	21,8	82,8	84,3	83,6
4	83,0	21,7	82,8	84,2	83,6
6	83,0	21,6	82,8	84,3	83,6
8	83,0	21,6	82,7	84,1	83,5
10	83,0	21,6	82,8	84,2	83,7
12	83,1	21,5	82,7	84,3	83,6
14	82,8	21,6	82,7	84,1	83,6
16	83,1	21,6	82,8	84,3	83,7
18	83,0	21,5	82,7	84,3	83,6
20	83,0	21,5	82,7	84,1	83,6
22	83,0	21,5	82,8	84,4	83,6
24	83,0	21,3	82,7	84,2	83,6
26	83,0	21,6	82,6	84,1	83,5
28	83,1	21,5	82,8	84,3	83,5
30	83,0	21,5	82,7	84,1	83,6
32	83,0	21,6	82,7	84,1	83,6
34	83,0	21,4	82,7	84,1	83,6
36	83,0	21,5	82,7	84,1	83,6
38	83,0	21,5	82,7	84,1	83,6
40	83,0	21,5	82,7	84,1	83,5
42	83,0	21,7	82,7	84,1	83,6
44	83,0	21,7	82,7	84,1	83,6
46	83,0	21,5	82,7	84,3	83,8
48	83,0	21,7	82,7	84,1	83,6
50	83,0	21,5	82,6	84,1	83,6
52	83,1	21,4	82,7	84,4	83,6
54	83,0	21,5	82,7	84,1	83,6
56	83,0	21,4	82,7	84,1	83,6
58	83,0	21,4	82,7	84,1	83,6
60	83,0	21,6	82,6	84,1	83,6
Tratamento dos dados usando o software Statistica 5.0					
Somatório	2573,3	668,7	2564,0	2609,7	2591,6
Média	83,00968	21,57097	82,70968	84,18387	83,60000
Menor Temperatura	82,8	21,3	82,6	84,1	83,5
Maior Temperatura	83,1	22,4	82,8	84,4	83,8
Variação da Temperatura	0,3	1,1	0,2	0,3	0,3
Variância	0,002903	0,035462	0,003570	0,012065	0,003333
Desvio Padrão	0,053882	0,188315	0,059749	0,109839	0,057735
Erro Padrão	0,009677	0,033822	0,010731	0,019728	0,010370

As Figuras B.2 e B.3 apresentam as curvas de calibração obtidas utilizando as médias das temperaturas (T_{tp}, T_1 e T_2) das Tabelas B.1, B.2, B.3, B.4 e B.5.

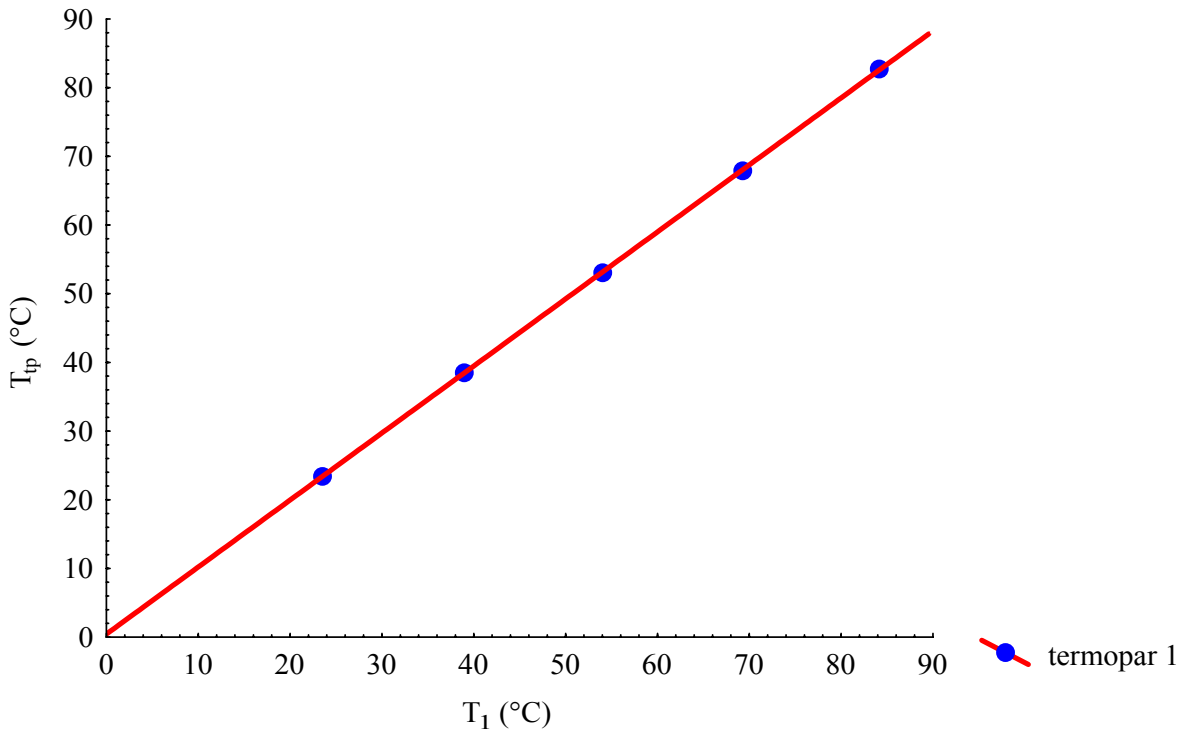

Figura B.2. Curva de calibração do termopar 1.

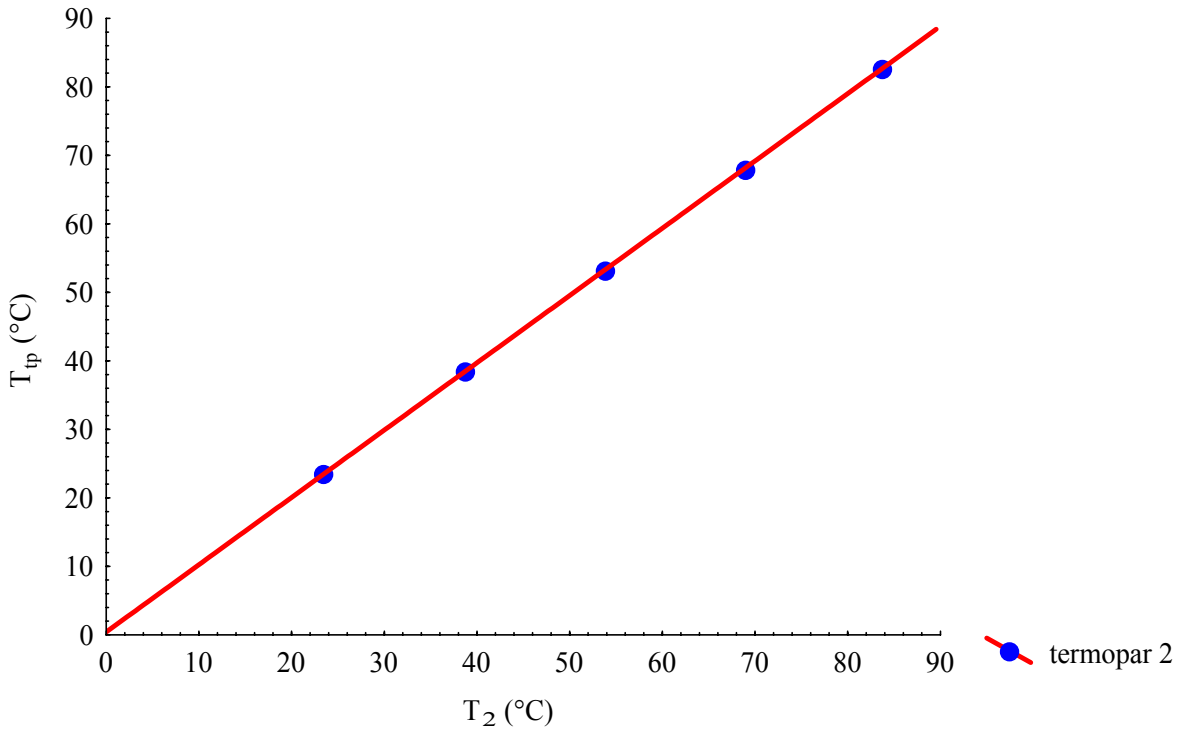

Figura B.3. Curva de calibração do termopar 2.

Equações de calibração obtidas através das Figuras B.2 e B.3.

$$T_{tp} = 0{,}439 + 0{,}976 * T_1 \quad \textbf{(B.1)}$$

$$T_{tp} = 0{,}414 + 0{,}982 * T_2 \quad \textbf{(B.2)}$$

Onde:

T_{tp} = valor da temperatura do termômetro padrão, ou seja, valor real da temperatura obtida através das curvas de calibração.

APÊNDICE C. Dados experimentais da célula de equilíbrio líquido-líquido

Conforme descrito no capítulo 3, a metodologia de preparação e análise da célula de equilíbrio segue a descrita por OLIVEIRA (2004). As tabelas a seguir mostram os dados obtidos com as análises da fase aquosa diluída desta célula.

