

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

STEPHANIE LENHARE

**Estudo do Equilíbrio Líquido-Líquido de Misturas Quaternárias Contendo
Hidrocarbonetos + Amida + Eletrólitos/Hidrocarbonetos + Amida + Glicol**

Maringá

2018

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

**Estudo do Equilíbrio Líquido-Líquido de Misturas Quaternárias Contendo
Hidrocarbonetos + Amida + Eletrólitos/Hidrocarbonetos + Amida + Glicol**

Stéphanie Lenhare
Eng^a Química, FASB, 2014
Orientador: Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Andréia F. Zanette

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 (Linha de
Pesquisa: Equilíbrio de Fases e
Propriedades Termodinâmicas).

Maringá
Julho de 2018

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

Lenhare, Stephanie

L566e Estudo do equilíbrio líquido-líquido de misturas
quaternárias contendo hidrocarbonetos + amida +
eletrólitos/hidrocarbonetos + amida + glicol/
Stephanie Lenhare. -- Maringá, 2018.

83 f. : il. color, figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho.

Coorientadora: Prof.a. Dr.a. Andréia F Zanette.

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

1. Equilíbrio líquido-líquido. 2. hidrocarbonetos
. 3. Amida. 4. Glicol. 5. Amida. 6. Glicol. 7.
Tiocianatos. 8. . I. Cardozo Filho, Lúcio, orient.
II. Zanette, Andréia F., coorient. III. Universidade
Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Programa
de Pós-Graduação em Bioenergia. III. Título.

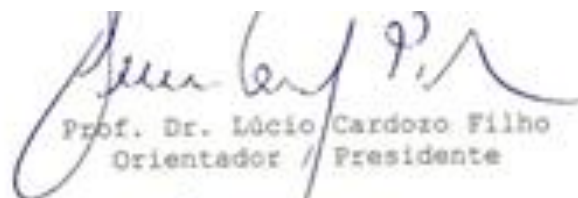
CDD 22. ED.660.2995

Jane Lessa Monção CRE 1173

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 Stéphanie Lenhare perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado de Engenharia Química em 26 de Julho de 2018.

COMISSÃO JULGADORA



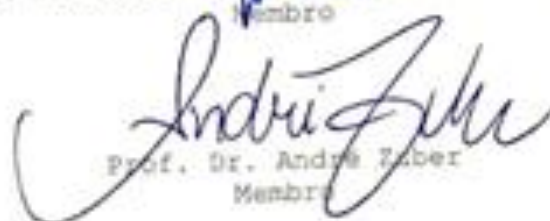
Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho
Orientador / Presidente



Prof. Dr. Andréia Fátima Zanette
Coorientadora



Prof. Dr. José da Silva Lopes dos Santos
Membro



Prof. Dr. André Eber
Membro

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Rosemari Hortolani Lenhare e Célio Lenhare, aos meus avós maternos Maria Ignêz Hortolani e Waldemar Hortolani (*in memoriam*), ao meu tio Rogério Aparecido Hortolani.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a Deus, por ter dado força e sabedoria para concluir essa trajetória e por ter me guiados a todos os caminhos.

Aos meus pais, Rosemari Hortolani Lenhare e Célio Lenhare pelo apoio e paciência, durante todo esse tempo.

A minha avó Maria Ignêz Hortolani, pelo apoio e incentivo, você foi peça fundamental para que isso possa ter sido concluído.

Ao meu tio Rogério Aparecido Hortolani, que assim como os demais sempre esteve ao meu lado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho, que acreditou no meu potencial e me deu esta oportunidade, agradeço por ter me ajudado nessa trajetória acadêmica e na minha vida pessoal.

A minha coorientadora Prof.^a Dr.^a Andréia Fátima Zanette por todo suporte e ensinamentos prestados.

A Prof.^a Dr.^a Stéphani Caroline Beneti, sua orientação contribuiu muito para a realização desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Luiz Stragevitch, suas pesquisas foram fundamentais para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Prof. Dr. André Zuber, por ter participado no progresso dessa pesquisa.

As minhas amigas de mestrado Beatriz Fernanda Bonfim de Souza e Stefani Castilhos por estarem presente em todos os momentos, na alegria e na tristeza.

A minha amiga de longos anos Vanessa Minhoto, que de certa forma contribuiu muito com todo seu apoio.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia Química (DEQ), pelo suporte prestado, quando solicitado.

A Universidade Estadual de Maringá campus sede, pelo suporte e subsídios.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química e aos Departamentos de Tecnologia e Engenharia Química.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

*“A mente que se abre a uma nova ideia
jamais voltará ao seu tamanho original”*

(Albert Einstein)

Estudo do Equilíbrio Líquido-Líquido de Misturas Quaternárias Contendo Hidrocarbonetos + Amida + Eletrólitos/Hidrocarbonetos + Amida + Glicol

AUTOR: STÉPHANIE LENHARE

ORIENTADOR: PROF. DR. LÚCIO CARDOZO FILHO

COORIENTADORA: Prof.^a Dr.^a ANDRÉIA FÁTIMA ZANETTE

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. 83p.

RESUMO

A separação do ciclohexano/benzeno é muito importante para a indústria química. Neste trabalho, foi estudado o equilíbrio líquido-líquido de três misturas quaternárias, uma composta por (1) ciclohexano + benzeno + N,N-dimetilformamida e tiocianato de potássio, (2) ciclohexano + benzeno + N,N-dimetilformamida e tiocianato de sódio e a outra formada por (3) ciclohexano + benzeno + N,N-dimetilformamida + etilenoglicol (DEG). Para as misturas contendo eletrólitos a quantidade de sal tiocianato de potássio (KSCN) e tiocianato de sódio (NaSCN) analisada foi de 3%, 5%, 8% e 16% em relação à massa de N,N-dimetilformamida (DMF). Para a mistura contendo glicol foram preparadas três soluções de proporções 1:1, 3:1 e 1:3 de DMF:DEG, respectivamente. Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 25°C e 40°C em pressão atmosférica, e as linhas de amarração foram construídas usando uma célula de equilíbrio líquido-líquido e as composições das fases foram analisadas em um cromatógrafo a gás. Com os valores das frações mássicas encontradas foi possível calcular a seletividade e o coeficiente de distribuição. Por meio da seletividade é possível determinar qual a melhor concentração do sal na mistura e qual a melhor proporção de DMF:DEG para a separação de benzeno e ciclohexano. Com os resultados experimentais foi possível determinar na temperatura de 25°C e com 16% em massa de sal, o maior valor de seletividade e coeficientes de distribuição para a solução de DMF+KSCN como solvente e co-solvente, respectivamente, na separação Ciclohexano/Benzeno.

Palavras chave: Equilíbrio líquido-líquido; hidrocarbonetos; amida; glicol; tiocianatos.

**Study of Liquid-Liquid Equilibrium of Quaternary
Hydrocarbons + Amide + Electrolytes / Hydrocarbons + Amide + Glycol**

AUTHOR: STÉPHANIE LENHARE
SUPERVISOR: PROF. DR. LÚCIO CARDOZO FILHO
COSUPERVISOR: Prof.^a Dr.^a ANDRÉIA FÁTIMA ZANETTE

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. 83p.

ABSTRACT

Separation of cyclohexane / benzene is very important for the chemical industry. In this work, the liquid-liquid equilibrium of three quaternary mixtures, (1) cyclohexane + benzene + N, N-dimethylformamide and potassium thiocyanate, (2) cyclohexane + benzene + N, N-dimethylformamide and sodium thiocyanate and another one formed by (3) cyclohexane + benzene + N, N-dimethylformamide + diethylene glycol (DEG). The mixtures containing electrolytes of potassium thiocyanate (KSCN) and sodium thiocyanate (NaSCN) were analyzed in 3%, 5%, 8% and 16% in relation to the mass of N, N-dimethylformamide (DMF). For the mixture containing glycol, three solutions of 1:1, 3:1 and 1:3 proportions of DMF: DEG (m/m) respectively were prepared. The experiments were run at 25°C and 40°C in an air oven while the feed lines were constructed using a liquid-liquid source and the compositions of the phases were analyzed on a gas chromatograph. With the values of the average fractions, it was possible to calculate the selectivity and the distribution coefficient. By means of DMF: DEG for the separation of benzene and cyclohexane. With the experimental results, the highest selectivity value and solution coefficient for DMF + KSCN as solvent and co-solvent already existent in Cyclohexane / Benzene were obtained from 25 ° C and 16% by mass of salt.

Keywords: Liquid-liquid equilibrium; Hydrocarbons; amide; glycol; thiocyanates.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do ciclohexano. Fonte: PubChem (2004).....	18
Figura 2 - Estrutura do Benzeno. Fonte: PubChem (2004)	19
Figura 3 - Esquema de uma Destilação Azeotrópica. Fonte: (VILLALUENGA e TABELA-MOHAMMADI, 2000).....	20
Figura 4 - Esquema de uma Destilação Extrativa. Fonte: (VILLALUENGA e TABELA-MOHAMMADI, 2000)	21
Figura 5 - Processo de Pervaporação. Fonte: (VILLALUENGA e TABELA-MOHAMMADI, 2000)	22
Figura 6 - Esquema de uma Extração Líquido-Líquido.....	23
Figura 7 - Fórmula estrutural da molécula de DMF. Fonte: (PubChem, 2004)	28
Figura 8 - Leitura do Diagrama de Fases. Fonte: (HACKBART, 2007).....	35
Figura 9 - Gráfico Ternário do Tipo 1. Fonte: (Treybal, 1951)	36
Figura 10 - Gráfico Ternário do Tipo 2. Fonte: (Treybal, 1951)	37
Figura 11 - Gráfico Ternário do Tipo 3. Fonte: (Treybal, 1951)	37
Figura 12 - Gráfico Ternário do Tipo 4. Fonte: (Treybal, 1951)	38
Figura 13 - Diagrama esquemático para ELL experimental. Fonte: (Shiozawa et al., 2016).....	39
Figura 14 - Diagrama ternário para frações molares, onde ● refere-se aos dados da literatura e ● aos dados experimentais.....	43
Figura 15 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 3% de KSCN a 25°C	50
Figura 16 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 3% de KSCN a 40°C	50
Figura 17 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 5% de KSCN a 25°C	51
Figura 18 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 5% de KSCN a 40°C	51
Figura 19 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 8% de KSCN a 25°C	52
Figura 20 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 8% de KSCN a 40°C	52

Figura 21 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 16% de KSCN a 25°C	53
Figura 22 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 16% de KSCN a 40°C	53
Figura 23 - Efeito da fração mássica de benzeno na fase refinado para o coeficiente de seletividade (S), em diferentes porcentagens de sais. ●, 3% KSCN; ▲, 5% KSCN; ■, 8% KSCN; ○ 16% KSCN, a 25°C	55
Figura 24 - Efeito da fração mássica de benzeno na fase refinado para o coeficiente de seletividade (S), em diferentes porcentagens de sais. ●, 3% KSCN; ▲, 5% KSCN; ■, 8% KSCN; ○ 16% KSCN, a 40°C	56
Figura 25 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 3% de NaSCN a 25°C	59
Figura 26 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 3% de NaSCN a 40°C	59
Figura 27 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 5% de NaSCN a 25°C	60
Figura 28 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 5% de NaSCN a 40°C	60
Figura 29 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 8% de NaSCN a 25°C	61
Figura 30 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 8% de NaSCN a 40°C	61
Figura 31 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 16% de NaSCN a 25°C	62
Figura 32- Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 16% de NaSCN a 40°C	62
Figura 33- Efeito da fração mássica de benzeno na fase refinado para o coeficiente de seletividade (S), em diferentes porcentagens de sais. ●, 3% NaSCN; ▲, 5% NaSCN; ■, 8% NaSCN; ○ 16% NaSCN, a 25°C	63
Figura 34 - Efeito da fração mássica de benzeno na fase refinado para o coeficiente de seletividade (S), em diferentes porcentagens de sais. ●, 3% NaSCN; ▲, 5% NaSCN; ■, 8% NaSCN; ○ 16% NaSCN, a 40°C	64
Figura 35 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para DMF+DEG na razão 1/1 a 25°C	66

Figura 36 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para DMF+DEG na razão 1/1 a 40°C.....	66
Figura 37- Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para DMF+DEG na razão 3/1 a 25°C.....	67
Figura 38- Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para DMF+DEG na razão 3/1 a 40°C.....	67
Figura 39- Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para DMF+DEG na razão 1/3 a 25°C.....	68
Figura 40- Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para DMF+DEG na razão 1/3 a 40°C.....	68
Figura 41- Efeito da fração mássica de benzeno na fase refinado para o coeficiente de seletividade (S), em diferentes porcentagens de sais. ●, R = 1/1; ▲, R = 3/1; ○ R = 1/3, a 25°C	70

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Frações molares experimentais da literatura para o sistema ciclohexano + Benzeno + DMF:DEG 1:3 a temperatura de 25 °C.	41
Tabela 2 - Frações molares experimentais para o sistema ciclohexano + Benzeno + DMF:DEG 1:3, a temperatura de 25 °C.	41
Tabela 3 - Desvio padrão experimental entre os dados da literatura e experimentais para o sistema ciclohexano + Benzeno + DMF:DEG 1:3 a temperatura de 25 °C.	42
Tabela 4 - Frações mássicas, seletividade e coeficiente de distribuição para o sistema contendo ciclohexano + Benzeno + DMF com diferentes concentrações de KSCN a 25°C.	48
Tabela 5 - Frações mássicas, seletividade e coeficiente de distribuição para o sistema contendo ciclohexano + Benzeno + DMF com diferentes concentrações de KSCN a 40°C.	49
Tabela 6 - Frações mássicas, seletividade e coeficiente de distribuição para o sistema Ciclohexano + Benzeno + DMF com diferentes concentrações de NaSCN a 25°C.	57
Tabela 7 - Frações mássicas, seletividade e coeficiente de distribuição para o sistema Ciclohexano + Benzeno + DMF com diferentes concentrações de NaSCN a 40°C.	58
Tabela 8 - Frações mássicas, seletividade e coeficiente de distribuição para o sistema Ciclohexano + Benzeno + DMF:DEG a 25°C.	65
Tabela 9 - Frações mássicas, seletividade e coeficiente de distribuição para o sistema Ciclohexano + Benzeno + DMF:DEG a 40°C.	65
Tabela 10 - Balanço de massa na célula de equilíbrio e os desvios relativos, das massas inicial e calculada para o sistema Ciclohexano + Benzeno + 3% KSCN nas temperaturas de 25°C e 40°C.	78
Tabela 11 - Balanço de massa na célula de equilíbrio e os desvios relativos, das massas inicial e calculada para o sistema Ciclohexano + Benzeno + 5% KSCN nas temperaturas de 25°C e 40°C.	78
Tabela 12 - Balanço de massa na célula de equilíbrio e os desvios relativos, das massas inicial e calculada para o sistema Ciclohexano + Benzeno + 8% KSCN nas temperaturas de 25°C e 40°C.	79

Tabela 13 - Balanço de massa na célula de equilíbrio e os desvios relativos, das massas inicial e calculada para o sistema Ciclohexano + Benzeno + 16% KSCN nas temperaturas de 25°C e 40°C.....	79
Tabela 14 - Balanço de massa na célula de equilíbrio e os desvios relativos, das massas inicial e calculada para o sistema Ciclohexano + Benzeno + 3% NaSCN nas temperaturas de 25°C e 40°C.....	80
Tabela 15 - Balanço de massa na célula de equilíbrio e os desvios relativos, das massas inicial e calculada para o sistema Ciclohexano + Benzeno + 5% NaSCN nas temperaturas de 25°C e 40°C.....	80
Tabela 16 - Balanço de massa na célula de equilíbrio e os desvios relativos, das massas inicial e calculada para o sistema Ciclohexano + Benzeno + 8% NaSCN nas temperaturas de 25°C e 40°C.....	81
Tabela 17 - Balanço de massa na célula de equilíbrio e os desvios relativos, das massas inicial e calculada para o sistema Ciclohexano + Benzeno + 16% NaSCN nas temperaturas de 25°C e 40°C.....	81
Tabela 18 - Balanço de massa na célula de equilíbrio e os desvios relativos, das massas inicial e calculada para o sistema Ciclohexano + Benzeno + DMF + DEG em R = 1/1 nas temperaturas de 25°C e 40°C.	82
Tabela 19 - Balanço de massa na célula de equilíbrio e os desvios relativos, das massas inicial e calculada para o sistema Ciclohexano + Benzeno + DMF+ DEG em R = 3/1 nas temperaturas de 25°C e 40°C.	82
Tabela 20 - Balanço de massa na célula de equilíbrio e os desvios relativos, das massas inicial e calculada para o sistema Ciclohexano + Benzeno + DMF + DEG em R = 3/1 nas temperaturas de 25°C e 40°C.	83

LISTA DE SÍMBOLOS

c_i – componente i

C_j – concentração

dG – diferencial de Gibbs

DEG - Dietilenoglicol

DMF – N'N Dimetilformamida

ELL – Equilíbrio Líquido-Líquido

F – graus de liberdade

FR – Fator Resposta

f_i^L – fugacidade da espécie i

f_i^0 – fugacidade da espécie i pura

G_i^{-E} – Energia de Gibbs parcial molar em excesso

G^E – Energia de Gibbs em excesso

K^+ – Potássio

K_D – coeficiente de distribuição

KSCN – Tiocianato de potássio

NaSCN – Tiocianato de sódio

P – Pressão

R – Constante universal dos gases

S – seletividade

T – Temperatura

w_i^I – Fração mássica do componente i na fase refinado

w_i^{II} – Fração mássica do componente i na fase extrato

x_i – Fração molar

w – Fração mássica

Letras Gregas

γ_i – coeficiente de atividade da espécie i

μ – Potencial químico

σ – Desvio padrão

π – número de fases

SUMÁRIO

RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABELAS	XI
LISTA DE SÍMBOLOS	XIII
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	16
1.1 – Objetivos	17
CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA LITERATURA.....	18
2.1 – Hidrocarbonetos	18
2.2 – Processos de Extração para Ciclohexano e Benzeno	19
2.2.1 – Destilação Azeotrópica	20
2.2.2 – Destilação Extrativa	20
2.2.3 – Pervaporação (Adsorção em Sólidos)	21
2.2.4 – Extração Líquido-Líquido	22
2.3 – A escolhas dos solventes para extração	25
2.3.1 – Tiocianatos	27
2.3.2 – A N,N-Dimetilformamida e sua interação com os sais de tiocianato ..	27
2.3.3 – Interações com Benzeno	28
2.4 – Equilíbrios Líquido-Líquido	29
2.5 – Diagramas Ternários	34
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1 – Reagentes	39
3.2 – Equipamentos	39
3.3 – Procedimento Experimental	40
3.3.1 – Determinação das linhas de amarração	41
3.3.2 – Análise por Cromatografia Gasosa	43
3.3.3 – Normalização de áreas corrigidas.....	44
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
4.1 – Ciclohexano + Benzeno + DMF + KSCN	48
4.2 – Ciclohexano + Benzeno + DMF + NaSCN.....	57
4.3 – Ciclohexano + Benzeno + DMF + DEG	64
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO.....	71

CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72
CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73
CAPÍTULO 8 – ANEXOS	78

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

As separações dos hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, benzeno e ciclohexano, respectivamente, são muito importantes para a indústria petroquímica. Com a separação desses compostos, o ciclohexano pode servir como matéria-prima para a produção de outros componentes, como a fabricação de resinas de nylon, para a produção de ciclohexanona e ciclohexanol (Li et al., 2018).

Entretanto, a separação desses dois compostos por meio de destilação convencional é inviável, devido à proximidade de suas temperaturas de ebulição (DONG et al., 2013).

Alguns processos de destilação mais complexos são empregados para a separação do benzeno e ciclohexano, como a destilação azeotrópica e a extrativa. Porém, esses processos requerem um alto custo e alta eficiência energética para serem efetuados (VILLALUENGA E MOHAMMADI, 2000; LUE et al., 2004; PENG et al., 2005; WANG et al., 2008).

Como alternativa a este problema, tem-se estudado o emprego da extração líquido-líquido, que consiste em separar esses hidrocarbonetos utilizando um solvente extrativo, sozinho ou na presença de um co-solvente para potencializar o processo de separação entre o benzeno e ciclohexano (GARCIA et al., 2010).

Dados reportados na literatura por ASPI et al. (1998) estudaram a DMF (N,N-dimetilformamida) como solvente extrativo, porém somente a N,N-dimetilformamida na mistura de hidrocarbonetos possui baixa seletividade. Desta forma, é comum combiná-la com um eletrólito ou glicol como co-solvente, que aumentam a seletividade na separação do benzeno e ciclohexano.

A adição de eletrólitos de tiocianato também foi estudada por outros autores como DONG et al. (2010; 2013), SONG et al. (2014) e YANG et al. (2015), e mostraram um bom desempenho para seletividade quando combinado como co-solvente com a N,N-dimetilformamida.

A extração líquido-líquido fundamenta-se nas propriedades de imiscibilidade dos líquidos, em que o soluto (benzeno) se distribui em ambas as fases. Essas fases são denominadas fase extrato onde se concentra a maior parte do solvente extrativo (DMF + KSCN, DMF + NaSCN e DMF + DEG) e fase refinado a qual contém a maior quantidade do hidrocarboneto alifático (ciclohexano).

O estudo do equilíbrio líquido-líquido é necessário para avaliar o comportamento do solvente e co-solvente extrativos na mistura. Para que essa combinação seja efetiva na separação aromático/alifático, os solventes precisam ter boa seletividade, boa regeneração e baixa volatilidade (Wang et al., 2008).

Utilizando um solvente de baixa volatilidade para a extração é possível sua recuperação por destilação convencional, e assim separá-lo do soluto com maior facilidade e menor custo.

Quando selecionado o solvente e o co-solvente para serem utilizados na separação ciclohexano/benzeno, o estudo do ELL será feito para serem construídas as linhas de amarração, que serão expressas num diagrama ternário do tipo 1.

1.1 – Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é estudar o equilíbrio líquido-líquido de três misturas, uma composta por (1) ciclohexano+ benzeno + DMF + KSNC, (2) ciclohexano + benzeno + DMF + NaSCN e (3) ciclohexano + benzeno + DMF + DEG, para fins comparativos a fim de avaliar qual combinação de solventes fará uma melhor extração dos hidrocarbonetos. Para que o objetivo fosse atingido, foram estipuladas as seguintes etapas:

- i. Avaliar o comportamento do equilíbrio nas temperaturas em 25°C e 40°C;
- ii. Analisar as quantidades KSCN em 3%, 5%, 8% e 16% em massa do DMF para efeitos de seletividade;
- iii. Analisar as quantidades NaSCN em 3%, 5%, 8% e 16% em massa do DMF para efeitos de seletividade;
- iv. Analisar as proporções para a solução de DMF:DEG em 1:1, 3:1 e 1:3 respectivamente para efeitos de seletividade;
- v. Obter dados experimentais do ELL para a construção das linhas de amarração.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo foram levantadas informações disponíveis na literatura, referentes ao estudo, para melhor compreensão deste trabalho.

2.1 – Hidrocarbonetos

São compostos orgânicos formados somente pelas ligações de carbono e hidrogênio, presentes na formação do petróleo, gás natural e carvão. Os hidrocarbonetos podem ser alifáticos, que possuem cadeia aberta ou fechada (alcano, alcenos, alcinos, alcadienos), e aromáticos, que são compostos cíclicos formados por um ou mais anéis benzênicos (BROWN, 2014).

Os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos escolhidos para este trabalho foram o ciclohexano e benzeno, por isso é necessário conhecer suas características e aplicações e a relação desses dois compostos.

O ciclohexano de fórmula molecular C_6H_{12} , como visto na Figura 1, é inflamável, incolor, insolúvel em água, não corrosível, apolar e tem um odor de gasolina (CETESB, 2018). O C_6H_{12} é produzido a partir da hidrogenação do benzeno, e é utilizado como matéria-prima para a produção de resina, fibras de nylon, ciclohexanona, ciclohexanol (LI et al., 2018).

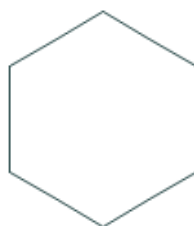


Figura 1 - Estrutura do ciclohexano. Fonte: PubChem (2004)

O benzeno com fórmula molecular C_6H_6 , como mostra a Figura 2, é incolor, não polar, líquido inflamável e carcinogênico. É utilizado como matéria-prima para a produção de outros compostos orgânicos, além de estarem presentes em menores concentrações para a produção de borracha, fármacos, corantes, explosivos, pesticidas entre outros produtos produzidos pela indústria química (VILLALUENGA e TABE-MOHAMMADI, 2000).

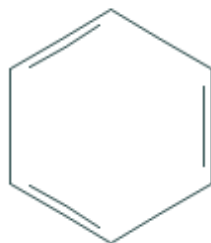


Figura 2 - Estrutura do Benzeno. Fonte: PubChem (2004)

Esses hidrocarbonetos estão presentes na indústria petroquímica, e são altamente voláteis e com temperaturas de ebulição que se difere em apenas 0,6 °C (temperatura de ebulição do ciclohexano 80,7 °C e do benzeno 80,1 °C), o que os tornam componentes de difícil separação, e requerem complexos processos de separação, que serão descritos a seguir (BROWN, 2014).

