



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FRANCISCA MARIA RODRIGUES MESQUITA

**ESTUDO DE SOLVENTES ALTERNATIVOS PARA EXTRAÇÃO DE  
AROMÁTICOS**

FORTALEZA

2015

FRANCISCA MARIA RODRIGUES MESQUITA

**ESTUDO DE SOLVENTES ALTERNATIVOS PARA EXTRAÇÃO DE  
AROMÁTICOS**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadora: Profa. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago-Aguiar

Coorientador: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana

FORTALEZA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

---

M544e Mesquita, Francisca Maria Rodrigues.  
Estudo de solventes alternativos para extração de aromáticos / Francisca Maria Rodrigues Mesquita. – 2015.  
159 f.: il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Doutorado em Engenharia Química, Fortaleza, 2015.  
Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.  
Orientação: Profa. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago-Aguiar,  
Coorientação: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'na.

1.Compostos aromáticos. 2.Solventes. 3.Extração por solventes. I.Título.

CDD 660

---

FRANCISCA MARIA RODRIGUES MESQUITA

**ESTUDO DE SOLVENTES ALTERNATIVOS PARA EXTRAÇÃO DE  
AROMÁTICOS**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 24 / 04 / 2015.

BANCA EXAMINADORA

*Rilvia Saraiva de Santiago Aguiar*

Profª. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago-Aguiar (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

*Hosiberto Batista de Sant'Ana*

Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana (Co-orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

*Geormenny Rocha dos Santos*

Profª. Dra. Geormenny Rocha dos Santos  
Universidade Federal do Pará (UFPA)

*Izabelly Larissa Lucena*

Profª. Dra. Izabelly Larissa Lucena  
Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA)

*Fernandes*

Profª. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus pelo dom da vida.

Aos meus pais pelo amor.

## AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me dado saúde, fé, força e coragem para enfrentar todos momentos dessa jornada.

Aos meus orientadores, Profa. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago-Aguiar e Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana, pela valiosa orientação, dedicação, incentivo, amizade e grande contribuição no meu crescimento pessoal e profissional. Os ensinamentos de vocês estarão sempre presentes na minha vida.

Aos meus pais, Otávio e Maria, pelo amor incondicional, esforço, dedicação e incentivo que servem como pilares de sustentação na busca dos meus sonhos.

Ao meu marido, Carlos Cleuton, pelo amor, confiança, companheirismo, paciência e incentivo para realização desse trabalho.

A minha irmã, Izabel Carolina, pelo companheirismo, amizade e apoio.

Aos meus avôs, Manoel e Carolina, pela ternura, pela dignidade, pelos exemplos e pela importância que sempre terão em minha vida.

A Profa. Dra. Diana Cristina Silva Azevedo e a Profa. Dra. Izabelly Larissa Lucena pela disponibilidade, atenção e contribuição para melhoria do trabalho no Exame Geral de Conhecimentos.

A Profa. Dra. Geormenny Rocha dos Santos, à Profa. Dra. Izabelly Larissa Lucena e ao Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes por terem aceitado o convite em poder contribuir na avaliação e melhoria dessa Tese participando da Banca Examinadora.

A Profa. Dra. Luciana Gonçalves e seu grupo de pesquisa GPBIO pela ajuda e disposição sempre que precisei.

Ao Filipe Xavier, Regiane Pinheiro e Aline Bessa por todos esses anos de amizade, companheirismo, ajuda e paciência.

Aos amigos do GPTA, em especial a Ana Cristina, Laís e Renata pela amizade, convivência e experiências vividas.

Aos amigos que conquistei no Departamento de Engenharia Química (DEQ).

A todos os professores do DEQ pelos ensinamentos.

A Maria, ex-secretária do PGEQ, pessoa admirável que muito contribuiu e me incentivou nos dias de desânimo.

Ao Sr. Luís por está sempre disponível para ajudar da melhor maneira possível.

A CAPES pelo apoio financeiro durante todo esse trabalho.

Enfim, agradeço a todas as pessoas que contribuíram, direta ou indiretamente, no desenvolvimento dessa Tese.

“A sabedoria com as coisas da vida não consiste, ao que me parece, em saber o que é preciso fazer, mas em saber o que é preciso fazer antes e o que fazer depois.”

Leon Tolstoi



## RESUMO

Os hidrocarbonetos aromáticos são compostos químicos de grande interesse na indústria petroquímica. Estes são comumente originados da nafta reformada, onde encontram-se em misturas multicomponentes com hidrocarbonetos alifáticos. A separação destes componentes é realizada, em sua grande maioria, pelo processo de extração líquido-líquido. Nesse processo, o sulfolano é o solvente mais utilizado. No entanto, este apresenta algumas desvantagens, tais como alto custo. Por esse motivo, inúmeros estudos são realizados pela comunidade acadêmica a fim de propor solventes alternativos que substituam o uso exclusivo do sulfolano por compostos que também apresentem características importantes, como boa seletividade, boa recuperabilidade e baixos custos. Diante do exposto, o presente trabalho tem como principal objetivo determinar dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL) para estudar a capacidade dos solventes [dietilenoglicol (DEG), trietilenoglicol (TEG), glicerina e 2-hidroxietilamina formato (2-HEAF)] em extrair aromáticos das misturas com alifáticos. As propriedades físicas também assumem extrema importância no conhecimento do comportamento e das interações que ocorrem nas misturas de líquidos. Deste modo, neste trabalho foram estudados a densidade e a viscosidade de solventes extratores de aromáticos. A metodologia experimental para obtenção dos dados de ELL foi inicialmente validada reproduzindo dados da literatura, e os resultados mostraram uma boa concordância entre estes dados. Após a metodologia ter sido validada foram construídas curvas de solubilidade e *tie-lines* para os sistemas contendo decano + tolueno + DEG (+ TEG, + glicerina, + 2-HEAF, + sulfolano) a  $T = (303,15 \text{ e } 333,15) \text{ K}$ . Os dados de composição das *tie-lines*, obtidos experimentalmente, foram utilizados para calcular o parâmetro de seletividade e o coeficiente de distribuição. De posse desses dados, pode-se concluir que todos os solventes estudados apresentam boa capacidade para extração de tolueno a partir de misturas com decano. No entanto, a glicerina destacou-se como o solvente mais promissor para a extração de aromáticos apresentando os maiores valores para seletividade. Finalmente, os dados experimentais foram correlacionados através dos modelos termodinâmicos de coeficiente de atividade, NRTL e UNIQUAC. Os resultados foram considerados satisfatórios, observando-se que o NRTL foi o modelo que apresentou os menores desvios na composição. Dessa forma, representou melhor os dados de ELL para os sistemas estudados.

**Palavras-chave:** Decano. Tolueno. Solventes Alternativos. Equilíbrio Líquido-Líquido. Modelagem Termodinâmica.

## ABSTRACT

Aromatic hydrocarbons are chemical compounds of great interest in the petrochemical industry. These are commonly derived from reformed naphtha, which are in multicomponent mixtures with aliphatic hydrocarbons. The separation of these components is realized, generally, the liquid-liquid extraction process. In this process, the sulfolane is the most widely used solvent. However, this has some disadvantages such as high cost. For this reason, many studies are developed by the academic community in order to propose alternative solvents to replace the exclusive use of sulfolane by compounds that are important features like good selectivity, easy recoverability and low costs. Given the above, this study main aims to determine liquid-liquid equilibrium data (LLE) to study the ability of solvents [diethylene glycol (DEG), triethylene glycol (TEG), glycerol and 2-hydroxyethyl amine format (2-HEAF)] in extracting aromatic mixtures with aliphatic. The physical properties also of great importance in the understanding of the behavior and interactions that occur in liquid mixtures. Thus, in this study were also studied the density and viscosity of solvent extractors aromatic. The experimental methodology for the determination of LLE data was initially validated by reproducing the literature, and the results showed good agreement between these data. After the method has been validated, solubility curves and *tie-lines* were constructed for systems containing decane + toluene + DEG (+ TEG, + glycerol, + 2-HEAF, + sulfolane) at  $T = (303.15 \text{ and } 333.15) \text{ K}$ . The composition data of *tie-lines*, obtained experimentally, were used to calculate the selectivity parameter and the distribution coefficient. With this data, it can be concluded that all the solvents studied have a good capacity for toluene extraction from mixtures with decane. However, the glycerol has presented as the most promising solvent for aromatics extraction. Finally, the experimental data were correlated through the thermodynamic activity coefficient models, NRTL and UNIQUAC. The results were considered satisfactory, noting that the NRTL was the model that presented minor deviations in compositions. Thus, best represented the LLE data for the systems studied.

**Keywords:** Decane. Toluene. Alternatives Solvents. Liquid-Liquid Equilibria. Thermodynamic modeling.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> – Estruturas dos compostos químicos utilizados nessa Tese.....	50
<b>Figura 3.1</b> – Titulação de misturas binárias para construção das curvas binodais.....	60
<b>Figura 3.2</b> – Fluxograma das etapas da metodologia experimental.....	61
<b>Figura 3.3</b> – Validação da metodologia experimental a $T = 303,15$ K. Dados experimentais (■) e dados disponíveis na literatura obtidos por Mohsen-Nia e Paikar (2007) (□).....	63
<b>Figura 3.4</b> – Curvas binodais experimentais a $T = 303,15$ K (■) e $333,15$ K (□): Decano + Tolueno + DEG. b: Decano + Tolueno + TEG. c: Decano + Tolueno + Glicerina. d: Decano + Tolueno + 2-HEAF. e: Decano + Tolueno + Sulfolano..	69
<b>Figura 3.5</b> – Comparação entre as curvas binodais experimentais a $T = 303,15$ K. a: Decano + Tolueno + DEG (□). b: Decano + Tolueno + TEG (■). c: Decano + Tolueno + Glicerina (○). d: Decano + Tolueno + 2-HEAF (●). e: Decano + Tolueno + Sulfolano (Δ).....	72
<b>Figura 3.6</b> - <i>Tie-lines</i> experimentais a $T = 303,15$ K (■) e $333,15$ K (□). a: Decano + Tolueno + DEG. b: Decano + Tolueno + TEG. c: Decano + Tolueno + Glicerina. d: Decano + Tolueno + 2-HEAF. e: Decano + Tolueno + Sulfolano..	76
<b>Figura 3.7</b> - Dados experimentais do coeficiente de distribuição a $T = 303,15$ K (■) e $333,15$ K (□). a: Decano + Tolueno + DEG. b: Decano + Tolueno + TEG. c: Decano + Tolueno + Glicerina. d: Decano + Tolueno + 2-HEAF. e: Decano + Tolueno + Sulfolano.....	80
<b>Figura 3.8</b> - Dados experimentais de seletividade a $T = 303,15$ K (■) e $333,15$ K (□). a: Decano + Tolueno + DEG. b: Decano + Tolueno + TEG. c: Decano + Tolueno + Glicerina. d: Decano + Tolueno + 2-HEAF. e: Decano + Tolueno + Sulfolano.....	84
<b>Figura 3.9</b> - <i>Tie-lines</i> experimentais e calculadas pelos modelos NRTL e UNIQUAC para o sistema decano + tolueno + DEG. Experimental (■), NRTL (○) e UNIQUAC (□). a: $303,15$ K. b: $333,15$ K.....	89
<b>Figura 3.10</b> - <i>Tie-lines</i> experimentais e calculadas pelos modelos NRTL e UNIQUAC para o sistema decano + tolueno + TEG. Experimental (■), NRTL (○) e UNIQUAC (□). a: $303,15$ K. b: $333,15$ K.....	90

<b>Figura 3.11</b> - <i>Tie-lines</i> experimentais e calculadas pelos modelos NRTL e UNIQUAC para o sistema decano + tolueno + glicerina. Experimental (■), NRTL (○) e UNIQUAC (□). a: 303,15 K. b: 333,15 K.....	91
<b>Figura 3.12</b> - <i>Tie-lines</i> experimentais e calculadas pelos modelos NRTL e UNIQUAC para o sistema decano + tolueno + 2-HEAF. Experimental (■), NRTL (○) e UNIQUAC (□). a: 303,15 K. b: 333,15 K.....	92
<b>Figura 3.13</b> - <i>Tie-lines</i> experimentais e calculadas pelos modelos NRTL e UNIQUAC para o sistema decano + tolueno + sulfolano. Experimental (■), NRTL (○) e UNIQUAC (□). a: 303,15 K. b: 333,15 K.....	93
<b>Figura 4.1</b> - Influência da temperatura na densidade. (a) Componentes puros: sulfolano, ■; DEG, ○; TEG, ●; 2-butanol, Δ; 2-propanol, ▲. (b) Misturas binárias: sulfolano + DEG, ○; sulfolano + TEG, ●; sulfolano + 2-butanol, Δ; sulfolano + 2-propanol, ▲.....	108
<b>Figura 4.2</b> - Influência da temperatura no volume molar em excesso de misturas binárias. (a): $x_1$ sulfolano + (1 - $x_1$ ) 2-butanol: ■, 303,15 K; □, 343,15 K. $x_1$ sulfolano + (1 - $x_1$ ) 2-propanol: ▲, 303,15 K; Δ, 343,15 K. (b): $x_1$ sulfolano + (1 - $x_1$ ) DEG: ■, 303,15 K; □, 343,15 K. $x_1$ sulfolano + (1 - $x_1$ ) TEG: ▲, 303,15 K; Δ, 343,15 K. Todas as linhas foram obtidas por ajuste polinomial através da equação de Redlich-Kister.....	112
<b>Figura 4.3</b> - Influência da temperatura na viscosidade. (a): Componentes puros - sulfolano, ■; DEG, ○; TEG, ●; 2-butanol, Δ; 2-propanol, ▲. (b) Misturas binárias - sulfolano + DEG, ○; sulfolano + TEG, ●; sulfolano + 2-butanol, Δ; sulfolano + 2-propanol, ▲.....	115
<b>Figura 4.4</b> - Influência da temperatura no desvio de viscosidade. (a): $x_1$ sulfolano + (1 - $x_1$ ) 2-butanol: ■, 303,15 K; □, 343,15 K. $x_1$ sulfolano + (1 - $x_1$ ) 2-propanol: ▲, 303,15 K; Δ, 343,15 K. (b): $x_1$ sulfolano + (1 - $x_1$ ) DEG: ■, 303,15 K; □, 343,15 K. $x_1$ sulfolano + (1 - $x_1$ ) TEG: ▲, 303,15 K; Δ, 343,15 K. Todas as linhas foram obtidas por ajuste polinomial através da equação de Redlich-Kister.....	118
<b>Figura A. 1</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de decano para o sistema decano + tolueno + DEG a 303,15 K.....	145
<b>Figura A. 2</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de tolueno para o sistema decano + tolueno + DEG a 303,15 K.....	145

<b>Figura A. 3</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de DEG para o sistema decano + tolueno + DEG a 303,15 K.....	145
<b>Figura A. 4</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de decano para o sistema decano + tolueno + DEG a 333,15 K.....	146
<b>Figura A. 5</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de tolueno para o sistema decano + tolueno + DEG a 333,15 K.....	146
<b>Figura A. 6</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de DEG para o sistema decano + tolueno + DEG a 333,15 K.....	146
<b>Figura A. 7</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de decano para o sistema decano + tolueno + TEG a 303,15 K.....	147
<b>Figura A. 8</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de tolueno para o sistema decano + tolueno + TEG a 303,15 K.....	147
<b>Figura A. 9</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de TEG para o sistema decano + tolueno + TEG a 303,15 K.....	147
<b>Figura A. 10</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de decano para o sistema decano + tolueno + TEG a 333,15 K.....	148
<b>Figura A. 11</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de tolueno para o sistema decano + tolueno + TEG a 333,15 K.....	148
<b>Figura A. 12</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de TEG para o sistema decano + tolueno + TEG a 333,15 K.....	148
<b>Figura A. 13</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de decano para o sistema decano + tolueno + glicerina a 303,15 K.....	149
<b>Figura A. 14</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de tolueno para o sistema decano + tolueno + glicerina a 303,15 K.....	149
<b>Figura A. 15</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de glicerina para o sistema decano + tolueno + glicerina a 303,15 K.....	149
<b>Figura A. 16</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de decano para o sistema decano + tolueno + glicerina a 333,15 K.....	150
<b>Figura A. 17</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de tolueno para o sistema decano + tolueno + glicerina a 333,15 K.....	150
<b>Figura A. 18</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de glicerina para o sistema decano + tolueno + glicerina a 333,15 K.....	150

<b>Figura A. 19</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de decano para o sistema decano + tolueno + 2-HEAF a 303,15 K.....	151
<b>Figura A. 20</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de tolueno para o sistema decano + tolueno + 2-HEAF a 303,15 K.....	151
<b>Figura A. 21</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de 2-HEAF para o sistema decano + tolueno + 2-HEAF a 303,15 K.....	151
<b>Figura A. 22</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de decano para o sistema decano + tolueno + 2-HEAF a 333,15 K.....	152
<b>Figura A. 23</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de tolueno para o sistema decano + tolueno + 2-HEAF a 333,15 K.....	152
<b>Figura A. 24</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de 2-HEAF para o sistema decano + tolueno + 2-HEAF a 333,15 K.....	152
<b>Figura A. 25</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de decano para o sistema decano + tolueno + sulfolano a 303,15 K.....	153
<b>Figura A. 26</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de tolueno para o sistema decano + tolueno + sulfolano a 303,15 K.....	153
<b>Figura A. 27</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de sulfolano para o sistema decano + tolueno + sulfolano a 303,15 K.....	153
<b>Figura A. 28</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de decano para o sistema decano + tolueno + sulfolano a 333,15 K.....	154
<b>Figura A. 29</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de tolueno para o sistema decano + tolueno + sulfolano a 333,15 K.....	154
<b>Figura A. 30</b> – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de sulfolano para o sistema decano + tolueno + sulfolano a 333,15 K.....	154

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> – Preços dos solventes extratores de aromáticos estudados neste trabalho.....	36
<b>Tabela 2.2</b> – Solventes e processos de extração de aromáticos.....	37
<b>Tabela 2.3</b> - Sistemas envolvendo aromáticos, alifáticos e sulfolano.....	38
<b>Tabela 2.4</b> - Sistemas envolvendo aromáticos, alifáticos e líquidos iônicos.....	44
<b>Tabela 2.5</b> – Propriedades físico-químicas dos compostos químicos utilizados.	49
<b>Tabela 3.1</b> - Origem, No. CAS, pureza e densidade dos reagentes utilizados.....	58
<b>Tabela 3.2</b> - Curvas binodais para os sistemas decano (1) + tolueno (2) + dietilenoglicol (3) a T = (303,15 e 333,15) K.....	64
<b>Tabela 3.3</b> - Curvas binodais para os sistemas constituídos por decano (1) + tolueno (2) + trietilenoglicol (4) a T = (303,15 e 333,15) K.....	65
<b>Tabela 3.4</b> - Curvas binodais para os sistemas constituídos por decano (1) + tolueno (2) + glicerina (5) a 303,15 K e 333,15 K.....	66
<b>Tabela 3.5</b> - Curvas binodais para sistemas constituídos por decano (1) + tolueno (2) + 2-HEAF (6) a 303,15 K e 333,15 K.....	67
<b>Tabela 3.6</b> - Curvas binodais para sistemas constituídos por decano (1) + tolueno (2) + sulfolano (5) a 303,15 K e 333,15 K.....	68
<b>Tabela 3.7</b> - Dados de ELL para decano (1) + tolueno (2) + dietilenoglicol (3) a T = (303,15 e 333,15) K.....	73
<b>Tabela 3.8</b> - Dados de ELL para decano (1) + tolueno (2) + trietilenoglicol (4) a T = (303,15 e 333,15) K.....	74
<b>Tabela 3.9</b> - Dados de ELL para decano (1) + tolueno (2) + glicerina (5) a T = (303,15 e 333,15) K.....	74
<b>Tabela 3.10</b> - Dados de ELL para decano (1) + tolueno (2) + 2-HEAF (6) T = (303,15 e 333,15) K.....	75
<b>Tabela 3.11</b> - Dados de ELL para decano (1) + tolueno (2) + sulfolano (7) T = (303,15 e 333,15) K.....	75
<b>Tabela 3.12</b> - Comparação dos valores do coeficiente de distribuição para o tolueno nos sistemas ternários: decano + tolueno + DEG, decano + tolueno + TEG, decano + tolueno + glicerina, decano + tolueno + 2-HEAF e decano + tolueno + sulfolano a T = 303,15 K.....	82

<b>Tabela 3.13</b> - Comparação dos valores de seletividade para os solventes estudados nos sistemas ternários: decano + tolueno + DEG, decano + tolueno + TEG, decano + tolueno + glicerina, decano + tolueno + 2-HEAF e decano + tolueno + sulfolano a T = 303,15 K.....	87
<b>Tabela 3.14</b> – Valores de $r_i$ e $q_i$ para decano, tolueno, DEG, TEG, glicerina e sulfolano.....	94
<b>Tabela 3.15</b> - Parâmetros de interação binária entre decano (1)/ tolueno (2)/ dietilenoglicol (3) e trietilenoglicol (4) a T = (303,15 e 333,15) K.....	95
<b>Tabela 3.16</b> - Parâmetros de interação entre decano (1) / tolueno (2) / glicerina (3) / 2-HEAF (4) e sulfolano (5) a T = (303,15 e 333,15) K.....	96
<b>Tabela 3.17</b> - Parâmetros de interação entre decano (1) / tolueno (2) / glicerina (3) e sulfolano (4) a T = (303,15 e 333,15) K.....	96
<b>Tabela 3.18</b> - Desvios das correlações para os sistemas constituídos decano + tolueno + glicóis.....	97
<b>Tabela 3.19</b> - Desvios das correlações para os sistemas constituídos por decano + tolueno + solventes.....	97
<b>Tabela 4.1</b> - Identificação dos reagentes utilizados.....	103
<b>Tabela 4.2</b> - Densidade ( $\rho$ ) e viscosidade ( $\eta$ ) em função da temperatura para sulfolano, 2-butanol, 2-propanol, dietilenoglicol e trietilenoglicol.....	106
<b>Tabela 4.3</b> – Densidade ( $\rho$ ) para misturas binárias a T = (303,15 – 343,15) K.....	107
<b>Tabela 4.4</b> - Parâmetros ajustáveis obtidos por regressão linear para os dados de densidade em função da temperatura.....	109
<b>Tabela 4.5</b> - Volume em excesso ( $V^E$ ) para as misturas binárias (sulfolano + 2-butanol, ou + 2-propanol, + DEG, + TEG) a T = (303,15 - 343,15) K.....	110
<b>Tabela 4.6</b> - Viscosidade ( $\eta$ ) para as misturas binárias (sulfolano + 2-butanol, ou + 2-propanol, + DEG, + TEG) a T = (303,15 - 343,15) K.....	114
<b>Tabela 4.7</b> - Parâmetros ajustáveis obtidos pela equação de Andrade para os dados de viscosidade em função da temperatura.....	116
<b>Tabela 4.8</b> - Desvios de viscosidade ( $\Delta\eta$ ) para misturas binárias a T = (303,15-343,15) K.....	117
<b>Tabela 4.9</b> - Parâmetros estimados para volume molar em excesso ( $V^E$ ) das misturas binárias a diferentes temperaturas, juntamente com o desvio padrão, $\sigma$ .	119



**Tabela 4.10** - Parâmetros estimados para desvio de viscosidade ( $\Delta\eta$ ) das misturas binárias a diferentes temperaturas, juntamente com o desvio padrão,  $\sigma$  121

**Tabela 4.11** - Coeficiente de expansão térmica,  $\alpha$ , para as misturas binárias (sulfolano + 2-butanol, ou + 2-propanol, + DEG, + TEG) a T = (303,15 - 343,15) K..... 122

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2(BMPY)[TF <sub>2</sub> N]	2-metil-N-butilpiridina bis-(trifluorometilsulfonyl) imida
3(BMPY)[TF <sub>2</sub> N]	3-metil-N-butilpiridina bis-(trifluorometilsulfonyl) imida
3(MEBUPY)[BCN <sub>4</sub> ]	3-metil-N-butilpiridina tetracianoborato
3(MEBUPY)[CCN <sub>3</sub> ]	3-metil-N-butilpiridina triclanometanido
3(MEBUPY)[DCA]	3-metil-N-butilpiridina dicianamida
4(BMPY)[TF <sub>2</sub> N]	4-metil-N-butilpiridina bis-(trifluorometilsulfonyl) imida
A <sub>ij</sub>	parâmetros ajustáveis
(AMIM)[TF <sub>2</sub> N]	1-alil-3-metilimidazólio bis-(trifluorometilsulfonyl) imida
AMMOENG 102	sulfato de tetraalquilamônio
B <sub>ij</sub>	parâmetros ajustáveis dependentes da temperatura
(BMIM)[MSO <sub>4</sub> ]	1-butil-3-metilimidazólio metilsulfato
(BMIM)[NTF <sub>2</sub> ]	1-butil-3-metilimidazólio bis-(trifluorometilsulfonyl) imida
(BMIM)[PF <sub>6</sub> ]	1-butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato
(BMIM)[SCN]	1-butil-3-metilimidazólio tiocianato
(BPY)[BF <sub>4</sub> ]	N-butilpiridina tetrafluoroborato
(BPY)[TF <sub>2</sub> N]	N-butilpiridina bis-(trifluorometilsulfonyl) imida
C	número de conjunto de dados
(EMIM)[CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ]	1-etil-3-metilimidazólio metilsulfato
(EMIM)[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> ]	1-etil-3-metilimidazólio etilsulfato
(EMIM)[CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ]	1-etil-3-metilimidazólio metilsulfato

(EMIM)[CHF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ]	1-etil-3-metilimidazólio 1,1,2,2-tetrafluoroetano sulfonato
(EMIM)[DCA]	1-etil-3-metilimidazólio dicianamida
(EMIM)[HSO <sub>4</sub> ]	1-etil-3-metilimidazólio hidrogenossulfato
(EMIM)[MSO <sub>4</sub> ]	1-etil-3-metilimidazólio metilsulfato
(EMIM)[SCN]	1-etil-3-metilimidazólio tiocianato
(EMIM)[TCM]	1-etil-3-metilimidazólio triclanometanido
(EMPY)[ESO <sub>4</sub> ]	1-etil-3-metil piridínio etilsulfato
(EMPY)[ESO <sub>4</sub> ]	1-etil-3-metilpiridínio etilsulfato
(EPY)[ETSO <sub>4</sub> ]	1-etilpiridínio etilsulfato
$f_i^0$	fugacidade no estado padrão
$f_i$	fugacidade do componente i puro
G	energia livre de Gibbs
$g_{ij}$	energia de interação entre as espécies i e j
K	coeficiente de distribuição
M	número de linhas de amarração
(MEBUPY)[BF <sub>4</sub> ]	4-metil-N-butilpiridina tetrafluoroborato
(MIM)[BF <sub>4</sub> ]	1-metilimidazólio tetrafluoroborato
(MIM)[ClO <sub>4</sub> ]	1-metilimidazólio perclorato
(MMIM)[CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ]	1, 3-dimetilimidazólio metilsulfato
(MMIM)[DMP]	1,3-dimetilimidazólio dimetilfosfato
(MPIM)[TF <sub>2</sub> N]	1-metil-3-propilimidazólio bis-(trifluorometilsulfonil)imida

N	número de componentes no grupo de dados (função objetivo)
N	número de espécies químicas
(OMIM)[SCN]	1-metil-3-octilimidazólio tiocianato
P	pressão
(PMIM)[NTF <sub>2</sub> ] imida	1-metil-3-propil-imidazólio bis-(trifluorometilsulfonil)
$q_i$	área superficial molecular de van der Waals
R	constante universal dos gases
$r_i$	volume molar de van der Waals
T	temperatura
w	fração mássica
x	fração molar
Z	número de coordenação
<i>- Sobrescritos</i>	
A	fase rica em alifático
S	fase rica em solvente
exp	experimental
calc	calculado

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha_{ij}$	fator de não aleatoriedade entre as espécies i e j
$\beta$	seletividade
$\eta$	viscosidade
$\rho$	densidade
$\theta$	área superficial
$\gamma$	coeficiente de atividade
$\pi$	fases em equilíbrio
$\tau$	parâmetro de interação
$\mu$	potencial químico
$\psi$	volume superficial

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>Introdução Geral e Objetivos</b>	23
1.1	<i>Introdução Geral</i>	24
1.2	<i>Objetivos</i>	25
<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica</b>	27
2.1	<i>Equilíbrio Líquido-Líquido</i>	28
2.2	<i>Modelos Termodinâmicos</i>	29
2.2.1	<i>NRTL</i>	30
2.2.2	<i>UNIQUAC</i>	31
2.3	<i>Extração líquido-líquido</i>	32
2.3.1	<i>Escolha do solvente</i>	33
2.4	<i>Extração de hidrocarbonetos aromáticos a partir de misturas com hidrocarbonetos alifáticos</i>	36
2.5	<i>Solventes Extratores</i>	37
2.5.1	<i>Sulfolano</i>	38
2.5.2	<i>Glicóis</i>	41
2.5.3	<i>Álcoois</i>	42
2.5.4	<i>Líquidos Iônicos</i>	43
2.5.5	<i>Propriedades de solventes extratores de aromáticos</i>	48
2.6	<i>Mistura de solventes extratores</i>	51
2.7	<i>Propriedades de misturas</i>	52
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>Extração de hidrocarbonetos aromáticos a partir de misturas com hidrocarbonetos alifáticos usando diferentes solventes a 303,15 K e 333,15 K à pressão atmosférica: Dados experimentais e calculados pelos modelos NRTL e UNIQUAC</b>	54
	<i>Resumo</i>	55
3.1	<i>Introdução</i>	56
3.2	<i>Materiais e Métodos</i>	58
3.2.1	<i>Materiais</i>	58
3.2.2	<i>Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-líquido</i>	59
3.2.3	<i>Modelagem termodinâmica</i>	62
3.3	<i>Resultados e Discussão</i>	63

3.3.1 Dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido.....	63
3.3.2 Coeficiente de Distribuição e Seletividade.....	79
3.3.3 Dados obtidos através da modelagem termodinâmica.....	89
3.4 Conclusão.....	98
<b>CAPÍTULO 4 Densidade, viscosidade e propriedades em excesso para misturas binárias de sulfolano + álcoois e sulfolano + glicóis a diferentes temperaturas.....</b>	<b>100</b>
<i>Resumo</i> .....	101
<b>4.1 Introdução</b> .....	<b>101</b>
<b>4.2 Materiais e Métodos</b> .....	<b>103</b>
4.2.1 Materiais.....	103
4.2.2 Métodos.....	103
<b>4.3 Resultados e Discussão</b> .....	<b>105</b>
4.3.1. Densidade e Volume em Excesso.....	107
4.3.2 Viscosidade e Desvio de Viscosidade.....	113
<b>4.4 Conclusão</b> .....	<b>123</b>
<b>CAPÍTULO 5 Conclusões e Sugestões</b> .....	<b>125</b>
<b>5.1 Conclusões Gerais</b> .....	<b>126</b>
<b>5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros</b> .....	<b>128</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>129</b>
<b>APÊNDICES</b> .....	<b>144</b>
<b>APÊNDICES A - Curvas de calibração dos sistemas ternários contendo decano + tolueno + solventes a T = (303,15 e 333,15) K.....</b>	<b>145</b>
<b>APÊNDICES B – Parâmetros ajustáveis obtidos do ajuste polinomial das curvas de calibração.....</b>	<b>155</b>

## **CAPÍTULO 1 Introdução Geral e Objetivos**



## ***1.1 Introdução Geral***

Os hidrocarbonetos aromáticos são importantes compostos da indústria petroquímica. Os principais produtos são benzeno, tolueno e xilenos que são conhecidos como BTX's. Em geral, o refino de petróleo é a principal fonte para a produção de BTX's. Eles são comumente provenientes da nafta onde encontram-se em misturas multicomponentes juntamente com hidrocarbonetos alifáticos. Devido à proximidade no ponto de ebulição destes componentes e a formação de azeotrópos, os processos convencionais de destilação não são adequados sob o ponto de vista econômico para a separação de aromáticos BTX's a partir de misturas com alifáticos. Dessa forma, a extração líquido-líquido é a operação mais aplicável (AL-RASHED; FAHIM; SHAABAN, 2014).

A extração líquido-líquido, ou extração com solvente, é uma importante operação de separação que encontra várias aplicações nas indústrias químicas e petroquímicas. Os solventes, ou misturas de solventes, utilizados no processo de extração de aromáticos têm algumas características em comum: todos eles têm densidades e pontos de ebulição maiores que os aromáticos que se pretende extrair, e todos eles são moléculas mais ou menos polares (BAILES, 1977a).

Dentre os solventes mais estudados para a extração de aromáticos destacam-se o sulfolano, os álcoois e os líquidos iônicos. O sulfolano é um dos solventes mais utilizados para este propósito devido apresentar características importantes para o processo de extração, tais como alta seletividade para aromáticos e falta de afinidade com os hidrocarbonetos alifáticos menos polarizáveis (BAILES, 1977b).

Dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido (ELL) multicomponente são essenciais para o projeto, operação e otimização dos processos de extração. Na literatura há uma grande quantidade de dados disponíveis para sistemas ternários do tipo alifático + aromático + sulfolano. Entretanto, dados de ELL para sistemas contendo outros solventes tais como: glicóis, álcoois, líquidos iônicos próticos e envolvendo misturas de solventes ainda são escassos.

Neste trabalho foram determinados dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido e foi realizada a modelagem termodinâmica para sistemas constituídos por hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos) + solventes (dietilenoglicol, trietilenoglicol,

2-HEAF, glicerina e sulfolano) em diferentes temperaturas. Para os sistemas binários constituídos por sulfolano + co-solventes (dietilenoglicol, trietilenoglicol, 2-propanol e 2-butanol) foram determinadas algumas propriedades termodinâmicas que são importantes para o entendimento das interações que ocorrem nas misturas de líquidos.

## **1.2 Objetivos**

Os objetivos gerais desta Tese de Doutorado foram estudar o equilíbrio líquido-líquido de sistemas envolvidos na extração de aromáticos provenientes de misturas multicomponentes juntamente com hidrocarbonetos alifáticos. Bem como, determinar dados experimentais de propriedades físicas e termodinâmicas de misturas de solventes extratores de aromáticos, já que são dados necessários para o desenvolvimento de processos tecnológicos. Sendo assim, dentre os objetivos específicos podemos destacar:

- obtenção de dados experimentais e a modelagem termodinâmica do ELL de sistemas constituídos por decano + tolueno + dietilenoglicol (ou + trietilenoglicol) a  $T = (303,15 \text{ e } 333,15) \text{ K}$ ;
- obtenção de dados experimentais e a modelagem termodinâmica do ELL de sistemas constituídos por decano + tolueno + glicerina a  $T = (303,15 \text{ e } 333,15) \text{ K}$ ;
- obtenção de dados experimentais e a modelagem termodinâmica do ELL de sistemas constituídos por decano + tolueno + 2-HEAF a  $T = (303,15 \text{ e } 333,15) \text{ K}$ ;
- obtenção de dados experimentais e a modelagem termodinâmica do ELL de sistemas constituídos por decano + tolueno + sulfolano a  $T = (303,15 \text{ e } 333,15) \text{ K}$ ;
- avaliar a capacidade de extração do tolueno pelos solventes estudados;
- determinar dados experimentais de engenharia básica, a saber: densidade e viscosidade de misturas binárias de solventes extratores de aromáticos (sulfolano + dietilenoglicol, sulfolano + trietilenoglicol, sulfolano + 2-butanol e sulfolano + 2-propanol) em diferentes temperaturas;
- calcular as propriedades em excesso para melhor compreender e estimar as interações intermoleculares para os sistemas supramencionados.

Para atender aos objetivos supracitados, essa Tese encontra-se dividida em 5 Capítulos. O Capítulo 1, denominado Introdução, posiciona o leitor sobre a importância do trabalho em relação ao contexto no qual está inserido. Relata os principais objetivos

gerais e específicos do presente trabalho. Mostra também um breve detalhamento de como o mesmo está dividido.

No Capítulo 2, Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica, é apresentada um embasamento teórico sobre equilíbrio líquido-líquido, modelagem termodinâmica, extração líquido-líquido, propriedades físicas e propriedades em excesso. Bem como, uma revisão bibliográfica que apresenta dados disponíveis na literatura sobre equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo hidrocarbonetos (aromáticos e alifáticos), extração líquido-líquido e solventes mais estudados para extração de aromáticos.

No Capítulo 3, Extração de hidrocarbonetos aromáticos a partir de misturas com hidrocarbonetos alifáticos usando diferentes solventes a 303,15 K e 333,15 K à pressão atmosférica: Dados experimentais e calculados pelos modelos NRTL e UNIQUAC, são apresentados dados de ELL para sistemas ternários: decano + tolueno + dietilenoglicol, decano + tolueno + trietilenoglicol, decano + tolueno + glicerina, decano + tolueno + 2-HEAF e decano + tolueno + sulfolano em duas diferentes temperaturas. Parâmetros de interação binária foram estimados a partir dos modelos de coeficiente de atividade NRTL e UNIQUAC.

Os dados referentes aos sistemas constituídos por decano + tolueno + dietilenoglicol e decano + tolueno + trietilenoglicol foram publicados em periódico (MESQUITA, F. R. M.; PINHEIRO, R. S.; de SANT'ANA, H. B.; SANTIAGO-AGUIAR, R. S. **Fluid Phase Equilibria**, v. 387, p. 135-142, 2015). E os dados dos sistemas constituídos por decano + tolueno + glicerina, decano + tolueno + 2-HEAF e decano + tolueno + sulfolano foram submetidos para o periódico *Fluid Phase Equilibria*.

O Capítulo 4 é constituído por artigo intitulado “Densidade, viscosidade e propriedades em excesso para misturas binárias de sulfolano + álcoois e sulfolano + glicóis a diferentes temperaturas” publicado em periódico (MESQUITA, F. M. R.; FEITOSA, F. X.; AZNAR, M.; de SANT'ANA, H. B.; SANTIAGO-AGUIAR, R. S., **J. Chem. Eng. Data**, v. 59, p. 2196-2206, 2014). Neste capítulo são apresentados dados de densidade, viscosidade, volume em excesso, desvio de viscosidade e coeficiente de expansão térmica. Também foi estudada a influência da temperatura sobre estas propriedades. A equação polinomial de Redlich-Kister foi utilizada para correlacionar os dados experimentais das propriedades dos sistemas.

No Capítulo 5, Conclusões e Sugestões, são apresentadas as conclusões gerais dos resultados obtidos em relação às propriedades termodinâmicas, equilíbrio líquido-líquido e modelagem termodinâmica; e sugestões para trabalhos futuros.

## **CAPÍTULO 2 Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica**

## 2.1 Equilíbrio Líquido-Líquido

Quando misturados em proporções apropriadas a certas temperaturas e pressões, muitos pares de líquidos não formam apenas uma fase líquida homogênea, e sim uma solução líquida heterogênea com duas fases de composições diferentes. Este fato acontece devido ao estado bifásico ser mais estável que o estado monofásico. Havendo o equilíbrio entre estas fases, fica estabelecido o fenômeno conhecido como *equilíbrio líquido-líquido* (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999; SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

O principal objetivo dos estudos sobre equilíbrio líquido-líquido é verificar se os componentes de uma mistura de composição global conhecida, a temperatura e composição constantes, formarão ou não uma solução de duas fases.

O equilíbrio é definido como uma condição estacionária, com ausência de qualquer tendência para modificações em uma escala macroscópica. Assim sendo, um sistema em equilíbrio pode ser descrito como aquele no qual todas as forças motrizes estão completamente equilibradas.

Para que um sistema alcance o equilíbrio termodinâmico todos os critérios de equilíbrio devem ser atendidos. Assim:

$$\text{Equilíbrio térmico: } T^I_i = T^{II}_i = \dots = T^\pi_i$$

$$\text{Equilíbrio mecânico: } P^I_i = P^{II}_i = \dots = P^\pi_i$$

$$\text{Equilíbrio químico: } \mu^I_i = \mu^{II}_i = \dots = \mu^\pi_i$$

onde,  $i$  representa os componentes e os sobrescritos  $I, II, \dots, \pi$  representam as fases em equilíbrio.

O potencial químico ( $\mu$ ) é responsável pela transferência de massa entre as fases que buscam o equilíbrio. Para sistemas em equilíbrio, o potencial químico de um componente em uma fase deve ser igual ao potencial deste mesmo componente em quaisquer das demais fases presentes.

Para um sistema fechado com  $\pi$  fases e  $N$  espécies, a temperatura e pressão uniformes, o potencial químico é igual à energia livre de Gibbs parcial molar:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \quad (2.1)$$

Uma função auxiliar conhecida como fugacidade ( $f$ ) é proposta em termos do potencial químico, ou da energia livre de Gibbs. A relação entre  $G$  e a fugacidade ( $f$ ) é dada pela equação:

$$dG = RTd(\ln f_i) \quad (2.2)$$

Desta forma, pode-se utilizar como critério de equilíbrio a condição de isofugacidade:

$$f_i^I = f_i^{II} = \dots = f_i^\pi \quad (2.3)$$

Com a introdução dos coeficientes de atividade,  $\gamma$ , esta condição se torna:

$$(\gamma_i x_i f_i^0)^I = (\gamma_i x_i f_i^0)^{II} = \dots = (\gamma_i x_i f_i^0)^\pi \quad (2.4)$$

onde,  $f_i^0$  é o coeficiente de fugacidade no estado padrão.

O componente puro, na temperatura e pressão do sistema, é considerado o estado padrão. Como todas as fases são líquidas, usa-se o mesmo estado de referência para elas. Logo:

$$(\gamma_i x_i)^I = (\gamma_i x_i)^{II} \quad (2.5)$$

na qual os sobrescritos  $I$  e  $II$  se referem as fases em equilíbrio.

Os coeficientes de atividade são importantes nos cálculos de equilíbrio líquido-líquido, pois medem o afastamento da solução do comportamento ideal, e estão diretamente relacionados com a forma como as moléculas arranjam-se na solução e com a formação ou quebra de ligações entre as moléculas no processo de mistura a partir dos componentes puros, o que determina as interações moleculares.

## 2.2 Modelos Termodinâmicos

Para a simulação de processos químicos como, por exemplo, a extração líquido-líquido, no qual o equilíbrio de fases tem que ser conhecido, a predição do comportamento real de misturas é de grande importância, já que nem sempre é possível obter todos os dados experimentais da mistura de interesse nas condições de temperatura, de pressão e de composição relacionadas ao estudo.

Diversos modelos termodinâmicos são formulados a partir da condição do equilíbrio termodinâmico para a descrição do equilíbrio de fases (SMITH; VAN NESS;

ABBOTT, 2007). Todos os modelos sugeridos neste trabalho possuem parâmetros ajustáveis aos dados experimentais para o cálculo do coeficiente de atividade.

### 2.2.1 NRTL

O modelo termodinâmico NRTL (*Non-Random Two-Liquid*), proposto por Renon e Prausnitz (1968), está baseado no conceito da composição local e é aplicável a sistemas de miscibilidade parcial.

A Teoria da Composição Local postula que a composição do sistema nas vizinhanças de uma molécula não é igual à composição global da mistura; isto ocorre porque há diferenças no tamanho e nas energias de interação da molécula. No interior de uma solução líquida, composições locais, diferentes da composição global da mistura, são supostamente responsáveis pelas orientações moleculares de curto alcance e não-aleatórias, que resultam de diferenças no tamanho molecular e das forças intermoleculares (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

De acordo com Cruz e Renon (1978), este modelo apresenta as seguintes vantagens:

- é capaz de correlacionar propriedades de equilíbrio de sistemas não-eletrolíticos fortemente não-ideais;
- o conceito de composição local permite uma redução do número de parâmetros ajustáveis;
- a generalização das equações no NRTL a sistemas multicomponentes requer somente parâmetros binários.

A equação do modelo NRTL para o coeficiente de atividade em sistemas multicomponentes é dada por:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[ \tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{ki}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (2.6)$$

onde,

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (\tau_{ij} \neq \tau_{ji}) \quad (2.7)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (\alpha_{ij} = \alpha_{ji}) \quad (2.8)$$

Este modelo apresenta cinco parâmetros ajustáveis para cada par binário ( $A_{ij}$ ,  $A_{ji}$ ,  $B_{ij}$ ,  $B_{ji}$  e  $\alpha_{ij}$ ). Os parâmetros  $A_{ij}$ ,  $A_{ji}$ ,  $B_{ij}$  e  $B_{ji}$  estão relacionados à energia característica da interação entre as moléculas do tipo  $i$  e  $j$ , enquanto o parâmetro  $\alpha$  está relacionado com a não-randomicidade (não-aleatoriedade) da mistura; em cada mistura não-aleatória os componentes na mistura não se distribuem uniformemente, mas sim de maneira relativamente organizada, seguindo a Teoria da Composição Local.

## 2.2.2 UNIQUAC

Em uma tentativa de colocar os cálculos de coeficientes de atividade em fase líquida em uma base simples e mais teórica, Abrams e Prausnitz (1975) usaram a mecânica estatística para derivar a expressão de energia livre em excesso. Este modelo chamado UNIQUAC (*Universal QuasiChemical*) generaliza uma análise previamente feita por Guggenheim (1952) e a estende para misturas de moléculas que diferem consideravelmente em tamanho e forma. Tal como nas equações de Wilson e NRTL, as concentrações locais são usadas. No entanto, no UNIQUAC a concentração primária variável é a fração da área superficial, por isso é aplicável para soluções contendo moléculas pequenas ou grandes, incluindo polímeros.

A equação para o cálculo do coeficiente de atividade para espécies em misturas multicomponentes é obtida por:

$$\ln \gamma_i = \ln(\psi_i / x_i) + (Z/2)q_i \ln(\theta_i / \psi_i) + l_i - (\psi_i / x_i) \sum_{j=1}^c x_j l_j + q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^c \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^c \left( \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^c \theta_k \tau_{kj}} \right) \right] \quad (2.9)$$

onde,  $\psi$  e  $\theta$  representam as frações de volume e área superficial, obtidas por:

$$\psi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{i=1}^c x_i r_i} \quad (2.10)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{i=1}^c x_i q_i} \quad (2.11)$$



$$l_j = \exp\left(\frac{\bar{Z}}{2}\right)(r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (2.12)$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT}\right) \quad (2.13)$$

Os parâmetros  $r_i$  e  $q_i$  representam o volume e a área da superfície externa, respectivamente. Enquanto os parâmetros de interação energética entre pares de moléculas são representados por dois parâmetros ajustáveis,  $\tau_{ij}$  e  $\tau_{ji}$ .