Nas tabelas a seguir e nas que estão nos próximos apêndices, pode-se observar as seguintes grandezas:

$T_{sp\ b}$: temperatura do set point do banho termostático (°C);

T_{ELL}: temperatura real da mistura contida na célula de equilíbrio líquido-líquido obtida no momento da amostragem através da Equação B.1 (°C);

S_1: área cromatográfica da 1ª injeção;

S_2: área cromatográfica da 2ª injeção;

S_3: área cromatográfica da 3ª injeção;

$S_{média}$: média aritmética das três áreas cromatográficas obtidas;

δ: desvio padrão das áreas cromatográficas.

Onde:

$$S_{média} = \frac{S_1 + S_2 + S_3}{3}$$

Os cálculos de média aritmética e de desvio padrão presentes neste trabalho foram feitos usando o software Statistica versão 5.0.

A cada amostragem, realizava-se pelo menos cinco injeções no cromatógrafo, considerando-se as três áreas mais próximas.

Tabela C.1. Dados experimentais usando a célula de ELL – 1,2-dicloroetano(1)/água(2).

$T_{sp\ b}$ (°C)	T_{ELL} (°C)	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
9,0	11,0	588828	631284	587023	602378	25049
19,5	20,5	572601	582337	585242	580060	6621
29,5	29,1	576210	578007	561495	571904	9059

Tabela C.2. Dados experimentais usando a célula de ELL – cloreto de metileno(1)/água(2).

$T_{sp\ b}$ (°C)	T_{ELL} (°C)	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
9,0	12,2	819272	816474	802710	812819	8865
19,0	20,2	797269	789146	795951	794122	18400
29,5	28,9	659325	642261	681168	690918	19502

Tabela C.3. Dados experimentais usando a célula de ELL – tolueno(1)/água(2).

$T_{sp\ b}$ (°C)	T_{ELL} (°C)	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
14,5	17,7	162899	158510	151095	157501	5966
19,5	19,7	167195	180410	173166	173590	6618
29,5	28,6	211156	207190	210374	209573	2101

Tabela C.4. Dados experimentais usando a célula de ELL – pentano(1)/água(2).

$T_{sp\ b}$ (°C)	T_{ELL} (°C)	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
9,5	13,5	2966793	2934919	2964978	2955563	17902
20,0	20,7	2840445	2938392	2911748	2896862	50642
28,0	26,8	2923070	2971108	2934926	2943035	25025

Tabela C.5. Dados experimentais usando a célula de ELL – hexano(1)/água(2).

$T_{sp\ b}$ (°C)	T_{ELL} (°C)	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
14,5	15,3	244216	238099	239348	240554	3232
25,0	24,8	227061	244413	232425	234633	8884
35,0	34,5	225373	227097	226225	226232	862

Tabela C.6. Dados experimentais usando a célula de ELL – heptano(1)/água(2).

$T_{sp\ b}$ (°C)	T_{ELL} (°C)	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
25,0	25,2	460285	465923	473202	466470	6476
35,0	33,0	469804	477464	474136	473801	3841
45,0	43,0	479517	483576	476254	479782	3668

APÊNDICE D. Dados experimentais da célula de saturação

Neste apêndice, são apresentados os dados obtidos utilizando o sistema dinâmico.

A grandeza t_b significa tempo de borbulhamento e T_{Sat} é a temperatura real da mistura líquida contida na célula de saturação obtida na amostragem do último ponto da curva de solubilidade através da Equação B.2 (°C). As demais variáveis assim como a descrição do tratamento estatístico das áreas cromatográficas obtidas estão no apêndice C.

Tabela D.1. Dados experimentais transientes de solubilidade do 1,2-dicloroetanol(1) em água(2).

$T_{sp\,b}$ = 9,0°C, T_{sat} = 10,4°C					
t_b (min)	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
15	239715	241048	245064	241942	2784
30	451162	453127	441410	448566	6275
45	526959	522581	519882	523141	3572
60	612029	614175	612975	613060	1076
75	626365	613093	610579	616679	8482
90	609856	579286	624736	604626	23172
105	605736	595751	628880	610122	16995
225	597298	598124	610545	601989	7421
$T_{sp\,b}$ = 19,5°C, T_{sat} = 19,4°C					
t_b (min)	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
15	313379	332036	371144	338853	29480
30	478054	466580	470786	471807	5805
45	567937	578565	556470	567657	11050
60	596557	581267	563465	580430	16562
75	572186	605107	599877	592390	17692
90	578008	603036	580443	587162	13801
105	611805	585309	607162	601425	14149
225	601256	583217	598766	594413	9776
$T_{sp\,b}$ = 29,5°C, T_{sat} = 29,1°C					
t_b (min)	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
15	405490	407162	425046	412566	10840
30	539805	509052	516934	521930	15974
45	565710	587479	585373	579521	12007
60	572075	572018	604133	582742	18525
75	603964	565722	566094	578593	21972
90	567884	585306	556684	569958	14423
105	586756	585639	569092	580496	9892
225	576183	580929	579864	578992	2490

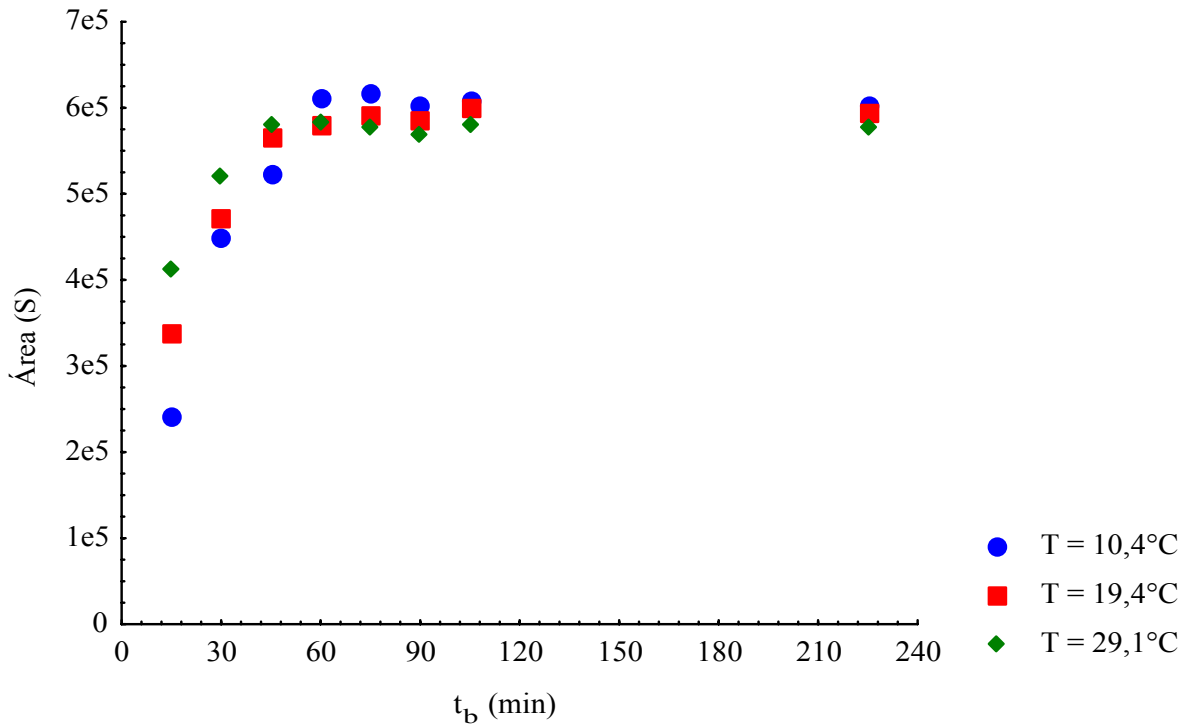

Figura D.1. Áreas cromatográficas do 1,2-dicloroetano(1) em água(2) em função do tempo.

Tabela D.2. Dados experimentais transientes de solubilidade do cloreto de metileno(1) em água(2).

