

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ – UEM
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE
N-HEPTANO/TOLUENO NA PRESENÇA DE MISTURA DE
SOLVENTES E SAIS INORGÂNICOS**

Beatriz Fernanda Bonfim de Souza
Eng^a de Alimentos, UTFPR, 2016.
Orientador: Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho
Coorientadora: Prof.^a. Dr^a. Stéphani
Caroline Beneti.

**Maringá – PR – Brasil
Julho de 2018**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ – UEM
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE
N-HEPTANO/TOLUENO NA PRESENÇA DE MISTURA DE
SOLVENTES E SAIS INORGÂNICOS**

Dissertação de Mestrado submetida à
Universidade Estadual de Maringá, como
parte dos requisitos necessários à obtenção
do Grau de Mestre em Engenharia Química,
área de Desenvolvimento de Processos

**Maringá – PR – Brasil
Julho de 2018**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

S729e Souza, Beatriz Fernanda Bonfim de
Estudo do equilíbrio líquido-líquido de n-
heptano/tolueno na presença de mistura de solventes
e sais inorgânicos / Beatriz Fernanda Bonfim de
Souza. -- Maringá, 2018.
54 f. : figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho.
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Stéphanie
Caroline
Beneti.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-
Graduação Engenharia Química, 2018.

1. Hidrocarbonetos. 2. Extração. 3. Seletividade.
4. Equilíbrio líquido-líquido. I. Cardozo Filho,
Lúcio, orient. II. Beneti, Stéphanie Caroline,
coorient. III. Universidade Estadual de Maringá.
Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação
Engenharia Química. IV. Título.

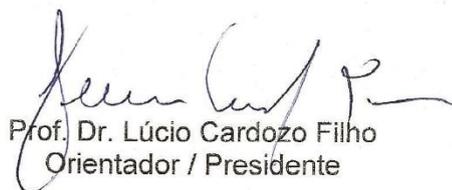
CDD 23.ed. 661.81

Gláucia Volponi de Souza - CRB9/948

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Beatriz Fernanda Bonfim de Souza perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 26 de julho de 2018.

COMISSÃO JULGADORA


Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho
Orientador / Presidente


Prof.ª Dr.ª Stéphanie Caroline Beneti
Coorientadora


Prof. Dr. José da Paixão Lopes dos Santos
Membro


Prof. Dr. André Zuber
Membro

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus avós maternos, Raimundo Bonfim (*in memoriam*) e Antonia Ap^a Jorge Bonfim e avós paternos José Naves de Souza Filho (*in memoriam*) e Tereza Martins de Souza (*in memoriam*) pela existência de meus pais, Sonia e João, pois sem eles este trabalho e muitos dos meus sonhos não se realizariam.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me guiar e me dar forças nessa árdua caminhada.

Aos meus pais, Sonia e João, por serem meus maiores incentivadores, exemplos de força e coragem e pelo apoio incondicional sem o qual eu jamais seria o que sou hoje.

Aos meus irmãos, Laís e João Gabriel e a todos os meus familiares que torcem e vibram com as minhas conquistas.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho, por acreditar no meu potencial, pelo suporte prestado e orientação.

A minha coorientadora, Prof^a. Dr^a. Stéphanie Caroline Beneti, por toda ajuda, amizade, paciência e conhecimentos compartilhados desde a minha graduação até aqui.

A Prof^a. Dr^a. Andréia Fátima Zanette por ter me ensinado com muita paciência tudo o que sei sobre cromatografia a gás.

Ao Prof. Dr. André Zuber por sua disposição e ajuda para que esse trabalho pudesse ser realizado.

Ao meu namorado e amigo Bruno, por me motivar a ser melhor, pela paciência nos dias ruins e acima de tudo por nunca me deixar desistir.

Aos meus amigos de mestrado, Stephanie, Stefani, Alana e Fabrício, por todos os dias e noites de estudos, pelas risadas compartilhadas e apoio em momentos críticos.

Aos meus amigos de laboratório, Jonas, Roberta, Helen, Jean, Jéssica, Gryele e os demais que passaram por lá, pelo apoio, conhecimentos e dicas compartilhadas, e não menos importante, os cafés diários.

As minhas queridas amigas de faculdade, Karine, Valriane, Thais e Mayara por se fazerem presentes em todas as etapas da minha vida, sempre me apoiando e me fazendo rir.

A Universidade Estadual de Maringá pelos subsídios.

Ao Departamento de Engenharia Química e Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Enfim, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

*“O importante é não parar de questionar,
a curiosidade tem sua própria razão de existir.”
(Albert Einstein)*

ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE N-HEPTANO/TOLUENO NA PRESENÇA DE MISTURA DE SOLVENTES E SAIS INORGÂNICOS

AUTOR: BEATRIZ FERNANDA BONFIM DE SOUZA

ORIENTADOR: PROF. DR. LÚCIO CARDOZO FILHO

COORIENTADORA: PROF^a DR^a STÉPHANI CAROLINE BENETI

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020- 900 – Maringá – PR, Brasil, defendida em 26 de julho de 2018. 64p.

RESUMO

A classe de hidrocarbonetos aromáticos é uma das mais importantes na indústria petroquímica. Como encontram-se em mistura multicomponente com os alifáticos, a separação representa um enorme desafio, dado a proximidade de seus pontos de ebulição, sendo que a extração líquido-líquido representa uma boa alternativa, comparada a destilação convencional. Deste modo, buscou-se neste trabalho a obtenção de dados de equilíbrio líquido-líquido de n-heptano/tolueno na presença de amida/sais de tiocianato e amida/glicol/tiocianato de potássio em duas temperaturas. Verificou-se que na temperatura de 25°C houve aumento de seletividade utilizando sais de tiocianato de sódio quando comparados ao tiocianato de potássio, porém em 40°C, as seletividades diminuíram em ambos sistemas. Já o sistema contendo amida/glicol/sal em razões molares diferentes, não representou dados satisfatórios à 25°C, tampouco a 40°C, evidenciando o poder de seletividade maior dos sais para extração.

Palavras chave: hidrocarbonetos; extração; seletividade.

**STUDY OF LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM OF N-HEPTANE/TOLUENE
IN THE PRESENCE OF MIXTURE OF SOLVENTS AND INORGANIC
SALTS**

AUTHOR: BEATRIZ FERNANDA BONFIM DE SOUZA

SUPERVISOR: PROF. DR. LÚCIO CARDOZO FILHO

COSUPERVISOR: PROF^a DR^a STÉPHANI CAROLINE BENETI

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented on 26th July 2018. 64p.

ABSTRACT

The class of aromatic hydrocarbons is one of the most important in the petrochemical industry. As they are in a multicomponent mixture with the aliphatics, the separation represents a huge challenge given the proximity of their boiling points, and liquid-liquid extraction represents a good alternative to conventional distillation. Thus, the goal to obtain liquid-liquid equilibrium data of n-heptane/toluene in the presence of amide/thiocyanate salts and amide/glycol/potassium thiocyanate at two temperatures. It was verified that in the temperature of 25°C there was increase of selectivity using sodium thiocyanate salts when compared to the potassium thiocyanate, but at 40°C, the selectivities decreased in both tests. However, the amide/glycol/salt containing system in different molar ratios did not represent satisfactory data at 25°C or 40°C, evidencing the higher selectivity of the salts for extraction.

Keywords: hydrocarbons; extraction; selectivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutural de (a) tolueno e (b) n-heptano.....	20
Figura 2. Diagrama ternário. FONTE: (MADURO, 2009).	23
Figura 3. Diagramas ternários de equilíbrio líquido-líquido. (a) Tipo 0, (b) Tipo 1, (c) e (d) Tipo 2 e (e) Tipo 3. FONTE: (TREYBAL, 1963).	25
Figura 4. Diagrama ternário do tipo 1. FONTE: (MADURO, 2009).....	26
Figura 6. Esquema do aparato experimental de ELL. A: banho termostático; B: circulação de água; C: fase refinado; D: fase extrato; E: água destilada; F: seringa de vidro. FONTE: (SHIOZAWA, MEIRELLES E BATISTA, 2016).....	36
Figura 7. Diagrama ternário do sistema n-heptano + tolueno + DMF-DEG (R=1/3) a 25 °C: (●) pontos da linha de amarração obtidos por Stragevitch (1997), (■) pontos da linha de amarração deste trabalho.	40
Figura 8. Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF com 5 % de KSCN a 25 °C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura.....	42
Figura 9. Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF com 8 % de KSCN a 25 °C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura.....	43
Figura 10. Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF com 16 % de KSCN a 25 °C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura.....	44
Figura 11. Seletividade versus efeito da fração mássica de tolueno na fase refinado à 25 °C com KSCN: (●) 5 % de KSCN; (■) 8 % de KSCN; (▲) 16 % de KSCN....	44
Figura 12. Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF com 5 % de KSCN a 40 °C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura.....	46
Figura 13. Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF com 8% de KSCN a 40 °C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura.....	47
Figura 14. Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF com 16 % de KSCN a 40 °C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura.....	48
Figura 15. Seletividade versus efeito da fração mássica de tolueno na fase refinado a 40 °C com KSCN: (●) 5 % de KSCN; (■) 8 % de KSCN; (▲) 16 % de KSCN....	48
Figura 16. Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF com 5 % de NaSCN a 25 °C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura.....	49
Figura 17. Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF com 8 % de NaSCN a 25 °C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura.....	50
Figura 18. Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF com 16 % de NaSCN	

a 25 °C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura.....	51
Figura 19. Seletividade versus efeito da fração mássica de tolueno na fase refinado a 25 °C com NaSCN: (●) 5 % de NaSCN; (■) 8 % de NaSCN; (▲) 16 % de NaSCN.	51
Figura 20. Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF com 5 % de NaSCN a 40 °C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura.....	52
Figura 21. Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF com 8 % de NaSCN a 40 °C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura.....	53
Figura 22. Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF com 16 % de NaSCN a 40 °C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura.....	54
Figura 23. Seletividade versus efeito da fração mássica de tolueno na fase refinado a 40 °C com NaSCN: (●) 5 % de NaSCN; (■) 8 % de NaSCN; (▲) 16 % de NaSCN.	54
Figura 24. Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF-DEG (R=1/1) com 5 % de KSCN a 25 °C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura....	55
Figura 25. Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF-DEG (R=1/3) com 5 % de KSCN a 25 °C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura....	56
Figura 26. Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF-DEG (R=3/1) com 5 % de KSCN a 25 °C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura....	57
Figura 27. Seletividade versus efeito da fração mássica de tolueno na fase refinado a 25 °C com DMF-DEG em 3 razões molares: (●) (R=1/1) DMF-DEG; (■) (R=1/3) DMF-DEG; (▲) (R=3/1) DMF-DEG.	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Sistemas contendo aromáticos, alifáticos e sulfolano.....	30
Tabela 2. Reagentes, pontos de ebulição e grau de pureza.....	34
Tabela 3. Frações molares de heptano/tolueno/DMF-DEG (R=1/3) na fase refinado.	39
Tabela 4. Frações molares de heptano/tolueno/DMF-DEG (R=1/3) na fase extrato.	39
Tabela 5. Frações molares experimentais de heptano/tolueno/DMF com 5 % de KSCN à 25 °C.	41
Tabela 6. Frações molares experimentais de heptano/tolueno/DMF com 8 % de KSCN à 25 °C.	42
Tabela 7. Frações molares experimentais de heptano/tolueno/DMF com 16 % de KSCN à 25 °C.	43
Tabela 8. Frações molares experimentais de heptano/tolueno/DMF com 5 % de KSCN à 40 °C	46
Tabela 9. Frações molares experimentais de heptano/tolueno/DMF com 8 % de KSCN à 40 °C	46
Tabela 10. Frações molares experimentais de heptano/tolueno/DMF com 16 % de KSCN à 40 °C	47
Tabela 11. Frações molares experimentais de heptano/tolueno/DMF com 5 % de NaSCN a 25 °C	49
Tabela 12. Frações molares experimentais de heptano/tolueno/DMF com 8 % de NaSCN à 25°C	49
Tabela 13. Frações molares experimentais de heptano/tolueno/DMF com 16 % de NaSCN à 25 °C	50
Tabela 14. Frações molares experimentais de heptano/tolueno/DMF com 5 % de NaSCN a 40 °C	52
Tabela 15. Frações molares experimentais de heptano/tolueno/DMF com 8 % de NaSCN a 40 °C	53
Tabela 16. Frações molares experimentais de heptano/tolueno/DMF com 16 % de NaSCN a 40 °C	53
Tabela 17. Frações molares de heptano/tolueno/DMF/DEG (R=1/1) com 5 % de KSCN a 25 °C.	55

Tabela 18. Frações molares de heptano/tolueno/DMF/DEG (R=1/3) com 5 % de KSCN a 25 °C.	56
Tabela 19. Frações molares de heptano/tolueno/DMF/DEG (R=3/1) com 5 % de KSCN a 25 °C.	57

LISTA DE SÍMBOLOS

ELL – Equilíbrio líquido-líquido

$dG_{T,P}$ – Energia Livre de Gibbs

f – Fugacidade

\hat{f}_i – Fugacidade da espécie i na mistura

f_i^0 - Fugacidade da espécie i pura

x_i – Fração molar do componente i

N – Número de espécies químicas

S – Seletividade

DMF – *N,N*-dimetilformamida

DEG – Dietilenoglicol

KSCN – Tiocianato de Potássio

NaSCN – Tiocianato de Sódio

GC – Gas chromatography

FID – Flame Ionization Detector

T – Temperatura

P – Pressão

R – Razão molar

Letras gregas

μ - Potencial químico

π – Número de fases em equilíbrio

ω – Fração Mássica

γ – Coeficiente de atividade

SUMÁRIO

RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XIII
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	16
1.1 Objetivos	17
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Hidrocarbonetos e Petróleo	18
2.2 Equilíbrio Líquido-Líquido	19
2.3 Diagramas Ternários.....	21
2.4 Extração Líquido-Líquido	25
2.5 Escolha do solvente de extração	26
2.6 Solventes extratores	28
2.6.1 Sulfolano	29
2.6.2 Líquidos iônicos.....	30
2.6.3 Combinação amida-glicol.....	30
2.6.4 N,N-dimetilformamida e sais inorgânicos.....	31
CAPÍTULO 3 - MATERIAS E MÉTODOS.....	33
3.1 Reagentes.....	33
3.2 Equipamentos.....	34
3.3 Calibração do banho e pesagem das amostras.....	34
3.4 Sistema de Equilíbrio Líquido-líquido.....	34
3.5 Análise no cromatógrafo a gás.....	35

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
4.1 Validação do Sistema.....	38
4.2 Sistemas contendo sais.....	39
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	58
CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	59
CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A classe de hidrocarbonetos aromáticos conhecidos como BTX's (benzeno, xilenos e tolueno) é uma das mais importantes na indústria petroquímica devido ao seu grande uso em diversos processos. Como se encontram em mistura multicomponente com os alifáticos, a separação representa um enorme desafio, dado a proximidade de seus pontos de ebulição, o que torna o uso da destilação convencional, inviável. Sendo assim, o processo de extração líquido-líquido é usualmente mais utilizado para separação desses componentes (RAPPEL; GÓIS & MATTEDI, 2002).

De acordo com Letcher e Reddy (2004), nos processos industriais, dentro da indústria química, a extração líquido-líquido é a que mais depende das propriedades físicas e químicas dos solventes para obter a separação desejada de misturas líquidas complexas.

Nesse contexto, o estudo do equilíbrio líquido-líquido faz-se necessário para conhecer o comportamento dessas substâncias, a fim de promover a separação entre aromáticos e alifáticos. Para isso, adiciona-se um solvente que possua maior afinidade com uma das substâncias, a solução passa então, a ter duas fases, uma rica no composto aromático e outra no alifático. O sucesso deste método depende essencialmente da escolha do solvente, o qual deve atender a diversos critérios tais como seletividade, estabilidade, custo e fácil regeneração para sua devida aplicação.

Muitos solventes de extração já foram identificados, porém ainda há necessidade de novas pesquisas, não somente envolvendo um solvente, como mistura deles e soluções contendo sais ou líquidos iônicos.

Geralmente, os efeitos do sal no equilíbrio podem ser explicados por diferentes teorias propostas que dizem respeito a interação eletrostática, pressão interna e força de van der Waals. A presença de um soluto pode alterar significativamente a composição do equilíbrio.

Sendo assim, vislumbrou-se a necessidade de estudar dois sistemas, a saber, n-heptano/tolueno/*N,N*-dimetilformamida/tiocianato de sódio e n-heptano/tolueno/*N,N*-dimetilformamida/tiocianato de potássio à pressão atmosférica.

De posse do exposto acima, esse trabalho está organizado em forma de

capítulos. O capítulo 2 traz uma breve revisão bibliográfica sobre os hidrocarbonetos presentes no petróleo, as principais equações de equilíbrio líquido-líquido e extração líquido-líquido, incluindo os principais solventes extratores utilizados para separação de aromáticos e alifáticos, além da construção e explicação dos diagramas ternários.

No capítulo 3, é apresentada a metodologia empregada para realização do equilíbrio líquido-líquido de n-heptano/tolueno, bem como o aparato experimental utilizado e o método empregado para as análises cromatográficas. Já no capítulo 4 são mostrados os resultados do equilíbrio, os coeficientes de distribuição e seletividade para as duas temperaturas empregadas, diagramas ternários e gráficos de seletividade de cada sistema.