### 2.3 Extração líquido-líquido

Extração líquido-líquido, também chamada de extração por solvente, consiste na operação que visa separar os constituintes de uma solução líquida por contato com um outro líquido parcialmente miscível. Se as substâncias que constituem a solução original distribuem-se de forma diferente entre as duas fases líquidas, um certo grau de separação irá resultar, e esta pode ser aumentada por utilização de vários estágios.

Nesta operação, a solução que está sendo extraída é chamada de *alimentação*, e o líquido que está entrando em contato com a *alimentação* é denominado de solvente. A fase rica em solvente é chamada de *extrato*, e a fase rica em líquido residual a partir do qual foi removido o soluto é o *refinado*. Nos processos mais complexos podem ser usados dois solventes para separar as composições da *alimentação* (TREYBAL, 1980).

A destilação e a evaporação são métodos de separação direta, os seus produtos são, na maioria dos casos, substâncias puras. A extração líquido-líquido, por outro lado, produz novas soluções que por sua vez devem ser separadas, muitas vezes por meio de extração em série e operações combinadas como destilação ou evaporação (MEINDERSMA; HANSMEIER; de HAAN, 2010).

Na extração líquido-líquido, em contraste, os constituintes principais das duas fases são quimicamente diferentes, e isto faz com que as separações aconteçam de acordo com o tipo das possíveis substâncias químicas envolvidas. Por exemplo, hidrocarbonetos aromáticos e parafínicos, é inviável de separá-los por destilação simples, porque as suas

pressões de vapor são quase as mesmas, mas eles podem ser separados facilmente por extração líquido-líquido utilizando uma grande variedade de solventes.

### 2.3.1 Escolha do solvente

Geralmente, há uma grande variedade de líquidos a serem utilizados como solventes para as operações de extração. É improvável que qualquer líquido em particular irá exibir todas as propriedades consideradas desejáveis para a extração, mas alguma combinação entre as propriedades é geralmente necessária (MONNERAT, 1995). A seguir estão algumas propriedades que devem ser vistas para se fazer essa escolha:

#### a) Seletividade

A eficácia do solvente B durante a separação de uma solução de A e C é medida pela comparação das razões da concentração dos componentes nas duas fases em equilíbrio. A razão entre as proporções é conhecida como fator de separação ou seletividade e pode ser calculada através da Eq. 2.14. Para todas as operações de extração, a seletividade deve exceder a unidade, quanto mais exceder melhor. Se a seletividade for igual a unidade, a separação não será possível (BASTOS *et al.*, 2015; ALKHALDI *et al.*, 2011; GARCÍA *et al.*, 2009).

$$\beta = \frac{(w_2 / w_1)^S}{(w_2 / w_1)^D} \quad (2.14)$$

onde  $w_2$  e  $w_1$ , representam fração mássica do hidrocarboneto aromático (tolueno) e fração mássica do hidrocarboneto alifático (decano), respectivamente. Os sobrescritos S e D, denotam fase rica em solvente e fase rica em decano, respectivamente.

#### b) Coeficiente de Distribuição

Esta relação dos componentes em equilíbrio é obtida pela Eq. 2.15. Embora não seja necessário que o coeficiente de distribuição seja maior do que 1, altos valores são desejáveis. Uma vez que quanto maior for o coeficiente de distribuição uma menor quantidade de solvente será necessário para a extração (MEINDERSMA; HANSMEIER; de HAAN, 2010).

$$K_2 = \frac{w_2^S}{w_2^D} \quad (2.15)$$

onde  $w_2^S$  representa fração mássica do hidrocarboneto aromático (tolueno) na fase rica em solvente e  $w_2^D$  representa fração mássica de hidrocarboneto aromático na fase rica em decano.

c) Insolubilidade do Solvente

É evidente que quanto mais solúvel for o solvente no soluto mais eficaz ele será. Se a solubilidade do solvente é pequena, a capacidade de extração também será pequena e grandes quantidades de solvente serão necessárias.

d) Recuperabilidade

É sempre necessário recuperar o solvente para reutilização, e isso normalmente deve ser feito por outra operação unitária de transferência de massa, como por exemplo a destilação, que é a operação utilizada com mais frequência para esse fim. Já que a destilação é mais usada, o solvente não pode formar azeótropo com o soluto extraído e suas misturas devem mostrar alta volatilidade relativa para obter uma recuperação de baixo custo (TREYBAL, 1980).

e) Densidade

A razão entre as massas das partículas e os volumes que estas ocupam define essa propriedade intensiva. A densidade é uma propriedade da matéria que está intimamente relacionada com a temperatura e a pressão. É uma das mais fundamentais propriedades de uma substância e está intrinsecamente relacionada com outras propriedades (BROWN *et al.*, 2005).

A diferença na densidade dos líquidos em equilíbrio é necessária e quanto maior essa diferença melhor, pois além de reforçar o contato entre as fases imiscíveis, aumenta também o contato das fases líquidas com o equipamento (DOULABI *et al.*, 2011).

f) Reatividade Química

O solvente deve ser quimicamente estável e inerte, pois reações químicas entre o solvente e os outros componentes do sistema resultam, na maioria dos casos, em subprodutos indesejados na operação. No entanto, é importante a escolha de solventes não reativos com os demais componentes envolvidos no processo.

g) Viscosidade

A resistência ao deslocamento relativo de partículas está relacionada com uma propriedade intensiva da matéria denominada viscosidade (BROWN *et al.*, 2005). É uma propriedade de transporte fundamental para o projeto de processos nas mais diferentes indústrias químicas e petroquímicas, em que envolvem o transporte de fluidos.

É desejável que solventes extratores apresentem baixa viscosidade, pois viscosidade elevada pode prejudicar a eficiência do processo e diminuir o número de pratos teóricos da torre de extração (GAILE *et al.*, 2008).

h) Pressão de vapor

Solventes com baixa pressão de vapor são desejáveis para os processos industriais por não haver perdas consideráveis de solventes ao ambiente, pois quanto maior a pressão de vapor maior será a volatilidade.

i) Custo

Desde que respeitem os principais parâmetros supramencionados, os solventes de baixo custo devem ser escolhidos para os processos de extração. Na Tabela 2.1 são apresentados os custos dos solventes extratores utilizados neste trabalho. Com exceção do custo do 2-HEAF todos os demais valores foram obtidos do site da Sigma-Aldrich ([www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)).

**Tabela 2.1** – Preços dos solventes extratores de aromáticos estudados neste trabalho

<b>Solventes</b>	<b>Custo por litro (US\$)*</b>
Sulfolano	247,80
Trietilenoglicol	36,16
Dietilenoglicol	32,08
2-Butanol	49,37
2-Propanol	60,01
Glicerina	6,41
2-HEAF	10,38

\*Cotação do dólar em 01.06.2015.

É interessante que além de todas essas propriedades descritas anteriormente os solventes a serem utilizados na extração líquido-líquido sejam atóxicos, não corrosivos e não-inflamáveis.

#### ***2.4 Extração de hidrocarbonetos aromáticos a partir de misturas com hidrocarbonetos alifáticos***

Os hidrocarbonetos aromáticos são muito importantes para a indústria petroquímica. Entre estes estão o benzeno, o tolueno, e os xilenos, conhecidos como BTX's, que são matérias-primas básicas para a produção de um número importante de produtos petroquímicos. Estes compostos são comumente provenientes da nafta reformada onde encontram-se em misturas multicomponentes com hidrocarbonetos alifáticos. Junto com os aromáticos, a nafta reformada é composta por parafinas, cicloparafinas e isoparafinas. O processo mais amplamente utilizado para a separação de aromáticos a partir de diferentes parafinas é a extração líquido-líquido (DARWISH *et al.*, 2003).

A separação de aromáticos e alifáticos a partir da nafta não pode ser feita de forma eficiente e econômica por destilação, já que estes hidrocarbonetos têm a mesma faixa de ponto de ebulição, e se formará uma mistura azeotrópica. Neste caso, a separação é feita industrialmente pelo processo de extração líquido-líquido. Nesta operação, o solvente ou extratante adicionado à mistura de hidrocarbonetos provocará uma separação do sistema em duas fases líquidas.

Existe um considerável número de processos de extração comerciais para a separação de aromáticos a partir de compostos alifáticos, em que vários solventes podem ser adicionados, desde que apresentem características específicas para desempenhar o seu papel (AL-SAHHAF; KAPETANOVIC, 1996). As indústrias petrolíferas utilizam diferentes processos e solventes (Tabela 2.2), e o mais utilizado para separar os aromáticos dos alifáticos é o sulfolano, licenciado pela UOP (2014).

**Tabela 2.2** – Solventes e processos de extração de aromáticos

<b>Processo</b>	<b>Solvente utilizado</b>	<b>Temperatura de operação</b>
Udex	Dietilenoglicol	150 °C
Sulfolane	Sulfolano	120 °C
Arosolvan	N-Metilpirrolidona	35-60 °C
Tetra	Tetraetileno Glicol	100 °C
Morphylex	N-Formilmorfolina	40 °C
DMSO	Dimetilsulfóxido	Ambiente

Fonte: BAILES, 1977b.

Na prática industrial, o processo Sulfolane, que utiliza o sulfolano como solvente extrator, é realizado em colunas de extração. Nestas colunas, o solvente entra em contato com a mistura de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos formando duas fases. Devido à seletividade do solvente, os aromáticos são miscíveis ao solvente e saem como extrato no fundo da coluna. Já os não-aromáticos pesados saem como refinado pelo topo da extratora.

### **2.5 Solventes Extratores**

Os solventes utilizados para a extração devem satisfazer os seguintes requisitos: alta seletividade para os compostos aromáticos, capacidade de formar duas fases a temperaturas razoáveis, boa estabilidade térmica, não ser corrosivo e nem reativo (AL-SAHHAF; KAPETANOVIC, 1996).

Neste trabalho buscou-se estudar solventes que apresentem um bom equilíbrio entre as propriedades desejáveis, como as citadas anteriormente, a fim de propor novas possibilidades de solventes que atendam as necessidades do processo de extração de aromáticos a partir de misturas com hidrocarbonetos alifáticos. No entanto, para esse estudo foram escolhidos como solventes extratores o dietilenoglicol,

trietilenoglicol, glicerina e 2-hidroxietanolamina formato. Esses solventes são promissores tanto devido as suas propriedades físico-químicas quanto ao custo. E o sulfolano também foi estudado e utilizado como padrão de referência para comparação com o demais solventes.

### 2.5.1 Sulfolano

Devido às suas propriedades extremamente favoráveis, o sulfolano é um dos solventes mais utilizados na indústria petroquímica para separar os aromáticos dos alifáticos. O sulfolano é o 2,3,4,5-tetraidrotiofeno-1,1-dióxido e tem a fórmula química  $C_4H_8SO_2$ .

Como pode-se observar a partir da fórmula estrutural do sulfolano (Figura 2.1), essa apresenta um caráter altamente polar e é também altamente seletiva para aromáticos devido à sua falta de afinidade com os alifáticos menos polarizáveis (BAILES, 1977a). Difere de outros solventes principalmente nas seguintes características: maior grupo de seletividade; maior solubilidade para hidrocarbonetos aromáticos; menor calor específico; grande estabilidade térmica e oxidativa.

Atualmente, existem na literatura inúmeros estudos sobre equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo aromáticos, alifáticos e sulfolano, conforme a Tabela 2.3 mostrada a seguir:

**Tabela 2.3** - Sistemas envolvendo aromáticos, alifáticos e sulfolano

Sistema	Temperatura	Autor
Tolueno + n-heptano + sulfolano	25; 40; 50 °C	TRIPATHI; RAM; RAO, 1975
Benzeno + heptano + sulfolano	110 °C	RAWAT; PRASAD, 1980
n-Heptano + tolueno + sulfolano n-Heptano + 2-propanol + sulfolano	303,15 K	ASCROFT; CLAYTON; SHEARN, 1982
Heptano + tolueno + sulfolano	25°C	CASELL; DURAL;
Heptano + xileno + sulfolano	17, 25 e 50°C	HINES, 1989
Pentano + tolueno + sulfolano Pentano + benzeno + sulfolano	17, 25 e 50°C	CASELL; HASSAN; HINES, 1989
Octano + benzeno + sulfolano Octano + tolueno + sulfolano Octano + p-xileno + sulfolano	298,15; 308,15; 318,15 K	LEE; KIM, 1995

**Tabela 2.3 (Continuação)** - Sistemas envolvendo aromáticos, alifáticos e sulfolano

Octano + benzeno + sulfolano	343,35; 372,35; 402,35 K	LEE; KIM, 1998
Octano + tolueno + sulfolano		
Octano + p-xileno + sulfolano		
Benzeno + heptano + sulfolano	303,15 K	LETCHER <i>et al.</i> , 1996
p-Xileno + heptano + sulfolano		
Benzeno + decano + sulfolano		
Benzeno + dodecano + sulfolano		
n-Decano + 1,4-diisopropilbenzeno + sulfolano	323,15; 348,15; 373,15 K	KAO; LIN, 1999a
n-Dodecano + 1,4-diisopropilbenzeno + sulfolano		
n-Tetradecano + 1,4-diisopropilbenzeno + sulfolano		
Dodecano + butilbenzeno + sulfolano	323,15; 348,15; 373,15 K	KAO; LIN, 1999b
Dodecano + 1,4-diisopropilbenzeno + sulfolano		
Dodecano + octilbenzeno + sulfolano		
Decano + octilbenzeno + sulfolano	323,15; 348,15; 373,15 K	KAO; LIN, 1999c
Dodecano + octilbenzeno + sulfolano		
Tetradecano + octilbenzeno + sulfolano		
Decano + butilbenzeno + sulfolano	323,15; 348,15; 373,15 K	KAO; LIN, 1999d
Undecano + butilbenzeno + sulfolano		
Tetradecano + butilbenzeno + sulfolano		
n-Hexano + benzeno + sulfolano	298,15 K	CHEN <i>et al.</i> , 2000a
n-Hexano + tolueno + sulfolano		
n-Hexano + xileno + sulfolano		
n-Octano + benzeno + sulfolano		
n-Octano + tolueno + sulfolano		
n-Octano + xileno + sulfolano		
Heptano + tolueno + sulfolano	298,15 K	CHEN; LI; DUAN, 2000b
Heptano + m-xileno + sulfolano		
Ciclohexano + benzeno + sulfolano		
Ciclohexano + tolueno + sulfolano		
1-Hepteno + benzeno + sulfolano		
1-Hepteno + tolueno + sulfolano		
Hexano + heptano + tolueno + sulfolano	298,15 K	CHEN <i>et al.</i> , 2001
Heptano + octano + m-xileno + sulfolano		
Heptano + benzeno + tolueno + sulfolano		
Hexano + heptano + tolueno + m-xileno + sulfolano		



**Tabela 2.3 (Continuação)** - Sistemas envolvendo aromáticos, alifáticos e sulfolano

Heptano + octano + benzeno + m-xileno + sulfolano	298,15 K	CHEN <i>et al.</i> , 2001
Octano + benzeno + sulfolano Octano + tolueno + sulfolano Octano + m-xileno + sulfolano	323,15; 348,15; 373,15 K	LIN; KAO, 2002
p-Xileno + ciclohexano + sulfolano p-Xileno + n-hexano + sulfolano Tolueno + n-hexano + sulfolano	308,15; 323,15 K	RAPPEL; GÍS; MATTEDI, 2002
m-Xileno + n-heptano + sulfolano	305,15;313,15 K	MOHSEN-NIA <i>et al.</i> , 2005
Ciclohexano + benzeno + sulfolano Ciclohexano + tolueno + sulfolano Ciclohexano + etilbenzeno + sulfolano Ciclohexano + cumeno + sulfolano	303,15 K	ASHOUR; ABU- EISHAH, 2006a
Ciclohexano + etilbenzeno + sulfolano	303,15; 313,15; 323,15 K	ASHOUR; ABU- EISHAH, 2006b
Nonano + undecano + benzeno + sulfolano Nonano + undecano + tolueno + sulfolano Nonano + undecano + m-xileno + sulfolano	298,15; 313,15 K	SANTIAGO; AZNAR, 2007a
Nonano + undecano + benzeno + tolueno + sulfolano Nonano + undecano + benzeno + m-xileno + sulfolano Nonano + undecano + tolueno + m-xileno + sulfolano	298,15; 313,15 K	SANTIAGO; AZNAR, 2007b
Tolueno + n-hexano + sulfolano m-xileno + n-hexano + sulfolano	303,15 K	MOHSEN-NIA; PAIKAR, 2007
Heptano + tolueno + sulfolano Heptano + m-xileno + sulfolano	298,15; 323,15; 348,15; 373,15 K	LIN <i>et al.</i> , 2008
Benzeno + n-hexano + sulfolano	308,15; 313,15; 318,15 K	MAHMOUDI; LOTFOLLAHI, 2010a
Decano + sec-butilbenzeno + sulfolano Dodecano + sec- butilbenzeno + sulfolano Tetradecano + sec- butilbenzeno + sulfolano	323,15; 348,15; 373,15 K	LIN, 2011

A partir desse levantamento bibliográfico observou-se que na literatura estão disponíveis inúmeros trabalhos que estudam sistemas contendo misturas de hidrocarbonetos (alifáticos + aromáticos) e sulfolano com o objetivo de avaliar a capacidade do sulfolano como solvente extrator de aromáticos.

Em todas as referências mostradas na Tabela 2.3 para os sistemas contendo hidrocarbonetos (alifático + aromático) + sulfolano foram apresentadas regiões heterogêneas de tamanho consideráveis indicando uma ampla faixa de aplicabilidade para o processo de extração. Para todos os sistemas nos quais os parâmetros de seletividade e os coeficientes de distribuição foram calculados foram obtidos bons resultados para a seletividade do sulfolano como solvente extrator de hidrocarbonetos aromáticos a partir de misturas com hidrocarbonetos alifáticos.

### 2.5.2 Glicóis

Os glicóis ou éteres de glicóis são compostos orgânicos miscíveis em água e solventes polares. Estes são líquidos lípidos, incolores e inodoros. Apresentam baixa volatilidade à temperatura ambiente, boa estabilidade, alto ponto de fulgor e não são corrosivos.

Na literatura existem alguns estudos disponíveis contendo dados de ELL para sistemas contendo hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos) + glicóis. Al-Sahhaf e Kapetanovic (1996) estudaram a extração de aromáticos provenientes da nafta reformada a partir de sistemas constituídos por alifáticos + aromáticos + tetraetilenoglicol a seis diferentes temperaturas. Com base nos dados dos coeficientes de distribuição e de seletividade observaram que o tetraetilenoglicol não apresentou elevados valores para estes parâmetros, contudo são capazes de extrair os aromáticos contidos na mistura com os alcanos. Os dados medidos experimentalmente foram comparados com os valores preditos pelo modelo de contribuição de grupo UNIFAC, o qual mostrou-se capaz de representar os dados destes sistemas multicomponentes com um desvio médio quadrático (RMSD) de 1,27 %.

Dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas heptano + o-xileno + tetraetilenoglicol (TTEG) foram estudados experimentalmente em diferentes temperaturas  $T = (293-313)$  K por Darwish *et al.* (2003). Os dados experimentais deste trabalho foram correlacionados com os dados obtidos pelo modelo termodinâmico UNIQUAC. Este modelo apresentou uma boa correlação com os dados experimentais com desvio médio de 0,15 %.

Ghannad, Lotfollahi e Asl (2011a) determinaram dados experimentais de ELL para um sistema ternário contendo etilenoglicol + benzeno + ciclohexano a  $T = (298,15; 308,15; 318,15)$  K e à pressão atmosférica. Baixos valores de coeficientes de distribuição e altos valores de seletividade foram obtidos. O efeito da temperatura sobre a extração de benzeno a partir da mistura de benzeno + ciclohexano indicou que a baixas temperaturas a seletividade é mais elevada, mas o coeficiente de distribuição é muito menor. Os resultados de ELL para o sistema estudado foram usados para obter parâmetros de interação binária através dos modelos UNIQUAC e NRTL.

Sistemas ternários de etilenoglicol + tolueno + n-octano em três temperaturas (295,15; 301,15; 307,15) K foram estudados por Mohsen-Nia, Doulabi e Manousiouthakis (2008). As composições das fases líquidas em equilíbrio foram determinadas e os resultados foram correlacionados com os modelos de coeficientes de atividade UNIQUAC e NRTL. Os coeficientes de distribuição e o parâmetro de seletividade do etilenoglicol foram calculados e indicam que este é um solvente adequado para a extração de tolueno a partir de misturas de n-octano + tolueno.

### 2.5.3 Álcoois

Os álcoois são derivados de hidrocarbonetos nos quais um ou mais hidrogênios do hidrocarboneto de origem foram substituídos por um grupo funcional hidroxila, OH. A ligação O-H é polar, logo os álcoois são solúveis em solventes polares como a água. Muitos álcoois são bastante conhecidos, entre eles está a glicerina, um álcool polidroxílico comum.

Mohsen-Nia, Modarress e Doulabi (2006) estudaram o equilíbrio líquido-líquido de quatro sistemas contendo metanol (ou etanol) + tolueno (ou m-xileno) + n-dodecano em três temperaturas (298,15; 303,15; 313,15) K. Os resultados obtidos foram correlacionados com os modelos de coeficiente de atividade UNIQUAC e NRTL. Os coeficientes de distribuição e o fator de seletividade do metanol e do etanol foram calculados. A partir dos resultados concluiu-se que o álcool mais apropriado para extrair os hidrocarbonetos aromáticos (tolueno ou m-xileno) a partir de n-dodecano foi o metanol.

Dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários constituídos por metanol + metilbenzeno + decano em diferentes temperaturas (298,15 e 313,15) K foram obtidos experimentalmente por Doulabi, Mohsen-Nia e Rasa (2011). Em temperaturas mais baixas, a seletividade aumenta enquanto que o coeficiente de distribuição diminui. Os modelos NRTL e UNIQUAC foram utilizados para correlacionar os resultados experimentais de ELL apresentando uma boa aplicabilidade para os sistemas analisados.

Apesar dos sistemas contendo hidrocarbonetos (alifáticos + aromáticos) + álcoois em diferentes temperaturas apresentarem bons resultados para o coeficiente de distribuição e seletividade esses dados ainda são escassos na literatura.

#### 2.5.4 Líquidos Iônicos

Nos últimos anos, os líquidos iônicos (LI) têm atraído especial atenção como um substituto potencial para solventes orgânicos voláteis tradicionais. Os LI's são sais líquidos a temperatura ambiente, e são normalmente formados por um cátion orgânico relativamente grande e um ânion orgânico ou inorgânico relativamente pequeno, tem baixa temperatura de fusão, geralmente com ponto de fusão abaixo de 373 K (PERIC *et al.*, 2013).

O interesse em utilizar LI's como solventes em processos químicos é que estes compostos são termicamente estáveis, têm uma elevada polaridade, permanecem inalterados quando misturados com compostos orgânicos e diferentes catalisadores, tem uma pressão de vapor muito pequena e é líquido a uma ampla faixa de temperatura (VALDERRAMA; ROJAS, 2009).

Graças às suas propriedades, os LIs têm sido utilizados numa grande variedade de aplicações, tais como solventes em catálises, extrações, polimerização, nanotecnologia (ANTONIETTI *et al.*, 2004), molécula de dissolução e preparação de compostos (TURNER *et al.*, 2004) e a utilização de recursos renováveis (PERIC *et al.*, 2013).

De acordo com seu comportamento químico, os LIs podem ser classificados em dois grupos: apróticos (AILs) e próticos (PILs). A estrutura dos AILs é baseada principalmente em cátions orgânicos volumosos, como imidazólio ou piridina com

substituintes de cadeia alquila compridas e grande variedade de ânions, como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$  etc. O grupo dos AILs pode ser considerado como LIs "clássicos", enquanto que o grupo do PILs estão em desenvolvimento recente (PERIC *et al.*, 2013).

Os PILs tem em sua estrutura compostos básicos como aminas substituídas (monoetanolamina, dietanolamina ou trietanolamina) como cátions e ácidos orgânicos com diferentes números de átomos de carbono (ácido fórmico, propiônico, butanóico, pentanóico e isobutanoico) como ânions. Tanto a parte catiônica quanto a parte aniônica da molécula são orgânicos e têm um peso molecular relativamente baixo (COTA *et al.*, 2007).

Devido apresentar muitas propriedades que os tornam solventes promissores para extração de aromáticos, atualmente, existem inúmeras publicações sobre extração de hidrocarbonetos aromáticos a partir de misturas de hidrocarbonetos (aromáticos e alifáticos) utilizando líquidos iônicos apróticos conforme mostra a Tabela 2.4.

**Tabela 2.4** - Sistemas envolvendo aromáticos, alifáticos e líquidos iônicos

Sistemas	Temperatura	Autores
Dodecano + propilbenzeno + mmim( $\text{CH}_3\text{SO}_4$ ) Dodecano + propilbenzeno + emim ( $\text{CH}_3\text{SO}_4$ ) Tetradecano + propilbenzeno + mmim ( $\text{CH}_3\text{SO}_4$ ) Tetradecano + propilbenzeno + emim ( $\text{CH}_3\text{SO}_4$ )	313 K; 333 K	AL-JIMAZ <i>et al.</i> , 2013
Tetradecano + propilbenzeno + [(mebupy)( $\text{BF}_4$ )] Hexadecano + propilbenzeno + [(mebupy)( $\text{BF}_4$ )]	313 K; 333 K	ALKHALDI <i>et al.</i> , 2011
Hexano + benzeno + BMIMPF <sub>6</sub> Heptano + tolueno + BMIMPF <sub>6</sub> Octano + o-xileno + BMIMPF <sub>6</sub> Hexano/heptano/octano + benzeno/tolueno/o-xileno + BMIMPF <sub>6</sub>	298,15 K	AL-RASHED; FAHIM; SHAABAN, 2014
Octano + benzeno + BMimMSO <sub>4</sub> Nonano + benzeno + BMimMSO <sub>4</sub> Ciclooctano + benzeno + BMimMSO <sub>4</sub> Nonano + tolueno + BMimMSO <sub>4</sub> Nonano + tolueno + BMimNTf <sub>2</sub> T	298,15 K	CALVAR <i>et al.</i> , 2013
Heptano + tolueno + [EMim][MSO <sub>4</sub> ] Ciclohexano + tolueno + [EMim][MSO <sub>4</sub> ] Heptano + Ciclohexano + [EMim][MSO <sub>4</sub> ]	298,15 K	CORDERÍ <i>et al.</i> , 2014
Heptano + benzeno + BMimMSO <sub>4</sub> Heptano + benzeno + BMimNTF <sub>2</sub> Heptano + benzeno + PMimNTF <sub>2</sub>	298,15 K	DOMÍNGUEZ <i>et al.</i> , 2012

**Tabela 2.4 (Continuação)** - Sistemas envolvendo aromáticos, alifáticos e líquidos iônicos

Hexano + tolueno + BMimMSO <sub>4</sub>		
Hexano + etilbenzeno + BMimMSO <sub>4</sub>		
Ciclohexeno + etilbenzeno + BMimMSO <sub>4</sub>	298,15 K	DOMÍNGUEZ <i>et al.</i> , 2014a
Hexano + etilbenzeno + BMimNTf <sub>2</sub>		
Hexano + etilbenzeno + PMimNTf <sub>2</sub>		
Nonano + benzeno + [BMim][NTf <sub>2</sub> ]		
Octano + benzeno + [PMim][NTf <sub>2</sub> ]		
Nonano + benzeno + [PMim][NTf <sub>2</sub> ]	298,15 K	DOMÍNGUEZ <i>et al.</i> , 2014b
Nonano + tolueno + [PMim][NTf <sub>2</sub> ]		
Nonano + etilbenzeno + [PMim][NTf <sub>2</sub> ]		
Dodecano + propilbenzeno + [bmim][PF <sub>6</sub> ]	313K; 333 K	FANDARY <i>et al.</i> , 2012
Tetradecano + propilbenzeno + [bmim][PF <sub>6</sub> ]		
Heptano + tolueno + [mpim][Tf <sub>2</sub> N]		GARCIA <i>et al.</i> , 2011a
Heptano + tolueno + [amim][Tf <sub>2</sub> N]		
Hexano + benzeno + [emim]C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub>	298,2 K; 313,2 K; 328,2 K	GARCIA <i>et al.</i> , 2009
Heptano + tolueno + [bpy][Tf <sub>2</sub> N]		
Heptano + tolueno + [2bmpy][Tf <sub>2</sub> N]	313,2 K	GARCIA <i>et al.</i> , 2011
Heptano + tolueno + [3bmpy][Tf <sub>2</sub> N]		
Heptano + tolueno + [4bmpy][Tf <sub>2</sub> N]		
Heptano + tolueno + [mmim][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ]		
Heptano + tolueno + [emim][HSO <sub>4</sub> ]	313,2 K	GARCIA <i>et al.</i> , 2012
Heptano + tolueno + [emim][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ]		
Heptano + tolueno + [emim][C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> ]		
n-Heptano + tolueno + [bpy][BF <sub>4</sub> ] + [bpy][Tf <sub>2</sub> N]	313,2 K	GARCIA <i>et al.</i> , 2012a
n-Heptano + tolueno + [bpy][BF <sub>4</sub> ] + [4bmpy][Tf <sub>2</sub> N]	313,2 K	GARCIA <i>et al.</i> , 2012b
Heptano + tolueno + [4bmpy][Tf <sub>2</sub> N] + [emim][CHF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ]	313,2 K	GARCIA <i>et al.</i> , 2013
Hexano + benzeno + [EPy][EtSO <sub>4</sub> ]	283,15 K;	GÓMEZ <i>et al.</i> , 2010
Heptano + benzeno + [EPy][EtSO <sub>4</sub> ]	298,15K	
Ciclooctano + benzeno + [EMpy][ESO <sub>4</sub> ]		
Ciclooctano + tolueno + [EMpy][ESO <sub>4</sub> ]	298,15 K	GONZALEZ <i>et al.</i> , 2010
Ciclooctano + etilbenzeno + [EMpy][ESO <sub>4</sub> ]		
Ciclohexano + benzeno + [EMpy][ESO <sub>4</sub> ]		
Ciclohexano + tolueno + [EMpy][ESO <sub>4</sub> ]	298,15 K	GONZALEZ <i>et al.</i> , 2010a
Ciclohexano + etilbenzeno + [EMpy][ESO <sub>4</sub> ]		
Hexano + o-xileno + [EMpy][ESO <sub>4</sub> ]		
Hexano + m-xileno + [EMpy][ESO <sub>4</sub> ]	298,15 K	GONZALEZ <i>et al.</i> , 2010b
Hexano + p-xileno + [EMpy][ESO <sub>4</sub> ]		

**Tabela 2.4 (Continuação)** - Sistemas envolvendo aromáticos, alifáticos e líquidos iônicos

Hexano + o-xileno + [EMim][ESO <sub>4</sub> ] Hexano + m-xileno + [EMim][ESO <sub>4</sub> ] Hexano + p-xileno + [EMpy][ESO <sub>4</sub> ]	298,15 K	GONZALEZ <i>et al.</i> , 2011
Benzeno + n-hexano + [3-Mebupy][DCA] p-Xileno + n-hexano + [3-Mebupy][DCA] Cumeno + n-nonano + [3-Mebupy][DCA]	303,15 K; 328,15 K	HANSMEIER <i>et al.</i> , 2010
Etil benzeno + hexano + [Omim][SCN] Etil benzeno + heptano + [Omim][SCN] Etil benzeno + octano + [Omim][SCN] p-Xileno + hexano + [Omim][SCN] p-Xileno + heptano + [Omim][SCN] p-Xileno + octano + [Omim][SCN]	298,15 K	HEIDARI <i>et al.</i> , 2012
n-Heptano + p-xileno + [EMpy][ESO <sub>4</sub> ] n-Octano + p-xileno + [EMpy][ESO <sub>4</sub> ]	313,15 K	KAMANKESH <i>et al.</i> , 2012
n-Heptano + tolueno + [emim][SCN] n-Heptano + tolueno + [bmim][SCN]	313,2 K	LARRIBA <i>et al.</i> , 2014a
n-Heptano + tolueno + [emim][TCM] + [emim][DCA]	313,2 K	LARRIBA <i>et al.</i> , 2014b
Heptano + tolueno + Ammoeng 102	298,15 K	PEREIRO; RODRIGUEZ, 2009
n-Heptano + tolueno + [4empy][Tf <sub>2</sub> N] + [emim][DCA] 2,3-Dimetilpentano + tolueno + [4empy][Tf <sub>2</sub> N] + [emim][DCA] Ciclohexano + tolueno + [4empy][Tf <sub>2</sub> N] + [emim][DCA]	313,2 K	LARRIBA <i>et al.</i> , 2013
n-Heptano + benzeno + [4empy][Tf <sub>2</sub> N] + [emim][DCA] n-Heptano + etilbenzeno + [4empy][Tf <sub>2</sub> N] + [emim][DCA] n-Heptano + o-xileno + [4empy][Tf <sub>2</sub> N] + [emim][DCA] n-Heptano + m-xileno + [4empy][Tf <sub>2</sub> N] + [emim][DCA] n-Heptano + p-xileno + [4empy][Tf <sub>2</sub> N] + [emim][DCA]	313,2 K	LARRIBA <i>et al.</i> , 2014
Tolueno + n-heptano + [mebupy]BF <sub>4</sub> Tolueno + n-heptano + [emim]C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> Tolueno + n-heptano + [mmim]CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> Tolueno + n-heptano + [bmim]CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub>	313,2 K; 348,2 K	MEINDERSMA; PODT; HAAN, 2006
n-Hexano + benzeno + [3-mebupy]C(CN) <sub>3</sub> n-Heptano + tolueno + [3-mebupy]C(CN) <sub>3</sub> n-Octano + p-xileno + [3-mebupy]C(CN) <sub>3</sub>	303,2 K; 328,2 K	MEINDERSMA; van ACKER; HAAN, 2011

**Tabela 2.4 (Continuação)** - Sistemas envolvendo aromáticos, alifáticos e líquidos iônicos

n- Hexano + benzeno + [3-mebupy]B(CN) <sub>4</sub>	303,2 K;	MEINDERSMA; SIMONS; de HAAN, 2011a
n-Heptano + tolueno + [3-mebupy]B(CN) <sub>4</sub>	328,2 K	
n-Octano + p-xileno + [3-mebupy]B(CN) <sub>4</sub>		
Heptano + tolueno + [EMpy][ESO <sub>4</sub> ]	298,15 K	MIRKHANI <i>et al.</i> , 2011
Heptano + benzeno + [EMpy][ESO <sub>4</sub> ]		
Ciclohexano + benzeno + ([MIM][BF <sub>4</sub> ] wt. 50% + [MMIM][DMP] wt. 50%)	298,2 K; 313,2 K; 338,2 K	SAKAL; SHEN; LI, 2012
Ciclohexano + benzeno + ([MIM][BF <sub>4</sub> ] wt. 25% + [MMIM][DMP] wt. 75%)		
Ciclohexano + benzeno + [MIM][ClO <sub>4</sub> ] wt. 50% + [MMIM][DMP] wt. 50%		
Ciclohexano + benzeno + [MIM][ClO <sub>4</sub> ] wt. 25% + [MMIM][DMP] wt. 75%		
Ciclohexano + benzeno + [MMIM][DMP]		
Ciclohexano + benzeno + [MIM][BF <sub>4</sub> ]		
Dodecano + propilbenzeno + [mebupy][BF <sub>4</sub> ]	313 K;	AL-TUWAIM <i>et al.</i> , 2011
Dodecano + propilbenzeno + [mebupy][BF <sub>4</sub> ]	323K;333 K	
Heptadecano + propilbenzeno + [(mebupy)(BF <sub>4</sub> )]	313 K; 323 K; 333 K	AL-TUWAIM <i>et al.</i> , 2012
Ciclohexano + benzeno + [bmim][PF <sub>6</sub> ]	298,15 K	ZHOU <i>et al.</i> , 2012
Ciclohexano + benzeno + [pmim][PF <sub>6</sub> ]		
Ciclohexano + benzeno + [hmim][PF <sub>6</sub> ]		

De uma maneira geral, os dados de equilíbrio líquido-líquido apresentam bons resultados para extração de aromáticos utilizando líquidos iônicos como solventes extratores. Dos sistemas contendo alifático + aromático + líquido iônico mostrados na Tabela 2.4 a grande maioria tem uma ampla região heterogênea e boa seletividade (entre 203 e 1,36) indicando que a extração de aromáticos a partir de misturas com alifáticos é possível utilizando esses líquidos iônicos.

Alguns dos líquidos iônicos apresentados na Tabela 2.4 apresentaram seletividade menor que 1 para algumas faixas de composições. Perereiro e Rodriguez (2009) estudaram o sistema ternário contendo heptano + tolueno + Ammoeng 102 a T = 298,15 K e em elevadas concentrações de tolueno a seletividade assumiu valor menor que 1.

Sakal, Shen e Li (2012) também observaram que a seletividade nos sistemas ternários: ciclohexano + benzeno + 1,3-dimetilimidazólio dimetilfosfato ([MMIM][DMP]) a T = 298,2 K, ciclohexano + benzeno + 1-metilimidazólio tetrafluoroborato ([MIM][BF<sub>4</sub>]) a T = 338,2 K, ciclohexano + benzeno + [MIM][BF<sub>4</sub>] +



[MMIM][DMP] a  $T = 298,2$  e  $313,2$  K, e ciclohexano + benzeno + 1-metilimidazólio perclorato [MIM][ClO<sub>4</sub>] + [MMIM][DMP] a  $T = 298,2$  K em algumas composições da mistura ternária apresentou valores entre 0,94 e 0,26.

Para o sistema nonano + benzeno + [bmim][PF<sub>6</sub>], para um dado experimental do sistema nonano + m-xileno + [bmim][PF<sub>6</sub>] e para um valor do sistema undecano + benzeno + [bmim][PF<sub>6</sub>], Maduro (2005) observou que o líquido iônico em estudo não foi capaz de separar significativamente os aromáticos dos alifáticos.

### *2.5.5 Propriedades de solventes extratores de aromáticos*

Na Tabela 2.5 estão reportadas algumas propriedades físico-químicas, tais como: parâmetro de solubilidade, momento dipolar, massa molar, densidade, temperatura de ebulição e temperatura de fusão dos solventes extratores de aromáticos estudados neste trabalho, juntamente com dados para o tolueno (aromático que se deseja extrair) e decano. Essas propriedades são essenciais para o entendimento das interações que ocorrem no processo de extração de aromáticos utilizando tais solventes.

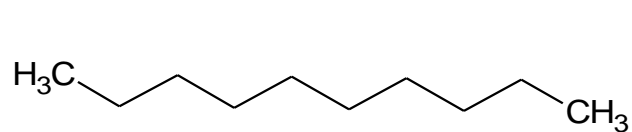
Na Figura 2.1 são mostradas as estruturas químicas para todos os componentes utilizados neste trabalho.

**Tabela 2.5** – Propriedades físico-químicas dos compostos químicos utilizados

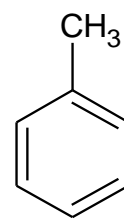
	<b>Parâmetro de Solubilidade</b>	<b>Momento Dipolar (D)</b>	<b>Pressão de Vapor a 20 °C (mmHg)</b>	<b>Massa Molar</b>	<b>Densidade a 30 °C (g·cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>Temperatura de Ebulição (°C)</b>	<b>Temperatura de Fusão (°C)</b>
<b>Decano</b>	15,8 <sup>a</sup>	0 <sup>e</sup>	1,00 <sup>f</sup>	142,29 <sup>e</sup>	0,7224 <sup>h</sup>	174,1 <sup>e</sup>	-27,9 <sup>e</sup>
<b>Tolueno</b>	18,3 <sup>a</sup>	0,36 <sup>e</sup>	22,0 <sup>f</sup>	92,14 <sup>e</sup>	0,8558 <sup>h</sup>	110,6 <sup>e</sup>	-93 <sup>e</sup>
<b>Sulfolano</b>	27,2 <sup>b</sup>	4,35 <sup>e</sup>	0,01 <sup>f</sup>	120,17 <sup>e</sup>	1,2629 <sup>h</sup>	285,0 <sup>e</sup>	27,5 <sup>e</sup>
<b>Deg</b>	-	-	0,01 <sup>f</sup>	106,17 <sup>e</sup>	1,1100 <sup>h</sup>	245,0 <sup>e</sup>	-10,45 <sup>e</sup>
<b>Teg</b>	-	-	< 0,01 <sup>f</sup>	150,15 <sup>e</sup>	1,1165 <sup>h</sup>	285,0 <sup>e</sup>	-7 <sup>e</sup>
<b>2-Butanol</b>	15,8 <sup>c</sup>	-	12,5 <sup>f</sup>	74,12 <sup>e</sup>	0,7993 <sup>h</sup>	99,0 <sup>e</sup>	-108 <sup>e</sup>
<b>2-Propanol</b>	23,7 <sup>a</sup>	1,66 <sup>e</sup>	33,0 <sup>f</sup>	60,10 <sup>e</sup>	0,7775 <sup>h</sup>	82,3 <sup>e</sup>	-89 <sup>e</sup>
<b>Glicerina</b>	36,2 <sup>d</sup>	0,96 <sup>e</sup>	< 1,00 <sup>f</sup>	92,07 <sup>e</sup>	1,2571 <sup>h</sup>	290,0 <sup>e</sup>	18,1 <sup>e</sup>
<b>2-HEAF</b>	-	-	-	107 <sup>g</sup>	1,1845 <sup>h</sup>	-	-

<sup>a</sup>POSTEL *et al.*, 2014; <sup>b</sup>TILSTAM, 2012; <sup>c</sup>NOVO, 2012; <sup>d</sup>www.ima.ufrj.br, 2014; <sup>e</sup>www.wikipedia.com.br, 2015; <sup>f</sup>http://www.sigmaaldrich.com, 2015;

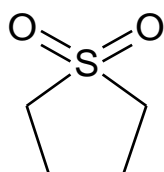
<sup>g</sup>PERIC *et al.*, 2013; <sup>h</sup>Dados experimentais.

**Figura 2.1** – Estruturas dos compostos químicos utilizados neste trabalho

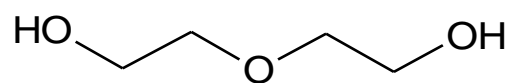
Decano



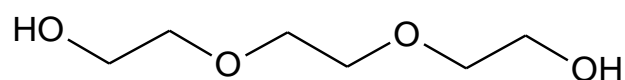
Tolueno



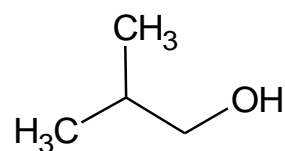
Sulfolano



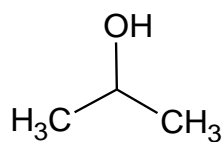
Dietilenoglicol



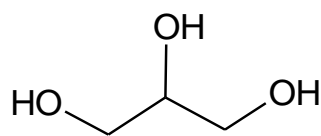
Trietilenoglicol



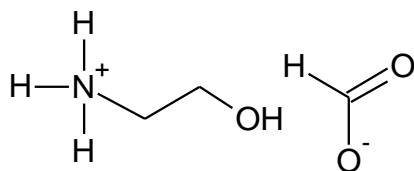
2-Butanol



2-Propanol



Glicerina



2-Hidroxietaimina formato

## 2.6 Mistura de solventes extratores

Como mostrado na Tabela 2.2, há na literatura uma grande quantidade de dados disponíveis para sistemas ternários do tipo alifático + aromático + sulfolano. Entretanto, dados quaternários envolvendo misturas de solventes ainda são escassos.

Rawat *et al.* (1980) estudaram os sistemas: benzeno + heptano + sulfolano + 4 % água a 110 °C, benzeno + heptano + trietilenoglicol (TEG) + 5 % água a 121,5 °C, benzeno + heptano + TEG + 9 % água a 145 °C e benzeno + heptano + tetraetileno glicol + 5 % água a 120 °C. Através da curva binodal e das *tie-lines* percebeu-se que as misturas de solventes apresentaram-se eficientes, pois foram obtidas amplas regiões heterogêneas.

Dados de ELL para os sistemas sulfolano + 5 % 2-metoxietanol + octano + tolueno, sulfolano + 25 % 2-metoxietanol + octano + tolueno, sulfolano + 50 % 2-metoxietanol + octano + tolueno, sulfolano + 75 % 2-metoxietanol + octano + tolueno foram determinados experimentalmente a 293,15 K por Awwad *et al.* (2005). Os autores constataram que todas as misturas de sulfolano + 2- metoxietanol analisadas apresentaram fator de seletividade maior que a unidade indicando que a extração de aromáticos é possível utilizando as misturas de sulfolano + 2-metoxietanol.

Nos estudos realizados por Mohsen-Nia *et al.* (2005) foram avaliados sistemas do tipo sulfolano + etileno carbonato + m-xileno + heptano e sulfolano + etileno carbonato + tolueno + heptano a 313,15 K. O valor da seletividade obtido para a mistura de sulfolano + etileno carbonato (2,12 a 18,91) foi superior ao do sulfolano puro (2,23 a 8,81) isto indica que a mistura (sulfolano + etileno carbonato) apresenta uma maior eficiência para extração.

Gaile *et al.* (2009a) avaliaram o comportamento dos sistemas contendo heptano + tolueno + 38,4 % sulfolano + 57,5 % trietilenoglicol (TEG) + 4,1 % água e heptano + tolueno + 92 % TEG + 8 % água a 50 °C e 150 °C, respectivamente. Os autores concluíram que a mistura sulfolano + TEG + água supera todos os parâmetros referentes à capacidade de extração em relação a mistura TEG + água.

Os sistemas octano + tolueno + sulfolano + 0,05 álcool foram estudados por Al-Dujaili *et al.* (2006) a 293,15 K. Os álcoois escolhidos foram metanol, etanol, propanol, butanol e pentanol. Neste estudo foi observado que a seletividade da mistura

sulfolano + 0,05 metanol é maior que a do sulfolano puro, e que a seletividade diminui com o aumento da cadeia carbônica do álcool.

Mohsen-Nia e Paikar (2007) determinaram o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas sulfolano + propanol + tolueno + hexano, sulfolano + água + tolueno + hexano e sulfolano + água + xileno + hexano a 303,15 K e verificaram que as misturas de sulfolano com água apresentaram menor eficiência na extração.