$T_{sp\ b}$ = 9,0°C, T_{sat} = 10,7°C					
t_b (min)	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
15	619083	594730	593245	602353	14508
30	799025	856791	797505	817774	33799
45	822495	808554	798946	809998	11841
60	782162	776953	826411	795175	27176
180	830109	833350	765452	809637	38300
$T_{sp\ b}$ = 19,0°C, T_{sat} = 19,9°C					
t_b (min)	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
15	695801	719957	722310	712689	14673
30	791277	807861	809741	802960	10161
45	798467	797504	800864	798945	1730
60	757081	814926	748266	773424	36211
180	782671	779908	812598	791726	18129
$T_{sp\ b}$ = 29,5°C, T_{sat} = 28,9°C					
t_b (min)	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
15	655496	642351	626927	641591	14300
30	683998	664331	657484	668604	13764
45	634992	653461	627370	638608	13416
60	686208	663147	673565	674307	11548
180	593112	682182	643228	639507	44651

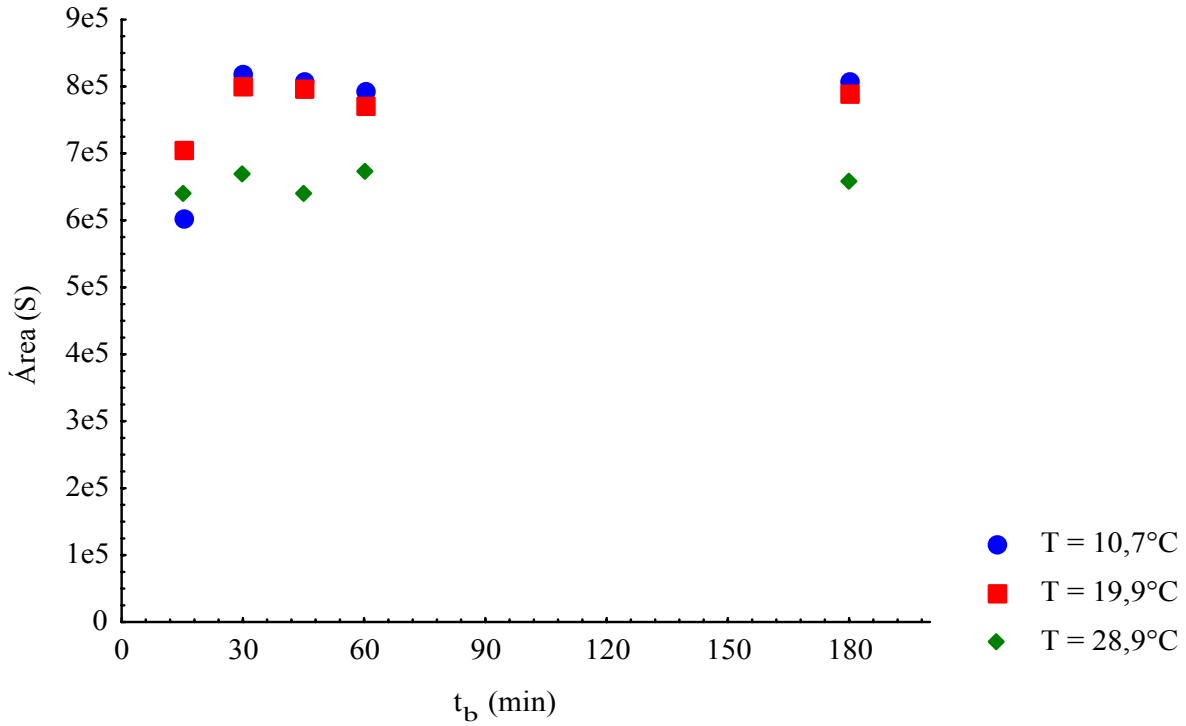

Figura D.2. Áreas cromatográficas do cloreto de metileno(1) em água(2) em função do tempo.

Tabela D.3. Dados experimentais transientes de solubilidade do tolueno(1) em água(2).

$T_{sp\,b}$ = 14,5°C, T_{sat} = 15,3°C					
t_b (min)	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
15	166684	146706	148016	153802	11175
30	172025	170475	169231	170577	1400
45	196294	165734	169888	177305	16575
60	153841	171239	155396	160159	9627
75	160730	174478	172368	169192	7404
90	171419	177908	169967	173098	4228
105	194423	166796	182086	181102	13840
225	182374	181587	170652	178204	6552
$T_{sp\,b}$ = 19,5°C, T_{sat} = 19,4°C					
t_b (min)	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
15	155262	148767	145043	149691	5172
30	136107	138687	140074	138289	2013
45	175435	154899	157855	162730	11102
60	158078	158287	157461	157942	429
75	137548	130954	138098	135533	3975
90	147849	153220	150140	150403	2695
105	133365	152820	151418	145868	10850
225	183292	181710	175235	180079	4269

Continuação da Tabela D.3 ...

$T_{sp\ b}$ = 29,5°C, T_{sat} = 28,6°C					
t_b (min)	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
15	142989	141504	136100	140198	3626
30	156906	151553	158270	155576	3550
45	151760	164171	164409	160113	7235
60	193888	185087	176964	185313	8464
75	195290	200017	197965	197757	2370
90	208202	190415	197641	198753	8945
105	227313	189058	188337	201569	22298
225	192185	195002	208225	198471	8564

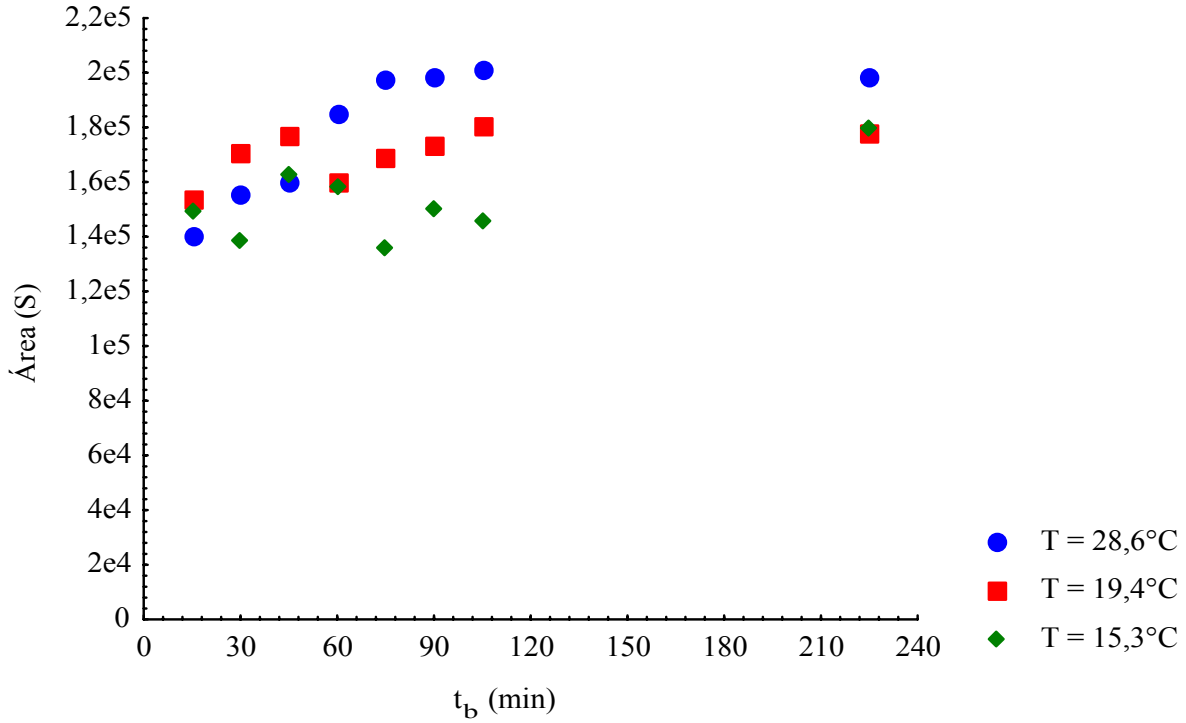

Figura D.3. Áreas cromatográficas do tolueno(1) em água(2) em função do tempo.

Tabela D.4. Dados experimentais transientes de solubilidade do pentano(1) em água(2).

$T_{sp\ b}$ = 9,5°C, T_{sat} = 11,9°C					
t_b (min)	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
15	480188	510962	492523	494558	15488
30	502024	481621	498129	493925	10832
45	510725	525194	499861	511927	12709
60	530188	517737	522655	523527	6271
180	525400	555039	516972	532470	19994
$T_{sp\ b}$ = 20,0°C, T_{sat} = 20,0°C					
t_b (min)	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
15	467070	495518	474360	478983	14777
30	484569	467937	467480	473329	9737
45	472534	482344	511281	488720	20145
60	501919	491624	520517	504687	14644
180	473018	502799	498217	491345	16036
$T_{sp\ b}$ = 28,0°C, T_{sat} = 27,0°C					
t_b (min)	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
15	479807	447908	456827	461514	16458
30	473438	437099	448458	452998	18590
45	454991	481884	479410	472095	14864
60	480393	471675	478440	476836	4575
180	451321	482455	485392	473056	18880