2.2 – Processos de Extração para Ciclohexano e Benzeno

A produção do ciclohexano a partir da hidrogenação do benzeno corresponde a 80-85% da produção mundial. A importância de extrair o ciclohexano do benzeno é que o hidrocarboneto alifático serve como matéria-prima para a fabricação de diversos produtos, como citado no item 2.1. Desta forma, a separação destes compostos é muito importante para a indústria petroquímica (Li et al., 2018).

Por apresentarem pontos de ebulição próximos, as extrações desses compostos tornam-se inviáveis por métodos convencionais, como por exemplo, a destilação fracionada. O processo de destilação fracionada consiste em separar líquidos miscíveis, onde o componente de menor ponto de ebulição é evaporado primeiro passando por uma coluna que o carregará até o condensador onde ele voltará ao estado líquido (HALVORSEN e SKOGESTAD, 2000).

Por se tratar de uma mistura azeotrópica, é preciso utilizar métodos de extração mais complexos, como a destilação azeotrópica, destilação extrativa, adsorção em sólidos e extração líquido-líquido (VILLALUENGA e TABE-MOHAMMADI, 2000).

2.2.1 – Destilação Azeotrópica

No processo de destilação azeotrópica um terceiro componente, o “arraste”, é adicionado na mistura binária, formando um novo azeótropo, originando duas fases líquidas (orgânica e aquosa). Esse componente de arraste é retirado no topo ou no fundo da primeira coluna de destilação, fazendo com que um dos componentes da mistura original seja retirado puro, e uma segunda coluna é adicionada ao processo para separar o arrastador (ARLT, 2014). No caso da separação de ciclohexano e benzeno, o componente de arraste é a acetona.

Esse processo requer uma grande eficiência energética, pois composto que servirá como solvente arrastador, formará uma mistura azeotrópica quando misturado ao componente a ser separado, que entrará em ebulição e com uma composição constante, tornado assim o processo mais caro (FRANCK e STADELHOFER, 1988).

A Figura 3 apresenta a disposição dos equipamentos na destilação azeotrópica para separação de ciclohexano, benzeno e acetona como arraste.

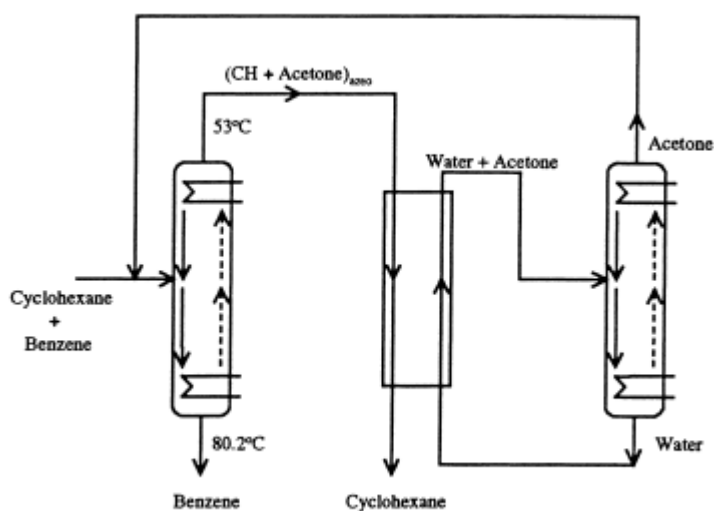


Figura 3 - Esquema de uma Destilação Azeotrópica. Fonte: (VILLALUENGA e TABEMOHAMMADI, 2000)

2.2.2 – Destilação Extrativa

O princípio da destilação extrativa é o aumento da volatilidade relativa entre um dos componentes da mistura, utilizando um solvente seletivo que tenha

afinidade com um dos componentes presentes na mistura original. Nesse tipo de destilação não há separação de fases, e o solvente seletivo é adicionado no topo da coluna extratora por apresentar uma temperatura de ebulição maior ao dos outros componentes da mistura. Ao passar pela coluna ele é retirado no fundo junto com o componente de interesse, e outra coluna de destilação convencional é usada para separá-los (SEIDER et al., 2009).

A Figura 4 mostra como é feita a destilação extrativa para o azeótropo ciclohexano e benzeno, utilizando furfural como solvente seletivo.

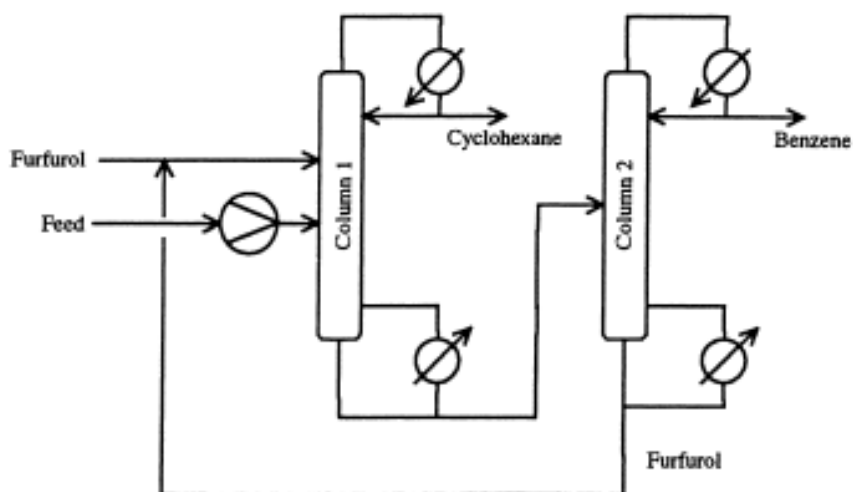


Figura 4 - Esquema de uma Destilação Extrativa. Fonte: (VILLALUENGA e TABE-MOHAMMADI, 2000)

2.2.3 – Pervaporação (Adsorção em Sólidos)

Neste tipo de separação uma membrana de polímeros, que possui em sua composição componentes que são mais seletivos a hidrocarbonetos aromáticos do que alifáticos, é utilizado para fazer a separação por pervaporação. Este tipo de separação consiste na inserção de evaporação e difusão em fase única, onde o líquido evapora e condensa na superfície da membrana hidrofóbica (YAMASAKI et al., 1998).

O aumento da temperatura promove a permeabilidade dos compostos através da membrana, e o arraste das partículas dá-se pela diferença do potencial químico. As partículas passam pelo filme de separação do lado de maior potencial para o de menor (DONG et al., 2015).

A Figura 5 demonstra como é o processo de pervaporação entre os hidrocarbonetos alifáticos (ciclohexano) e aromáticos (benzeno), com o aumento da temperatura, diminui-se a densidade da membrana, isto induz a permeabilidade ao benzeno.

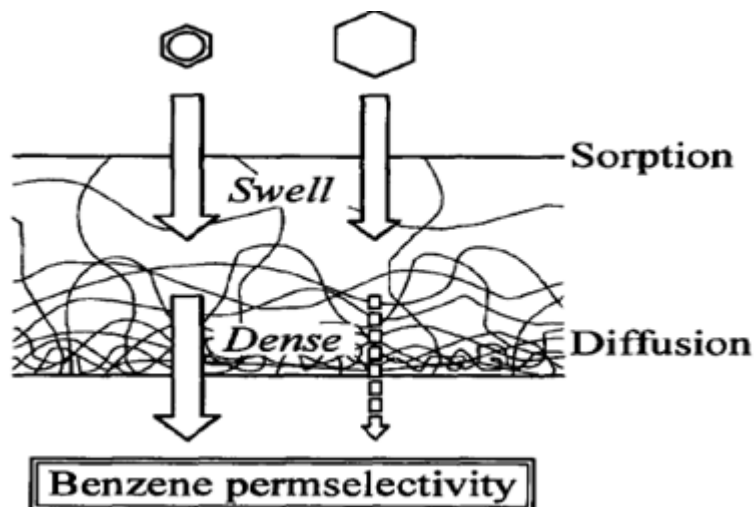


Figura 5 - Processo de Pervaporação. Fonte: (VILLALUENGA e TABE-MOHAMMADI, 2000)

2.2.4 – Extração Líquido-Líquido

A extração por solventes está fundamentada em duas fases imiscíveis, onde o soluto se distribui pelo contato entre as fases dos dois solventes imiscíveis. Essa distribuição será proporcionada pela maior afinidade que o soluto terá com um ou outro líquido que está relacionada com a solubilidade em cada um desses solventes (TREYBAL, 1951).

Na Figura 6 é demonstrado um esquema de extração líquido-líquido.

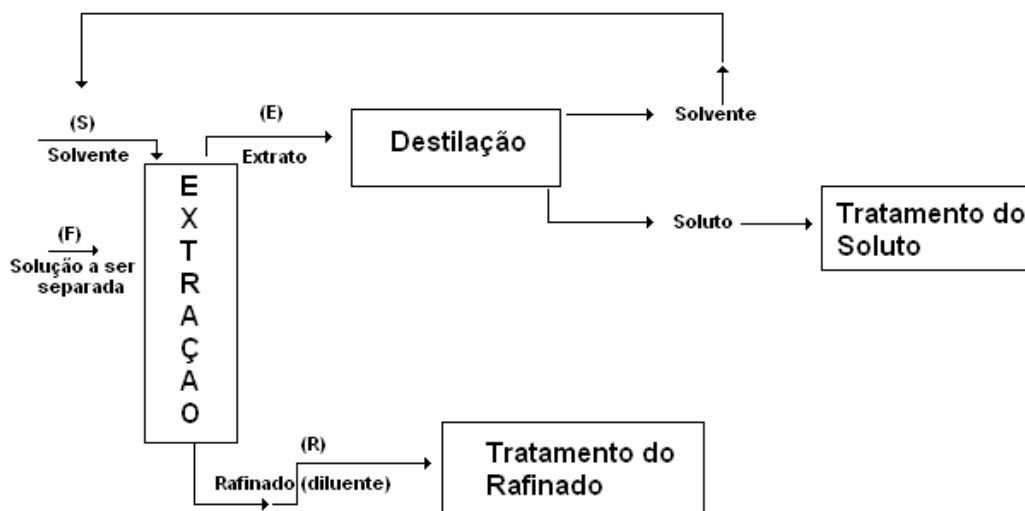


Figura 6 - Esquema de uma Extração Líquido-Líquido.

Para realizar o processo de separação de uma mistura, que pode ser binária ou multicomponente, é necessária a utilização de um solvente de extração que tenha afinidade com o soluto, poder de seletividade, que seja imiscível e possua uma densidade maior do que o diluente da mistura original, além de ter fácil recuperação após a extração. Para isso, o solvente de extração deve ter uma temperatura de ebulição mais alta possível comparada ao soluto. Além disso, devem-se considerar as propriedades de interação, de difusividade e toxicidade entre os compostos (SEIDER et al., 2009).

De acordo com Maduro (2005), existem três regras fundamentais na extração líquido-líquido:

- 1) A fase aquosa e a fase orgânica, por serem imiscíveis, devem ser separadas em volumes definidos;
- 2) Para que ocorra a maior extração, total ou a maior parte do soluto, é necessário que as fases estejam em maior contato possível;
- 3) As fases precisam estar separadas fisicamente para que o composto a ser extraído possa ser detectado adequadamente.

Após o estudo da separação, pode-se comprovar de fato se o solvente de extração escolhido é o mais eficaz analisando dois parâmetros: a seletividade e o coeficiente de distribuição.

A eficiência da extração do soluto pelo solvente é dada pela seletividade, sendo definida como:

$$S = \frac{(w_2^{II}/w_2^I)}{(w_1^{II}/w_1^I)} \quad (1)$$

Em que 1 e 2 se referem à ciclohexano e benzeno, respectivamente, e I para fase refinado e II para fase extrato.

Um coeficiente de seletividade maior que “1” indica que a extração é possível, sabendo que este valor não é constante nas duas fases formadas na separação e depende da inclinação das linhas de amarração e da posição da curva binodal (DE FRÉ e VERHOEYE, 1976).

O coeficiente de distribuição retrata os dados experimentais na separação do soluto entre as fases líquidas, e pode ser definido como a razão da concentração do soluto nas duas fases (SANDLEL, 1999).

$$K_D = \frac{w_2^{II}}{w_2^I} \quad (2)$$

Em que 2 é benzeno e I e II referem-se à fase refinado e extrato, respectivamente.

O valor K_D é o parâmetro que determina a razão mínima de solvente/alimentação para operar um processo de extração. Quanto maior for o coeficiente de distribuição (preferencialmente que seja maior que 1) melhor será a distribuição do soluto para a fase extrato, assim uma baixa razão de solvente/alimentação será utilizada, proporcionando menos estágios para obter a separação desejada (PERRY e GREEN, 1999).

De acordo com a “lei de distribuição”, o coeficiente de distribuição (K_D) a certa temperatura deveria ser constante, independente da concentração do analito. Porém, esse valor não pode ser constante devido às variações de solubilidade dos outros componentes na mistura com o aumento da concentração do analito (TREYBAL, 1951).

Essa extração apresenta vantagens em relação às demais apresentadas, pois a extração líquido-líquido possui uma maior flexibilidade nas condições de operação, que possibilita o uso de diferentes pressões, temperaturas e características do soluto, além de ser um processo mais econômico comparado aos demais métodos de separação citados. A grande desvantagem é a

necessidade de uma nova separação de extrato e a recuperação do solvente por destilação da fase refinado (HENLEY e SEADER, 1981).

Portanto, a escolha dos solventes é de suma importância para que a extração seja efetiva.

2.3 – A escolhas dos solventes para extração

Neste trabalho foram escolhidos três tipos de combinações de solventes para a separação do benzeno e ciclohexano, DMF + KSCN, DMF + NaSCN e DMF + DEG em diferentes concentrações para os eletrólitos e diferentes proporções para o glicol.

Segundo Khuntia (2006), quando o sal é adicionado a uma solução aquosa não eletrolítica, os compostos voláteis afetam o equilíbrio termodinâmico, que pode aumentar ou diminuir a volatilidade do não eletrólito e, em casos extremos, a formação de duas fases líquidas. Esses efeitos dependem da concentração do sal e do soluto, pois o sal altera as propriedades gerais do solvente ao qual é adicionado, promovendo, destruindo ou afetando o modo de interação entre os componentes líquidos, de forma que altera, assim, as propriedades de seletividade de um dos componentes líquidos.

O sal afeta a solubilidade dos compostos orgânicos na fase em que eles estão em maior concentração, pois o eletrólito solvatam as moléculas do solvente orgânico, que ocasiona uma redução no custo de energia utilizada no processo de separação (KHUNTIA, 2006).

Quando a solubilidade mútua diminui devido à adição do sal, o tamanho da região de duas fases aumenta, e esse efeito é denominado “*salting-out*”. O oposto a isto, quando a solubilidade aumenta, é chamado efeito “*salting-in*”, que pode ser usado para a extração de compostos orgânicos da água (SANTOS et al., 2001).

Essas interações do sal na fase de equilíbrio podem ser explicadas por 4 teorias: hidratação, eletrostática, forças de van der waals e pressão interna.

- 1) Teoria da Hidratação: Cada íon do sal se ligam-se a um número constante de moléculas do solvente polar, assim o número de moléculas ligadas por cada íon de sal é denominado número de solvatação do íon. Esse fenômeno explica os diferentes efeitos do soluto e do íon, e como cada íon orienta as moléculas do solvente polar em uma direção definida.

Se essa orientação é favorável às moléculas não eletrolíticas, ocorre a salga; se o oposto ocorrer, produz o efeito “*salting-out*”, pois quando ocorre a solvatação dos íons, partes das moléculas polares ficam inertes e são salgadas. Em decorrência disso, é possível retirar os compostos orgânicos do solvente polar orgânico, e o sal pode ser recuperado adicionando um solvente polar, pois este solvente irá capturar as moléculas polares solvatadas na solução salina (PAULAITIS e PRATT, 2000).

- 2) Teoria Eletrostática: As partículas dos sais dissolvidos podem ter mais afinidade com um solvente do que com outro, já que as moléculas apolares geralmente são atraídas pelo campo eletrostático dos íons. Nesta teoria são consideradas apenas os efeitos eletrostáticos, e uma pequena quantidade de sal pode afetar os efeitos de volatilidade relativa dos componentes, alterando o ponto de ebulição e solubilidade mútua dos componentes em fase líquida (MERANDA e FURTER, 1974).
- 3) Teoria das forças de van der waals: As forças de dispersão podem ser aplicadas na determinação do efeito do sal, especialmente em concentrações infinitas, já que a interação eletrostática de um íon e uma molécula neutra é naturalmente de curto alcance. Esse conceito introduz o termo polarizabilidade que envolve os íons do sal, das moléculas do solvente e do soluto (ZHOU et. al., 2003). Um baixo coeficiente de distribuição do solvente polar impede a transferência do mesmo para a fase orgânica, resultando em uma maior seletividade. O baixo campo eletrostático do sal faz com que as moléculas polares tendam a se associar mais entre si, forçando os íons do sal a se ligarem com as moléculas menos polares (BERGEN e LONG, 1956).
- 4) Teoria da Pressão Interna: A concentração em um volume total após adição do sal comprime os solventes dentro do sistema. Essa compressão resulta no efeito *salting-out* devido à dificuldade da molécula não eletrolítica se introduzir ao meio, e o aumento do volume total produzirá o efeito contrário *salting-in* (XIE, SHIU e MACKAY, 1997).

Esses conceitos são muito importantes para entendermos as relações entre os solventes e sais escolhidos para a realização desse trabalho.

2.3.1 – Tiocianatos

O tiocianato é um ânion que contém um grupo funcional SCN^- , e é considerado um pseudo-haleto, pois suas reações são análogas aos dos íons haletos (PATAI, 2010).

Quando o tiocianato se liga aos metais alcalinos ocorre a formação de sais, e os tiocianatos de potássio (KSCN), sódio (NaSCN) e amônio (NH_4SCN) são os mais utilizados com componentes orgânicos, pois possuem alta solubilidade em água e com solventes polares orgânicos. Para que essas reações dos tiocianatos inorgânicos com os compostos orgânicos sejam produzidas, deve-se levar em consideração alguns fatores de contribuição (BACON, 1961):

- 1) A estrutura do composto orgânico, se a reação ocorrerá em um átomo de carbono primário, secundário ou terciário;
- 2) A estrutura do reagente;
- 3) A interação de fatores estruturais e ambientais na formação de um complexo de transição-estado, entre os produtos e reagente;
- 4) A instabilidade térmica de alguns tiocianatos, ou os efeitos dos catalisadores sobre eles que podem levar a sua isomerização.

Conhecendo sobre essas características dos sais tiocianato, melhor será o entendimento de como ele se relaciona com a N,N-Dimetilformamida e o composto aromático benzeno.

2.3.2 – A N,N-Dimetilformamida e sua interação com os sais de tiocianato

A N,N-Dimetilformamida (DMF) é um solvente polar aprótico. Ela é a mais simples das amidas terciárias e apresenta vantagem sobre a formamida e a N-metilformamida, por não possuir complicações devido à ligação do hidrogênio com nitrogênio (JAO et al., 1982).

Por ser um solvente polar aprótico, possui uma alta permissividade relativa e maior momento dipolar, as forças íon-dipolo e íon-dipolo induzido são capazes de solvatar os ânions do sal de tiocianato (REICHARDT e WELTON, 2010).

A DMF possui um grupo peptídico central (Figura 7), e o oxigênio da carbonila e o nitrogênio, devido à presença de pares solitários de elétrons, possui uma alta capacidade de doação de elétrons, sendo capazes de solvatar os

cátions do tiocianato ^+K e ^+Na . Portanto, devido ao forte potencial de superfície dos íons a molécula de DMF é atraída pelos dímeros (MOLINOU e TSIERKEZOS, 2008).

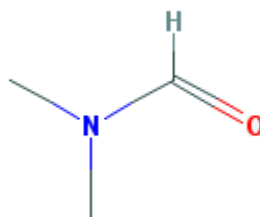


Figura 7 - Fórmula estrutural da molécula de DMF. Fonte: (PubChem, 2004)

Desta forma, a combinação do solvente N,N-dimetilformamida com os eletrólitos irá interagir com as moléculas do soluto (benzeno), proporcionando a separação dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos.

2.3.3 – Interações com Benzeno

Um estudo realizado por Weimer e Prausnitz (1966) demonstrou que em misturas de hidrocarbonetos aromáticos e solventes polares, o grupo polar age como um receptor de elétrons dos pares de elétron isolados nos aromáticos. Desta forma, as altas capacidades eletronegativas da DMF pura como solvente predispõem em uma associação das moléculas de DMF entre si. Assim, mais grupos amida estariam livres favorecendo uma interação dos elétrons π nas moléculas dos hidrocarbonetos aromáticos com o grupo polar das amidas.

Em contrapartida, a vulnerabilidade da estrutura da DMF pode ser quebrada pelas moléculas dos hidrocarbonetos alifáticos, resultando em baixas seletividades (ASPI et al., 1998).

Os sais de tiocianato são dissolvidos na DMF, na qual os ânions se ligarão ao hidrogênio e os cátions ao oxigênio da carbonila. A estrutura formada pelas ligações formam barreiras, impedindo que o hidrocarboneto alifático quebre as moléculas de DMF. Essa formação aumentará a seletividade da solução salina, facilitando a separação do benzeno no ciclohexano.

Além do uso do tiocianato de potássio e sódio combinados com a DMF, o glicol também foi estudado nesse trabalho para avaliar qual a melhor composição na separação dos hidrocarbonetos.

O dietilenoglicol (DEG) é um composto orgânico miscível em solventes polares, possui baixas capacidades de dissolução e uma forte associação molecular, diferentemente da DMF que possui uma associação fraca, porém contém um grupo carbonila com o qual os hidroxilos do DEG irão interagir (PROKOPETS et al., 1972).

O glicol, quando empregado puro como solvente extrativo, forma ligações de hidrogênio. Desta forma, as moléculas dos hidrocarbonetos encontram dificuldade em quebrar e interagir com as moléculas do glicol. Portanto, a adição da DMF é capaz de desestabilizar essa estrutura do glicol, facilitando a interação das moléculas aromáticas e aumentando a capacidade do solvente (STRAGEVITCH, 1997).

Devido à importância do estudo do equilíbrio líquido-líquido (ELL) em processos de extração, o tópico a seguir fundamentará como é avaliado o ELL.

2.4 – Equilíbrio Líquido-Líquido

Muitos pares de líquidos puros quando misturados proporcionalmente a uma determinada pressão e temperatura não formam uma única fase líquida, mas sim duas fases líquidas homogêneas com composições diferentes. Se as fases estão em equilíbrio termodinâmico, ou seja, apresentam o mesmo equilíbrio térmico, químico e mecânico, então se pode dizer que o fenômeno é um modelo do equilíbrio líquido-líquido (SMITH et al., 2007).

Quando pressão e temperatura se mantêm constantes geram um estado de estabilidade para o sistema, que pode ser chamado de estado de equilíbrio termodinâmico. Para que isso ocorra é necessário um mínimo de energia livre de Gibbs (ATKINS e PAULA, 2008).

$$dG_{T,P} = 0 \quad (3)$$

Para que um sistema heterogêneo, fechado, sem reação química, esteja em equilíbrio entre as fases é preciso que a temperatura (T) e a pressão (P) sejam constantes através de todas as fases, e o potencial químico (μ) de cada

componente tenha o mesmo valor em todas as fases. Gibbs provou isso com as seguintes relações (LOBO e FERREIRA, 2006):

a) Para a condição de equilíbrio mecânico;

$$p^I = p^{II} = \dots = p^\pi \quad (4)$$

b) Para a condição de equilíbrio térmico;

$$T^I = T^{II} = \dots = T^\pi \quad (5)$$

c) Para a condição de equilíbrio químico;

$$\mu_1^I = \mu_1^{II} = \dots = \mu_1^\pi \quad (6)$$

$$\mu_c^I = \mu_c^{II} = \dots = \mu_c^\pi \quad (7)$$

Em que os sobrescritos referem-se às fases e o subscritos aos componentes.

As fases são formadas devido à mistura de duas ou mais substâncias, por causa da diferença da energia livre de Gibbs (dG) ser diferente entre a solução e as substâncias puras, então torna $dG \geq 0$. Para que a solução não fique instável, o sistema é obrigado a se dividir em duas fases ou mais, para diminuir a energia livre de Gibbs (LOBO e FERREIRA, 2006).

É possível definir o estado intensivo de cada fase, que se referem à aquelas propriedades que independe da massa em um sistema heterogêneo fechado em equilíbrio com total de $C+2$ variáveis, um dos C componentes presentes nas fases. Entretanto, estes não são independentemente variáveis, e pela Equação de Gibbs-Duhem podemos ver como essas variáveis se relacionam (LOBO e FERREIRA, 2006).

$$SdT - VdP + \sum_i c_i d\mu_i = 0 \quad (8)$$

Essa Equação limita a variação simultânea de T , P e μ_i para uma única fase, assim $C+2$ variáveis que podem ser usadas para compor uma fase, somente $C+1$ serão independentes. Essa restrição faz com que uma das variáveis seja dependente.