Awad *et al.* (2008) analisaram quatro diferentes sistemas quaternários a 293,15 K. Dois dos componentes foram mantidos constantes (octano e tolueno) e a mistura de solvente (sulfolano + 2-etoxietanol) variou em percentual de fração mássica de 5 a 75% de 2-etoxietanol. A partir dos valores de seletividade os autores concluíram que a separação do tolueno é possível através da extração com sulfolano + 2-etoxietanol.

O sistema etileno carbonato + sulfolano + benzeno + n-heptano a 303,15 K e pressão atmosférica foi analisado por Mohsen-Nia e Doulabi (2010). Esses autores constataram que a seletividade é maior que a unidade.

Para o sistema 50 % N-formilmorfolina (NFM) + 50 % sulfolano + benzeno + n-hexano estudado por Mahmoudi e Lotfollahi (2010) nas temperaturas de 298,15 K e 308,15 K os dados de equilíbrio líquido-líquido mostram que a seletividade da mistura NFM + sulfolano é maior que a seletividade da NMF pura e menor que a do sulfolano puro.

## ***2.7 Propriedades de misturas***

As misturas líquidas são alvo frequente de pesquisas científicas. A maioria das misturas é não ideal e apresenta um comportamento peculiar. A interpretação da não-idealidade é uma área fascinante e um grande número de contribuições foi dado nos últimos anos sobre este tema.

A Teoria de Solução ainda está longe de ser suficiente para explicar a não-idealidade das soluções em termos das propriedades das moléculas que as constituem. As propriedades volumétricas de sistemas envolvendo misturas de solventes e sua dependência com a composição encontram diferentes aplicações em importantes

processos químicos, biológicos e industriais (OMRANI; ROSTAMI; MOKHTARY, 2010).

As propriedades físicas e o comportamento termodinâmico de solventes mistos têm sido estudados por muitas razões, uma das mais importante é que essas propriedades podem fornecer informações sobre a natureza da interação e dos fenômenos moleculares nestas misturas (KINART *et al.*, 2012). Portanto, é necessário dispor de dados termodinâmicos completos para estas misturas.

Densidade e viscosidade são propriedades termodinâmicas a partir das quais podemos deduzir as interações moleculares dos compostos, bem como usá-las para otimizar os processos de transferência de massa e energia, auxiliar na concepção de equipamentos, compreender a teoria dos líquidos, auxiliar no desenho de novos projetos e também é útil nas aplicações técnicas referentes ao fluxo de fluidos (BRAVO-SANCHEZ *et al.*, 2010; ILOUKHANI; ALMASI, 2009; YANG; MA; ZHOU, 2004).

Os valores de tais quantidades podem às vezes ser obtidos a partir de tabelas, mas nem sempre encontram-se todos os dados necessários para o desenvolvimento de um processo tecnológico. Conseqüentemente, dados confiáveis que possam ser aplicados a uma ampla faixa de temperatura são necessários (PANG *et al.*, 2007).

Nos últimos anos, as medições de propriedades termodinâmicas e de transporte foram adequadamente empregadas na compreensão da natureza molecular dos sistemas e do comportamento físico-químico das misturas líquidas. Propriedades volumétricas de misturas binárias são propriedades complexas, porque elas não dependem somente das interações soluto-soluto, solvente-solvente e soluto-solvente, mas também do efeito estrutural decorrente dos componentes presentes na solução (TÔRRES; MARCHIORE; VOLPE, 2006).

Assim, a obtenção de informações completas sobre o comportamento dos componentes em misturas são necessárias para a correlação das estruturas moleculares com as propriedades termodinâmicas de tais misturas.

### **CAPÍTULO 3 Extração de hidrocarbonetos aromáticos a partir de misturas com hidrocarbonetos alifáticos usando diferentes solventes a 303,15 K e 333,15 K à pressão atmosférica: Dados experimentais e calculados pelos modelos NRTL e UNIQUAC**

Os dados referentes aos sistemas constituídos por decano + tolueno + glicóis foram publicados no periódico *Fluid Phase Equilibria*: MESQUITA, F. M. R.; PINHEIRO, R. S.; de SANT'ANA, H. B.; SANTIAGO-AGUIAR, R. S. Removal of Aromatic Hydrocarbons from Hydrocarbons Mixture Using Glycol at 303.15 K and 333.15 K and Atmospheric Pressure: Experimental and Calculated Data by NRTL and UNIQUAC Models. **Fluid Phase Equilibria**, v. 387, p. 135-142, 2015. DOI: 10.1016/j.fluid.2014.12.027.

Os dados dos sistemas constituídos por decano + tolueno + solventes (glicerina, 2-HEAF e sulfolano) foram publicados no periódico **Fluid Phase Equilibria**: MESQUITA, F. M. R.; PINHEIRO, R. S.; de SANT'ANA, H. B.; SANTIAGO-AGUIAR, R. S. Measurement of phase equilibria data for the extraction of toluene from alkane using different solvents. DOI: 10.1016/j.fluid.2015.06.016.

## **Resumo**

Na indústria petroquímica, a separação de compostos aromáticos a partir de mistura com alcanos é um processo complexo devido à proximidade dos seus pontos de ebulição e à formação de azeótropos. Neste trabalho, o dietilenoglicol (DEG), o trietilenoglicol (TEG), o 2-hidroxietilamina formato (2-HEAF) e a glicerina foram avaliados como solventes extratores de tolueno e comparados com o sulfolano, o solvente mais utilizado no processo industrial de extração de aromáticos. Novos dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL) para cinco sistemas ternários: decano + tolueno + DEG; decano + tolueno + TEG; decano + tolueno + glicerina; decano + tolueno + 2-HEAF e decano + tolueno + sulfolano a  $T = (303,15 \text{ e } 333,15) \text{ K}$  e à pressão atmosférica foram obtidos. A região heterogênea de todos os sistemas ternários analisados apresenta uma ampla área e o tamanho da binodal não teve influência significativa pela variação de temperatura estudada nesse trabalho. O sistema com DEG apresentou região bifásica menor que a região heterogênea do sistema com sulfolano, já os sistemas com glicerina e 2-HEAF apresentaram uma maior região de duas fases. E o sistema com TEG assumiu tamanho semelhante ao sulfolano. Para avaliar a eficiência dos solventes (DEG, TEG, glicerina, 2-HEAF e sulfolano) na extração de tolueno proveniente de misturas juntamente com o decano, os coeficientes de distribuição e o parâmetro de seletividade foram calculados a partir dos dados experimentais. Para todos os sistemas estudados, o parâmetro de seletividade apresentou valores superiores a 1, indicando que a extração é possível usando os solventes estudados. Sendo que a glicerina foi o solvente que apresentou os maiores valores de seletividade. Os dados experimentais foram usados para estimar os parâmetros de interação binária dos modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC. Os dados calculados foram comparados com os dados experimentais de ELL e o menor desvio foi apresentado pelo modelo NRTL.

**Palavras-chave:** Equilíbrio líquido-líquido. Separação decano/tolueno. Solventes alternativos. NRTL. UNIQUAC.



### 3.1 Introdução

Benzeno, tolueno e xilenos, conhecidos como BTX's, são componentes muito importantes para as indústrias petroquímicas e de petróleo. Estes compostos aromáticos têm sido bastante utilizados na fabricação de poliésteres, solventes, plásticos, resinas e entre outros produtos (AL-RASHED; FAHIM; SHAABAN, 2014; RAPPEL; GÓIS; MATTEDI, 2002). Os compostos aromáticos são normalmente derivados da nafta reformada, formando uma mistura multicomponente com hidrocarbonetos alifáticos (GONZALEZ *et al.*, 2013; SANTIAGO; AZNAR, 2007a).

Os hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos têm pontos de ebulição muito próximos. Várias combinações de misturas destes componentes formam misturas azeotrópicas, o que dificulta a separação dos aromáticos utilizando o processo de destilação simples. Por esta razão, os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos são separados por intermédio do processo de extração líquido-líquido convencional, também conhecido como extração com solvente (KUMAR; MOHAN, 2011; GHANNAD; LOTFOLLAHI; ASL, 2011a).

Os solventes utilizados no processo de extração de aromáticos devem apresentar algumas características importantes, tais como polaridade considerável, solubilidade em água, afinidade para os compostos aromáticos, densidade e ponto de ebulição mais elevado do que os compostos aromáticos que se deseja extrair (DOULABI; MOHSEN-NIA; RASA, 2011). Por apresentar essas características, os solventes orgânicos tais como sulfolano (TRIPATHI; RAM; RAO, 1975; RAWAT; PRASAD, 1980; ASHCROFT; CLAYTON; SHEARN, 1982; CASSELL; HASSAN; HINES, 1989; CASSELL; DURAL; HINES, 1989; LEE; KIM, 1995; LEE; KIM, 1998; LETCHER *et al.*, 1996; KAO; LIN, 1999a; KAO; LIN, 1999b; KAO; LIN, 1999c; KAO; LIN, 1999d; CHEN *et al.*, 2000a; CHEN; LI; DUAN, 2000; CHEN *et al.*, 2001; LIN; KAO, 2002; RAPPEL; GOIS; MATTEDI, 2002; MOHSEN-NIA *et al.*, 2005; ASHOUR; ABU-EISHAH, 2006a; ASHOUR; ABU-EISHAH, 2006b; SANTIAGO; AZNAR, 2007a; SANTIAGO; AZNAR, 2007b; MOHSEN-NIA; PAIKAR, 2007; AWWAD *et al.*, 2008; LIN *et al.*, 2008; MAHMOUDI; LOTFOLLAHI, 2010; LIN, 2011), dimetil-sulfóxido (DMSO) (SHARIPOV, 2001; MOHSEN-NIA *et al.*, 2005), furfural (KUMAR; MOHAN, 2011), n-metilpirrolidona (NMP) (GAILE *et al.*, 2008; ALKHALDI *et al.*, 2009), n-formilmorfolina (NFM) (MAHMOUDI; LOTFOLLAHI, 2010; WANG; XIA;

MA, 2012; DONGCHU; HONGQI; HAO, 2007; GHANNAD; LOTFOLLAHI; ASL, 2011b), glicóis (GHANNAD; LOTFOLLAHI; ASL, 2011a; AL-SAHHAF; KAPETANOVIC, 1996; WANG; GOU; ZHU, 1998; GAILE *et al.*, 2001; DARWISH *et al.*, 2003; LABABIDI, ALI, FAHIM, 2006; GAILE *et al.*, 2007; GAILE *et al.*, 2009; MOHSEN-NIA; DOULABI; MANOUSIOUTHAKIS, 2008; MESQUITA *et al.*, 2015) e líquidos iônicos (GARCÍA *et al.*, 2010; GONZÁLEZ *et al.*, 2009; GONZÁLEZ *et al.*, 2010; GONZÁLEZ *et al.*, 2010a; GONZÁLEZ *et al.*, 2010b; WANG *et al.*, 2008; KAMANKESH *et al.*, 2012; DOMÍNGUEZ *et al.*, 2014; MIRKHANI *et al.*, 2011) são solventes geralmente estudados pela comunidade acadêmica.

Um vasto número de trabalhos que apresentam dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas incluindo alifáticos + aromáticos + sulfolano foram publicados na literatura. No entanto, dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas que contenham glicóis, álcoois e líquidos iônicos próticos como solventes extratores de hidrocarbonetos aromáticos oriundos de misturas com hidrocarbonetos alifáticos ainda são bastante escassos.

Dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo hidrocarbonetos aromáticos + hidrocarbonetos alifáticos + solventes são necessários para estimar os parâmetros de modelos utilizados para o design e modelagem da extração de compostos aromáticos. Portanto, neste trabalho, os glicóis (DEG e TEG), o líquido iônico prótico (2-HEAF) e o poliálcool (glicerina) foram investigados como solventes alternativos para a extração de tolueno a partir de misturas com o decano.

Os glicóis foram escolhidos por apresentarem boas características como solvente extrator e também devido a escassez de dados na literatura com esses compostos. O líquido iônico prótico, além de ser fácil e eficientemente preparado em condições amenas com baixos custos de produção, também apresenta um bom equilíbrio entre as propriedades que caracterizam um bom solvente extrator. E a glicerina foi selecionada devido apresentar os parâmetros desejáveis para um solvente extrator de aromáticos, além de poder ser um subproduto oriundo da produção de biodiesel tornando-o um solvente de baixo custo.

O principal objetivo deste trabalho foi gerar novos dados de ELL para sistemas contendo decano + tolueno + DEG, decano + tolueno + TEG, decano + tolueno

+ glicerina, decano + tolueno + 2-HEAF e decano + tolueno + sulafolano a  $T = (303,15$  e  $333,15)$  K e à pressão atmosférica, bem como correlacionar os resultados experimentais utilizando os modelos termodinâmicos, NRTL (RENON; PRAUSNITZ, 1968) e UNIQUAC (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975). Além disso, este estudo também analisou a influência do tamanho da cadeia carbônica dos glicóis na eficiência do processo de extração do tolueno. O coeficiente de distribuição e a seletividade foram calculados, e ambos os parâmetros foram utilizados para analisar a eficiência destes solventes como extratores de aromáticos.

### 3.2 *Materiais e Métodos*

#### 3.2.1 *Materiais*

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram decano, tolueno, dietilenoglicol, trietilenoglicol, glicerina, 2-HEAF e sulfolano. O líquido iônico foi produzido pelo Laboratório de Fluidodinâmica Aplicada (LFQA), do Grupo de Pesquisa em Termofluidinâmica Aplicada (GPTA), da Universidade Federal do Ceará. As propriedades dos componentes puros estão listadas na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1** - Origem, No. CAS, pureza e densidade dos reagentes utilizados

Reagente	Origem	No. CAS	Pureza (%)	Densidade ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
Decano	Sigma–Aldrich	124-18-5	$\geq 99,0$	0,72244
Tolueno	Sigma–Aldrich	108-88-3	$\geq 99,8$	0,85761
Dietilenoglicol	Sigma–Aldrich	111-46-6	$\geq 99,0$	1,10916
Trietilenoglicol	Sigma–Aldrich	112-27-6	$\geq 99,0$	1,11605
Glicerina	Vetec	-	$\geq 99,5$	1,25713
2-HEAF	LFQA	-	-	1,18446
Sulfolano	Sigma–Aldrich	126-33-0	$\geq 99,0$	1,26575

O líquido iônico (2-HEAF) foi obtido através de reação ácido - base, na qual o ácido fórmico foi adicionado gota a gota sobre a monoetanolamina sob agitação e

temperatura controladas até a formação do sal orgânico. O 2- HEAF foi purificado por secagem sob vácuo e sua estrutura foi determinada por Ressonância Magnética Nuclear.

### 3.2.2 Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-líquido

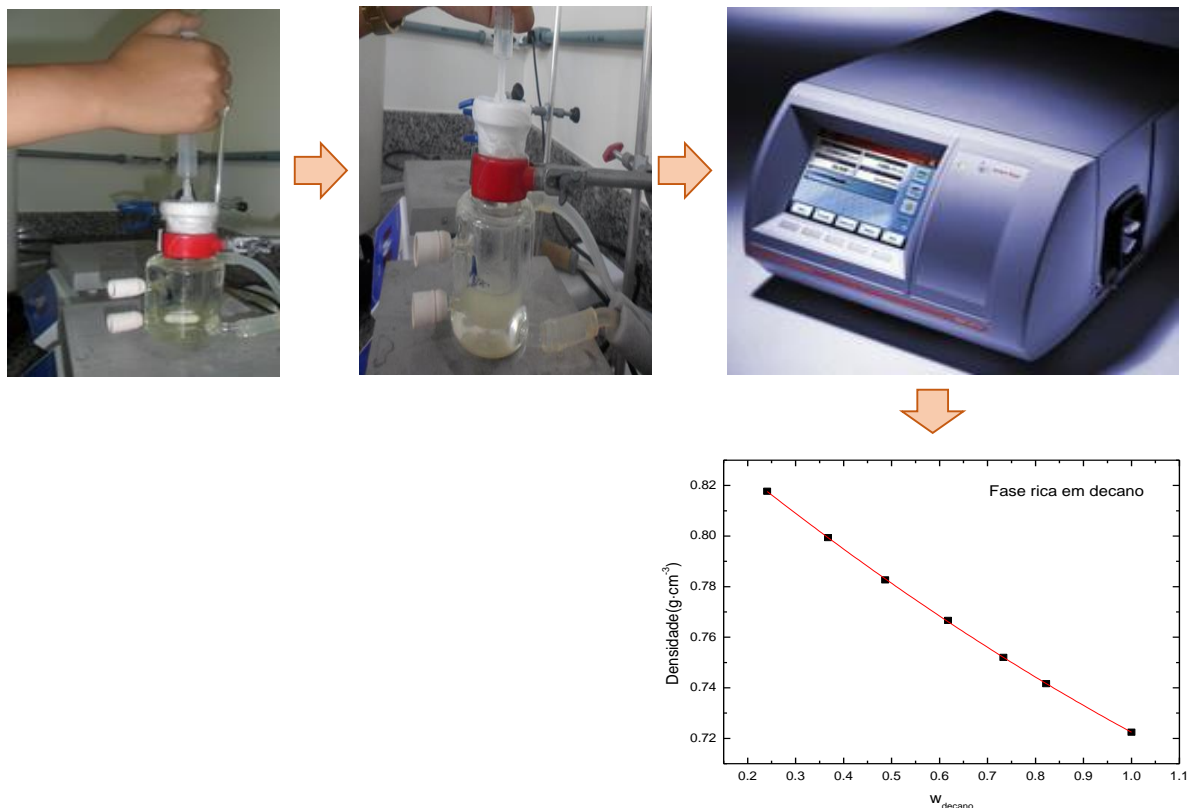
Os dados experimentais de ELL para os sistemas ternários decano + tolueno + DEG, decano + tolueno + TEG, decano + tolueno + glicerina, decano + tolueno + 2-HEAF e decano + tolueno + sulfolano foram realizados a  $T = (303,15 \text{ e } 333,15) \text{ K}$  e à pressão atmosférica.

Células de vidro de aproximadamente 60 mL, modelo Stragevitch e D'Ávila (1997), foram utilizadas para a determinação dos dados experimentais de ELL. A fim de manter uma temperatura constante, as células foram interligadas em um banho termostático (Tecnal TE-184) com incerteza da temperatura de  $\pm 0,1 \text{ K}$ .

A curva binodal (ou curva de solubilidade) que tem como função delimitar a região heterogênea foi construída pelo método de titulação. Inicialmente, misturas binárias de composição conhecida, a  $T = (303,15 \text{ e } 333,15) \text{ K}$ , foram preparadas gravimetricamente com o auxílio de uma balança analítica (Shimadzu, AY220) com uma precisão de  $\pm 0,0001 \text{ g}$ . Em seguida, a mistura binária foi titulada com um terceiro componente até que ocorresse uma mudança visível no sistema.

Para a fase rica em decano, misturas binárias constituídas por decano + tolueno foram preparadas e tituladas com os solventes (DEG, TEG, 2-HEAF, glicerina ou sulfolano). Já na fase rica em solvente, misturas binárias compostas de solvente + tolueno foram tituladas com o decano. Após o final da titulação, uma amostra de aproximadamente 5 mL da mistura foi coletada e levada para análise de densidade em um densímetro Anton Paar (modelo DSA 5000) com um grau de incerteza  $\pm 0,00008 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (como ilustrado na Figura 3.1). Todas as medidas de densidade foram realizadas em triplicata e a  $T = (303,15 \text{ e } 333,15) \text{ K}$ .

Figura 3.1 – Titulação de misturas binárias para construção das curvas binodais.



De posse dos dados de densidade e fração mássica de cada componente das misturas ternárias foram construídas as curvas de calibração. Estas curvas foram ajustadas usando uma equação polinomial de segunda ordem (Eq. 3.1). Os parâmetros obtidos no ajuste foram posteriormente utilizados para a quantificação das fases em equilíbrio. As curvas ajustadas e os parâmetros ajustáveis obtidos estão apresentados nos Apêndices A e B.

$$\rho = ax^2 + bx + c \quad (3.1)$$

na qual,  $\rho$  representa a densidade;  $a$ ,  $b$  e  $c$  são os parâmetros ajustáveis obtidos através do ajuste polinomial.

Pontos de composição global foram estimados graficamente na região heterogênea delimitada pela curva binodal e em seguida preparados experimentalmente para obtenção de dados das *tie-lines*. Na célula de equilíbrio, a massa dos três componentes foi medida gravimetricamente com o auxílio de uma balança analítica (Shimadzu, AY220). Após a pesagem, as células foram completamente vedadas e

submetidas a agitação vigorosa durante três horas para assegurar uma boa homogeneização entre os componentes da mistura. Em seguida, o sistema foi deixado em repouso durante 16 horas, tempo necessário para que ocorresse a formação de duas fases límpidas e uma interface bem definida. A Figura 3.2 apresenta um fluxograma de todas as etapas executadas na metodologia experimental.

Figura 3.2 – Fluxograma da metodologia experimental



De cada fase em equilíbrio, foi retirada uma amostra de aproximadamente 5 mL para a análise de densidade. Com os dados de densidade e os parâmetros de ajuste (a, b e c) obtidos nas curvas de calibração foi realizada a quantificação das composições dos componentes de cada fase em equilíbrio.

Para validação da metodologia experimental os dados do sistema contendo hexano + tolueno + sulfolano a  $T = 303,15$  K e pressão atmosférica obtidos por Mohsen-Nia e Paikar (2007) foram reproduzidos.

### 3.2.3 Modelagem termodinâmica

Os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido foram correlacionados com o modelo NRTL, de Renon e Prausnitz (1968), e com o modelo UNIQUAC, de Abrams e Prausnitz (1975). Para correlacionar os dados de ELL dos sistemas ternários estudados neste trabalho foi utilizado o programa TML-LLE 2.0 (STRAGEVITCH; D'ÁVILA, 1997).

A função objetivo (F.O.) utilizada neste trabalho foi determinada através do método numérico de minimização Simplex, proposta por Nelder e Mead (1965), e calculada pela Eq. 3.2.

$$F.O. = \sum_k^C \sum_j^M \sum_i^{N-1} \left\{ \left( x_{ijk}^{D,exp} - x_{ijk}^{D,calc} \right)^2 + \left( x_{ijk}^{S,exp} - x_{ijk}^{S,calc} \right)^2 \right\} \quad (3.2)$$

onde C é o número de conjunto de dados, N e M são o número de componentes e *tie-lines* para cada conjunto de dados, respectivamente; sobrescritos D e S representam as duas fases líquidas em equilíbrio (fase rica em decano e fase rica em solvente, respectivamente); sobrescritos "exp" e "calc" denotam os valores de concentrações experimentais e calculados, respectivamente.

A concordância do ajuste foi analisada em termos de desvio médio quadrático (RMSD) entre os valores experimentais e calculados das *tie-lines* utilizando a Eq. 3.3.

$$\Delta x_{RMSD} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i^M \sum_j^N \left( x_{ij}^{D,exp} - x_{ij}^{D,calc} \right)^2 + \left( x_{ij}^{S,exp} - x_{ij}^{S,calc} \right)^2}{2 \times M \times N}} \quad (3.3)$$

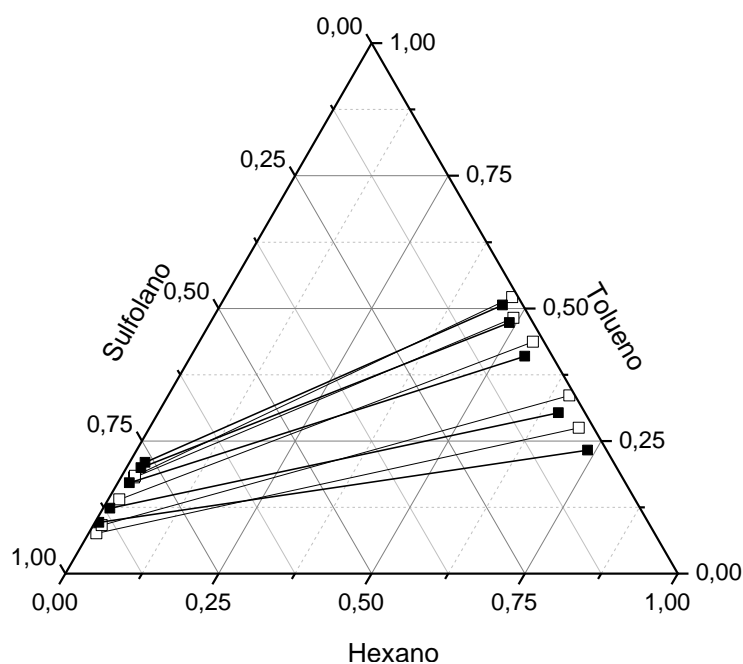
onde N e M são o número de componentes e as *tie-lines* de cada conjunto de dados, respectivamente; os sobrescritos D e S representam as duas fases em equilíbrio (fase rica em decano e fase rica em solvente); os sobrescritos "exp" e "calc" denotam valores de concentração experimentais e calculados.

### 3.3 Resultados e Discussão

#### 3.3.1 Dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido

A Figura 3.3 mostra as *tie-lines* obtidas para o sistema hexano + tolueno + sulfolano que foi utilizado para validar a metodologia experimental. Pode-se observar que os dados de ELL quantificados através da técnica de densimetria seguem a mesma tendência dos dados obtidos por Mohsen-Nia e Paikar (2007) por cromatografia. As *tie-lines* apresentaram a mesma tendência, este comportamento indica que a metodologia proposta a ser utilizada neste trabalho é reproduzível.

**Figura 3.3** - Validação da metodologia experimental a  $T = 303,15$  K. Dados experimentais (■) e dados disponíveis na literatura obtidos por Mohsen-Nia e Paikar (2007) (□)



Os dados de fração mássica e densidade para os pontos das curvas binodais para os sistemas constituídos por decano + tolueno + DEG, decano + tolueno + TEG, decano + tolueno + glicerina, decano + tolueno + 2-HEAF e decano + tolueno + sulfolano a  $T = (303,15 \text{ e } 333,15)$  K e à pressão atmosférica estão apresentados nas Tabelas 3.2 – 3.6.



**Tabela 3.2** - Curvas binodais para sistemas constituídos por decano (1) + tolueno (2) + dietilenoglicol (3) a  $T = (303,15 \text{ e } 333,15) \text{ K}$

$w_1$	$w_2$	Densidade ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
<i>decano (1) + tolueno (2) + dietilenoglicol (3) a <math>T = 303,15 \text{ K}</math></i>		
0,0070	0,0206	1,10044
0,0305	0,1267	1,07458
0,0893	0,2279	1,07289
0,1408	0,3043	1,01192
0,0751	0,1948	1,06506
0,1846	0,3931	0,86717
0,2675	0,4693	0,80094
0,4418	0,4477	0,78381
0,5800	0,3566	0,76698
0,7298	0,2463	0,75098
0,8501	0,1309	0,73757
0,9455	0,0279	0,72574
<i>decano (1) + tolueno (2) + dietilenoglicol (3) a <math>T = 333,15 \text{ K}</math></i>		
0,0112	0,1386	0,71427
0,7833	0,1963	0,72099
0,6694	0,2872	0,73259
0,5647	0,3765	0,74441
0,1953	0,4028	0,75769
0,2850	0,4234	0,76935
0,1917	0,4087	0,77923
0,1323	0,3515	0,79427
0,1882	0,4300	0,86418
0,1066	0,3374	1,01972
0,0454	0,2018	1,04629
0,0856	0,2753	1,04899
0,0092	0,0000	1,08478

**Tabela 3.3** - Curvas binodais para sistemas constituídos por decano (1) + tolueno (2) + trietilenoglicol (4) a T = (303,15 e 333,15) K

$w_1$	$w_2$	Densidade ( $g \cdot cm^{-3}$ )
<i>decano (1) + tolueno (2) + trietilenoglicol (4) a T = 303,15 K</i>		
0,9950	0,0000	0,72255
0,8624	0,1238	0,73654
0,7295	0,2442	0,75166
0,5978	0,3828	0,76824
0,4907	0,4895	0,78335
0,3494	0,5837	0,80074
0,2162	0,6008	0,81749
0,1517	0,5294	0,93983
0,0982	0,4511	0,94886
0,0788	0,3454	1,05949
0,0322	0,2384	1,06308
0,0250	0,1264	1,07402
0,0088	0,0000	1,11357
<i>decano (1) + tolueno (2) + trietilenoglicol (4) a T = 333,15 K</i>		
0,9968	0,0000	0,69977
0,8611	0,1339	0,71363
0,7380	0,2502	0,72682
0,6123	0,3726	0,74244
0,4902	0,4927	0,75754
0,3614	0,6008	0,77649
0,2269	0,6239	0,79067
0,1349	0,5399	0,80041
0,0915	0,4548	0,86041
0,0645	0,3534	1,00522
0,0894	0,3423	1,02936
0,0275	0,2099	1,03693
0,0748	0,2369	1,03883
0,0233	0,1388	1,04987
0,0126	0,0663	1,07112
0,0078	0,0000	1,08898

**Tabela 3.4** - Curvas binodais para sistemas constituídos por decano (1) + tolueno (2) + glicerina (5) a T = (303,15 e 333,15) K

$w_1$	$w_2$	$densidade (g \cdot cm^{-3})$
<i>decano (1) + tolueno (2) + glicerina (5) a 303,15 K</i>		
0,9972	0,0000	0,72658
0,8222	0,1713	0,74159
0,7332	0,2597	0,75203
0,6176	0,3741	0,76663
0,4869	0,4948	0,78264
0,3678	0,6098	0,79936
0,2407	0,7279	0,81769
0,1281	0,8548	0,83590
0,0039	0,0000	1,25417
0,0032	0,1108	1,25109
0,0071	0,0455	1,24280
0,0050	0,1942	1,24154
0,0058	0,2536	1,22739
0,0044	0,3744	1,15562
0,0000	0,9932	0,85761
<i>decano (1) + tolueno (2) + glicerina (5) a 333,15 K</i>		
0,9964	0,0000	0,70011
0,9529	0,0357	0,70370
0,9032	0,0901	0,70873
0,8597	0,1286	0,71281
0,8058	0,1886	0,71931
0,7472	0,2494	0,72581
0,6940	0,2984	0,73120
0,6362	0,3454	0,73770
0,0028	0,0000	1,23046
0,0034	0,0391	1,22524
0,0031	0,7191	0,82862
0,0079	0,8557	0,82794
0,0054	0,3984	0,82771

**Tabela 3.5** - Curvas binodais para sistemas constituídos por decano (1) + tolueno (2) + 2-HEAF (6) a T = (303,15 e 333,15) K

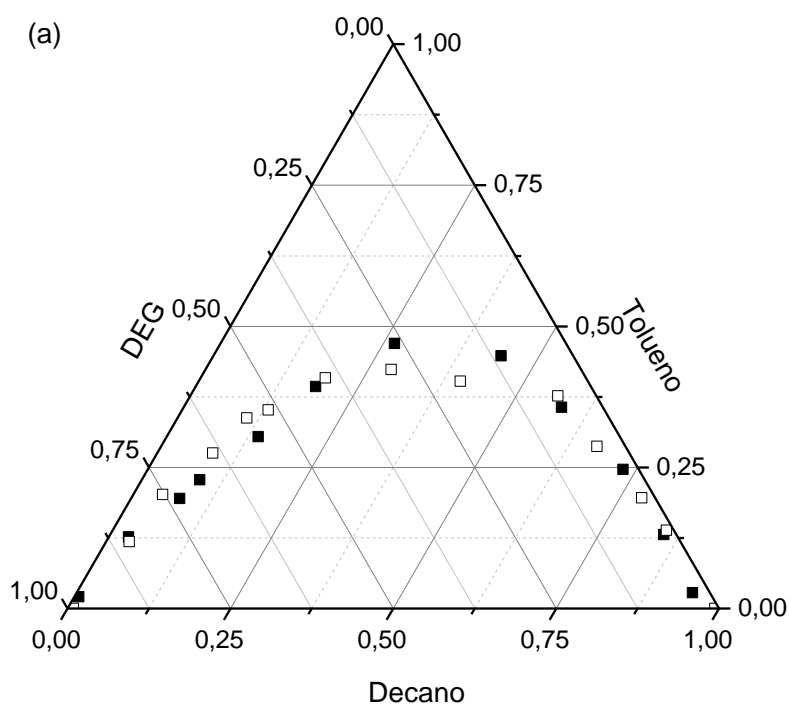
$w_1$	$w_2$	$densidade (g \cdot cm^{-3})$
<i>decano (1) + tolueno (2) + 2-HEAF (6) a 303,15 K</i>		
0,9693	0,0000	0,72246
0,8488	0,1330	0,73781
0,7422	0,2501	0,75086
0,2468	0,7345	0,75088
0,6181	0,3664	0,76553
0,4817	0,4947	0,78302
0,0398	0,0000	1,17073
0,0052	0,0704	1,13140
0,0152	0,1247	1,11853
0,0067	0,1307	1,09827
0,0060	0,2003	1,06718
0,0059	0,2503	1,04579
0,0044	0,3296	1,04501
0,0072	0,6191	0,85595
<i>decano (1) + tolueno (2) + 2-HEAF (6) a 333,15 K</i>		
0,9886	0,0000	0,69942
0,8496	0,0962	0,71002
0,8756	0,1203	0,71234
0,7757	0,1328	0,71479
0,7264	0,2511	0,72694
0,6119	0,3829	0,74184
0,4976	0,4973	0,75592
0,3599	0,6088	0,77249
0,0074	0,0000	1,17152
0,0055	0,0502	1,16320
0,0019	0,2540	1,15084
0,0221	0,4903	1,14731
0,0017	0,1059	1,12232
0,0029	0,1902	1,10444
0,0029	0,3984	1,07535

**Tabela 3.6** - Curvas binodais para sistemas constituídos por decano (1) + tolueno (2) + sulfolano (7) a T = (303,15 e 333,15) K

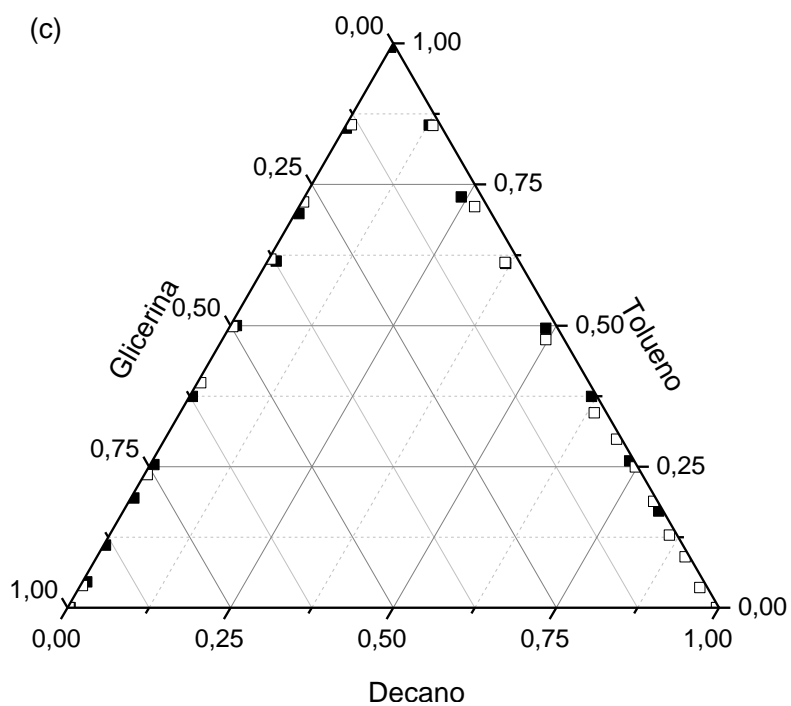
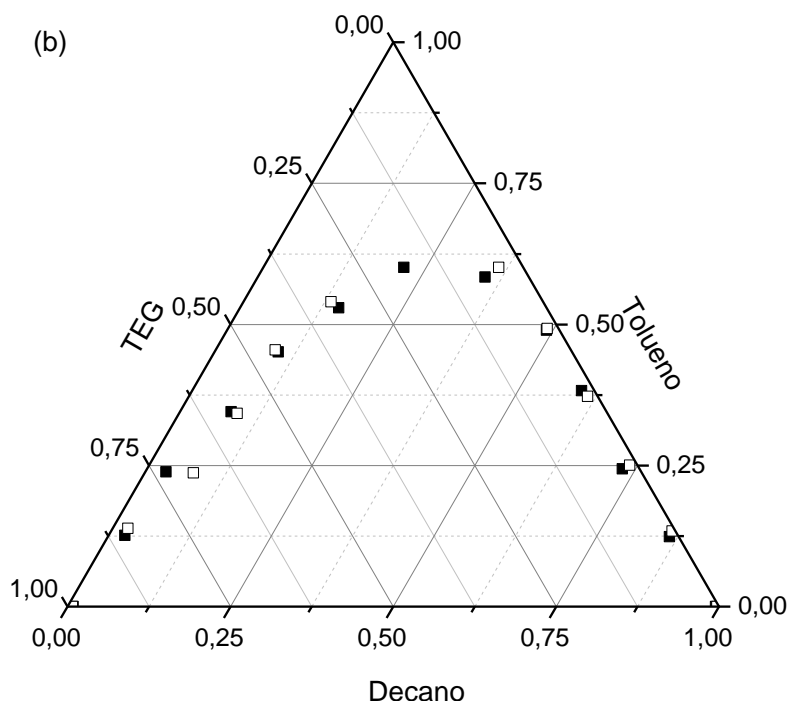
$w_1$	$w_2$	$densidade (g \cdot cm^{-3})$
<i>decano (1) + tolueno (2) + sulfolano (7) a 303,15 K</i>		
0,9696	0,0000	0,72338
0,8516	0,1283	0,73819
0,7228	0,2497	0,75438
0,5882	0,3629	0,77814
0,4722	0,4796	0,79521
0,3483	0,5662	0,82472
0,2095	0,6173	0,86564
0,0150	0,0000	1,25521
0,0228	0,1333	1,18113
0,0236	0,2482	1,12232
0,0310	0,3639	1,06691
0,0677	0,4671	1,01171
0,0516	0,5071	1,01078
<i>decano (1) + tolueno (2) + sulfolano (7) a 333,15 K</i>		
0,9914	0,0000	0,70033
0,8804	0,1120	0,71271
0,7816	0,2066	0,72379
0,6902	0,2605	0,73684
0,6019	0,3015	0,74144
0,5553	0,3330	0,74501
0,3284	0,5569	0,80907
0,3384	0,5456	0,80925
0,0154	0,0000	1,22787
0,0244	0,0906	1,18006
0,0203	0,1706	1,13910
0,0210	0,2313	1,10447
0,0336	0,2797	1,07896
0,0345	0,3089	1,06322
0,0603	0,3929	1,02110
0,0946	0,4616	0,97179

Nas Figuras 3.4a – 3.4e os dados das curvas binodais estão graficadas através de diagramas ternários. Pode ser observado que todos os sistemas apresentaram uma ampla região heterogênea. Isso é um indicativo de que a extração será possível utilizando os solventes estudados. Segundo Treybal (1980) quanto maior a região bifásica maior será a faixa de aplicação dos sistemas nos processos de extração.

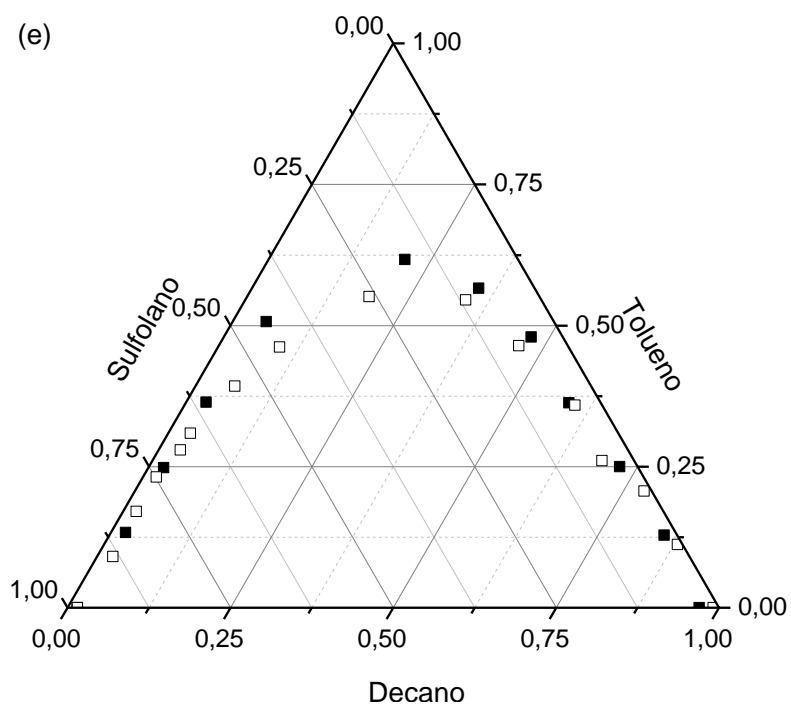
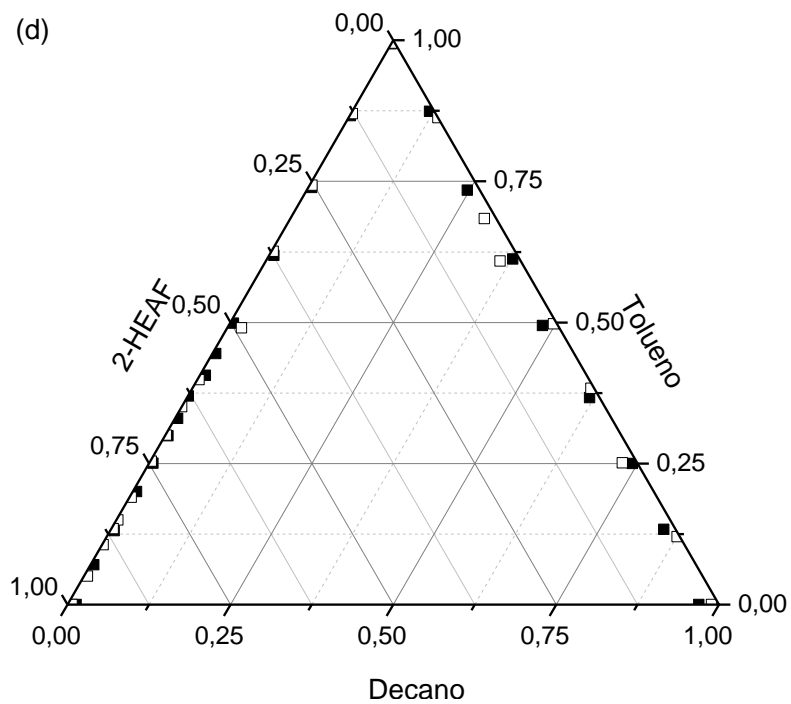
**Figura 3.4** – Curvas binodais experimentais a  $T = 303,15\text{ K}$  (■) e  $333,15\text{ K}$  (□) dos sistemas: a) Decano + Tolueno + DEG. b) Decano + Tolueno + TEG. c) Decano + Tolueno + Glicerina. d) Decano + Tolueno + 2-HEAF. e) Decano + Tolueno + Sulfolano.



**Figura 3.4 (Continuação)** – Curvas binodais experimentais a  $T = 303,15\text{ K}$  (■) e  $333,15\text{ K}$  (□) dos sistemas: a) Decano + Tolueno + DEG. b) Decano + Tolueno + TEG. c) Decano + Tolueno + Glicerina. d) Decano + Tolueno + 2-HEAF. e) Decano + Tolueno + Sulfolano.



**Figura 3.2 (Continuação)** – Curvas binodais experimentais a  $T = 303,15\text{ K}$  (■) e  $333,15\text{ K}$  (□) dos sistemas: a) Decano + Tolueno + DEG. b) Decano + Tolueno + TEG. c) Decano + Tolueno + Glicerina. d) Decano + Tolueno + 2-HEAF. e) Decano + Tolueno + Sulfolano.



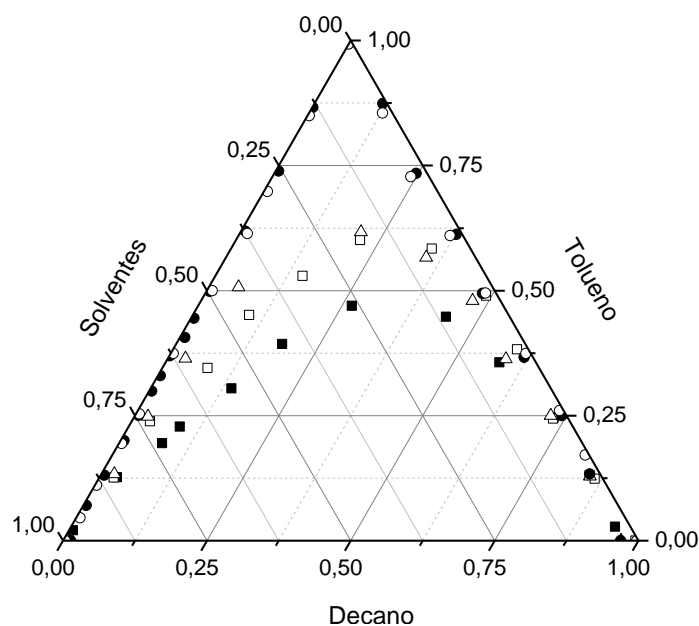


Nas Figuras 3.4a – 3.4e pode ser visualizada a influência da temperatura na solubilidade entre os componentes dos sistemas analisados. Como visto, os pontos das binodais a  $T = 303,15\text{ K}$  e os pontos a  $T = 333,15\text{ K}$  estão muito próximos. Esse comportamento mostra que para a variação de temperatura estudada o tamanho da região bifásica dos sistemas analisados não foi afetado pelo aumento da temperatura.

Através dos dados mostrados nas Figuras 3.4a e 3.4b para os sistemas contendo decano + tolueno + glicóis observa-se que com o aumento da cadeia carbônica do glicol (a partir de DEG para TEG) há também um aumento na região delimitada pela curva binodal. Esse comportamento pode ser atribuído ao acréscimo de um grupo oxietileno na molécula do TEG.

Na Figura 3.5 é apresentado um diagrama ternário com as curvas binodais dos cinco sistemas estudados a  $T = 303,15\text{ K}$  e à pressão atmosférica com o objetivo de comparar o tamanho das regiões heterogêneas tomando como padrão de referência o sistema constituído por decano + tolueno + sulfolano, já que este último componente é o solvente mais utilizado nos processos industriais de extração de aromáticos.

**Figura 3.5** – Comparação entre as curvas binodais experimentais a  $T = 303,15\text{ K}$ . a: Decano + Tolueno + DEG (■). b: Decano + Tolueno + TEG (□). c: Decano + Tolueno + Glicerina (○). d: Decano + Tolueno + 2-HEAF (●). e: Decano + Tolueno + Sulfolano (△).