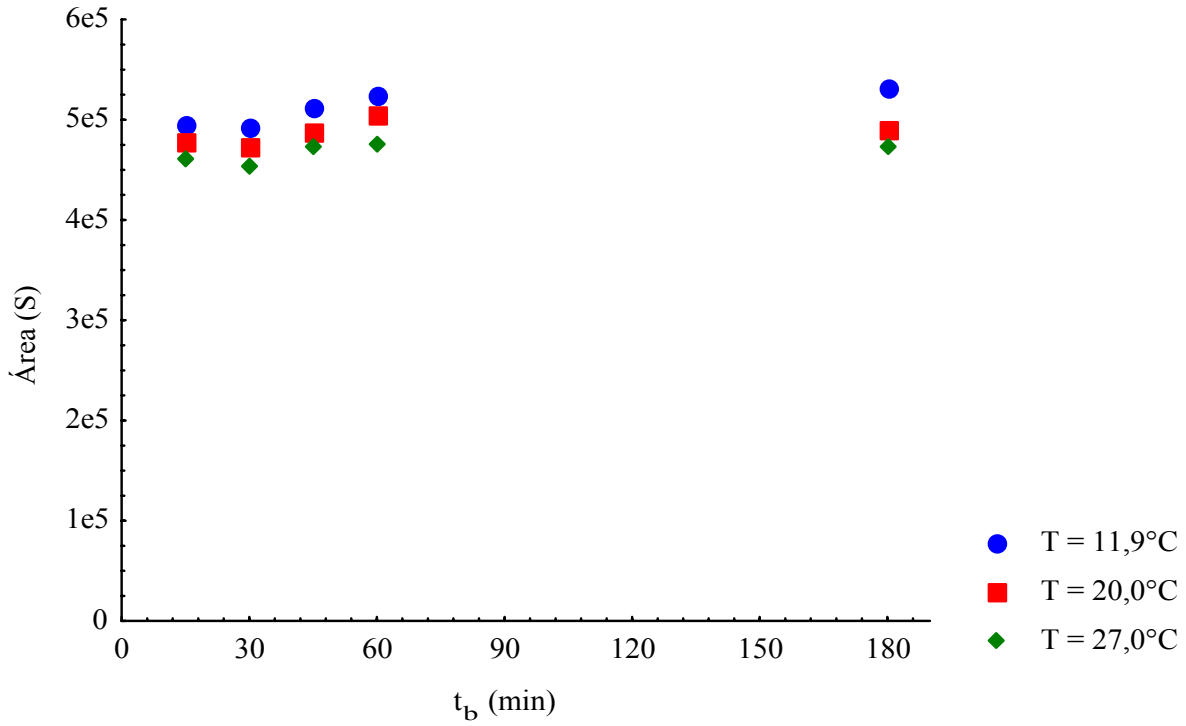

Figura D.4. Áreas cromatográficas do pentano(1) em água(2) em função do tempo.

Tabela D.5. Dados experimentais transientes de solubilidade do hexano(1) em água (2).

$T_{sp\,b}$ = 14,5°C, T_{sat} = 15,0°C					
t_b (min)	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
15	19571	19202	19584	19452	217
30	37529	38003	37729	37754	238
45	48496	51473	49170	49713	1561
60	53089	54459	55356	54301	1142
75	72742	69067	70438	70749	1857
90	72567	77671	74403	74880	2585
105	80884	79697	79066	79882	923
225	86699	88982	82677	86119	3192
$T_{sp\,b}$ = 25,0°C, T_{sat} = 24,9°C					
t_b (min)	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
15	33616	32365	32379	32787	718
30	49470	48032	47970	48491	849
45	61154	59641	58209	59668	1473
60	77854	63215	63588	68219	8346
75	71001	74767	74578	73449	2122
90	73548	71336	72766	72550	1122
105	71497	69385	67459	69447	2020
225	78306	73085	73185	74859	2986
$T_{sp\,b}$ = 35,0°C, T_{sat} = 34,2°C					
t_b (min)	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
15	29599	30060	30242	29967	331
30	59224	53037	52906	55056	3610
45	61430	57495	62718	60548	2721
60	64184	63785	64661	64210	439
75	62194	57112	65113	61473	4049
90	61313	57557	58365	59078	1977
105	62987	59121	61372	61160	1942
225	65832	63563	59005	62800	3477

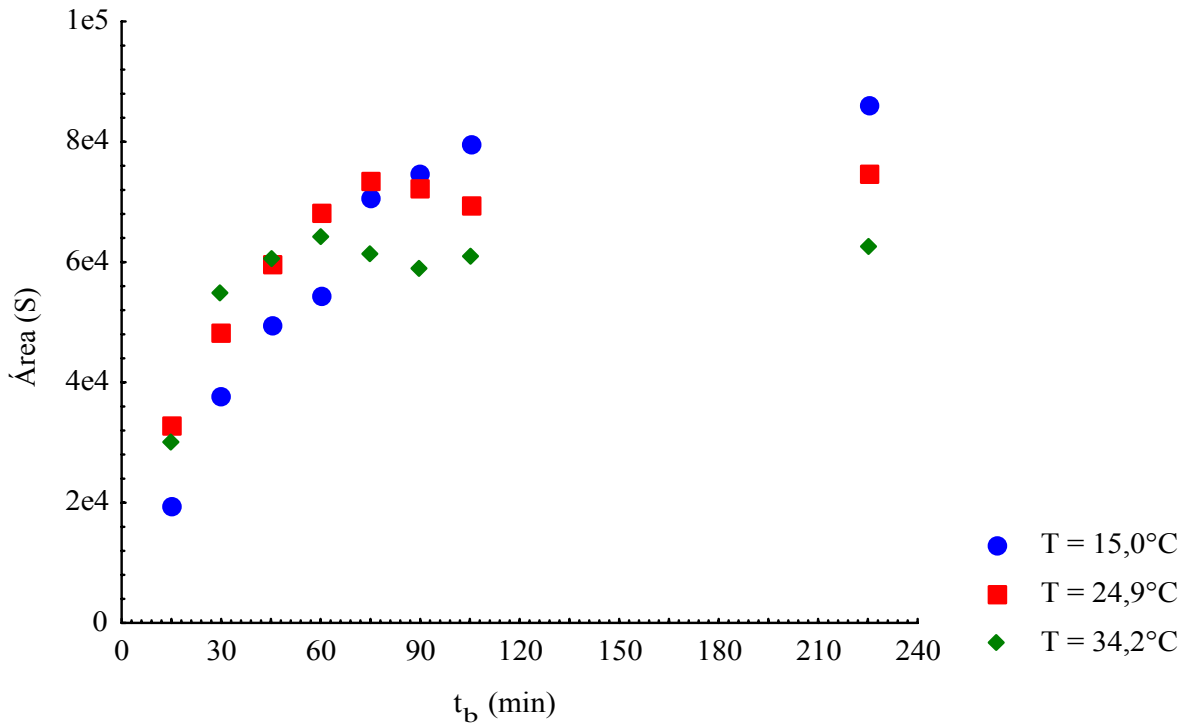

Figura D.5. Áreas cromatográficas do hexano(1) em água(2) em função do tempo.

Tabela D.6. Dados experimentais transientes de solubilidade do heptano(1) em água(2).

$T_{sp\,b}$ = 25,0°C, T_{sat} = 24,7°C					
t_b (min)	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
15	437885	432744	423280	431303	7408
30	456863	452269	461734	456955	4733
45	483012	480715	493627	485785	6888
60	475499	481834	477229	478187	3274
75	455249	469210	462846	462435	6990
90	468732	479431	465882	471348	7143
210	459967	471279	473632	468293	7306
$T_{sp\,b}$ = 35,0 °C, T_{sat} = 33,9 °C					
t_b (min)	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
15	442573	449542	445728	445948	3490
30	452621	459727	461347	457898	4642
45	451625	463291	455297	456738	5965
60	471253	458764	469152	466390	6687
75	475829	481233	474189	477084	3686
90	470564	468392	485236	474731	9162
210	471584	475643	472157	473128	2197

Continuação da Tabela D.6 ...

$T_{sp\,b}$ = 46,0°C, T_{sat} = 44,2°C					
t_b (min)	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
15	445287	452723	449891	449300	3753
30	451708	455424	456625	454586	2563
45	460453	469585	468026	466021	4885
60	479857	460746	475982	472195	10103
75	472266	476897	481521	476895	4628
90	482804	476694	478943	479480	3090
210	477077	482825	474350	478084	4326

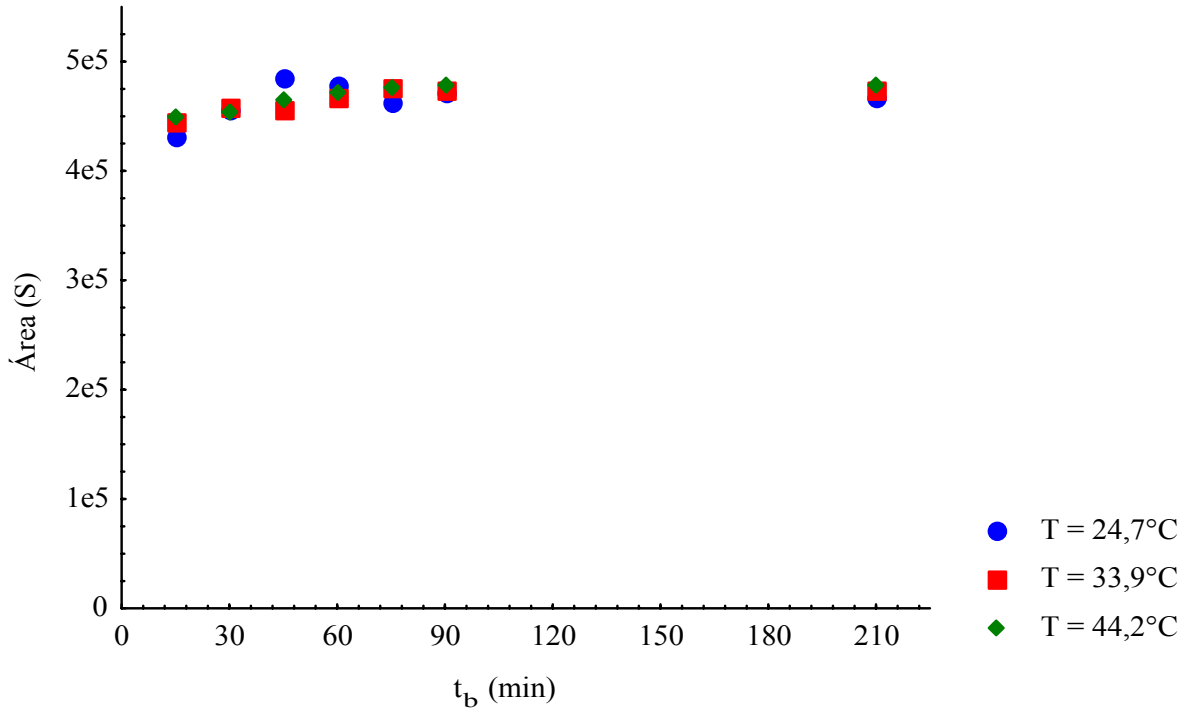

Figura D.6. Áreas cromatográficas do heptano(1) em água(2) em função do tempo.