Conseqüentemente em um sistema heterogêneo, fechado, em equilíbrio termodinâmico o número de fases π não pode ultrapassar o número de componentes em mais de duas unidades. Essa afirmação refere-se à regra de fases proposta por Gibbs.

$$F = C - \pi + 2 \quad (9)$$

Em que:

F é o número de graus de liberdades referente às variáveis intensivas (pressão, temperatura, ou frações molares), que podem variar de forma independentemente, sem perturbar o número de fases em equilíbrio; C é o número de componentes, ou seja, é a quantidade de espécies químicas independentes, presentes para definir a composição nas fases; π é o número de fases.

Apesar da regra estabelecida por Gibbs de igualdade dos potenciais químicos em fase de equilíbrio, essa quantificação é incalculável, e só existe de forma abstrata. Para trazer essa concepção ao mundo físico real, Lewis propôs o conceito de fugacidade, que é uma quantidade que pode ser medida e assim como no potencial químico, determinou que para que ocorra o equilíbrio é preciso que tenha igualdade de fugacidade para todos os componentes (PRAUSNITZ et al., 1999).

A fugacidade na fase líquida se relaciona com o coeficiente de atividade pela seguinte Equação:

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (10)$$

Onde:

\hat{f}_i^L é a fugacidade da espécie i na solução; γ_i é o coeficiente de atividade; x_i a fração molar; f_i^0 é a fugacidade da espécie i pura na mesma temperatura e pressão da solução.

O coeficiente de atividade, na ausência de dados experimentais, pode ser calculado por modelos termodinâmicos preditivos. Esse coeficiente de atividade está relacionado com a energia livre de Gibbs parcial molar em excesso G_i^{-E} , dado pela Equação:

$$G_i^{-E} = RT \ln \gamma_i \quad (11)$$

Essa Equação é válida para cada componente i na mistura, desta forma é necessário aplicar um modelo para G^E que abranja todos os coeficientes de atividades dos componentes, assim a Equação fica:

$$G^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (12)$$

Aplicando o critério de equilíbrio proposto por Lewis, temos:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (13)$$

Incluindo γ_i de cada componente i em cada fase em equilíbrio e admitindo que cada componente está como líquido puro na T e P do sistema, isto é, todos terão o mesmo estado de referência. Assim, a fugacidade será constante tanto nas fases como para a fugacidade dos componentes puros. O sistema é representado pela Equação:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad (14)$$

Segundo Abrams e Prausnitz (1975), em misturas líquidas o efeito da pressão é insignificante quando está em níveis normais e a temperatura não é negligenciável, porém só é relevante se está em níveis moderados.

Para calcular os coeficientes de atividade é necessário desenvolver equações que expõe valores para G^E , como uma função da temperatura, pressão e principalmente da composição.

Esses modelos termodinâmicos são baseados na teoria de Wilson que introduziu o conceito de composição local e não global de uma mistura líquida, pois se supõem que essa localidade incumbe direções moleculares de pequeno alcance e não arbitrárias que resultam na diferença dos tamanhos das moléculas e nas forças intermoleculares (SMITH et al., 2007). Essa relação é descrita pela Equação:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \quad (15)$$

Onde:

- x_1 e x_2 são frações molares locais dos componentes da mistura;
- Λ_{12} e Λ_{21} são parâmetros ajustáveis, que relacionam o volume molar do componente puro com a energia. Esse parâmetro pode ser encontrado pelas equações:

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} e^{-\frac{\lambda_{12}-\lambda_{11}}{RT}} \quad (16)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_2}{v_1} e^{-\frac{\lambda_{21}-\lambda_{22}}{RT}} \quad (17)$$

Em que:

v representa o volume molar líquido do componente puro; λ a energia de interação entre as moléculas representadas no subscrito.

Os coeficientes de atividade podem ser expressos pela derivada da Equação 18 desenvolvida por Wilson em 1964.

$$\ln\gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right) \quad (18)$$

$$\ln\gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right) \quad (19)$$

As composições das fases podem ser expressas em um diagrama de fases ternário, aplicando as regras de fases de Gibbs.

2.5 – Diagramas Ternários

O diagrama de fase ternário ilustra o equilíbrio entre as várias fases de substâncias que compõem um sistema, e essa composição é dada em frações molares ou mássicas, e pode ser definida como:

$$w_a + w_b + w_c = 1 \quad (20)$$

As composições são representadas por coordenadas triangulares, onde cada aresta é dividida em 100 partes, sendo que cada divisão é interceptada por retas paralelas às duas arestas do triângulo de composição e cada aresta é composta unicamente pelo componente (LEVIN et al., 1964).

Utilizando a regra das fases de Gibbs (Equação 9) para uma mistura de 3 componentes, à pressão e temperaturas constantes e apenas uma fase líquida temos o grau de liberdade (F) igual a 2. Tal valor significa que dentro do triângulo equilátero haverá uma região homogênea, porém é necessário ter duas composições para qualificar um sistema, ou seja, $F = 1$ (LOBO e FERREIRA, 2006).

Um sistema com 3 componentes pode ser representado como na Figura 8, onde a composição é indicada por um ponto em um triângulo equilátero.

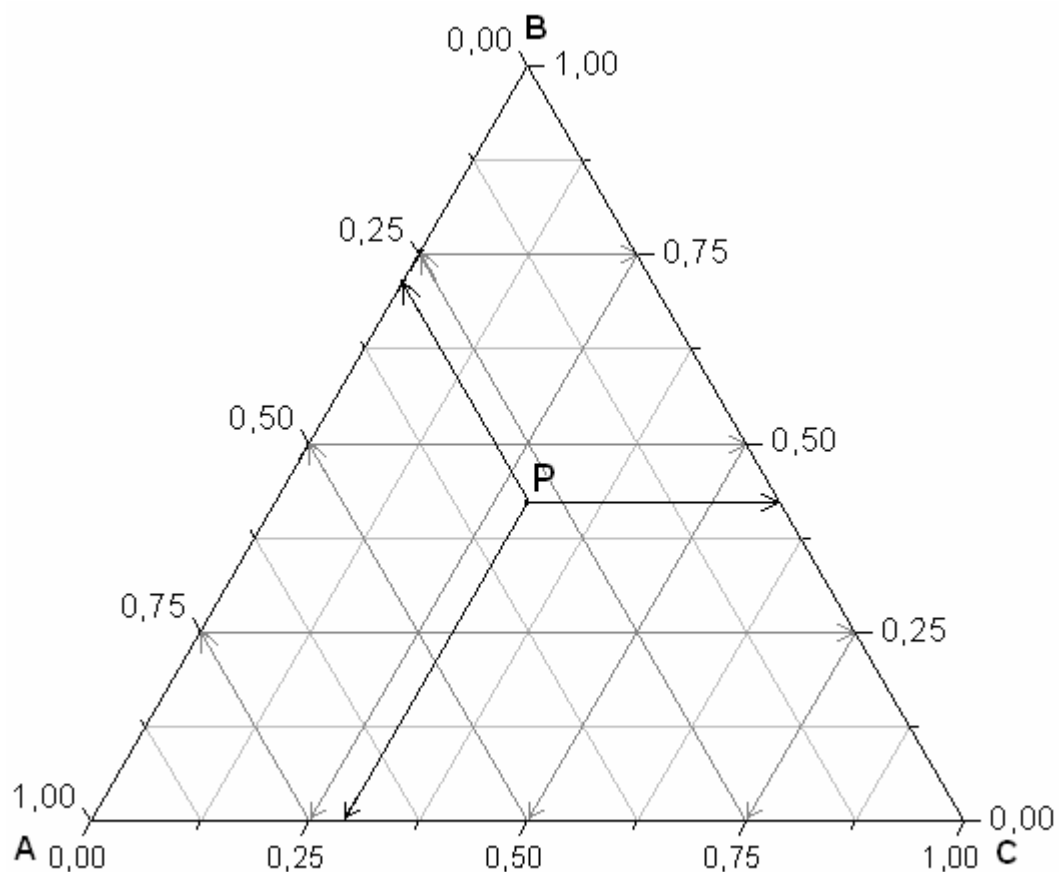


Figura 8 - Leitura do Diagrama de Fases. Fonte: (HACKBART, 2007)

A distância do ponto P para os lados do triângulo refere-se às frações mássicas ou molares dos componentes; os componentes puros são representados pelos vértices do triângulo; os lados são compostos pela mistura binária que estão nos vértices; o ponto P representa o movimento das linhas de amarração que une o ponto ao vértice de cada componente pela adição ou remoção de cada substância na mistura (CASTELLAN, 1995).

Existem faixas de composição em que o sistema se conserva em uma única fase líquida, chamada de região homogênea. Nessa região, toda a composição será miscível não havendo separação das fases, formando uma solução homogênea que não servirá para a extração (CASTELLAN, 1995).

Porém, se um dos componentes for imiscível dentro da composição, haverá a formação de duas fases líquidas, chamada de região heterógena, onde o equilíbrio líquido-líquido será estudado. A linha do diagrama que separa essas duas fases é chamada de curva binodal ou curva de solubilidade.

Há diversos tipos de curvas binodais para uma mistura terciária, sendo que Treybal (1951) classificou os 4 tipos principais de sistemas ternários pelo número de pares parcialmente miscíveis.

- 1) Formação de um par de líquidos parcialmente miscíveis: esse sistema é o que ocorre com mais frequência (Figura 9). Neste sistema, os pares A-C e B-C são miscíveis em todas as proporções na temperatura determinada, D e E representam a solução saturada do sistema binário. A área fora da curva representada pelos pontos DNPLE forma a região homogênea de uma única fase líquida, enquanto a área dentro da curva, delimitada por D e E, formam as duas fases líquidas. O ponto M formará a linha de amarração das duas soluções líquidas imiscíveis das composições L e N, essas linhas não são paralelas e sua inclinação muda suavemente de acordo com a concentração. O ponto P é denominado de ponto crítico, onde formará duas fases líquidas de mesma composição e densidade.

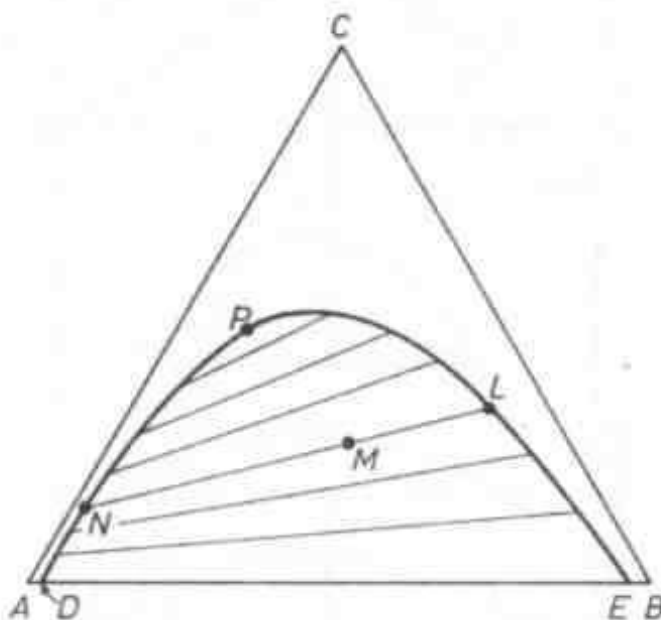


Figura 9 - Gráfico Ternário do Tipo 1. Fonte: (Treybal, 1951)

- 2) Formação de dois pares de líquidos parcialmente miscíveis: neste sistema, representado pela Figura 10, na temperatura estabelecida os pares líquidos, A-B e B-C são parcialmente miscíveis e C se dilui em A em todas as proporções. A mistura forma duas camadas líquidas, onde

as composições encontram-se nas extremidades das linhas de amarração. Esse fenômeno está situado na área dentro da faixa posicionado ao longo do triângulo equilátero. Nesse tipo de diagrama, à medida que a temperatura é alterada, a área de solubilidade mútua muda, e os pontos de amarração irão de mover até se encontrar.

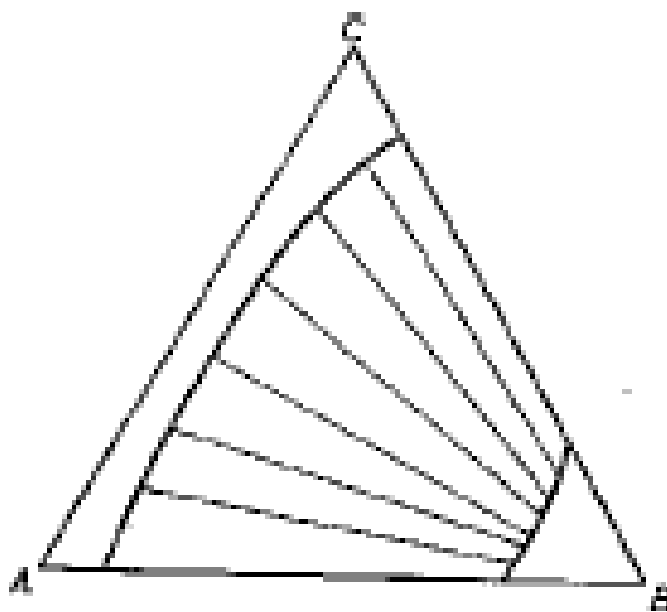


Figura 10 - Gráfico Ternário do Tipo 2. Fonte: (Treybal, 1951)

- 3) Formação de três pares de líquidos parcialmente miscíveis: para este tipo de diagrama, como mostra a Figura 11, três pares binários são parcialmente miscíveis. A mudança de temperatura provocará a separação da curva binodal, e numa temperatura intermediária duas curvas binodais podem se encontrar.

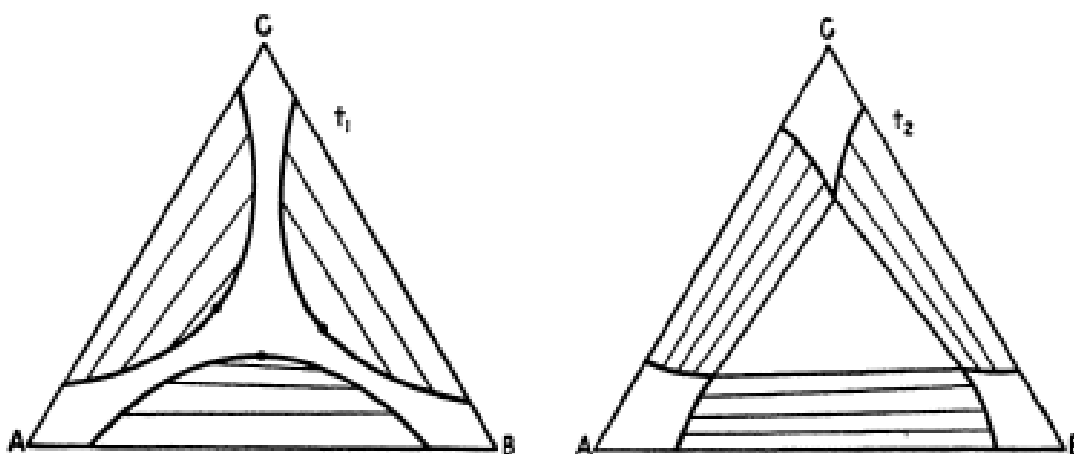


Figura 11 - Gráfico Ternário do Tipo 3. Fonte: (Treybal, 1951)

- 4) Formação de fase sólida: O número de equilíbrios que podem existir neste sistema o torna muito complexo, a Figura 12 esquematiza um diagrama ternário desse tipo. Numa dada temperatura, C é um sólido, enquanto A e B são líquidos mutualmente solúveis, D é a solubilidade de C no líquido A e H é a solubilidade de C no líquido B, a solução de fase única é representada pela área DABHGFED. Quando C é adicionado a J, formará duas camadas líquidas, onde a linha CJ passará pela área EDGE. Nessa área, as composições das fases líquidas em equilíbrio são dadas pelas linhas de amarração que atravessam o ponto F. A curva DE representa a solubilidade de C em soluções ternárias ricas no composto A. Essa convergência é determinada pelas linhas de amarração que indicam que para um ponto máximo de C a sua fase sólida estará em equilíbrio com qualquer uma das soluções ao longo de DE, o mesmo se aplica a CGHC quando as soluções são ricas em B. A área CEGC indica que três fases condensadas formarão e será sempre a mesma, independente da composição global da mistura.

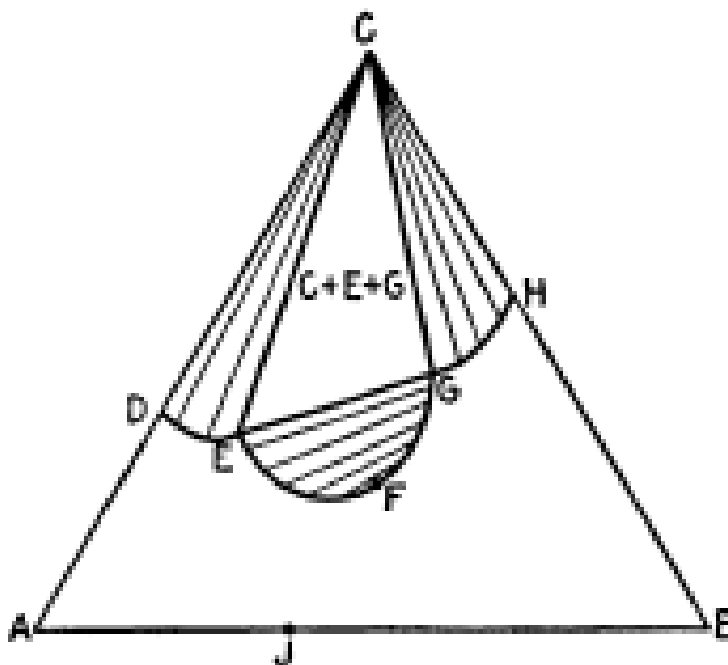


Figura 12 - Gráfico Ternário do Tipo 4. Fonte: (Treybal, 1951)

Com os conceitos abordados neste capítulo, será possível uma maior compreensão da realização deste trabalho.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e a metodologia empregados em cada etapa do estudo.

3.1 – Reagentes

Para a realização dos estudos foram utilizados ciclohexano (Sigma-Aldrich $\geq 99,5\%$), benzeno (Dinâmica Química $\geq 99,5\%$), N,N-dimetilformamida (Anidrol $\geq 99,5\%$), dietilenoglicol (Sigma-Aldrich $\geq 99,5\%$), tiocianato de potássio (Sigma-Aldrich $\geq 99,0\%$), tiocianato de sódio (Sigma-Aldrich $\geq 99,0\%$), acetona (Synth $\geq 99,5\%$). Todos os reagentes líquidos foram injetados individualmente no cromatógrafo, que confirmou o grau de pureza especificado pelos fabricantes.

3.2 – Equipamentos

Os equipamentos utilizados para a determinação experimental do equilíbrio líquido-líquido foram semelhantes ao utilizado por Shiozawa et al. (2016), e está demonstrado na Figura 13.

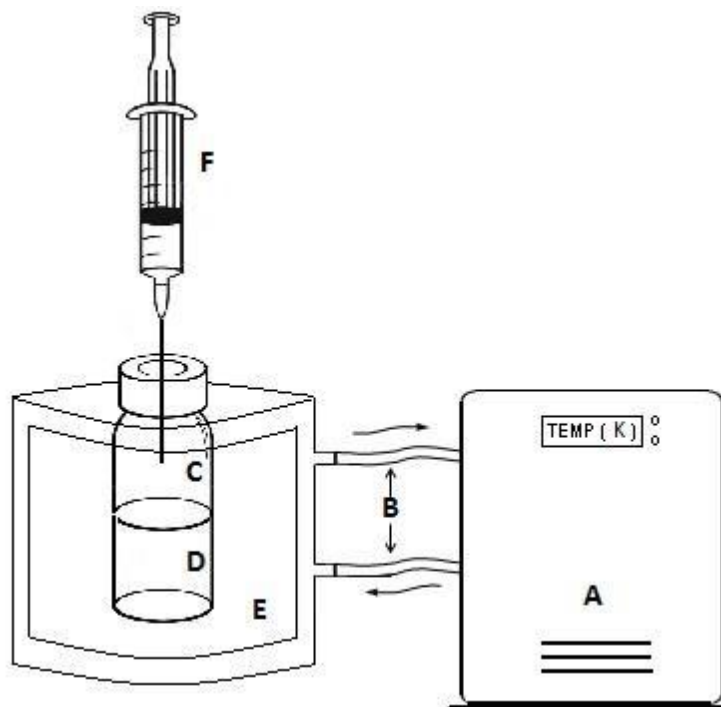


Figura 13 - Diagrama esquemático para ELL experimental. Fonte: (Shiozawa et al., 2016)

Um banho termostático (A) do fabricante Fisatom com ligação externa manteve a temperatura controlada dentro de $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$. As conexões (B) eram responsáveis por manter a circulação de água destilada em torno do recipiente encamisado com a função de manter a temperatura (E). Após o ELL ser alcançado, uma interface bem definida foi formada dentro da célula de equilíbrio, uma fase refinado (C) e uma fase extrato (D), onde amostras de 0,5 mL de ambas as fases foram retiradas com uma seringa (F) da marca Artglass com capacidade para 3 mL e solubilizadas em acetona.

3.3 – Procedimento Experimental

Para garantir uma maior precisão na preparação das amostras, foi empregado o método gravimétrico ao invés do volumétrico, já que a gravimetria é um método que garante maior precisão e exatidão que possibilita maior controle das possíveis fontes de erros durante o preparo das amostras.

Os compostos foram pesados em uma balança analítica do fabricante Shimadzu, modelo ATX 224 de precisão 0,0001g. As misturas foram preparadas o mais rápido possível para diminuir a absorção de umidade e homogeneizadas em agitador vortex por cerca de 1 minuto.

O sal foi pesado em um vidro de relógio, e sua quantidade variou, conforme as porcentagens estipuladas, 3%, 5%, 8% e 16% em massa de DMF. Após pesado, o eletrólito foi solubilizado no DMF e pesado junto com os demais compostos. As porcentagens de sais foram baseadas em estudos já reportados na literatura, para sistemas contendo ciclohexano + benzeno + DMF + eletrólitos DONG et al. (2003; 2010), SONG et al. (2014) e YANG et al. (2015).

As soluções de DMF:DEG foram preparadas separadamente. Antes de serem adicionados à mistura, foram pesadas massas correspondentes às proporções propostas 1:1, 3:1, 1:3 de DMF e DEG, respectivamente.

As condições de operação empregadas para a obtenção do equilíbrio líquido-líquido foram os mesmos utilizados por Stragevitch (1997), onde o sistema foi mantido em repouso por 5 h de decantação para que o equilíbrio fosse atingido.

3.3.1 – Determinação das linhas de amarração

Um sistema teste foi realizado para validar a metodologia, onde os dados da literatura desenvolvidos por Stragevitch (1997) foram reproduzidos utilizando as mesmas condições de operação. Após essa análise foram medidos os desvios padrão dos valores obtidos.

As Tabelas 1 e 2 mostram as frações molares da literatura e as obtidas experimentalmente, respectivamente.

Tabela 1 - Frações molares experimentais da literatura para o sistema ciclohexano + Benzeno + DMF:DEG 1:3 a temperatura de 25 °C.

Linhas	Fase Extrato				Fase Refinado			
	Ciclohexano	Benzeno	DMF	DEG	Ciclohexano	Benzeno	DMF	DEG
<i>R</i> = 1:3								
L1	0,039	0,009	0,232	0,720	0,971	0,024	0,005	0,000
L2	0,042	0,061	0,218	0,679	0,836	0,153	0,011	0,000
L3	0,045	0,110	0,203	0,642	0,709	0,273	0,015	0,003
L4	0,048	0,158	0,186	0,608	0,580	0,391	0,021	0,008
L5	0,051	0,219	0,166	0,564	0,443	0,512	0,029	0,016

* Extraído de: Stragevitch (1997)

Tabela 2 - Frações molares experimentais para o sistema ciclohexano + Benzeno + DMF:DEG 1:3, a temperatura de 25 °C.

Linhas	Fase Extrato				Fase Refinado			
	Ciclohexano	Benzeno	DMF	DEG	Ciclohexano	Benzeno	DMF	DEG
<i>R</i> = 1:3								
L1	0,0341	0,0259	0,2352	0,7049	0,9783	0,0109	0,0056	0,0052
L2	0,0616	0,0563	0,2310	0,6511	0,8309	0,1479	0,0142	0,0069
L3	0,0879	0,1058	0,2255	0,5808	0,7209	0,2474	0,0207	0,0111
L4	0,0737	0,1605	0,2379	0,5279	0,5863	0,3817	0,0235	0,0085
L5	0,0669	0,2230	0,1949	0,5152	0,4626	0,4839	0,0377	0,0158

Com os valores das linhas das Tabelas 1 e 2 foi possível calcular o desvio padrão experimental (σ) que caracteriza a incerteza das medições (Glantz, 2014). O desvio padrão é dado pela Equação:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (21)$$

Onde x_i é o resultado da medição de ordem $i = 1, 2, 3, 4 \dots n$, \bar{x} é a média aritmética dos “ n ” resultados.