Pelo diagrama é possível observar que para os sistemas ternários contendo os extratantes (glicerina e 2-HEAF) a região heterogênea é maior quando comparada ao sistema contendo sulfolano. No sistema que contém DEG, a região heterogênea é menor e o sistema com TEG apresenta região bifásica semelhante ao sistema com sulfolano. Logo, os sistemas com glicerina e 2-HEAF apresentam uma maior faixa de composições que formam duas fases.

Os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas ternários estudados: decano + tolueno + DEG, decano + tolueno + TEG, decano + tolueno + glicerina, decano + tolueno + 2-HEAF e decano + tolueno + sulfolano a  $T = (303,15 \text{ e } 333,15) \text{ K}$  e à pressão atmosférica estão disponíveis nas Tabelas 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 e 3.11. Nessas Tabelas também são mostrados os valores correspondentes para o coeficiente de distribuição e a seletividade para os cinco sistemas ternários estudados, estes parâmetros são amplamente usados para avaliar a viabilidade de utilização de um solvente na extração líquido-líquido.

**Tabela 3.7** - Dados de ELL para decano (1) + tolueno (2) + dietilenoglicol (3) a  $T = (303,15 \text{ e } 333,15) \text{ K}$

<i>Composição global</i>		<i>Fase rica em decano</i>		<i>Fase rica em DEG</i>		$K_2$	$\beta$
$w_1$	$w_2$	$w_1$	$w_2$	$w_1$	$w_2$		
<i>decano (1) + tolueno (2) + dietilenoglicol (3) a 303,15 K</i>							
0,4673	0,1172	0,7982	0,1676	0,0077	0,0354	0,21	21,88
0,4051	0,1918	0,6744	0,2699	0,0162	0,0506	0,19	7,79
0,3757	0,2523	0,5829	0,3475	0,0218	0,0607	0,17	4,67
0,3380	0,3260	0,4838	0,4330	0,0292	0,0744	0,17	2,85
0,3140	0,3731	0,4259	0,4838	0,0326	0,0808	0,17	2,18
<i>decano (1) + tolueno (2) + dietilenoglicol (3) a 333,15 K</i>							
0,4395	0,1275	0,7786	0,1942	0,0222	0,0301	0,15	5,43
0,4269	0,1619	0,7257	0,2404	0,0195	0,0447	0,18	6,92
0,4024	0,2054	0,6584	0,2992	0,0172	0,0592	0,19	7,58
0,3748	0,2615	0,5784	0,3692	0,0148	0,0791	0,21	8,37
0,3622	0,2967	0,5278	0,4136	0,0138	0,0909	0,22	8,39

**Tabela 3.8** - Dados de ELL para decano (1) + tolueno (2) + trietilenoglicol (4) a T = (303,15 e 333,15) K

<i>Composição global</i>		<i>Fase rica em decano</i>		<i>Fase rica em TEG</i>		$K_2$	$\beta$
$w_1$	$w_2$	$w_1$	$w_2$	$w_1$	$w_2$		
<i>decano (1) + tolueno (2) + trietilenoglicol (4) a 303,15 K</i>							
0,4562	0,0946	0,8418	0,1427	0,0025	0,0466	0,33	110,32
0,4311	0,1432	0,7672	0,2107	0,0124	0,0590	0,28	17,37
0,4200	0,1862	0,7099	0,2636	0,0192	0,0682	0,26	9,56
0,3842	0,2414	0,6292	0,3395	0,0288	0,0817	0,24	5,27
0,3566	0,2936	0,5628	0,4029	0,0362	0,0931	0,23	3,59
<i>decano (1) + tolueno (2) + trietilenoglicol (4) a 333,15 K</i>							
0,4589	0,0864	0,8530	0,1350	0,0164	0,0230	0,17	8,89
0,4292	0,1432	0,7660	0,2150	0,0122	0,0599	0,28	17,45
0,4038	0,1969	0,6916	0,2855	0,0115	0,0689	0,24	14,53
0,3755	0,2567	0,6134	0,3622	0,0103	0,0875	0,24	14,36
0,3379	0,3261	0,5269	0,4496	0,0096	0,1137	0,25	13,92

**Tabela 3.9** - Dados de ELL para decano (1) + tolueno (2) + glicerina (5) a T = (303,15 e 333,15) K

<i>Composição Global</i>		<i>Fase rica em decano</i>		<i>Fase rica em glicerina</i>		$K_2$	$\beta$
$w_1$	$w_2$	$w_1$	$w_2$	$w_1$	$w_2$		
<i>decano (1) + tolueno (2) + glicerina (5) a 303,15 K</i>							
0,4440	0,1526	0,7368	0,2553	0,0050	0,0203	0,08	123,07
0,4189	0,2134	0,6579	0,3292	0,0052	0,0326	0,10	74,82
0,3810	0,2808	0,5702	0,4126	0,0188	0,0445	0,11	54,62
0,3032	0,3414	0,4592	0,5199	0,0054	0,0557	0,11	44,83
<i>decano (1) + tolueno (2) + glicerina (5) a 333,15 K</i>							
0,4908	0,0161	0,9657	0,0277	0,0022	0,0069	0,25	109,33
0,4834	0,0376	0,9249	0,0681	0,0022	0,0069	0,10	42,77
0,4643	0,0686	0,8658	0,1266	0,0022	0,0069	0,05	21,67
0,4447	0,1074	0,7994	0,1920	0,0022	0,0074	0,04	14,22
0,4199	0,1499	0,7290	0,2612	0,0021	0,0087	0,03	11,70
0,3769	0,2233	0,6189	0,3689	0,0021	0,0084	0,02	6,76

**Tabela 3.10** - Dados de ELL para decano (1) + tolueno (2) + 2-HEAF (6) a T = (303,15 e 333,15) K

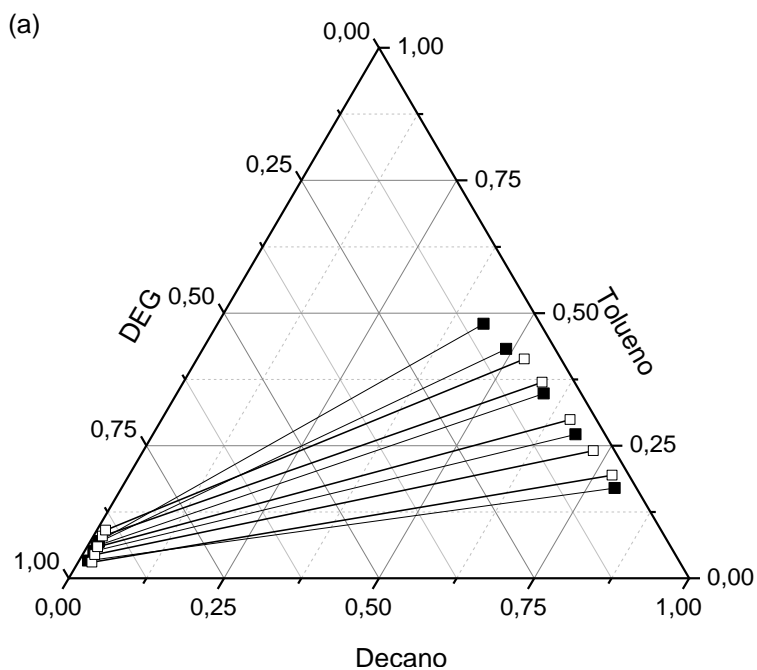
<i>Composição Global</i>		<i>Fase rica em decano</i>		<i>Fase rica em 2-HEAF</i>		$K_2$	$\beta$
$w_1$	$w_2$	$w_1$	$w_2$	$w_1$	$w_2$		
<i>decano (1) + tolueno (2) + 2-HEAF (6) a 303,15 K</i>							
0,4319	0,1195	0,7762	0,2090	0,0184	0,0386	0,18	7,78
0,4124	0,1538	0,7224	0,2623	0,0191	0,0441	0,16	6,36
0,3994	0,1809	0,6822	0,3018	0,0185	0,0394	0,13	4,81
0,3762	0,2374	0,6071	0,3756	0,0185	0,0394	0,10	3,44
0,3603	0,2799	0,5571	0,4245	0,0186	0,0398	0,09	2,82
0,3403	0,3140	0,5130	0,4676	0,0192	0,0451	0,09	2,57
0,3120	0,3780	0,4438	0,5349	0,0192	0,0453	0,08	1,95
<i>decano (1) + tolueno (2) + 2-HEAF (6) a 333,15 K</i>							
0,4981	0,0457	0,9104	0,0801	0,0310	0,0055	0,07	2,03
0,4574	0,0864	0,8324	0,1563	0,0222	0,0100	0,06	2,41
0,4376	0,1261	0,7701	0,2180	0,0148	0,0139	0,06	3,31
0,4181	0,1637	0,7125	0,2754	0,0159	0,0133	0,05	2,18
0,3965	0,2041	0,6576	0,3307	0,0169	0,0128	0,04	1,50

**Tabela 3.11** - Dados de ELL para decano (1) + tolueno (2) + sulfolano (7) a T = (303,15 e 333,15) K

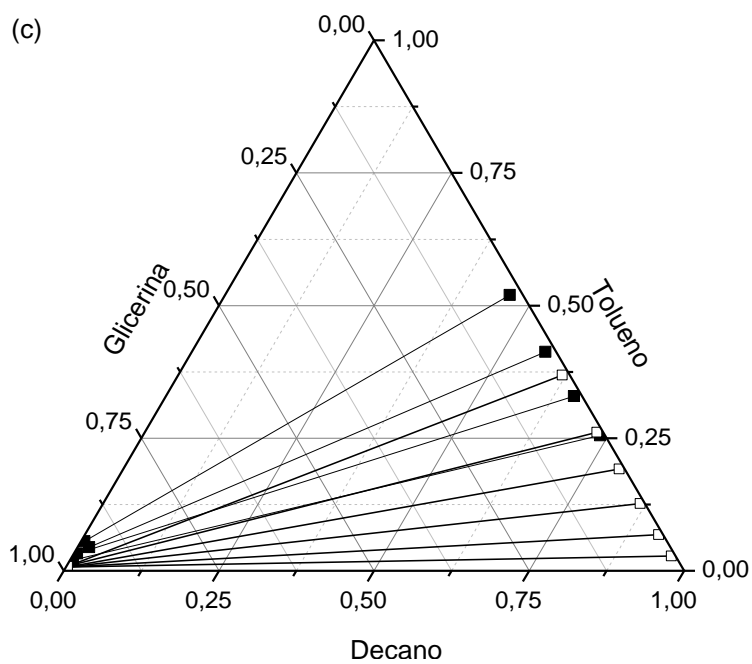
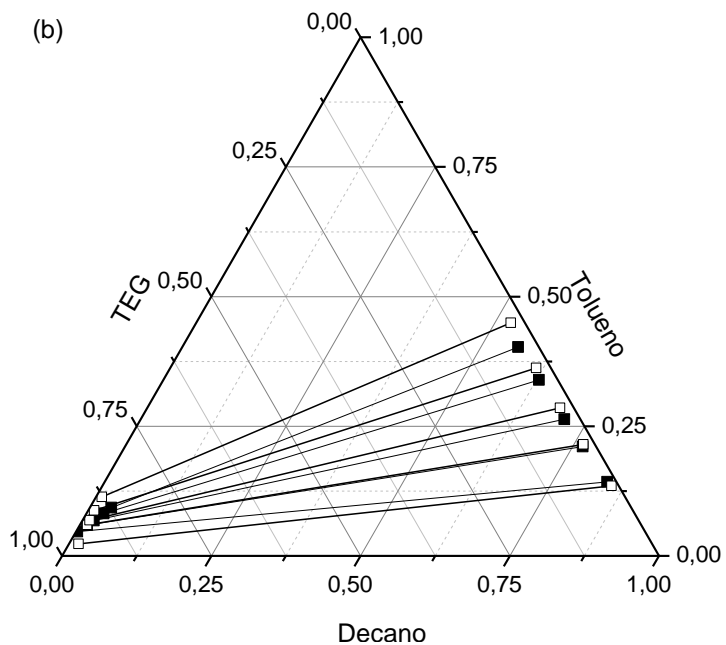
<i>Composição Global</i>		<i>Fase rica em decano</i>		<i>Fase rica em sulfolano</i>		$K_2$	$\beta$
$w_1$	$w_2$	$w_1$	$w_2$	$w_1$	$w_2$		
<i>decano (1) + tolueno (2) + sulfolano (7) a 303,15 K</i>							
0,4749	0,0535	0,8959	0,0975	0,0161	0,0222	0,23	12,61
0,4424	0,1158	0,8059	0,1929	0,0169	0,0563	0,29	13,89
0,4262	0,1510	0,7609	0,2328	0,0174	0,0742	0,32	13,90
0,4065	0,1911	0,7119	0,2737	0,0182	0,0966	0,35	13,84
0,3779	0,2507	0,6455	0,3265	0,0195	0,1315	0,40	13,33
<i>decano (1) + tolueno (2) + sulfolano (7) a 333,15 K</i>							
0,4697	0,0676	0,8803	0,1149	0,0175	0,0349	0,30	15,28
0,4446	0,1111	0,8205	0,1678	0,0165	0,0589	0,35	17,46
0,4279	0,1443	0,7703	0,2103	0,0161	0,0794	0,38	18,11
0,4071	0,1835	0,7153	0,2556	0,0159	0,0996	0,39	17,45
0,3886	0,2223	0,6885	0,2773	0,0163	0,1217	0,44	18,55

As Figuras 3.6a - 3.6e apresentam o comportamento das *tie-lines* obtidas para todos os sistemas. Um fato importante a ser observado a partir dessas Figuras (bem como, nas Tabelas 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 e 3.11) é que a fase rica em decano concentra maiores quantidades de tolueno que a fase rica em solvente. Isto mostra que o tolueno tem maior afinidade química com o decano do que com os solventes estudados. Esse comportamento pode ser justificado devido ao decano ser apolar e o tolueno apresentar baixa polaridade, diferentemente dos solventes (DEG, TEG, glicerina, 2-HEAF e sulfolano) que são substâncias altamente polares quando comparadas com o tolueno. Logo, uma maior solubilidade prevalece entre as substâncias mais similares quimicamente.

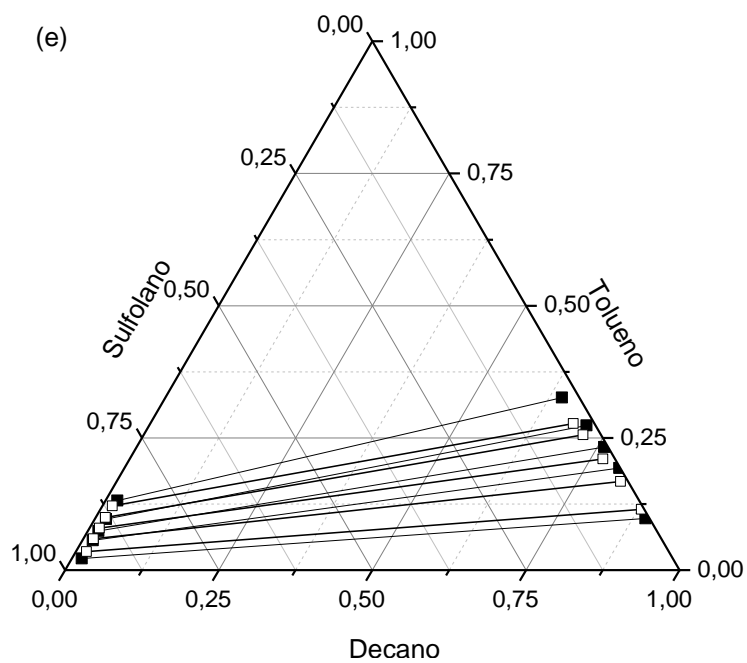
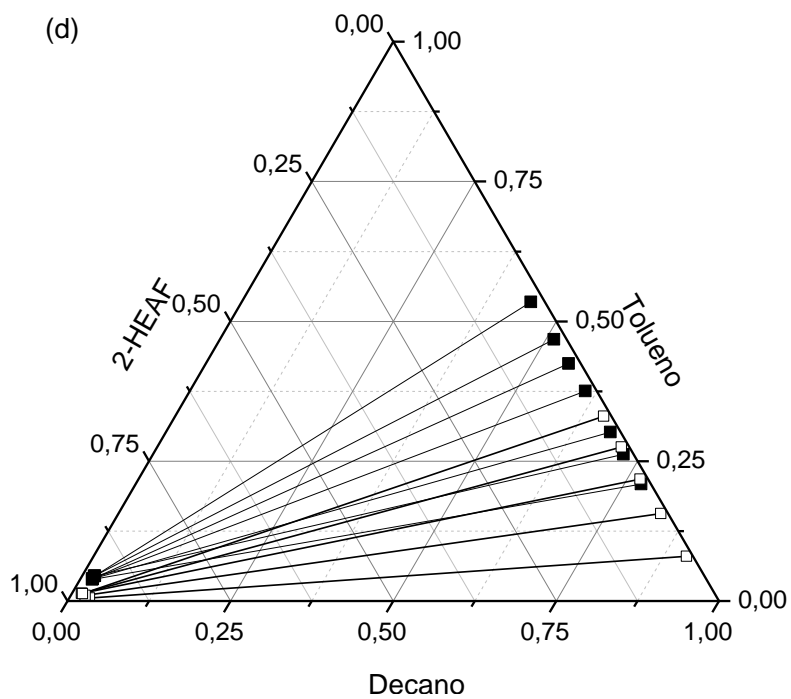
**Figura 3.6** - *Tie-lines* experimentais a  $T = 303,15\text{ K}$  (■) e  $333,15\text{ K}$  (□). a: Decano + Tolueno + DEG. b: Decano + Tolueno + TEG. c: Decano + Tolueno + Glicerina. d: Decano + Tolueno + 2-HEAF. e: Decano + Tolueno + Sulfolano.



**Figura 3.6 (Continuação)** - *Tie-lines* experimentais a  $T = 303,15\text{ K}$  (■) e  $333,15\text{ K}$  (□).  
a: Decano + Tolueno + DEG. b: Decano + Tolueno + TEG. c: Decano + Tolueno + Glicerina. d: Decano + Tolueno + 2-HEAF. e: Decano + Tolueno + Sulfolano.



**Figura 3.6 (Continuação)** - *Tie-lines* experimentais a  $T = 303,15\text{ K}$  (■) e  $333,15\text{ K}$  (□).  
a: Decano + Tolueno + DEG. b: Decano + Tolueno + TEG. c: Decano + Tolueno + Glicerina. d: Decano + Tolueno + 2-HEAF. e: Decano + Tolueno + Sulfolano.



### 3.3.2 Coeficiente de Distribuição e Seletividade

A fim de avaliar a eficiência dos solventes (DEG, TEG, glicerina, 2-HEAF e sulfolano) na extração de aromáticos a partir de hidrocarbonetos alifáticos foram calculados o coeficiente de distribuição e o parâmetro de seletividade.

O coeficiente de distribuição do tolueno ( $K_2$ ) é definido pela razão entre a sua fração mássica na fase rica em solvente e a fase rica em decano, conforme mostra a Eq. 3.4.

$$K_2 = \frac{w_2^S}{w_2^D} \quad (3.4)$$

onde  $w_2^S$  representa a fração mássica do aromático na fase rica em solvente e  $w_2^D$  representa a fração mássica do aromático na fase rica em decano.

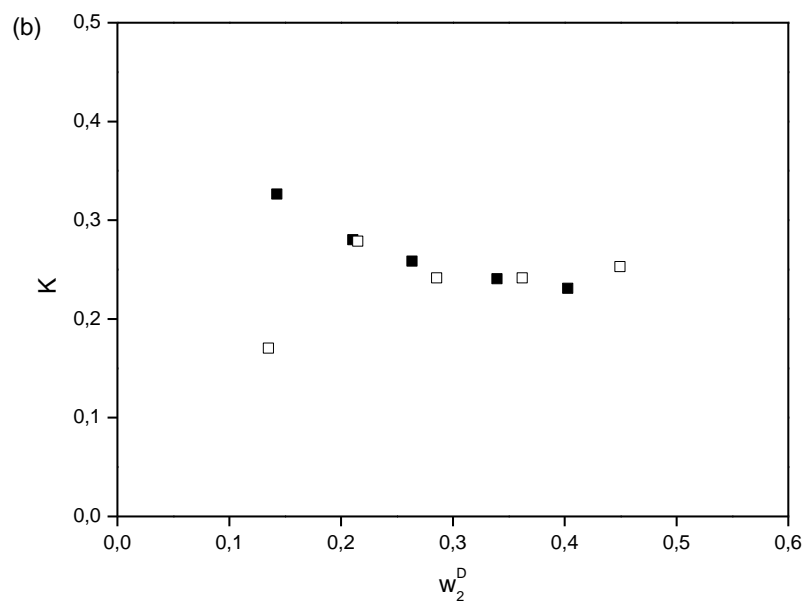
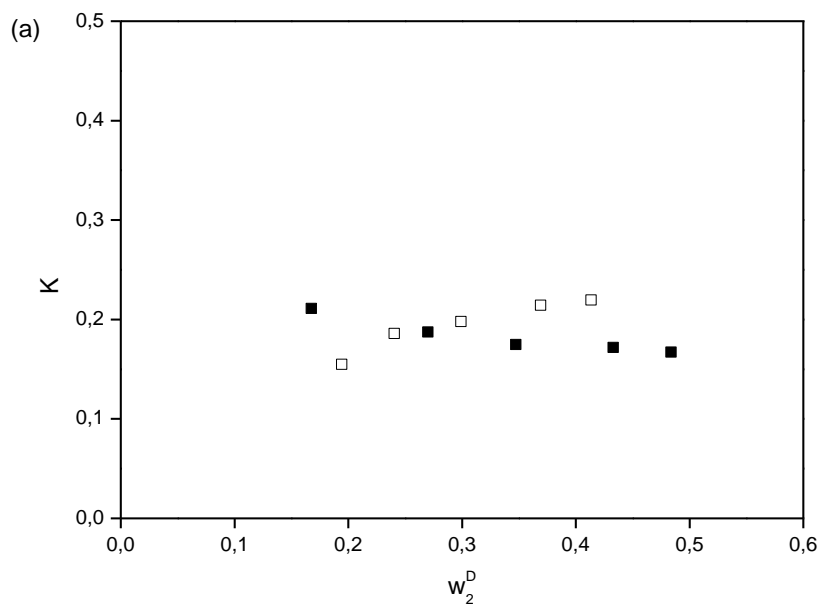
Os dados experimentais do coeficiente de distribuição são mostrados juntamente com as composições das *tie-lines* nas Tabelas 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 e 3.11. Para todos os sistemas estudados o coeficiente de distribuição do tolueno assumiu valores inferiores a 1.

Baixos valores de coeficiente de distribuição indicam que o tolueno é mais solúvel na fase rica em decano que na fase rica em solvente. Como comentado anteriormente esse comportamento pode ser explicado devido às semelhanças químicas entre o decano e o tolueno, tais como, composição química e baixa polaridade.

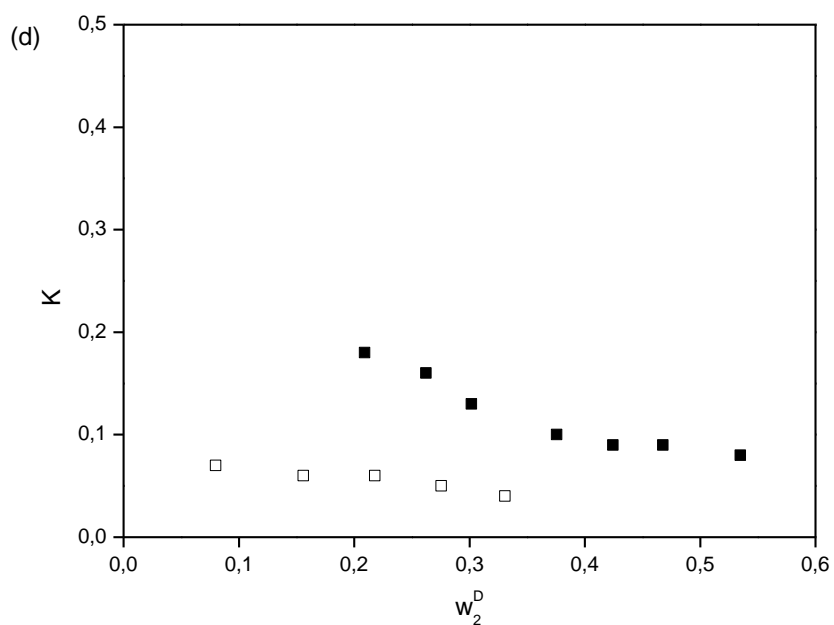
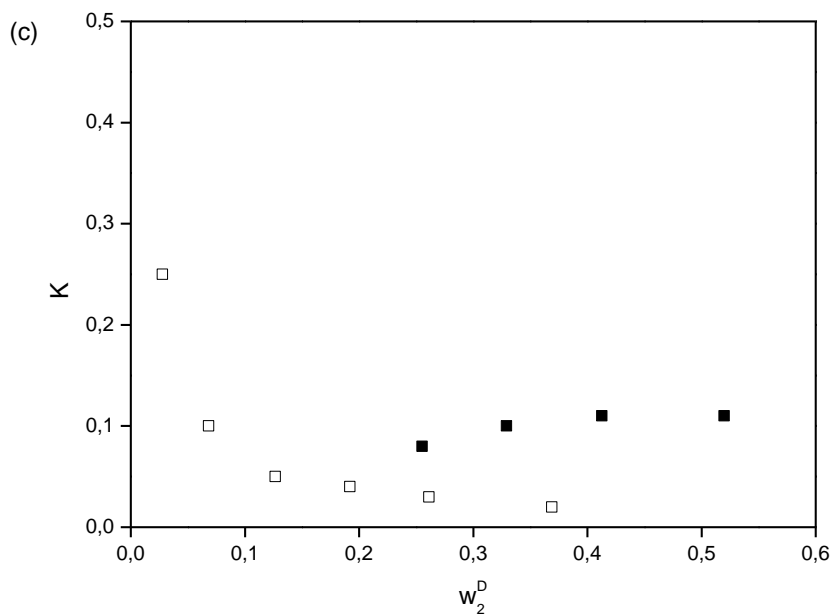
Conforme mostram as Figuras 3.7a – 3.7e de  $K \times w_2^D$  o coeficiente de distribuição não apresenta valores constantes. Segundo Treybal (1980) este parâmetro sofre variações devido às mudanças na solubilidade dos outros dois compostos com o aumento da concentração do componente de interesse. No entanto, seu valor também depende de alguns fatores, tais como temperatura e concentração do extratante.



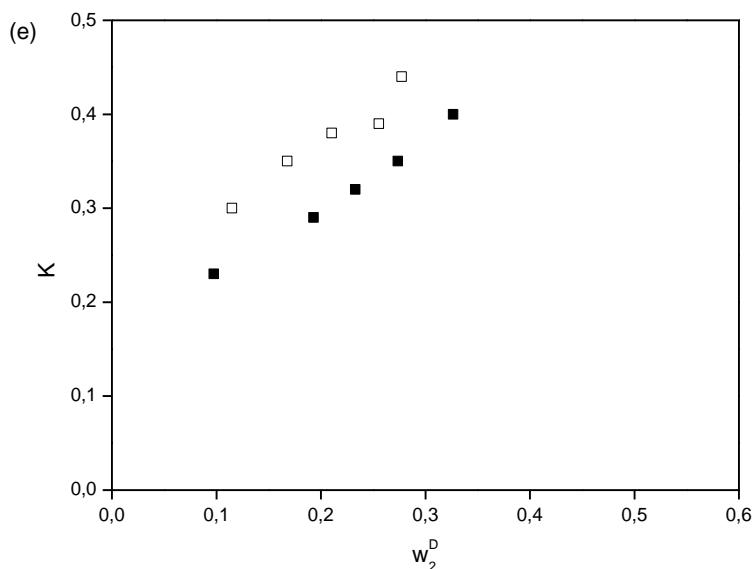
**Figura 3.7** - Dados experimentais do coeficiente de distribuição a  $T = 303,15\text{ K}$  (■) e  $333,15\text{ K}$  (□). a) Decano + Tolueno + DEG. b) Decano + Tolueno + TEG. c) Decano + Tolueno + Glicerina. d) Decano + Tolueno + 2-HEAF. e) Decano + Tolueno + Sulfolano.



**Figura 3.7 (Continuação)** - Dados experimentais do coeficiente de distribuição a  $T = 303,15\text{ K}$  (■) e  $333,15\text{ K}$  (□). a) Decano + Tolueno + DEG. b) Decano + Tolueno + TEG. c) Decano + Tolueno + Glicerina. d) Decano + Tolueno + 2-HEAF. e) Decano + Tolueno + Sulfolano.



**Figura 3.7 (Continuação)** - Dados experimentais do coeficiente de distribuição a  $T = 303,15\text{ K}$  (■) e  $333,15\text{ K}$  (□). a) Decano + Tolueno + DEG. b) Decano + Tolueno + TEG. c) Decano + Tolueno + Glicerina. d) Decano + Tolueno + 2-HEAF. e) Decano + Tolueno + Sulfolano.



A Tabela 3.12 mostra os valores de coeficiente de distribuição para os sistemas analisados a  $T = 303,15\text{ K}$ . Pode-se observar que os sistemas contendo decano + tolueno + TEG e decano + tolueno + sulfolano apresentam os maiores valores para este parâmetro. E, os sistemas constituídos por decano + tolueno + glicerina e decano + tolueno + 2-HEAF assumiram os menores valores de coeficiente de distribuição. Os solventes apresentam a seguinte ordem de coeficiente de distribuição: TEG > sulfolano > DEG > 2-HEAF > glicerina.

**Tabela 3.12** - Comparação dos valores do coeficiente de distribuição para o tolueno nos sistemas ternários: decano + tolueno + DEG, decano + tolueno + TEG, decano + tolueno + glicerina, decano + tolueno + 2-HEAF e decano + tolueno + sulfolano a  $T = 303,15\text{ K}$

DEG	TEG	Glicerina	2-HEAF	Sulfolano
0,21	0,33	0,08	0,18	0,23
0,19	0,28	0,10	0,16	0,29
0,17	0,26	0,11	0,13	0,32
0,17	0,24	0,11	0,10	0,35
0,17	0,23	-	0,09	0,40
-	-	-	0,09	-
-	-	-	0,08	-

Pode ser visto a partir da Tabela 3.12 e das Figuras 3.7a – 3.7e que o coeficiente de distribuição para todos os sistemas estudados assumiram valores menores que 1. Quanto maior os valores de coeficiente de distribuição, menor será a quantidade necessária de solvente a ser utilizada no processo de extração (LARRIBA *et al.*, 2014; DOMINGUEZ *et al.*, 2014). Embora, o sulfolano seja o solvente comercialmente mais utilizado nos processos industriais também apresenta baixos valores para o coeficiente de distribuição.

Os dados de coeficiente de distribuição obtidos nessa Tese estão em concordância com os dados disponíveis na literatura. Sistemas contendo hidrocarbonetos (alifáticos + aromáticos) + sulfolano estudados por vários autores (TRIPATHI; RAM; RAO, 1975; KAO; LIN, 1999a; KAO; LIN, 1999b; KAO; LIN, 1999d; LIN; KAO, 2002; MOHSEN-NIA *et al.*, 2005; SANTIAGO; AZNAR, 2007a; MOHSEN-NIA; PAIKAR, 2007; LIN *et al.*, 2008; LIN, 2011) apresentaram coeficiente de distribuição inferior a 1. Estes valores indicam que grandes quantidades de solventes são necessárias para a extração dos aromáticos.

Sistemas constituídos por hidrocarbonetos (alifáticos + aromáticos) + glicóis foram estudados por AI-Sahhaf e Kapetanovic (1996), Darwish *et al.* (2003), Ghannad *et al.* (2011) e Mohsen-Nia, Doulabi e Manousiouthakis (2008) apresentando valores de coeficiente de distribuição menores que 1 em todas as composições analisadas. Resultados semelhantes foram encontrados para sistemas contendo hidrocarbonetos (alifáticos + aromáticos) + álcoois obtidos por Doulabi, Mohsen-Nia, Rasa (2011) e Mohsen-Nia, Modarress e Doulabi (2006).

A eficiência da extração do tolueno a partir do decano utilizando diferentes solventes pode ser expressada pela seletividade ( $\beta$ ). A seletividade é a medida da habilidade que o solvente tem para separar o hidrocarboneto aromático do hidrocarboneto alifático. É calculada através da Eq. 3.5.

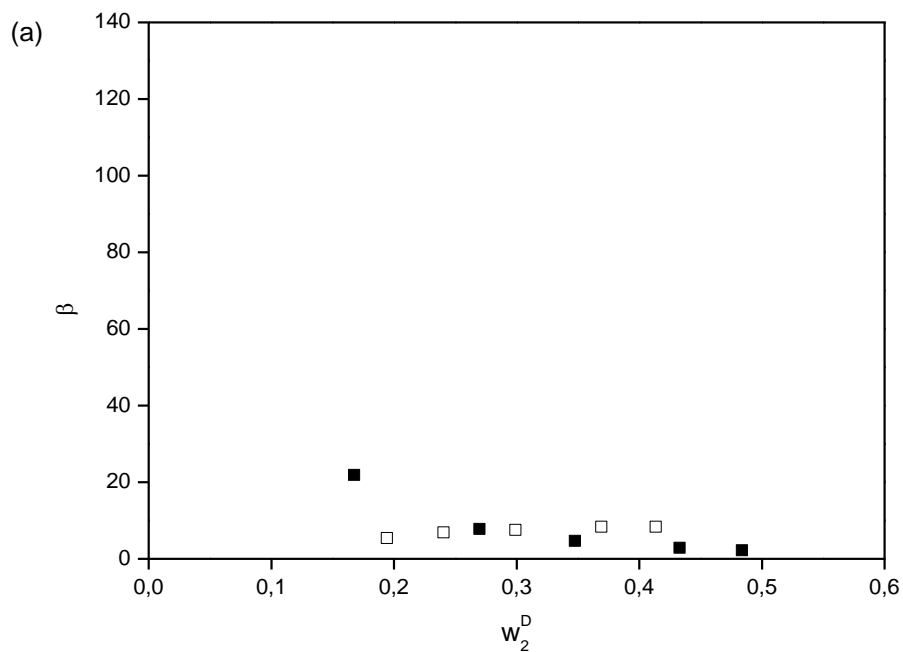
$$\beta = \frac{(w_2/w_1)^S}{(w_2/w_1)^D} \quad (3.5)$$

onde  $w_2$  e  $w_1$ , representam fração mássica do tolueno e fração mássica do decano, respectivamente. Os sobrescritos S e D, denotam fase rica em solvente e fase rica em decano, respectivamente.

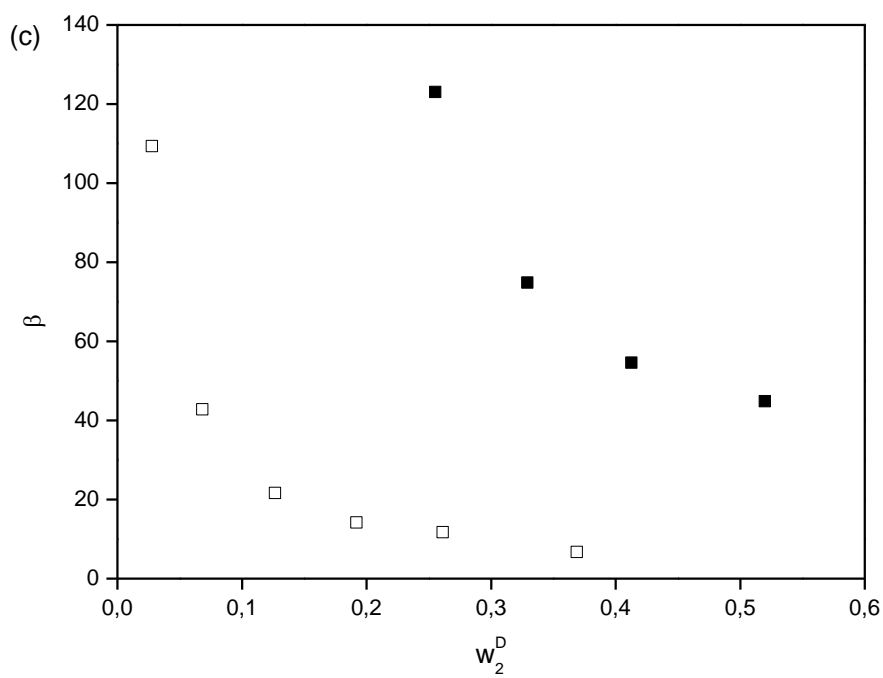
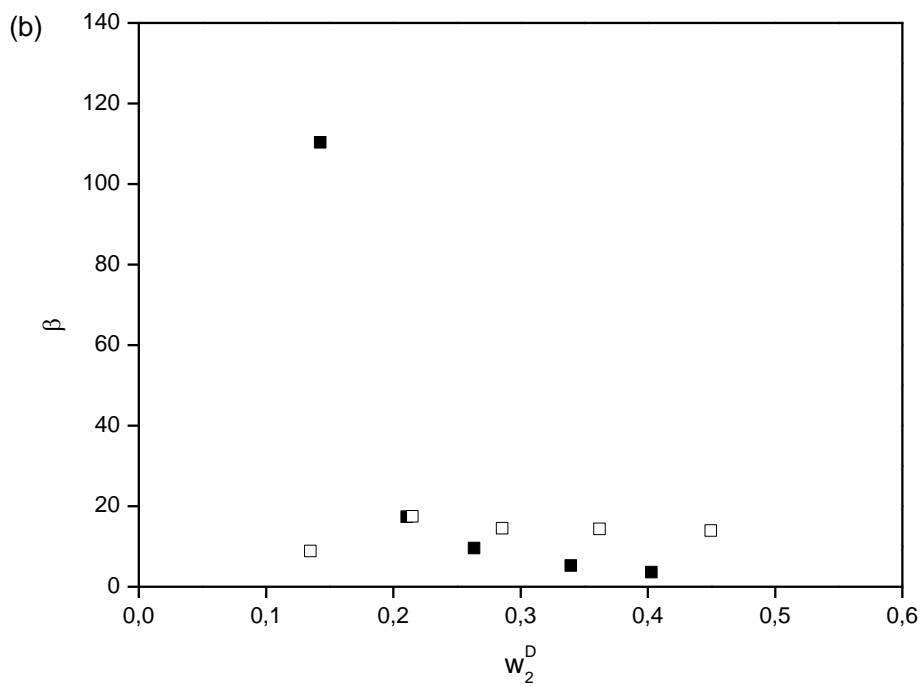
Os valores de seletividade calculados para os sistemas contendo decano + tolueno + solventes (DEG, TEG, glicerina, 2-HEAF e sulfolano), respectivamente, estão reportados nas Tabelas 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 e 3.11. Como pode ser visto todos os valores de seletividade são maiores do que 1. Isto significa que a extração do tolueno a partir de mistura com decano é possível utilizando os solventes estudados.

Nas Figuras 3.8a – 3.8e estão graficados os dados de seletividade em função da fração de mássica de tolueno a  $T = 303,15\text{ K}$  e  $333,15\text{ K}$  e à pressão atmosférica para os sistemas ternários: decano + tolueno + DEG, decano + tolueno + TEG, decano + tolueno + glicerina, decano + tolueno + 2-HEAF e decano + tolueno + sulfolano.

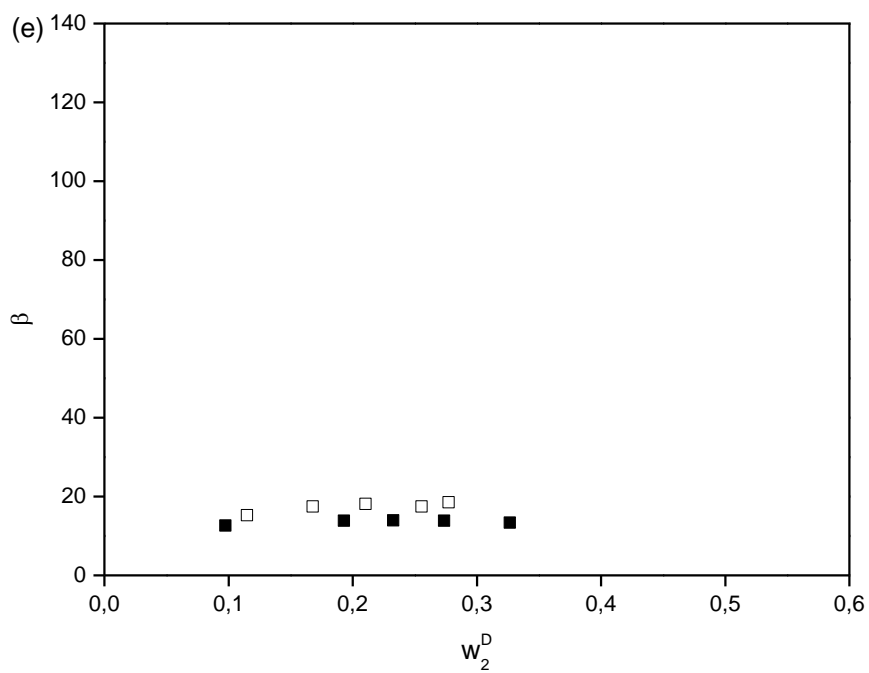
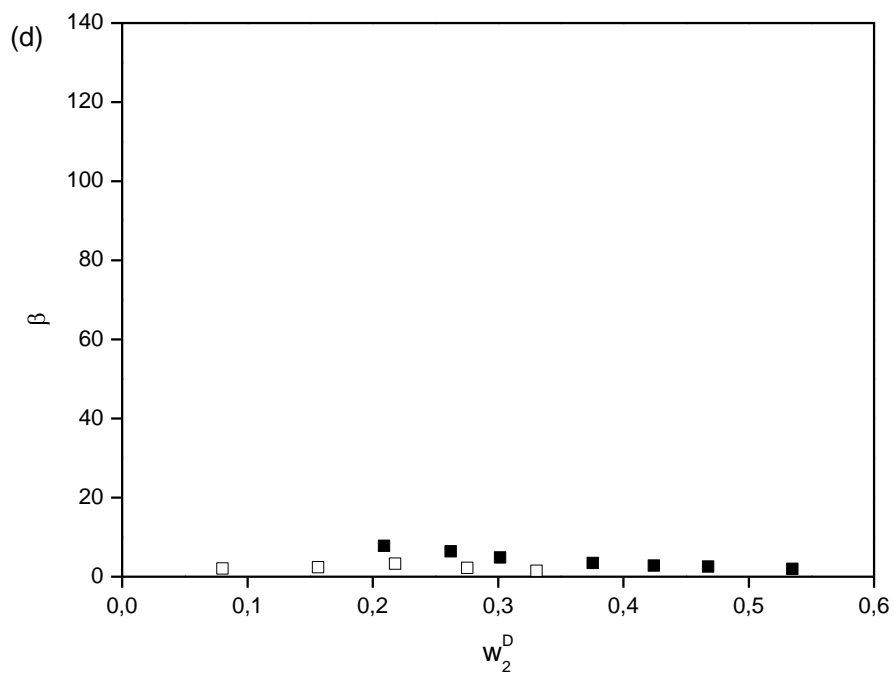
**Figura 3.8** - Dados experimentais de seletividade a  $T = 303,15\text{ K}$  (■) e  $333,15\text{ K}$  (□). a) Decano + Tolueno + DEG. b) Decano + Tolueno + TEG. c) Decano + Tolueno + Glicerina. d) Decano + Tolueno + 2-HEAF. e) Decano + Tolueno + Sulfolano



**Figura 3.8 (Continuação)** - Dados experimentais de seletividade a  $T = 303,15\text{ K}$  (■) e  $333,15\text{ K}$  (□). a) Decano + Tolueno + DEG. b) Decano + Tolueno + TEG. c) Decano + Tolueno + Glicerina. d) Decano + Tolueno + 2-HEAF. e) Decano + Tolueno + Sulfolano



**Figura 3.8 (Continuação)** - Dados experimentais de seletividade a  $T = 303,15\text{ K}$  (■) e  $333,15\text{ K}$  (□). a) Decano + Tolueno + DEG. b) Decano + Tolueno + TEG. c) Decano + Tolueno + Glicerina. d) Decano + Tolueno + 2-HEAF. e) Decano + Tolueno + Sulfolano



Para todos os sistemas estudados, com exceção para o sistema com sulfolano, a seletividade diminui com o aumento da temperatura. Portanto, como foi observado também por Mohsen-Nia *et al.* (2005) e Wang, Xia e Ma (2012) é preferível realizar a extração a temperaturas mais baixas, pois nessas temperaturas os valores de seletividade são maiores. Segundo Gaile *et al.* (2008) em temperaturas mais altas a seletividade diminui devido à menor estabilidade das ligações  $\pi$  do anel aromático.

Para o sistema contendo decano + tolueno + sulfolano foi observado um comportamento inverso, ou seja, a seletividade aumentou com o aumento da temperatura. Comportamento similar foi encontrado por Santiago e Aznar (2007a) para outros sistemas contendo alifático + aromático + sulfolano, o que não é de interesse industrial devido ocasionar maiores gastos energéticos.

Através dos dados apresentados nas Figuras 3.8a e 3. 8b pode-se observar que com o aumento da cadeia carbônica dos glicóis há um aumento dos valores de seletividade. Esta é uma clara indicação de que o TEG tem maior afinidade por tolueno do que o DEG. Este fato pode ser atribuído à maior polaridade do TEG, o que provavelmente o torna melhor extrator de tolueno.

A Tabela 3.13 mostra uma comparação entre os valores de seletividade dos solventes estudados. Como visto, os valores de seletividade obtidos para os sistemas contendo decano + tolueno + glicerina e decano + tolueno + TEG apresentaram valores superiores ao sistema com sulfolano. Isso é um indicativo de que estes solventes superam a eficiência do sulfolano como solvente extrator de aromáticos.