APÊNDICE E. Dados experimentais das curvas de calibração

Para determinação da concentração molar do soluto em água, curvas de calibração foram construídas. Soluções padrão foram preparadas utilizando-se vasos (volume: 10 mL) providos de septos de silicone, em que os componentes puros eram adicionados através de seringas de vidro, tuberculinas e micro-seringas.

Neste trabalho, as amostras foram consideradas misturas ideais, pois os volumes preparados são pequenos (10 mL cada), o que deve fornecer uma variação de volume de mistura desprezível (SANDLER, 1989; WALAS, 1985), ou seja, os volumes das amostras podem ser considerados as somas dos volumes dos componentes puros.

As soluções-padrão foram preparadas utilizando o soluto e um solvente (1,4-dioxano, 1-butanol e acetona) que promovesse boa separação cromatográfica e que não formasse uma segunda fase com o soluto. A dosagem de cada composto dentro do vaso foi feita utilizando uma balança analítica adquirida da Adam Equipment, modelo ADA 210/L; precisão: ± 0,0001 g.

Os compostos pentano, cloreto de metileno e acetona foram mantidos a 6°C devido sua alta taxa de evaporação às condições ambientais. Seria praticamente impossível quantificar estas substâncias à temperatura ambiente.

Na construção das curvas de calibração seguiu-se o procedimento de OLIVEIRA (2004), ou seja, limita-se os dados obtidos na calibração cromatográfica às regiões que abrangem os dados de equilíbrio líquido-líquido e os dados do sistema dinâmico para cada sistema analisado. A determinação das equações foi feita plotando os valores das áreas de calibração cromatográfica versus fração molar dos componentes e verificamos visualmente e através do estudo de dispersão qual a melhor função que se ajustou aos dados.

Para estimar as massas de cada um dos componentes utilizou-se o software Maple versão 7.0. Na primeira etapa do programa, estimam-se as massas do soluto e do solvente através de um chute da fração molar do soluto no solvente. Na segunda etapa, realiza-se a correção das massas medidas com as respectivas purezas dos reagentes. Na terceira etapa, encontra-se a massa de água e a fração molar do soluto na água.

O citado programa tem como objetivo o cálculo das frações molares de misturas hipotéticas de igual volume (10 mL) e mesma massa do componente de interesse (1,2-dicloroetano, cloreto de metileno, tolueno, pentano, hexano e heptano), quantificada na

preparação das soluções-padrão para a elaboração das curvas de calibração cromatográficas (Tabelas E.1.1, E.2.1, E.3.1, E.4.1, E.5.1 e E.6.1), acrescida da massa do segundo componente de interesse (água) em substituição à massa do solvente (1,4-dioxano, 1-butanol e acetona), e que corresponda à mesma área cromatográfica. A seguir, é apresentado um exemplo da simulação da extrapolação dos dados para o sistema 1,2-dicloroetano(1)/1,4-dioxano(2).

Estimativas iniciais para a preparação das amostras de 10 ml cada.

```
> restart;
```

Componente 1 (soluto) = 1,2-dicloroetano
Componente 2 (solvente) = 1,4-dioxano

```
> M1:=98.96;
```
[massa molar do soluto, g/gmol]

$$M1 := 98.96$$

```
> M2:=88.11;
```
[massa molar do solvente, g/gmol]

$$M2 := 88.11$$

```
> d1:=1.250;
```
[densidade do soluto à 20°C, g/mL]

$$d1 := 1.250$$

```
> d2:=1.034;
```
[densidade do solvente à 20°C, g/mL]

$$d2 := 1.034$$

```
> m1:= (10-m2/d2)*d1;
```
[massa de soluto necessária, g]

$$m1 := 12.500 - 1.208897486\, m2$$

```
> eq1:=(m1/M1)/(m1/M1+m2/M2);
```

$$eq1 := .01010509297\, \frac{12.500 - 1.208897486\, m2}{.1263136621 - .00086657194\, m2}$$

```
> m2:=solve(eq1=0.003,m2);
```
[entrada do chute da fração molar (x_1) e cálculo da massa de solvente, g]

$$m2 := 10.31117434$$

```
> m1:=evalf(m1);
```
[cálculo da massa de soluto, g]

$$m1 := .03484726$$

```
> v1:=m1/d1;
```
[volume de soluto, mL]

$$v1 := .02787780800$$

> `v2:=m2/d2;` [volume de solvente, mL]

$$v2 := 9.972122186$$

> `x1:=(m1/M1)/(m1/M1+m2/M2);`
[fração molar (x_1)]

$$x1 := .002999999476$$

> `x2:=1-x1;` [fração molar (x_2)]

$$x2 := .9970000005$$

Calculo das frações molares através das massas medidas na balança analítica.

> `restart;`
Componente 1 (soluto) = 1,2-dicloroetano
Componente 2 (solvente) = 1,4-dioxano
> `m1:=0.0469;` [massa de soluto medida na balança analítica, g]

$$m1 := .0469$$

> `m2:=10.3178;` [massa de solvente medida na balança analítica, g]

$$m2 := 10.3178$$

> `M1:=98.96;` [massa molar do soluto, g/gmol]

$$M1 := 98.96$$

> `M2:=88.11;` [massa molar do solvente, g/gmol]

$$M2 := 88.11$$

> `mc1:=m1*.99;` [massa de soluto medida corrigida pela pureza, g]

$$mc1 := .046431$$

> `mc2:=m2*.99;` [massa de solvente medida corrigida pela pureza, g]

$$mc2 := 10.214622$$

> `x1:=(mc1/M1)/(mc1/M1+mc2/M2);`
[fração molar (x_1)]

$$x1 := .004030854633$$

> `x2:=1-x1;` [fração molar (x_2)]

$$x2 := .9959691454$$

Extrapolação da curva para o sistema 1,2-dicloroetano(1)/água(2)

> `restart;`
Componente 1 (soluto) = 1,2-dicloroetano
Componente 2 (solvente) = água
> `M1:=98.96;` [massa molar do soluto, g/g mol]

$$M1 := 98.96$$

> `M2:=18.0151;` [massa molar do solvente, g/gmol]

$$M2 := 18.0151$$

> `d2:=0.994;` [densidade do solvente à 20°C, g/mL]

$$d2 := .994$$

> `d1:=1.250;` [densidade do soluto à 20°C, g/mL]

$$d1 := 1.250$$

> `m1:=.46431e-1;` [massa de soluto corrigida pela pureza, g]

$$m1 := .046431$$

> `c:=(m1/d1)+(m2/d2);`

$$c := .03714480000 + 1.006036217\ m2$$

> `m2:=solve(c=10,m2);` [massa de solvente (água) calculada, g]

$$m2 := 9.903078072$$

> `x1:=(m1/M1)/(m1/M1+m2/M2);`
[fração molar (x_1)]

$$x1 := .0008527943278$$

> `x2:=1-x1;` fração molar (x_2)]

$$x2 := .9991472057$$

E.1. Determinação da curva de calibração do sistema 1,2-dicloroetano(1)/água(2).

Tabela E.1.1. Curva de calibração cromatográfica – 1,2-dicloroetano(1)/1,4-dioxano(2).

Soluções padrão	$m_{1(estimado)}$ (g)	$m_{2(estimado)}$ (g)	$m_{1(medido)}$ (g)	$m_{2(medido)}$ (g)	x_1
1	0,0348	10,3132	0,0464	10,2146	4,031E-03
2	0,1046	10,2535	0,1053	10,1481	9,157E-03
3	0,3491	10,0512	0,3445	9,9587	2,988E-02
4	0,8170	9,6642	0,8098	9,5684	7,007E-02
5	1,1696	9,3725	1,1449	9,2755	9,902E-02

Tabela E.1.2. Áreas das soluções padrão – 1,2-dicloroetano(1)/1,4-dioxano(2).