Nos capítulos 5 e 6, há algumas conclusões acerca do trabalho e sugestões para trabalhos posteriores. Por fim, no capítulo 7 são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas para construção dessa dissertação.

1.1 Objetivos

Para se desenvolver métodos de extração bem como otimizar equipamentos, faz-se necessário o conhecimento do comportamento termodinâmico da mistura em questão. Sendo assim, o objetivo deste trabalho é obter dados experimentais referentes ao equilíbrio líquido-líquido de n-heptano + tolueno + *N,N*-dimetilformamida na presença de tiocianato de sódio e tiocianato de potássio à pressão ambiente. Para isso os seguintes objetivos específicos foram estipulados:

- i. Realizar o ELL de n-heptano/tolueno + solução de *N,N*-dimetilformamida com 5, 8 e 16 % de tiocianato de potássio (KSCN) nas temperaturas de 25 °C e 40 °C;
- ii. Realizar o ELL de n-heptano/tolueno + solução de *N,N*-dimetilformamida com 5, 8 e 16 % de tiocianato de sódio (NaSCN) nas temperaturas de 25 °C e 40 °C;
- iii. Realizar o ELL de n-heptano/tolueno + *N,N*-dimetilformamida + dietilenoglicol nas razões molares, 1:1, 1:3, 3:1 com 5 % de KSCN na temperatura de 25 °C;
- iv. Interpretação dos resultados.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentadas informações disponíveis na literatura inerentes ao assunto do trabalho.

2.1 Hidrocarbonetos e Petróleo

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos formados por carbono e hidrogênio. Fazem parte da estrutura de outros muitos compostos e estão presentes na constituição de matéria orgânica vegetal e animal, bem como nos compostos que formam o petróleo somando mais de 75% do seu peso total (NEFF, 1979).

Dentre as frações do petróleo, a nafta é um subproduto de grande interesse na indústria petroquímica. Ela passa por alguns processos para fracionamento de seus derivados, sendo que a principal operação é a separação dos hidrocarbonetos alifáticos dos aromáticos. Derivam-se dela, eteno, propeno, butadieno, benzeno, solventes e combustíveis, sendo que estes são matérias-primas para outras cadeias produtivas como elastômeros e resinas termoplásticas (REFAP, 2018).

Os principais hidrocarbonetos presentes no petróleo são os saturados, os hidrocarbonetos aromáticos, as resinas e os asfaltenos, que se caracterizam como moléculas grandes, poli aromáticas e com alta relação carbono/hidrogênio (THOMAS, 2001). Compostos aromáticos, são aqueles que apresentam anel benzênico (ou anel aromático) na sua composição, assim como o composto benzeno e os compostos que se assemelham a ele, em comportamento químico (MORRISON & BOYD, 1993).

O tolueno (Figura 1a), ou também chamado metilbenzeno, caracteriza-se como um líquido incolor, com forte odor aromático, similar ao benzeno e altamente inflamável. A sua pressão parcial e a densidade do vapor em relação ao ar conduzem-no a ser um solvente com alta volatilidade (ASTM, 1996).

O n-heptano (Figura 1b) caracteriza-se por ser um líquido incolor, volátil, insolúvel em água, miscível com solventes apolares, solúvel, mas não completamente miscível em álcool (INSHT, 2007).

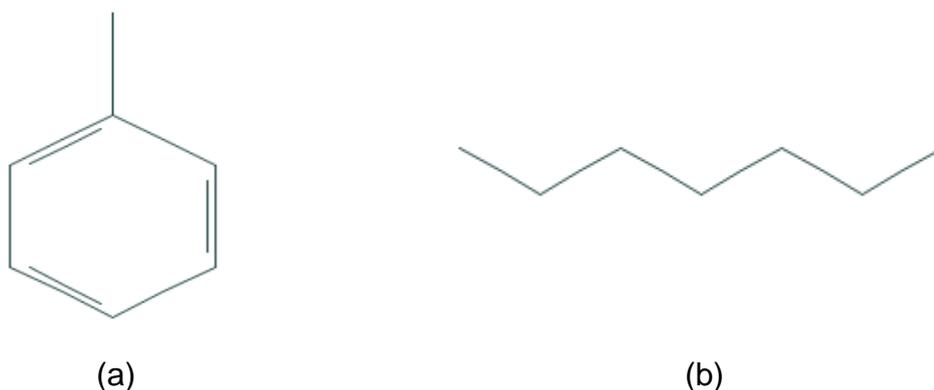


Figura 1. Fórmula estrutural de (a) tolueno e (b) n-heptano.

Devido a proximidade dos pontos de ebulição destes hidrocarbonetos, deve-se empregar técnicas de separação diferentes da destilação.

2.2 Equilíbrio Líquido-Líquido

O conhecimento do comportamento termodinâmico de uma mistura é fundamental para o desenvolvimento de novos equipamentos e/ou para simulação e controle de unidades de extração já existentes. Neste contexto, dados de equilíbrio de fases dos componentes do processo suprem as informações necessárias para estes estudos.

Quando há mistura de compostos líquidos em proporção adequada a certas temperaturas e pressões, alguns não formam apenas uma fase homogênea e sim uma solução líquida heterogênea, com duas fases de composições distintas. Isso ocorre devido ao estado bifásico ser mais estável do que o monofásico. Assim, havendo o equilíbrio entre as fases, fica estabelecido o equilíbrio líquido-líquido (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999; SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

O objetivo de determinar o equilíbrio líquido-líquido é para verificar se os componentes de uma mistura, que possuem composição global conhecida, poderão formar uma solução de duas fases, a dadas temperaturas e pressões. Se tratando de sistemas termodinâmicos, essas duas variáveis são importantes.

Todos os sistemas tendem a buscar o equilíbrio, ou seja, o estudo da termodinâmica fornece um critério de estabilidade que deve ser satisfeito. Para

expressar essa condição de equilíbrio à temperatura e pressão constantes, a Energia de Gibbs é a mais recomendada (Equação 2.1).

$$dG_{T,P} \leq 0 \quad (2.1)$$

Quando há mistura de duas ou mais substâncias, o dG é definido como a diferença entre a energia de Gibbs da mistura e dos seus compostos puros. Assim se $dG \leq 0$ tem-se uma solução monofásica estável, entretanto se $dG \geq 0$, a solução é instável obrigando o sistema a dividir-se em duas ou mais fases para que possa minimizar a energia de Gibbs dando origem a sistemas bifásicos ou multifásicos.

Para que o sistema atinja o equilíbrio termodinâmico, três critérios precisam ser satisfeitos:

$$\text{Equilíbrio Térmico: } T^I = T^{II} = \dots = T^\pi \quad (2.2)$$

$$\text{Equilíbrio Mecânico: } P^I = P^{II} = \dots = P^\pi \quad (2.3)$$

$$\text{Equilíbrio Químico: } \mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^\pi \quad (2.4)$$

em que I, II, \dots, π representam as fases em equilíbrio e i representa os componentes.

O potencial químico (μ) é o responsável pela transferência de massa entre as fases que estão buscando o equilíbrio. Para sistemas em equilíbrio termodinâmico, o potencial químico de um componente em uma fase é igual ao potencial deste componente em quaisquer das outras fases presentes (MESQUITA, 2015).

Para um sistema fechado com π fases e n espécies, à pressão e temperatura uniformes, o potencial químico é igual à energia de Gibbs parcial molar:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2.5)$$

O potencial químico não é mensurável e não possui equivalência no mundo físico, por isso Lewis-Randall introduziu o conceito de fugacidade (f).

A fugacidade (f) relaciona-se com o coeficiente de atividade (γ), através da equação:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} \quad (2.6)$$

em que γ_i é o coeficiente de atividade da espécie i , \hat{f}_i é a fugacidade da espécie i , x_i é a fração molar do componente i e f_i^0 é a fugacidade da espécie i pura na mesma pressão e temperatura do sistema.

A relação entre energia de Gibbs (G) e a fugacidade (f), é expressa da seguinte forma:

$$dG = RTd(\ln f_i) \quad (2.7)$$

Assim utiliza-se como critério de equilíbrio, a condição de isofugacidade:

$$\hat{f}_i^I = \hat{f}_i^{II} = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (2.8)$$

Introduzindo os coeficientes de atividade γ , tem-se:

$$(\gamma_i x_i f_i^0)^I = (\gamma_i x_i f_i^0)^{II} = \dots = (\gamma_i x_i f_i^0)^\pi \quad (2.9)$$

Como todas as fases são líquidas, o mesmo estado de referência é usado para elas, já que o componente puro, na temperatura e pressão do sistema é considerado o estado padrão, tem-se a equação abaixo:

$$(\gamma_i x_i)^I = (\gamma_i x_i)^{II} \quad (2.10)$$

Os coeficientes de atividade medem o afastamento do comportamento ideal, por isso são tão importantes no cálculo do equilíbrio líquido-líquido. Além disso, estão relacionados com a forma como as moléculas se rearranjam na solução e com a quebra ou formação de ligações e interações entre as moléculas na mistura, a partir dos componentes puros determinando as interações moleculares.

2.3 Diagramas Ternários

Segundo Maduro (2009), os dados de composição de equilíbrio obtidos experimentalmente, tanto para sistemas binários, como multicomponentes, podem ser apresentados em forma de diagrama de fases.

Em sistemas multicomponentes em equilíbrio, o número de variáveis independentes especificadas arbitrariamente é dado pela regra das fases de Gibbs, conforme Equação 2.11:

$$F = 2 - \pi + N \quad (2.11)$$

em que F representa o grau de liberdade; π é o número de fases e N representa as espécies químicas.

Aplicando a Equação 2.11 para um sistema contendo 3 componentes, tem-se que $F = 5 - \pi$. Considerando o sistema a temperatura e pressão constantes, obtém-se $F = 3 - \pi$. Se a mistura possui uma fase líquida, então $F = 2$, sendo assim é imprescindível conhecer duas composições para caracterizar o sistema. Ao passo que, se a mistura apresenta duas fases ($F = 1$), é necessário conhecer apenas a composição de um componente em alguma das fases para se determinar as composições das fases conjugadas. Se a mistura apresenta 3 fases ($F = 0$), a composição das três fases é fixa, nenhuma mistura dentro dessa região consente outra razão de quantidades nas 3 fases.

O sistema que possui 3 componentes é representado em um diagrama ternário onde a composição é indicada por um ponto dentro do triângulo como mostrado na Figura 2.

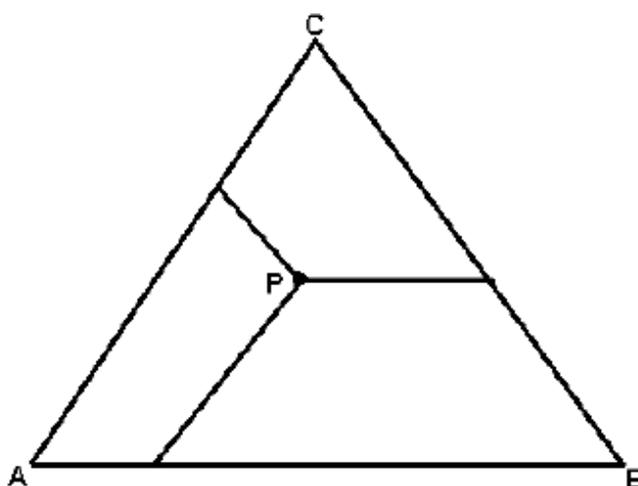


Figura 2. Diagrama ternário. FONTE: (MADURO, 2009).

Na Figura 2, as distâncias do ponto P aos lados do triângulo correspondem as frações mássicas ou molares dos componentes. Os lados simbolizam as misturas binárias dos componentes que aparecem nos vértices que fazem parte do lado do triângulo e os vértices representam os componentes puros. Não há interesse para extração se os três componentes se misturam em todas as proporções formando solução homogênea, ou seja, os sistemas importantes são aqueles em que ocorrem imiscibilidade (parte heterogênea da mistura), nos quais não é possível a coexistência dos três componentes, ocasionando a separação do sistema instável em duas fases.

A curva binodal ou curva de solubilidade expressa as composições que são termodinamicamente estáveis, ela separa a região heterogênea da região homogênea.

Há vários tipos de curvas binodais para um sistema ternário que são classificadas pelo número de pares parcialmente miscíveis.

Segundo Treybal (1951,1963), há quatro tipos principais de sistemas, como pode ser visualizado pela Figura 3 e são descritos como sendo:

- Tipo 0: nenhum par parcialmente miscível;
- Tipo 1: formação de um par de líquidos parcialmente miscíveis;
- Tipo 2: formação de dois pares de líquidos parcialmente miscíveis;
- Tipo 3: formação de três pares de líquidos parcialmente miscíveis.

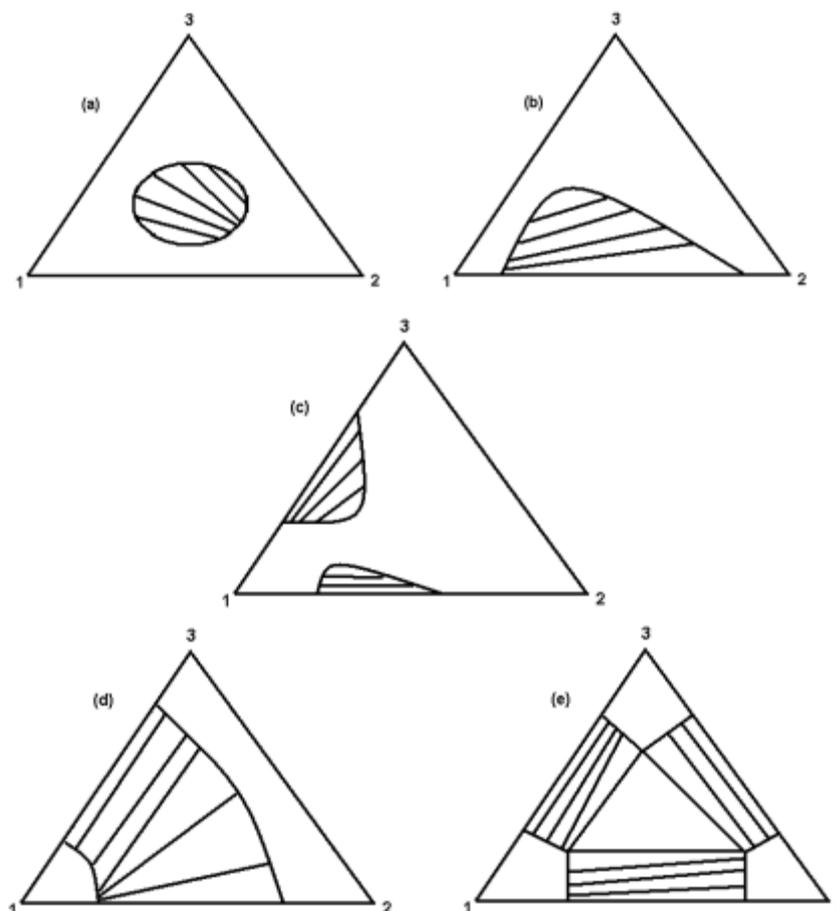


Figura 3. Diagramas ternários de equilíbrio líquido-líquido. (a) Tipo 0, (b) Tipo 1, (c) e (d) Tipo 2 e (e) Tipo 3. FONTE: (TREYBAL, 1963).

Como visto na Figura 3, o diagrama do tipo 0 tem formato de ilha, já que nenhum par é parcialmente miscível. No tipo 2 nota-se que os pares 1-2 e 1-3 possuem uma miscibilidade parcial e 2 dissolve-se em 3 em alguma proporção. No sistema tipo 3 observa-se que os três pares dos componentes do sistema são parcialmente miscíveis.

O diagrama ternário do tipo 1, mostrado na Figura 4, é o mais comum observado em equilíbrio líquido-líquido. Neste tipo, os pares A-C e B-C são miscíveis em todas as proporções na temperatura estipulada, A e B são parcialmente miscíveis e D e E são as soluções saturadas no sistema binário. A curva binodal é representada pela curva DNPLE, sendo que dentro da região delimitada pela curva há linhas que fazem a conexão das composições de equilíbrio de duas fases, as chamadas linhas de amarração ou *tie-lines*.

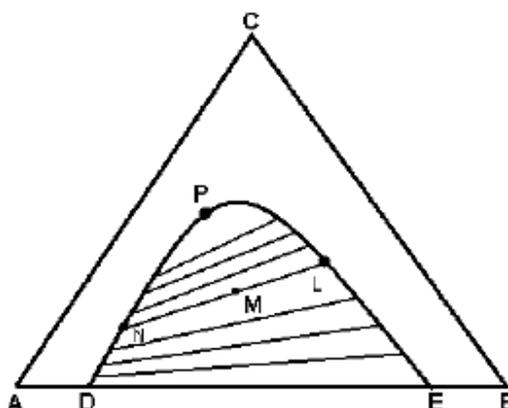


Figura 4. Diagrama ternário do tipo 1. FONTE: (MADURO, 2009).

As linhas de amarração representam as composições globais das misturas de duas fases em equilíbrio (linha LMN). Essas linhas não são paralelas e mudam suavemente a inclinação de acordo com a concentração. Onde os dois segmentos da curva binodal se encontram, é chamado de ponto crítico ou *plait point*. Neste ponto, são formadas duas fases líquidas de mesma composição.