**Tabela 3.13** - Comparação dos valores de seletividade para os solventes estudados nos sistemas ternários: decano + tolueno + DEG, decano + tolueno + TEG, decano + tolueno + glicerina, decano + tolueno + 2-HEAF e decano + tolueno + sulfolano a  $T = 303,15\text{ K}$

DEG	TEG	Glicerina	2-HEAF	Sulfolano
21,88	110,32	123,07	7,78	12,61
7,79	17,37	74,82	6,36	13,89
4,67	9,56	54,62	4,81	13,90
2,85	5,27	44,83	3,44	13,84
2,18	3,59	-	2,82	13,33
-	-	-	2,57	-
-	-	-	1,95	-



De acordo com Treybal (1980) quanto maior a seletividade, melhor será a extração. Logo, observa-se que seguindo essa consideração os solventes apresentam a seguinte ordem de seletividade: glicerina > TEG > sulfolano > DEG > 2-HEAF.

Os dados para os sistemas contendo decano + tolueno + glicóis obtidos nesse trabalho corroboram com os resultados obtidos por diversos autores para sistemas semelhantes. Estudos de equilíbrio líquido-líquido para sistemas envolvidos no processo de extração de aromáticos a partir de misturas com alifáticos em diferentes temperaturas mostram que o aumento da temperatura diminui a seletividade e, portanto, é melhor realizar a extração a temperaturas mais baixas (MOHSEN-NIA; DOULABI; MANOUSIOUTHAKIS, 2008; AL-SAHAF; KAPETANOVIC, 1996; DARWISH *et al.*, 2003; GHANNAD; LOTFOLLAHI; ASL 2011).

Dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas contendo alifático + aromático + álcoois, estudados por Doulabi, Mohsen-Nia e Rasa (2011) e Mohsen-Nia, Modarress e Doulabi (2006), mostram que a extração de aromáticos é possível utilizando o etanol e o metanol como solventes extratores. Nesses estudos a seletividade variou entre 1,86 a 7,80. Observa-se que esses valores não são muito altos, mas, são superiores a 1. Logo, a extração é possível para esses sistemas.

A glicerina, um poliálcool estudado nessa Tese, apresentou seletividade entre 123 e 6,76, bem superior aos monoálcoois, indicando que o aumento de grupos OH na molécula do solvente favoreceu as interações álcool-aromático elevando assim os valores de seletividade.

Como pode ser visto todos os solventes estudados no presente trabalho (DEG, TEG, glicerina, 2-HEAF e sulfolano) são substâncias polares que conseguem estabelecer interações intermoleculares com o tolueno.

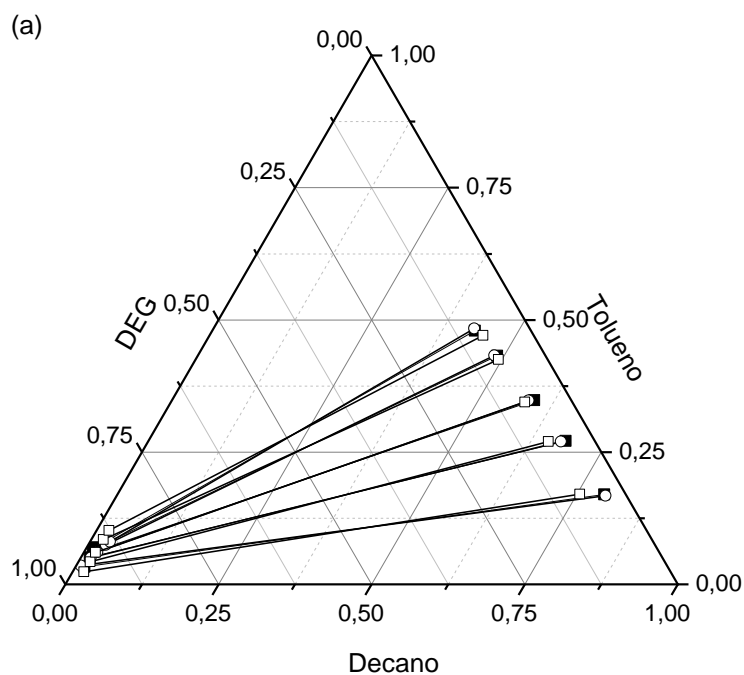
Segundo Solomons e Fryhle (2009) quando o radical metila está ligado ao anel benzênico, este pode exercer a função de doar elétrons por efeito indutivo. Desta forma, a densidade eletrônica do anel benzênico irá aumentar e conseqüentemente favorecerá a interação com os hidrocarbonetos aromáticos da mistura em relação aos alifáticos saturados. Esse efeito é devido a presença de elétrons  $\pi$  em volta da molécula do aromático que causa um maior campo eletrostático em sua volta favorecendo as

interações com as moléculas de solventes polares. No entanto, as interações solvente-aromático são mais fortes do que as interações solvente-alifático.

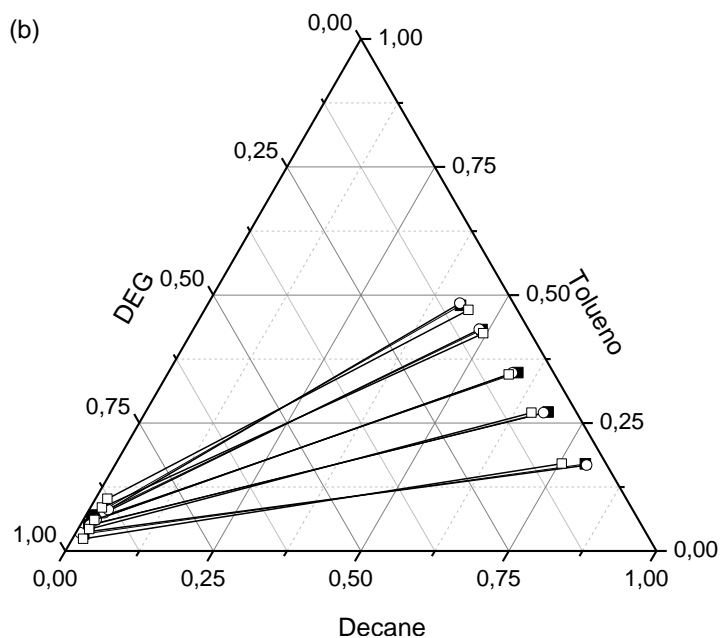
### 3.3.3 Dados obtidos através da modelagem termodinâmica

As Figuras 3.9 - 3.13 ilustram os dados experimentais de ELL para os sistemas contendo decano + tolueno + solventes a  $T = (303,15 \text{ e } 333,15) \text{ K}$  e à pressão atmosférica juntamente com os dados correlacionados utilizando os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC. Observou-se que as *tie-lines* experimentais e calculadas apresentaram comportamento semelhante.

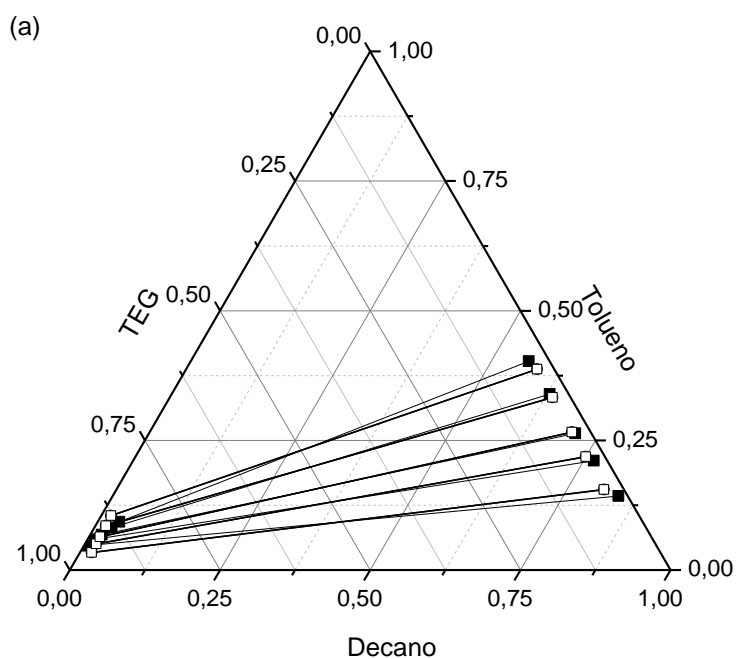
**Figura 3.9** - *Tie-lines* experimentais e calculadas pelos modelos NRTL e UNIQUAC para o sistema decano + tolueno + DEG. Experimental (■), NRTL (○) e UNIQUAC (□). a) 303,15 K. b) 333,15 K



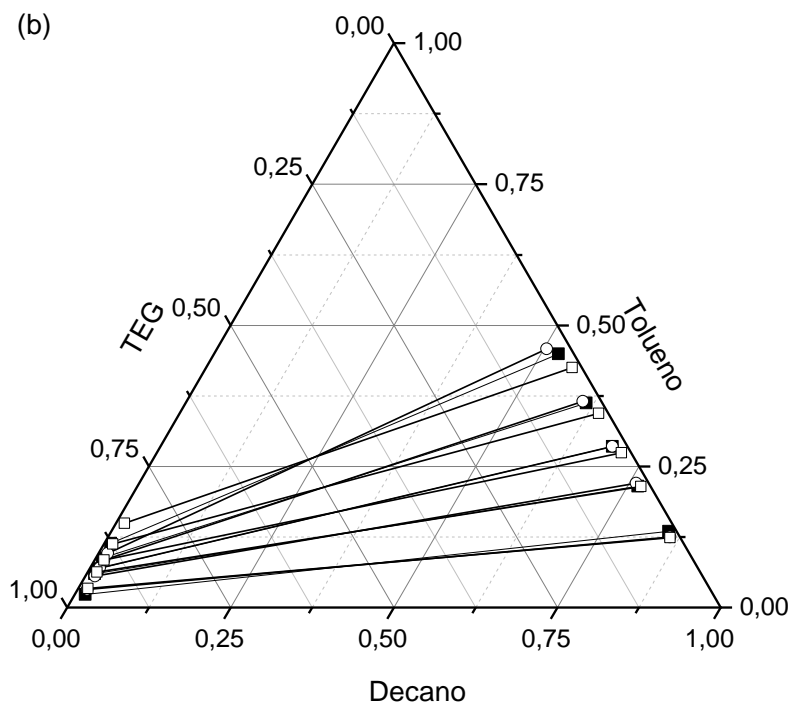
**Figura 3.9 (Continuação)** - *Tie-lines* experimentais e calculadas pelos modelos NRTL e UNIQUAC para o sistema decano + tolueno + DEG. Experimental (■), NRTL (○) e UNIQUAC (□). a) 303,15 K. b) 333,15 K



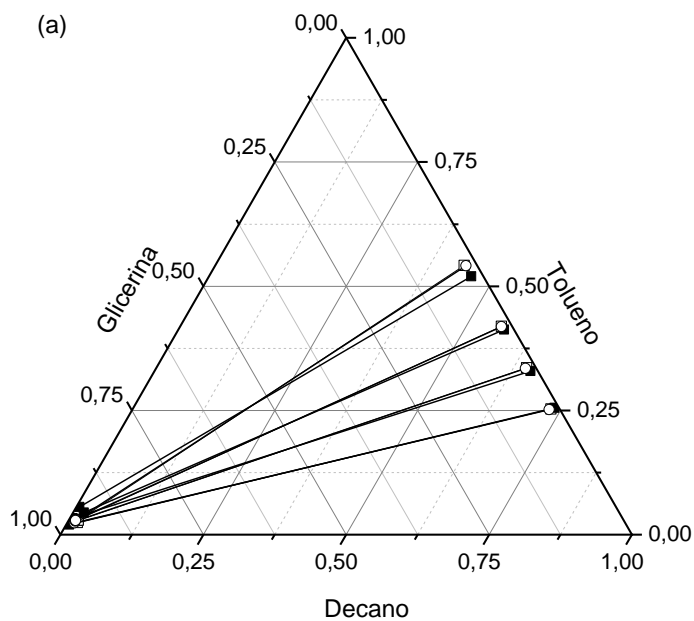
**Figura 3.10** - *Tie-lines* experimentais e calculadas pelos modelos NRTL e UNIQUAC para o sistema decano + tolueno + TEG. Experimental (■), NRTL (○) e UNIQUAC (□). a) 303,15 K. b) 333,15 K



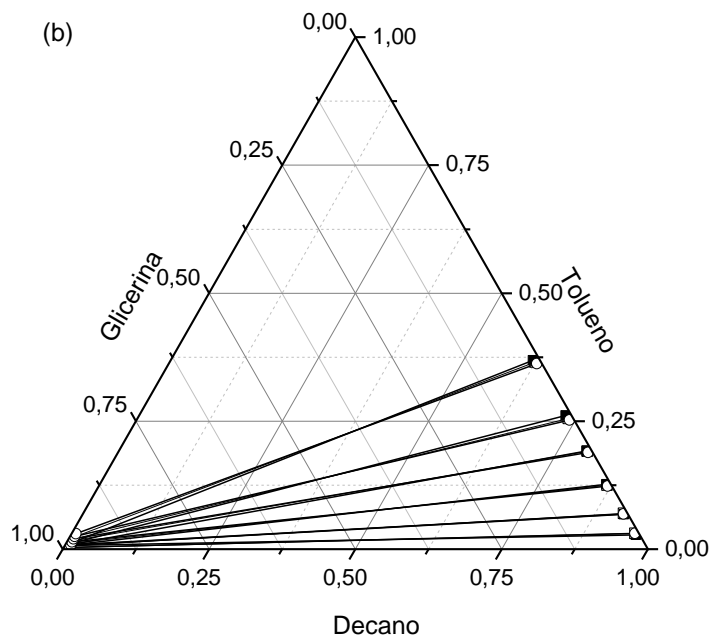
**Figura 3.10 (Continuação)**- *Tie-lines* experimentais e calculadas pelos modelos NRTL e UNIQUAC para o sistema decano + tolueno + TEG. Experimental (■), NRTL (○) e UNIQUAC (□). a) 303,15 K. b) 333,15 K



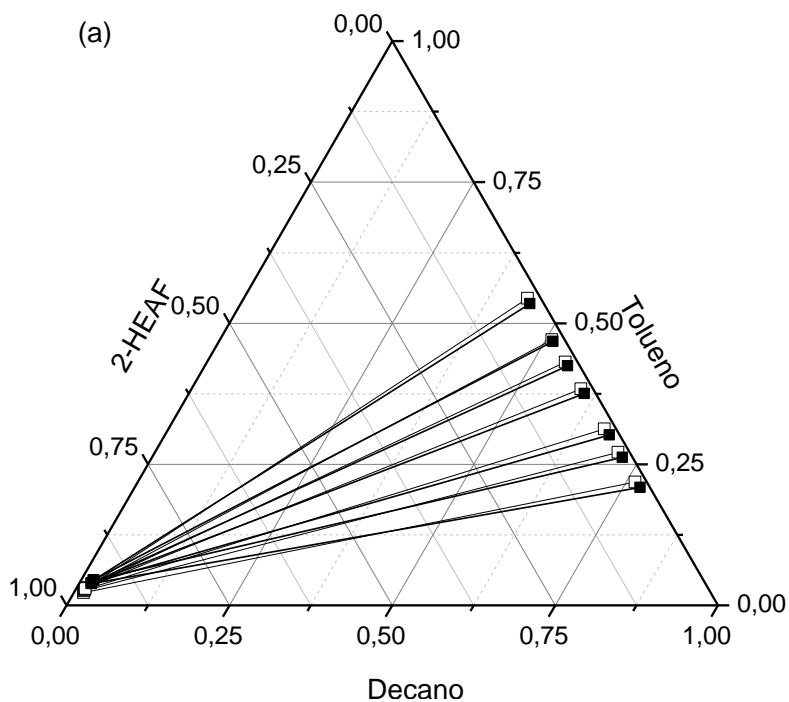
**Figura 3.11** - *Tie-lines* experimentais e calculadas pelos modelos NRTL e UNIQUAC para o sistema decano + tolueno + glicerina. Experimental (■), NRTL (○) e UNIQUAC (□). a) 303,15 K. b) 333,15 K



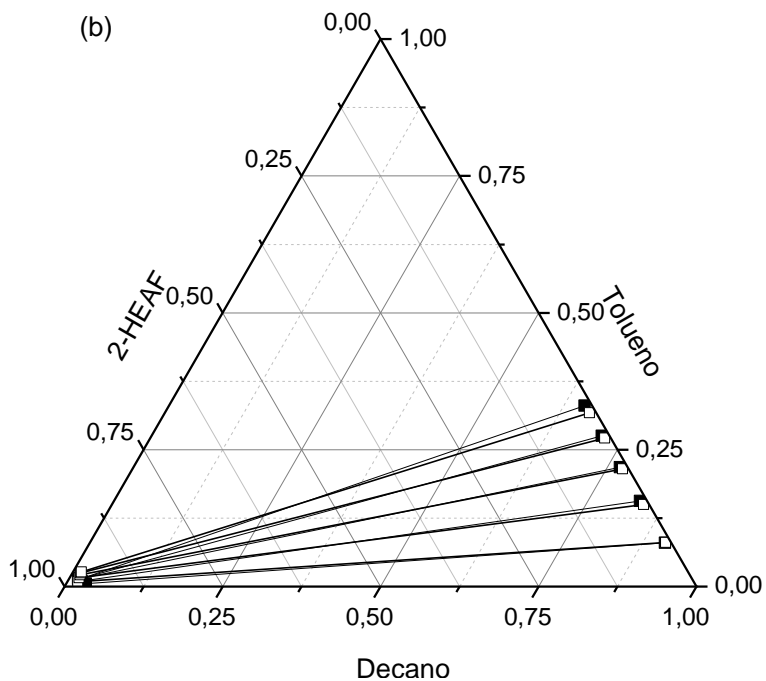
**Figura 3.11 (Continuação)** - *Tie-lines* experimentais e calculadas pelos modelos NRTL e UNIQUAC para o sistema decano + tolueno + glicerina. Experimental (■), NRTL (○) e UNIQUAC (□). a) 303,15 K. b) 333,15 K



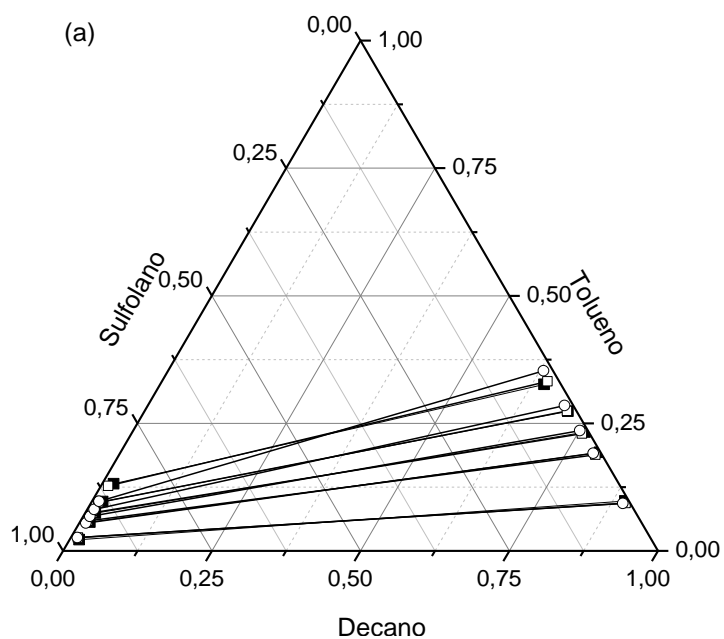
**Figura 3.12** - *Tie-lines* experimentais e calculadas pelo modelo NRTL para o sistema decano + tolueno + 2-HEAF. Experimental (■) e NRTL (□). a) 303,15 K. b) 333,15 K



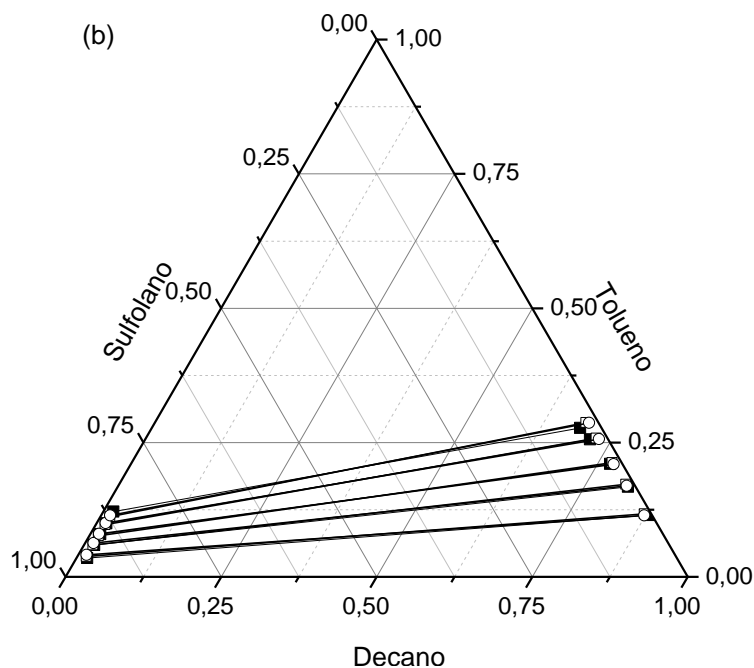
**Figura 3.12 (Continuação)** - *Tie-lines* experimentais e calculadas pelo modelo NRTL para o sistema decano + tolueno + 2-HEAF. Experimental (■) e NRTL (□). a) 303,15 K. b) 333,15 K



**Figura 3.13** - *Tie-lines* experimentais e calculadas pelos modelos NRTL e UNIQUAC para o sistema decano + tolueno + sulfolano. Experimental (■), NRTL (○) e UNIQUAC (□). a) 303,15 K. b) 333,15 K



**Figura 3.13 (Continuação)** - *Tie-lines* experimentais e calculadas pelos modelos NRTL e UNIQUAC para o sistema decano + tolueno + sulfolano. Experimental (■), NRTL (○) e UNIQUAC (□). a) 303,15 K. b) 333,15 K



Para a modelagem do UNIQUAC são necessários os parâmetros  $r_i$ ,  $q_i$  e  $q_i'$  que representam o volume e área de van der Waals. Estes parâmetros foram calculados com base nos dados apresentados por Magnussen *et al.* (1981). Na Tabela 3.14 estão apresentados os dados de volume e área de van der Waals para todos os componentes, com exceção do 2-HEAF.

**Tabela 3.14** – Valores de  $r_i$  e  $q_i$  para decano, tolueno, DEG, TEG, glicerina e sulfolano.

Componente	$r_i$	$q_i$
Decano	7,1974	6,0160
Tolueno	1,2663	0,9168
DEG	4,0013	3,5680
TEG	6,5342	6,1200
Glicerina	4,7957	4,9080
Sulfolano	4,0358	3,2000

Na literatura não estão disponíveis esses dados para o líquido iônico estudado (2-HEAF). Sendo assim, não foi possível realizar a modelagem do UNIQUAC para o sistema contendo decano + tolueno + 2-HEAF.

Os parâmetros de interação binária ( $A_{ij}$ ,  $A_{ji}$ ,  $B_{ij}$  e  $B_{ji}$ ) entre os componentes dos sistemas contendo decano + tolueno + glicóis foram ajustados para os modelos NRTL e UNIQUAC, e estão listados na Tabela 3.15. Na modelagem de todos os sistemas o valor do parâmetro de não-randomicidade ( $\alpha$ ) foi igual a 0.2.

**Tabela 3.15** - Parâmetros de interação binária entre decano (1)/ tolueno (2)/ dietilenoglicol (3) e trietilenoglicol (4) a  $T = (303,15 \text{ e } 333,15) \text{ K}$

Par ij	Modelos Termodinâmicos							
	NRTL				UNIQUAC			
	$A_{ij}$	$A_{ji}$	$B_{ij} (1/K)$	$B_{ji} (1/K)$	$A_{ij}$	$A_{ji}$	$B_{ij} (1/K)$	$B_{ji} (1/K)$
1 2	-22,989	1384,4	-0,7280	-1,1028	-8,8796	-204,98	-0,5145	0,6151
1 3	-1421,8	1508,2	6,7736	-1,7387	-777,90	342,43	3,0009	-0,7226
1 4	-1079,4	1444,3	6,3701	-1,6921	-634,90	348,37	2,2746	-0,6845
2 3	-22,174	310,84	1,1192	1,0491	3,6047	1016,4	0,0007	-1,6227
2 4	16,252	423,40	2,5697	-0,6029	2,0666	903,45	0,2059	-2,1445

Os parâmetros de interação binária entre os componentes dos sistemas contendo decano + tolueno + glicerina, decano + tolueno + 2-HEAF e decano + tolueno + sulfolano estão listados nas Tabelas 3.16 e 3.17.



**Tabela 3.16** - Parâmetros de interação entre decano (1) / tolueno (2) / glicerina (3) / 2-HEAF (4) e sulfolano (5) a T = (303,15 e 333,15) K

Par ij	Modelos Termodinâmicos			
	NRTL			
	$A_{ij}$	$A_{ji}$	$B_{ij} (1/K)$	$B_{ji} (1/K)$
1 2	10,731	2328,9	-0,2989	-1,0993
1 3	-1782,4	-2746,2	8,3183	11,916
1 4	-3095,0	709,10	12,337	0,6694
1 5	1034,2	369,41	0,1305	1,7057
2 3	30,325	-600,68	2,5739	4,5810
2 4	1,0441	-64,512	3,2764	2,5226
2 5	-76,287	332,42	2,1207	0,6799

**Tabela 3.17** - Parâmetros de interação entre decano (1) / tolueno (2) / glicerina (3) e sulfolano (4) a T = (303,15 e 333,15) K

Par ij	Modelos Termodinâmicos			
	UNIQUAC			
	$A_{ij}$	$A_{ji}$	$B_{ij} (1/K)$	$B_{ji} (1/K)$
1 2	12,818	1054,7	-0,3556	1,5571
1 3	-779,84	220,58	2,9481	-0,3622
1 4	-88,525	103,52	1,6275	-0,2576
2 3	-356,34	272,26	1,9300	-0,1368
2 4	0,3218	270,46	1,7203	-0,5522

A Tabela 3.18 mostra o desvio médio quadrático, que é uma medida da concordância entre os dados experimentais e calculados, para os modelos de correlação. Para os sistemas constituídos por decano + tolueno + glicóis, o desvio global é de 1,02% para o NRTL e 1,52% para o UNIQUAC. Esses valores mostram que os modelos apresentam uma boa capacidade para representar os sistemas estudados.

**Tabela 3.18** - Desvios das correlações para os sistemas constituídos decano + tolueno + glicóis

Sistemas T/K	Modelos Termodinâmicos	
	NRTL	UNIQUAC
	$\Delta x_{RMSD}$ (%)	$\Delta x_{RMSD}$ (%)
<i>Decano + tolueno + dietilenoglicol</i>		
303,15	0,84	1,63
333,15	0,99	0,61
<i>Decano + tolueno + trietilenoglicol</i>		
303,15	1,29	1,27
333,15	0,92	2,14
Desvio global da correlação	1,02	1,52

Os resultados dos cálculos de desvio médio com base em ambos os modelos, NRTL e UNIQUAC, apresentaram boa representação das *tie-lines* experimentais para os sistemas estudados. Como mostrado na Tabela 3.19, os valores dos desvios indicam a boa aplicabilidade dos modelos NRTL e UNIQUAC para a correlação dos dados de ELL estudados.

**Tabela 3.19** - Desvios das correlações para os sistemas constituídos por decano + tolueno + solventes

Sistemas T/K	Modelos Termodinâmicos	
	NRTL	UNIQUAC
	$\Delta x_{RMSD}$ (%)	$\Delta x_{RMSD}$ (%)
<i>Decano + tolueno + glicerina</i>		
303,15	1,13	1,12
333,15	0,61	0,91
<i>Decano + tolueno + 2-HEAF</i>		
303,15	1,05	-
333,15	0,84	-
<i>Decano + tolueno + sulfolano</i>		
303,15	0,59	1,65
333,15	0,68	0,77
Desvio global da correlação	0,84	1,15

Conforme visto nas Tabelas 3.17 e 3.18 os modelos, NRTL e UNIQUAC, apresentaram baixos valores de desvios mostrando que os dois modelos são capazes de

representar bem os dados experimentais dos sistemas estudados. No entanto, o NRTL apresentou desvios ainda menores que o UNIQUAC, embora a diferença não tenha sido grande.

Os modelos NRTL e UNIQUAC, quando usados por Ghannad, Lotfollahi e Asl (2011) na descrição do equilíbrio líquido-líquido de sistemas constituídos por etilenoglicol + benzeno + ciclohexano apresentaram desvios médios de 0,92 % para o NRTL e 0,95 % para UNIQUAC. A modelagem do ELL de sistemas contendo decano + tolueno + metanol, realizada por Doulabi, Mohsen-Nia e Rasa (2011) resultou em baixos desvios para o NRTL e para o UNIQUAC. Lin (2011) utilizou os modelos NRTL e UNIQUAC para representar os dados experimentais dos sistemas ternários alifáticos + aromáticos + sulfolano, os dois modelos também apresentaram baixos desvios. Esses resultados mostram a boa aplicabilidade desses modelos para dados de equilíbrio líquido-líquido.

### **3.4 Conclusão**

Os dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL) para a extração de aromáticos (tolueno) a partir de mistura com alcano (decano) utilizando glicóis (DEG e TEG), glicerina, 2-HEAF e sulfolano como solvente extrator foram medidos a  $T = (303,15 \text{ e } 333,15) \text{ K}$  e à pressão atmosférica. Cinco diferentes sistemas foram estudados: decano + tolueno + DEG, decano + tolueno + TEG, decano + tolueno + glicerina, decano + tolueno + 2-HEAF e decano + tolueno + sulfolano. Os resultados mostraram que a capacidade de extração dos glicóis é diretamente proporcional ao tamanho da cadeia carbônica do glicol. Foi observado também que a variação de temperatura estudada não afetou o tamanho da região de duas fases dos sistemas analisados. No entanto, a temperatura influencia o parâmetro de seletividade. Os maiores valores de seletividade foram obtidos na menor temperatura de estudo ( $T = 303,15 \text{ K}$ ), que é um bom resultado para o processo de extração líquido-líquido devido à redução de custos com energia. As *tie-lines* mostraram que o tolueno é mais solúvel na fase rica em decano do que na fase rica em solvente. Dois modelos termodinâmicos de coeficientes de atividade (NRTL e UNIQUAC) foram aplicados para correlacionar os dados experimentais. Estes modelos reproduziram satisfatoriamente o comportamento dos sistemas decano + tolueno + DEG, decano +

tolueno + TEG, decano + tolueno + glicerina, decano + tolueno + 2-HEAF e decano + tolueno + sulfolano apresentando desvio médio global inferior a 1,7 %.



**CAPÍTULO 4 Densidade, viscosidade e propriedades em excesso para misturas binárias de sulfolano + álcoois e sulfolano + glicóis a diferentes temperaturas**

Francisca Maria Rodrigues Mesquita, Filipi Xavier Feitosa, Martín Aznar, Hosiberto Batista De Sant'ana, Rílvia Saraiva Santiago-Aguiar.

Trabalho publicado no periódico: **Journal of Chemical and Engineering Data**, 59, 2196–2206, 2014. DOI: 10.1590/0104-6632.20140312S00002600.

## **Resumo**

Sulfolano, álcoois e glicóis são comumente utilizados como solventes em diferentes processos de extração industrial. O foco do presente trabalho é determinar experimentalmente propriedades volumétrica (densidade,  $\rho$ ) e de transporte (viscosidade dinâmica,  $\eta$ ) de misturas binárias contendo sulfolano + 2-butanol [ou 2-propanol, dietilenoglicol (DEG), ou trietilenoglicol (TEG)] dentro de uma faixa de temperatura  $T = (303,15 \text{ a } 343,15) \text{ K}$  e pressão atmosférica. Densidade e viscosidade foram medidas usando um viscodensímetro de oscilação em tubo U (Anton Paar, modelo SVM 3000 digital). Os resultados experimentais da densidade e da viscosidade tanto para os componentes puros quanto para os sistemas binários mostram uma diminuição em seus valores com o aumento da temperatura, como já esperado para líquidos. O volume em excesso ( $V^E$ ) e o desvio de viscosidade foram obtidos a partir dos dados experimentais e correlacionados através da equação polinomial de Redlich-Kister. Os valores de  $V^E$  mostram um duplo comportamento, apresentando dados positivos e negativos, dependendo da natureza dos líquidos nas misturas. Já os valores do desvio de viscosidade apresentam-se negativos em toda faixa de composição para todos os sistemas estudados. O coeficiente de expansão térmica foi calculado usando os dados experimentais de densidade, apresentando valores positivos e negativos.

**Palavras-chave:** Densidade. Viscosidade. Sulfolano. Álcool. Glicóis.

### **4.1 Introdução**

A nafta é uma mistura de hidrocarbonetos obtida pela destilação fracionada do petróleo bruto em refinarias, a partir da qual os hidrocarbonetos aromáticos de alta pureza podem ser recuperados. Este processo desempenha um papel importante na indústria petroquímica. Geralmente, compostos aromáticos têm de ser separados a partir de misturas com hidrocarbonetos alifáticos, ambos presentes na nafta, utilizando um solvente extrator através da operação unitária de extração, uma vez que a destilação não é apropriada (SANTIAGO; AZNAR, 2007a).

Solventes utilizados na extração de aromáticos devem apresentar algumas propriedades importantes, como por exemplo: alta seletividade para os compostos aromáticos, alta densidade e baixa viscosidade. Eles também devem

ter características adequadas de estabilidade térmica e à corrosão. Outra característica interessante é possuir uma boa miscibilidade parcial com os hidrocarbonetos, em especial a baixas temperaturas.

Sulfolano, dimetilsulfóxido, n-metilpirrolidona e líquidos iônicos têm atraído especial atenção como solventes para a extração de aromáticos, especialmente o sulfolano, devido às suas propriedades físico-químicas vantajosas, tais como, a capacidade de remover os hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos de produtos do petróleo bruto (ASHOUR; ABU-EISHAH, 2006b). Por esta razão, sulfolano + co-solventes (por exemplo, 2-butanol, 2-propanol, dietilenoglicol e trietilenoglicol) são de particular interesse (PATWARI *et al.*, 2009; YU; LI, 1998).

É importante mencionar que as propriedades volumétricas e de transporte são essenciais para os cálculos de engenharia química, especialmente em processos de fluxo de fluidos. No entanto, ainda há uma escassez de dados de caracterização termodinâmica completa para misturas (YU; LI, 1998). Entre estas propriedades, a densidade e a viscosidade são essenciais para entender a interação líquido-líquido (SACCO; RAKSHIT, 1975). Alguns artigos já foram publicados, com foco em densidade, viscosidade e propriedades em excesso para misturas envolvendo sulfolano (PATWARI *et al.*, 2009; YU; LI, 1998; SACCO; RAKSHIT, 1975; KINART *et al.*, 2007; MOTIN; ALI; SULTANA, 2007; YANG; MA, ZHOU, 2004; SACCO *et al.*, 1981; LOPEZ; JANNELLI; SILVESTRI, 1982; CHEN; KNAPP, 1995; YU; LIU; GAO, 2000; AWWAD; AL-DUJAILI; SALMAN, 2002; YANG; YU; MA, 2005; SALEH; SHAMSUDDIN; BEGUM, 2006; KINART *et al.*, 2008; CHEN; CHANG, 2010; KELAYEH *et al.*, 2011). Contudo, ainda há uma certa carência de dados com os mais variados solventes.

Neste contexto, o objetivo deste Capítulo é estudar as propriedades termodinâmicas (densidade, volume em excesso, coeficiente de expansão térmica, viscosidade e desvio de viscosidade) de sistemas binários constituídos por sulfolano + álcool (sulfolano + 2-butanol; sulfolano + 2-propanol) e sulfolano + glicóis (sulfolano + dietilenoglicol; sulfolano + trietilenoglicol) a  $T = (303,15; 313,15; 323,15; 333,15; 343,15)$  K em pressão atmosférica, de modo a compreender melhor o comportamento das interações intermoleculares destes sistemas.



## 4.2 Materiais e Métodos

### 4.2.1 Materiais

Os produtos químicos utilizados para preparar as misturas binárias encontram-se descritos na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** - Identificação dos reagentes utilizados

Nome	Origem	Pureza (%)	Nº. CAS
Sulfolano	Aldrich	$\geq 99,0$	126-33-0
2-Butanol	Sigma-Aldrich	$\geq 99,5$	78-92-2
2-Propanol	Sigma-Aldrich	$\geq 99,5$	67-63-0
Dietilenoglicol	Sigma-Aldrich	$\geq 99,0$	111-46-6
Trietilenoglicol	Sigma-Aldrich	$\geq 99,0$	78-92-2

### 4.2.2 Métodos

As misturas binárias foram preparadas por técnica gravimétrica utilizando uma balança analítica (Shimadzu, AY 220), com incerteza de  $\pm 0,0001$  g a  $T = 303,15$  K. As concentrações variam em um intervalo de fração molar de 0,1. Foram preparadas misturas com composição de fração entre 0,1 a 0,9.

A densidade e a viscosidade das substâncias puras e suas misturas foram determinadas através de análises em um viscodensímetro de oscilação em tubo U (modelo SVM 3000 digital, Anton Paar). Cada análise é resultado da média de pelo menos duas medições. A incerteza da medida experimental fornecida pelo fabricante do equipamento é de  $\pm 0,0005$  g·cm<sup>-3</sup> para a densidade e  $\pm 0,35$  % para a viscosidade.

Após terem sido realizadas as análises experimentais em triplicata verificou-se que a incerteza para as misturas binárias estudadas é de  $\pm 0,0002$  g·cm<sup>-3</sup> para a densidade e  $\pm 0,3\%$  para a viscosidade. A temperatura foi registrada por intermédio de um termopar com um grau de incerteza estimada em 0,01 K. As frações molares apresentam incerteza de  $\pm 0,0005$ .

O comportamento da influência da temperatura sobre os dados de densidade dos sistemas estudados foram representados através de um ajuste linear. Já para os dados de viscosidade, a equação de Andrade (Eq. 4.1), citada por Reid, Prausnitz e Poling (1987) foi utilizada para representar a variação da viscosidade com a temperatura.

$$\ln(\eta) = A_0 + \frac{A_1}{T} \quad (4.1)$$

O volume em excesso,  $V^E$ , foi calculado a partir dos dados experimentais de densidade, utilizando a seguinte equação:

$$V^E = \sum_{i=1}^n x_i M_i (\rho^{-1} - \rho_i^{-1}) \quad (4.2)$$

onde,  $\rho$  representa a densidade da mistura,  $n$  é o número de componentes da mistura, e  $x_i$ ,  $\rho_i$  e  $M_i$  denotam a fração molar, a densidade, a massa molecular dos componentes puros, respectivamente.

Os desvios de viscosidade ( $\Delta\eta$ ) foram calculados usando a equação:

$$\Delta\eta = \eta - \sum_{i=1}^n x_i \eta_i \quad (4.3)$$

onde,  $\eta$  é a viscosidade da mistura; e,  $\eta_i$  e  $x_i$  representam a viscosidade e a fração molar dos componentes puros, respectivamente.

Os valores de volume em excesso e de desvio de viscosidade ( $V^E$  e  $\Delta\eta$ ) foram ajustados por meio da equação de Redlich-Kister (REDLICH; KISTER, 1948),

$$y = x_1(1-x_1) \sum_{j=1}^k A_j (1-2x_1)^j \quad (4.4)$$

onde,  $y$  denota  $V^E$  e  $\Delta\eta$ ,  $x_1$  representa a fração molar,  $A_j$  é um parâmetro ajustável, e  $k$  é o grau de expansão do polinomial. Os valores de  $A_j$  foram obtidos usando um procedimento de ajuste não-linear de mínimos quadrados. Os correspondentes desvios padrão foram dadas por:

$$\sigma(y) = \sqrt{\frac{\sum (y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}})^2}{(n-p)}} \quad (4.5)$$

onde,  $y_{exp}$  representa as propriedades experimentais em excesso e  $y_{cal}$  representa as propriedades em excesso calculada,  $n$  é o número de pontos experimentais, e  $p$  é o número de parâmetros obtidos na respectiva equação.

O coeficiente de expansão térmica foi calculado usando a equação 4.6:

$$\alpha = -\rho^{-1} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (4.6)$$

A relação entre volume molar e volume molar em excesso é mostrada através da equação 4.7:

$$V = \sum_{i=1}^2 x_i V_i + V_m^E \quad (4.7)$$

onde,  $x_i$  e  $V_i$  representam fração molar e volume molar do componente  $i$ , respectivamente. No caso de misturas, a equação (4.7) foi derivada e dividida por  $V$  invertendo a ordem dos termos, que em seguida obteve-se a equação 4.8 (RESA, GONZALEZ; GOENAGA, 2004):

$$\alpha = \frac{1}{V} \left[ \left( \frac{\partial V_m^E}{\partial T} \right)_{p,x_i} + \sum_{i=1}^2 (\alpha_i x_i V_i) \right] \quad (4.8)$$

onde,  $\alpha$  e  $\alpha_i$  são coeficientes de expansão térmica das misturas e dos componentes puros, respectivamente.

### 4.3 Resultados e Discussão

A qualidade dos dados experimentais de densidade e de viscosidade foi verificada através de uma comparação com dados disponíveis na literatura (PATWARI *et al.*, 2009; KINART *et al.*, 2007, YANG; MA; ZHOU, 2004; AWWAD; AL-DUJAILI; SALMAN, 2002; YANG; YU; MA, 2005; KELAYEH *et al.*, 2011; BRAVO-SÁNCHEZ *et al.*, 2010; LOMTE *et al.*, 2009; DOGHAEI; ROSTAMI; OMRANI, 2010; ILOUKHANI; ALMASI, 2009; FARHAN; AWWAD, 2009; PANG *et al.*, 2007; OMRANI; ROSTAMI, MOKHTARY, 2010; BERNAL-GARCÍA *et al.*, 2008; BEGUM *et al.*, 2011; TSAI; SORIANO; LI, 2009; VALTZ *et al.*, 2004; SUN; TEJA, 2003). A

comparação entre os valores mostrou uma boa concordância entre os dados obtidos experimentalmente neste estudo e os dados disponíveis na literatura, como pode ser visto na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2** - Densidade ( $\rho$ ) e viscosidade ( $\eta$ ), em função da temperatura para sulfolano, 2-butanol, 2-propanol, dietilenoglicol e trietilenoglicol

<i>T/K</i>		$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$				$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$				
<i>sulfolano</i>		<i>Exp</i>		<i>Literatura</i>		<i>Exp</i>		<i>Literatura</i>		
303,15	1,2629	1,2623 <sup>a</sup>	1,2618 <sup>b</sup>	1,2608 <sup>c</sup>	1,2608 <sup>d</sup>	10,401	10,180 <sup>a</sup>	10,030 <sup>b</sup>	10,074 <sup>d</sup>	
313,15	1,2541	1,2540 <sup>a</sup>	1,2516 <sup>b</sup>	1,2519 <sup>c</sup>		8,0712	7,8500 <sup>a</sup>	7,8365 <sup>b</sup>	6,1936 <sup>d</sup>	
323,15	1,2452	1,2457 <sup>a</sup>		1,2433 <sup>c</sup>	1,2434 <sup>d</sup>	6,4460	6,1500 <sup>a</sup>			
333,15	1,2366	1,2365 <sup>a</sup>		1,2346 <sup>c</sup>		5,2239	4,4000 <sup>a</sup>			
343,15	1,2281	1,2290 <sup>a</sup>				4,3189	3,5700 <sup>a</sup>			
<i>2-butanol</i>										
303,15	0,7993	0,7984 <sup>e</sup>	0,7987 <sup>f</sup>	0,7983 <sup>g</sup>	0,7984 <sup>h</sup>	2,5077	2,6060 <sup>e</sup>	2,4990 <sup>f</sup>	2,5340 <sup>g</sup>	2,4890 <sup>h</sup>
313,15	0,7907	0,7897 <sup>e</sup>				1,7816	1,8400 <sup>e</sup>			
323,15	0,7817	0,7806 <sup>e</sup>				1,3114	1,3320 <sup>e</sup>			
333,15	0,7721	0,7710 <sup>e</sup>				0,9964	1,0010 <sup>e</sup>			
343,15	0,7620	0,7610 <sup>e</sup>				0,7747	0,7760 <sup>e</sup>			
<i>2-propanol</i>										
303,15	0,7775	0,7780 <sup>i</sup>	0,7771 <sup>j</sup>	0,7767 <sup>g</sup>	0,7772 <sup>k</sup>	1,7754	1,7370 <sup>i</sup>	1,7850 <sup>j</sup>	1,7583 <sup>g</sup>	1,7880 <sup>l</sup>
313,15	0,7688	0,7683 <sup>i</sup>	0,7688 <sup>j</sup>			1,3404	1,3472 <sup>i</sup>	1,3470 <sup>j</sup>		
323,15	0,7597		0,7597 <sup>j</sup>			1,0318		1,0330 <sup>j</sup>		
333,15	0,7500		0,7504 <sup>j</sup>			0,7965		0,8110 <sup>j</sup>		
343,15	0,7395					0,6424				
<i>DEG</i>										
303,15	1,1100	1,1099 <sup>l</sup>	1,1095 <sup>m</sup>	1,1122 <sup>n</sup>	1,1094 <sup>p</sup>	22,478	22,091 <sup>l</sup>	22,160 <sup>m</sup>		
313,15	1,1030	1,1027 <sup>l</sup>	1,1021 <sup>m</sup>			14,915	14,563 <sup>l</sup>	14,710 <sup>m</sup>		
323,15	1,0959	1,0955 <sup>l</sup>	1,0949 <sup>m</sup>			10,428	10,029 <sup>l</sup>	10,195 <sup>m</sup>		
333,15	1,0885	1,0883 <sup>l</sup>				7,6049	7,220 <sup>l</sup>			
343,15	1,0811	1,0810 <sup>l</sup>				5,7468	5,369 <sup>l</sup>			
<i>TEG</i>										
303,15	1,1165	1,116 <sup>p</sup>	1,1158 <sup>q</sup>	1,1158 <sup>o</sup>		29,501	29,27 <sup>p</sup>			
313,15	1,1089	1,109 <sup>p</sup>	1,1080 <sup>q</sup>			19,261	18,96 <sup>p</sup>	19,5000 <sup>r</sup>		
323,15	1,1011	1,101 <sup>p</sup>	1,1002 <sup>q</sup>			13,282	12,96 <sup>p</sup>			
333,15	1,0934	1,093 <sup>p</sup>	1,0923 <sup>q</sup>			9,5751	9,288 <sup>p</sup>	9,6600 <sup>r</sup>		
343,15	1,0855	1,086 <sup>p</sup>	1,0844 <sup>q</sup>			7,1622	6,906 <sup>p</sup>			

\*<sup>a</sup>KELAYEH *et al.*, 2011; <sup>b</sup>PATWARI *et al.*, 2009; <sup>c</sup>YANG; YU; MA, 2005; <sup>d</sup>YANG; MA; ZHOU, 2004; <sup>e</sup>BRAVO-SANCHEZ *et al.*, 2010; <sup>f</sup>DOGHAEI; ROSTAMI; OMRANI, 2010; <sup>g</sup>ILOUKHANI; ALMASI, 2009; <sup>h</sup>FARHAN; AWWAD, 2009; <sup>i</sup>LOMTE *et al.*, 2009; <sup>j</sup>PANG *et al.*, 2007; <sup>k</sup>OMRANI; ROSTAMI; MOKHTARY, 2010; <sup>l</sup>BERNAL-GARCÍA *et al.*, 2008; <sup>m</sup>BEGUM *et al.*, 2011; <sup>n</sup>AWWAD; AL-DUJAILI; SALMAN, 2002; <sup>o</sup>KINART *et al.*, 2007; <sup>p</sup> TSAI; SORIANO; LI, 2009; <sup>q</sup>VALTZ *et al.*, 2004; <sup>r</sup>SUN; TEJA, 2003.