Soluções padrão	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
1	391693	393795	381187	388892	6755
2	856900	863569	863804	861424	3920
3	2852501	2994927	2901013	2916147	72409
4	6919881	6857572	7041963	6939805	93796
5	10113306	10568458	10236072	10305945	235484

Tabela E.1.3. Curva de calibração cromatográfica – 1,2-dicloroetano(1)/água(2).

Soluções- padrão	$m_{1(medido)}$ (g)	$m_{2(calculado)}$ (g)	$S_{média}$	x_1
1	0,0464	9,9031	388892	8,528E-04
2	0,1053	9,8562	861424	1,942E-03
3	0,3445	9,6660	2916147	6,446E-03
4	0,8098	9,2960	6939805	1,561E-02
5	1,1449	9,0295	10305945	2,256E-02

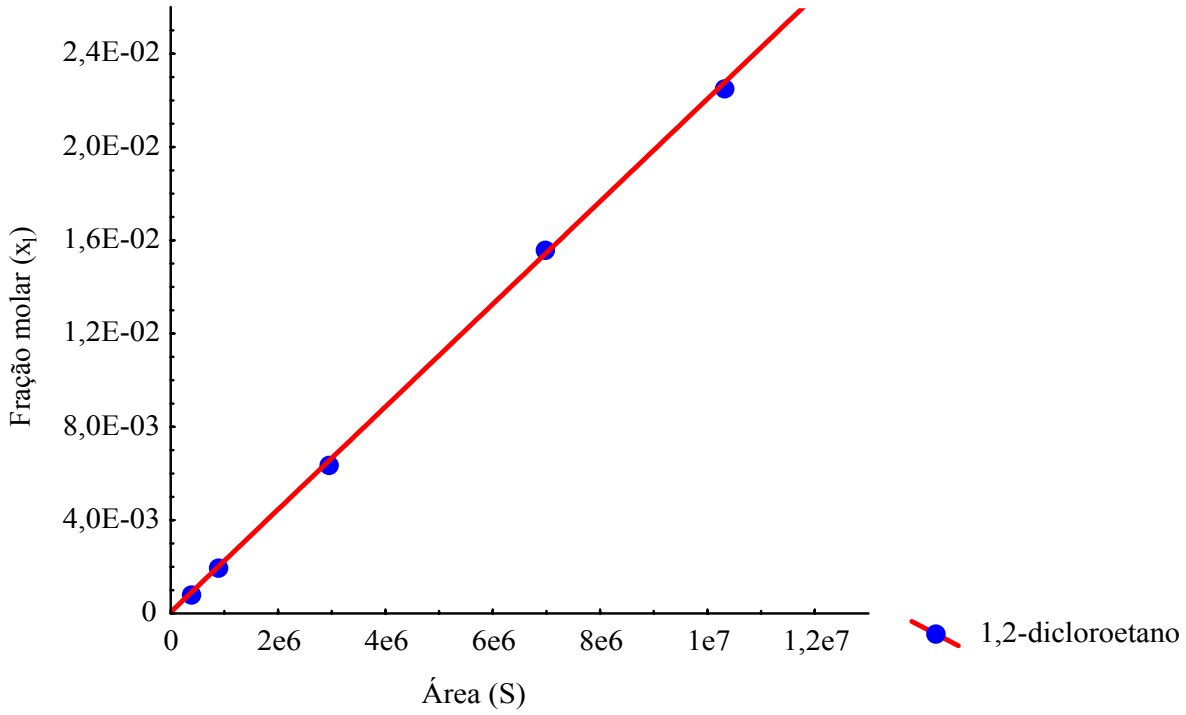

Figura E.1. Curva de calibração – 1,2-dicloroetano(1)/água(2).

Da Figura E.1, obtém-se a Equação E.1 que representa as composições da fase diluída em 1,2-dicloroetano do sistema 1,2-dicloroetano(1)/água(2).

$$x_1 = 5{,}855e-5 + 2{,}201e-9 * S \qquad \textbf{(E.1)}$$

E.2. Determinação da curva de calibração do sistema cloreto de metileno (1)/água(2).

Tabela E.2.1. Curva de calibração cromatográfica – cloreto de metileno(1)/1,4-dioxano(2).

Soluções padrão	$m_{1(estimado)}$ (g)	$m_{2(estimado)}$ (g)	$m_{1(medido)}$ (g)	$m_{2(medido)}$ (g)	x_1
1	0,0899	10,2701	0,0811	10,1745	8,201E-03
2	0,0999	10,2623	0,1015	10,1583	1,026E-02
3	0,3013	10,1058	0,2955	10,0091	2,972E-02
4	0,5047	9,9477	0,5041	9,8518	5,041E-02
5	1,0223	9,5452	1,0039	9,4444	9,933E-02

Tabela E.2.2. Áreas das soluções padrão – cloreto de metileno(1)/1,4-dioxano(2).

Soluções padrão	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
1	458932	503212	499251	487132	24502
2	572822	654054	659185	628687	48448
3	1305052	1334658	1331980	1319855	20935
4	2708885	2781108	2643335	2711109	68913
5	4336361	4342243	4420111	4366238	46748

Tabela E.2.3. Curva de calibração cromatográfica – cloreto de metileno(1)/água(2).

Soluções-padrão	$m_{1(medido)}$ (g)	$m_{2(calculado)}$ (g)	$S_{média}$	x_1
1	0,0811	9,8794	487132	1,738E-03
2	0,1015	9,8642	628687	2,177E-03
3	0,2955	9,7191	1319855	6,408E-03
4	0,5041	9,5633	2711109	1,106E-02
5	1,0039	9,1897	4366238	2,265E-02

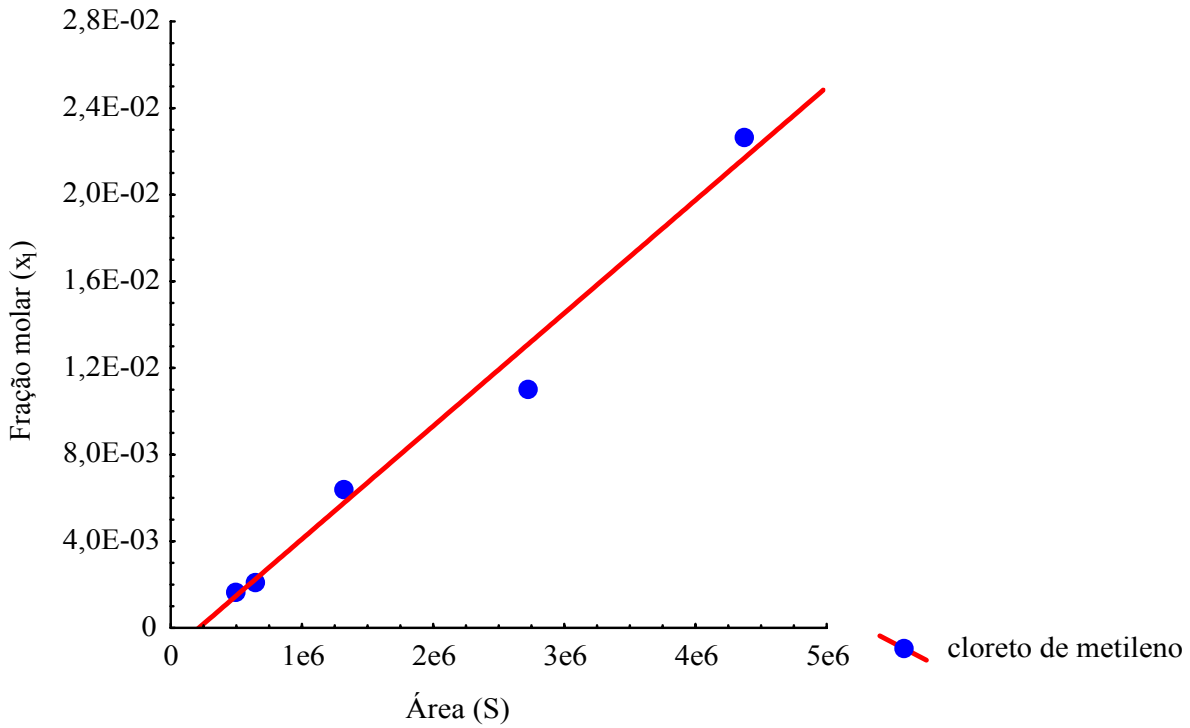

Figura E.2. Curva de calibração – cloreto de metileno(1)/água(2).

Da Figura E.2, obtém-se a Equação E.2 que representa as composições da fase diluída em cloreto de metileno do sistema cloreto de metileno(1)/água(2).

$$x_1 = -0{,}001 + 5{,}218e-9 * S \qquad \textbf{(E.2)}$$

E.3. Determinação da curva de calibração do sistema tolueno(1)/água(2).

Tabela E.3.1. Curva de calibração cromatográfica – tolueno(1)/1,4-dioxano(2).