2.4 Extração Líquido-Líquido

A extração é um processo utilizado para purificação, pré-concentração e separação de componentes, podendo ser feita de diversas formas. Tratando-se de extração líquido-líquido, há transferência de massa de componentes entre duas fases líquidas imiscíveis. As fases que possuem composições diferentes entram em contato e quando não estão em equilíbrio, ocorre a transferência de massa. A transferência de um componente dissolvido (soluto), entre as fases, pode ser favorecida pela adição de agentes que beneficiem a separação e/ou pelo uso de reações químicas entre soluto e solvente (PERRY & GREEN, 1984).

A solução que contém os componentes a serem separados é chamada de alimentação. Sendo que o componente líquido em maior quantidade é chamado de diluente e o componente em menor concentração na solução é chamado de soluto. O líquido adicionado ao processo para extrair o(s) soluto(s) através da imiscibilidade ou miscibilidade parcial com o(s) diluente(s) é denominado de solvente. Ao final do processo, a fase rica no solvente que sai do extrator é chamada de extrato, e a outra fase rica no diluente é denominada refinado.

A evaporação e a destilação são métodos de separação direta, onde seus produtos são, na maioria das vezes, substâncias puras. Já a extração líquido-líquido produz novas soluções que devem ser separadas muitas vezes por extração em série e operações combinadas como evaporação e destilação (MEINDERSMA; HANSMEIER; HAAN, 2010).

Utiliza-se a extração líquido-líquido quando os componentes da mistura homogênea são pouco voláteis, necessitando de temperaturas muito altas e pressões baixas para o processo de destilação; os componentes que se deseja separar formam mistura azeotrópica; os componentes possuem ponto de ebulição próximos necessitando de torres de destilação muito altas (vários estágios de equilíbrio) e os componentes da mistura se degradam quando é atingida a temperatura de destilação (HANSON, 1975).

Na extração líquido-líquido, os constituintes são quimicamente diferentes, e isto faz com que separações possam acontecer de acordo com as substâncias químicas envolvidas. É o caso da separação de n-heptano e tolueno, pois possuem pontos de ebulição próximos, 98,42 °C e 110,6 °C, respectivamente, sendo inviável separá-los por destilação simples, já que formam uma mistura azeotrópica, porém facilmente separáveis por extração líquido-líquido utilizando uma grande variedade de solventes.

2.5 Escolha do solvente de extração

Há uma gama de solventes que podem ser utilizados para extração. Improvável que um solvente satisfaça todas as propriedades desejáveis, porém alguma combinação de propriedades é plausível de ser executada (MONNERAT, 1995).

Referindo-se a indústria petroquímica, a classe dos hidrocarbonetos aromáticos é de suma importância. Os principais produtos são tolueno, xilenos e benzeno, os chamados BTXs. O refino de petróleo, geralmente é a fonte principal para obtenção deles. Os BTXs são provenientes da nafta no qual se encontram em misturas multicomponentes com os hidrocarbonetos alifáticos. Por possuírem pontos de ebulição próximos e formarem azeótropos, a destilação convencional não se torna aplicável sob o ponto de vista econômico. Por isso, a extração líquido-

líquido é a operação mais apropriada (AL-RASHED; FAHIM; SHAABAN, 2014).

Markus e Kerltes (1969) e Leygue Alba (1980) descreveram uma série de critérios a serem avaliados para a escolha do solvente, tais como, estabilidade, viscosidade, volatilidade, seletividade, coeficiente de distribuição, constante dielétrica, toxicidade, capacidade corrosiva e custo.

De acordo com os critérios citados acima, Perry e Green (1984) definiram as propriedades específicas para o processo de extração, descritas a seguir:

a) *Seletividade*

Segundo Bastos *et al.* (2015), a eficiência de um solvente B na separação de uma solução de A e C é medida pela razão da concentração dos componentes nas duas fases. A razão entre as proporções é conhecida como fator de separação ou simplesmente seletividade (S), calculada pela Equação 2.12.

$$S = \frac{\omega_{1,I}/\omega_{1,II}}{\omega_{2,I}/\omega_{2,II}} \quad (2.12)$$

em que $\omega_{1,I}$ e $\omega_{2,I}$ referem-se as frações mássicas do hidrocarboneto aromático e alifático na fase extrato, respectivamente; $\omega_{1,II}$ e $\omega_{2,II}$ referem-se as frações mássicas do aromático e alifático na fase refinado, respectivamente.

A seletividade pode variar com a concentração. Quando a seletividade é maior que 1, significa que a extração é possível (DE FRÉ e VERHOEYE, 1976).

b) *Coeficiente de distribuição*

A Lei de Distribuição (Lei da partição de Nernst) é o princípio geral da extração, onde ela governa a distribuição do analito entre as duas fases, gerando uma razão do mesmo nas fases envolvidas resultando em uma constante à temperatura constante, chamada de coeficiente de distribuição (k), como mostrado na Equação 2.13.

$$k = \frac{\omega_{1,I}}{\omega_{1,II}} \quad (2.13)$$

no qual $\omega_{1,I}$ e $\omega_{1,II}$ referem-se as frações mássicas do hidrocarboneto aromático nas fases extrato e refinado, respectivamente.

O coeficiente de distribuição para o soluto deve, preferencialmente, ser grande o suficiente para que haja uma baixa vazão solvente/alimentação e

conseqüentemente um pequeno número de estágios seja necessário para obter a separação.

c) Recuperabilidade

Em um processo extrativo, recuperar o solvente é um ponto importante para sua posterior reutilização. Frequentemente, utiliza-se a destilação para esse fim. Partindo deste fato, o solvente não deverá, portanto, formar azeótropo com o soluto extraído e a volatilidade relativa do solvente em relação aos componentes da mistura deve ser maior para obtenção de uma recuperação de baixo custo (TREYBAL, 1980).

d) Solubilidade

É visível que, quanto maior a solubilidade do solvente no soluto, mais eficaz será na extração. Uma baixa solubilidade conduz a uma capacidade de extração menor e, portanto, será necessária uma maior quantidade de solvente.

e) Densidade

A diferença de densidade entre os líquidos em equilíbrio, afeta as taxas de fluxo contracorrente e coalescência. Segundo Doulabi; Mohsen-Nia e Rasa (2011), quanto maior essa diferença, melhor, pois reforça o contato entre as fases imiscíveis, também aumenta o contato das fases com o equipamento.

2.6 Solventes extratores

Solventes como sulfolano, dimetilsulfóxido (DMSO) e carbonato de etileno foram estudados e utilizados durante muito tempo para recuperação de tolueno e benzeno (MOHSEN-NIA et al., 2005).

Neste trabalho, buscou-se estudar e analisar solventes que apresentem bom equilíbrio entre as propriedades desejáveis citadas acima, entre eles, sulfolano, líquidos iônicos, solução amida-glicol e a combinação *N,N*-dimetilformamida e sais inorgânicos, no intuito de propor novas possibilidades que atendam às necessidades do processo de extração de aromáticos a partir de alifáticos.

2.6.1. Sulfolano

O sulfolano (2,3,4,5-tetrahidrotiogeno-1,1-dióxido) de fórmula química $C_4H_8SO_2$, é um solvente usado na indústria petroquímica devido as seguintes propriedades favoráveis: é altamente polar, não corrosivo com água, facilmente recuperável e estável durante a extração. Diferencia-se de outros solventes por ter maior grupo de seletividade, maior solubilidade para aromáticos, estabilidade térmica e oxidativa.

Há inúmeros trabalhos de equilíbrio líquido-líquido contendo hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e sulfolano disponíveis, alguns mostrados a seguir na Tabela 1.

Tabela 1. Sistemas contendo aromáticos, alifáticos e sulfolano.

Sistema	Temperatura	Autor
Tolueno + n-heptano + sulfolano	25, 40, 50°C	TRIPATHI; RAM; RAO, 1975
Octano + benzeno + sulfolano Octano + tolueno + sulfolano Octano + p-xileno + sulfolano	25, 35, 45°C	LEE; KIM, 1995
n-hexano + benzeno + sulfolano n-hexano + tolueno + sulfolano n-hexano + xileno + sulfolano n-octano + benzeno + sulfolano n-octano + tolueno + sulfolano n-octano + xileno + sulfolano	25°C	CHEN <i>et al.</i> , 2000
Ciclohexano + etilbenzeno + sulfolano	30,40,50°C	ASHOUR; ABU-EISHAH, 2006
Nonano + undecano + benzeno + sulfolano Nonano + undecano + tolueno + sulfolano Nonano + undecano + m-xileno + sulfolano	25, 40°C	SANTIAGO; AZNAR, 2007.
Benzeno + n-hexano + sulfolano	35, 40, 45°C	MAHMOUDI; LOTFOLLAHI, 2010

Nestes trabalhos citados acima, o objetivo foi avaliar a capacidade do sulfolano como solvente de extração, sendo que foram mostradas regiões heterogêneas de tamanho considerável, demonstrando uma boa faixa de aplicabilidade para extração.

2.6.2. Líquidos iônicos

Líquidos iônicos são sais orgânicos que são líquidos a baixas temperaturas (< 100 °C) e são caracterizados por um cátion orgânico e um ânion inorgânico (MEINDERSMA *et al.*, 2005).

Essas substâncias são termicamente estáveis com elevada polaridade, permanecem inalterados quando em conjunto com compostos orgânicos e, um fato importante, possuem baixa pressão de vapor, por isso a sua vasta utilização (VALDERRAMA; ROJAS, 2009).

Dependendo do seu comportamento químico, os líquidos iônicos podem ser apróticos ou próticos. A estrutura dos apróticos é baseada em cátions orgânicos grandes, como imidazólio ou piridina e uma variedade de ânions, como Cl⁻, Br⁻, N(CN)₂, entre outros. Já os próticos possuem aminas substituídas como cátions e ácidos orgânicos com diferentes quantidades de carbono como ânions (PERIC *et al.*, 2013; COTA *et al.*, 2007).

Há muitos trabalhos utilizando líquidos iônicos apróticos como imidazólio como solvente de extração, já que a seletividade na extração de aromáticos é elevada. Dentre os artigos publicados que estudam esse solvente, destacam-se os trabalhos de Meindersma *et al.*, 2005; Abu-Eishah e Dowaidar, 2008; Wang *et al.*, 2008; Lu *et al.*, 2010.

Ainda que estes solventes sejam de fácil recuperação, possuem a desvantagem de serem caros em relação aos outros solventes.

2.6.3. Combinação amida-glicol

Os glicóis são compostos líquidos orgânicos, imiscíveis em água e solventes polares. São límpidos, incolores e inodoros e possuem como características baixa volatilidade à temperatura ambiente, alto ponto de fulgor, boa estabilidade e não são corrosivos.

As amidas são compostos orgânicos polares, podem ser sólidas ou líquidas a temperatura ambiente. No estado líquido, encontram-se as amidas de menor fórmula estrutural, como a metanamida ou a formamida.

Müller e Hoehfeld (1967) identificaram que a combinação amida-glicol forma uma mistura de alta capacidade e seletividade. Aspi *et al.* (1998) estudaram um sistema contendo ciclohexano, benzeno, *N,N*-dimetilformamida (DMF) e etilenoglicol (EG) em quatro proporções de glicol e em três temperaturas, 30, 40 e 50 °C.

Stragevitch (1997) apresentou dados experimentais de misturas contendo a combinação amida-glicol para extração de tolueno e benzeno em três temperaturas distintas, 25, 40 e 55 °C. O autor explica que as altas capacidades apresentadas pelo DMF é o resultante da pequena tendência de associação das moléculas de DMF entre si. Entretanto, a estrutura frágil desta amida, permite que ela seja quebrada por moléculas do composto alifático, conseqüentemente, baixa seletividade apresentada pelo solvente. No entanto, as baixas capacidades e altas seletividades apresentadas pelos glicóis se dá através de sua alta estruturação, conseqüência das ligações de ligações de hidrogênio formadas.

Como exposto acima, a combinação de amida-glicol gera uma mistura de alta seletividade e alta capacidade, o que ambas sozinhas não atingiriam.

2.6.4. *N,N*-dimetilformamida e sais inorgânicos

Segundo Aznar *et al.* (1998) soluções que contém eletrólitos não voláteis como os sais, são de grande importância nos processos de separação na Engenharia Química. Essa influência deve ser considerada no projeto e também na operação, já que afetam drasticamente o equilíbrio do sistema. A adição do sal em um sistema pode ser observada de duas formas:

- Qualitativamente, pelas mudanças na inclinação das linhas de amarração;
- Quantitativamente, pela variação no coeficiente de distribuição e mudanças na seletividade do solvente.

O equilíbrio líquido-líquido (ELL) é fortemente influenciado pela presença de sais inorgânicos, e geralmente a atividade de água diminui com o aumento da composição do sal (SCHUNK e MAURER, 2004).

Segundo Vakili-Nezhaad *et al.* (2004), quando um sal é adicionado a uma solução aquosa de não eletrólito, o coeficiente de atividade do não eletrólito altera-

se. O aumento no coeficiente de atividade é conhecido como efeito “*salting out*” enquanto que a redução no coeficiente se chama de efeito “*salting in*”. Este fenômeno pode ser explicado de diversas maneiras, dentre elas, teoria da hidratação, teoria eletrostática e também conceito de pressão interna.

Há inúmeros trabalhos que relacionam a amida com sais inorgânicos. Dong, Yang e Zang (2010) utilizaram tiocianato de potássio (KSCN) dissolvido em *N,N*-dimetilformamida (DMF) para uma solução contendo benzeno e ciclohexano na temperatura de 30 °C e pressão atmosférica. Segundo os autores, a presença de KSCN aumenta a seletividade para benzeno. Dong *et al.* (2011), estudaram o mesmo sistema, mas com tiocianato de amônio (NH₄SCN) dissolvido em DMF, à pressão atmosférica e temperatura de 25 °C. Em relação a seletividade encontrada no trabalho anterior, houve um aumento na seletividade com o tiocianato de amônio, de 11,36 para 14,77, indicando que a solução de DMF+NH₄SCN tem potencial para ser solvente de extração do sistema em questão.

A vantagem principal em utilizar sais inorgânicos ao invés dos líquidos iônicos, está em seu custo, além mais fácil acesso de compra e com valores inferiores.

De posse de todas essas informações expostas nesta breve revisão bibliográfica, ficou clara a necessidade de mais estudos nesta área pouco explorada.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os reagentes e equipamentos utilizados para obtenção dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido, bem como a metodologia empregada.

São necessárias informações prévias sobre o equilíbrio de fases do sistema de interesse para garantir bons dados experimentais de ELL. Primeiro, para ser possível a distribuição das linhas de amarração por toda a faixa de miscibilidade parcial, evitando assim que linhas coincidam ou fiquem muito próximas. Segundo, para permitir a preparação de misturas de maneira que o volume de cada uma das fases seja aproximadamente igual, eliminando o risco de contaminação de uma fase com a outra. Sendo assim, o presente trabalho foi baseado na proposta e estudo de Stragevitch (1997).

3.1 Reagentes

Como a cromatografia é uma técnica analítica muito sensível, é importante o uso de reagentes de alta pureza. Todos os reagentes são da Sigma-Aldrich e foram testados revelando a inexistência de picos extras nos cromatogramas. Na Tabela 2, são mostrados os reagentes utilizados na construção das misturas do sistema, seus respectivos pontos de ebulição e graus de pureza. O solvente utilizado nas análises cromatográficas foi o álcool etílico, grau GC.

Tabela 2. Reagentes, pontos de ebulição e grau de pureza.

Reagente	Ponto de Ebulição (°C)	Grau de Pureza (%)
Etanol	78,37	GC
N-heptano	98,4	>99,5
Tolueno	110,6	>99,5
<i>N,N</i> -dimetilformamida	153,0	>99,5
Dietilenoglicol	245,0	>99,5
Tiocianato de Sódio	Decompõe	PA
Tiocianato de Potássio	500,0	PA

3.2 Equipamentos

Basicamente, os seguintes equipamentos foram utilizados: vials com capacidade de 2 mL, banho termostático, balança analítica, agitador tipo vortex, seringas de vidro, cromatógrafo a gás com detector FID, além das vidrarias.

3.3 Calibração do banho e pesagem das amostras

A calibração do banho termostático JULABO F12, foi feita para que o mesmo fosse utilizado para o ELL, com auxílio de um termômetro referência. Assim, a calibração foi realizada entre 25 e 55 °C. Após essa verificação a oscilação ficou em ± 1 °C.

Para realização do ELL e garantir maior precisão entre os componentes envolvidos, optou-se por trabalhar com a massa (gravimetria), ao invés de volume (volumetria). As quantidades de cada componente da mistura foram pesadas em balança analítica. Sempre priorizando a pesagem de acordo com os pontos de ebulição dos compostos, do maior para o menor ponto de ebulição, a fim de evitar erros de pesagem devido à alta volatilidade das substâncias envolvidas.

3.4 Sistema de Equilíbrio líquido-líquido

Para garantir melhores resultados e confiabilidade dos mesmos, foi feita a validação do sistema n-heptano/tolueno/DMF-DEG ($R=1/3$) proposto por Stragevitch (1997) na temperatura de 25 °C, reproduzindo o sistema proposto pelo autor, a fim de obter resultado semelhante, validando a metodologia utilizada, bem como a célula de equilíbrio.