## 4.3.1. Densidade e Volume em Excesso

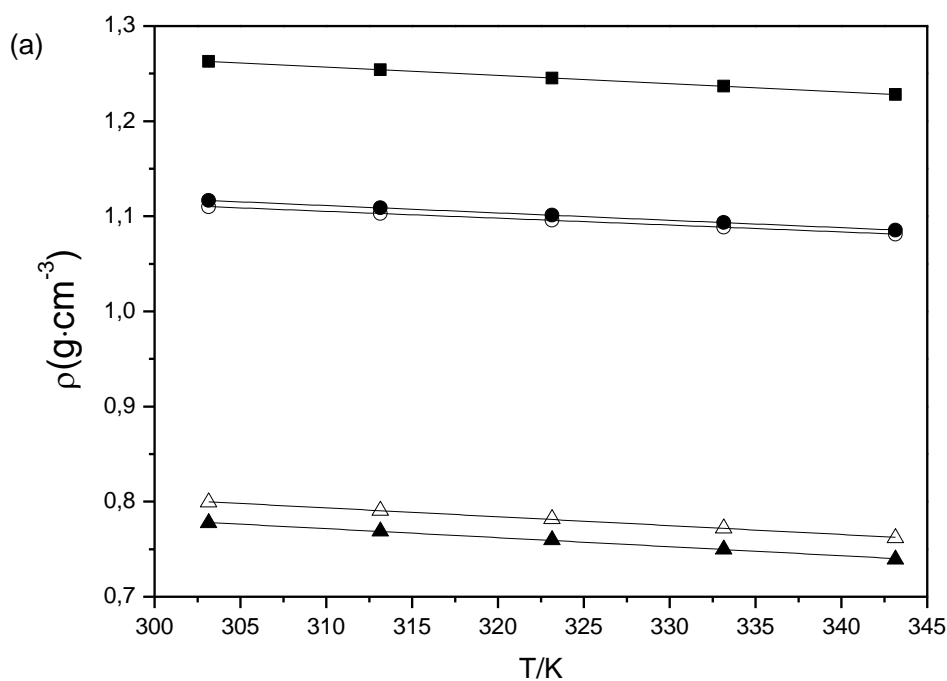
Na Tabela 4.3 são apresentados os dados experimentais de densidade para os sistemas binários de sulfolano + 2-butanol, sulfolano + 2-propanol, sulfolano + DEG e sulfolano + TEG medidos a pressão atmosférica e em diferentes temperaturas.

**Tabela 4.3** – Densidade ( $\rho$ ) para as misturas binárias a  $T = (303,15 - 343,15)$  K

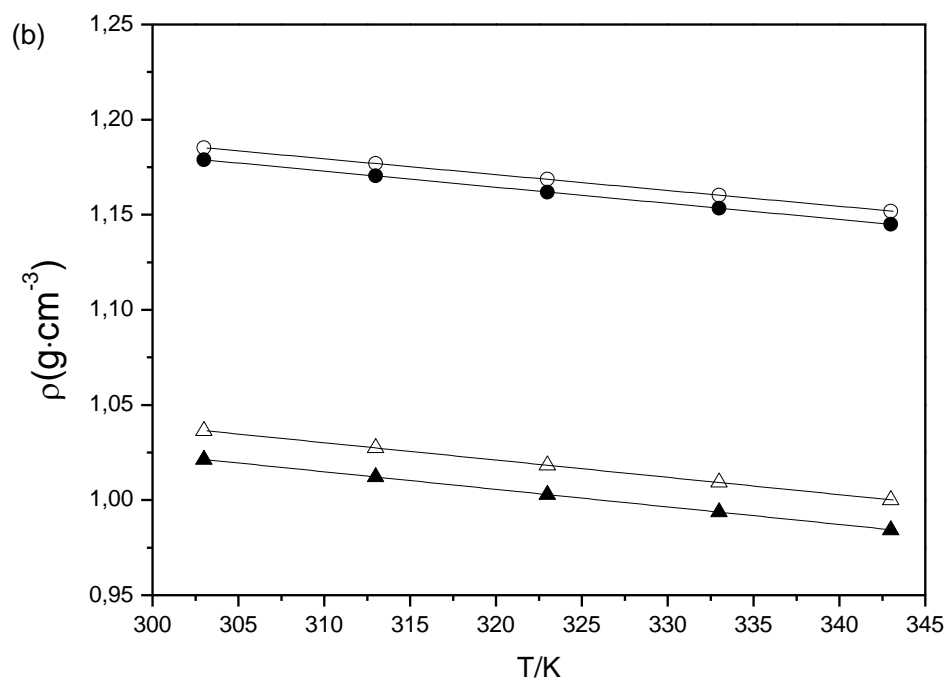
$x_1$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$				
	$T/\text{K} = 303,15$	$T/\text{K} = 313,15$	$T/\text{K} = 323,15$	$T/\text{K} = 333,15$	$T/\text{K} = 343,15$
<i>sulfolano (<math>x_1</math>) + 2-butanol (<math>x_2</math>)</i>					
0,099	0,8466	0,8378	0,8288	0,8193	0,8094
0,198	0,8941	0,8852	0,8760	0,8667	0,8570
0,298	0,9417	0,9329	0,9238	0,9146	0,9050
0,380	0,9806	0,9717	0,9626	0,9533	0,9439
0,499	1,0364	1,0275	1,0184	1,0093	1,0000
0,593	1,0796	1,0707	1,0618	1,0527	1,0435
0,691	1,1251	1,1162	1,1072	1,0982	1,0892
0,799	1,1739	1,1651	1,1562	1,1474	1,1385
0,900	1,2190	1,2101	1,2014	1,1925	1,1837
<i>sulfolano (<math>x_1</math>) + 2-propanol (<math>x_2</math>)</i>					
0,075	0,8236	0,8146	0,8053	0,7955	0,7852
0,164	0,8759	0,8669	0,8575	0,8479	0,8379
0,250	0,9240	0,9148	0,9054	0,8960	0,8860
0,353	0,9787	0,9696	0,9604	0,9507	0,9411
0,437	1,0213	1,0121	1,0029	0,9938	0,9843
0,536	1,0693	1,0602	1,0509	1,0416	1,0321
0,656	1,1243	1,1153	1,1062	1,0970	1,0877
0,768	1,1721	1,1631	1,1541	1,1451	1,1359
0,880	1,2193	1,2104	1,2016	1,1926	1,1837
<i>sulfolano (<math>x_1</math>) + DEG (<math>x_2</math>)</i>					
0,097	1,1250	1,1176	1,1102	1,1027	1,0949
0,198	1,1400	1,1325	1,1248	1,1170	1,1091
0,319	1,1582	1,1503	1,1423	1,1342	1,1261
0,414	1,1722	1,1642	1,1561	1,1478	1,1396
0,499	1,1852	1,1769	1,1686	1,1603	1,1519
0,614	1,2029	1,1945	1,1860	1,1775	1,1690
0,698	1,2156	1,2071	1,1985	1,1900	1,1813
0,789	1,2297	1,2211	1,2125	1,2038	1,1951
0,887	1,2450	1,2363	1,2275	1,2188	1,2101
<i>sulfolano (<math>x_1</math>) + TEG (<math>x_2</math>)</i>					
0,123	1,1303	1,1224	1,1146	1,1066	1,0985
0,268	1,1476	1,1395	1,1315	1,1233	1,1150
0,505	1,1788	1,1705	1,1619	1,1534	1,1450
0,598	1,1922	1,1837	1,1751	1,1666	1,1580
0,678	1,2045	1,1960	1,1875	1,1788	1,1701
0,768	1,2190	1,2103	1,2015	1,1929	1,1843
0,837	1,2313	1,2226	1,2139	1,2052	1,1964
0,929	1,2488	1,2400	1,2312	1,2224	1,2137

As Figuras 4.1a e 4.1b mostram o efeito da temperatura sobre a densidade dos componentes puros e de suas respectivas misturas binárias. Observa-se que com o aumento da temperatura ocorreu uma redução nos valores de densidade. Os dados experimentais foram correlacionados por regressão linear. Os parâmetros de ajuste,  $A_0$  e  $A_1$ , são mostrados na Tabela 4.4.

**Figura 4.1** - Influência da temperatura na densidade. (a) Componentes puros: sulfolano, ■; DEG, ○; TEG, ●; 2-butanol, △; 2-propanol, ▲. (b) Misturas binárias: sulfolano + DEG, ○; sulfolano + TEG, ●; sulfolano + 2-butanol, △; sulfolano + 2-propanol, ▲.



**Figura 4.1 (Continuação)** - Influência da temperatura na densidade. (a) Componentes puros: sulfolano, ■; DEG, ○; TEG, ●; 2-butanol, △; 2-propanol, ▲. (b) Misturas binárias: sulfolano + DEG, ○; sulfolano + TEG, ●; sulfolano + 2-butanol, △; sulfolano + 2-propanol, ▲.



**Tabela 4.4** - Parâmetros ajustáveis obtidos por regressão linear para os dados de densidade em função da temperatura

Componentes	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>
Sulfolano	1,5268	-8,71×10 <sup>-4</sup>
2-Butanol	1,0823	-9,32×10 <sup>-4</sup>
2-Propanol	1,0654	-9,48×10 <sup>-4</sup>
DEG	1,3293	-7,23×10 <sup>-4</sup>
TEG	1,3515	-7,75×10 <sup>-4</sup>
Sulfolano + 2-butanol	1,3122	-9,1×10 <sup>-4</sup>
Sulfolano + 2-propanol	1,3010	-9,23×10 <sup>-4</sup>
Sulfolano + DEG	1,4373	-8,32×10 <sup>-4</sup>
Sulfolano + TEG	1,4355	-8,47×10 <sup>-4</sup>

Os resultados experimentais do volume em excesso para os sistemas binários de sulfolano + 2-butanol, ou + 2-propanol e sulfolano + DEG, ou + TEG a  $T = (303,15; 313,15; 323,15; 333,15 \text{ e } 343,15) \text{ K}$  estão apresentados na Tabela 4.5.

**Tabela 4.5** - Volume em excesso ( $V^E$ ) para as misturas binárias (sulfolano + 2-butanol, ou + 2-propanol, + DEG, +TEG) a  $T = (303,15 - 343,15) \text{ K}$

$x_1$	$V^E/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$				
	$T/\text{K} = 303,15$	$T/\text{K} = 313,15$	$T/\text{K} = 323,15$	$T/\text{K} = 333,15$	$T/\text{K} = 343,15$
<i>sulfolano (<math>x_1</math>) + 2-butanol (<math>x_2</math>)</i>					
0,099	-0,03	-0,02	-0,04	-0,07	-0,11
0,198	-0,10	-0,11	-0,12	-0,18	-0,25
0,298	-0,15	-0,18	-0,22	-0,29	-0,36
0,380	-0,21	-0,23	-0,27	-0,33	-0,41
0,499	-0,26	-0,29	-0,33	-0,39	-0,47
0,593	-0,22	-0,24	-0,29	-0,35	-0,41
0,691	-0,24	-0,27	-0,30	-0,35	-0,41
0,799	-0,20	-0,22	-0,25	-0,29	-0,33
0,900	-0,11	-0,12	-0,15	-0,15	-0,17
<i>sulfolano (<math>x_1</math>) + 2-propanol (<math>x_2</math>)</i>					
0,075	-0,19	-0,18	-0,18	-0,19	-0,23
0,164	-0,35	-0,36	-0,37	-0,42	-0,49
0,250	-0,47	-0,48	-0,50	-0,56	-0,64
0,353	-0,53	-0,55	-0,60	-0,63	-0,73
0,437	-0,55	-0,57	-0,61	-0,69	-0,79
0,536	-0,54	-0,56	-0,59	-0,64	-0,71
0,656	-0,50	-0,53	-0,57	-0,60	-0,66
0,768	-0,39	-0,40	-0,44	-0,46	-0,49
0,880	-0,35	-0,36	-0,40	-0,40	-0,42
<i>sulfolano (<math>x_1</math>) + DEG (<math>x_2</math>)</i>					
0,097	-0,02	0,00	0,01	0,01	0,04
0,198	0,01	0,02	0,04	0,06	0,09
0,319	0,03	0,06	0,09	0,12	0,15
0,414	0,08	0,10	0,13	0,16	0,20
0,499	0,08	0,12	0,14	0,17	0,21
0,614	0,07	0,09	0,12	0,15	0,19
0,698	0,08	0,10	0,12	0,15	0,19
0,789	0,06	0,08	0,08	0,11	0,15
0,887	0,04	0,05	0,06	0,08	0,11
<i>sulfolano (<math>x_1</math>) + TEG (<math>x_2</math>)</i>					
0,123	-0,07	-0,05	-0,06	-0,04	-0,02
0,268	-0,11	-0,08	-0,08	-0,05	-0,02
0,505	-0,09	-0,07	-0,04	0,00	0,03
0,598	-0,06	-0,03	-0,01	0,02	0,06
0,678	-0,03	-0,02	-0,01	0,03	0,07
0,768	0,00	0,02	0,05	0,07	0,10
0,837	0,00	0,01	0,01	0,04	0,07
0,929	0,01	0,00	0,00	0,03	0,05

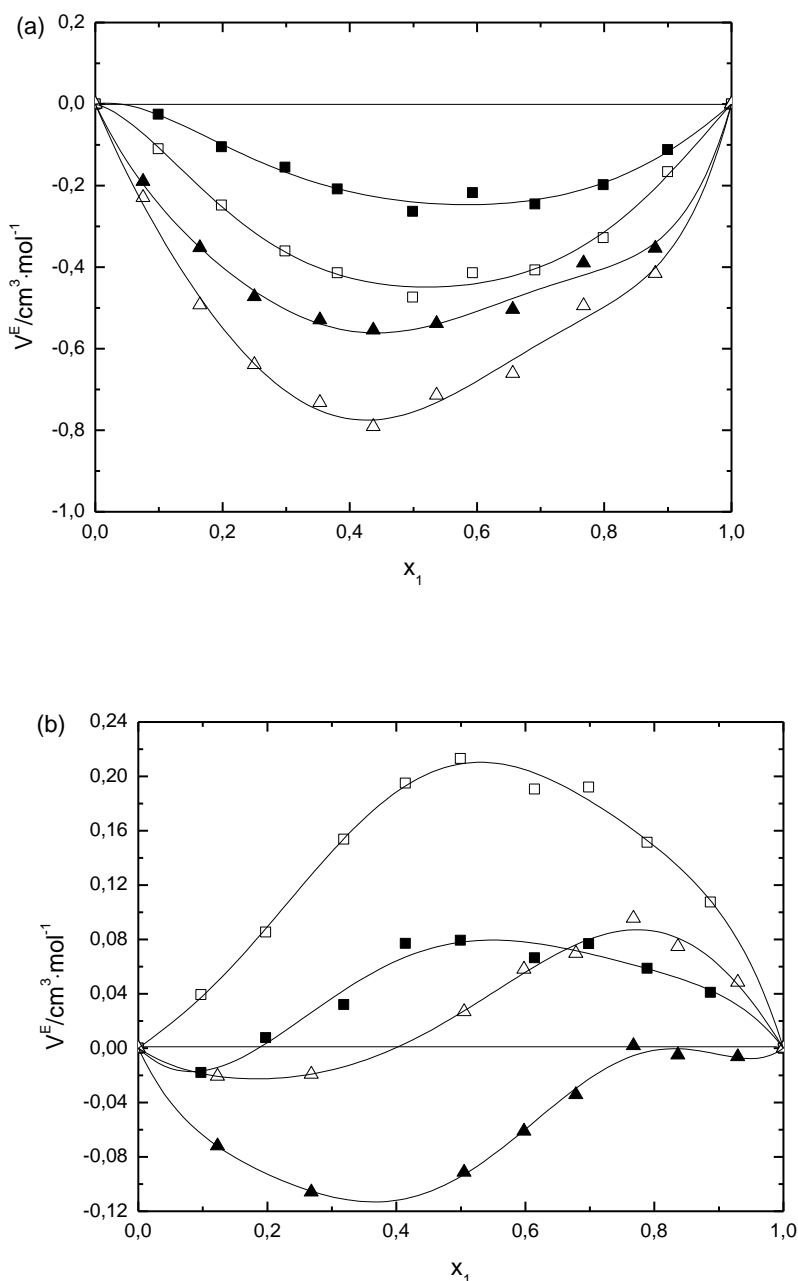


A dependência do  $V^E$  a várias temperaturas é representada nas Figuras 4.2a e 4.2b. Na Figura 4.2a, pode ser observado que os valores de  $V^E$  para os sistemas binários sulfolano + 2-butanol e sulfolano + 2-propanol diminuem, ficando mais negativos, com o aumento da temperatura. Pode ser visto a partir dos dados obtidos de  $V^E$  que todos os valores apresentam-se negativos para as misturas binárias com álcoois (sulfolano + 2-butanol ou + 2-propanol) ao longo de toda a faixa de composição. Um valor mínimo de  $V^E$  é observado em torno de  $x_I \approx 0,50$  para sulfolano + 2-butanol e de  $x_I \approx 0,44$  para sulfolano + 2-propanol, em todas as temperaturas estudadas, como apresentado na Tabela 4.5.

Também pode ser visto a partir da Figura 4.2a, que o álcool de maior cadeia carbônica (2-butanol) apresenta valores de  $V^E$  menos negativos. Este comportamento,  $V^E$  negativo, pode ser explicado pela quebra de ligações de hidrogênio das moléculas de álcool, quando misturados com o sulfolano; como resultado, fragmentos da cadeia carbônica do álcool pode sofrer um processo de associação ou interagir fracamente com as moléculas do sulfolano. Desta forma, o volume em excesso é diretamente influenciado por diferentes interações e pela geometria das moléculas (SACCO; RAKSHIT, 1975).

**Figura 4.2** - Influência da temperatura no volume molar em excesso de misturas binárias.

(a):  $x_1$  sulfolano +  $(1 - x_1)$  2-butanol: ■, 303,15 K; □, 343,15 K.  $x_1$  sulfolano +  $(1 - x_1)$  2-propanol: ▲, 303,15 K; △, 343,15 K. (b):  $x_1$  sulfolano +  $(1 - x_1)$  DEG: ■, 303,15 K; □, 343,15 K.  $x_1$  sulfolano +  $(1 - x_1)$  TEG: ▲, 303,15 K; △, 343,15 K. Todas as linhas foram obtidas por ajuste polinomial através da equação de Redlich-Kister



Para a mistura sulfolano + DEG,  $V^E$  assume valores positivos em grande parte da faixa de composição estudada, mostrando valores negativos em  $x_1 \approx 0,10$  a  $T = 303,15$  K. O valor máximo de  $V^E$  neste sistema é apresentado em  $x_1 \approx 0,50$  a  $T = 343,15$  K. Para

a mistura sulfolano + TEG, os valores de  $V^E$  são negativos e positivos, com valor mínimo em  $x_1 \approx 0,38$  a  $T = 303,15$  K e valor máximo em  $x_1 \approx 0,77$  a  $T = 343,15$  K. A Figura 4.2b mostra que para as misturas sulfolano + DEG e sulfolano + TEG os valores de  $V^E$  aumentam com o aumento da temperatura.

A partir da Tabela 4.5 e da Figura 4.2b, observa-se que os sistemas contendo sulfolano + glicóis apresentam valores positivos e negativos de  $V^E$ . No entanto, para o sistema contendo sulfolano + DEG apenas na região  $x_1 = 0,097$  tem  $V^E$  negativo. Este comportamento pode ser atribuído a uma expansão desta mistura. Os valores de  $V^E$  tornam-se mais positivos com o aumento da temperatura. Para o sistema sulfolano + TEG há um duplo comportamento (contração e expansão), como mostrado na Tabela 4.5.

Conforme descrito por Kinart *et al.* (2007) a magnitude do  $V^E$  é dependente de muitos efeitos, por exemplo, contribuições físicas, químicas e estruturais. As interações físicas são responsáveis pela produção de valores positivo de  $V^E$  devido à perturbação da ordem dos líquidos na mistura. Além disso, as interações químicas de associação e/ou de dissociação podem ocorrer devido às ligações de hidrogênio ou outras interações complexas.

Já os efeitos estruturais contribuem para valores negativos de  $V^E$ , como resultado de uma acomodação intersticial. Deste modo, as moléculas livres de glicóis (DEG e TEG) e sulfolano podem interagir através das ligações de hidrogênio intermoleculares e/ou das forças dipolo-dipolo resultantes dos aglomerados de complexidade intermolecular. Os álcoois são fortemente auto-associados com o grau de associação fortemente dependente do tamanho da molécula, da posição do grupo OH e da temperatura (BHATTACHARJEE; ROY, 2010).

#### 4.3.2 Viscosidade e Desvio de Viscosidade

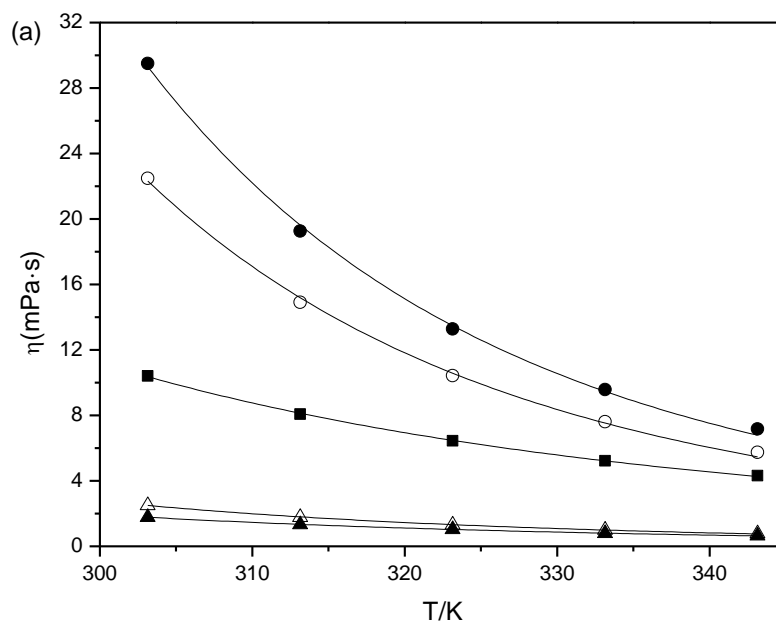
A Tabela 4.6 mostra os valores de viscosidade ( $\eta$ ), medidos experimentalmente, com diferentes frações mássicas para as misturas binárias (sulfolano + 2-butanol, sulfolano + 2-propanol, sulfolano + DEG, e sulfolano + TEG) a  $T = (303,15; 313,15; 323,15; 333,15$  e  $343,15)$  K e à pressão atmosférica.

**Tabela 4.6** - Viscosidade ( $\eta$ ) para as misturas binárias (sulfolano + 2-butanol, ou + 2-propanol, + DEG, + TEG) a  $T = (303,15 - 343,15)$  K

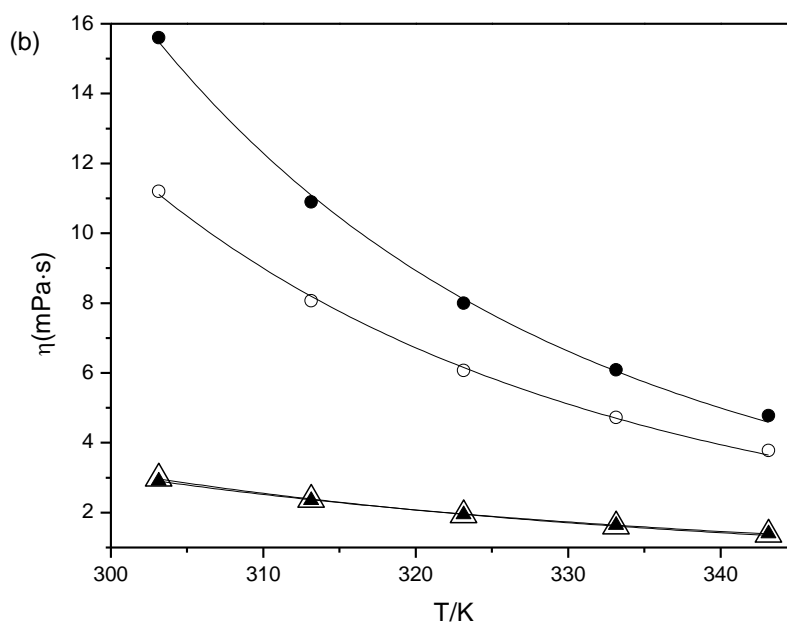
$x_1$	$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$				
	$T/\text{K} = 303,15$	$T/\text{K} = 313,15$	$T/\text{K} = 323,15$	$T/\text{K} = 333,15$	$T/\text{K} = 343,15$
<i>sulfolano (<math>x_1</math>) + 2-butanol (<math>x_2</math>)</i>					
0,099	2,16	1,62	1,26	1,00	0,80
0,198	2,17	1,67	1,33	1,08	0,89
0,298	2,34	1,83	1,49	1,21	1,01
0,380	2,56	2,01	1,63	1,35	1,14
0,499	2,98	2,37	1,93	1,61	1,37
0,593	3,46	2,77	2,27	1,89	1,62
0,691	4,19	3,36	2,76	2,31	1,97
0,799	5,41	4,32	3,53	2,94	2,49
0,900	7,23	5,72	4,63	3,82	3,21
<i>sulfolano (<math>x_1</math>) + 2-propanol (<math>x_2</math>)</i>					
0,075	1,62	1,27	1,01	0,81	0,66
0,164	1,69	1,34	1,08	0,89	0,74
0,250	1,85	1,48	1,20	1,00	0,84
0,353	2,14	1,71	1,41	1,18	0,99
0,437	2,43	1,96	1,62	1,36	1,14
0,536	2,91	2,35	1,95	1,64	1,40
0,656	3,75	3,03	2,50	2,11	1,80
0,768	4,97	3,99	3,27	2,73	2,32
0,880	6,92	5,48	4,45	3,68	3,10
<i>sulfolano (<math>x_1</math>) + DEG (<math>x_2</math>)</i>					
0,097	19,1	12,9	9,13	6,74	5,15
0,198	16,3	11,2	8,04	6,01	4,65
0,319	13,8	9,62	7,03	5,35	4,19
0,414	12,2	8,70	6,46	4,97	3,94
0,499	11,2	8,07	6,07	4,72	3,78
0,614	10,2	7,49	5,72	4,50	3,64
0,698	9,72	7,25	5,61	4,47	3,64
0,789	9,35	7,08	5,54	4,46	3,66
0,887	9,39	7,23	5,72	4,64	3,84
<i>sulfolano (<math>x_1</math>) + TEG (<math>x_2</math>)</i>					
0,123	25,6	16,9	11,8	8,60	6,49
0,268	21,2	14,3	10,1	7,49	5,74
0,505	15,6	10,9	8,00	6,09	4,78
0,598	13,9	9,90	7,36	5,67	4,49
0,678	12,6	9,13	6,88	5,36	4,29
0,768	11,4	8,40	6,43	5,09	4,12
0,837	10,8	8,11	6,29	5,01	4,10
0,929	10,3	7,89	6,22	5,02	4,13

As Figuras 4.3a e 4.3b ilustram o comportamento da viscosidade dos componentes puros e suas respectivas misturas binárias em  $T = (303,15; 313,15; 323,15; 333,15 \text{ e } 343,15) \text{ K}$ .

**Figura 4.3** - Influência da temperatura na viscosidade. (a): Componentes puros - sulfolano, ■; DEG, ○; TEG, ●; 2-butanol, △; 2-propanol, ▲. (b) Misturas binárias – sulfolano + DEG, ○; sulfolano + TEG, ●; sulfolano + 2-butanol, △; sulfolano + 2-propanol, ▲.



**Figura 4.3 (Continuação)** - Influência da temperatura na viscosidade. (a): Componentes puros - sulfolano, ■; DEG, ○; TEG, ●; 2-butanol, Δ; 2-propanol, ▲. (b) Misturas binárias – sulfolano + DEG, ○; sulfolano + TEG, ●; sulfolano + 2-butanol, Δ; sulfolano + 2-propanol, ▲.



Na Tabela 4.7 estão disponíveis os parâmetros ajustáveis  $A_0$  e  $A_1$ .

**Tabela 4.7** - Parâmetros ajustáveis obtidos pela equação de Andrade para os dados de viscosidade em função da temperatura

Componentes	$A_0$	$A_1$
Sulfolano	5,26797	2305,79
2-Butanol	-9,33057	3105,82
2-Propanol	-8,22203	2666,48
DEG	-8,96022	3657,70
TEG	-9,16681	3802,74
Sulfolano + 2-butanol	-5,68477	2052,69
Sulfolano + 2-propanol	-5,26066	1917,23
Sulfolano + DEG	-7,14695	2896,67
Sulfolano + TEG	-7,69276	3162,48

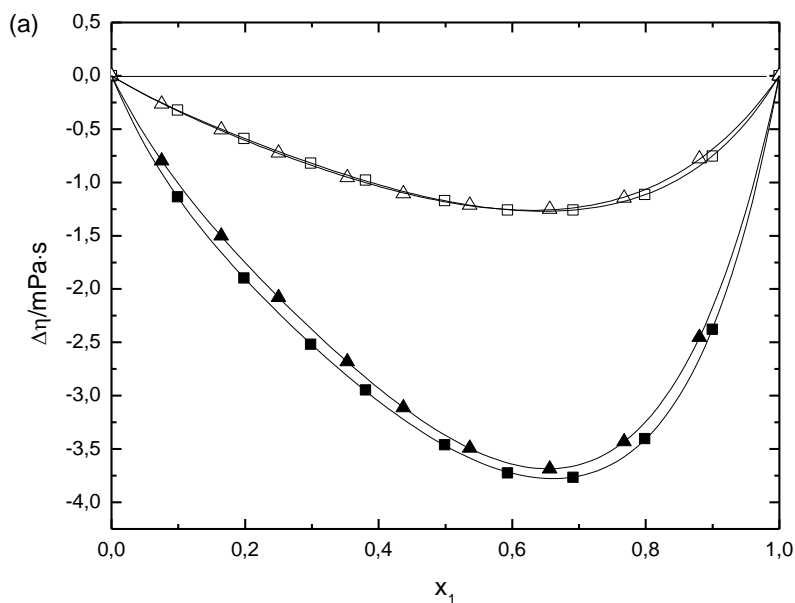
Os desvios de viscosidade ( $\Delta\eta$ ) das misturas de sulfolano + 2-butanol, ou + 2-propanol e sulfolano + DEG, ou + TEG a  $T = (303,15 - 343,15)$  K estão listados na Tabela 4.8.

**Tabela 4.8** - Desvios de viscosidade ( $\Delta\eta$ ) para misturas binárias a T = (303,15-343,15) K

$x_1$	$\Delta\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$				
	T/K = 303,15	T/K = 313,15	T/K = 323,15	T/K = 333,15	T/K = 343,15
<i>sulfolano (<math>x_1</math>) + 2-butanol (<math>x_2</math>)</i>					
0,099	-1,135	-0,784	-0,563	-0,418	-0,323
0,198	-1,898	-1,355	-1,002	-0,757	-0,588
0,298	-2,518	-1,832	-1,376	-1,049	-0,821
0,380	-2,947	-2,159	-1,633	-1,250	-0,980
0,499	-3,461	-2,550	-1,938	-1,490	-1,172
0,593	-3,726	-2,747	-2,087	-1,605	-1,259
0,691	-3,765	-2,767	-2,101	-1,608	-1,258
0,799	-3,404	-2,488	-1,883	-1,432	-1,113
0,900	-2,378	-1,724	-1,304	-0,978	-0,753
<i>sulfolano (<math>x_1</math>) + 2-propanol (<math>x_2</math>)</i>					
0,075	-0,798	-0,577	-0,427	-0,317	-0,264
0,164	-1,500	-1,106	-0,837	-0,639	-0,507
0,250	-2,079	-1,546	-1,180	-0,904	-0,725
0,353	-2,681	-2,002	-1,535	-1,182	-0,954
0,437	-3,112	-2,322	-1,781	-1,375	-1,105
0,536	-3,491	-2,598	-1,989	-1,530	-1,211
0,656	-3,687	-2,730	-2,081	-1,594	-1,251
0,768	-3,431	-2,521	-1,917	-1,462	-1,148
0,880	-2,452	-1,784	-1,348	-1,010	-0,777
<i>sulfolano (<math>x_1</math>) + DEG (<math>x_2</math>)</i>					
0,097	-2,176	-1,370	-0,916	-0,634	-0,457
0,198	-3,766	-2,385	-1,601	-1,120	-0,816
0,319	-4,872	-3,117	-2,125	-1,500	-1,102
0,414	-5,223	-3,378	-2,322	-1,652	-1,220
0,499	-5,263	-3,425	-2,370	-1,692	-1,256
0,614	-4,880	-3,225	-2,261	-1,639	-1,227
0,698	-4,330	-2,883	-2,036	-1,477	-1,111
0,789	-3,600	-2,434	-1,747	-1,268	-0,960
0,887	-2,369	-1,617	-1,174	-0,854	-0,645
1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
<i>sulfolano (<math>x_1</math>) + TEG (<math>x_2</math>)</i>					
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,123	-1,582	-0,977	-0,643	-0,441	-0,318
0,268	-3,171	-1,965	-1,319	-0,914	-0,660
0,505	-4,013	-2,511	-1,685	-1,174	-0,855
0,598	-4,223	-2,684	-1,827	-1,288	-0,945
0,678	-4,175	-2,673	-1,835	-1,305	-0,966
0,768	-3,925	-2,544	-1,768	-1,264	-0,938
0,837	-3,470	-2,270	-1,601	-1,150	-0,858
0,929	-2,705	-1,788	-1,277	-0,922	-0,683

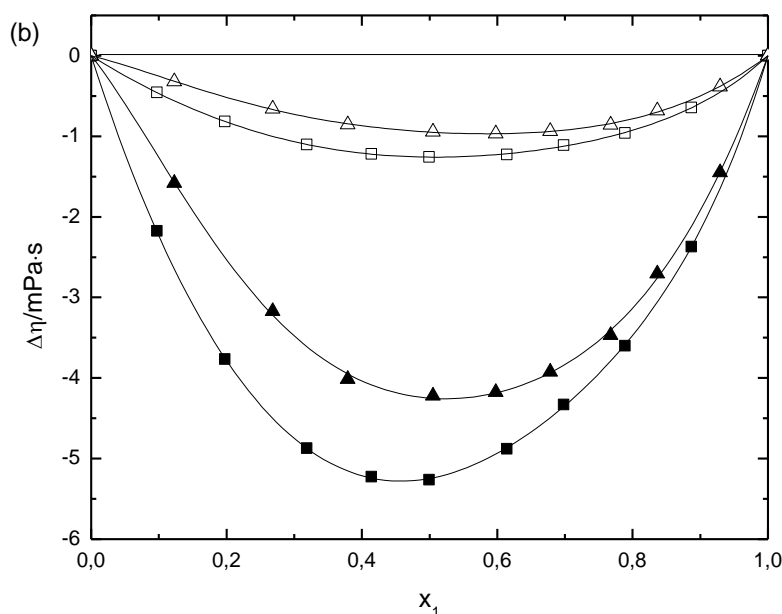
Um desvio de viscosidade negativo foi observado para todas as misturas binárias, temperaturas e composições estudadas, como descreve as Figuras 4.4a e 4.4b. Além disso, observa-se a partir da Tabela 4.6 que os valores de  $\Delta\eta$  tornam-se menos negativos com o aumento da temperatura. Ressalta-se que os valores negativos dos desvios de viscosidade indicam predominância de forças de dispersão (DUBEY; SHARMA; DUBEY, 2008).

**Figura 4.4** - Influência da temperatura no desvio de viscosidade. (a):  $x_1$  sulfolano +  $(1 - x_1)$  2-butanol: ■, 303,15 K; □, 343,15 K.  $x_1$  sulfolano +  $(1 - x_1)$  2-propanol: ▲, 303,15 K; △, 343,15 K. (b):  $x_1$  sulfolano +  $(1 - x_1)$  DEG: ■, 303,15 K; □, 343,15 K.  $x_1$  sulfolano +  $(1 - x_1)$  TEG: ▲, 303,15 K; △, 343,15 K. Todas as linhas foram obtidas por ajuste polinomial através da equação de Redlich-Kister





**Figura 4.4 (Continuação)** - Influência da temperatura no desvio de viscosidade. (a):  $x_1$  sulfolano +  $(1 - x_1)$  2-butanol: ■, 303,15 K; □, 343,15 K.  $x_1$  sulfolano +  $(1 - x_1)$  2-propanol: ▲, 303,15 K; △, 343,15 K. (b):  $x_1$  sulfolano +  $(1 - x_1)$  DEG: ■, 303,15 K; □, 343,15 K.  $x_1$  sulfolano +  $(1 - x_1)$  TEG: ▲, 303,15 K; △, 343,15 K. Todas as linhas foram obtidas por ajuste polinomial através da equação de Redlich-Kister



Os parâmetros ajustáveis,  $A_j$ , e desvio padrão,  $\sigma$ , foram calculados usando a equação 4.4 e 4.5, respectivamente, e estão listados nas Tabelas 4.9 e 4.10. Os resultados foram baseados em uma expansão polinomial de terceira ou de quarta ordem.

**Tabela 4.9** - Parâmetros estimados para volume molar em excesso ( $V^E$ ) das misturas binárias a diferentes temperaturas, juntamente com o desvio padrão,  $\sigma$

	$T/K =$ <b>303,15</b>	$T/K =$ <b>313,15</b>	$T/K =$ <b>323,15</b>	$T/K =$ <b>333,15</b>	$T/K =$ <b>343,15</b>
<i>sulfolano + 2-butanol</i>					
$A_0$	-0,9605	-1,0644	-1,2492	-1,4800	-1,7933
$A_1$	0,3102	0,3078	0,3428	0,2391	0,1215
$A_2$	-0,0242	-0,1263	0,1904	-0,2036	-0,3149
$A_3$	0,4878	0,6112	0,7088	0,6266	0,5376
$A_4$	0,4421	0,8195	0,1016	0,8032	1,0496
$\sigma$	0,08	0,08	0,09	0,07	0,05

**Tabela 4.9 (Continuação)** - Parâmetros estimados para volume molar em excesso ( $V^E$ ) das misturas binárias a diferentes temperaturas, juntamente com o desvio padrão,  $\sigma$

<i>sulfolano + 2-propanol</i>					
$A_0$	-2,2112	-2,2947	-2,4562	-2,6780	-3,0195
$A_1$	-0,5639	-0,5374	-0,6150	-0,7499	-1,0549
$A_2$	-0,0986	-0,1504	-0,0816	-0,2130	-0,0513
$A_3$	1,6072	1,6634	2,0964	2,0964	2,1905
$A_4$	-2,0280	-1,8163	-1,9623	-1,5008	-1,7837
$\sigma$	0,05	0,05	0,07	0,07	0,09
<i>sulfolano + DEG</i>					
$A_0$	0,3120	0,4425	0,5567	0,6823	0,8370
$A_1$	-0,1290	-0,1431	-0,1066	-0,0510	-0,1530
$A_2$	-0,3988	-0,6229	-0,6240	-0,5312	-0,4621
$A_3$	-0,4084	-0,3035	-0,2802	-0,5907	-0,4339
$A_4$	0,1714	0,5788	0,5601	0,3590	0,5653
$\sigma$	0,04	0,04	0,03	0,04	0,05
<i>sulfolano + TEG</i>					
$A_0$	-0,3776	-0,2916	-0,1854	-0,0183	0,1040
$A_1$	-0,5539	-0,5383	-0,5768	-0,5490	-0,5792
$A_2$	0,5378	0,6985	0,2560	0,1448	0,3412
$A_3$	0,2203	0,2872	0,1590	0,1088	0,0383
$A_4$	-0,8502	-0,8956	-0,5819	-0,1671	-0,2154
$\sigma$	0,09	0,09	0,10	0,10	0,10

**Tabela 4.10** - Parâmetros estimados para desvio de viscosidade ( $\Delta\eta$ ) das misturas binárias a diferentes temperaturas, juntamente com o desvio padrão,  $\sigma$ 

	$T/K = 303,15$	$T/K = 313,15$	$T/K = 323,15$	$T/K = 333,15$	$T/K = 343,15$
<i>sulfolano + 2-butanol</i>					
$A_0$	-13,8806	-10,2252	-7,7704	-5,9711	-4,6937
$A_1$	6,9392	5,1955	3,9909	3,1083	2,4468
$A_2$	-5,9043	-3,9818	-2,7639	-1,9695	-1,3918
$A_3$	2,4315	1,9121	1,6545	1,1098	0,7677
$A_4$	-4,5718	-2,8558	-2,0675	-1,3005	-0,9733
$\sigma$	1,20	0,90	0,70	0,54	0,42
<i>sulfolano + 2-propanol</i>					
$A_0$	-13,4896	-10,0504	-7,6995	-5,9264	-4,7282
$A_1$	7,3719	5,3346	4,0089	3,0475	2,2745
$A_2$	-5,0003	-3,4555	-2,5005	-1,8508	-1,2209
$A_3$	1,0913	0,7926	0,6999	0,4299	0,3082
$A_4$	-2,4525	-1,4466	-0,9046	-0,3085	-0,4007
$\sigma$	1,71	1,26	0,96	0,74	0,57
<i>sulfolano + DEG</i>					
$A_0$	-20,9873	-13,6749	-9,4729	-6,7829	-5,0341
$A_1$	-3,0692	-1,2643	-0,4305	-0,0329	0,1391
$A_2$	-3,7133	-2,5075	-1,7456	-1,2232	-1,0006
$A_3$	3,9894	2,7602	2,1963	1,4801	1,1063
$A_4$	-2,6620	-1,8904	-1,5289	-0,9825	-0,5282
$\sigma$	0,16	0,11	0,15	0,14	0,13
<i>sulfolano + TEG</i>					
$A_0$	-17,0004	-10,7847	-7,3261	-5,1628	-3,7912
$A_1$	1,3045	1,4340	1,3056	1,1451	0,9886
$A_2$	-3,0405	-2,0126	-1,7454	-1,2920	-0,9312
$A_3$	5,0853	3,2013	2,4687	1,6688	1,1121
$A_4$	3,0588	1,4723	1,0576	0,7462	0,4890
$\sigma$	0,91	0,57	0,40	0,28	0,21

Na Tabela 4.11 são reportados os valores do coeficiente de expansão térmica. Nos sistemas contendo sulfolano + 2-butanol e sulfolano + 2-propanol os valores dos coeficientes de expansão térmica decrescem com o aumento da concentração de sulfolano na mistura e aumentam com o aumento da temperatura, com exceção a  $T = 313,15$  K no sistema sulfolano + 2-butanol.

**Tabela 4.11** - Coeficiente de expansão térmica,  $\alpha$ , para as misturas binárias (sulfolano + 2-butanol, ou + 2-propanol, + DEG, + TEG) a  $T = (303,15$  a  $343,15)$  K

$x_1$	$\alpha / \text{K}^{-1}$				
	$T/\text{K} = 303,15$	$T/\text{K} = 313,15$	$T/\text{K} = 323,15$	$T/\text{K} = 333,15$	$T/\text{K} = 343,15$
<i>sulfolano</i> ( $x_1$ ) + <i>2-butanol</i> ( $x_2$ )					
0,099	10,473	10,072	10,315	10,932	11,632
0,198	9,712	9,369	9,485	9,877	10,339
0,298	8,399	8,295	8,461	8,798	9,185
0,380	7,672	7,693	7,832	8,054	8,316
0,499	6,415	6,674	6,830	6,946	7,077
0,593	5,316	5,812	6,029	6,106	6,180
0,691	4,480	5,141	5,343	5,303	5,240
0,799	3,295	4,218	4,482	4,390	4,254
0,900	2,279	3,453	3,783	3,652	3,456
<i>sulfolano</i> ( $x_1$ ) + <i>2-propanol</i> ( $x_2$ )					
0,075	10,415	10,519	10,787	11,276	12,051
0,164	9,368	9,439	9,543	9,786	10,281
0,250	8,392	8,526	8,567	8,670	8,986
0,353	7,002	7,338	7,436	7,494	7,724
0,437	6,312	6,659	6,656	6,542	6,564
0,536	5,182	5,795	5,924	5,852	5,873
0,656	3,952	4,797	5,007	4,915	4,867
0,768	3,036	4,065	4,327	4,197	4,067
0,880	2,119	3,345	3,672	3,520	3,326
<i>sulfolano</i> ( $x_1$ ) + <i>DEG</i> ( $x_2$ )					
0,097	-14,322	-15,927	-16,872	-17,519	-18,220
0,198	-12,538	-13,797	-14,581	-15,163	-15,805
0,319	-10,230	-11,111	-11,745	-12,291	-12,902
0,414	-8,649	-9,189	-9,659	-10,132	-10,674
0,499	-7,027	-7,318	-7,698	-8,163	-8,698
0,614	-5,103	-4,994	-5,188	-5,578	-6,041
0,698	-3,738	-3,327	-3,376	-3,702	-4,104
0,789	-2,259	-1,532	-1,435	-1,701	-2,046
0,887	-0,504	0,516	0,723	0,473	0,141

**Tabela 4.11 (Continuação)** - Coeficiente de expansão térmica,  $\alpha$ , para as misturas binárias (sulfolano + 2-butanol, ou + 2-propanol, + DEG, + TEG) a  $T = (303,15 \text{ a } 343,15) \text{ K}$

<i>sulfolano</i> ( $x_1$ ) + <i>TEG</i> ( $x_2$ )					
0,123	25,493	27,965	29,396	30,285	31,187
0,268	22,470	24,817	26,125	26,888	27,651
0,505	17,023	19,085	20,105	20,579	21,034
0,598	14,511	16,470	17,392	17,765	18,106
0,678	11,993	13,923	14,820	15,160	15,458
0,768	9,618	11,314	11,978	12,089	12,148
0,837	7,125	8,806	9,457	9,550	9,579
0,929	4,026	5,530	6,007	5,923	5,763

Os valores do coeficiente de expansão térmica do sistema sulfolano + DEG aumentam com a diminuição da temperatura. O sistema sulfolano + TEG apresenta comportamento inverso. Com o aumento da concentração de sulfolano na mistura os valores do coeficiente de expansão térmica diminuem.