Tabela 3 - Desvio padrão experimental entre os dados da literatura e experimentais para o sistema ciclohexano + Benzeno + DMF:DEG 1:3 a temperatura de 25 °C.

Linhas	Fase Extrato				Fase Refinado			
	Ciclohexano	Benzeno	DMF	DEG	Ciclohexano	Benzeno	DMF	DEG
L1	0,0035	0,0120	0,0023	0,0107	0,0052	0,0093	0,0004	0,0037
L2	0,0139	0,0033	0,0092	0,0197	0,0036	0,0036	0,0023	0,0049
L3	0,0303	0,0030	0,0159	0,0433	0,0084	0,0181	0,0040	0,0057
L4	0,0182	0,0018	0,0367	0,0566	0,0045	0,0066	0,0018	0,0004
L5	0,0112	0,0028	0,0204	0,0345	0,0139	0,0199	0,0062	0,0001

Com os valores das frações molares foi possível a construção dos gráficos ternários para os valores da literatura e os dados obtidos experimentalmente neste trabalho.

Nota-se na figura 4 uma pequena retração das linhas pretas comparadas as vermelhas, isso ocorreu devido a perda de massa por evaporação dos compostos mais voláteis.

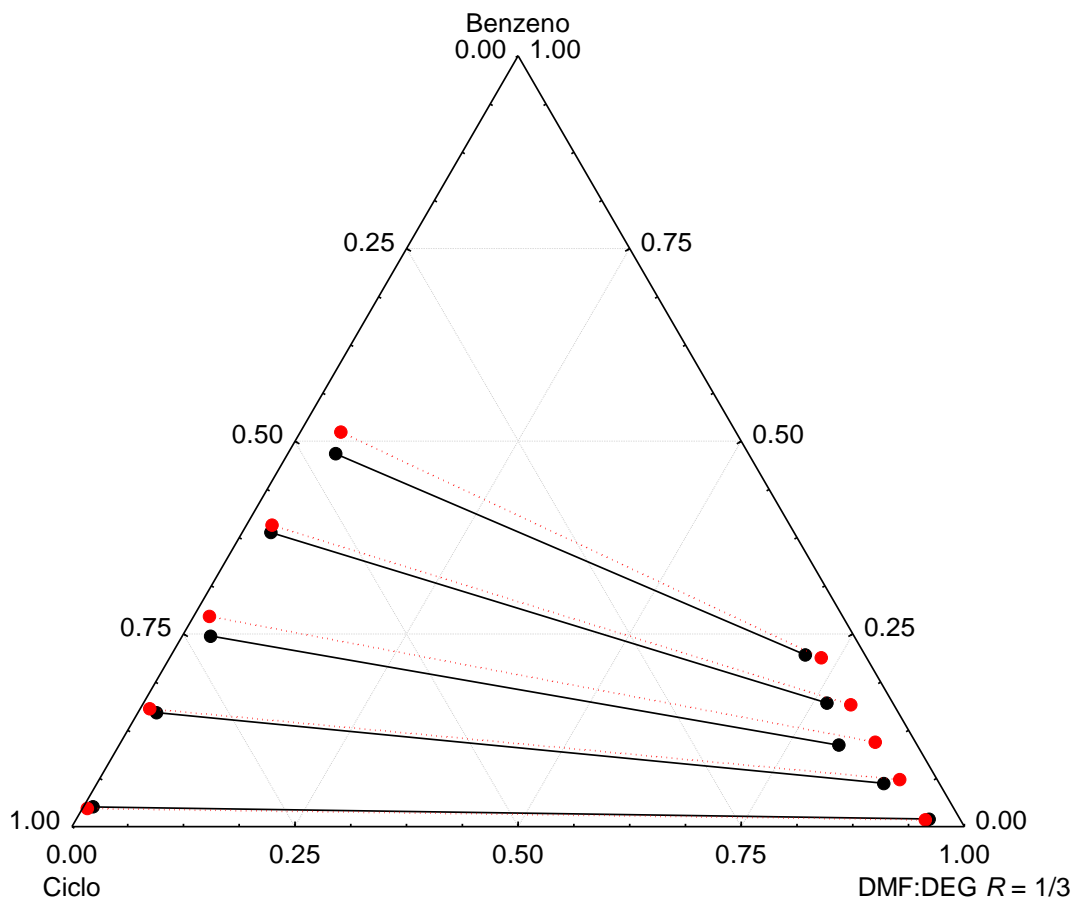


Figura 14 - Diagrama ternário para frações molares, onde ● refere-se aos dados da literatura e ● aos dados experimentais

Com os valores dos desvios padrões, que ficou abaixo de 5 %, dentro do valor recomendado, foi possível validar e aplicar a mesma metodologia usada por Stragevitch (1997) no ELL. Após atingir o equilíbrio, as composições das fases de refinado e extrato, foram analisadas por cromatografia gasosa.

3.3.2 – Análise por Cromatografia gasosa

As composições das fases após atingirem o equilíbrio foram analisadas em um cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama (CG-FID) da Agilent, modelo 7890A.

As amostras foram injetadas manualmente e, para a quantificação das composições das amostras, foi utilizada uma coluna capilar de alta polaridade do fabricante Agilent, modelo DB-WAX 122-7032LTM, com 30m de comprimento,

0,25mm de diâmetro interno, 0,25 μ m de espessura de filme e faixa de temperatura de 20 a 250°C.

As condições de operação para as análises estão descritas abaixo:

- Gás de arraste: Hélio;
- Gás *make up*: ar sintético, hidrogênio;
- Temperatura do detector FID: 250°C;
- Temperatura do injetor: 240°C;
- Pressão da coluna: 9,73 psi;
- Volume de amostra injetada: 1 μ L
- Rampa de aquecimento do forno: temperatura inicial de 80°C, permanecendo nesta temperatura por 1 minuto, e após, elevação da temperatura até 240°C na razão 40°C/min permanecendo por 1 minuto;
- Tempo total de corrida: 6 minutos.

Devido à baixa volatilidade do KSCN, pois este sal possui uma temperatura de ebulição de 500°C e à degradabilidade do NaSCN, sendo que este íon se degrada a 50°C, os mesmos não podem ser detectados pelo cromatógrafo, devido a temperatura do injetor ser superior a 50°C e inferior a 500°C. Para evitar a entrada dos sais na coluna cromatográfica, uma lã de quartzo foi colocada na câmara de vaporização do cromatógrafo (DONG et al., 2010, 2013; SANTOS et al., 2001; SONG et al., 2014).

Com as áreas dos picos do cromatograma é possível determinar as frações mássicas de cada componente nas duas fases. Para encontrar esses valores foi utilizada a normalização de áreas corrigidas, como descrito a seguir.

3.3.3 – Normalização de áreas corrigidas

Como citado anteriormente, as amostras foram preparadas por gravimetria, ou seja, a composição inicial da mistura é conhecida. Após atingir o equilíbrio líquido-líquido, devido à separação das fases, as composições das mesmas tornam-se desconhecidas, sendo utilizado, portanto, a análise cromatográfica com normalização das áreas para determinação da composição.

O método escolhido para determinar as composições das fases, a normalização de áreas corrigidas, pressupõe que todos os componentes da mistura são eluídos na coluna (SONG et al., 2014).

Os percentuais das áreas são corrigidos para as características do detector, determinando os fatores respostas, o que requer preparação e análises de misturas padrão (GROB, 2004).

O fator resposta é calculado pela Equação:

$$FR = \frac{A_A}{A_j} \quad (22)$$

Onde A_A é a área do pico do analito e A_j a área do pico de cada componente na mistura padrão.

Com o valor do fator resposta da mistura padrão correlaciona-se as áreas dos picos da amostra analisada, desta forma as concentrações são determinadas pela seguinte Equação:

$$C_j = \frac{FR_j \times A_j}{(FR_1 \times A_1) + (FR_2 \times A_2) + \dots + (FR_n \times A_n)} \quad (23)$$

Onde FR_1, FR_2, \dots, FR_n são fatores respostas dos diferentes componentes da mistura padrão e A_1, A_2, \dots, A_n são as áreas dos componentes da mistura a ser analisada.

Um padrão foi preparado gravimetricamente para cada fase, contendo o mais próximo possível as mesmas proporções mássicas da mistura a ser analisada. A mesma quantidade de solvente utilizada para diluir as amostras foi usada para garantir a homogeneidade da mistura, e foram adotadas as mesmas condições operacionais do CG-FID para analisar os padrões que eram preparados em duplicatas e injetados antes das análises.

Com os valores das áreas dos padrões e das análises, empregando as Equações 22 e 23, foi possível determinar as frações mássicas de cada composto nas duas fases formadas no ELL, e com essas frações construir o diagrama ternário para cada tipo de mistura estudada.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Três sistemas foram estudados a fim de avaliar qual possui maior capacidade de separação do ciclohexano e benzeno: (1) ciclohexano + benzeno + DMF + KSCN, (2) ciclohexano + benzeno + DMF + NaSCN, (3) ciclohexano + benzeno + DMF + DEG. Todas as três composições foram estudadas a 25 e 40°C. As Tabelas de 4 a 9 apresentam os valores das frações mássicas, seletividade e coeficiente de distribuição para cada sistema. Os Gráficos de 14 a 22, 25 a 32 e 35 a 40 apresentam as linhas de amarração e os pontos de misturas equivalentes às frações mássicas dos sistemas.

A confiabilidade das linhas de amarração obtidas a partir dos dados experimentais foram verificadas de acordo com os desvios relativos do balanço de massa global calculados pela planilha de Excel desenvolvida por Rodrigues et al., (2005), com o procedimento proposto por Marcilla et al. (1995), que garantem a boa qualidade dos dados experimentais com desvios relativos inferiores a 0.5%.

$$M' * (w_{ao}) = A' * (w_{ap}) + O' * (w_{ar}) \quad (24)$$

$$M' * (w_{co}) = A' * (w_{cp}) + O' * (w_{cr}) \quad (25)$$

$$M' * (w_{wo}) = A' * (w_{wp}) + O' * (w_{wr}) \quad (26)$$

$$M' * (w_{so}) = A' * (w_{sp}) + O' * (w_{sr}) + S' \quad (27)$$

Em que M' é a quantidade da mistura inicial, A' , O' , S' , são as quantidades da fase refinado, fase extrato e fase sólida respectivamente, (w_{io}) é a fração mássica inicial do componente i na mistura e (w_{ip}) a fração mássica do componente i na fase p .

Com essas quatro equações é possível calcular os valores de A' , O' , S' , com as frações mássicas X_i experimentais por ajuste dos mínimos quadrados, desta forma M é a matriz formada pelos valores de (w_{io}) , B é a matriz transposta formada pelos valores de (w_{ip}) e P' é a matriz formada pelas quantidades de A' , O' , S' , de cada fase, assim o sistema anterior pode ser escrito como:

$$M = B * P' \quad (28)$$

Rearranjando a Equação 28, temos:

$$P' = (B^T * B)^{-1} B^T M \quad (29)$$

Onde B^T é a matriz transposta de B e $(B^T * B)^{-1}$ é a matriz inversa de $(B^T * B)$.

Assim, os valores de A' , O' , S' da matriz P' que minimizam os erros do sistema anterior podem ser calculados.

Como os sais não podem ser detectados por cromatografia, as frações mássicas foram calculadas pela lei de conservação de massa, mesma metodologia proposta por Yang et al. (2015), onde considera que a massa total de sal na amostra não varia, ela será a mesmas antes e depois do equilíbrio líquido-líquido.

4.1 – (1) Ciclohexano + Benzeno + DMF + KSCN

As Tabelas 4 e 5 contêm os valores das frações mássicas, seletividade e coeficiente de distribuição nas temperaturas de 25°C e 40°C.

Tabela 4 - Frações mássicas, seletividade e coeficiente de distribuição para o sistema contendo ciclohexano + Benzeno + DMF com diferentes concentrações de KSCN a 25°C.

Pontos	Fase Refinado			Fase Extrato			S	K _D
	Ciclohexano	Benzeno	DMF	Ciclohexano	Benzeno	DMF		
KSCN = 3%								
1	0,9111	0,0251	0,0748	0,0858	0,0211	0,8941	8,95	0,84
2	0,8634	0,0661	0,0705	0,1051	0,0688	0,8261	8,55	1,04
3	0,8112	0,0949	0,0939	0,1190	0,1074	0,7736	7,71	1,13
4	0,7444	0,1410	0,1146	0,1401	0,1455	0,7144	5,48	1,03
5	0,6033	0,1944	0,2023	0,1820	0,2019	0,6161	3,44	1,04
KSCN = 5%								
1	0,9033	0,0290	0,0677	0,0773	0,0327	0,8899	13,16	1,13
2	0,8628	0,0563	0,0809	0,0942	0,0624	0,8434	10,15	1,11
3	0,8118	0,0922	0,0960	0,1099	0,0885	0,8016	7,09	0,96
4	0,7597	0,1257	0,1146	0,1077	0,1187	0,7736	6,66	0,94
5	0,5711	0,2198	0,2090	0,1691	0,2230	0,6079	3,43	1,01
KSCN = 8%								
1	0,9247	0,0308	0,0445	0,0502	0,0233	0,9265	13,99	0,76
2	0,8635	0,0622	0,0743	0,0603	0,0520	0,8877	11,97	0,84
3	0,7841	0,1214	0,0945	0,0748	0,1085	0,8167	9,37	0,89
4	0,7225	0,1583	0,1192	0,0890	0,1604	0,7505	8,23	1,01
5	0,6334	0,2299	0,1367	0,1538	0,2122	0,6340	3,80	0,92
KSCN = 16%								
1	0,9314	0,0414	0,0272	0,0142	0,0185	0,9673	29,24	0,45
2	0,8473	0,1174	0,0352	0,0209	0,0416	0,9376	14,38	0,35
3	0,7638	0,2015	0,0347	0,0293	0,0863	0,8844	11,16	0,43
4	0,6653	0,2873	0,0474	0,0331	0,1302	0,8367	9,12	0,45
5	0,5966	0,3490	0,0544	0,0544	0,2167	0,7289	6,81	0,62

Tabela 5 - Frações mássicas, seletividade e coeficiente de distribuição para o sistema contendo ciclohexano + Benzeno + DMF com diferentes concentrações de KSCN a 40°C.

Pontos	Fase Refinado			Fase Extrato			S	K_D
	Ciclohexano	Benzeno	DMF	Ciclohexano	Benzeno	DMF		
KSCN = 3%								
1	0,8218	0,0436	0,1345	0,0829	0,0234	0,8938	5,31	0,54
2	0,7423	0,1136	0,1441	0,1004	0,0719	0,8277	4,68	0,63
3	0,6448	0,2064	0,1488	0,1088	0,1431	0,7481	4,11	0,69
4	0,5567	0,2966	0,1467	0,1123	0,2302	0,6575	3,85	0,78
5	0,4795	0,3721	0,1484	0,1209	0,3098	0,5693	3,30	0,83
KSCN = 5%								
1	0,8326	0,0359	0,1315	0,0505	0,0229	0,9266	10,55	0,64
2	0,7750	0,0819	0,1431	0,0648	0,0580	0,8772	8,47	0,71
3	0,7169	0,1246	0,1585	0,0781	0,1016	0,8203	7,48	0,82
4	0,6654	0,1655	0,1691	0,0916	0,1401	0,7683	6,15	0,85
5	0,5911	0,2191	0,1898	0,1105	0,1829	0,7066	4,47	0,83
KSCN = 8%								
1	0,8090	0,0341	0,1569	0,0654	0,0209	0,9137	7,59	0,61
2	0,7317	0,1045	0,1638	0,0797	0,0744	0,8459	6,54	0,71
3	0,6443	0,1867	0,1690	0,1001	0,1234	0,7765	4,25	0,66
4	0,5567	0,2664	0,1769	0,1037	0,1848	0,7115	3,72	0,69
5	0,4695	0,3331	0,1974	0,1123	0,2615	0,6262	3,28	0,79
KSCN = 16%								
1	0,8708	0,0422	0,0871	0,0397	0,0184	0,9419	9,59	0,44
2	0,7736	0,1290	0,0974	0,0455	0,0664	0,8881	8,75	0,51
3	0,6539	0,2116	0,1345	0,0541	0,1145	0,8314	6,54	0,54
4	0,5110	0,2839	0,2051	0,0673	0,1515	0,7811	4,05	0,53
5	0,4044	0,3614	0,2342	0,0709	0,2402	0,6889	3,79	0,66

Com os valores das frações mássicas das fases refinado e extrato foram feitos os diagramas ternários representados nas Figuras 15 a 23.

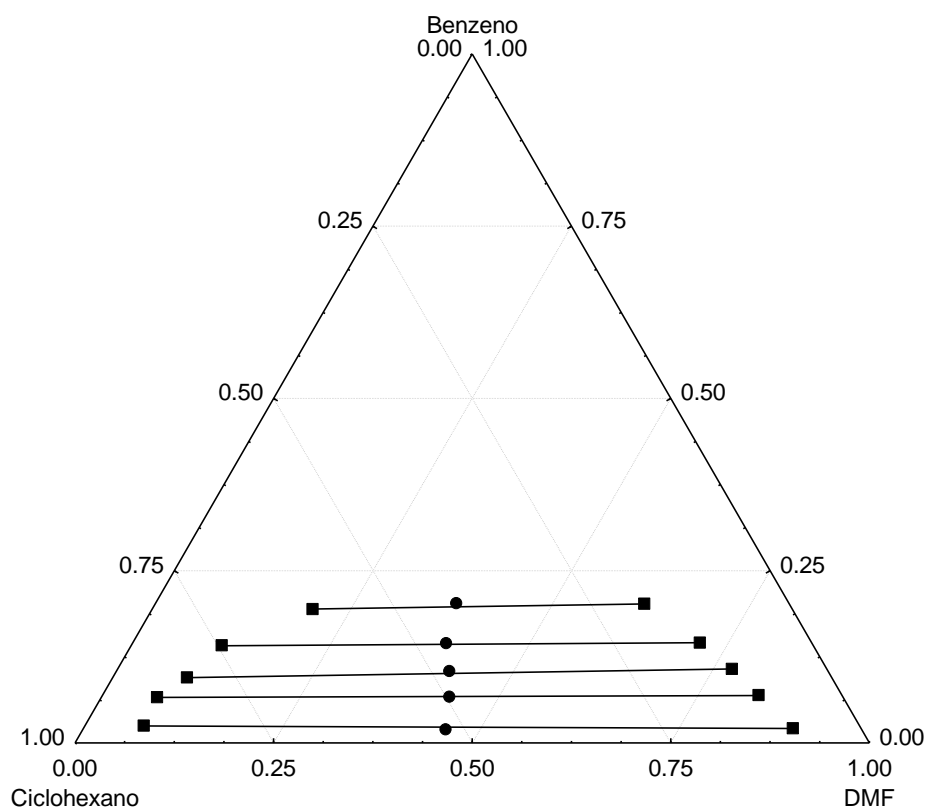


Figura 15 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 3% de KSCN a 25°C

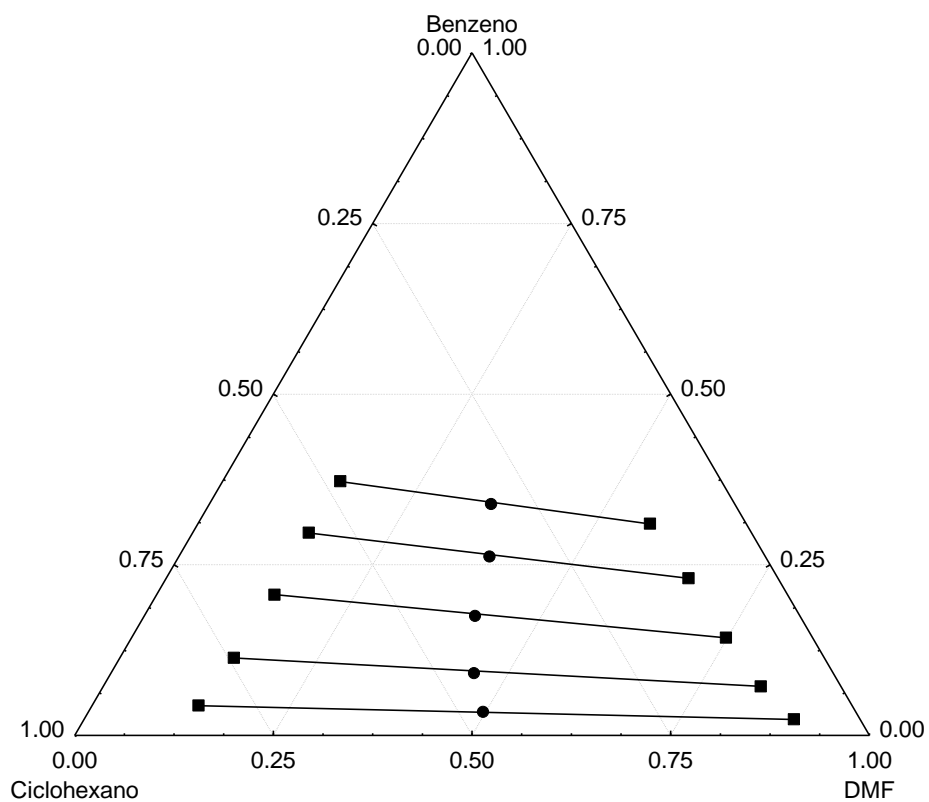


Figura 16 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 3% de KSCN a 40°C

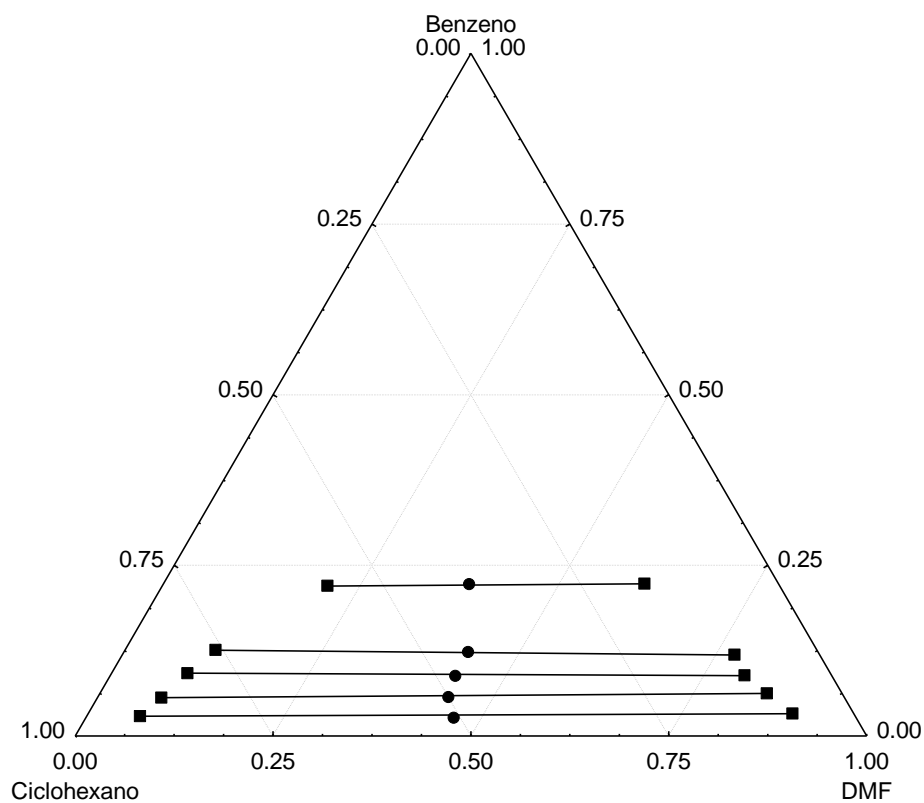


Figura 17 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 5% de KSCN a 25°C

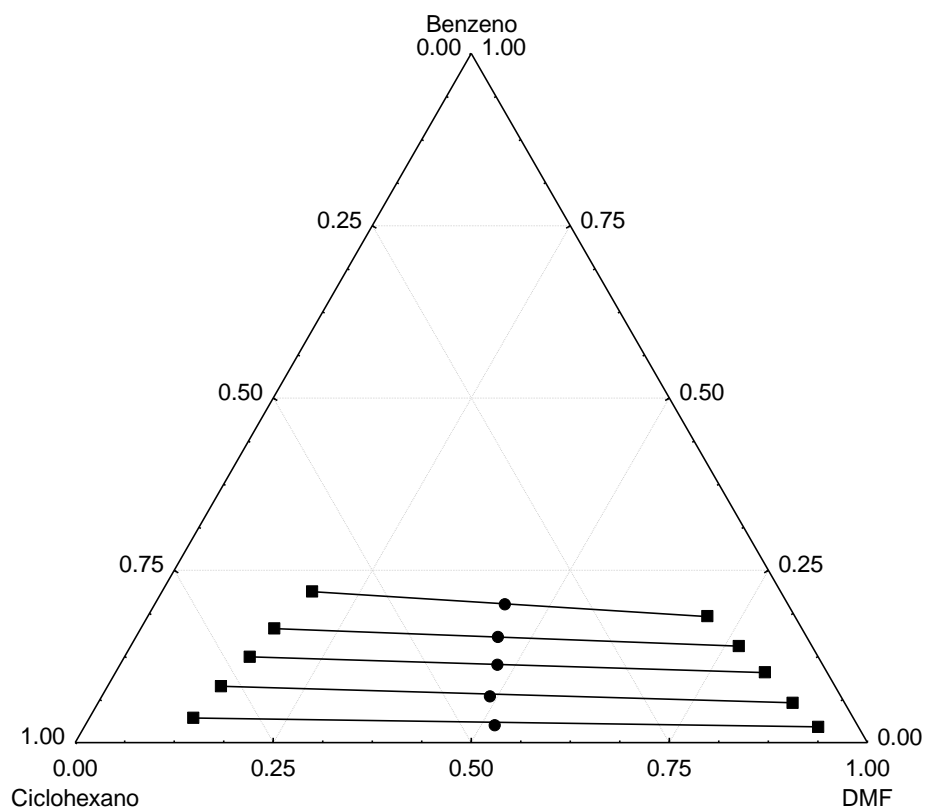


Figura 18 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 5% de KSCN a 40°C