Posteriormente, foram montados 3 sistemas, um contendo n-heptano, tolueno, *N,N*-dimetilformamida (DMF) e 5, 8 e 16 % em massa de tiocianato de potássio (KSCN), o segundo contendo n-heptano, tolueno, *N,N*-dimetilformamida (DMF) e 5, 8 e 16 % em massa de tiocianato de sódio (NaSCN) e o terceiro compreendendo n-heptano, tolueno, *N,N*-dimetilformamida (DMF) e dietilenoglicol (DEG) nas razões molares 1:1, 3:1 e 1:3 com 5 % de KSCN dissolvido na solução. Em todos os sistemas foram realizados em duas temperaturas, 25 e 40 °C.

De posse das células de equilíbrio com capacidade de 2 mL, foram pesados

os componentes em uma balança analítica Shimadzu ATX-224 de precisão 0,0001 g, depois misturados em um agitador tipo vortex Phoenix-Luferco AP-59 durante 2 minutos ou até que não fossem vistas mais linhas correntes no líquido. Com a temperatura do banho ajustada na temperatura de interesse, as células foram acomodadas em uma superfície que garantisse que as mesmas ficassem presas a ela, posteriormente colocadas em contato com a água do banho e deixadas em repouso por 4 horas como mostrado no esquema da Figura 5.

Com ajuda de uma seringa de vidro, foram retirados 0,5 mL de cada fase (fase refinado e fase extrato), posteriormente homogeneizadas com 0,5 mL de etanol e analisadas em cromatógrafo a gás.

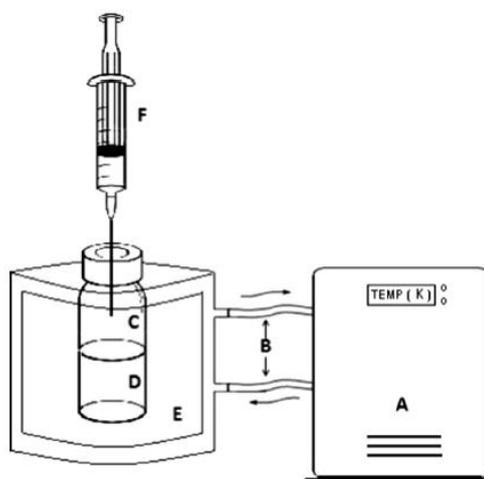


Figura 5. Esquema do aparato experimental de ELL. A: banho termostático; B: circulação de água; C: fase refinado; D: fase extrato; E: água destilada; F: seringa de vidro. FONTE: (SHIOZAWA, MEIRELLES E BATISTA, 2016).

3.5 Análise no cromatógrafo a gás

O cromatógrafo a gás Agilent, modelo 7890A com detector de ionização em chama – FID (GC-FID) e injeção manual foi utilizado para quantificação dos constituintes de cada fase do sistema. Para tal, foi utilizada uma coluna DB-wax 122-7032LTM (30 m x 0,25 mm x 0,15 μ m). As condições operacionais de análise estão listadas abaixo:

- Gás de *make up*: Ar sintético e hidrogênio;
- Gás de arraste: Hélio;
- Temperatura do detector FID: 250 °C;
- Temperatura do injetor: 240 °C;

- Quantidade de amostra injetada: 1 μL ;
- Pressão da coluna: 9,73 psi;
- Programação da temperatura do forno: temperatura inicial de 80 °C por 1 minuto, elevação de temperatura a 240 °C a taxa de 40 °C/min permanecendo por 1 minuto;
- Tempo total de corrida: 6 minutos.

Diante da baixa volatilidade dos sais utilizados, colocou-se uma lã de quartzo na câmara de vaporização do cromatógrafo a fim de evitar a deposição de sal na coluna. Como os sais não são detectáveis pelo GC, a fração mássica dos mesmos foi estabelecida de acordo com a Lei de Conservação de Massas, como reportado em trabalhos de YANG *et al.*, (2013) e SONG; LIN e YOU, (2014).

A programação da temperatura do forno foi feita de modo que saíssem todos os constituintes do sistema, sem sobrepor ou ter picos com base alargada no cromatograma. Assim, por integração manual foi possível retirar as áreas dos picos de cada componente em ambas as fases, sendo que o pico do solvente utilizado (álcool etílico) sempre era descartado.

Para quantificação das fases, um padrão diferente para cada fase do ELL estudado foi preparado por gravimetria, tentando manter o mais próximo possível da composição da mistura a ser analisada. Esses padrões foram analisados no GC e anotadas suas áreas. A normalização de áreas, foi realizada em relação ao componente aromático de interesse, neste caso, o tolueno. Onde dividiu-se a área de cada componente do sistema pela área encontrada do tolueno, chamado de fator resposta. Em seguida, uma correção de volume foi feita, relacionando a área de cada componente de cada fase com o fator resposta correspondente, a fim de padronizar as áreas das amostras desconhecidas com a sua padronização externa. Com isso, foi possível obter as concentrações de cada componente, dividindo essa correção de volume pela correção total.

A normalização das áreas, como forma de padrão externo, era realizada a cada novo experimento de ELL, e a cada dia que fossem feitos novos experimentos, minimizando assim erros eventuais na quantificação das fases envolvidas no ELL. De posse das áreas normalizadas, foi possível quantificar as fases do ELL, a partir dos pontos de mistura escolhidos.

De posse desses dados, as concentrações foram normalizadas e

posteriormente quantificados as composições das fases envolvidas, possibilitando a construção dos diagramas ternários.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os dados de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas testados bem como os diagramas ternários e gráficos de seletividade.

4.1 Validação do sistema

Para validação da metodologia, um sistema proposto por Stragevitch (1997), nas mesmas condições realizadas pelo autor, e composição semelhante foi escolhido para este fim, 5 pontos para o sistema n-heptano/tolueno/DMF+DEG na razão 1:3, na temperatura de 25 °C, foram repetidos com o objetivo da validação da metodologia e do aparato experimental.

As frações molares obtidas experimentalmente foram próximas aquelas obtidas por Stragevitch (1997), comprovados pelos baixos valores de desvio padrão mostrados nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3. Frações molares de heptano/tolueno/DMF-DEG (R=1/3) na fase refinado.

	Fase Refinado*				Fase Refinado				Desvio Padrão (σ)			
	Heptano	Tolueno	DMF	DEG	Heptano	Tolueno	DMF	DEG	Heptano	Tolueno	DMF	DEG
1	0,957	0,037	0,006	0,000	0,941	0,034	0,004	0,021	0,0113	0,0021	0,0014	0,0148
2	0,837	0,153	0,010	0,000	0,813	0,166	0,007	0,015	0,0170	0,0092	0,0021	0,0106
3	0,720	0,266	0,013	0,001	0,692	0,288	0,012	0,007	0,0198	0,0156	0,0007	0,0042
4	0,598	0,382	0,017	0,003	0,601	0,378	0,014	0,007	0,0021	0,0028	0,0021	0,0028
5	0,477	0,494	0,023	0,006	0,481	0,492	0,018	0,009	0,0028	0,0014	0,0035	0,0021

*Extraído de Stragevitch (1997).

Tabela 4. Frações molares de heptano/tolueno/DMF-DEG (R=1/3) na fase extrato.

	Fase Extrato*				Fase Extrato				Desvio Padrão			
	Heptano	Tolueno	DMF	DEG	Heptano	Tolueno	DMF	DEG	Heptano	Tolueno	DMF	DEG
1	0,011	0,008	0,241	0,740	0,010	0,007	0,189	0,795	0,0011	0,0010	0,0367	0,0388
2	0,012	0,035	0,233	0,720	0,016	0,037	0,164	0,783	0,0032	0,0012	0,0487	0,0444
3	0,012	0,061	0,224	0,703	0,010	0,044	0,139	0,806	0,0014	0,0118	0,0599	0,0731
4	0,013	0,089	0,214	0,684	0,012	0,075	0,144	0,769	0,0008	0,0099	0,0494	0,0601
5	0,013	0,122	0,203	0,662	0,015	0,123	0,153	0,708	0,0015	0,0007	0,0350	0,0328

*Extraído de Stragevitch (1997).

Na Figura 7 pode-se observar que a validação dos dados foi satisfatória, as

linhas de amarração, embora não sobreponham as do autor, encontra-se próximas, isso pode ser justificado pela dificuldade em reproduzir o mesmo ponto de mistura feito pelo autor do trabalho, mas é possível visualizar que os dados seguem a mesma tendência, tanto na fase extrato como na fase refinado, podendo assim validar a metodologia de realização do ELL e também de análise.

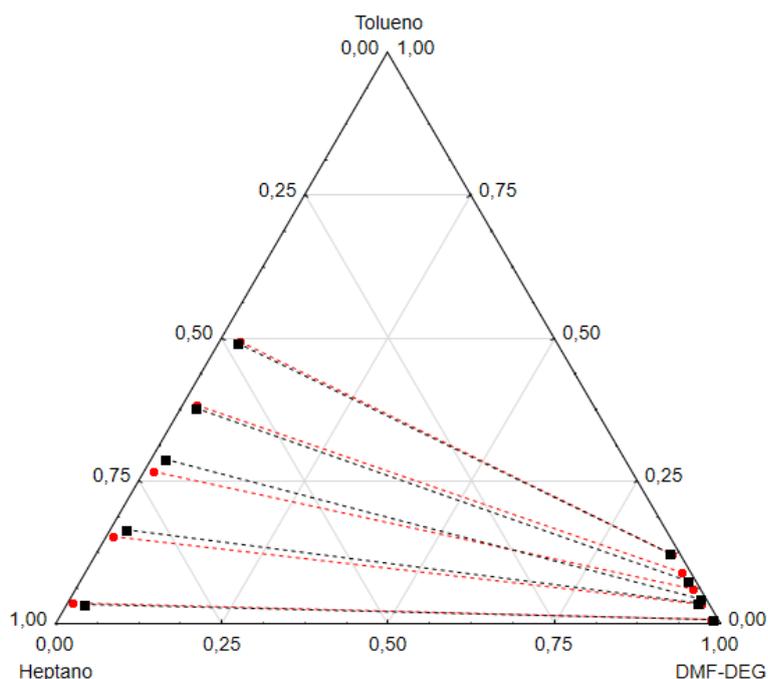


Figura 6. Diagrama ternário do sistema n-heptano + tolueno + DMF-DEG ($R=1/3$) a 25 °C: (●) pontos da linha de amarração obtidos por Stragevitch (1997), (■) pontos da linha de amarração deste trabalho.

Com a validação, novos experimentos de ELL para separação da mistura tolueno/n-heptano, pôde ser realizada.

4.2 Sistemas contendo sais

Para os sistemas n-heptano + tolueno + DMF + KSCN e n-heptano + tolueno + DMF + NaSCN foram testadas três concentrações do sal em duas temperaturas.

As pesagens dos componentes, envolvidos nos sistemas foram realizadas de modo que não houvessem erros decorrentes de volatilização. Para garantir a confiabilidade dos dados aqui apresentados, após a quantificação das fases, as mesmas foram avaliadas quanto ao balanço de massa através da planilha

elaborada por Marcilla; Ruiz e García, (1995) e Rodrigues *et al.*, (2005), onde desvios relativos inferiores a 0,5 % demonstram bons resultados de equilíbrio líquido-líquido, os balanços de massa, visam a interação entre os pontos de mistura e as fases obtidas após a separação.

No sistema envolvendo tiocianato de potássio à 25 °C, houve um aumento de seletividade conforme aumentou-se a concentração do sal dissolvido em DMF. Nota-se na Tabela 5 que o maior valor de seletividade encontrado foi de 14,92 com 5 % de KSCN. Na Tabela 6, a seletividade aumenta para 18,37 com 8 % de KSCN dissolvido em DMF e por fim na Tabela 7 observa-se o maior valor de seletividade encontrado, 23,93 como mostrado na Figura 11.

Comparando-se ao sistema envolvendo benzeno, ciclohexano e KSCN estudado por Dong *et al.*, (2011) na temperatura de 25°C, a maior seletividade obtida pelos autores foi de 14,77 que se encontra próxima aos valores encontrados neste trabalho.

Relacionando com seus diagramas ternários mostrados nas Figuras 8, 9 e 10, pode-se observar que as linhas de amarração respondem satisfatoriamente os dados encontrados.

Tabela 5. Frações molares experimentais de heptano/tolueno/DMF com 5 % de KSCN à 25 °C.

Fase Refinado			Fase Extrato			S	k
Heptano	DMF	Tolueno	Heptano	DMF	Tolueno		
0,9642	0,0248	0,0110	0,0852	0,9003	0,0145	14,92	1,32
0,9194	0,0302	0,0504	0,0987	0,8425	0,0588	10,87	1,17
0,8712	0,0382	0,0906	0,1048	0,7852	0,1100	10,09	1,21
0,7669	0,0732	0,1599	0,1121	0,7166	0,1713	7,33	1,07
0,6816	0,0829	0,2355	0,1165	0,6636	0,2199	5,46	0,93

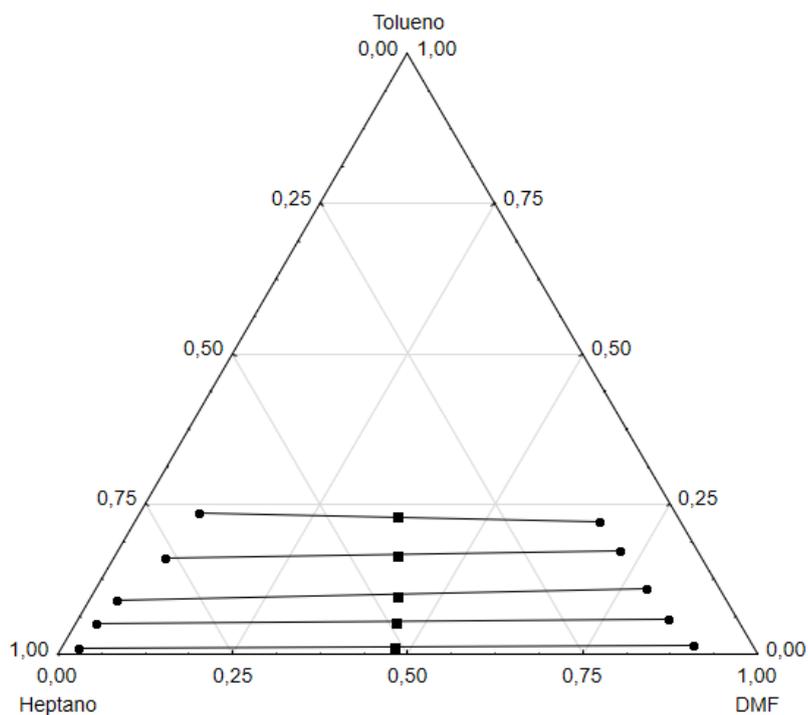


Figura 7. Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF com 5 % de KSCN a 25 °C:
 (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura.

Tabela 6. Frações molares experimentais de heptano/tolueno/DMF com 8 % de KSCN à 25 °C.

Fase Refinado			Fase Extrato			<i>S</i>	<i>k</i>
Heptano	DMF	Tolueno	Heptano	DMF	Tolueno		
0,9654	0,0201	0,0145	0,0598	0,9237	0,0165	18,37	1,14
0,9009	0,0368	0,0623	0,0598	0,8788	0,0614	14,85	0,99
0,8095	0,0530	0,1375	0,0450	0,8510	0,1040	13,61	0,76
0,7353	0,0507	0,2140	0,0527	0,7387	0,2086	13,60	0,97
0,6650	0,0796	0,2554	0,0930	0,6928	0,2142	6,00	0,84

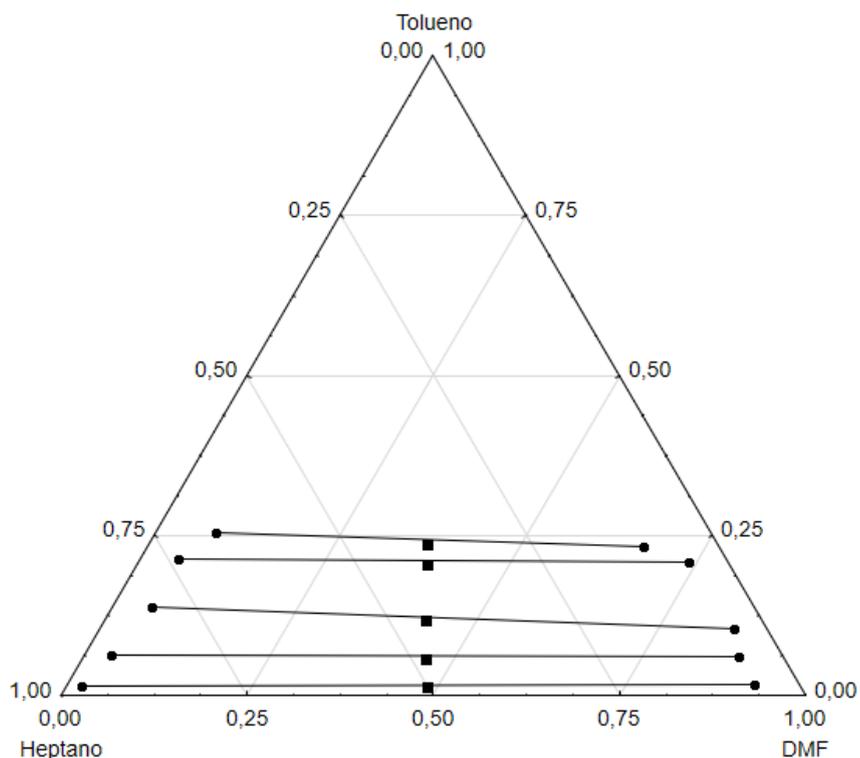


Figura 8. Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF com 8 % de KSCN a 25 °C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura.