#### 4.4 Conclusão

Este estudo centrou-se na determinação experimental das propriedades volumétricas (densidade,  $\rho$ ) e de transporte (viscosidade dinâmica,  $\eta$ ) para os sistemas binários (sulfolano + 2-butanol, sulfolano + 2-propanol, sulfolano + DEG, e sulfolano + TEG) a  $T = (303,15; 313,15; 323,15; 333,15; 343,15) \text{ K}$  e à pressão atmosférica. Os valores de densidade e de viscosidade para os componentes puros e para os sistemas binários estudados diminuíram com o aumento da temperatura. No que diz respeito ao volume em excesso ( $V^E$ ) e ao desvio de viscosidade ( $\Delta\eta$ ), estas propriedades foram calculadas a partir de dados experimentais de densidade e de viscosidade, respectivamente, e foram correlacionados através da equação polinomial de Redlich-Kister. Em todos os sistemas contendo sulfolano + 2-butanol, ou + 2-propanol, observou-se que os dados de  $V^E$  apresentaram valores negativos, indicando uma tendência de contração em termos de interações moleculares. Nos sistemas sulfolano + DEG, ou + TEG, os valores de  $V^E$  apresentaram-se positivos e negativos. Já para o desvio de viscosidade,  $\Delta\eta$ , todos os valores são negativos, o que pode ser atribuído à predominância de forças de dispersão.

## **CAPÍTULO 5 Conclusões e Sugestões**

## 5.1 Conclusões Gerais

No presente trabalho foram determinados experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido: curvas binodais, pontos de validação e *tie-lines* para sistemas ternários constituídos por decano, tolueno e solventes (DEG, TEG, glicerina, 2-HEAF e sulfolano). Os sistemas estudados foram decano + tolueno + DEG (ou + TEG), decano + tolueno + glicerina, decano + tolueno + 2-HEAF e decano + tolueno + sulfolano a  $T = (303,15 \text{ e } 333,15) \text{ K}$ . Foram também determinados dados de propriedades termodinâmicas: densidade, viscosidade, coeficiente de expansão térmica, volume em excesso e desvio de viscosidade a  $T = (303,15 - 343,15) \text{ K}$  para misturas de solventes.

As técnicas utilizadas para a obtenção dos dados de equilíbrio líquido-líquido foram a densimetria e a titulometria. A partir dos resultados obtidos na validação de metodologia pode-se concluir que estas técnicas são adequadas, já que apresentaram boa concordância com os dados da literatura, em que foram obtidos através da técnica de cromatografia.

Para os sistemas contendo decano + tolueno + glicóis (DEG e TEG) concluiu-se que o tamanho da cadeia carbônica do glicol influenciou no coeficiente de distribuição e na seletividade dos sistemas. Quanto maior a cadeia carbônica, maior o coeficiente de distribuição e a seletividade. Sendo assim, o TEG apresentou os maiores coeficientes de distribuição e seletividade. Portanto, pode ser considerado melhor extrator de aromáticos quando comparado ao DEG.

Os sistemas ternários decano + tolueno + DEG, decano + tolueno + TEG, decano + tolueno + glicerina e decano + tolueno + 2-HEAF foram comparados com o sistema contendo decano + tolueno + sulfolano a  $T = (303,15 \text{ e } 333,15) \text{ K}$ . Através dos resultados obtidos para o parâmetro de seletividade concluiu-se que a glicerina e o TEG são os solventes mais promissores para a extração de aromáticos. Pois, além de apresentarem valores de seletividade superiores ao sulfolano, têm custos mais baixos.

De acordo com os dados de seletividade obtidos para todos os sistemas ternários, a glicerina pode ser considerada o melhor solvente extrator estudado nesta tese. Apresenta boa seletividade, tem um baixo custo e ainda pode ser proveniente da produção de biodiesel, onde se apresenta como um sub-produto da reação desse biocombustível.

Os dados de equilíbrio líquido-líquido obtidos experimentalmente para cada sistema foram mostrados graficamente através de diagramas ternários. Nestes diagramas pode ser observado o comportamento da região de duas fases e das *tie-lines* de cada sistema em função da temperatura. Contudo, conclui-se que as regiões de duas fases apresentaram um tamanho consideravelmente grande e não sofreram influência significativa das temperaturas estudadas. No entanto, os solventes analisados são considerados bons agentes extratores.

Parâmetros de interação molecular entre os componentes dos sistemas estudados foram estimados a partir dos dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido utilizando os modelos termodinâmicos de coeficiente de atividade, NRTL e UNIQUAC. Os dados experimentais de todos os sistemas ternários foram correlacionados com os modelos NRTL e UNIQUAC, com exceção do sistema contendo o líquido iônico (2-HEAF) que foi correlacionado somente com o NRTL devido à falta de disponibilidade de parâmetros  $r$  e  $q$  para este componente. Os resultados para todas as correlações foram satisfatórios. No entanto, o modelo NRTL apresentou os menores desvios, logo, representou melhor os sistemas em estudo.

Dados experimentais de densidade e de viscosidade foram determinados para as misturas binárias: sulfolano + DEG (ou + TEG) e sulfolano + 2-propanol (ou + 2-butanol) em  $T = (303,15 - 343,15)$  K. Com o aumento da temperatura os valores de densidade e viscosidade decrescem. Este comportamento já é esperado para líquidos. Esses dados são bastante úteis para projeto, design e desenvolvimento de processos.

Com os valores experimentais de densidade e de viscosidade foram calculados o volume em excesso e o desvio de viscosidade, respectivamente, para os sistemas estudados. A equação polinomial de Redlich-Kister foi utilizada para representar o comportamento dessas propriedades. Para as misturas de sulfolano + álcoois, o volume em excesso mostrou dados negativos em toda faixa de composição e temperatura. Já para os sistemas contendo sulfolano + glicóis foram obtidos valores positivos e negativos. Volume em excesso negativo indica contração em termos de interações moleculares, e valores positivos indicam expansão. No entanto, para o desvio de viscosidade, todos os sistemas apresentaram valores negativos, que podem ser atribuídos a predominância de forças de dispersão entre as moléculas.



## 5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

- a) No presente trabalho foi visto que o líquido iônico prótico, 2-HEAF, é um solvente promissor para a extração de aromáticos. Mas, também foi observado que dados de equilíbrio líquido-líquido contendo hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos) + líquidos iônicos próticos ainda são muito raros na literatura. No entanto, é interessante determinar dados de equilíbrio líquido-líquido e de modelagem termodinâmica de sistemas constituídos por hidrocarbonetos (alifáticos + aromáticos) + líquidos iônicos próticos;
- b) Estender os estudos para a aquisição de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido e modelagem termodinâmica de sistemas envolvendo hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos) + misturas de solventes;
- c) Estudo experimental de densidade e de viscosidade de misturas de líquidos iônicos próticos;
- d) Estimar parâmetros  $r$  e  $q$  para líquidos iônicos próticos, já que estes parâmetros são necessários para a modelagem termodinâmica.

## REFERÊNCIAS

- Al-SAHHAF, T. A.; KAPETANOVIC, E. Measurement and prediction of phase equilibria in the extraction of aromatics from naphtha reformat by tetraethylene glycol. **Fluid Phase Equilibria**, 118, 271-285, 1996.
- ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Substances, **AIChE J.**, 21, 116-128, 1975.
- AL-DUJAILI, A. H.; AWWAD, A. M.; ESSA, H. M.; AL-HAIDRI, A. A. Liquid-Liquid Equilibria for Sulfolane + 1-Alkanol (C1 to C5) + Octane + Toluene at 293.15 K. **J. Chem. Eng. Data**, 51, 352-354, 2006.
- AL-JIMAZ, A. S.; ALKHALDI, K. H. A. E.; AL-RASHED, M. H.; FANDARY, M. S.; ALTUWAIM, M. S. 2013. Study on the separation of propylbenzene from alkanes using two methylsulfate-based ionic liquids at (313 and 333) K. **Fluid Phase Equilibria**, 354, 29–37, 2013.
- ALKHALDI, K. H. A. E.; FANDARY, M. S.; AL-JIMAZ, A. S.; AL-TUWAIM, M. S.; FAHIM, M. A. Liquid-liquid equilibria of aromatics removal from middle distillate using NMP, **Fluid Phase Equilibria**, 286, 190-195, 2009.
- ALKHALDI, K. H. A. E.; AL-TUWAIM, M. S.; FANDARY, M. S.; AL-JIMAZ, A. S. Separation of propylbenzene and n-alkanes from their mixtures using 4-methyl-N-butylpyridinium tetrafluoroborate as an ionic solvent at several temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, 309, 102– 107, 2011.
- AL-RASHED, O. A.; FAHIM, M. A.; SHAABAN, M. Prediction and measurement of phase equilibria for the extraction of BTX from naphtha reformat using BMIMPF6 ionic liquid. **Fluid Phase Equilibria**, 363, 248–262, 2014.
- AL-TUWAIM, M. S.; ALKHALDI, K. H. A. E.; FANDARY, M. S.; AL-JIMAZ, A. S. Extraction of propylbenzene from its mixtures with heptadecane using 4-methyl-N-butylpyridinium tetrafluoroborate. **Fluid Phase Equilibria**, 315, 21–28, 2012.
- AL-TUWAIM, M. S.; ALKHALDI, K. H. A. E.; FANDARY, M. S.; AL-JIMAZ, A. S. Extraction of propylbenzene or butylbenzene from dodecane using 4-methyl-N-butylpyridinium tetrafluoroborate, [mebupy][BF<sub>4</sub>], as an ionic liquid at different temperatures. **J. Chem. Thermodynamics**, 43, 1804–1809, 2011.
- ANTONIETTI, M.; KUANG, D.; SMARSLY, B.; ZHOU, Y. Ionic liquids for the convenient synthesis of functional nanoparticles and other inorganic nanostructures, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 43, 4988–4992, 2004.
- ASHCROFT, S. J.; CLAYTON, A. D.; SHEARN, R. B. Liquid-Liquid Equilibria for Three Ternary and Six Quaternary Systems containing Sulfolane, n-Heptane, Toluene, 2-Propanol and Water at 303.15 K, **J. Chem. Eng. Data**, 27, 148-151, 1982.

ASHOUR, I.; ABU-EISHAH, S. I. Liquid-Liquid Equilibria of Ternary and Six-Component Systems Including Cyclohexane, Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Cumene, and Sulfolane at 303.15 K. **J. Chem. Eng. Data**, 51, 1717-1722, 2006a.

ASHOUR, I.; ABU-EISHAH, S. I. Liquid-Liquid Equilibria for Cyclohexane + Ethylbenzene + Sulfolane at (303.15, 313.15, and 323.15) K. **J. Chem. Eng. Data**, 51, 859-863, 2006b.

AWWAD, A. M., AL-DUJAILI, A. H.; AL-HAIDERI, A.; ESSA, H. M., .Liquid-Liquid Equilibria for Sulfolane+2-Methoxyethanol+Octane+Toluene at 293.15 K. **J. Chem. Eng. Data**, 50, 788-791, 2005.

AWWAD, A. M.; AL-DUJAILI, A. H.; AL-HAIDERIB, A. A., ESSA, M. H. Liquid-liquid equilibria for pseudo-ternary systems: (Sulfolane + 2-ethoxyethanol) + octane + toluene at 293.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, 270, 10-14, 2008.

AWWAD, A. M.; AL-DUJAILI, A. H.; SALMAN, H. E. Relative permittivities, densities, and refractive indices of the binary mixtures of sulfolane with ethylene glycol, diethylene glycol, and poly(ethylene glycol) at 303.15 K. **J. Chem. Eng. Data**, 47, 421-424, 2002.

BAILES, P. J. Application of Solvent Extraction to Organic and Petrochemical Industries, **Chem. & Ind.**, September, 724-730, 1977b.

BAILES, P. J. Solvent Extraction in the Petroleum and Petrochemical Industries, **Chem & Ind.**, January, 69-73, 1977a.

BASTOS, P. D. A.; OLIVEIRA, F. S.; REBELO, L. P. N.; PEREIRO, A. B.; MARRUCHO, I. M. Separation of azeotropic mixtures using high ionicity ionic liquids based on 1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate. **Fluid Phase Equilibria**, 389, 48-54, 2015.

BEGUM, S. K.; CLARKE, R. J.; AHMED, M. S.; BEGUM, S.; SALEH, M. A. Densities, Viscosities, and Surface Tensions of the System Water + Diethylene Glycol. **J. Chem. Eng. Data**, 56, 303-306, 2011.

BERNAL-GARCÍA, J. M.; GUZMÁN-LÓPEZ, A.; CABRALES-TORRES, A.; RICO-RAMÍREZ, V.; IGLESIAS-SILVA, G. A. Supplementary Densities and Viscosities of Aqueous Solutions of Diethylene Glycol from (283.15 to 353.15) K. **J. Chem. Eng. Data**, 53, 1028-1031, 2008.

BHATTACHARJEE, A.; ROY, M. N. Density, Viscosity, and Speed of Sound of (1-Octanol + 2-Methoxyethanol), (1-Octanol + N, N-Dimethylacetamide), and (1-Octanol + Acetophenone) at Temperatures of (298.15, 308.15, and 318.15) K. **J. Chem. Eng. Data**, 55, 5914-5920, 2010.

BRAVO-SÁNCHEZ, M. G.; IGLESIAS-SILVA, G. A.; ESTRADA-BALTAZAR, A.; HALL, K. R. Densities and viscosities of binary mixtures of n-butanol with 2-butanol, isobutanol, and tert-butanol from (303.15 to 343.15) K. **J. Chem. Eng. Data**, 55, 2310-2315, 2010.

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN JR., B. E. **Química, a ciência central**. 9ª. Edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

CALVAR, N.; DOMÍNGUEZ, I.; GÓMEZ, E.; PALOMAR, J.; DOMÍNGUEZ, A. Evaluation of ionic liquids as solvent for aromatic extraction: Experimental, correlation and COSMO-RS predictions. **J. Chem. Thermodynamics**, 67, 5–12, 2013.

CASSELL, G. W.; DURAL, N.; HINES, A. L. Liquid-Liquid Equilibrium of Sulfolane-Benzene-Pentane and Sulfolane-Toluene-Pentane, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 28, 1369-1374, 1989.

CASSELL, G. W.; HASSAN, M. A.; HINES, A. L. Correlation of Phase Equilibrium Data for the Heptane-Toluene-Sulfolane and Heptane-Xylene-Sulfolane Systems, **J. Chem. Eng. Data**, 34, 434-438, 1989.

CHEN, G.; KNAPP, H. Densities and excess molar volumes for sulfolane + ethylbenzene, sulfolane + 1-methylnaphthalene, water + n,n-dimethylformamide, water + methanol, water + n-formylmorpholine, and water + n-methylpyrrolidone. **J. Chem. Eng. Data**, 40, 1001–1004, 1995.

CHEN, J.; DUAN, L. P.; MI, J. G.; FEI, W. Y.; LI, Z. C. Liquid-Liquid Equilibria of Multicomponent Systems including n-Hexane, n-Octane, Benzene, Toluene, Xylene and Sulfolane at 298.15 K and Atmospheric Pressure, **Fluid Phase Equil.**, 173, 109-119, 2000a.

CHEN, J.; LI, Z. C.; DUAN, L. P. Liquid-Liquid Equilibria of Ternary and Quaternary Systems including Cyclohexane, 1-Heptene, Benzene, Toluene and Sulfolane at 298.15 K, **J. Chem. Eng. Data**, 45, 689-692, 2000b.

CHEN, J.; MI, J. G.; FEI, W. Y.; LI, Z. C. Liquid-Liquid Equilibria of Quaternary and Quinary Systems including Sulfolane at 298.15 K, **J. Chem. Eng. Data**, 46, 169-171, 2001.

CHEN, W.; KO, J.; CHANG, C. J. Vapor-liquid equilibria and density measurement for binary mixtures of benzene + nonane, methylbenzene + 1,2-dimethylbenzene, 1,3-dimethylbenzene + 2,3,4,5-tetrahydrothio-phene-1,1-dioxide (sulfolane), 1,2-dimethylbenzene + sulfolane, 1,2-dimethylbenzene + n-methylformamide (NMF), 1,3-dimethylbenzene +NMF, and 1,4-dimethylbenzene +NMF from (333.15 to 353.15) K at vacuum conditions. **J. Chem. Eng. Data**, 55, 4352–4361, 2010.

CORDERÍ, S.; CALVAR, N.; GÓMEZ, E.; DOMÍNGUEZ, A. Quaternary (liquid + liquid) equilibrium data for the extraction of toluene from alkanes using the ionic liquid [EMim][MSO4]. **J. Chem. Thermodynamics**, 76, 79–86, 2014.

COTA, I.; GONZALEZ-OLMOS, R.; IGLESIAS, M.; MEDINA, F. New short aliphatic chain ionic liquids: synthesis, physical properties, and catalytic activity in aldol condensations, **J. Phys. Chem. B.**, 111, 12468–12477, 2007.

CRUZ, J. L.; RENON, H. New thermodynamic representation of binary electrolyte solutions nonideality in the whole range of concentration, **AIChE Journal**, 21, 817, 1978.

DARWISH, N. A.; ABDELKARIM, M. A.; HILAL, N.; ASHOUR, I. Analysis and Evaluation of the Liquid-Liquid Equilibrium Data of the Extraction of Aromatics from Hydrocarbons by Tetraethylene Glycol. **J. Chem. Eng. Data**, 48, 1614-1619, 2003.

DIETZ, M. L. Ionic liquids as extraction solvents: where do we stand? **Sep. Sci. Separation Science and Technology**, 41, 2047-2063, 2006.

DOGHAEI, A. V.; ROSTAMI, A. A.; OMRANI, A. Densities, viscosities, and volumetric properties of binary mixtures of 1, 2-propanediol + 1- heptanol or 1-hexanol and 1, 2-ethanediol + 2-butanol or 2-propanol at T = (298.15, 303.15, and 308.15) K. **J. Chem. Eng. Data**, 55, 2894–2899, 2010.

DOMÍNGUEZ, I.; CALVAR, N.; GÓMEZ, E.; DOMÍNGUEZ, A. Separation of benzene from heptane using tree ionic liquids: BMimMSO<sub>4</sub>, BMimNTf<sub>2</sub>, and PMimNTf<sub>2</sub>. **Procedia Engineering**, 42, 1597 – 1605, 2012.

DOMÍNGUEZ, I.; GONZÁLEZ, E. J.; PALOMAR, J.; DOMÍNGUEZ, A. Phase behavior of ternary mixtures {aliphatic hydrocarbon + aromatic hydrocarbon + ionic liquid}: Experimental LLE data and their modeling by COSMO-RS. **J. Chem. Thermodynamics**, 77, 222–229, 2014a.

DOMÍNGUEZ, I.; REQUEJO, P. F.; CANOSA, J.; DOMÍNGUEZ, A. (Liquid + liquid) equilibrium at T= 298.15 K for ternary mixtures of alkane + aromatic compounds + imidazolium-based ionic liquids. **J. Chem. Thermodynamics**, 74, 138–143, 2014b.

DONGCHU, C.; HONGQI, Y.; HAO, W. (Liquid + liquid) equilibria of {heptane + xylene + N-formylmorpholine} ternary system. **J. Chem. Thermodynamics**, 39, 1571–1577, 2007.

DOULABI, F. S. M.; MOHSEN-NIA, M.; RASA, H. Ternary Liquid-Liquid Equilibria for the (Methanol + Methylbenzene + Decane) System at Different Temperatures. **J. Chem. Eng. Data**, 56, 1366–1370, 2011.

DUBEY, G. P.; SHARMA, M.; DUBEY, N. Study of densities, viscosities, and speeds of sound of binary liquid mixtures of butan-1-ol with n-alkanes (C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>, and C<sub>10</sub>) at T = (298.15, 303.15, and 308.15)K. **J. Chem. Thermodyn.**, 40, 309–320, 2008.

FANDARY, M. S.; ALKHALDI, K. H. A. E.; AL-JIMAZ, A. S.; AL-RASHED, M. H.; ALTUWAIM, M. S. Evaluation of [bmim][PF<sub>6</sub>] as an ionic solvent for the extraction of propylbenzene from aliphatic compounds. **J. Chem. Thermodynamics**, 54, 322–329, 2012.

FARHAN, A. M.; AWWAD, A. M. Densities, viscosities, and excess molar enthalpies of 2-pyrrolidone + butanol isomers at T = (293.15, 298.15, and 303.15) K. **J. Chem. Eng. Data**, 54, 2095–2099, 2009.

GAILE, A. A.; ERZHENKOV, A. S.; KOLDOBSKAYA, L. L.; SOLOVYKH, I. A. Liquid–Liquid Phase Equilibrium in the System Heptane–Toluene–Mixed Extractant Triethylene Glycol–Sulfolane–Water. **Russian Journal of Applied Chemistry**, 82, 1172–1177, 2009a.

GARCÍA, J.; FERNÁNDEZ, A.; TORRECILLA, J. S.; OLIET, M.; RODRÍGUEZ, F. Liquid–liquid equilibria for {hexane + benzene + 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate} at (298.2, 313.2 and 328.2) K. **Fluid Phase Equilibria**, 282, 117–120, 2009.

GARCÍA, J.; GARCÍA, S.; TORRECILLA, J. S.; RODRÍGUEZ, F. N-butylpyridinium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids as solvents for the liquid–liquid extraction of aromatics from their mixtures with alkanes: Isomeric effect of the cation. **Fluid Phase Equilibria**, 301, 62–66, 2011.

GARCÍA, S.; GARCÍA, J.; LARRIBA, M.; CASAS, A.; RODRÍGUEZ, F. Liquid–liquid extraction of toluene from heptane by {[4bmpy][Tf2N] + [emim][CHF2CF2SO3]} ionic liquid mixed solvents. **Fluid Phase Equilibria**, 337, 47–52, 2013.

GARCÍA, S.; LARRIBA, M.; GARCÍA, J.; TORRECILLA, J. S.; RODRÍGUEZ, F. Separation of toluene from n-heptane by liquid–liquid extraction using binary mixtures of [bpy][BF4] and [4bmpy][Tf2N] ionic liquids as solvent. **J. Chem. Thermodynamics**, 53, 119–124, 2012b.

GARCÍA, S.; LARRIBA, M.; GARCÍA, J.; TORRECILLA, J. S.; RODRÍGUEZ, F. Liquid-liquid extraction of toluene from n-heptane using binary mixtures of N-butylpyridinium tetrafluoroborate and N-butylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids. **Chemical Engineering Journal**, 180 210-215, 2012a.

GARCÍA, S.; LARRIBA, M.; GARCÍA, J.; TORRECILLA, J. S.; RODRÍGUEZ, F. Alkylsulfate-based ionic liquids in the liquid–liquid extraction of aromatic hydrocarbons. **J. Chem. Thermodynamics**, 45, 68–74, 2012.

GARCÍA, S.; LARRIBA, M.; GARCÍA, J.; TORRECILLA, J. S.; RODRÍGUEZ, F. (Liquid + liquid) equilibrium for the ternary systems {heptane + toluene + 1-allyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide} and {heptane + toluene + 1-methyl-3-propylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide} ionic liquids. **J. Chem. Thermodynamics**, 43, 1641–1645, 2011a.

GHANNAD, S. M. R. S.; LOTFOLLAHI, M. N.; ASL, A. H. (Liquid + liquid) equilibria for mixtures of (ethylene glycol + benzene + cyclohexane) at temperatures (298.15, 308.15, and 318.15) K. **J. Chem. Thermodynamics**, 43, 329–333, 2011a.

GHANNAD, S. M. R. S.; LOTFOLLAHI, M. N.; ASL, A. H. Measurement of (liquid + liquid) equilibria for ternary systems of (N-formylmorpholine + benzene + cyclohexane) at temperatures (303.15, 308.15, and 313.15) K. **J. Chem. Thermodynamics**, 43, 938–942, 2011b.

GÓMEZ, E.; DOMÍNGUEZ, I.; CALVAR, N.; DOMÍNGUEZ, A. Separation of benzene from alkanes by solvent extraction with 1-ethylpyridinium ethylsulfate ionic liquid. **J. Chem. Thermodynamics**, 42, 1234–1239, 2010.

GONZALEZ, A. S. B.; FRANCISCO, M.; JIMENO, G.; de DIOS, S. L. G.; KROON, M. C. Liquid–liquid equilibrium data for the systems {LTTM + benzene + hexane} and {LTTM + ethyl acetate + hexane} at different temperatures and atmospheric pressure. **Fluid Phase Equilibria**, 360, 54–62, 2013.

GONZÁLEZ, E. J.; CALVAR, N.; GONZÁLEZ, B.; DOMÍNGUEZ, A. Measurement and correlation of liquid–liquid equilibria for ternary systems {cyclooctane+aromatic hydrocarbon+1-ethyl-3-methylpyridinium ethylsulfate} at T=298.15K and atmospheric pressure. **Fluid Phase Equilibria**, 291, 59–65, 2010.

GONZÁLEZ, E. J.; DOMÍNGUEZ, I.; GONZÁLEZ, B.; CANOSA, J. Liquid–liquid equilibria for ternary systems of {cyclohexane + aromatic compounds + 1-ethyl-3-methylpyridinium ethylsulfate}. **Fluid Phase Equilibria**, 296, 213–218, 2010a.

GONZÁLEZ, E. J.; GONZÁLEZ, B.; CALVAR, N.; DOMÍNGUEZ, A. Application of [EMpy][ESO4] ionic liquid as solvent for the liquid extraction of xylenes from hexane. **Fluid Phase Equilibria**, 295, 249–254, 2010b.

GONZÁLEZ, E. J.; GONZÁLEZ, B.; CALVAR, N.; DOMÍNGUEZ, A. Study of [EMim][ESO4] ionic liquid as solvent in the liquid–liquid extraction of xylenes from their mixtures with hexane. **Fluid Phase Equilibria**, 305, 227–232, 2011.

GUGGENHEIM, E. A., **Mixtures**. Oxford: Oxford University Press, 1952.

HANSMEIER, A. R.; JONGMANS, M.; MEINDERSMA, G. W.; DE HAAN, A. B. LLE data for the ionic liquid 3-methyl-N-butyl pyridinium dicyanamide with several aromatic and aliphatic hydrocarbons. **J. Chem. Thermodynamics**, 42, 484–490, 2010.

HEIDARI, M. R.; MOKHTARANI, B.; SEGHTOLESLAMI, N.; SHARIFI, A.; MIRZAEI, M. Liquid–liquid extraction of aromatics from their mixtures with alkanes using 1-methyl 3-octylimidazolium thiocyanate ionic liquid. **J. Chem. Thermodynamics**, 54, 310–315, 2012.

ILOUKHANI, H.; ALMASI, M. Densities, viscosities, excess molar volumes, and refractive indices of acetonitrile and 2-alkanols binary mixtures at different temperatures: Experimental results and application of the Prigogine–Flory–Patterson theory. **Thermochim. Acta**, 495, 139–148, 2009.

KAMANKESH, A.; VOSSOUGH, M.; SHAMLOO, A.; MIRKHANIA, S. A.; AKBARI, J. Liquid–liquid equilibrium (LLE) data for ternary mixtures of {aliphatic + p-xylene + [EMpy][ESO4]} at T = 313.15 K. **Fluid Phase Equilib.**, 332, 48–54, 2012.

KAO, C. F.; LIN, W. C. Liquid-Liquid Equilibria of Alkane (C10-C14) + Octylbenzene + Sulfolane. **Fluid Phase Equilib.**, 165, 67–77, 1999c.

KAO, C. F.; LIN, W. C. Liquid-Liquid Equilibria of Alkane (C10-C14) + Butylbenzene + Sulfolane. **J. Chem. Eng. Data**, 44, 803-808, 1999d.

KAO, C. F.; LIN, W. C. Liquid-liquid equilibria of alkane C10/C12/C14 + 1, 4-diisopropylbenzene + sulfolane at 323.15, 348.15 and 373.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, 163, 9–20, 1999a.

KAO, C. F.; LIN, W. C. Liquid-Liquid Equilibria of the Ternary Systems Dodecane + Butylbenzene + Sulfolane, Dodecane + 1, 4-Diisopropylbenzene + Sulfolane and Dodecane + Octylbenzene + Sulfolane, **J. Chem. Eng. Data**, 44, 338-342, 1999b.

KELAYEH, S. A.; JALILI, A. H.; GHOTBI, C.; HOSSEINI-JENAB, M.; TAGHIKHANI, V. Densities, Viscosities, and surface tensions of aqueous mixtures of sulfolane + triethanolamine and sulfolane + diisopropanol-amine. **J. Chem. Eng. Data**, 56, 4317–4324, 2011.

KINART, C. M.; ĆWIKLIŃSKA, A.; MAJ, M.; KINART, W. J. Thermodynamic and physicochemical properties of binary mixtures of sulfolane with ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, and tetraethylene glycol systems at 303.15 K. **Fluid Phase Equilib.**, 262, 244–250, 2007.

KINART, C. M.; MAJ, M.; BALD, A.; KINART, Z. Volumetric properties of ternary mixtures of sulfolane with 2-alkoxyethanols and ethylene glycols at T = 303.15K. **J. Mol. Liq.**, 169, 87–94, 2012.

KINART, C. M.; MAJ, M.; ĆWIKLIŃSKA, A.; KINART, W. J. Densities, viscosities and relative permittivities of some n-alkoxyethanols with sulfolane at T = 303.15 K. **J. Mol. Liq.**, 139,1–7, 2008.

KUBISA, P. Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes, **Prog. Polym. Sci.**, 29, 3–12, 2004.

KUMAR, U. K. A.; MOHAN, R. Liquid-Liquid Equilibria Measurement of Systems Involving Alkanes (Heptane and Dodecane), Aromatics (Benzene or Toluene), and Furfural. **J. Chem. Eng. Data**, 56, 485–490, 2011.

LABABIDI, H. M. S.; ALI, S. H.; FAHIM, M. A. Optimization of Aromatics Extraction of Naphtha Reformate by Propylene Carbonate/Diethylene Glycol Mixed Solvent. **Ind. Eng. Chem., Res.**, 45, 5086-5097, 2006.

LARRIBA, M.; NAVARRO, P.; GARCÍA, J.; RODRÍGUEZ, F. Extraction of benzene, ethylbenzene, and xylenes from n-heptane using binary mixtures of [4empy][Tf2N] and [emim][DCA] ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, 380, 1–10, 2014.

LARRIBA, M.; NAVARRO, P.; GARCÍA, J.; RODRÍGUEZ, F. Liquid-liquid extraction of toluene from n-heptane by {[emim][TCM] + [emim][DCA]} binary ionic liquid mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, 364, 48-54, 2014b.



LARRIBA, M.; NAVARRO, P.; GARCÍA, J.; RODRÍGUEZ, F. Selective extraction of toluene from n-heptane using [emim][SCN] and [bmim][SCN] ionic liquids as solvents. **J. Chem. Thermodynamics**, 79, 266–271, 2014a.

LARRIBA, M.; NAVARRO, P.; GARCÍA, J.; RODRÍGUEZ, F. Separation of toluene from n-heptane, 2, 3-dimethylpentane, and cyclohexane using binary mixtures of [4empy][Tf2N] and [emim][DCA] ionic liquids as extraction solvents. **Separation and Purification Technology**, 120, 392–401, 2013.

LEE, S.; KIM, H. Liquid-Liquid Equilibria for the Ternary Systems Sulfolane + Octane + Benzene, Sulfolane + Octane + Toluene and Sulfolane + Octane + p-Xylene, **J. Chem. Eng. Data**, 40, 499–503, 1995.

LEE, S.; KIM, H. Liquid-Liquid Equilibria for the Ternary Systems Sulfolane + Octane + Benzene, Sulfolane + Octane + Toluene and Sulfolane + Octane + p-Xylene at Elevated Temperatures, **J. Chem. Eng. Data**, 43, 358–361, 1998.

LETCHER, T. M.; REDHI, G. G.; RADLOFF, S. E.; DOMANSKA, U. Liquid-Liquid Equilibria of the Ternary Mixtures with Sulfolane at 303.15 K, **J. Chem. Eng. Data**, 41, 634–638, 1996.

LIN, W. C.; KAO, N. H. Liquid-Liquid Equilibria of Octane + (Benzene or Toluene or m-Xylene) + Sulfolane at 323.15, 348.15 and 373.15 K, **J. Chem. Eng. Data**, 47, 1007–1011, 2002.

LIN, W. Liquid-Liquid Equilibria of Alkane (C<sub>10</sub>/C<sub>14</sub>) + sec-Butylbenzene + Sulfolane. **J. Chem. Eng. Data**, 56, 3122–312, 2011.

LIN, W.; TSAI, T.; LIN, T.; YANG, C. Influence of the Temperature on the Liquid-Liquid Equilibria of Heptane + Toluene + Sulfolane and Heptane + m-Xylene + Sulfolane. **J. Chem. Eng. Data**, 53, 760–764, 2008.

LOMTE, S. B.; BAWA, M. J.; LANDE, M. K.; ARBAD, B. R. Densities and viscosities of binary liquid mixtures of 2-butanone with branched alcohols at (293.15 to 313.15) K. **J. Chem. Eng. Data**, 54, 127–130, 2009.

LOPEZ, A.; JANNELLI, L.; SILVESTRI, L. Thermodynamic properties of binary mixtures involving sulfolane. 1 Excess volumes on mixing sulfolane and propionitrile, butyronitrile, and valeronitrile. **J. Chem. Eng. Data**, 27, 183–186, 1982.

MADURO, R. M. **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas contendo hidrocarbonetos aromáticos + hidrocarbonetos alifáticos + líquidos iônicos**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química Campinas, SP, 2009.

MAHMOUDI, J.; LOTFOLLAHI, M. N. (Liquid + liquid) equilibria of (sulfolane + benzene + n-hexane), (N-formylmorpholine + benzene + n-hexane), and (sulfolane + N-formylmorpholine + benzene + n-hexane) at temperatures ranging from (298.15 to 318.15) K: Experimental results and correlation. **J. Chem. Thermodynamics**, 42, 466–471, 2010a.

MAHMOUDI, J.; M. N. LOTFOLLAHI, Extraction of benzene from a narrow cut of naphtha via liquid-liquid extraction using pure-sulfolane and 2-propanol-sulfolane-mixed solvents. **Korean J. Chem. Eng.**, 27, 214-217, 2010.

MEINDERSMA, G. W.; HANSMEIER, A. R.; de HAAN, A. B. Ionic Liquids for Aromatics Extraction. Present Status and Future Outlook. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 49, 7530–7540, 2010.

MEINDERSMA, G. W.; PODT, A. J. G.; DE HAAN, A. B. Ternary liquid–liquid equilibria for mixtures of toluene + n-heptane + an ionic liquid. **Fluid Phase Equilibria**, 247, 158–168, 2006.

MEINDERSMA, G. W.; SIMONS, B. T. J.; DE HAAN, A. B. Physical properties of 3-methyl-N-butylpyridinium tetracyanoborate and 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tetracyanoborate and ternary LLE data of [3-mebupy]B(CN)<sub>4</sub> with an aromatic and an aliphatic hydrocarbon at T= 303.2 K and 328.2 K and p = 0.1 MPa. **J. Chem. Thermodynamics**, 43, 1628–1640, 2011a.

MEINDERSMA, W. G. W.; van ACKER, T.; de HAAN, A. B. Physical properties of 3-methyl-N-butylpyridinium tricyanomethanide and ternary LLE data with an aromatic and an aliphatic hydrocarbon at T = (303.2 and 328.2) K and p = 0.1 MPa. **Fluid Phase Equilibria**, 307, 30-38, 2011.

MICHEL, R. C. **Solubilidade de Macromoléculas**. Disponível em: <<http://www.ima.ufrj.br>>. Acesso em: 24 de março de 2015.

MIRKHANI, S. A.; VOSSOUGH, M.; PAZUKI, G. R.; SAFEKORDI, A. A.; HEYDARI, A.; AKBARI, J.; YAVARI, M. (Liquid + liquid) equilibrium for ternary mixtures of {heptane + aromatic compounds + [EMpy][ESO<sub>4</sub>]} at T = 298.15 K. **J. Chem. Thermodynamics**, 43, 1530–1534, 2011.

MOHSEN-NIA, M.; DOULABI, F. S. M. Separation of aromatic hydrocarbons (toluene or benzene) from aliphatic hydrocarbon (n-heptane) by extraction with ethylene carbonate. **J. Chem. Thermodynamics**, 42, 1281–1285, 2010.

MOHSEN-NIA, M.; DOULABI, F. S. M.; MANOUSIOUTHAKIS, V. I. (Liquid + liquid) equilibria for ternary mixtures of (ethylene glycol + toluene + n-octane). **J. Chem. Thermodynamics**, 40, 1269–1273, 2008.

MOHSEN-NIA, M.; MODARRESS, H.; DOULABI, F. (Liquid + liquid) equilibria for ternary mixtures of (methanol or ethanol + toluene or m-xylene + n-dodecane). **J. Chem. Thermodynamics**, 38, 158–164, 2006.

MOHSEN-NIA, M.; MODARRESS, H.; DOULABI, F.; BAGHERI, H. Liquid + liquid equilibria for ternary mixtures of (solvent + aromatic hydrocarbon + alkane). **J. Chem. Thermodynamics**, 37, 1111–1118, 2005.

MOHSEN-NIA, M.; MODARRESS, H.; DOULABI, F. S. M. Quaternary liquid–liquid equilibria for systems of {(water + methanol or ethanol) + m-xylene + n-dodecane}. **Fluid Phase Equilibria**, 239, 1–7, 2006.

MOHSEN-NIA, M.; PAIKAR, I. (Liquid + liquid) equilibria of ternary and quaternary systems containing n-hexane, toluene, m-xylene, propanol, sulfolane, and water at T = 303.15 K. **J. Chem. Thermodynamics**, 39, 1085–1089, 2007.

MONNERAT, S. M. **Desacidificação de Óleos Vegetais por Meio de Extração Líquido-Líquido: Determinação de dados de Equilíbrio**. Dissertação de Mestrado, FEA/UNICAMP, Campinas (1995).

MOTIN, M. A.; ALI, M. A.; SULTANA, S. Density and excess molar volumes of binary mixtures of sulfolane with methanol, n-propanol, n-butanol, and n-pentanol at 298.15–323.15K and atmospheric pressure. **Phys. Chem. Liq.**, 45,221–229, 2007.

NELDER, J. A.; MEAD, R. A simplex method for function minimization. **Computer Journal**. 7, 308-313, 1965.

NOVO, L. P. Determinação da relação dos parâmetros de solubilidade de Hansen de solventes orgânicos com a designificação organossolve de bagaço de cana-de-açúcar. 2012. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2012.

OMRANI, A.; ROSTAMI, A. A.; MOKHTARY, M. Densities and volumetric properties of 1,4-dioxane with ethanol, 3-methyl-1-butanol, 3-amino-1-propanol and 2-propanol binary mixtures at various temperatures. **J. Mol. Liq.**, 157, 18–24, 2010.

PANG, F.; SENG, C.; TENG, T.; IBRAHIM, M. H. Densities and viscosities of aqueous solutions of 1-propanol and 2-propanol at temperatures from 293.15 to 333.15 K. **J. Mol. Liq.**, 136,71–78, 2007.

PATWARI, M. K.; BACHU, R. K.; BOODIDA, S.; NALLANI, S. Densities, viscosities, and speeds of sound of binary liquid mixtures of sulfolane with ethyl acetate, n-propyl acetate, and n-butyl acetate at temperature of (303.15, 308.15, and 313.15) K. **J. Chem. Eng. Data**, 54, 1069–1072, 2009.

PEREIRO, A. B.; RODRIGUEZ, A. Application of the ionic liquid Ammoeng 102 for aromatic/aliphatic hydrocarbon separation. **J. Chem. Thermodynamics**, 41, 951–956, 2009.

PERIC, B.; SIERRA, J.; MARTIA, E.; CRUAÑAS, R.; GARAU, M. A.; AMING, J.; BOTTIN-WEBER, U.; STOLTE, S. (Eco)toxicity and biodegradability of selected protic and aprotic ionic liquids. **Journal of Hazardous Materials**, 261, 99–105, 2013.

POSTEL, S.; WESSEL, S.; KEIL, T.; EISELT, P.; WESSLING, M. Multicomponent mass transport in organic solvent nanofiltration with solvent mixtures. **Journal of Membrane Science**, 466, 361–369, 2014.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; DE AZEVEDO, E. G. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 3a. ed., Prentice Hall, 1999.

- RAPPEL, R.; GÓIS, L. M. N.; MATTEDI, S. Liquid-Liquid Equilibria Data for Systems containing Aromatic + Nonaromatic + Sulfolane at 308.15 and 323.15 K, **Fluid Phase Equil.**, 202, 263-276, 2002.
- RAWAT, B. S.; PRASAD, G. Liquid-Liquid Equilibria for Benzene-n-Heptane Systems with Triethylene Glycol, Tetraethylene Glycol, and Sulfolane Containing Water at Elevated Temperatures. **J. Chem. Eng. Data**, 25, 227-230, 1980.
- REDLICH, O.; KISTER, A. T. Thermodynamics of non-electrolyte solutions, x-y-t relations in a binary system. **Ind. Eng. Chem.**, 40,341–345, 1948.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases and Liquids**, 4. ed. Boston: McGraw-Hill, 1987.
- RENON, H; PRAUSNITZ, J. M. Local Compositions in Thermodynamics: Excess Functions for Liquid Mixtures. **AIChE J.**, 14, 135-144, 1968.
- RESA, J. M.; GONZALEZ, C.; GOENAGA, J. M. Temperature dependence of excess molar volumes of ethanol + water + ethyl acetate. **J. Solution Chem.**, 33, 169–198, 2004.
- SACCO, A.; PETRELLA, G.; CASTAGNOLO, M.; DELL'ATTI, A. Excess volumes and viscosity of water-sulfolane mixtures at 30, 40, and 50 °C. **Thermochim. Acta**, 44, 59–66, 1981.
- SACCO, A.; RAKSHIT, A. K. Thermodynamic and physical properties of binary mixtures involving sulfolane III. Excess volumes of sulfolane with each of nine alcohols. **J. Chem. Thermodyn.**, 7, 257–261, 1975.
- SAKAL, S. A.; SHEN, C.; LI, C. (Liquid + liquid) equilibria of {benzene + cyclohexane + two ionic liquids} at different temperature and atmospheric pressure. **J. Chem. Thermodynamics**, 49, 81–86, 2012.
- SALEH, M. A.; SHAMSUDDIN, M. A.; BEGUM, S. K. Density, viscosity and thermodynamic activation for viscous flow of water + sulfolane. **Phys. Chem. Liq.**, 44, 153–165, 2006.
- SALEM, A. B. S. H., Liquid-liquid equilibria for the systems triethylene glycol-toluene-heptane, propylenecarbonate-toluene-heptane and propylene carbonate-o-xylene-heptane. **Fluid Phase Equilibria**, 86, 351-361, 1993.
- SANTIAGO, R. S.; AZNAR, M. Liquid–liquid equilibria for quaternary mixtures of nonane + undecane + (benzene or toluene or m-xylene) + sulfolane at 298.15 and 313.15K. **Fluid Phase Equilibria**, 253, 137–141, 2007a.
- SANTIAGO, R. S.; AZNAR, M. Quinary liquid–liquid equilibria for mixtures of nonane + undecane + two pairs of aromatics (benzene/toluene/m-xylene) + sulfolane at 298.15 and 313.15 K. **Fluid Phase Equilib.**, 259, 71–76, 2007b.

SARKAR, B. K.; CHOUDHURY, A.; SINHA, B. Excess Molar Volumes, Excess Viscosities and Ultrasonic Speeds of Sound of Binary Mixtures of 1,2-Dimethoxyethane with Some Aromatic Liquids at 298.15 K. **J. Solution Chem.**, 41, 53-74, 2012.

SHAH, M. R.; YADAV, G. D. Prediction of liquid-liquid equilibria of (aromatic + aliphatic + ionic liquid) systems using the Cosmo-SAC model. **J. Chem. Thermodynamics**, 49, 62–69, 2012.

SHARIPOV, A. K. Oxides of organic sulfides for refining and petrochemistry. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, 37, 62-72, 2001.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

STRAGEVITCH, L.; d'AVILA, S. G. Application of a Generalised Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data. **Brazilian Journal of Chemical Engineering.**, 14, 41-52, 1997.

SOLOMONS, T.W.G.; FRYHLE, C. B. Química Orgânica, vol. 1 e 2, 9a edição, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos – LTC, 2009.

SUN, T.; TEJA, A. S. Density, Viscosity, and Thermal Conductivity of Aqueous Ethylene, Diethylene, and Triethylene Glycol Mixtures between 290 and 450 K. **J. Chem. Eng. Data**, 48, 198–202, 2003.

TILSTAM, U. Sulfolane: A Versatile Dipolar Aprotic Solvent. **Org. Process Res. Dev.**, 16, 1273–1278, 2012.

TÔRRES, R. B.; MARCHIORE, A. C. M.; VOLPE, P. L. O. Volumetric Properties of Binary Mixtures of (water +organic solvents) at Temperatures between  $T = 288.15$  K and  $T = 303.15$  K at  $P = 0.1$  MPa. **J. Chem. Thermodyn.**, 38, 526–541, 2006.

TREYBAL, R. E. **Mass-Transfer operations**. 3rd. ed. New York: McGraw-Hill, c1980. 784p.

TRIPATHI, R. P.; RAM, A. R.; RAO, P. B. Liquid-Liquid Equilibria in Ternary Systems Toluene – n-Heptane – Sulfolane, **J. Chem. Eng. Data**, 20, 261-264, 1975.

TSAI, C.; SORIANO, A. N.; LI, M. Vapour pressures, densities, and viscosities of the aqueous solutions containing (triethylene glycol or propylene glycol) and (LiCl or LiBr). **J. Chem. Thermodyn.**, 41, 623–631, 2009.