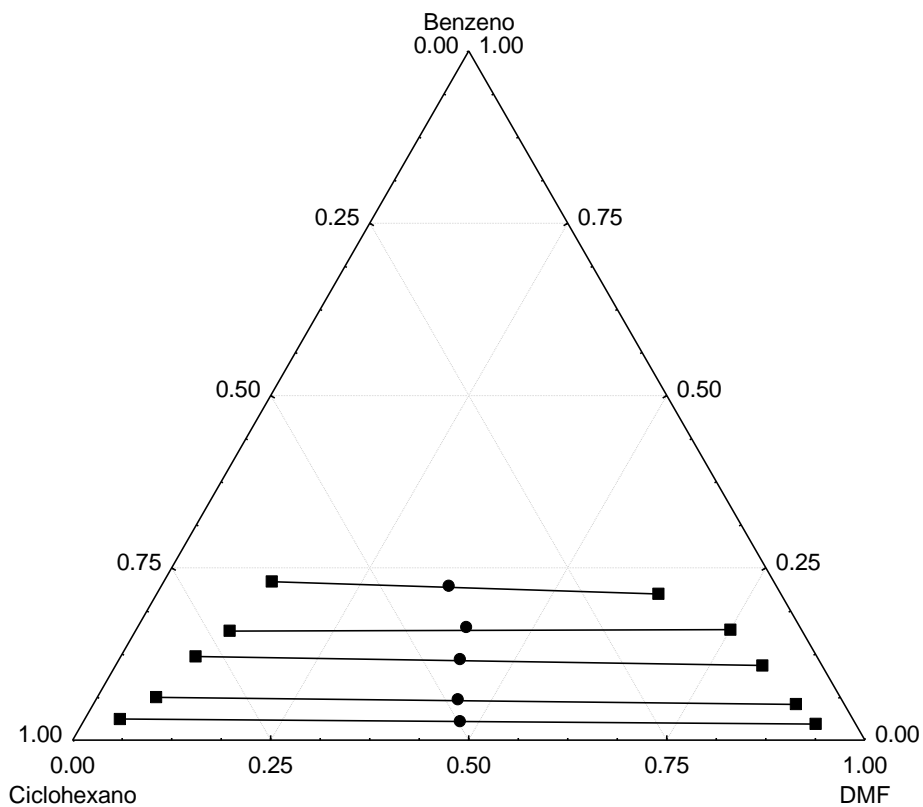


Figura 19 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 8% de KSCN a 25°C

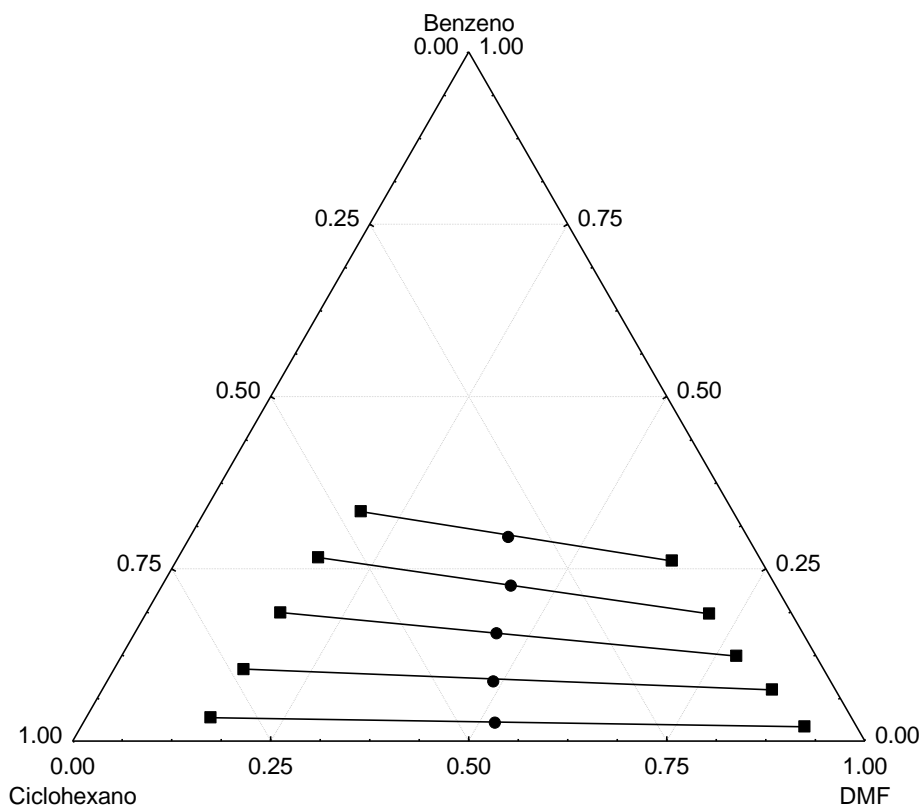


Figura 20 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 8% de KSCN a 40°C

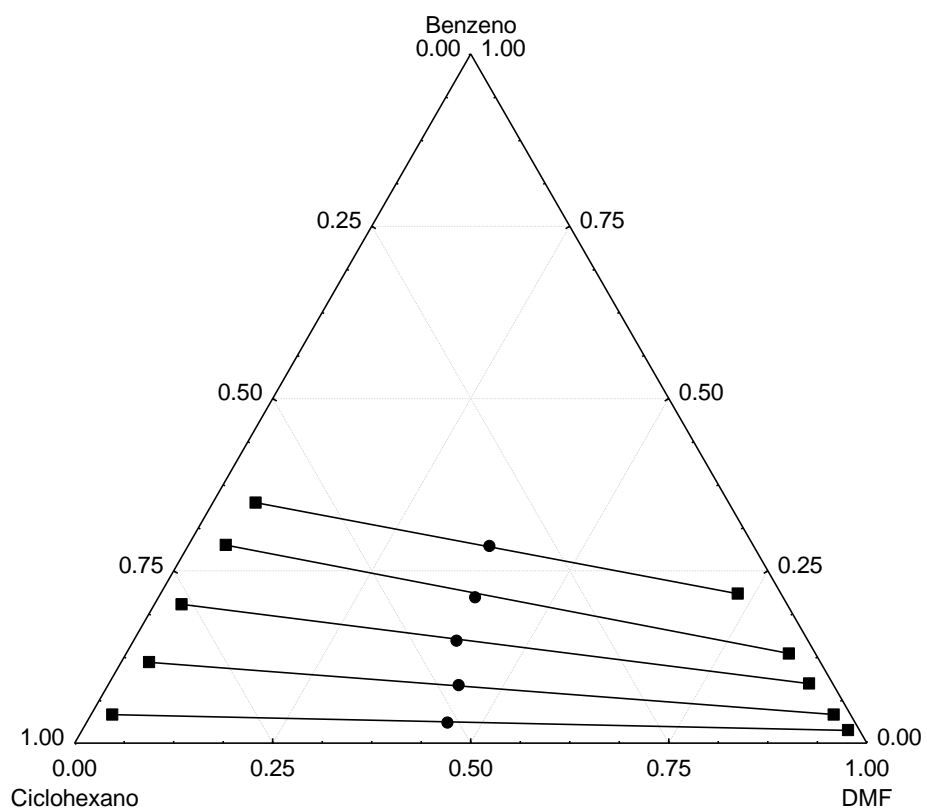


Figura 21 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 16% de KSCN a 25°C

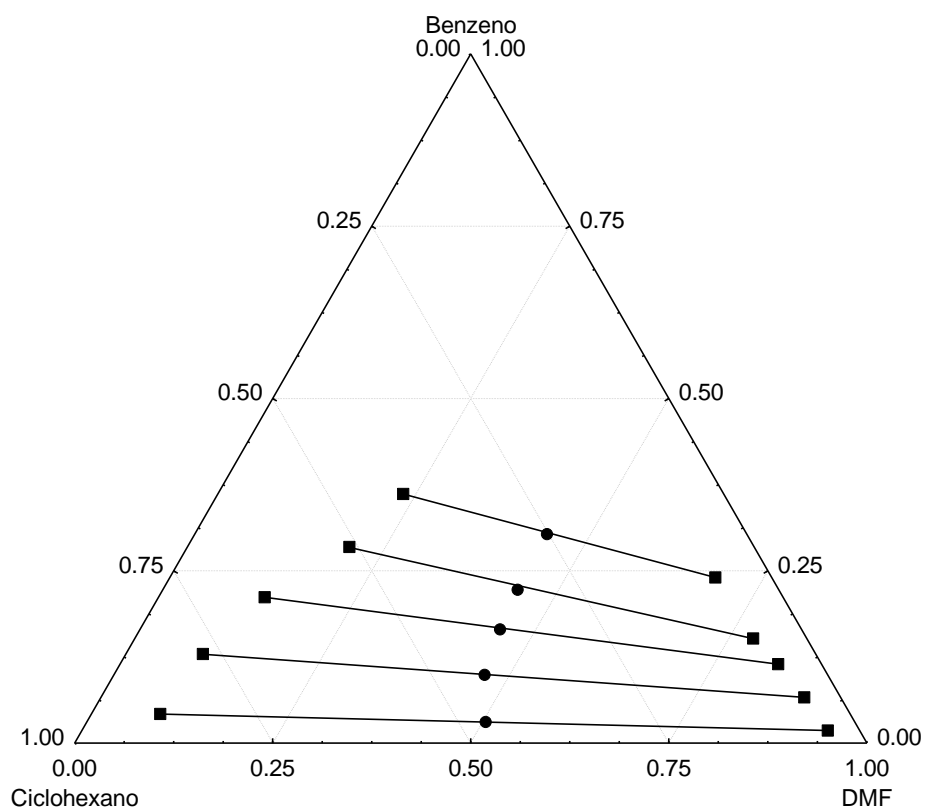


Figura 22 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 16% de KSCN a 40°C

Os desvios relativos para ambas às temperaturas e em todas as concentrações foram menores que 0,5%, o que garante a confiabilidade dos dados experimentais.

O equilíbrio realizado a 25°C com 16% de KSCN foi o que mostrou melhor desempenho para a seletividade, porém baixos valores para coeficiente de distribuição.

A temperatura influenciou diretamente no coeficiente de distribuição, onde as linhas de amarração obtidas para sistemas a 25°C são mais horizontais, e as linhas de amarração a 40°C foram mais inclinadas. Quanto maior for essa inclinação menor será a distribuição do soluto para a fase extrato. Desta forma, dos sistemas estudados, a melhor distribuição foi para 5% de KSCN a 25°C.

O Gráfico 23 mostra que quanto maior a fração mássica de benzeno na fase refinado, menor será o valor da seletividade na temperatura de 25°C. Esses resultados foram semelhantes aos reportados na literatura por Song et al. (2014) e Dong et al. (2010).

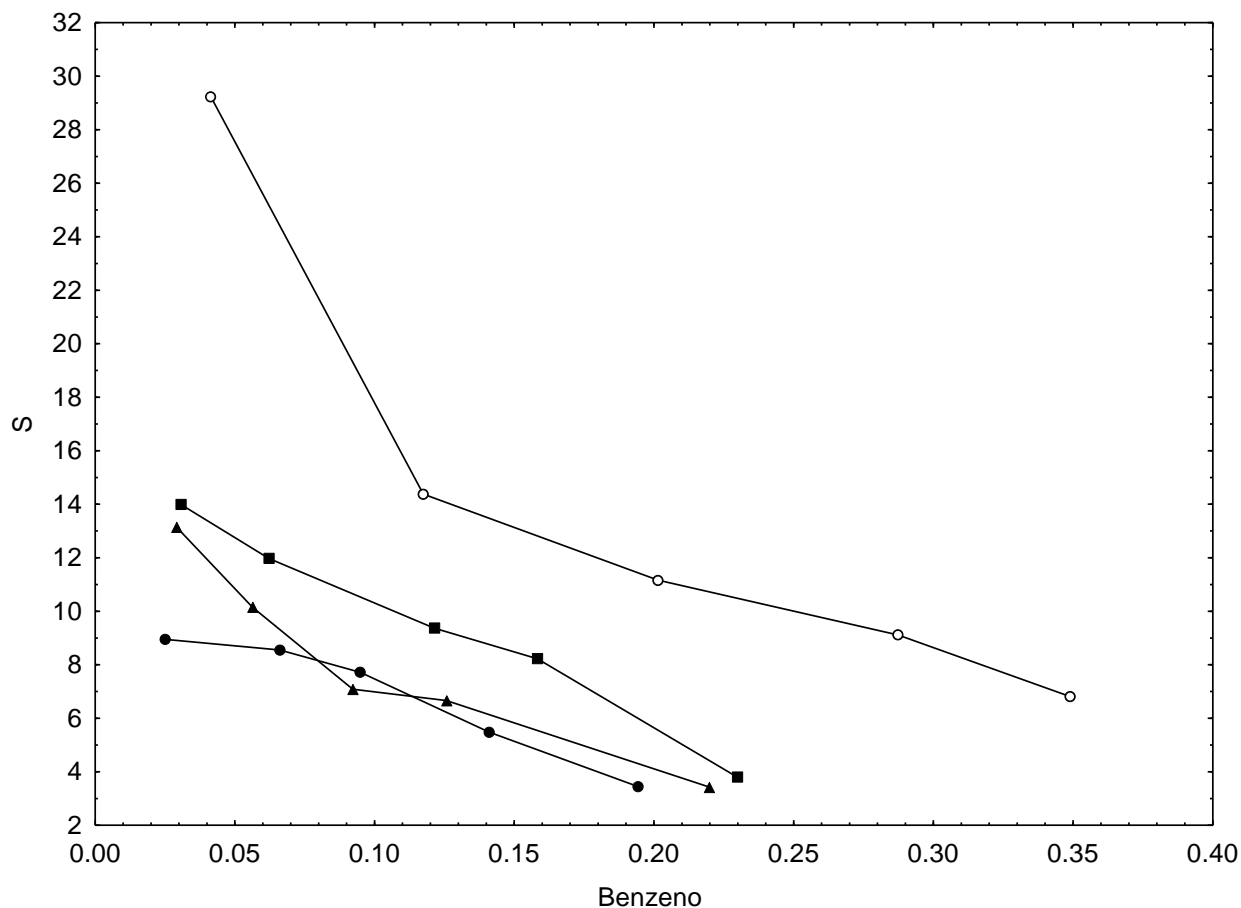


Figura 23 - Efeito da fração mássica de benzeno na fase refinado para o coeficiente de seletividade (S), em diferentes porcentagens de sais. ●, 3% KSCN; ▲, 5% KSCN; ■, 8% KSCN; ○ 16% KSCN, a 25°C

Na temperatura de 40°C os valores de seletividade são muito menores se compararmos com o equilíbrio realizado a 25°C, mesmo que em maiores concentrações de KSCN. Uma das possibilidades de ocorrer esse efeito é devido ao aumento da temperatura. Como os hidrocarbonetos são muito voláteis, na temperatura de 40°C já ocorre a evaporação, o que gera uma perda de massa do sistema para o ambiente.

Assim, como na temperatura anterior, quanto maior a concentração de benzeno na fase refinado, menor será o valor de seletividade. Esse efeito pode ser observado no Gráfico 24.

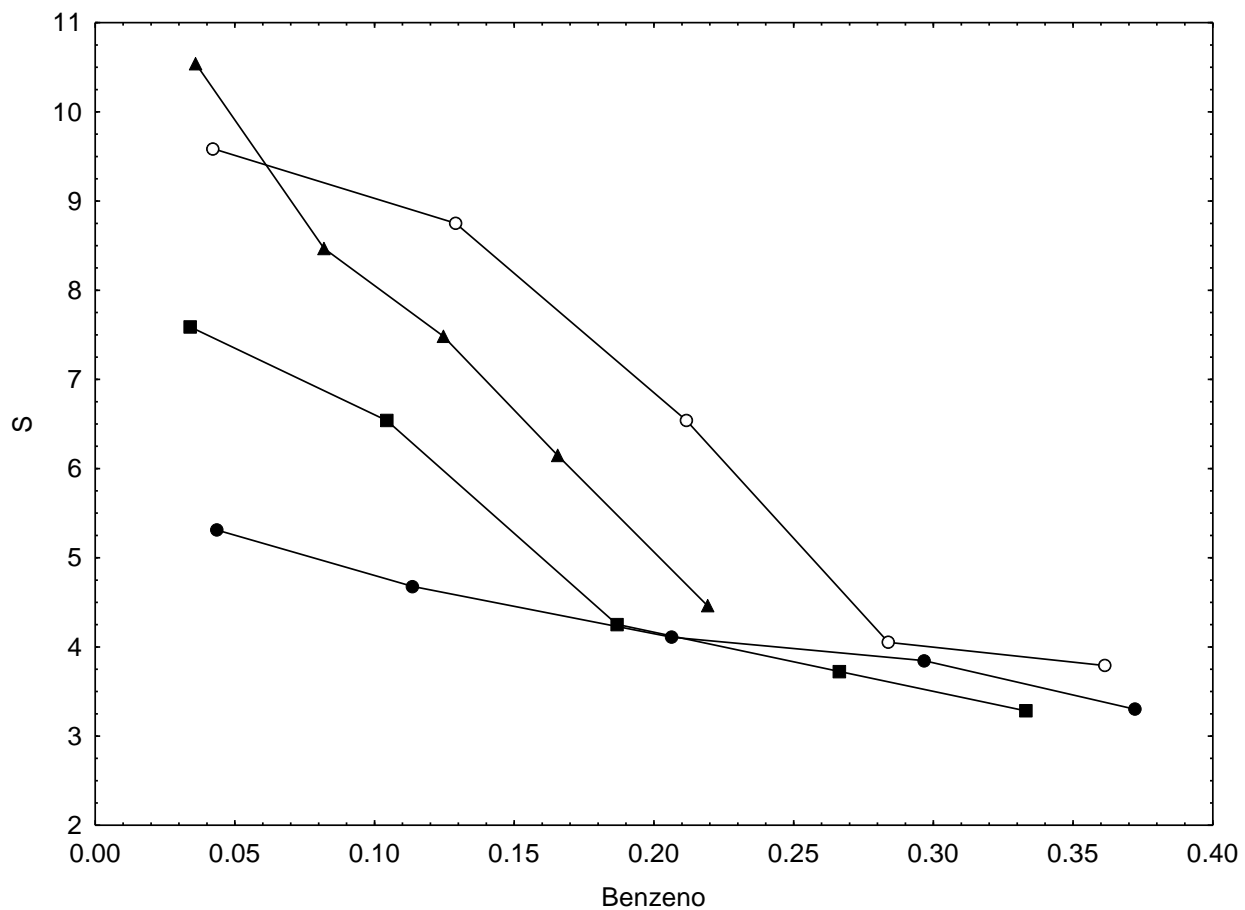


Figura 24 - Efeito da fração mássica de benzeno na fase refinado para o coeficiente de seletividade (S), em diferentes porcentagens de sais. ●, 3% KSCN; ▲, 5% KSCN; ■, 8% KSCN; ○ 16% KSCN, a 40°C

4.2 – (2) Ciclohexano + Benzeno + DMF + NaSCN

Os valores das frações mássicas para este sistema estão dispostos na Tabela 6 e 7 nas temperaturas de 25°C e 40°C.

Tabela 6 - Frações mássicas, seletividade e coeficiente de distribuição para o sistema Ciclohexano + Benzeno + DMF com diferentes concentrações de NaSCN a 25°C.

Pontos	Fase Refinado			Fase Extrato			S	K _D
	Ciclohexano	Benzeno	DMF	Ciclohexano	Benzeno	DMF		
NaSCN = 3%								
1	0,9085	0,0263	0,0652	0,0847	0,0200	0,8953	8,14	0,76
2	0,8463	0,0820	0,0717	0,0959	0,0678	0,8363	7,30	0,83
3	0,7977	0,1222	0,0801	0,1038	0,1081	0,7881	6,80	0,88
4	0,7199	0,1687	0,1114	0,1248	0,1529	0,7223	5,23	0,91
NaSCN = 5%								
1	0,9204	0,0348	0,0448	0,0867	0,0306	0,8827	9,35	0,88
2	0,8340	0,1090	0,0570	0,0960	0,0898	0,8142	7,16	0,82
3	0,7558	0,1699	0,0743	0,1209	0,1509	0,7282	5,55	0,89
4	0,6893	0,2136	0,0971	0,1362	0,2040	0,6598	4,83	0,96
5	0,5937	0,2864	0,1199	0,1742	0,2683	0,5575	3,19	0,94
NaSCN = 8%								
1	0,9301	0,0310	0,0389	0,0635	0,0224	0,9141	10,59	0,72
2	0,8827	0,0658	0,0515	0,0771	0,0580	0,8649	10,09	0,88
3	0,8217	0,1236	0,0547	0,0959	0,0824	0,8217	5,71	0,67
4	0,7419	0,1923	0,0658	0,1233	0,1226	0,7541	3,84	0,64
5	0,6664	0,2561	0,0775	0,1440	0,1787	0,6773	3,23	0,70
NaSCN = 16%								
1	0,8983	0,0348	0,0670	0,0467	0,0181	0,9352	10,00	0,52
2	0,8341	0,1035	0,0624	0,0455	0,0516	0,9029	9,14	0,50
3	0,7649	0,1819	0,0532	0,0478	0,0771	0,8751	6,78	0,42
4	0,6645	0,2638	0,0717	0,0455	0,1169	0,8376	6,47	0,44
5	0,5085	0,3432	0,1483	0,0439	0,1474	0,8087	4,98	0,43

Tabela 7 - Frações mássicas, seletividade e coeficiente de distribuição para o sistema Ciclohexano + Benzeno + DMF com diferentes concentrações de NaSCN a 40°C.

Pontos	Fase Refinado			Fase Extrato			S	K _D
	Ciclohexano	Benzeno	DMF	Ciclohexano	Benzeno	DMF		
NaSCN = 3%								
1	0,8412	0,0376	0,1213	0,1095	0,0284	0,8621	5,80	0,75
2	0,7689	0,1014	0,1297	0,1171	0,0855	0,7974	5,54	0,84
3	0,6770	0,1669	0,1561	0,1310	0,1599	0,7091	4,95	0,96
NaSCN = 5%								
1	0,8701	0,0339	0,0960	0,0670	0,0232	0,9098	8,87	0,68
2	0,7807	0,0994	0,1199	0,0903	0,0894	0,8203	7,78	0,90
3	0,7024	0,1752	0,1224	0,1077	0,1442	0,7481	5,37	0,82
4	0,6474	0,2250	0,1276	0,1230	0,2017	0,6753	4,72	0,90
5	0,5443	0,3025	0,1532	0,1305	0,2818	0,5877	3,89	0,93
NaSCN = 8%								
1	0,8841	0,0372	0,0786	0,0720	0,0220	0,9060	7,24	0,59
2	0,8003	0,1111	0,0886	0,0811	0,0807	0,8382	7,17	0,73
3	0,7160	0,1824	0,1016	0,0867	0,1450	0,7683	6,57	0,79
4	0,6205	0,2547	0,1248	0,1020	0,2174	0,6806	5,19	0,85
5	0,5367	0,3356	0,1277	0,1113	0,3063	0,5824	4,40	0,91
NaSCN = 16%								
1	0,8906	0,0202	0,0891	0,0666	0,0182	0,9152	12,06	0,90
2	0,8112	0,0973	0,0915	0,0750	0,0840	0,8410	9,34	0,86
3	0,7197	0,1811	0,0992	0,0828	0,1590	0,7582	7,63	0,88
4	0,6128	0,2750	0,1122	0,0867	0,2428	0,6705	6,24	0,88
5	0,5041	0,3630	0,1329	0,0885	0,3267	0,5848	5,13	0,90

Da Figura 26 a 33 estão os diagramas ternários das frações mássicas apresentadas nas Tabelas 6 e 7.