Tabela 7. Frações molares experimentais de heptano/tolueno/DMF com 16 % de KSCN à 25 °C.

Fase Refinado			Fase Extrato			<i>S</i>	<i>k</i>
Heptano	DMF	Tolueno	Heptano	DMF	Tolueno		
0,9626	0,0202	0,0172	0,0318	0,9546	0,0136	23,93	0,79
0,9245	0,0340	0,0415	0,0317	0,9375	0,0308	21,64	0,74
0,8677	0,0276	0,1047	0,0473	0,8619	0,0908	15,91	0,87
0,7606	0,0680	0,1714	0,0460	0,8511	0,1029	9,93	0,60
0,6740	0,0592	0,2668	0,0404	0,7948	0,1648	10,31	0,62

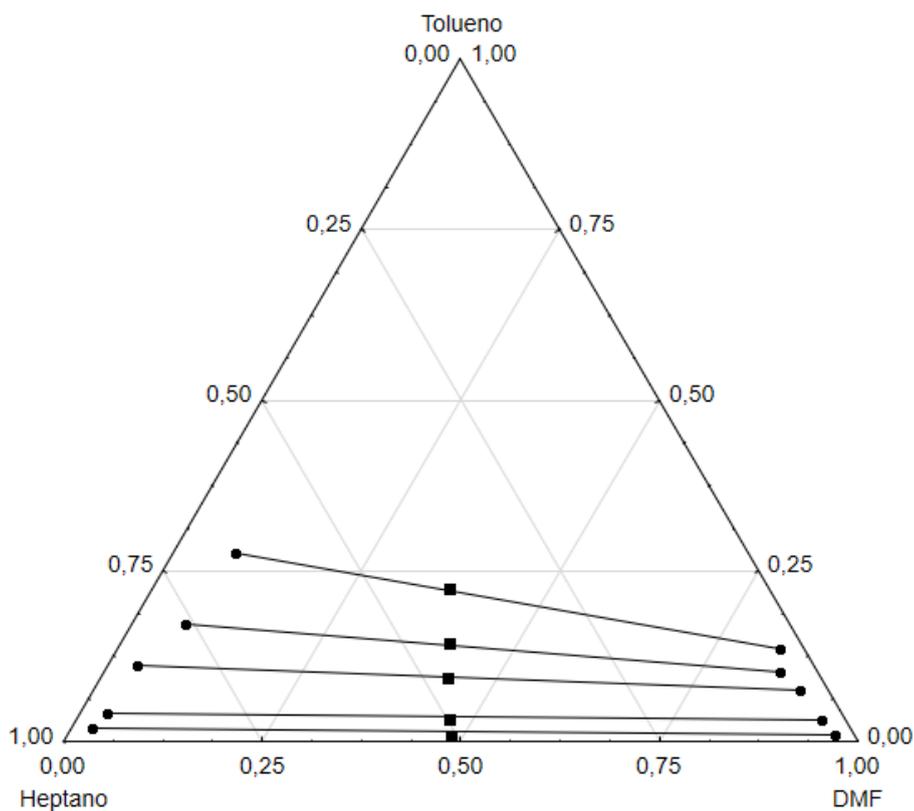


Figura 9. Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF com 16 % de KSCN a 25 °C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura.

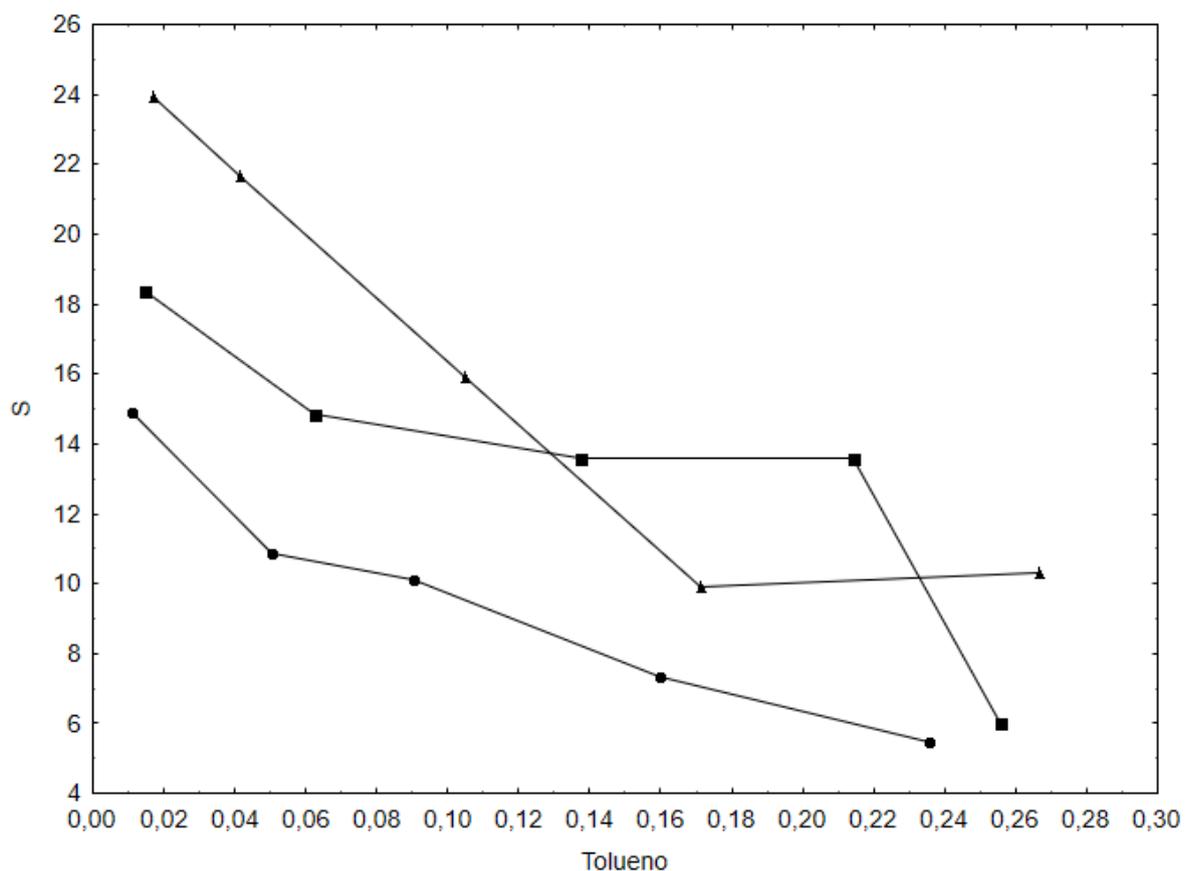


Figura 10. Seletividade versus efeito da fração mássica de tolueno na fase refinado à 25

°C com KSCN: (●) 5 % de KSCN; (■) 8 % de KSCN; (▲) 16 % de KSCN.

Para a temperatura de 40 °C e mesmas concentrações de KSCN houve uma diminuição na seletividade como mostrado nas Tabelas 8, 9 e 10 e na Figura 15. Na fase refinado, rica em n-heptano, as frações molares de DMF aumentaram comparadas as frações molares a 25 °C na mesma fase.

Nas Figuras 12, 13 e 14, nota-se uma inclinação nas linhas de amarração conforme a concentração de sal é aumentada, indicando uma menor solubilidade de tolueno em DMF com o sal.

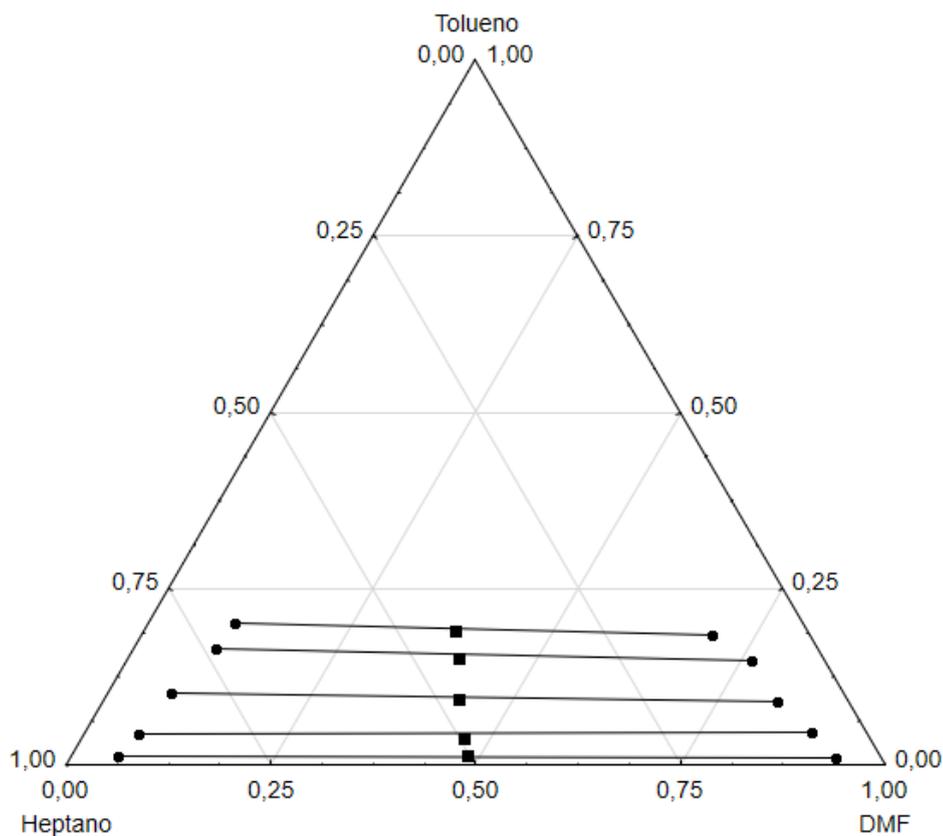
Como não há dados reportados na literatura desse sistema com tiocianatos, mas, sim com líquidos iônicos, comparou-se os valores de seletividade encontrados neste trabalho aos encontrados por García et al. (2011). Os autores obtiveram dados de equilíbrio líquido-líquido para um sistema ternário contendo n-heptano e tolueno e quatro líquidos iônicos baseados nos cátions 1,3-dimetilimidazólio ([mmim]), 1-etil-3-metilimidazólio ([emim]), 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim]) e 1-hexil-3-metilimidazólio ([hmim]), todos com o ânion bis(trifluorometilsulfonil)imida ([Tf₂N]) na temperatura de 40 °C, sendo que o maior valor de seletividade encontrado foi de 39,9. Os autores não detectaram líquido iônico na fase rica em heptano, o que é desejável, já que elimina a necessidade de uma unidade extra para purificação da fase refinado para recuperar o solvente.

Meindersma, Podt e Haan, (2006) estudaram sistemas envolvendo tolueno e n-heptano a 40 e 75 °C com 4 líquidos iônicos, metilsulfato de 1,3-dimetilimidazólio, metilsulfato de 1-butil-3-metilimidazólio, etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio e tetrafluoroborato de 4-metil-N-butilpiridínio. Na temperatura de 40 °C os autores obtiveram seletividades de até 65,74.

A maior seletividade obtida para o sistema contendo KSCN a 40 °C foi de 19,97. Apesar de baixa em comparação as seletividades dos trabalhos mencionados anteriormente, há de se levar em consideração o alto custo de obtenção de líquidos iônicos.

Tabela 8. Frações molares experimentais de heptano/tolueno/DMF com 5 % de KSCN à 40 °C

Fase Refinado			Fase Extrato			<i>S</i>	<i>k</i>
Heptano	DMF	Tolueno	Heptano	DMF	Tolueno		
0,9466	0,0415	0,0119	0,0750	0,9128	0,0122	12,94	1,03
0,8907	0,0711	0,0382	0,0710	0,8921	0,0369	12,12	0,97
0,8206	0,0781	0,1013	0,0864	0,8234	0,0902	8,46	0,89
0,7344	0,1007	0,1649	0,0897	0,7618	0,1485	7,37	0,90
0,6932	0,1057	0,2011	0,1196	0,6966	0,1838	5,30	0,91

**Figura 11.** Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF com 5 % de KSCN a 40 °C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura.**Tabela 9.** Frações molares experimentais de heptano/tolueno/DMF com 8 % de KSCN à 40 °C

Fase Refinado			Fase Extrato			<i>S</i>	<i>k</i>
Heptano	DMF	Tolueno	Heptano	DMF	Tolueno		
0,9514	0,0329	0,0157	0,0638	0,9198	0,0164	15,58	1,04
0,8824	0,0491	0,0685	0,0534	0,8962	0,0504	12,16	0,73
0,8522	0,0502	0,0976	0,0809	0,8209	0,0982	10,59	1,00
0,7311	0,0905	0,1784	0,0619	0,7982	0,1399	9,26	0,78
0,6632	0,0915	0,2453	0,0888	0,7031	0,2081	6,33	0,85

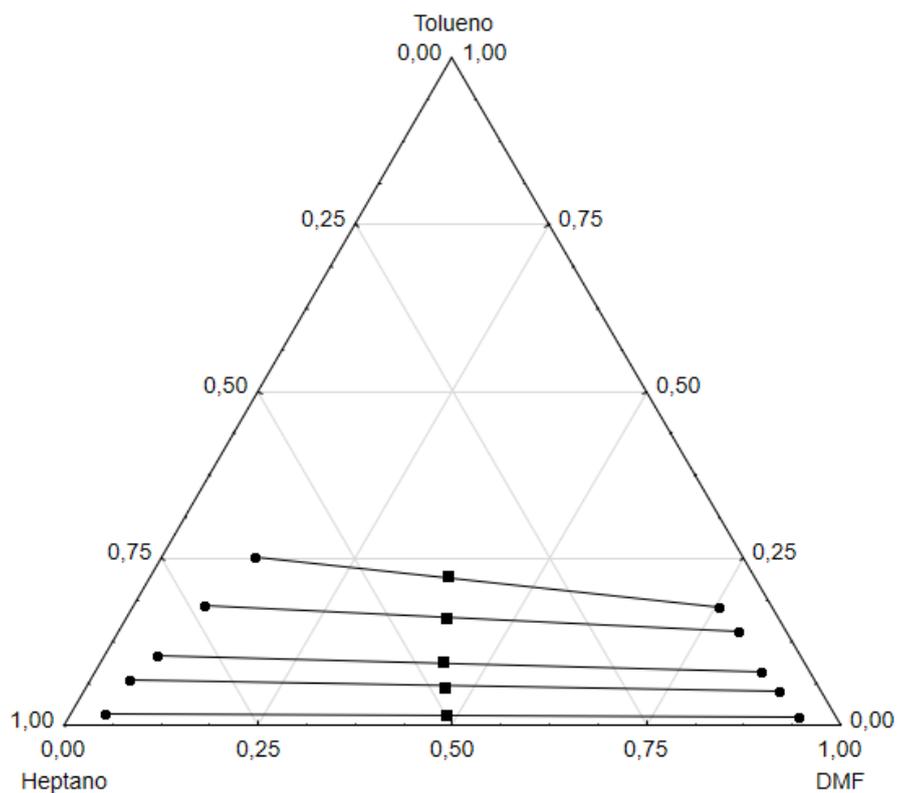


Figura 12. Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF com 8% de KSCN a 40 °C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura.

Tabela 10. Frações molares experimentais de heptano/tolueno/DMF com 16 % de KSCN à 40 °C

Fase Refinado			Fase Extrato			<i>S</i>	<i>k</i>
Heptano	DMF	Tolueno	Heptano	DMF	Tolueno		
0,9602	0,0212	0,0186	0,0362	0,9498	0,014	19,96	0,75
0,9074	0,0377	0,0549	0,0283	0,9375	0,0342	19,97	0,62
0,8615	0,0331	0,1054	0,0374	0,8902	0,0724	15,82	0,69
0,7704	0,0529	0,1767	0,0311	0,851	0,1179	16,53	0,67
0,7200	0,0448	0,2352	0,0546	0,7318	0,2136	11,97	0,91

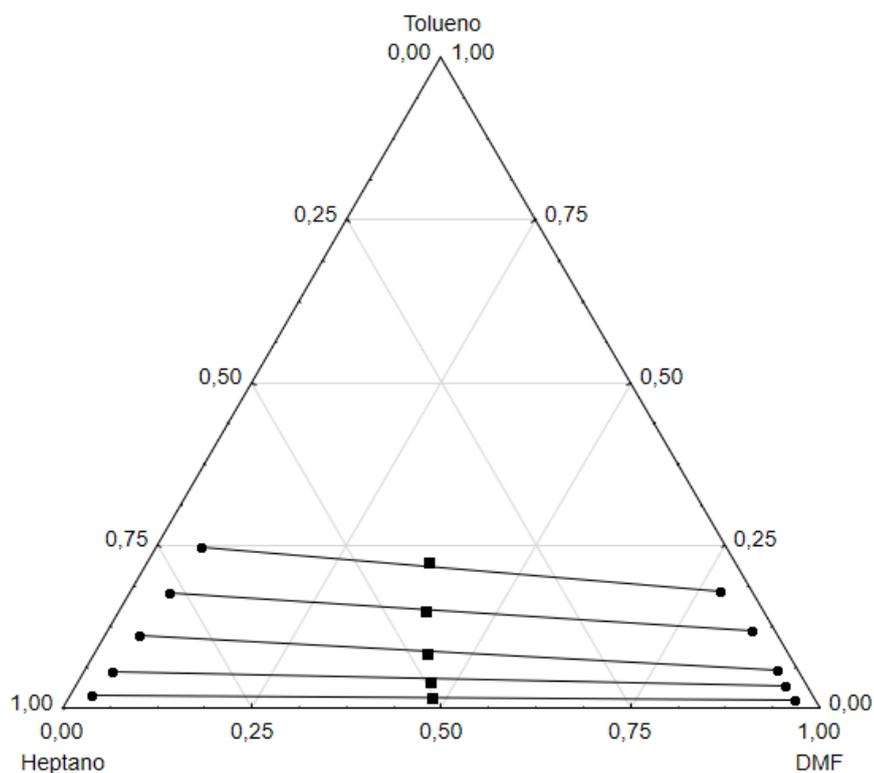


Figura 13. Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF com 16 % de KSCN a 40 °C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura.