Soluções padrão	$m_{1(estimado)}$ (g)	$m_{2(estimado)}$ (g)	$m_{1(medido)}$ (g)	$m_{2(medido)}$ (g)	x_1
1	0,0054	10,3336	0,0057	10,2356	5,362E-04
2	0,0108	10,3272	0,0139	10,2251	1,304E-03
3	0,0540	10,2758	0,0553	10,1686	5,117E-03
4	0,1079	10,2118	0,1144	10,1086	1,071E-02
5	0,5342	9,7051	0,5287	9,6110	4,997E-02

Tabela E.3.2. Áreas das soluções padrão – tolueno(1)/1,4-dioxano(2).

Soluções padrão	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
1	145323	145673	147460	146152	1146
2	399254	398228	397492	398325	885
3	1677734	1657449	1678296	1671260	11968
4	3279553	3253689	3284243	3272495	16454
5	16368122	16444956	16135952	16316343	160878

Tabela E.3.3. Curva de calibração cromatográfica – tolueno(1)/água(2).

Soluções-padrão	$m_{1(medido)}$ (g)	$m_{2(calculado)}$ (g)	$S_{média}$	x_1
1	0,0057	9,9334	146152	1,130E-04
2	0,0139	9,9241	398325	2,749E-04
3	0,0553	9,8768	1671260	1,094E-03
4	0,1144	9,8092	3272495	2,276E-03
5	0,5287	9,3360	16316343	1,095E-02

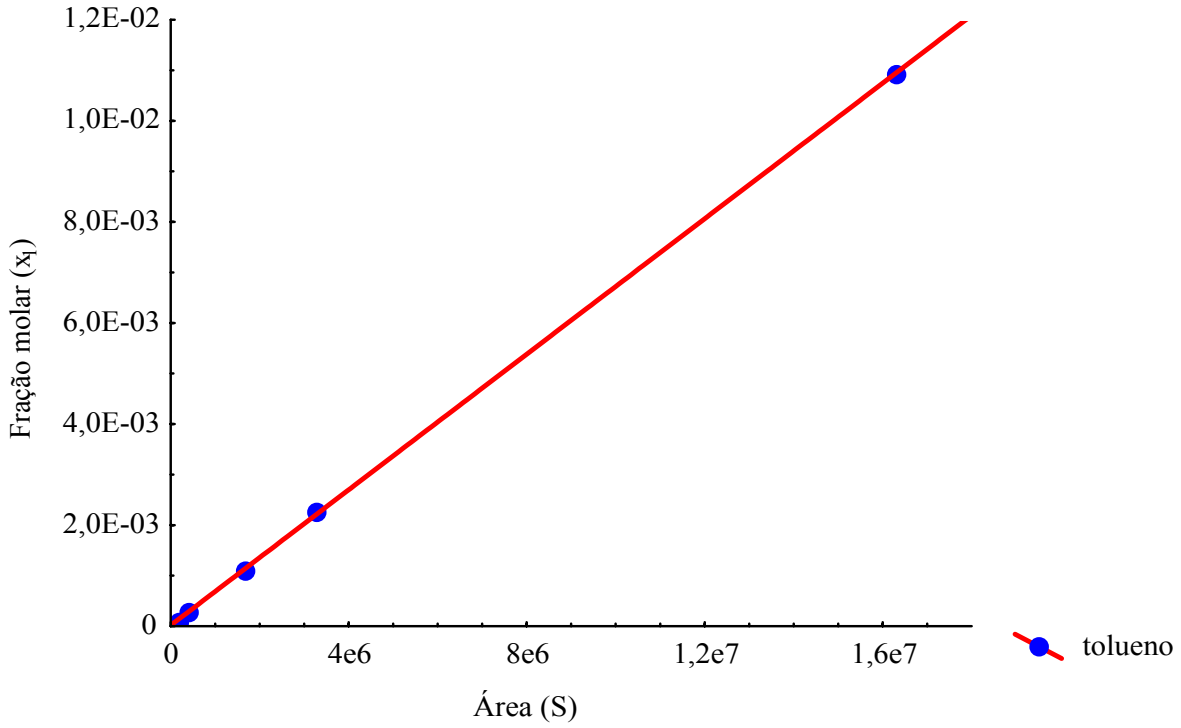

Figura E.3. Curva de calibração – tolueno(1)/água(2).

Da Figura E.3, obtém-se a Equação E.3 que representa as composições da fase diluída em tolueno do sistema tolueno(1)/água(2).

$$x_1 = 1{,}743e-5 + 6{,}705e-10 * S \qquad \textbf{(E.3)}$$

E.4. Determinação da curva de calibração do sistema pentano(1)/água(2).

Tabela E.4.1. Curva de calibração cromatográfica – pentano(1)/1-butanol(2).

Soluções padrão	$m_{1(estimado)}$ (g)	$m_{2(estimado)}$ (g)	$m_{1(medido)}$ (g)	$m_{2(medido)}$ (g)	x_1
1	0,0008	8,0990	0,0007	8,0180	8,967E-05
2	0,0039	8,0949	0,0048	8,0099	6,152E-04
3	0,0394	8,0494	0,0376	7,9560	4,831E-03
4	0,0786	7,9989	0,1004	7,9253	1,284E-02

Tabela E.4.2. Áreas das soluções padrão – pentano(1)/1-butanol(2).

Soluções padrão	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
1	142573	143016	140263	141951	1478
2	797662	804510	800026	800733	3478
3	4787158	4805725	4907350	4833411	64703
4	12472591	12279762	12412446	12389266	99044

Tabela E.4.3. Curva de calibração cromatográfica – pentano(1)/água(2).

Soluções-padrão	$m_{1(medido)}$ (g)	$m_{2(calculado)}$ (g)	$S_{média}$	x_1
1	0,0007	9,9389	141951	1,758E-05
2	0,0048	9,9324	800733	1,206E-04
3	0,0376	9,8807	4833411	9,492E-04
4	0,1004	9,7816	12389266	2,556E-03

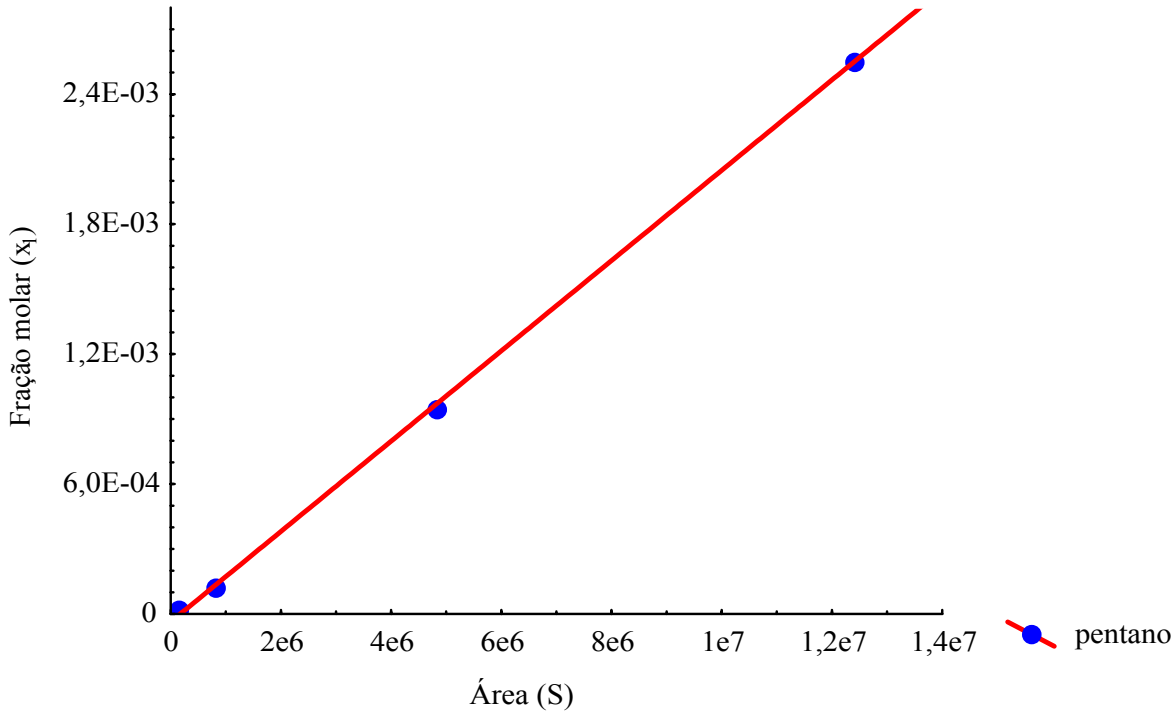

Figura E.4. Curva de calibração – pentano(1)/água(2).

Da Figura E.4, obtém-se a Equação E.4 que representa as composições da fase diluída em pentano do sistema pentano(1)/água(2).

$$x_1 = -3{,}583e-5 + 2{,}085e-10 * S \qquad \textbf{(E.4)}$$

E.5. Determinação da curva de calibração do sistema hexano(1)/água(2).

Tabela E.5.1. Curva de calibração cromatográfica – hexano(1)/acetona(2).