TURNER, M. B.; SPEAR, S. K.; HOLBREY, J. D.; ROGERS, R. D. Production of bioactive cellulose films reconstituted from ionic liquids, **Biomacromolecules**, 5, 1379–1384, 2004.

UOP – A Honeywell Company, Disponível em: <[www.uop.com/aromatics/3000.html](http://www.uop.com/aromatics/3000.html)>  
Acesso: 10 de maio de 2014.

- VALDERRAMA, J. O.; ROJAS, R. E. Critical properties of ionic liquids, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 48, 6890–6900, 2009.
- VALTZ, A.; TEODORESCU, M.; WICHTERLE, I.; RICHON, D. Liquid densities and excess molar volumes for water + diethylene glycolamine, and water, methanol, ethanol, 1-propanol + triethylene glycol binary systems at atmospheric pressure and temperatures in the range of 283.15–363.15 K. **Fluid Phase Equilib.**, 215, 129–142, 2004.
- VARMA, N. R.; RAMALINGAM, A.; BANERJEE, T. Experiments, correlations and COSMO-RS predictions for the extraction of benzothiophene from n-hexane using imidazolium-based ionic liquids. **Chemical Engineering Journal**, 166, 30–39, 2011.
- WANG, W.; GOU, Z.; ZHU, S. Liquid–Liquid Equilibria for Aromatics Extraction systems with Tetraethylene Glycol. **J. Chem. Eng. Data**, 43, 81–83, 1998.
- WANG, Z.; XIA, S.; MA, P. (Liquid + liquid) equilibria for the ternary system of (N-formylmorpholine + ethylbenzene + 2,2,4-trimethylpentane) at temperatures (303.15, 313.15, and 323.15) K. **Fluid Phase Equilibria**, 328, 25–30, 2012.
- YANG, C.; MA, P.; ZHOU, Q. Excess molar volumes and viscosities of binary mixtures of sulfolane with benzene, toluene, ethylbenzene, p-xylene, o-xylene, and m-xylene at 303.15 and 323.15 K and atmospheric pressure. **J. Chem. Eng. Data**, 49, 881–885, 2004.
- YANG, C.; YU, W.; MA, P. Densities and viscosities of binary mixtures of ethylbenzene + n-methyl-2-pyrrolidone, ethylbenzene + sulfolane, and styrene + octane from (303.15 to 353.15) K and atmospheric pressure. **J. Chem. Eng. Data**, 50, 1197–1203, 2005.
- YU, Y. X.; LIU, J. G.; GAO, G. H. Isobaric vapor-liquid equilibria and excess volumes for the binary mixtures water + sulfolane, water + tetraethylene glycol, and benzene + tetraethylene glycol. **J. Chem. Eng. Data**, 45, 570–574, 2000.
- YU, Y.; LI, Y. Excess molar volumes of sulfolane in binary mixtures with six aromatic hydrocarbons at 298.15 K. **Fluid Phase Equilib.**, 147, 207–213, 1998.
- ZHANG, Z. C. Catalysis in ionic liquids, **Adv. Catal.**, 49, 153–237, 2006.
- ZHOU, T.; WANG, Z.; CHEN, L.; YE, Y.; QI, Z.; FREUND, H.; SUNDMACHER, K. Evaluation of the ionic liquids 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate as a solvent for the extraction of benzene from cyclohexane: (Liquid + liquid) equilibria. **J. Chem. Thermodynamics**, 48, 145–149, 2012.

## PUBLICAÇÕES

No decorrer dos quatro anos de doutorado alguns trabalhos foram publicados em periódicos internacionais e em congressos nacionais e internacionais:

MESQUITA, F. M. R.; PINHEIRO, R. S.; de SANT'ANA, H. B.; SANTIAGO-AGUIAR, R. S. Removal of Aromatic Hydrocarbons from Hydrocarbons Mixture Using Glycol at 303.15 K and 333.15 K and Atmospheric Pressure: Experimental and Calculated Data by NRTL and UNIQUAC Models. **Fluid Phase Equilibria**, v. 387, p. 135-142, 2015.

MESQUITA, F. M. R.; FEITOSA, F. X.; SANTIAGO-AGUIAR, R. S.; de SANT'ANA, H. B. Experimental Density Data and Excess Molar Volumes of Coconut Biodiesel + N-Hexadecane and Coconut Biodiesel + Diesel at Different Temperatures, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31 (2), p. 543-551, 2014.

MESQUITA, F. M. R.; FEITOSA, F. X.; AZNAR, M.; de SANT'ANA, H. B.; SANTIAGO-AGUIAR, R. S. Volumetric and Transport Properties of Binary Mixtures of Sulfolane + Alcohols and Sulfolane + Glycols at Different Temperatures, **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 59 (7), p. 2196–2206, 2014.

MESQUITA, F. M. R.; EVANGELISTA, N. S.; de SANT'ANA, H. B.; SANTIAGO-AGUIAR, R. S. Liquid-Liquid Equilibrium for the Glycerol + Alcohol + Coconut Biodiesel System at Different Temperatures and Atmospheric Pressure, **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 57, p. 3557-3562, 2012.

MESQUITA, F. M. R.; FEITOSA, F. X.; do CARMO, F. R.; SANTIAGO-AGUIAR, R. S., de SANT'ANA, H. B. Viscosities and Viscosity Deviations of Binary Mixtures of Biodiesel + Petrodiesel (or N-Hexadecane) at Different Temperatures, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n. 3, p. 653-664, 2012.

MESQUITA, F. M. R.; BESSA, A. M. M.; de LIMA, D. D.; de SANT'ANA, H. B.; SANTIAGO-AGUIAR, R. S. Liquid-Liquid Equilibria of Systems Containing

Cottonseed Biodiesel + Glycerol + Ethanol at 293.15, 333.15 and 333.15 K, **Fluid Phase Equilibria**, v. 318, p. 51-55, 2012.

MESQUITA, F. M. R.; FEITOSA, F. X.; SOMBRA, N. E.; SANTIAGO-AGUIAR, R. S., de SANT'ANA, H. B. Liquid-Liquid Equilibrium for Ternary Mixtures of Biodiesel (Soybean or Sunflower) + Glycerol + Ethanol at Different Temperatures, **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, p. 4061-4067, 2011.

MESQUITA, F. M. R.; FEITOSA, F. X.; SANTIAGO-AGUIAR, R. S., de SANT'ANA, H. B. Density, Excess Volumes, and Partial Volumes of Binary Mixtures of Soybean Biodiesel + Diesel and Soybean Biodiesel + Hexadecane at Different Temperatures and Atmospheric Pressure. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, p. 153-157, 2011.

MESQUITA, F.M. R.; PINHEIRO, R. S.; BESSA, A. M. M.; de SANT'ANA, H. B.; SANTIAGO-AGUIAR, R. S. Extração De Hidrocarbonetos Aromáticos Via Extração Líquido-Líquido: Dados Experimentais E Modelagem Termodinâmica. In: **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2014, FLORIANOPOLIS. XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUIMICA, 2014.

MESQUITA, F. M. R.; FEITOSA, F. X.; de SANT'ANA, H. B.; AZNAR, M.; de SANTIAGO-AGUIAR, R. S. Study of Physical Properties of Binary Mixtures of Sulfolane + 2-Butanol (or + 2-propanol) At Different Temperatures. In: 2013 **AICHe Annual Meeting**, 2013, San Francisco. 2013 AICHe Annual Meeting, 2013.

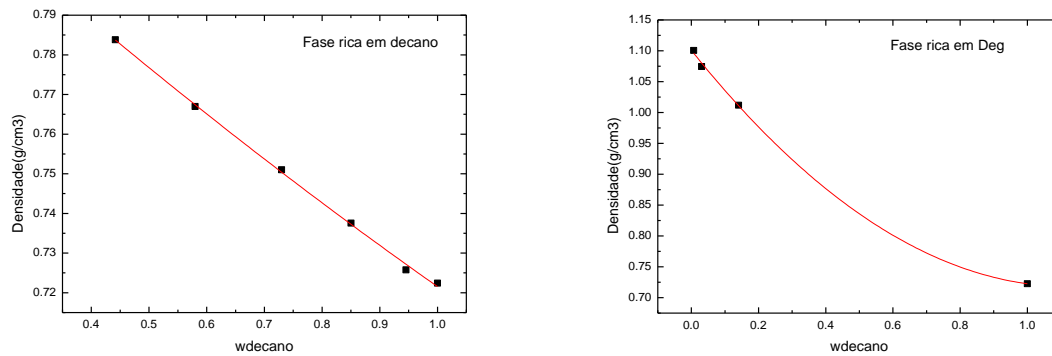
MESQUITA, F. M. R.; FEITOSA, F. X.; de SANT'ANA, H. B.; AZNAR, M.; de SANTIAGO-AGUIAR, R. S. Physical properties of Binary Mixtures of Sulfolane + Alcohols at Different Temperatures. In: **Petrophase 2013 Conference**, 2013, Rueil-Malmaison. Petrophase 2013 Conference, 2013.



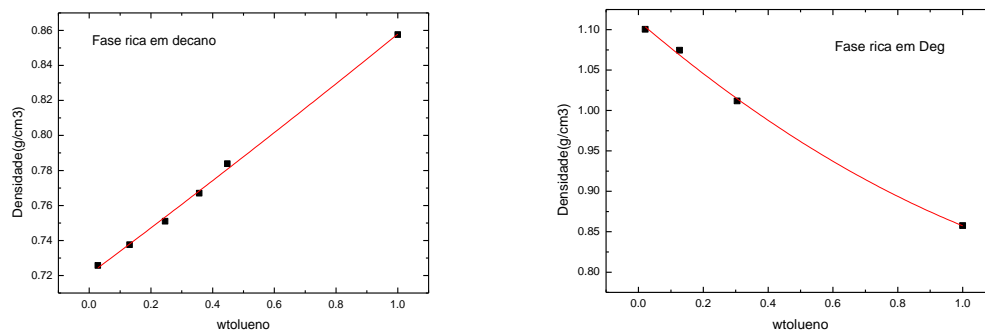
## **Apêndices**

**APÊNDICES A -** Curvas de calibração dos sistemas ternários contendo decano + tolueno + solventes a  $T = (303,15 \text{ e } 333,15) \text{ K}$

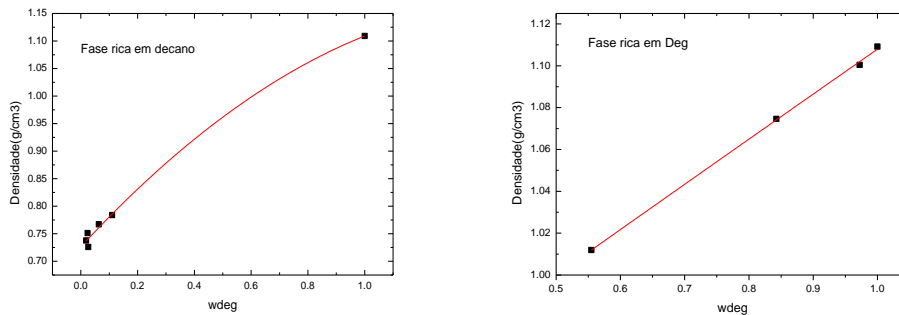
**Figura A. 1** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de decano para o sistema decano + tolueno + DEG a 303,15 K



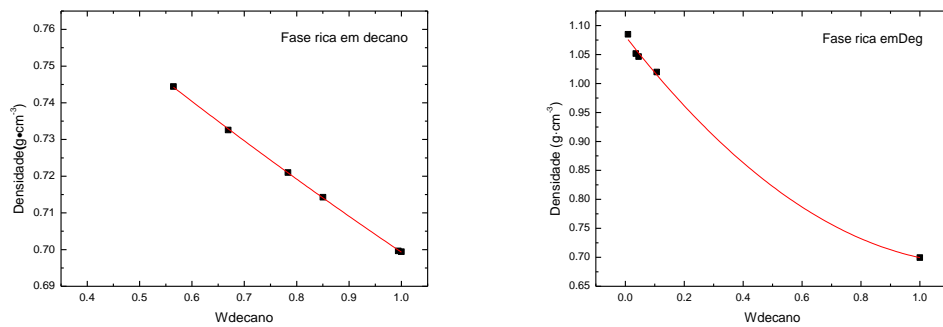
**Figura A. 2** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de tolueno para o sistema decano + tolueno + DEG a 303,15 K



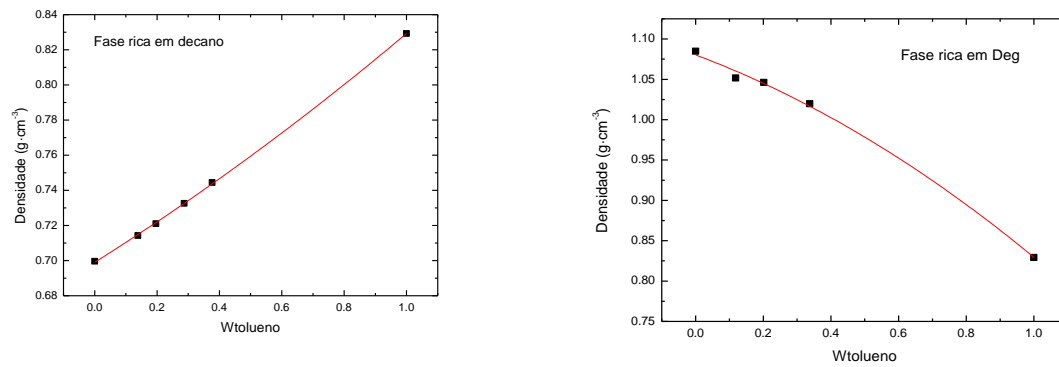
**Figura A. 3** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de DEG para o sistema decano + tolueno + DEG a 303,15 K



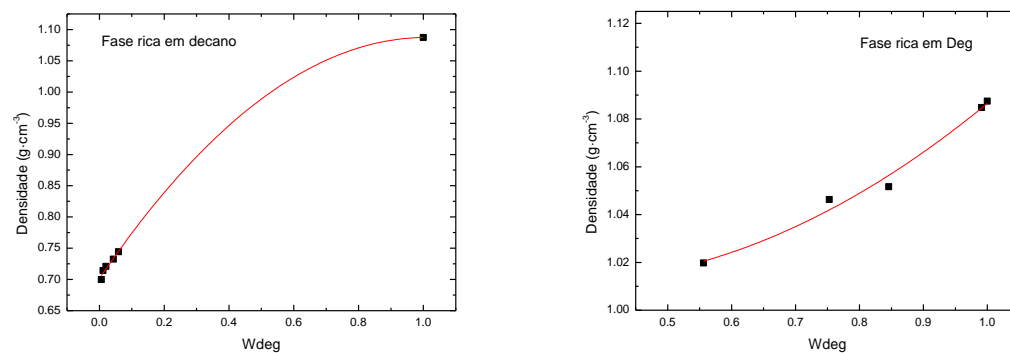
**Figura A. 4** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de decano para o sistema decano + tolueno + DEG a 333,15 K



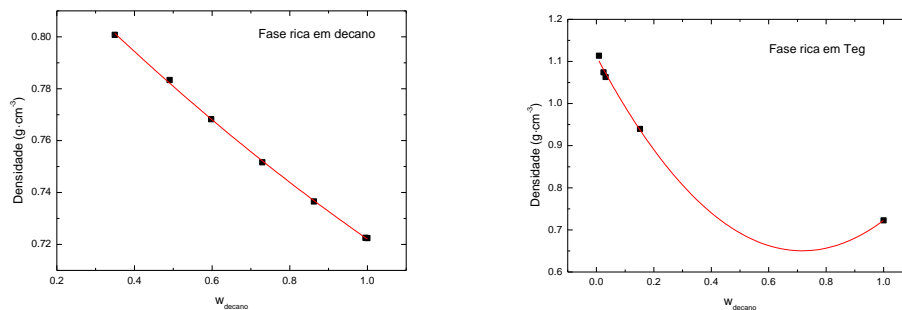
**Figura A. 5** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de tolueno para o sistema decano + tolueno + DEG a 333,15 K



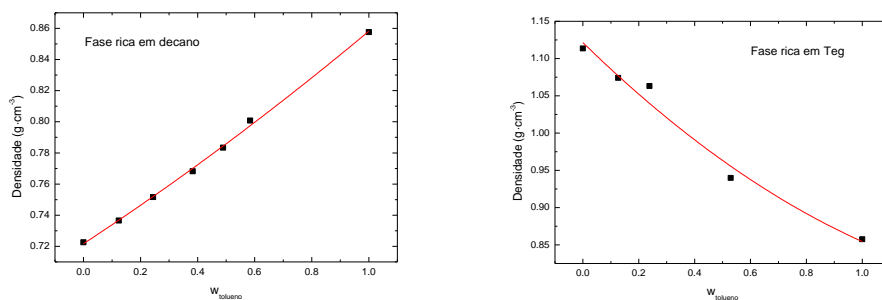
**Figura A. 6** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de DEG para o sistema decano + tolueno + DEG a 333,15 K



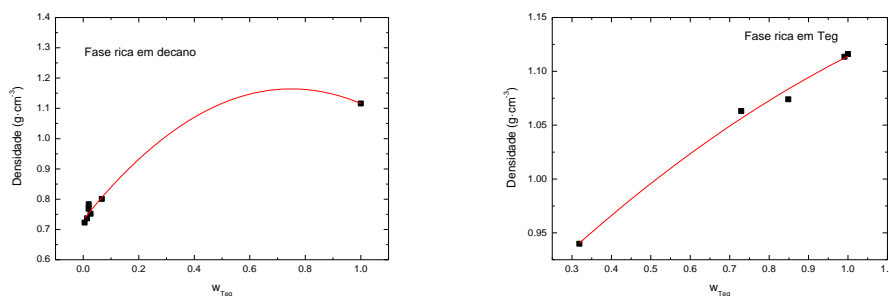
**Figura A. 7** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de decano para o sistema decano + tolueno + TEG a 303,15 K



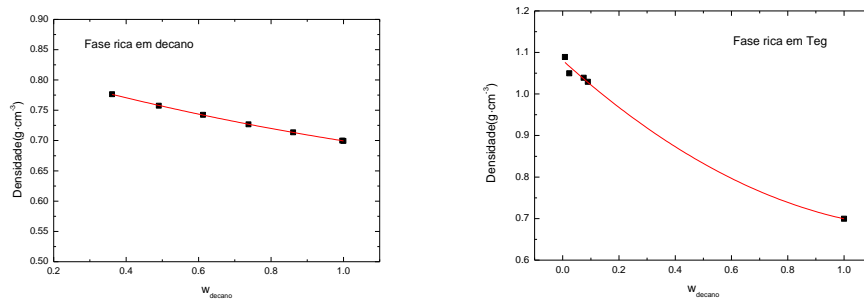
**Figura A. 8** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de tolueno para o sistema decano + tolueno + TEG a 303,15 K



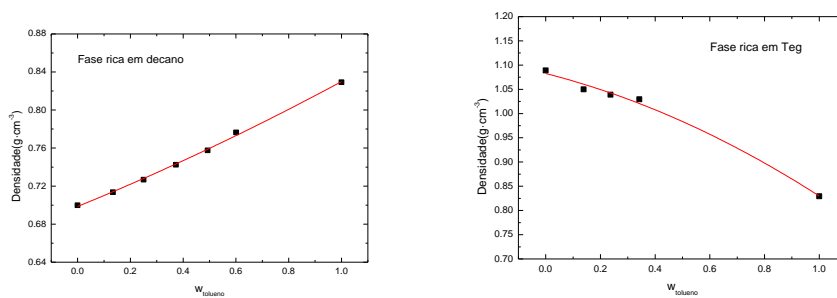
**Figura A. 9** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de TEG para o sistema decano + tolueno + TEG a 303,15 K



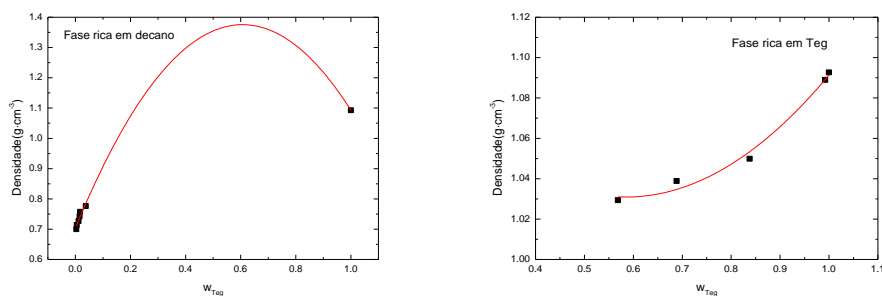
**Figura A. 10** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de decano para o sistema decano + tolueno + TEG a 333,15 K



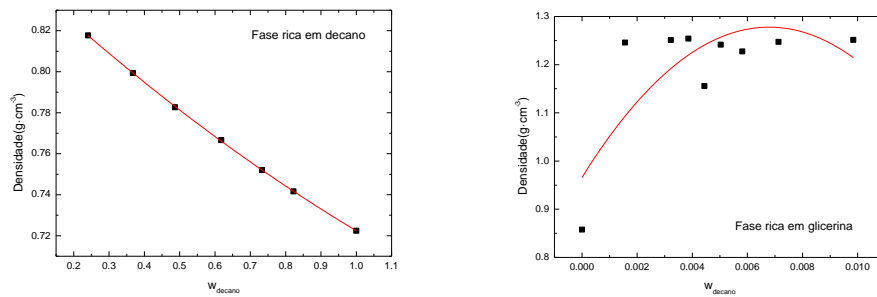
**Figura A. 11** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de tolueno para o sistema decano + tolueno + TEG a 333,15 K



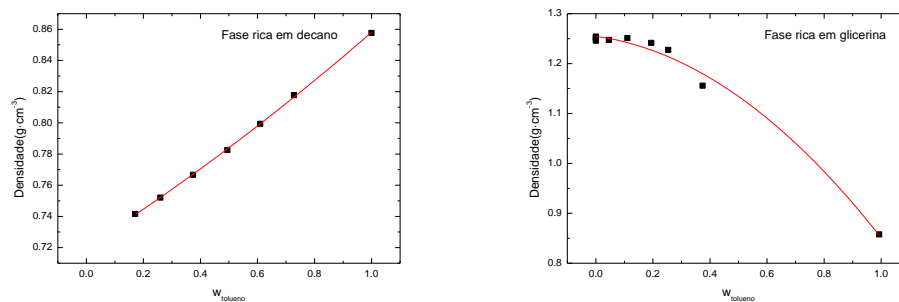
**Figura A. 12** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de TEG para o sistema decano + tolueno + TEG a 333,15 K



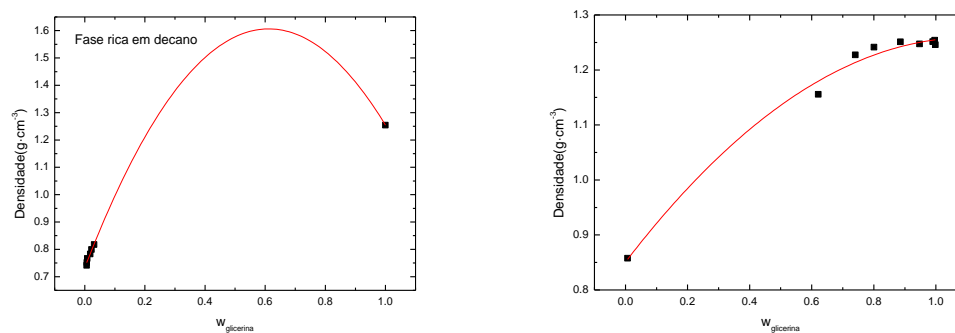
**Figura A. 13** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de decano para o sistema decano + tolueno + glicerina a 303,15 K



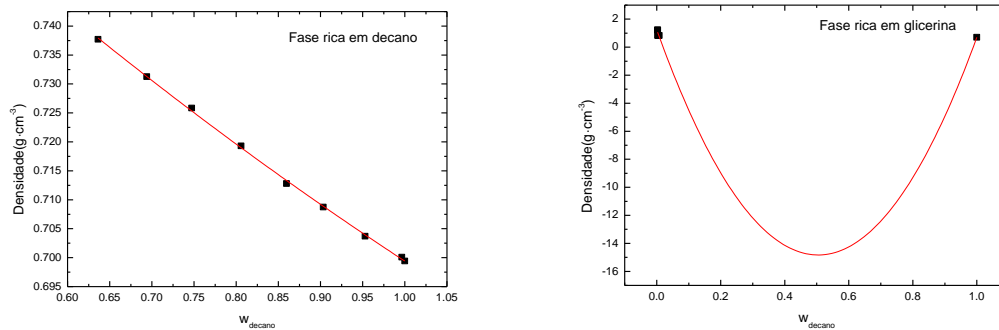
**Figura A. 14** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de tolueno para o sistema decano + tolueno + glicerina a 303,15 K



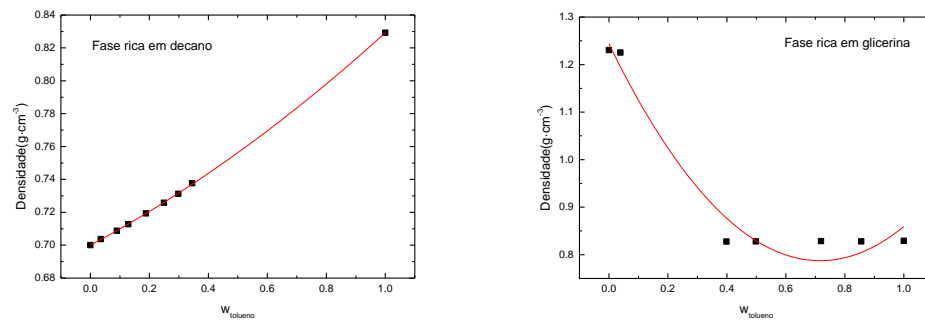
**Figura A. 15** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de glicerina para o sistema decano + tolueno + glicerina a 303,15 K



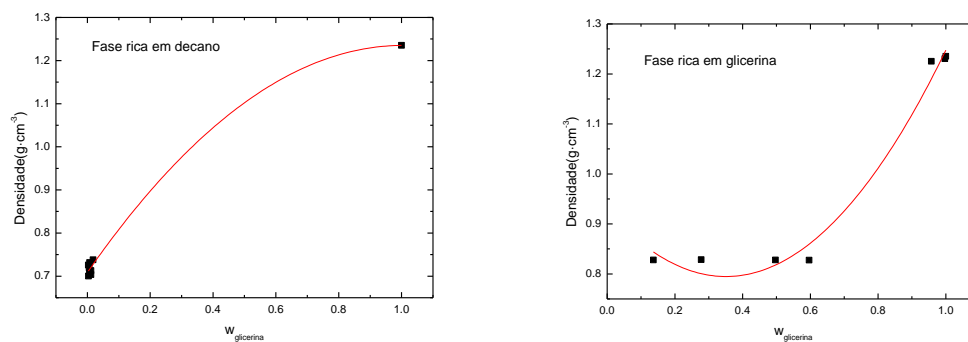
**Figura A. 16** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de decano para o sistema decano + tolueno + glicerina a 333,15 K



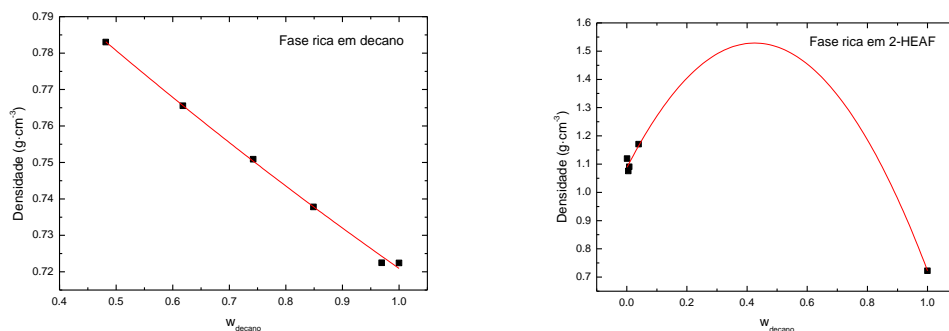
**Figura A. 17** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de tolueno para o sistema decano + tolueno + glicerina a 333,15 K



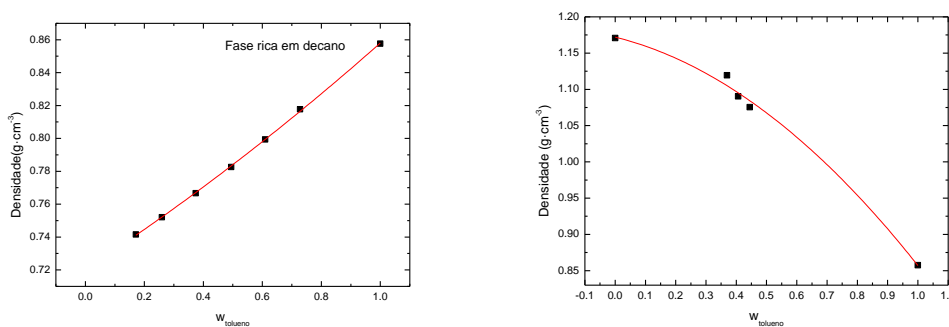
**Figura A. 18** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de glicerina para o sistema decano + tolueno + glicerina a 333,15 K



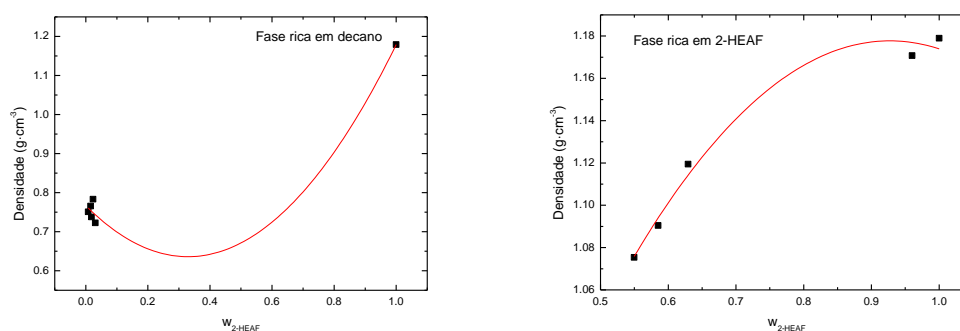
**Figura A. 19** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de decano para o sistema decano + tolueno + 2-HEAF a 303,15 K



**Figura A. 20** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de tolueno para o sistema decano + tolueno + 2-HEAF a 303,15 K

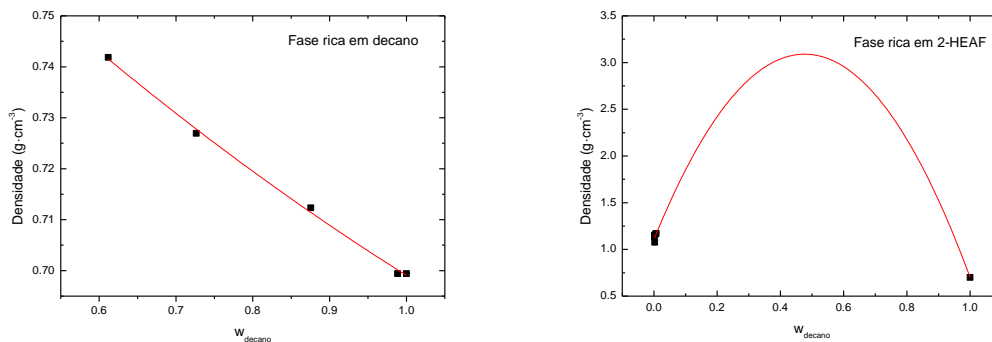


**Figura A. 21** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de 2-HEAF para o sistema decano + tolueno + 2-HEAF a 303,15 K

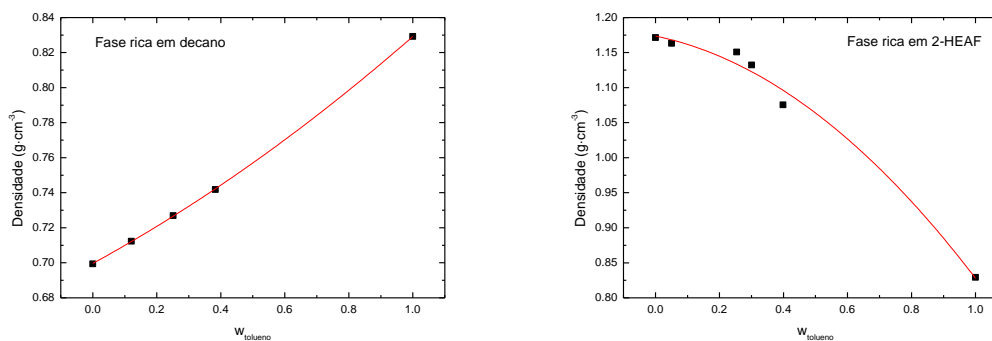




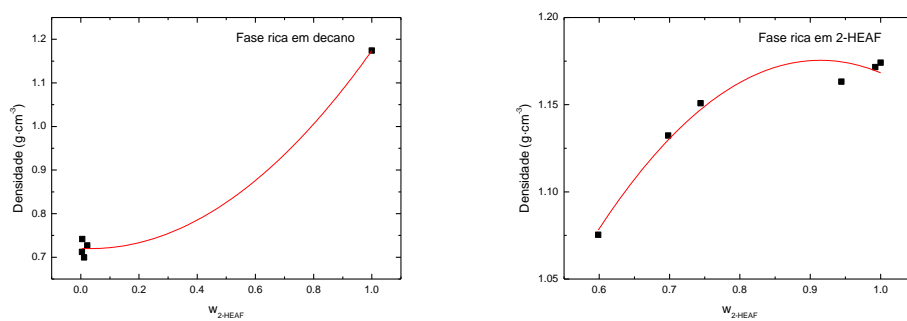
**Figura A. 22** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de decano para o sistema decano + tolueno + 2-HEAF a 333,15 K



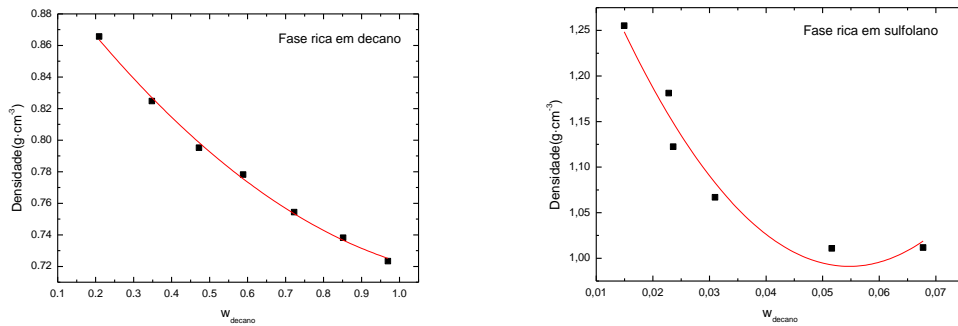
**Figura A. 23** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de tolueno para o sistema decano + tolueno + 2-HEAF a 333,15 K



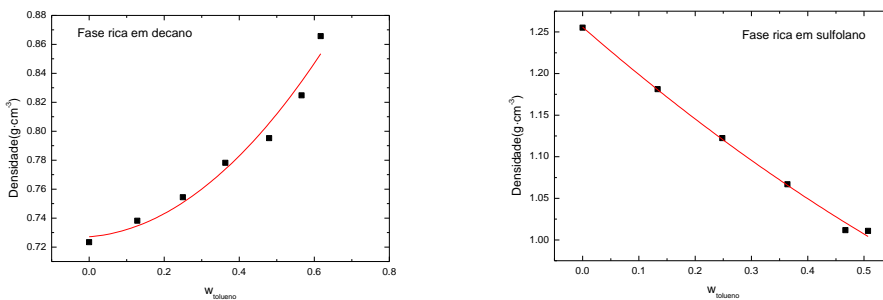
**Figura A. 24** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de 2-HEAF para o sistema decano + tolueno + 2-HEAF a 333,15 K



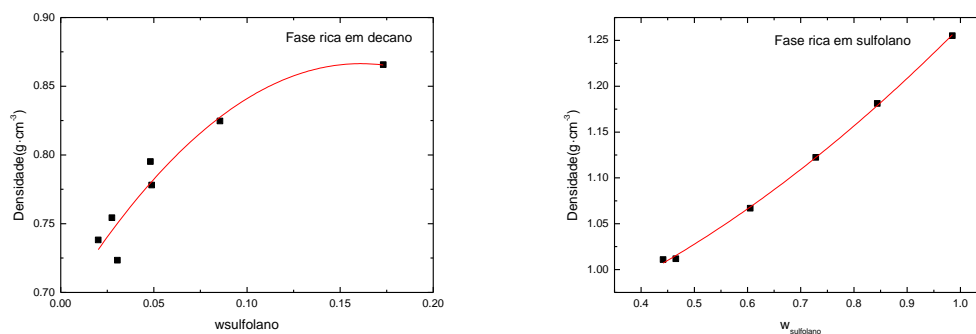
**Figura A. 25** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de decano para o sistema decano + tolueno + sulfolano a 303,15 K



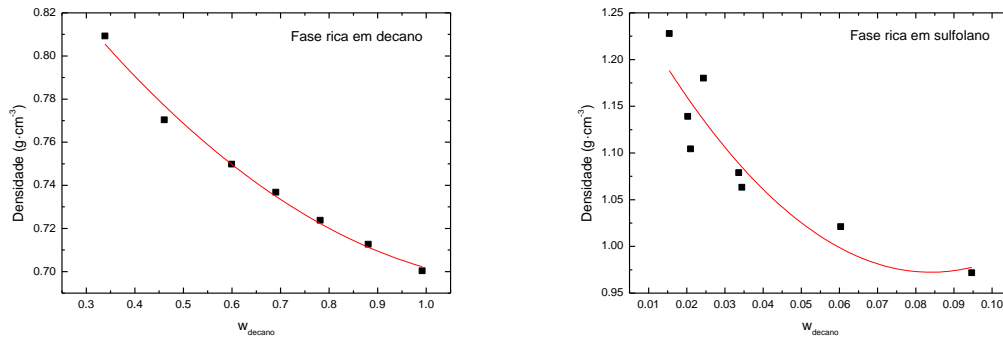
**Figura A. 26** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de tolueno para o sistema decano + tolueno + sulfolano a 303,15 K



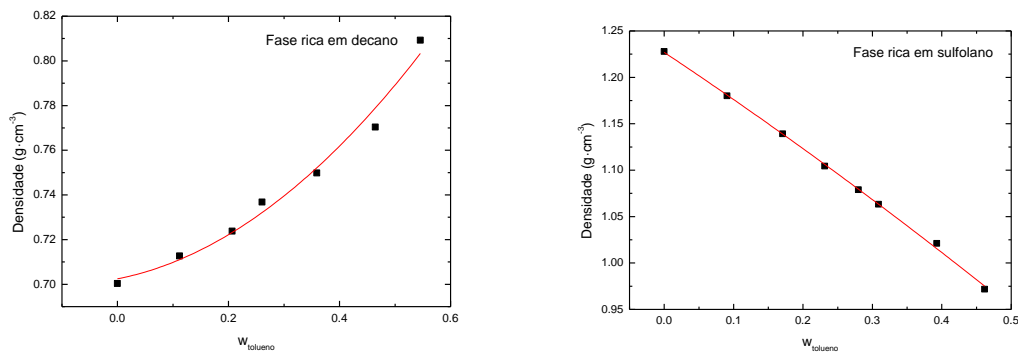
**Figura A. 27** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de sulfolano para o sistema decano + tolueno + sulfolano a 303,15 K



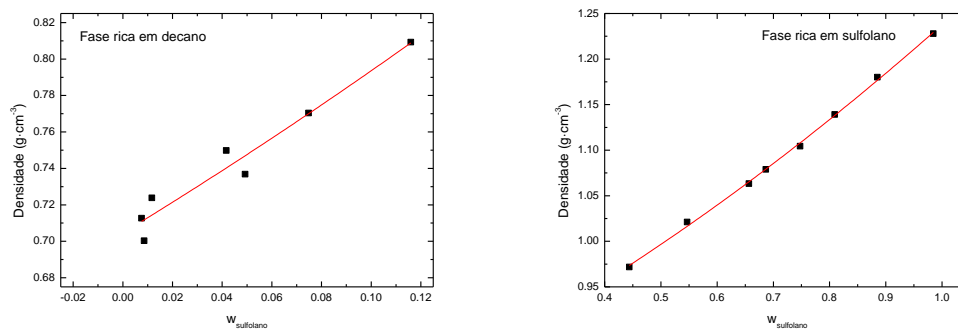
**Figura A. 28** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de decano para o sistema decano + tolueno + sulfolano a 333,15 K



**Figura A. 29** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de tolueno para o sistema decano + tolueno + sulfolano a 333,15 K



**Figura A. 30** – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica de sulfolano para o sistema decano + tolueno + sulfolano a 333,15 K



**APÊNDICES B** – Parâmetros ajustáveis obtidos do ajuste polinomial das curvas de calibração obtidos a partir da equação mostrada abaixo:

$$\rho = ax^2 + bx + c$$

**Tabela B. 1** - Parâmetros ajustáveis para o sistema decano + tolueno + dietilenoglicol a 303,15 K e 333,15 K

<b>Decano + tolueno + dietilenoglicol a 303,15 K</b>			
<i>Fase rica em decano</i>			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Decano	0,84001	-0,13447	0,01602
Tolueno	0,72068	0,13154	0,00568
DEG	0,72648	0,55834	-0,17566
<i>Fase rica em DEG</i>			
Decano	1,10067	-0,68086	0,30264
Tolueno	1,11074	-0,34299	0,08970
DEG	0,89076	0,21997	-0,00277
<b>Decano + tolueno + dietilenoglicol a 333,15 K</b>			
<i>Fase rica em decano</i>			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Decano	0,81156	-0,12812	0,01583
Tolueno	0,69906	0,11137	0,01886
DEG	0,70146	0,76340	-0,37741
<i>Fase rica em DEG</i>			
Decano	1,08189	-0,65594	0,27351
Tolueno	1,08025	-0,15659	-0,09416
DEG	1,02724	-0,10159	0,16088

**Tabela B. 2** - Parâmetros ajustáveis para o sistema decano + tolueno + trietilenoglicol a 303,15 K e 333,15 K

<b>Decano + tolueno + trietilenoglicol a 303,15 K</b>			
<i>Fase rica em decano</i>			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Decano	0,85354	-0,15904	0,02756
Tolueno	0,72171	0,12017	0,01631
TEG	0,73224	1,15263	-0,76884
<i>Fase rica em TEG</i>			
Decano	1,1122	-1,28862	0,8989
Tolueno	1,12144	-0,36566	0,09871
TEG	0,8269	0,38839	-0,10131
<b>Decano + tolueno + trietilenoglicol a 333,15 K</b>			
<i>Fase rica em decano</i>			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Decano	0,83448	-0,1759	0,04094
Tolueno	0,6986	0,11326	0,01805
TEG	0,70357	2,2156	-1,82651
<i>Fase rica em TEG</i>			
Decano	1,08076	-0,61102	0,22969
Tolueno	1,08261	-0,14339	-0,1094
TEG	1,15104	-0,41072	0,35109

**Tabela B. 3** - Parâmetros ajustáveis para o sistema decano + tolueno + glicerina a 303,15 K e 333,15 K

<b>Decano + tolueno + glicerina a 303,15 K</b>			
<i>Fase rica em decano</i>			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Decano	0,85482	-0,16155	0,02917
Tolueno	0,72045	0,11684	0,02072
Glicerina	0,7327	2,85687	-2,33539
<i>Fase rica em glicerina</i>			
Decano	0,96612	91,88287	-6770,24208
Tolueno	1,25455	-0,07821	-0,32548
Glicerina	0,85081	0,73496	-0,33088
<b>Decano + tolueno + glicerina a 333,15 K</b>			
<i>Fase rica em decano</i>			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Decano	0,82422	-0,15452	0,02971
Tolueno	0,70002	0,09600	0,03322
Glicerina	0,70855	1,04767	-0,52103
<i>Fase rica em glicerina</i>			
Decano	1,25177	-63,76727	63,21493
Tolueno	1,24358	-1,27392	0,88953
Glicerina	0,92689	-0,75304	1,07359

**Tabela B. 4** - Parâmetros ajustáveis para o sistema decano + tolueno + 2-HEAF a 303,15 K e 333,15 K

<b>Decano + tolueno + 2-HEAF a 303,15 K</b>			
<i>Fase rica em decano</i>			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Decano	0,85148	-0,15256	0,02201
Tolueno	0,72252	0,10825	0,02686
2-HEAF	0,7666	-0,79373	1,20612
<i>Fase rica em 2-HEAF</i>			
Decano	1,08651	2,07867	-2,44274
Tolueno	1,17202	-0,10282	-0,21219
2-HEAF	0,56299	1,32581	-0,71485
<b>Decano + tolueno + 2-HEAF a 333,15 K</b>			
<i>Fase rica em decano</i>			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Decano	0,83188	-0,17114	0,03834
Tolueno	0,69966	0,09982	0,02971
2-HEAF	0,7204	-0,03211	0,48577
<i>Fase rica em 2-HEAF</i>			
Decano	1,1065	8,32174	-8,72881
Tolueno	1,17361	-0,09345	-0,25231
2-HEAF	0,35779	1,78889	-0,97843

**Tabela B. 5** - Parâmetros ajustáveis para o sistema decano + tolueno + sulfolano a 303,15 K e 333,15 K

<b>Decano + tolueno + sulfolano a 303,15 K</b>			
<i>Fase rica em decano</i>			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Decano	0,92846	-0,33743	0,13173
Tolueno	0,72709	0,02	0,29937
Sulfolano	0,68979	2,19238	-6,80199
<i>Fase rica em sulfolano</i>			
Decano	1,47877	-17,83103	162,99034
Tolueno	1,25585	-0,58825	0,18126
Sulfolano	0,90127	0,14176	0,22198
<b>Decano + tolueno + sulfolano a 333,15 K</b>			
<i>Fase rica em decano</i>			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Decano	0,90645	-0,34613	0,14143
Tolueno	0,70245	0,04888	0,70245
Sulfolano	0,70458	0,83118	0,58708
<i>Fase rica em sulfolano</i>			
Decano	1,29632	-7,71768	45,97026
Tolueno	1,2269	-0,4981	-0,1025
Sulfolano	0,81925	0,29111	0,1273