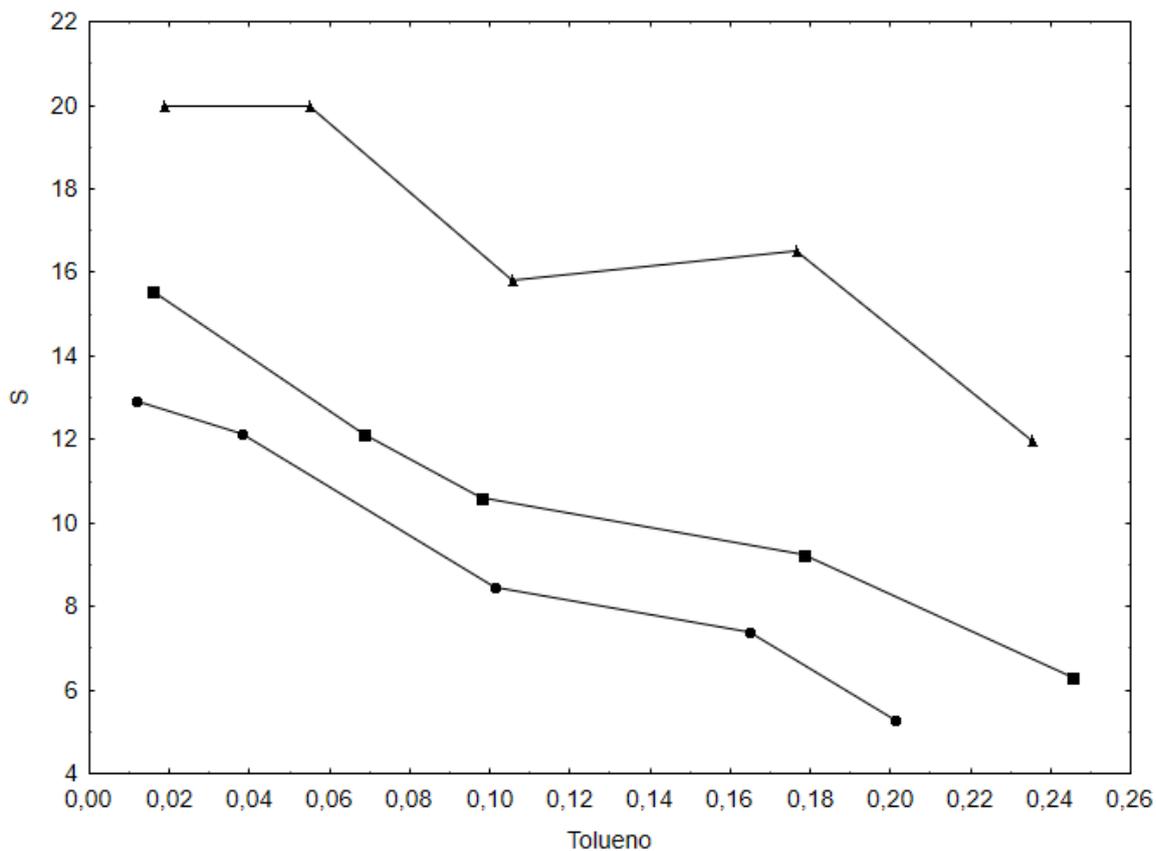


Figura 14. Seletividade versus efeito da fração mássica de tolueno na fase refinado a 40 °C com KSCN: (●) 5 % de KSCN; (■) 8 % de KSCN; (▲) 16 % de KSCN.

Já para os sistemas com NaSCN, houve um efeito contrário comparado ao KSCN. Como exposto anteriormente, com o aumento da concentração de sal houve aumento de seletividade. No entanto, para os sistemas contendo NaSCN houve uma diminuição da seletividade conforme aumentou-se a concentração do sal, ou seja, basta uma menor concentração de sal para observar um aumento da seletividade como pode-se observar nas Tabelas 11, 12, 13 e na Figura 19.

Tabela 11. Frações molares experimentais de heptano/tolueno/DMF com 5 % de NaSCN a 25 °C

Fase Refinado			Fase Extrato			<i>S</i>	<i>k</i>
Heptano	DMF	Tolueno	Heptano	DMF	Tolueno		
0,9568	0,0268	0,0164	0,0392	0,9347	0,0262	38,87	1,59
0,8498	0,067	0,0832	0,061	0,839	0,0999	16,73	1,20
0,7665	0,0865	0,147	0,0778	0,7494	0,1728	11,58	1,17
0,7167	0,0782	0,2051	0,0964	0,6824	0,2212	8,02	1,08
0,664	0,0826	0,2534	0,1224	0,616	0,2616	5,60	1,03

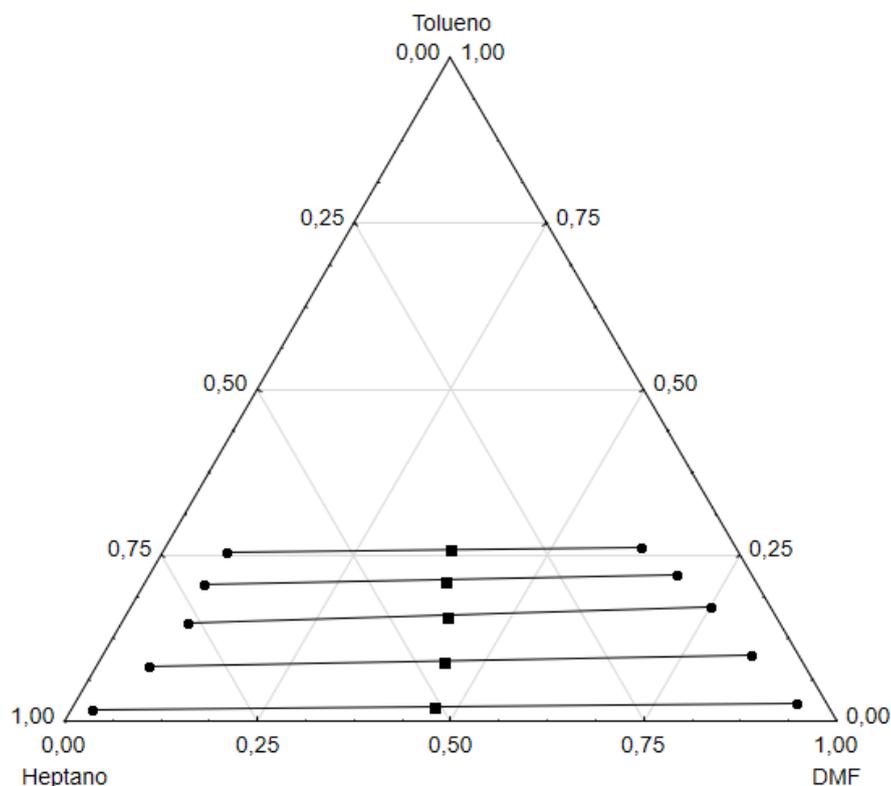


Figura 15. Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF com 5 % de NaSCN a 25 °C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura.

Tabela 12. Frações molares experimentais de heptano/tolueno/DMF com 8 % de NaSCN à 25°C

Fase Refinado			Fase Extrato			<i>S</i>	<i>k</i>
Heptano	DMF	Tolueno	Heptano	DMF	Tolueno		
0,9685	0,0156	0,0159	0,0413	0,9354	0,0233	34,29	1,46
0,8748	0,0282	0,0970	0,0424	0,8792	0,0784	16,67	0,81
0,7895	0,0224	0,1881	0,0362	0,8527	0,1111	12,88	0,59
0,6709	0,0837	0,2454	0,0362	0,8381	0,1257	9,49	0,51
0,6251	0,0879	0,2869	0,0454	0,7871	0,1674	8,03	0,58

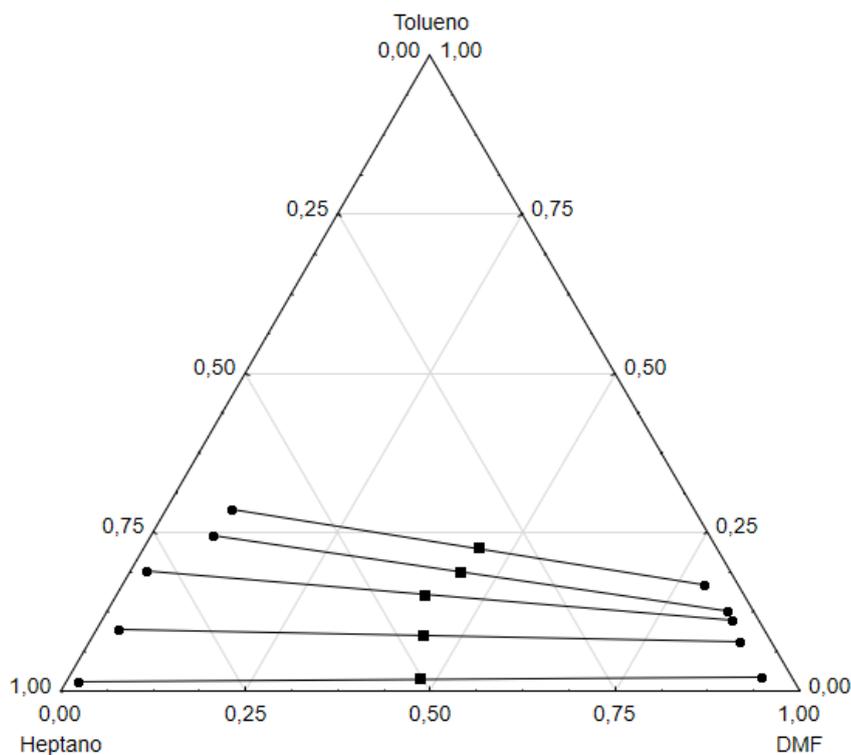


Figura 16. Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF com 8 % de NaSCN a 25 °C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura.

Tabela 13. Frações molares experimentais de heptano/tolueno/DMF com 16 % de NaSCN à 25 °C

Fase Refinado			Fase Extrato			<i>S</i>	<i>k</i>
Heptano	DMF	Tolueno	Heptano	DMF	Tolueno		
0,9686	0,0177	0,0137	0,0366	0,9514	0,0120	23,18	0,87
0,9019	0,0195	0,0786	0,0445	0,8995	0,0560	14,44	0,71
0,8624	0,0282	0,1094	0,0507	0,8701	0,0792	12,31	0,72
0,7727	0,0369	0,1904	0,0486	0,8087	0,1427	11,92	0,75
0,7293	0,0368	0,2340	0,0585	0,7503	0,1912	10,19	0,82

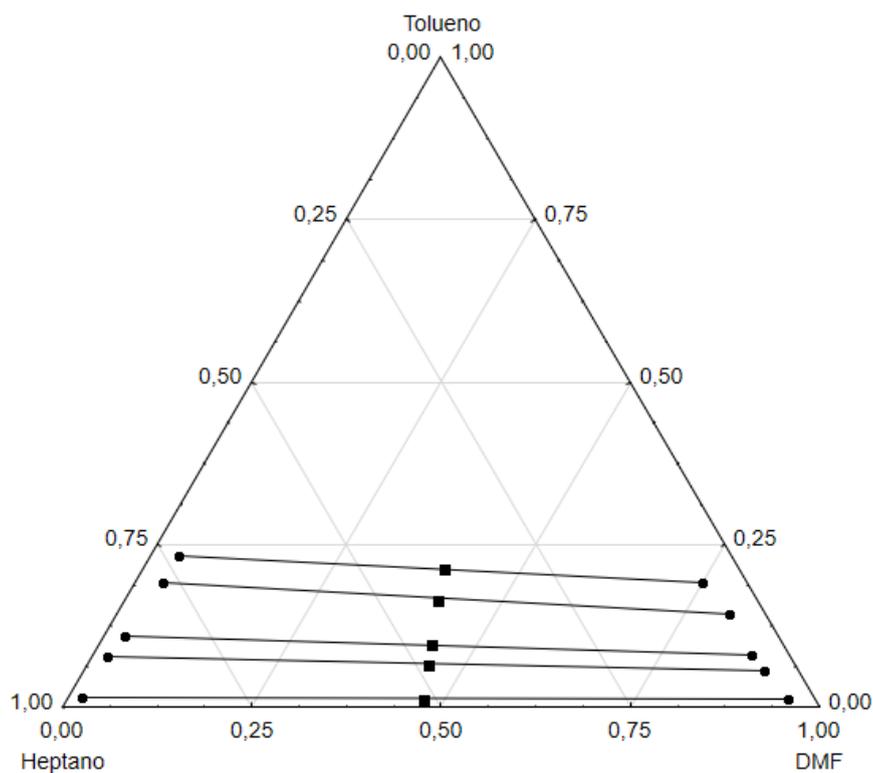


Figura 17. Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF com 16 % de NaSCN a 25 °C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura.

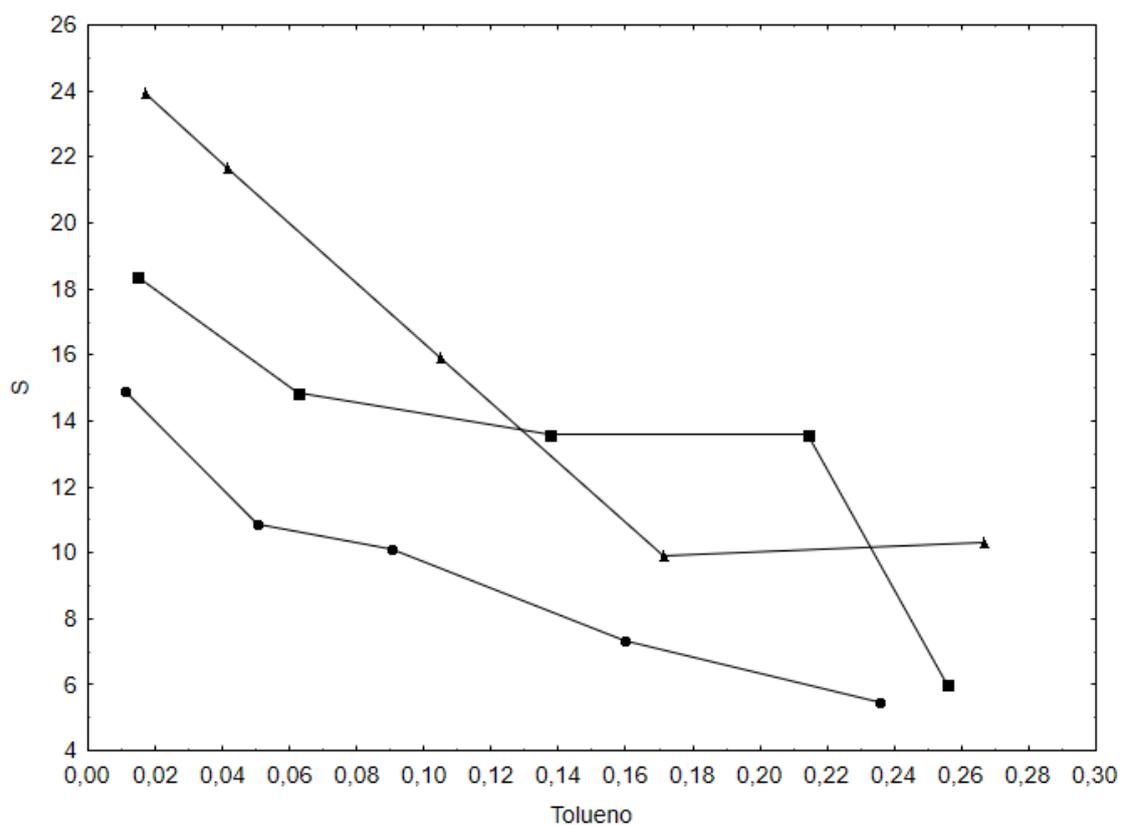


Figura 18. Seletividade versus efeito da fração mássica de tolueno na fase refinado a 25

°C com NaSCN: (●) 5 % de NaSCN; (■) 8 % de NaSCN; (▲) 16 % de NaSCN.

Na temperatura de 40°C nota-se pelas Tabelas 14, 15 e 16 e Figura 23, o mesmo efeito observado com o KSCN, menores valores de seletividade e maiores valores de solução de DMF e NaSCN na fase refinado em todas as concentrações do sal.

As linhas de amarração das Figuras 20, 21 e 22 já tendem a inclinar, evidenciando a menor solubilidade de tolueno na solução de DMF e sal.