Soluções padrão	$m_{1(estimado)}$ (g)	$m_{2(estimado)}$ (g)	$m_{1(medido)}$ (g)	$m_{2(medido)}$ (g)	x_1
1	0,0059	7,8930	0,0058	7,8576	5,007E-04
2	0,0105	7,8874	0,0105	7,8514	8,999E-04
3	0,0584	7,8301	0,0562	7,7950	4,838E-03
4	0,1048	7,7746	0,1064	7,7402	9,181E-03
5	0,3437	7,4886	0,3367	7,4561	2,953E-02

Tabela E.5.2. Áreas das soluções padrão – hexano(1)/acetona(2).

Soluções padrão	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
1	48782	48669	48114	48522	358
2	193139	191167	198741	194349	3929
3	1323025	1313313	1282876	1306405	20947
4	2593647	2542002	2536004	2557218	31691
5	8235877	8160316	8043329	8146507	97014

Tabela E.5.3. Curva de calibração cromatográfica – hexano(1)/água(2).

Soluções-padrão	$m_{1(medido)}$ (g)	$m_{2(calculado)}$ (g)	$S_{média}$	x_1
1	0,0058	9,9312	48522	1,229E-04
2	0,0105	9,9242	194349	2,210E-04
3	0,0562	9,8553	1306405	1,191E-03
4	0,1064	9,7797	2557218	2,270E-03
5	0,3367	9,4329	8146507	7,406E-03

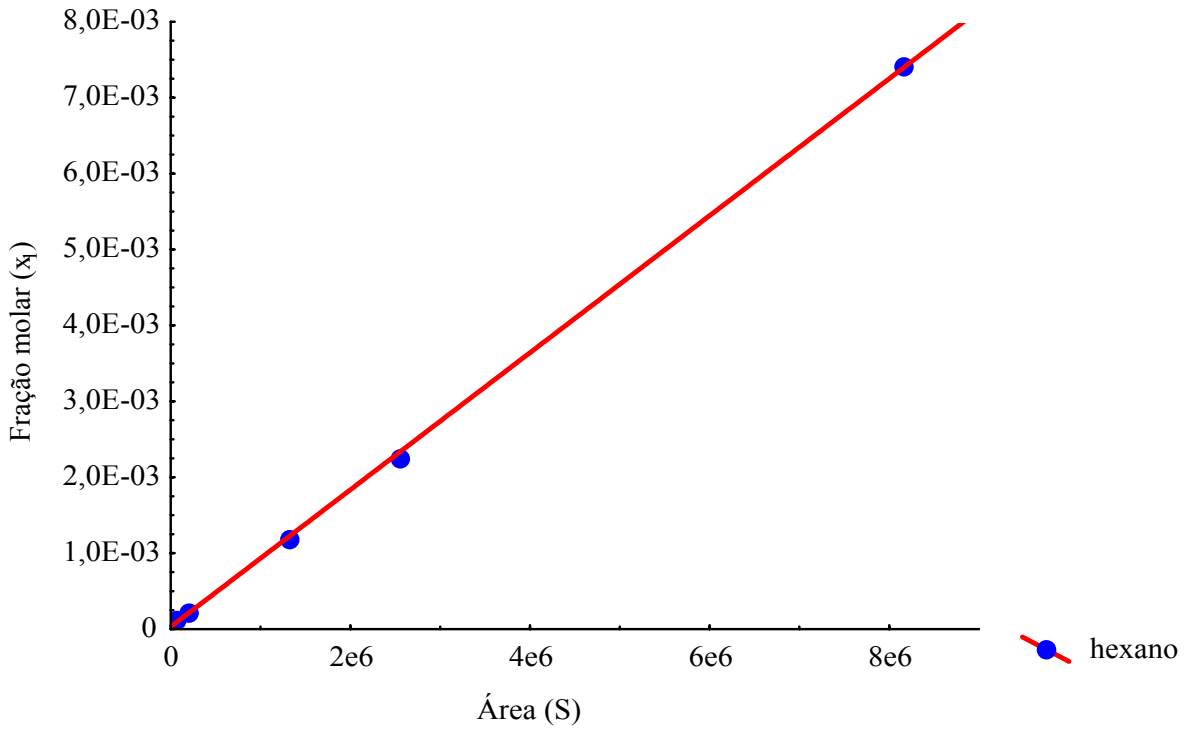

Figura E.5. Curva de calibração – hexano(1)/água(2).

Da Figura E.5, obtém-se a Equação E.5 que representa as composições da fase diluída em hexano do sistema hexano(1)/água(2).

$$x_1 = 3{,}075e-5 + 9{,}024e-10 * S \qquad \textbf{(E.5)}$$

E.6. Determinação da curva de calibração do sistema heptano(1)/água(2).

Tabela E.6.1. Curva de calibração cromatográfica – heptano(1)/acetona(2).

Soluções padrão	$m_{1(estimado)}$ (g)	$m_{2(estimado)}$ (g)	$m_{1(medido)}$ (g)	$m_{2(medido)}$ (g)	x_1
1	0,0014	7,8985	0,0012	7,8585	8,849E-05
2	0,0068	7,8924	0,0061	7,8577	4,497E-04
3	0,0136	7,8848	0,0155	7,8456	1,144E-03
4	0,0408	7,8544	0,0427	7,8138	3,157E-03
5	0,0678	7,8241	0,0681	7,7831	5,046E-03

Tabela E.6.2. Áreas das soluções padrão – heptano(1)/acetona(2).

Soluções padrão	S_1	S_2	S_3	$S_{média}$	δ
1	416081	425826	429151	423686	6793
2	2046747	2035294	2006486	2029509	20745
3	4509131	4507534	4422565	4479743	49524
4	10063617	10168151	10559122	10263630	261187
5	19602399	19683912	19598088	19628133	48354

Tabela E.6.3. Curva de calibração cromatográfica – heptano(1)/água(2).

Soluções-padrão	$m_{1(medido)}$ (g)	$m_{2(calculado)}$ (g)	$S_{média}$	x_1
1	0,0012	9,9383	423686	2,171E-05
2	0,0061	9,9314	2029509	1,104E-04
3	0,0155	9,9182	4479743	2,809E-04
4	0,0427	9,8799	10263630	7,764E-04
5	0,0681	9,8441	19628133	1,242E-03

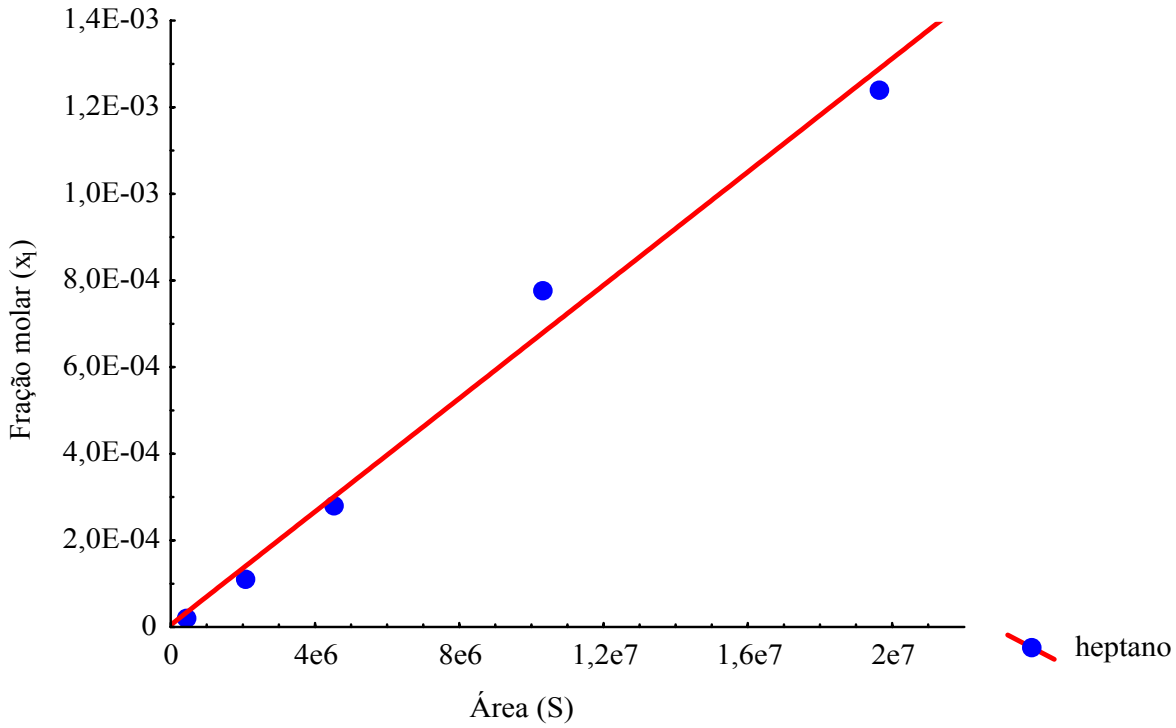

Figura E.6. Curva de calibração – heptano(1)/água(2).

Da Figura E.6, obtém-se a Equação E.6 que representa as composições da fase diluída em heptano do sistema heptano(1)/água(2).

$$x_1 = 4{,}938e-6 + 6{,}536e-11 * S \qquad \textbf{(E.6)}$$

.