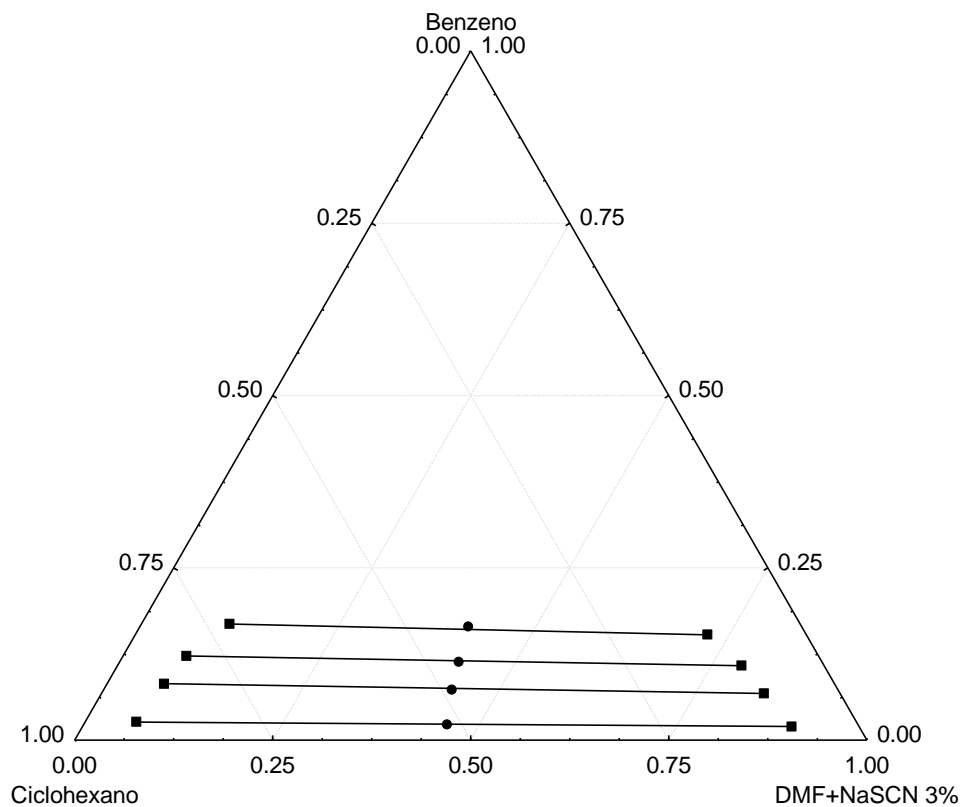


Figura 25 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 3% de NaSCN a 25°C

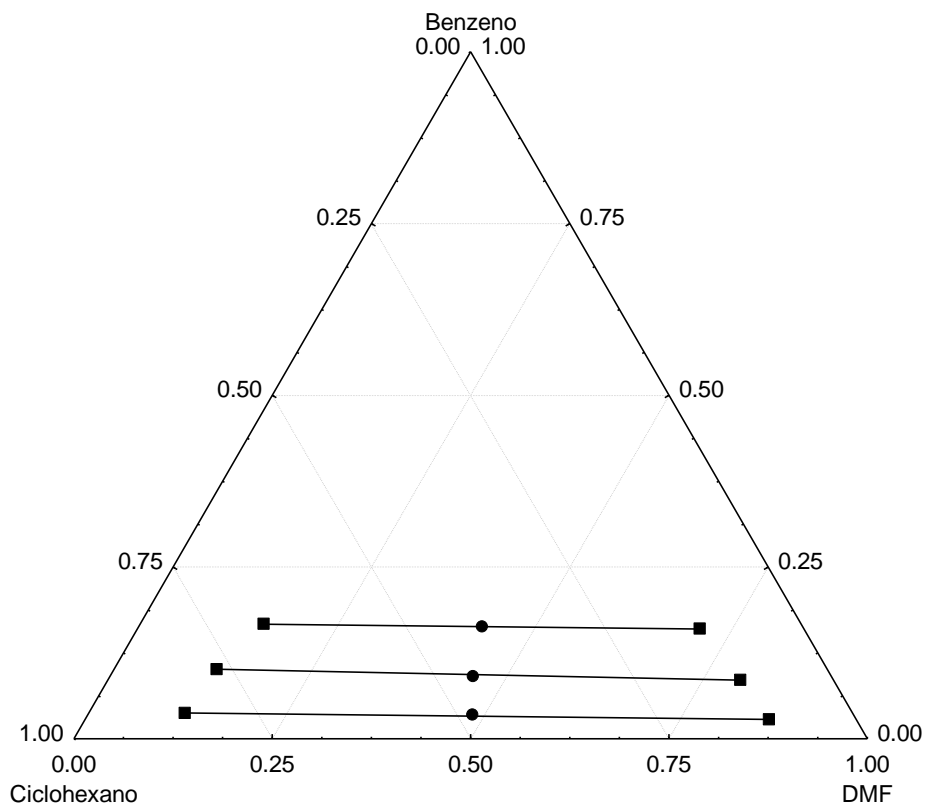


Figura 26 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 3% de NaSCN a 40°C

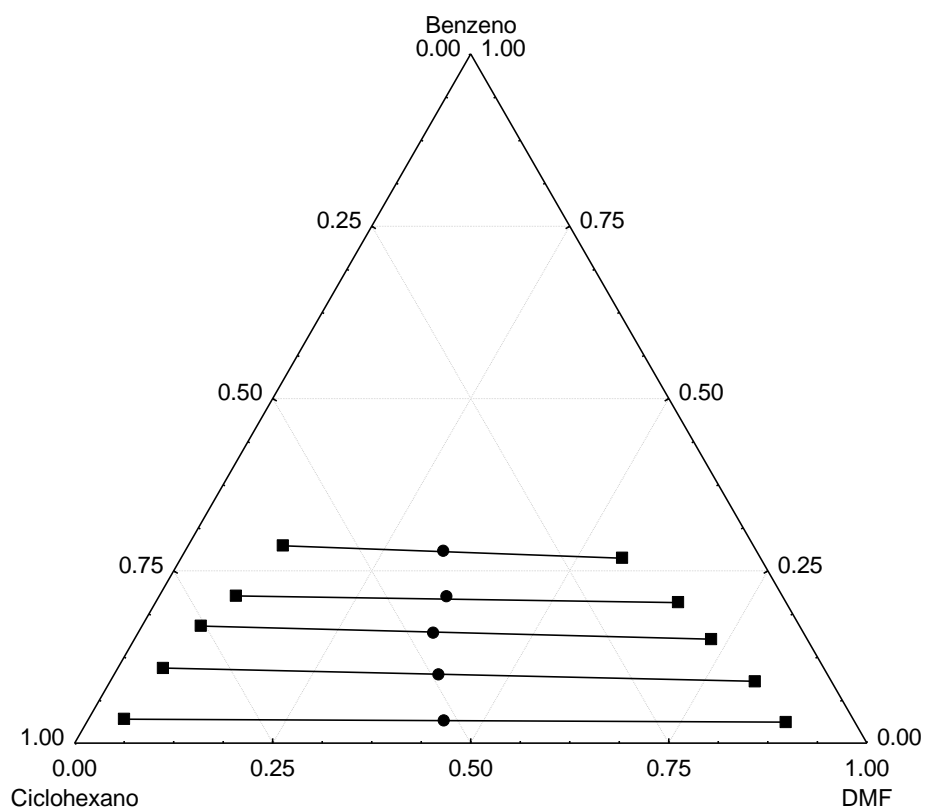


Figura 27 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 5% de NaSCN a 25°C

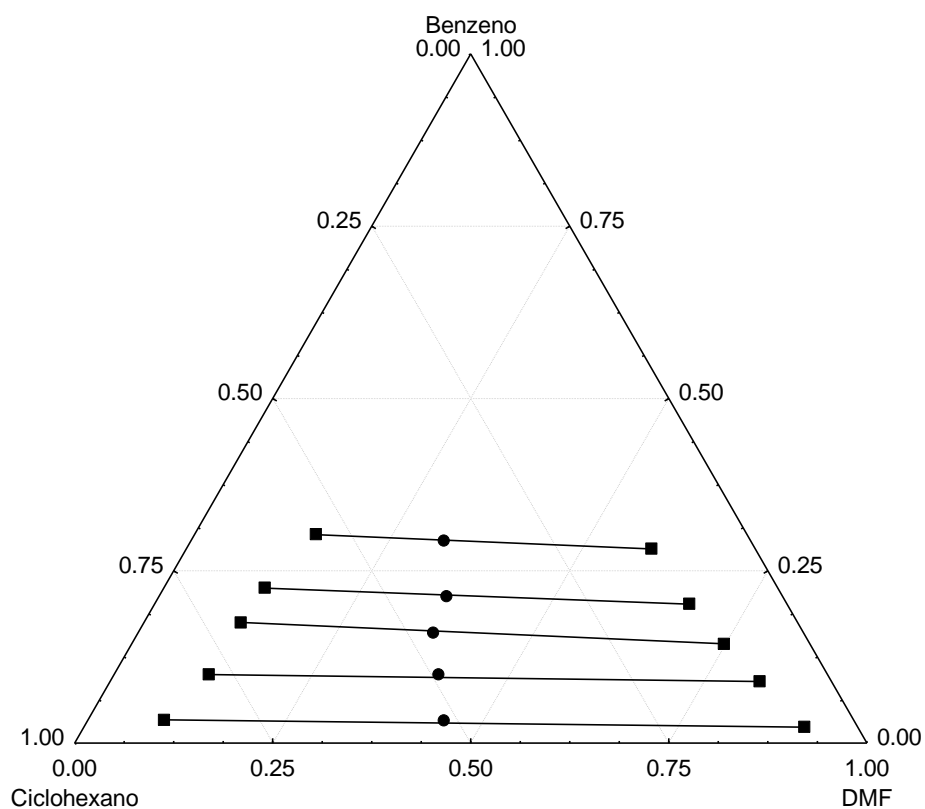


Figura 28 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 5% de NaSCN a 40°C

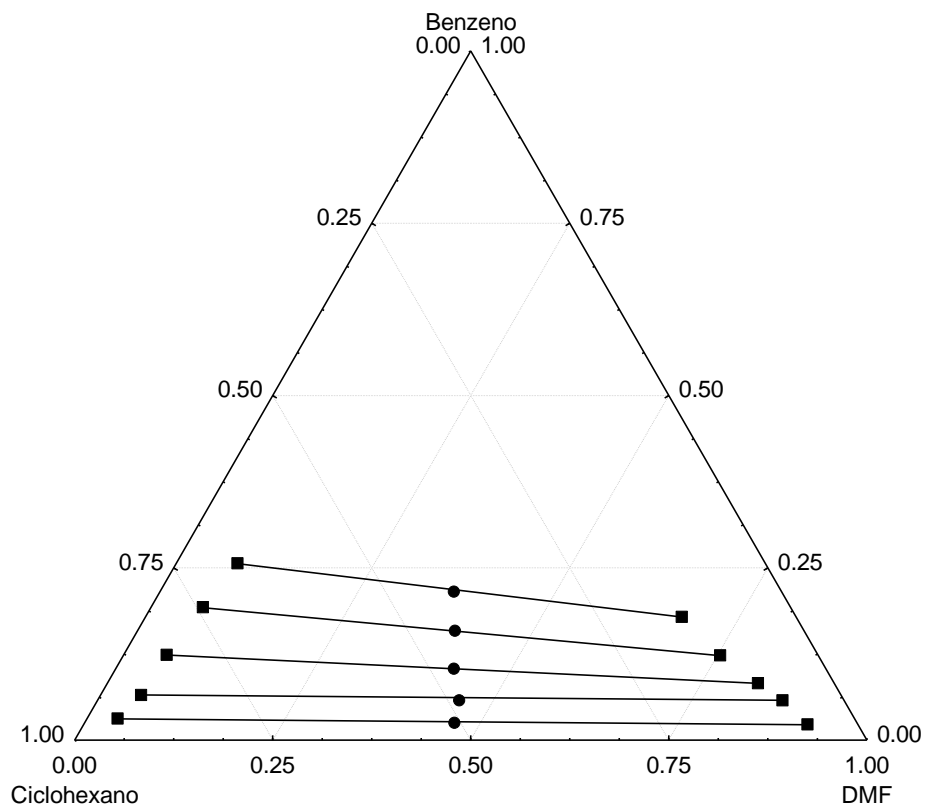


Figura 29 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 8% de NaSCN a 25°C

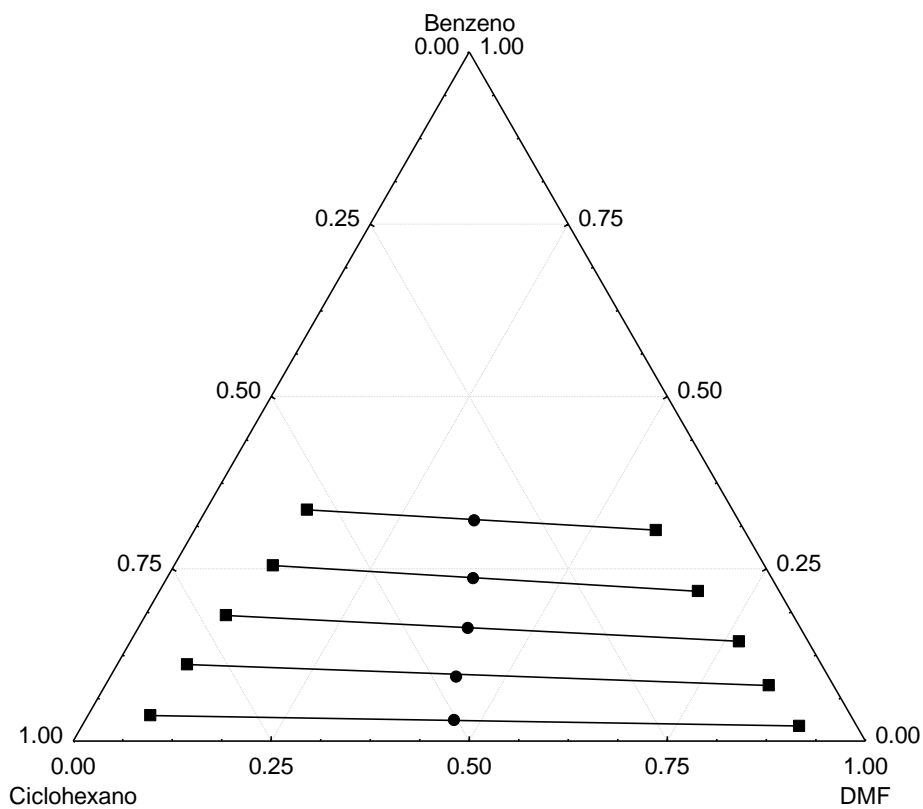


Figura 30 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 8% de NaSCN a 40°C

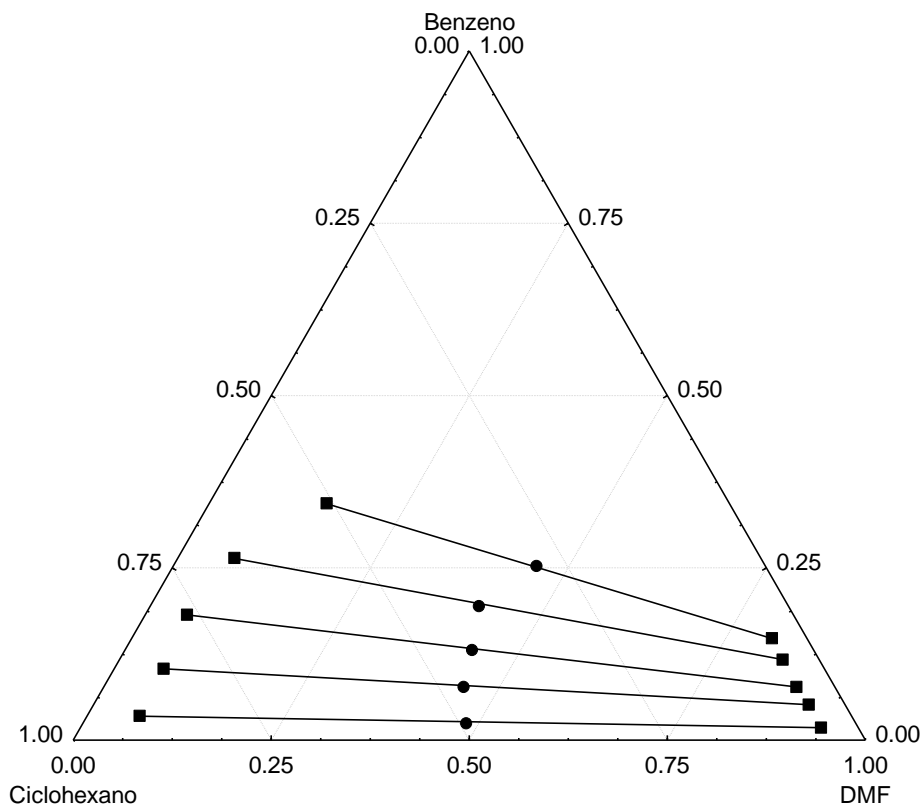


Figura 31 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 16% de NaSCN a 25°C

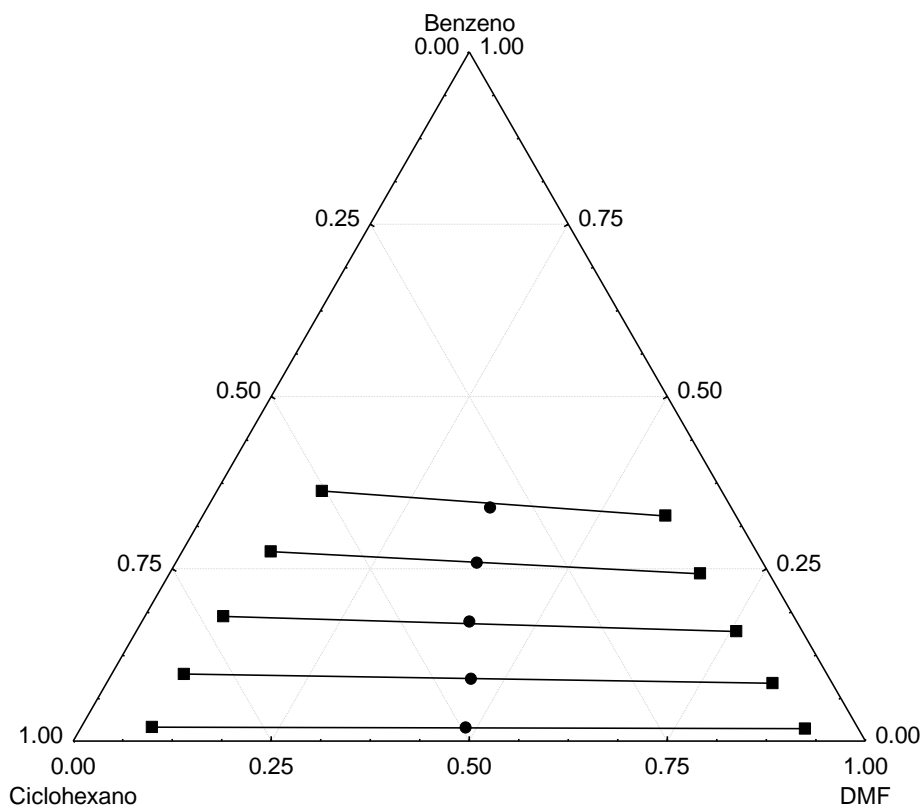


Figura 32- Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para 16% de NaSCN a 40°C

Os desvios relativos para ambas as temperaturas e todas as porcentagens de NaSCN foram menores de 0,5%, garantindo boa confiabilidade nos resultados experimentais.

O NaSCN apresentou baixos valores de seletividade e coeficiente de distribuição, quando comparados ao KSCN, mas apresentou o mesmo comportamento, ou seja, o aumento da fração mássica do benzeno na fase refinado diminui o valor da seletividade.

Esses resultados foram semelhantes aos obtidos por Dong et al. (2013), onde o autor reportou dados de seletividade que variaram de 2 a 12, faixa de variação semelhante às encontradas neste trabalho. Tal comportamento pode ser observado nas Figuras 34 e 35.

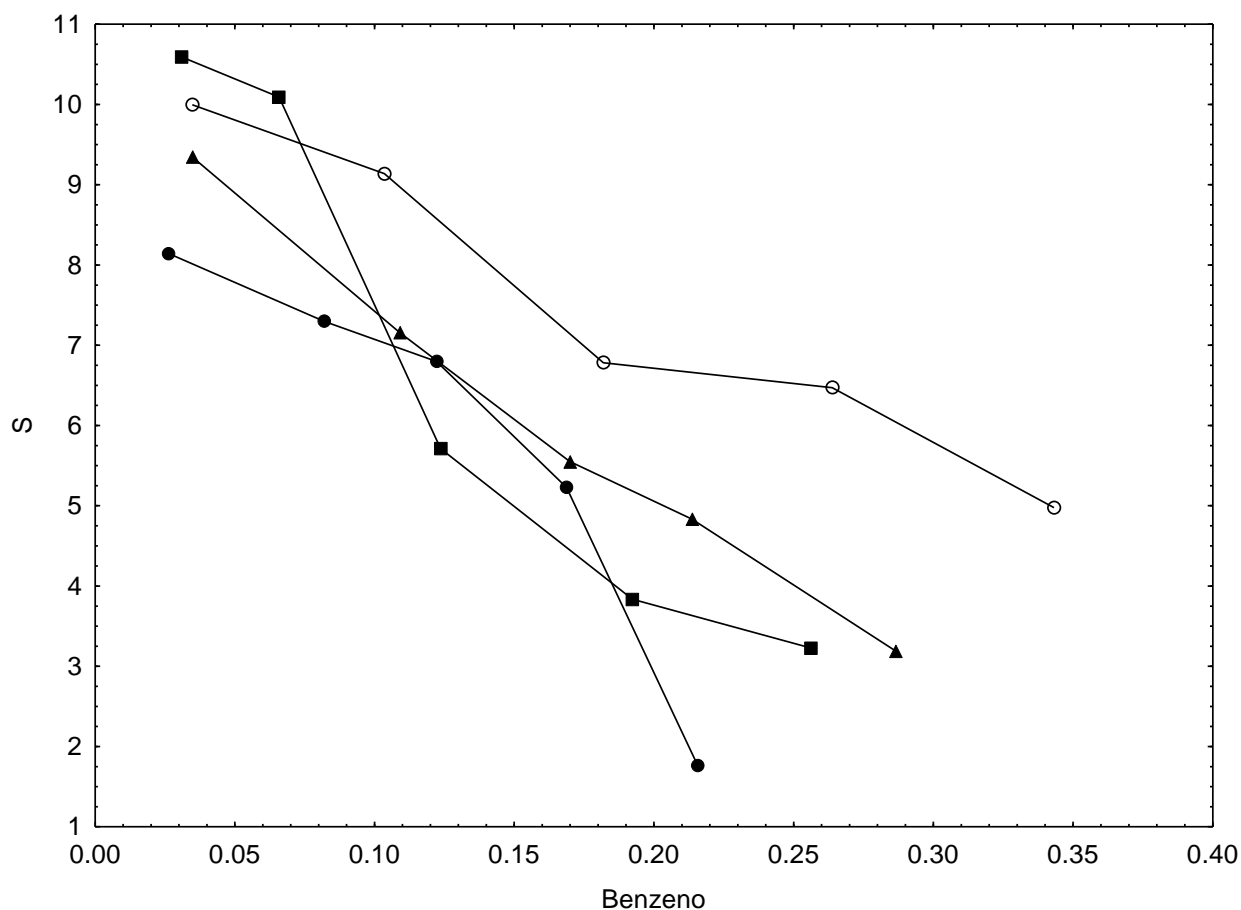


Figura 33- Efeito da fração mássica de benzeno na fase refinado para o coeficiente de seletividade (S), em diferentes porcentagens de sais. ●, 3% NaSCN; ▲, 5% NaSCN; ■, 8% NaSCN; ○ 16% NaSCN, a 25°C

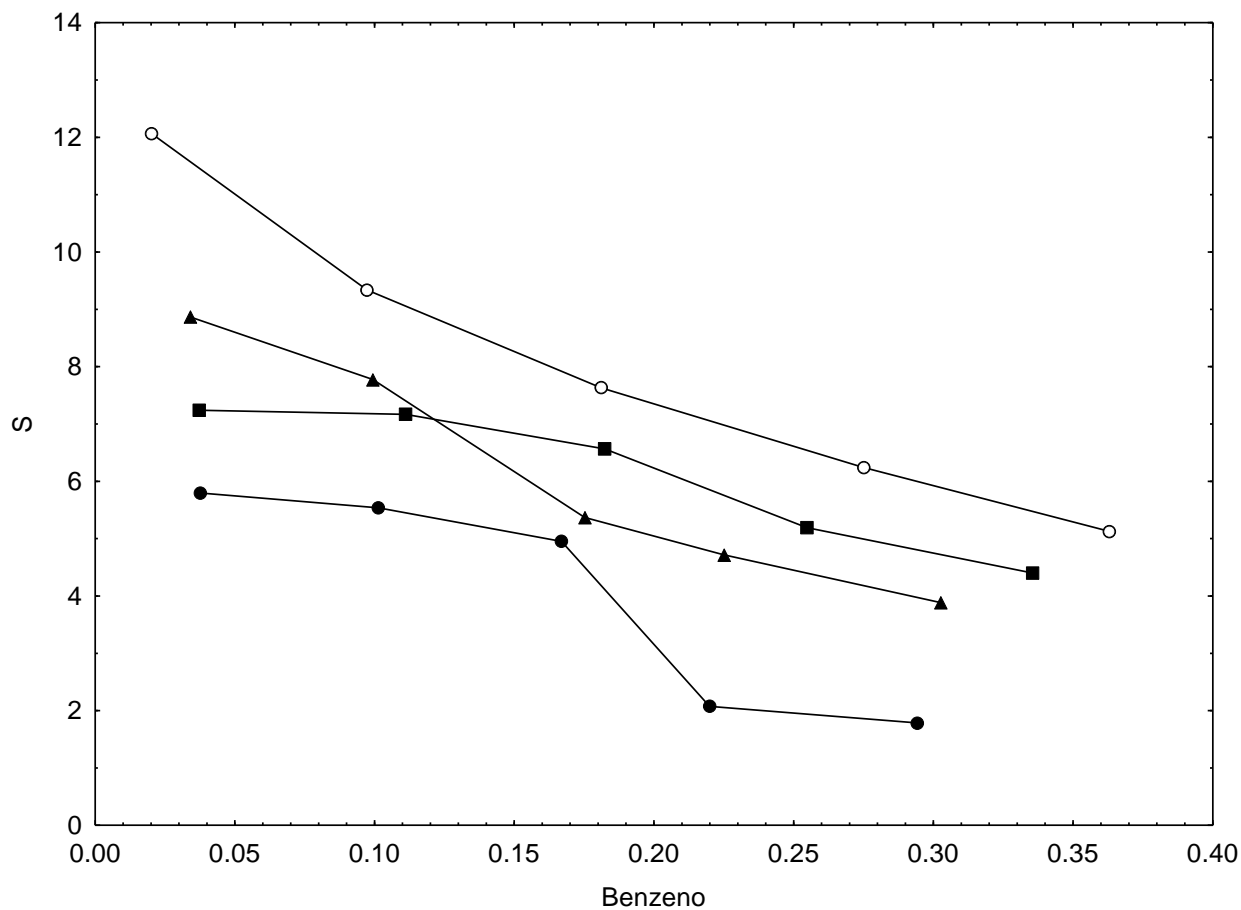


Figura 34 - Efeito da fração mássica de benzeno na fase refinado para o coeficiente de seletividade (S), em diferentes porcentagens de sais. ●, 3% NaSCN; ▲, 5% NaSCN; ■, 8% NaSCN; ○ 16% NaSCN, a 40°C

4.3 – (3) Ciclohexano + Benzeno + DMF + DEG

Os valores das frações mássicas, seletividade e coeficiente de distribuição para o sistema contendo Ciclohexano + Benzeno + DMF:DEG em proporções molares diferentes, estão representados nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8 - Frações mássicas, seletividade e coeficiente de distribuição para o sistema Ciclohexano + Benzeno + DMF:DEG a 25°C.