Tabela 14. Frações molares experimentais de heptano/tolueno/DMF com 5 % de NaSCN a 40 °C

Fase Refinado			Fase Extrato			<i>S</i>	<i>k</i>
Heptano	DMF	Tolueno	Heptano	DMF	Tolueno		
0,9406	0,0446	0,0148	0,0853	0,8981	0,0165	12,35	1,12
0,8946	0,0432	0,0622	0,0941	0,8467	0,0592	9,05	0,95
0,8231	0,0458	0,1311	0,0941	0,7903	0,1156	7,71	0,88
0,7617	0,0697	0,1686	0,0902	0,7665	0,1433	7,18	0,85
0,6454	0,1143	0,2404	0,0875	0,7131	0,1994	6,11	0,83

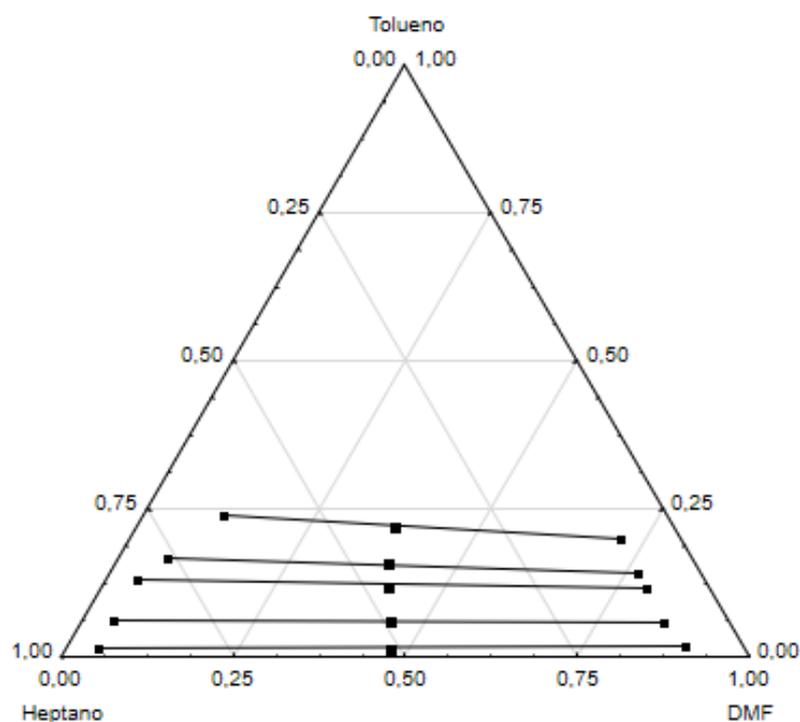
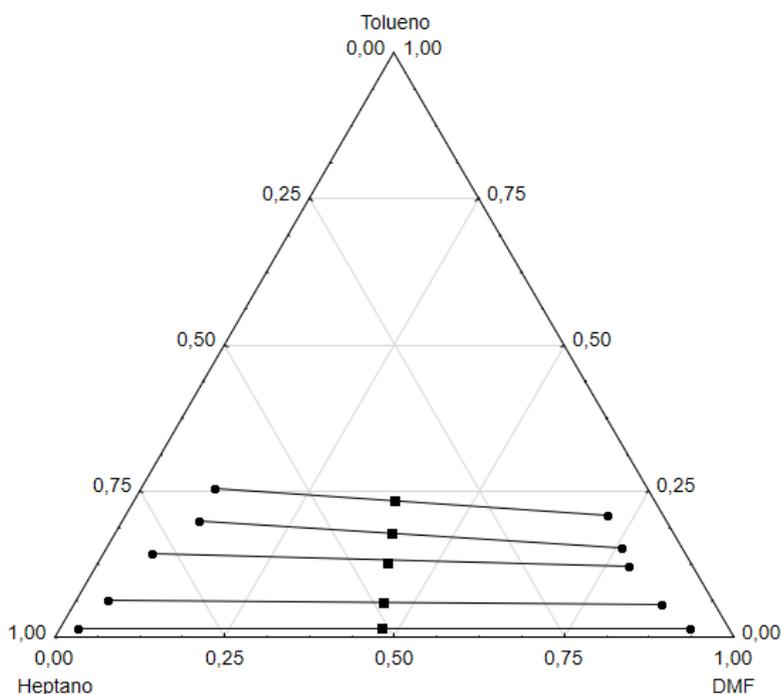


Figura 19. Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF com 5 % de NaSCN a 40 °C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura.

Tabela 15. Frações molares experimentais de heptano/tolueno/DMF com 8 % de NaSCN a 40 °C

Fase Rafinado			Fase Extrato			<i>S</i>	<i>k</i>
Heptano	DMF	Tolueno	Heptano	DMF	Tolueno		
0,9595	0,0257	0,0147	0,0574	0,9278	0,0148	16,83	1,00
0,8907	0,0458	0,0635	0,0781	0,8652	0,0567	10,18	0,89
0,7854	0,0724	0,1422	0,0941	0,7850	0,1209	7,09	0,85
0,6881	0,1125	0,1994	0,0882	0,7585	0,1533	5,99	0,77
0,6371	0,1080	0,2549	0,0821	0,7088	0,2092	6,37	0,82

**Figura 20.** Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF com 8 % de NaSCN a 40 °C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura.**Tabela 16.** Frações molares experimentais de heptano/tolueno/DMF com 16 % de NaSCN a 40 °C

Fase Rafinado			Fase Extrato			<i>S</i>	<i>k</i>
Heptano	DMF	Tolueno	Heptano	DMF	Tolueno		
0,9040	0,0798	0,0162	0,040	0,9479	0,0121	16,88	0,75
0,8525	0,0644	0,0831	0,0461	0,9093	0,0446	9,92	0,54
0,8168	0,0614	0,1218	0,0441	0,8850	0,0709	10,78	0,58
0,7593	0,0553	0,1854	0,0461	0,8668	0,0871	7,74	0,47
0,6907	0,0505	0,2588	0,0452	0,8341	0,1207	7,12	0,47

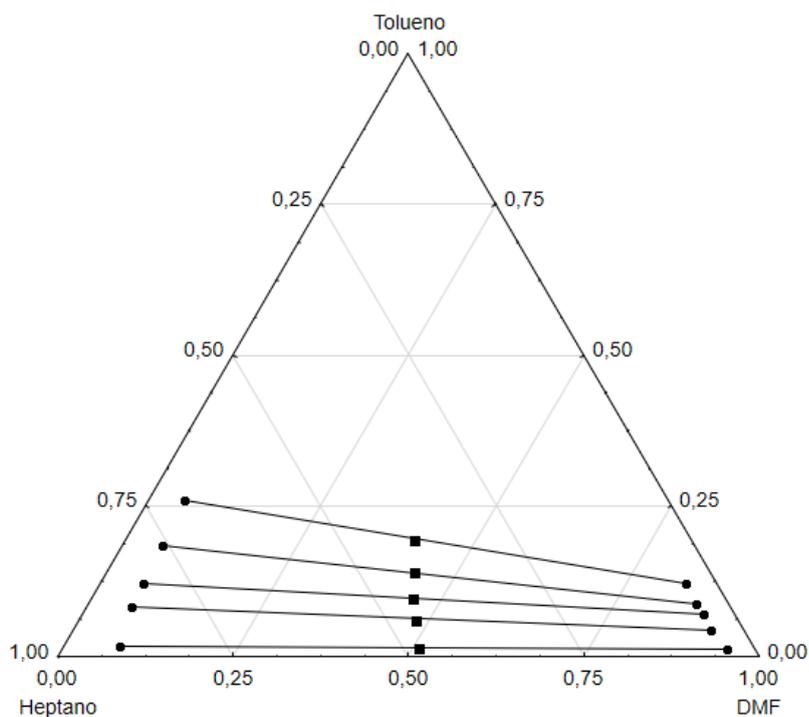


Figura 21. Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF com 16 % de NaSCN a 40 °C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura.

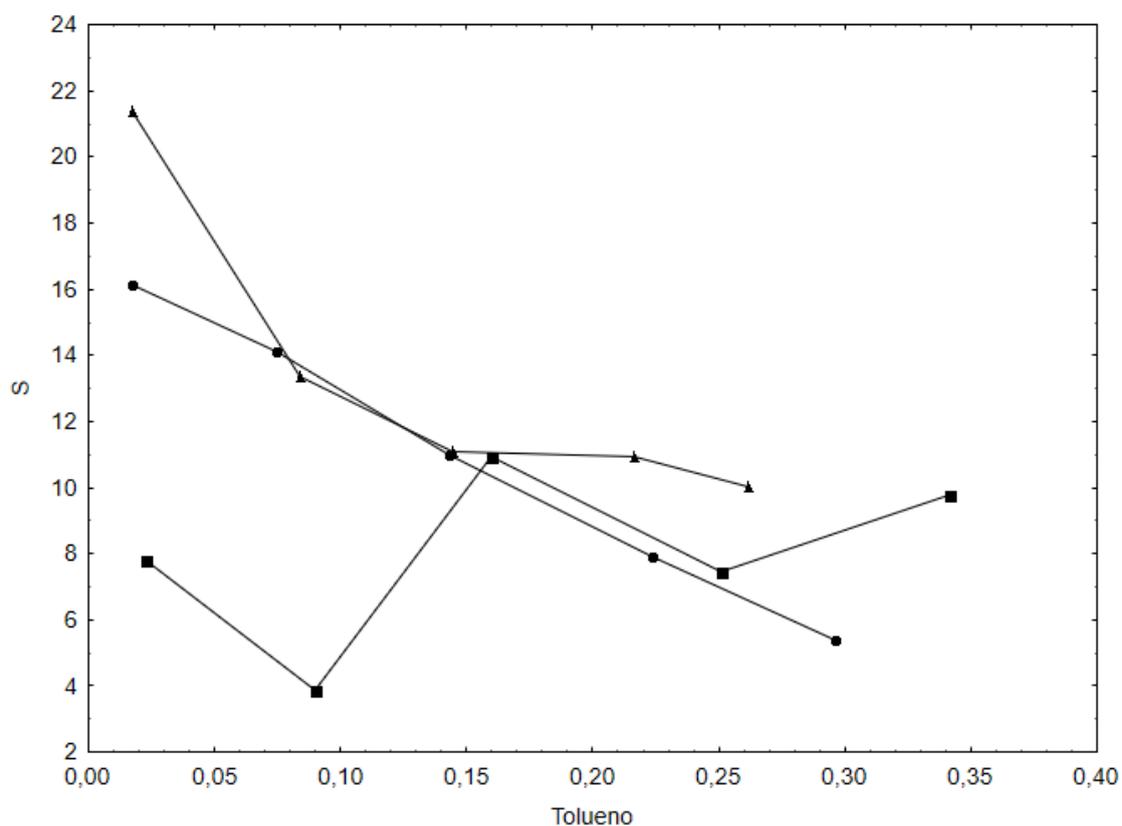


Figura 22. Seletividade versus efeito da fração mássica de tolueno na fase refinado a 40 °C com NaSCN: (●) 5 % de NaSCN; (■) 8 % de NaSCN; (▲) 16 % de NaSCN.

Os sistemas envolvendo a amida, glicol e sal a 25°C em três diferentes razões molares, não foram satisfatórios, como pode ser verificado nas Figuras 24, 25 e 26. Na Figura 25 em especial, nota-se que só foi possível fazer 4 pontos e os seus pontos de mistura não ficaram adequados, com desvios relativos maiores do que 0,5%.

Pode-se notar nas Tabelas 17, 18 e 19 e na Figura 27, que os valores de seletividade não foram elevados, mas a melhor entre as três razões, é a 3/1, chegando a uma seletividade de 21,38.

Tabela 17. Frações molares de heptano/tolueno/DMF/DEG (R=1/1) com 5 % de KSCN a 25 °C.

	Fase Refinado				Fase Extrato				<i>S</i>	<i>k</i>
	Heptano	Tolueno	DMF	DEG	Heptano	Tolueno	DMF	DEG		
1	0,9537	0,0176	0,0273	0,0014	0,0279	0,0083	0,5462	0,4175	16,12	0,47
2	0,8964	0,0749	0,0272	0,0015	0,0311	0,0367	0,5169	0,4153	14,12	0,49
3	0,8087	0,1429	0,0459	0,0025	0,0327	0,0635	0,5011	0,4027	10,99	0,44
4	0,7311	0,2240	0,0426	0,0023	0,0366	0,0885	0,4851	0,3898	7,89	0,40
5	0,6274	0,2960	0,0143	0,0623	0,0506	0,1285	0,1534	0,6675	5,38	0,43

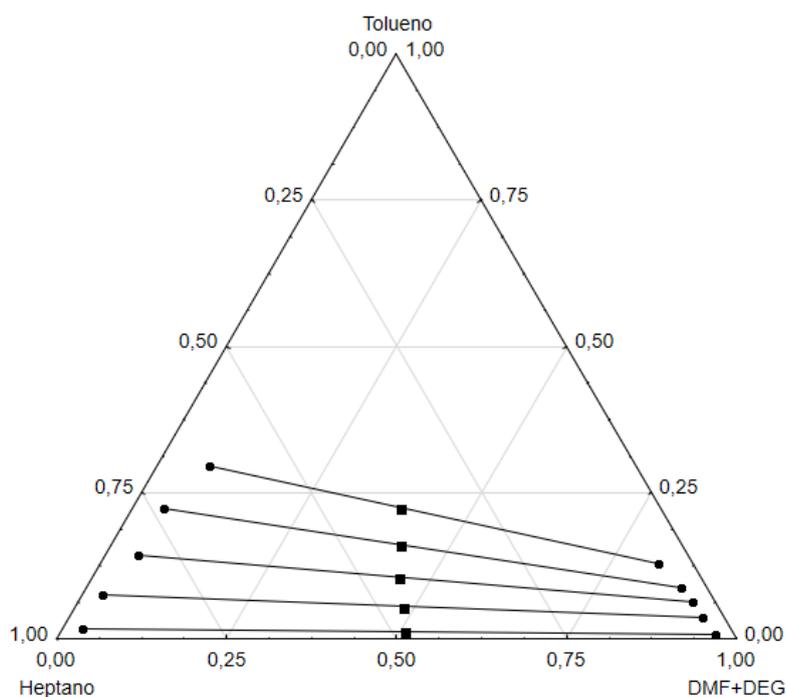


Figura 23. Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF-DEG (R=1/1) com 5 % de KSCN a 25 °C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura.

Tabela 18. Frações molares de heptano/tolueno/DMF/DEG (R=1/3) com 5 % de KSCN a 25 °C.

	Fase Refinado				Fase Extrato				<i>S</i>	<i>k</i>
	Heptano	Tolueno	DMF	DEG	Heptano	Tolueno	DMF	DEG		
1	0,9677	0,0225	0,0093	0,0005	0,0243	0,0044	0,2216	0,7497	7,79	0,20
2	0,8668	0,0994	0,0063	0,0275	0,0401	0,0170	0,1762	0,7667	3,70	0,17
3	0,8190	0,1593	0,0041	0,0176	0,0444	0,0269	0,1768	0,7519	3,11	0,17
4	0,7000	0,2663	0,0063	0,0274	0,0600	0,0596	0,1645	0,7159	2,61	0,22

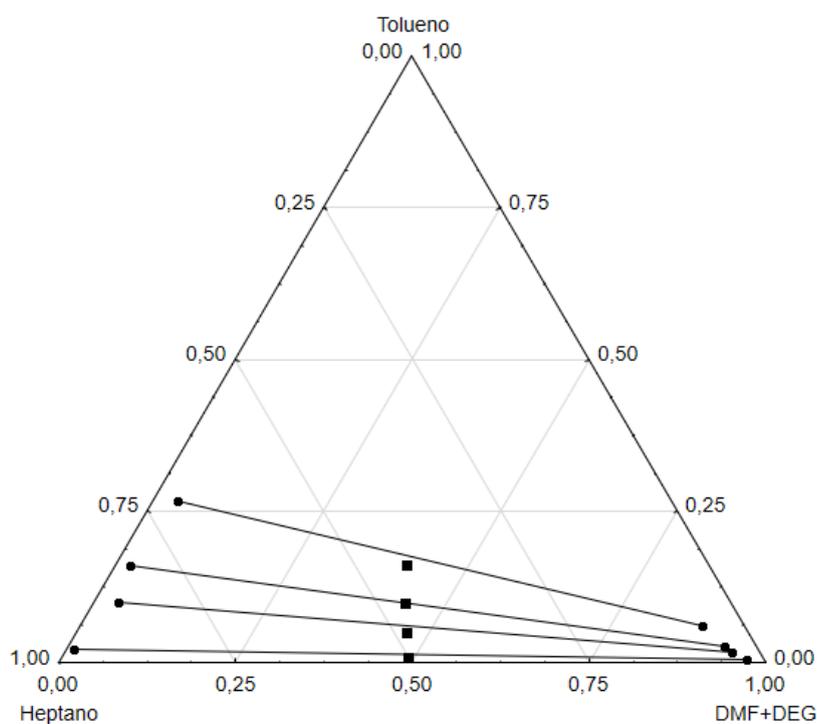


Figura 24. Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF-DEG (R=1/3) com 5 % de KSCN a 25 °C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura.