Pontos	Fase Refinado				Fase Extrato				S	K_D
	Ciclohexano	Benzeno	DMF	DEG	Ciclohexano	Benzeno	DMF	DEG		
R = 1/1										
1	0,9298	0,0382	0,0203	0,0118	0,0068	0,0060	0,2403	0,7469	21,30	0,16
2	0,8454	0,1075	0,0321	0,0149	0,0065	0,0128	0,2309	0,7498	15,42	0,12
3	0,7339	0,1905	0,0516	0,0240	0,0198	0,0311	0,2235	0,7256	6,05	0,16
4	0,6069	0,2698	0,0721	0,0512	0,0193	0,0423	0,2000	0,7384	4,92	0,16
5	0,4200	0,4338	0,0998	0,0464	0,0294	0,1018	0,2045	0,6643	3,35	0,23
R = 3/1										
1	0,9228	0,0411	0,0188	0,0174	0,0038	0,0030	0,1912	0,8020	17,92	0,07
2	0,7899	0,0951	0,0959	0,0192	0,0436	0,0335	0,4984	0,4245	6,40	0,35
3	0,7106	0,1495	0,1166	0,0233	0,0623	0,0753	0,4657	0,3967	5,75	0,50
4	0,6264	0,2245	0,1193	0,0298	0,0727	0,1296	0,4787	0,3190	4,97	0,58
5	0,5394	0,2988	0,2042	0,0409	0,0817	0,2079	0,4923	0,3425	4,59	0,70
R = 1/3										
1	0,9396	0,0444	0,0097	0,0063	0,0055	0,0029	0,1009	0,8908	11,24	0,07
2	0,8361	0,1291	0,0142	0,0207	0,0072	0,0095	0,0942	0,8891	8,54	0,07
3	0,7638	0,2015	0,0141	0,0206	0,0109	0,0245	0,0924	0,8722	8,52	0,12
4	0,6297	0,3187	0,0232	0,0284	0,0102	0,0317	0,1001	0,8581	6,17	0,10
5	0,5220	0,4166	0,0250	0,0364	0,0141	0,0675	0,0879	0,8305	6,00	0,16

Tabela 9 - Frações mássicas, seletividade e coeficiente de distribuição para o sistema Ciclohexano + Benzeno + DMF:DEG a 40°C

Pontos	Fase Refinado				Fase Extrato				S	K_D
	Ciclohexano	Benzeno	DMF	DEG	Ciclohexano	Benzeno	DMF	DEG		
R = 1/1										
1	0,9299	0,0372	0,0275	0,0054	0,0113	0,0045	0,2355	0,7487	9,93	0,12
2	0,8477	0,1320	0,0114	0,0089	0,0116	0,0120	0,0603	0,9161	6,65	0,09
3	0,7281	0,2531	0,0077	0,0111	0,0084	0,0227	0,0928	0,8761	7,77	0,09
4	0,5870	0,3585	0,0237	0,0308	0,0073	0,0284	0,0715	0,8928	6,36	0,08
5	0,4546	0,4530	0,0376	0,0548	0,0109	0,0787	0,0872	0,8232	7,25	0,17
R = 3/1										
1	0,7207	0,0308	0,0969	0,1516	0,0129	0,0094	0,6038	0,3738	17,04	0,31
2	0,6399	0,0737	0,1425	0,1438	0,0581	0,0325	0,5783	0,3311	4,85	0,44
3	0,5908	0,1117	0,1212	0,1763	0,0724	0,0771	0,0814	0,7691	5,63	0,69
4	0,5153	0,1694	0,1284	0,1869	0,0894	0,1353	0,0742	0,7011	4,60	0,80
5	0,4398	0,2396	0,1306	0,1900	0,0996	0,2127	0,0659	0,6218	3,92	0,89
R = 1/3										
1	0,8878	0,0379	0,0042	0,0701	0,0059	0,0019	0,0050	0,9873	7,33	0,05
2	0,7706	0,1405	0,0016	0,0874	0,0052	0,0052	0,0068	0,9828	5,57	0,04
3	0,6414	0,2410	0,0479	0,0697	0,0036	0,0173	0,0938	0,8853	12,79	0,07
4	0,5363	0,3372	0,0554	0,0712	0,0058	0,0206	0,1329	0,8406	5,64	0,06
5	0,4127	0,4358	0,0617	0,0898	0,0036	0,0347	0,0921	0,8696	9,13	0,08

Encontrados os valores das frações mássicas construíram-se os gráficos ternários para este sistema.

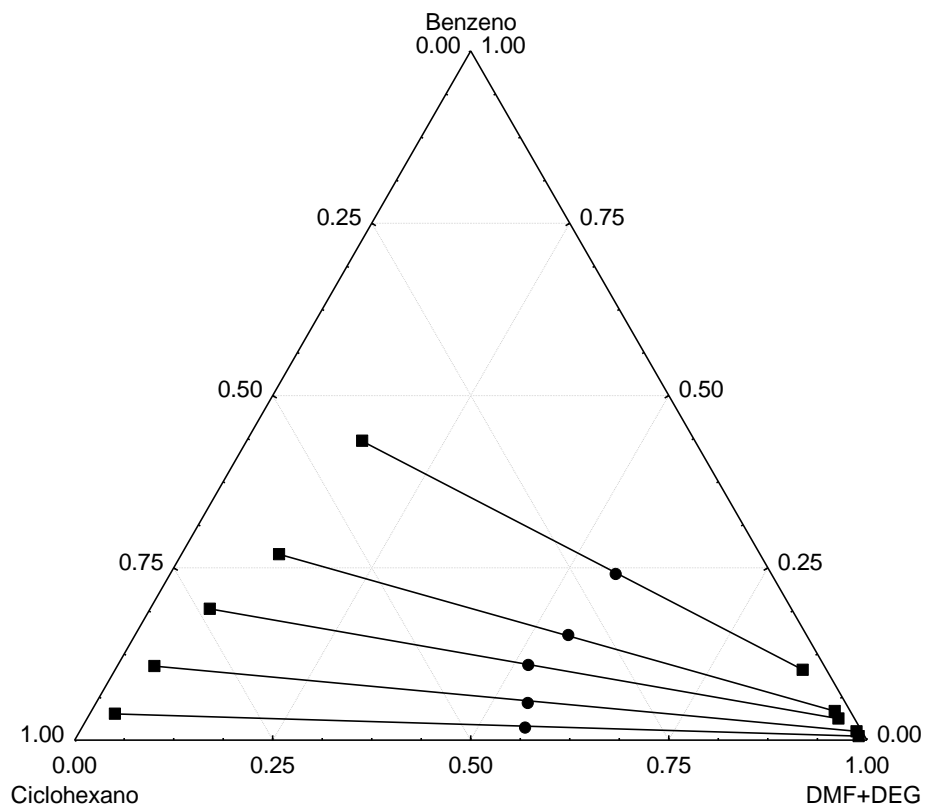


Figura 35 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para DMF+DEG na razão 1/1 a 25°C

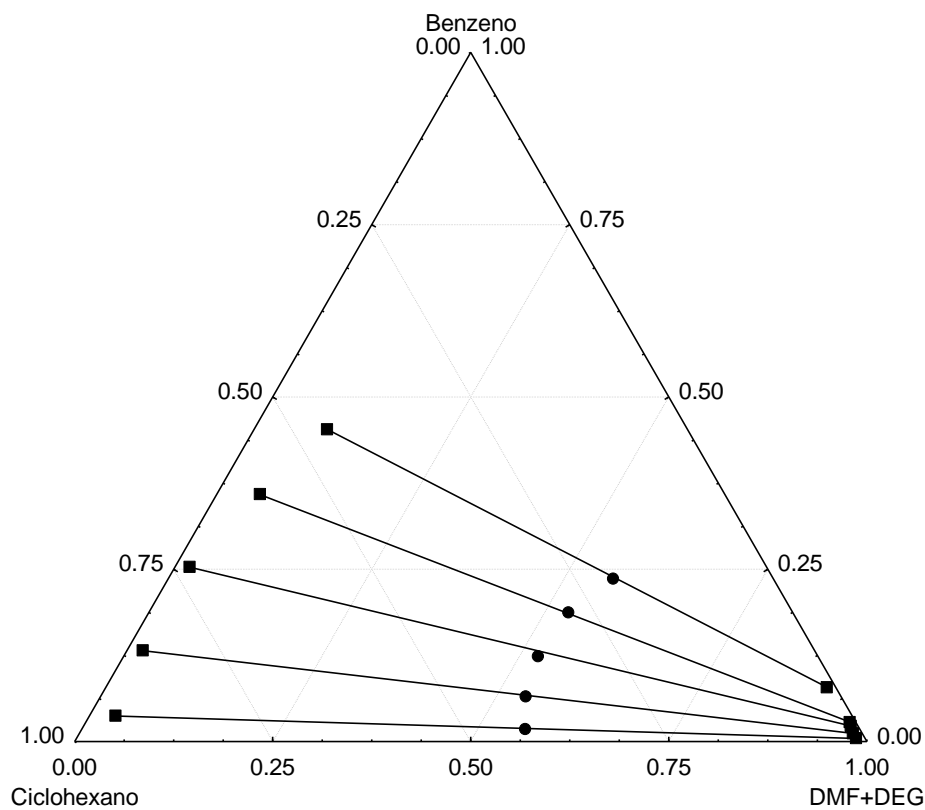


Figura 36 - Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para DMF+DEG na razão 1/1 a 40°C

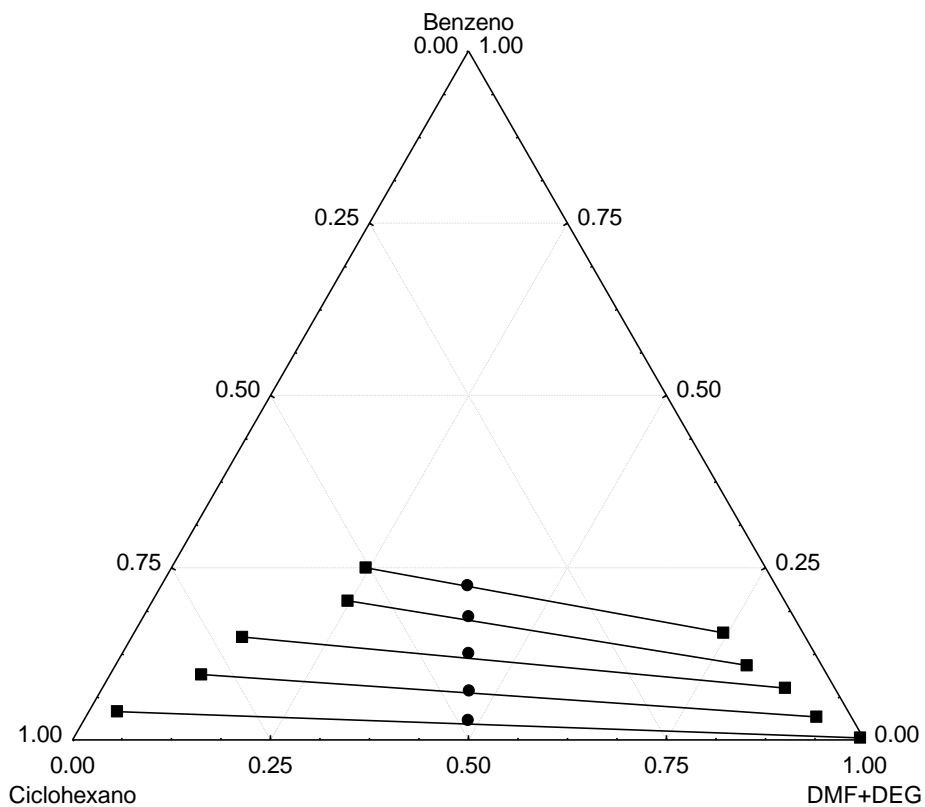


Figura 37- Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para DMF+DEG na razão 3/1 a 25°C

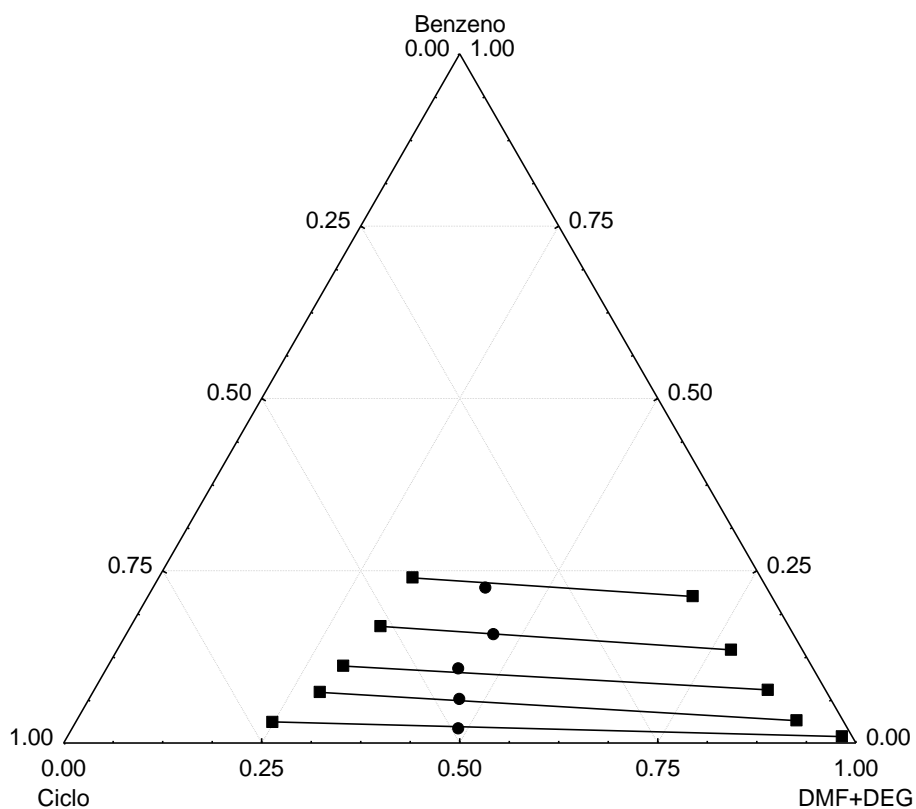


Figura 38- Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para DMF+DEG na razão 3/1 a 40°C

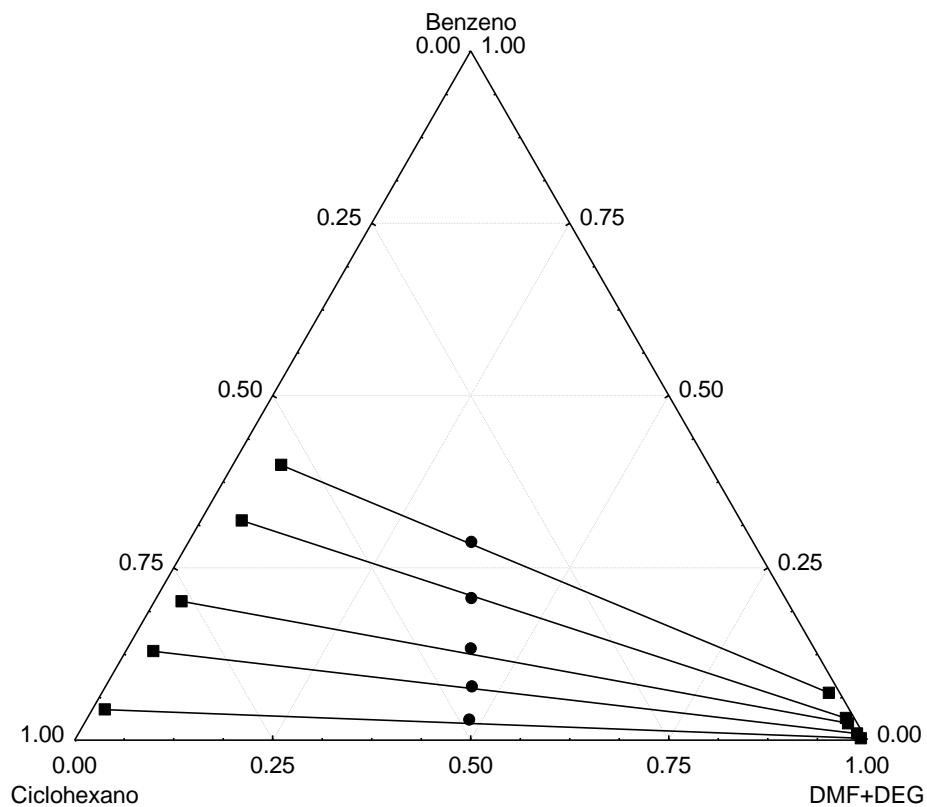


Figura 39- Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para DMF+DEG na razão 1/3 a 25°C

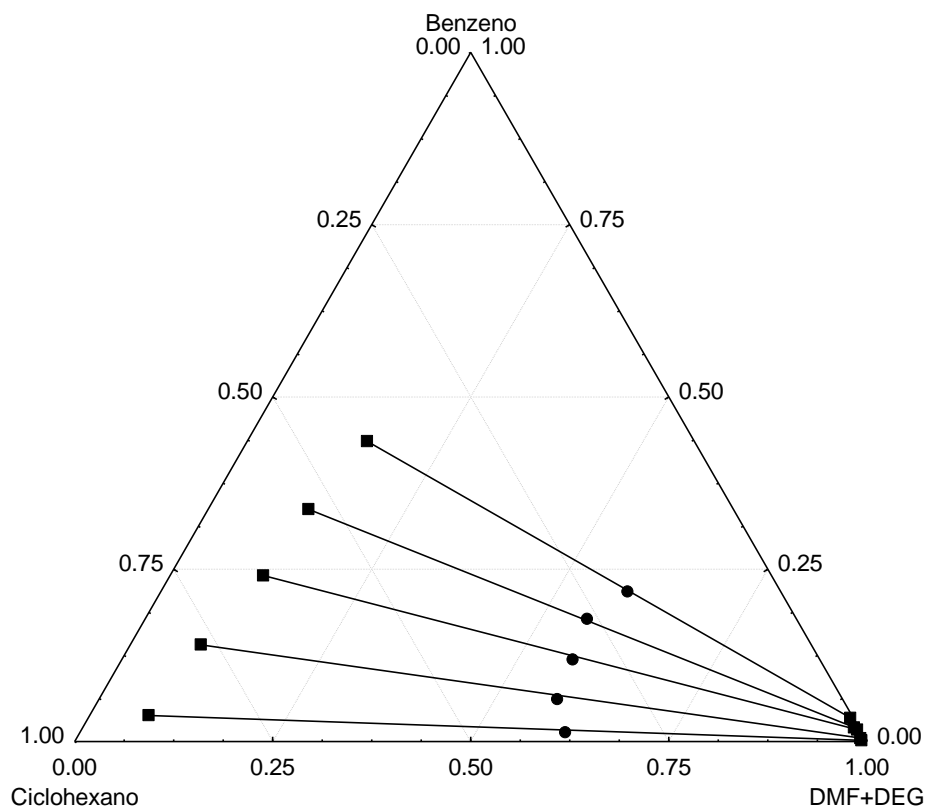


Figura 40- Linhas de amarração (■) e pontos de mistura (●) obtidos para DMF+DEG na razão 1/3 a 40°C

Os desvios relativos abaixo de 0,5% só foram encontrados a 25°C na solução de proporção 1:1 de DMF e DEG respectivamente, e a 40°C na proporção 1:3 de DMF e DEG, os demais sistemas apresentaram desvios acima de 0,5%, não garantindo a confiabilidade dos dados experimentais.

Na figura 37 os pontos 4 e 5 sofreram uma variação na inclinação das tie-lines devido a um erro experimental, quando foi coletada as fases do equilíbrio.

Nas duas temperaturas 25°C e 40°C os coeficientes de distribuição foram inferiores a 1, indicando que a distribuição do benzeno para a fase extrato não foi satisfatório. Esse efeito é indicado por uma maior inclinação nas linhas de amarração dos gráficos ternários de 35 a 40.

Os valores de seletividade foram satisfatórios a 25°C mantendo o mesmo efeito para os sais. À medida que aumenta a concentração de benzeno na fase refinado, diminuem os valores de seletividade, efeito esse, oposto para os resultados reportados na literatura por ASPI et al. (1998) com mistura de DMF e etilenoglicol. A Figura 42 mostra esse efeito.

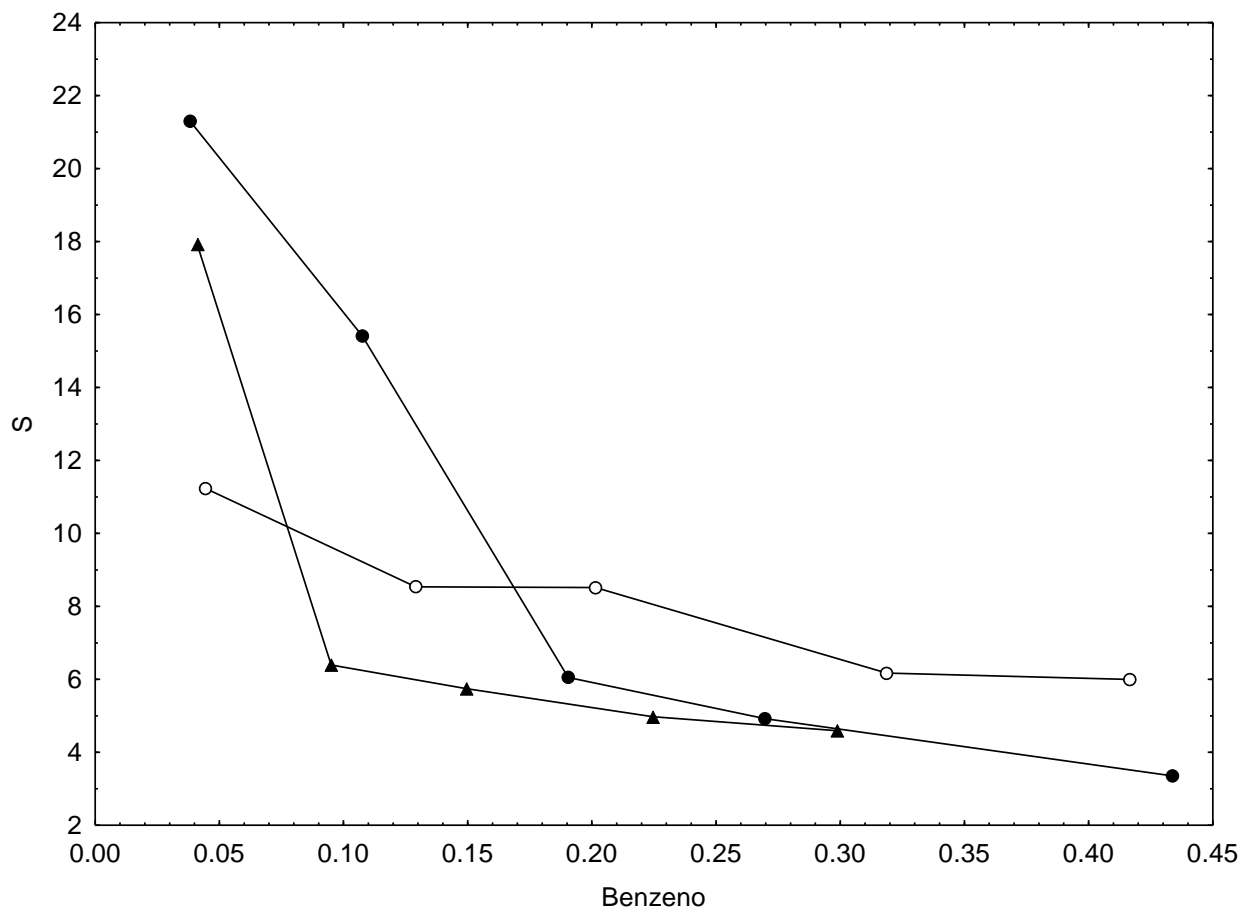


Figura 41- Efeito da fração mássica de benzeno na fase refinado para o coeficiente de seletividade (S), em diferentes porcentagens de sais. ●, R = 1/1; ▲, R = 3/1; ○ R = 1/3, a 25°C

A aleatoriedade dos valores de seletividade para os sistemas a 40°C não possibilita determinar qual o efeito da fração mássica do soluto na fase refinado no sistema.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO

A separação do benzeno e do ciclohexano é um dos processos mais difíceis e importantes para as indústrias petroquímicas. Seu grau de complexidade se dá pela proximidade das temperaturas de ebulições destes compostos, não sendo possível sua separação por processos convencionais.

O estudo do equilíbrio líquido-líquido para a separação do ciclohexano e benzeno é muito eficaz e neste trabalho foram utilizadas três combinações de solvente e co-solventes DMF + KSCN, DMF + NaSCN e DMF + DEG, respectivamente.

Os maiores valores de seletividade e coeficiente de distribuição foram obtidos para o sistema contendo ciclohexano + benzeno + DMF + KSCN na temperatura de 25°C, sendo essa a melhor combinação de solvente e co-solvente para a separação dos hidrocarbonetos.

A melhor proporção de ciclohexano + benzeno + DMF + KSCN que combinou uma boa seletividade e um bom coeficiente de distribuição foi com 5% de KSCN.

O K⁺ é um cátion mais adequado em relação ao Na, devido a sua maior eletropositividade, onde os cátions do potássio iram interagir com os elétrons da camada pi do benzeno.

Os sistemas compostos por DMF + DEG apresentaram dados satisfatórios para seletividade, porém baixos coeficientes de distribuição, sendo assim, a combinação menos apropriada para a separação dos hidrocarbonetos.

A presença do sal na mistura aumentou os valores de seletividade e coeficiente de distribuição, comparados aos dados já reportados na literatura por Stragevitch (1997).

CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para complementar os dados aqui apresentados, referentes ao estudo do equilíbrio líquido-líquido, sugere-se:

- Realizar a modelagem termodinâmica um modelo apropriado para a correlação dos dados experimentais;
- Aumentar as porcentagens dos sais utilizados nesse estudo, e realizar experimentos utilizando outros sais de tiocianatos;
- Realizar outras proporções de solução utilizando uma amida e glicóis diferentes, como dimetilacetamida e trietilenoglicol, dimetilacetamida com dietilenoglicol ou etilenoglicol.

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. **AIChE Journal**, USA, v. 21, n. 1, p. 116-128, jan. 1975.

ARLT, W. **Distillation equipment and processes: Azeotropic Distillation**. Alemanha: Academic Press, 2014. p. 247–259.

ASPI, K.; SURANA M. N.; ETHIRAJULU, K.; VENNILA, V. Liquid-Liquid Equilibria for the Cyclohexane + Benzene + Dimethylformamide + Ethylene Glycol System. **Journal Chemical and Engineering Data**, India, v. 43, n. 6, p. 925–927, out. 1998.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Atkins físico-química**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

BACON, R.G.R. **Organic sulfur compounds: THIOCYANATES, THIOCYANOGEN, AND RELATED COMPOUNDS**. 1 ed. USA: PERGAMON PRESS INC, 1961. 306–325 p.

BERGEN, R. L.; LONG, F. A.. THE SALTING IN OF SUBSTITUTED BENZENES BY LARGE ION SALTS. **Journal Physical Chemistry**., USA, v. 60, n. 8, p. 1131–1135, ago. 1956.

BROWN, T.; LeMay, E. H. J.; Bursten, E. B.; Burdge, R. J. **Química: La Ciencia Central**. 12 ed. México: Pearson, 2014. 1008-1028 p.

CASTELLAN, Gilbert. **Fundamentos de físico-química**. 1 ed. Brasil: LTC, 1995. 342-369 p.

CETESB. **Ficha de informação de produto químico**. Disponível em: <http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=ciclohexano>. Acesso em: 07 mai. 2018.

DONG, H. et al. (Liquid + liquid) equilibria for benzene + cyclohexane + N,N-dimethylformamide + sodium thiocyanate. **Journal of Chemical Thermodynamics**, China, v. 63, p. 169–172, abr. 2013.

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

DONG, Y.; GUO, H.; SU, Z.; WEI W.; WU, X. Pervaporation separation of benzene/cyclohexane through AAOM-ionic liquids/polyurethane membranes. **Chemical Engineering and Processing**, China, v. 89, p. 62–69, jan. 2015.

FRANCK, H. G.; STADELHOFER, J. W. **Industrial aromatic chemistry: Raw Materials · Processes · Products**. 1 ed. Alemanha: Springer Science & Business Media, 1988. 132-235 p.

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

GARCÍA, J. et al. Separation of toluene and heptane by liquid–liquid extraction using z-methyl-N-butylpyridinium tetrafluoroborate isomers (z = 2, 3, or 4) at T = 313.2 K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, Madri, v. 42, p. 1004–1008, mar. 2010.

GLANTZ, Stanton A. **Princípios de bioestatística**. 7 ed. Porto Alegre: AMGH, 2014.

GROB, ROBERT L. **Modern practice of gas chromatography**. 4 ed. USA: John Wiley & Sons, 2004.

HALVORSEN, Ivar J.; SKOGESTAD, Sigurd. **Encyclopedia of separation science: Distillation Theory**. Noruega: Academic Press Ltd, 2000. 19-58 p.

HENLEY, Ernest J.; SEADER, J. D.. **Equilibrium-stage separation operations in chemical engineering**. 1 ed. USA: John Wiley & Sons, 1981.

JAO, T. C.; SCOTT, I.; D. STEELE. The Vibrational Spectra of Amides-Dimethyl Formamide. **Journal of Molecular Spectroscopy**, Porto Rico, v. 92, n. 1, p. 1-17, mar. 1982.

KHUNTIA, Mahendra Kumar. SALT EFFECT ON LIQUID LIQUID EQUILIBRIUM FOR TERNARY SYSTEM WATER +1-PROPANOL +ETHYL ACETATE. **National Institute of Technology Rourkela**, India, p. 1-90, fev. 2006.

LEVIN, E. M.; ROBBINS, R. C.; MCMURDIE, F. H. **Phase diagrams for ceramists**. Vol. 11. Columbus: American Ceramic Society, 1964.

LI, W. et al. Separation of benzene and cyclohexane by extractive distillation intensified with ionic liquid. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, China, v. 126, p. 81–89, fev. 2018.

LOBO, L. Q.; FERREIRA, A. G. M. **Termodinâmica e propriedades termofísicas**. Vol 1. Coimbra: Imprensa da Universidade de Coimbra, 2006. 161-193 p.

LUE, S. J.; WANG, F. J.; HSIAW, S. Y. Pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures using ion-exchange membrane containing copper ions. **Journal of Membrane Science**, Taiwan, v. 240, p. 149–158, jun. 2004.

MADURO, R. M. Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Nicotina + Água +

Extratante. **Tese de Mestrado, FEQ/UNICAMP**, Campinas, jun. 2005.

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

MERANDA, D.; FURTER, W. F. Salt Effects on Vapor-Liquid Equilibrium: Some Anomalies. **AIChE Journal**, Canadá, v. 20, n. 1, p. 103-107, jan. 1974.

MOLINOU, I. E.; TSIERKEZOS, N. G. Study of the interactions of Sodium Thiocyanate, Potassium Thiocyanate and Ammonium Thiocyanate in water +N,N-dimethylformamide mixtures by Raman spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A**, Grécia, v. 71, p. 954–958, fev. 2008.

PATAI, S. **Cyanates and their thio derivatives**. 2 ed. Hungria: John Wiley & Sons Ltd., 2010. 819-886 p.

PAULAITIS, M. E.; PRATT, L. R. Hydration theory for molecular biophysics. **Advances in Protein Chemistry**, Novo México, v. 62, p. 283-310, dez. 2000.

PENG, F. et al. Significant increase of permeation flux and selectivity of poly (vinyl alcohol) membranes by incorporation of crystalline flake graphite. **Journal of Membrane Science**, China, v. 259, p. 65–73, mar. 2005.

PERRY, Robert H.; GREEN, Don W.. **Perry's chemical engineers' handbook**. 7 ed. USA: McGraw-Hill, 1999.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 3 ed. USA: Pearson Education, 1999. 31-54 p.

PROKOPETS, M. M.; ZELIZNYI, A. M.; KUNTII, L. I.. Physicochemical properties and extraction characteristics of the dimethylformamide-diethylene glycol mixed solvent. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, USA, v. 8, n. 11, p. 844–847, nov. 1972.

PubChem. **Open chemistry database**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/241#section=top>>. Acesso em: 08 mai. 2018.

PubChem. **Open chemistry database**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/241#section=top>>. Acesso em: 08 mai. 2018.

PubChem. **Open chemistry database**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6228#section=top>>. Acesso em: 08 mai. 2018.

REICHARDT, C.; WELTON, T. **Solvents and solvent effects in organic chemistry**. 1 ed. Austrália: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2010. 7-64 p.

RODRIGUES, C. E. C. et al. Deacidification of Brazil Nut and Macadamia Nut Oils by Solvent Extraction: Liquid–Liquid Equilibrium Data at 298.2 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Brazil, v. 50, n. 2, p. 517-523, abr. 2.

SANDLEL, S. I. **Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics**. 4 ed. USA: John Wiley & Sons, 1999. 336-391 p.

SANTOS, F. S.; D'ÁVILA, S. G.; AZNAR, M. Salt effect on liquid–liquid equilibrium of water + 1-butanol + acetone system: experimental determination and thermodynamic modeling. **Fluid Phase Equilibria**, Brasil, v. 188, n. 189, p. 265–274, mai. 2001.

SEIDER, W. D. et al. **Product and process design principles: Synthesis, Analysis, and Evaluation**. 3 ed. USA: John Wiley & Sons, 2009. 204-251 p.

SHIOZAWA, S.; MEIRELLES, A. J.A.; BATISTA, E. A.C. Liquid–liquid equilibrium data for systems important in biodiesel production, involving vegetable oils + ethyl esters + monoacylglycerols and diacylglycerols + anhydrous ethanol, at 303.15 and 318.15 K. **Fuel**, Campinas, v. 180, p. 332–342, abr. 2016.

SMITH, J. M.; NESS, H. C. V.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 361-394 p.

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

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

TREYBAL, R. E. **Liquid extraction**. 5° ed. New York: McGraw-Hill, 1951. p 414.

VILLALUENGA, J.P. G.; TABE-MOHAMMADI, A. A review on the separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation processes. **Journal of Membrane**, Canadá, v. 169, p. 159–174, fev. 2000.

WANG, R. et al. Liquid–Liquid Equilibria for Benzene + Cyclohexane + 1-Methyl-3-methylimidazolium Dimethylphosphate or + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Diethylphosphate. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Pequim, v. 53, n. 5, p. 1159–1162, abr. 2008.

WEIMER, R. F.; PRAUSNITZ, J. M.. Ultraviolet spectra and complex formation in mix&es of polar organic solvents and aromatic hydrocarbons. **Spectrochimica Acta**, USA, v. 22, p. 77-80, mai. 1966.

XIE, Wen-Hui; SHIU, Wan-Ying; MACKAY, Donald. A Review of the Effect of Salts on the Solubility of Organic Compounds in Seawater. **Marine Environmental Research**, Canadá, v. 44, n. 4, p. 429-444, mar. 1997.

YAMASAKI, A.; SHINBO, T.; MIZOGUCHI, K. Pervaporation of Benzene/Cyclohexane and Benzene/ n-Hexane Mixtures Through PVA Membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, Japão, v. 64, n. 6, p. 1061-1065, dez. 1998.

YANG, X. et al. Liquid-Liquid Equilibria of Benzene + Cyclohexane + N,N-Dimethyl Acetamide + Ammonium Thiocyanate at 298.15 K and Atmospheric Pressure. **Journal of Chemical and Engineering Data**, China, v. 60, p. 971-975, fev. 2015.

ZHOU, L. et al. Magnetic polarizability of hadrons from lattice QCD. **Nuclear Physics B (Proc. Suppl.)**, USA, v. 119, p. 272-274, mai. 2003.

CAPÍTULO 8 – ANEXOS

Neste capítulo encontram-se os balanços de massas e o desvio relativo das massas iniciais e as calculadas dos sistemas estudados.

Tabela 10 - Balanço de massa na célula de equilíbrio e os desvios relativos, das massas inicial e calculada para o sistema Ciclohexano + Benzeno + 3% KSCN nas temperaturas de 25°C e 40°C.

Pontos	Inicial	Fase Refinado	Fase Extrato	Calculada	Desvio Relativo %
T = 25°C					
1	1,8001	0,9652	0,8414	1,8066	0,3680
2	1,8001	0,9256	0,8761	1,8017	0,0919
3	1,8002	0,9322	0,8630	1,7951	0,2704
4	1,8004	0,9549	0,8432	1,7981	0,1059
5	1,8002	1,0179	0,7770	1,7949	0,2843
T = 40°C					
1	1,8000	0,9400	0,8593	1,7992	0,0424
2	1,8003	0,9820	0,8234	1,8054	0,2975
3	1,8002	1,0020	0,8020	1,8040	0,2221
4	1,8003	0,9444	0,8572	1,8016	0,0894
5	1,7999	0,9225	0,8773	1,7997	0,0151

Tabela 11 - Balanço de massa na célula de equilíbrio e os desvios relativos, das massas inicial e calculada para o sistema Ciclohexano + Benzeno + 5% KSCN nas temperaturas de 25°C e 40°C.

Pontos	Inicial	Fase Refinado	Fase Extrato	Calculada	Desvio Relativo %
T = 25°C					
1	1,8002	0,9382	0,8695	1,8077	0,4279
2	1,8001	0,9485	0,8550	1,8035	0,1941
3	1,8005	0,9364	0,8678	1,8042	0,2329
4	1,7998	0,9228	0,8767	1,7996	0,0245
5	1,8002	0,9933	0,8058	1,7991	0,0496
T = 40°C					
1	1,8001	0,9354	0,8722	1,8075	0,4174
2	1,8002	0,9554	0,8500	1,8054	0,3013
3	1,8000	0,9356	0,8649	1,8005	0,0284
4	1,8003	0,9347	0,8654	1,8001	0,0063
5	1,8001	0,9210	0,8801	1,8011	0,0595

Tabela 12 - Balanço de massa na célula de equilíbrio e os desvios relativos, das massas inicial e calculada para o sistema Ciclohexano + Benzeno + 8% KSCN nas temperaturas de 25°C e 40°C.

Pontos	Inicial	Fase Refinado	Fase Extrato	Calculada	Desvio Relativo %
T = 25°C					
1	1,8001	0,9205	0,8790	1,7995	0,0255
2	1,8000	0,9497	0,8468	1,7965	0,1950
3	1,8004	0,9597	0,8376	1,7974	0,1465
4	1,7999	0,9472	0,8471	1,7943	0,3193
5	1,8002	0,9762	0,8224	1,7985	0,0811
T = 40°C					
1	1,8009	0,9387	0,8630	1,8017	0,0945
2	1,8007	0,9524	0,8537	1,8061	0,3417
3	1,8003	0,9472	0,8537	1,8009	0,0516
4	1,8002	0,9113	0,8895	1,8008	0,0462
5	1,8001	0,9460	0,8547	1,8007	0,0383

Tabela 13 - Balanço de massa na célula de equilíbrio e os desvios relativos, das massas inicial e calculada para o sistema Ciclohexano + Benzeno + 16% KSCN nas temperaturas de 25°C e 40°C.

Pontos	Inicial	Fase Refinado	Fase Extrato	Calculada	Desvio Relativo %
T = 25°C					
1	1,8011	0,9807	0,8211	1,8018	0,1028
2	1,8003	0,9856	0,8135	1,7991	0,0497
3	1,8004	1,0139	0,7898	1,8037	0,2062
4	1,8005	1,0029	0,8028	1,8057	0,3181
5	1,8002	0,9266	0,8728	1,7994	0,0331
T = 40°C					
1	1,8012	0,9217	0,8787	1,8004	0,0221
2	1,8002	0,9559	0,8452	1,8011	0,0607
3	1,8001	0,9758	0,8266	1,8024	0,1333
4	1,8002	1,0491	0,7554	1,8045	0,2499
5	1,8003	0,9676	0,8323	1,8000	0,0024

Tabela 14 - Balanço de massa na célula de equilíbrio e os desvios relativos, das massas inicial e calculada para o sistema Ciclohexano + Benzeno + 3% NaSCN nas temperaturas de 25°C e 40°C.

Pontos	Inicial	Fase Refinado	Fase Extrato	Calculada	Desvio Relativo %
T = 25°C					
1	1,8009	0,9482	0,8527	1,8009	0,0508
2	1,8003	0,9377	0,8654	1,8032	0,1759
3	1,8005	0,9181	0,8840	1,8022	0,1200
4	1,8002	0,8993	0,8959	1,7952	0,2661
5	1,8002	1,4224	0,3737	1,7961	0,2160
T = 40°C					
1	1,8011	0,9123	0,8848	1,7971	0,1612
2	1,8002	0,9334	0,8703	1,8036	0,2017
3	1,8003	0,9000	0,9003	1,8004	0,0202
4	1,8002	1,1261	0,6739	1,8000	0,0004
5	1,8000	1,1365	0,6621	1,7987	0,0730

Tabela 15 - Balanço de massa na célula de equilíbrio e os desvios relativos, das massas inicial e calculada para o sistema Ciclohexano + Benzeno + 5% NaSCN nas temperaturas de 25°C e 40°C.

Pontos	Inicial	Fase Refinado	Fase Extrato	Calculada	Desvio Relativo %
T = 25°C					
1	1,8008	0,9295	0,8705	1,7999	0,0030
2	1,8003	0,9623	0,8381	1,8004	0,0222
3	1,8004	0,9819	0,8199	1,8018	0,1001
4	1,8004	0,9415	0,8548	1,7962	0,2084
5	1,8001	0,9504	0,8491	1,7995	0,0263
T = 40°C					
1	1,8010	1,0099	0,7839	1,7938	0,3459
2	1,8001	1,0460	0,7469	1,7930	0,3905
3	1,8001	1,0866	0,7172	1,8038	0,2112
4	1,8002	1,0304	0,7714	1,8018	0,1025
5	1,8002	1,1175	0,6876	1,8051	0,2835

Tabela 16 - Balanço de massa na célula de equilíbrio e os desvios relativos, das massas inicial e calculada para o sistema Ciclohexano + Benzeno + 8% NaSCN nas temperaturas de 25°C e 40°C.

Pontos	Inicial	Fase Refinado	Fase Extrato	Calculada	Desvio Relativo %
T = 25°C					
1	1,8008	0,9230	0,8795	1,8025	0,1362
2	1,8003	0,9118	0,8954	1,8072	0,3978
3	1,8004	0,9264	0,8739	1,8003	0,0144
4	1,8004	0,9239	0,8757	1,7996	0,0221
5	1,8001	0,9231	0,8797	1,8028	0,1566
T = 40°C					
1	1,8002	0,9578	0,8416	1,7994	0,0340
2	1,7998	0,9707	0,8347	1,8054	0,2996
3	1,8001	0,9511	0,8495	1,8006	0,0329
4	1,8004	0,9517	0,8493	1,8010	0,0542
5	1,8002	0,9366	0,8634	1,8000	0,0018

Tabela 17 - Balanço de massa na célula de equilíbrio e os desvios relativos, das massas inicial e calculada para o sistema Ciclohexano + Benzeno + 16% NaSCN nas temperaturas de 25°C e 40°C.

Pontos	Inicial	Fase Refinado	Fase Extrato	Calculada	Desvio Relativo %
T = 25°C					
1	1,8012	0,9391	0,8654	1,8044	0,2465
2	1,8003	0,9641	0,8400	1,8040	0,2249
3	1,8013	0,9597	0,8429	1,8026	0,1446
4	1,8004	0,9975	0,8066	1,8041	0,2274
5	1,8006	0,9456	0,8567	1,8024	0,1312
T = 40°C					
1	1,8007	0,9356	0,8642	1,7998	0,0100
2	1,7998	0,9223	0,8785	1,8008	0,0441
3	1,8006	0,9358	0,8610	1,7968	0,1761
4	1,8007	0,9359	0,8646	1,8005	0,0281
5	1,8001	0,9163	0,8830	1,7993	0,0412

Tabela 18 - Balanço de massa na célula de equilíbrio e os desvios relativos, das massas inicial e calculada para o sistema Ciclohexano + Benzeno + DMF + DEG em R = 1/1 nas temperaturas de 25°C e 40°C.

Pontos	Inicial	Fase Refinado	Fase Extrato	Calculada	Desvio Relativo %
T = 25°C					
1	1,8014	0,8494	0,9532	1,8026	0,1437
2	1,8002	0,8756	0,9258	1,8015	0,0807
3	1,8016	0,9046	0,9127	1,8173	0,9595
4	1,8001	0,9575	0,8500	1,8075	0,4157
5	1,8005	0,9004	0,8972	1,7976	0,1308
T = 40°C					
1	1,8006	0,8014	1,0540	1,8553	3,0728
2	1,7997	0,8335	0,8581	1,6916	6,0205
3	1,8003	0,8567	0,8741	1,7307	3,8472
4	1,7999	0,8575	0,8614	1,7189	4,5077
5	1,8001	0,7592	0,9743	1,7336	3,6917

Tabela 19 - Balanço de massa na célula de equilíbrio e os desvios relativos, das massas inicial e calculada para o sistema Ciclohexano + Benzeno + DMF+ DEG em R = 3/1 nas temperaturas de 25°C e 40°C.

Pontos	Inicial	Fase Refinado	Fase Extrato	Calculada	Desvio Relativo %
T = 25°C					
1	1,8001	0,8352	0,9860	1,8212	1,1750
2	1,8005	0,8733	0,8475	1,7208	4,3990
3	1,8015	0,8295	0,8827	1,7123	4,8746
4	1,8005	0,8095	0,8112	1,6207	9,9614
5	1,9145	1,4850	0,2316	1,7166	10,3366
T = 40°C					
1	1,8021	1,2838	0,4322	1,7160	4,7757
2	1,7934	1,3441	0,3145	1,6586	7,5190
3	1,8057	1,2878	0,5486	1,8364	1,7019
4	1,8000	1,1887	0,6450	1,8338	1,8775
5	1,8000	1,2589	0,5889	1,8477	2,6508

Tabela 20 - Balanço de massa na célula de equilíbrio e os desvios relativos, das massas inicial e calculada para o sistema Ciclohexano + Benzeno + DMF + DEG em R = 3/1 nas temperaturas de 25°C e 40°C.

Pontos	Inicial	Fase Refinado	Fase Extrato	Calculada	Desvio Relativo %
T = 25°C					
1	1,8001	0,7817	0,9450	1,7267	4,0717
2	1,8001	0,8498	0,8843	1,7341	3,6614
3	1,8002	0,8607	0,8727	1,7334	3,7005
4	1,7999	0,8646	0,8862	1,7508	2,7330
5	1,8002	0,8233	0,9125	1,7358	3,5661
T = 40°C					
1	1,8002	0,7529	0,8555	1,6084	10,6456
2	1,8000	0,8333	0,7885	1,6218	9,8997
3	1,8003	0,8698	0,8851	1,7549	2,5074
4	1,8005	0,8750	0,9148	1,7898	0,5685
5	1,8007	0,8234	0,9256	1,7490	2,8335