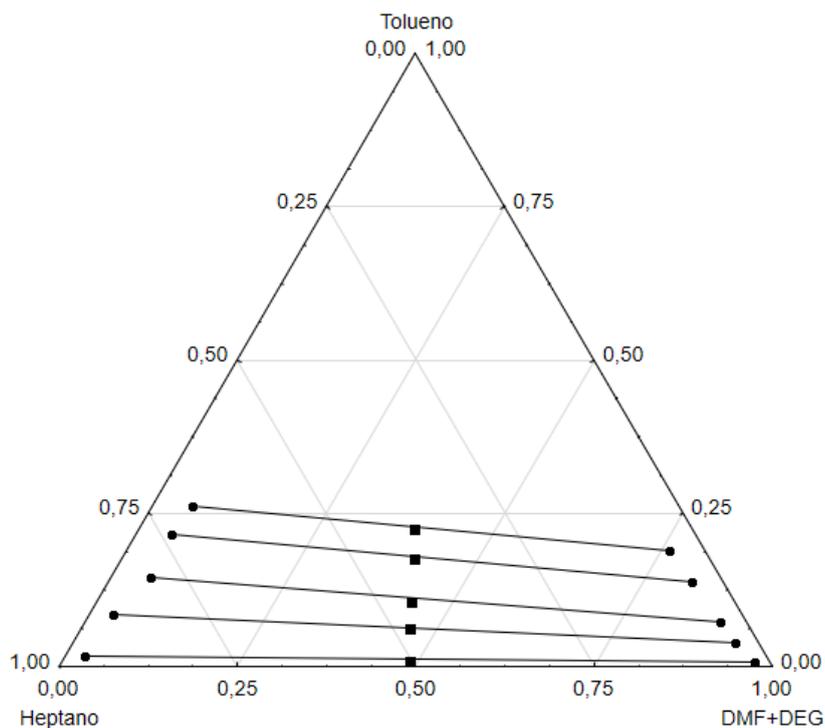


Figura 25. Diagrama ternário de n-heptano + tolueno + DMF-DEG (R=3/1) com 5 % de KSCN a 25 °C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura.

Tabela 19. Frações molares de heptano/tolueno/DMF/DEG (R=3/1) com 5 % de KSCN a 25 °C.

	Fase Refinado				Fase Extrato				<i>S</i>	<i>k</i>
	Heptano	Tolueno	DMF	DEG	Heptano	Tolueno	DMF	DEG		
1	0,9554	0,0174	0,0272	0,0000	0,0208	0,0081	0,5421	0,4289	21,38	0,47
2	0,8834	0,0839	0,0302	0,0025	0,0317	0,0402	0,5358	0,3923	13,35	0,48
3	0,8005	0,1443	0,0509	0,0043	0,0362	0,0724	0,5146	0,3768	11,09	0,50
4	0,7342	0,2165	0,0455	0,0038	0,0432	0,1395	0,4718	0,3455	10,95	0,64
5	0,6816	0,2619	0,0521	0,0044	0,0492	0,1899	0,4393	0,3216	10,05	0,73

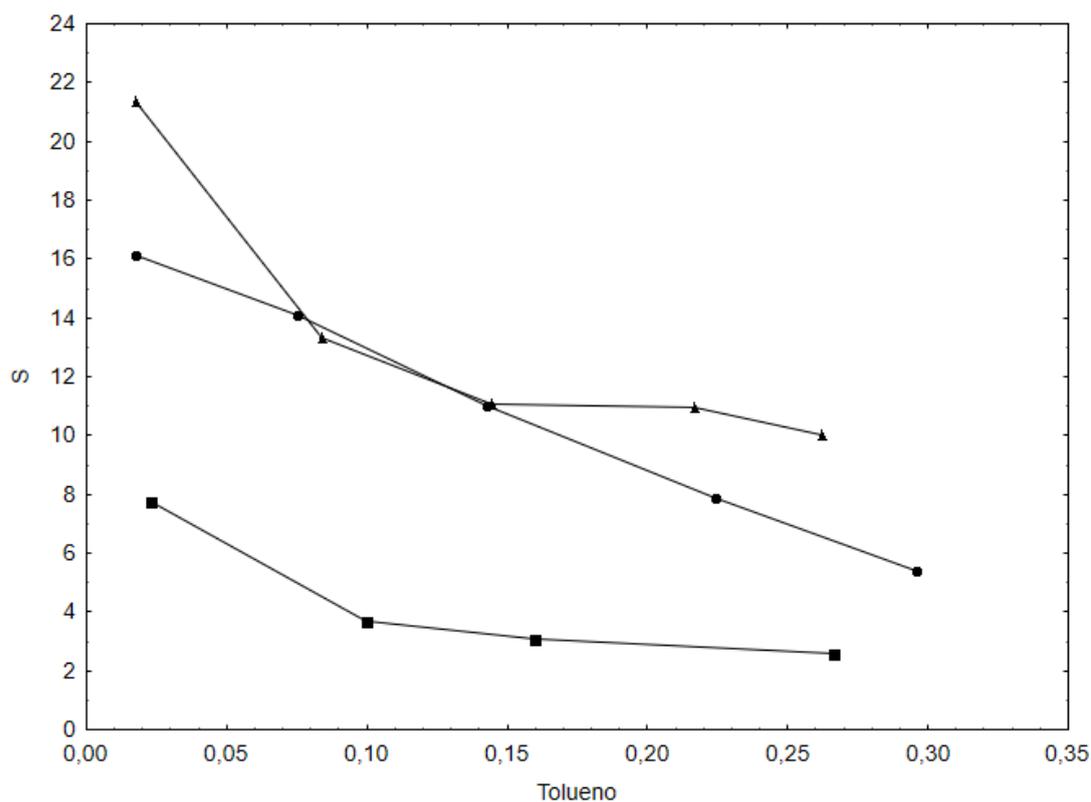


Figura 26. Seletividade versus efeito da fração mássica de tolueno na fase refinada a 25 °C com DMF-DEG em 3 razões molares: (●) (R=1/1) DMF-DEG; (■) (R=1/3) DMF-DEG; (▲) (R=3/1) DMF-DEG.

Depois de inúmeras e exaustivas tentativas experimentais, não foi possível realizar o equilíbrio do sistema n-heptano/tolueno/DMF-DEG/KSCN na temperatura de 40°C, pois os valores encontrados apresentaram-se aleatórios, não possibilitando a confiabilidade dos dados.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Por meio dos dados experimentais do equilíbrio de n-heptano/tolueno/DMF e sais de tiocianato de sódio e de potássio expostos, pode-se concluir que o tiocianato de sódio mesmo a baixas concentrações (5 %) é mais eficiente na separação dos hidrocarbonetos chegando a valores de seletividade de 38,87 quando comparados ao tiocianato de potássio, aproximando-se de dados dispostos na literatura para líquidos iônicos, mas com grande vantagem em relação a estes, pois no âmbito econômico são menos custosos e de mais fácil obtenção.

Levando em consideração as dificuldades enfrentadas pela volatilização dos componentes envolvidos, os 60 pontos experimentais obtidos demonstram bons resultados comparando-se aos dados de literatura mencionados durante o trabalho.

Porém, para o sistema envolvendo DMF+DEG não houveram dados satisfatórios que garantissem que a combinação pudesse ser utilizada para a melhor separação e rendimento de extração de n-heptano e tolueno, mesmo em menor temperatura.

CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de completar os dados aqui apresentados, sugere-se a realização da modelagem termodinâmica dos mesmos, utilizando modelos apropriados para os sistemas envolvidos.

Um estudo envolvendo a utilização de outros sais de tiocianato e concentrações diferentes também seria recomendado a fim de verificar se sistemas contendo sais diferentes dos apresentados neste trabalho, há um aumento ou diminuição de seletividade.

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU-EISHAH, S. I.; DOWAIDAR, A. M. Liquid-liquid equilibrium of ternary systems of cyclohexane plus (benzene, plus toluene, plus ethylbenzene, or plus o-xylene)+4-methyl-N-butyl pyridinium tetrafluoroborate ionic liquid at 303.15 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 53, n. 8, p. 1708-1712, 2008.

AL-RASHED, O. A.; FAHIM, M. A.; SHAABAN, M. Prediction and measurement of phase equilibria for the extraction of BTX from naphtha reformato using BMIMPF₆ ionic liquid. **Fluid Phase Equilibria**, v. 363, p. 248–262, 2014.

ASHOUR, I.; ABU-EISHAH, S. I. Liquid-Liquid Equilibria for Cyclohexane + Ethylbenzene + Sulfolane at (303.15, 313.15, and 323.15) K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 51, p. 859-863, 2006.

ASPI, K. K.; SURANA, N. M.; ETHIRAJULU, K.; VENNILA, V. Liquid-liquid equilibria for the cyclohexane plus benzene plus dimethylformamide plus ethylene glycol system. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 43, n. 6, p. 925-927, 1998.

ASTM (American Society for Testing Materials). Standard Terminology of Aromatic Hydrocarbons and Related Chemicals. 4p. 1996.

AZNAR, M.; d'ÁVILA, S.G.; KRÄHENBÜHL, M.A. ARAÚJO, R.N.; ROMANATO, J.F. Liquid-Liquid Equilibrium in Water-Ethanol-Alcohol-Salt Systems. **XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 1998.

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**, v. 389, p. 48-54, 2015.

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 298.15K and Atmospheric Pressure. **Fluid Phase Equilibria**, v. 173, p. 109-119, 2000.

COTA, I.; GONZALEZ-OLMOS, R.; IGLESIAS, M.; MEDINA, F. New short aliphatic chain ionic liquids: synthesis, physical properties, and catalytic activity in aldol condensations, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 43, p.12468-12477, 2007.

DE FRÉ, R. M.; VERHOEYE, L. A. Phase Equilibria in Systems Composed of an Aliphatic and an Aromatic Hydrocarbon and Sulpholane. **Journal of Applied Chemistry and Biotechnology**, v. 26, p. 469-487, 1976.

DONG, H.; YANG, X.; ZHANG, J. Liquid-Liquid Equilibria for Benzene plus Cyclohexane plus N,N-Dimethylformamide plus Potassium Thiocyanate. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, n. 9, p. 3972-3975, 2010.

DONG, H.; YANG, X.; YUE, G.; CAO, W.; ZHANG, J. Liquid-liquid equilibria for benzene + cyclohexane + N, N-Dimethylformamide + Ammonium Thiocyanate. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, p. 2664-2668, 2011.

DOULABI, F. S. M.; MOHSEN-NIA, M.; RASA, H. Ternary Liquid-Liquid Equilibria for the (Methanol + Methylbenzene + Decane) System at Different Temperatures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, p. 1366-1370, 2011.

GARCÍA, S.; LARRIBA, M.; GARCÍA, J.; TORRECILLA, J. S.; RODRÍGUEZ, F. Liquid-liquid extraction of toluene from heptane using 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquids. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, p. 113-118, 2011.

HANSON, C. Recent advances in Liquid-Liquid Extraction. Oxford. Ed. Pergamon Press, 1975.

INSHT. Documentación toxicológica para el establecimiento del límite de exposición profesional del heptano. Disponível em <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/Valores_Limite/Doc_Toxicologica> . Acesso em: 04 de julho de 2018.

LEE, S.; KIM, H. Liquid-Liquid Equilibria for the Ternary Systems Sulfolane + Octane + Benzene, Sulfolane + Octane + Toluene and Sulfolane + Octane + p-Xylene, **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 40, p. 499-503, 1995.

LETCHER, T.M., REDDY, P. Ternary Liquid-liquid Equilibria for Mixtures of 1-Hexyl-3-methylimidazolium (Tetrafluoroborate or Hexafluorophosphate) + Ethanol + an Alkene at T = 298.2 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 219, p. 107-112, 2004.

LU, Y. C.; YANG, X. C.; LUO, G. S. Liquid-Liquid Equilibria for Benzene plus Cyclohexane+1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, n. 1, p. 510-512, 2010.

MADURO, R. M. **Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas contendo Hidrocarbonetos Aromáticos + Hidrocarbonetos Alifáticos + Líquidos Iônicos**. 2009. 135 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

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. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 42, p. 466– 471, 2010.

MARKUS, Y., KERLTES, A.S. **Ion exchange and solvent extraction of metal complex**, London, Wiley-Interscience, 1969, apud Leygue Alba, R.S.A. **Extração líquido líquido por fase única: estudo da separação de molibdênio com tiocianato e águaetanol-álcool amílico**. (Dissertação de Mestrado), IQ/UNICAMP, Campinas, 1980.

MARCILLA, A.; RUIZ, F.; GARCÍA, A. N. Liquid-liquid-solid equilibria of the quaternary system water-ethanol-acetone-sodium chloride at 25°C. **Fluid Phase Equilibria**, v. 112, p. 273-289, 1995.

MEINDERSMA, G. W.; PODT, A. J. G.; DE HAAN, A. B. Selection of ionic liquids for the extraction of aromatic hydrocarbons from aromatic/aliphatic mixtures. **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 1, p. 59-70, 2005.

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**, v. 247, p. 158-168, 2006.

MEINDERSMA, G. W.; HANSMEIER, A. R.; HAAN, A. B. Ionic Liquids for Aromatics Extraction. Present Status and Future Outlook. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 7530-7540, 2010.

MESQUITA, F. M. R. **Estudo de solventes alternativos para extração de aromáticos**. 2015. 159 f. (Tese de Doutorado em Engenharia Química). Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

MOHSEN-NIA, M.; MODARRESS, H.; DOULABI, F.; BAGHERI, H. Liquid- liquid equilibria for ternary mixtures of (solvent + aromatic hydrocarbon + alkane). **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 37, n. 10, p. 1111-1118, 2005.

MONNERAT, S. M. **Desacidificação de Óleos Vegetais por Meio de Extração Líquido-Líquido: Determinação de dados de Equilíbrio**. 1995. 104 f. (Dissertação de Mestrado), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MORRISON, RT & BOYD, RN. Química Orgânica, 10a ed., trad. de M. Alves da Silva. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1639p, 1993.

MÜLLER, E.; HOEHFELD, G. Screening of Solvents for BTX Aromatics Extraction. **Proceedings of the Seventh World Petroleum Congress**, v. 4, p. 13, 1967.

NEFF, J.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. Sources, fates and biological effects. **Applied Science Publishers**, 262 p, 1979.

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**, v. 261, p. 99-105, 2013.

PERRY, R.H; GREEN, D. Perry's Chemical Engineering Handbook, 6a ed., 1984.

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 K. **Fluid Phase Equilibria**,

v. 202, p. 263-276, 2002.

REFAP. Disponível em <http://www.refap.com.br/produtos_npq.asp>. Acesso em: 02 de junho de 2018.

RODRIGUES, C. E. C.; SILVA, F. A.; MARSAIOLI, A.; MEIRELLES, A. J. A. Deacidification of Brazil nut and macadâmia nut oils by solvent extraction: Liquid-liquid equilibrium data at 298,2 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 50, p. 517-523, 2005.

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**, v. 253, p. 137-141, 2007.

SARAVANAN, G.; SRINIVASAN, D. Liquid-Liquid Equilibria for the System Ethyl Acetate, Acetic Acid, Water in the Presence of Dissolved Inorganic Salt. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.30, p. 166-171, 1985.

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

STRAGEVITCH, L. **Equilíbrio Líquido-Líquido de Misturas de Não Eletrólitos**. 1997. 360 f. (Tese de Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SHIOZAWA, S.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. Liquid-liquid equilibrium data for systems importante in biodiesel production, involving vegetable oils + ethyl esters + monoacylglycerols and diacylglycerols + anhydrous etanol, at 303,15 and 318,15 K. **Fuel**, v. 180, p. 332-342, 2016.

SONG, S.; LIN, C.; YOU, N. Phase equilibria study of the (benzene+cyclohexane+N,N-dimethylformamide+potassium thiocyanate) quaternary systems. **Fluid Phase Equilibria**. v. 376, p. 154-158, 2014.

TREYBAL R. E., Liquid Extraction, New York: McGraw-Hill, 1951.

TREYBAL, R. E. Liquid Extraction, 2a ed., New York: McGraw-Hill, 1963.

TREYBAL, R. E. Mass-Transfer operations. 3a ed., New York: McGraw-Hill, 784p, 1980.

TRIPATHI, R. P.; RAM, A. R.; RAO, P. B. Liquid-Liquid Equilibria in Ternary Systems Toluene – n-Heptane – Sulfolane. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 20, p. 261-264, 1975.

THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. 2a ed., Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.

VAKILI-NEZHAAD, G.R.; MOHSEN-NIA, M.; TAGHIKHANI, V.; BETHPOOR, M.; AGHAHOSSEINI, M. Salting-out effect of NaCl and KCl on the ternary LLE data for

the systems of (water + propionic acid + isopropyl methyl ketone) and of (water + propionic acid + isobutyl methyl ketone). **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 36, p. 341-348, 2004.

VALDERRAMA, J. O.; ROJAS, R. E. Critical properties of ionic liquids. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 6890–6900, 2009.

WANG, R. J.; WANG, J. F.; MENG, H.; LI, C. X.; WANG, Z. H. Liquid-liquid equilibria for benzene plus cyclohexane+1-methyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate or+1-ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphate. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 53, n. 5, p. 1159-1162, 2008.

YANG, X.; SONG, Q.; DONG, H.; LI, Y. Liquid-liquid equilibria of benzene+n-heptane+N,N-dimethylformamide and benzene+n-heptane+N,N-dimethylformamide+ammonium thiocyanate. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 59, p. 22-27, 2013.