

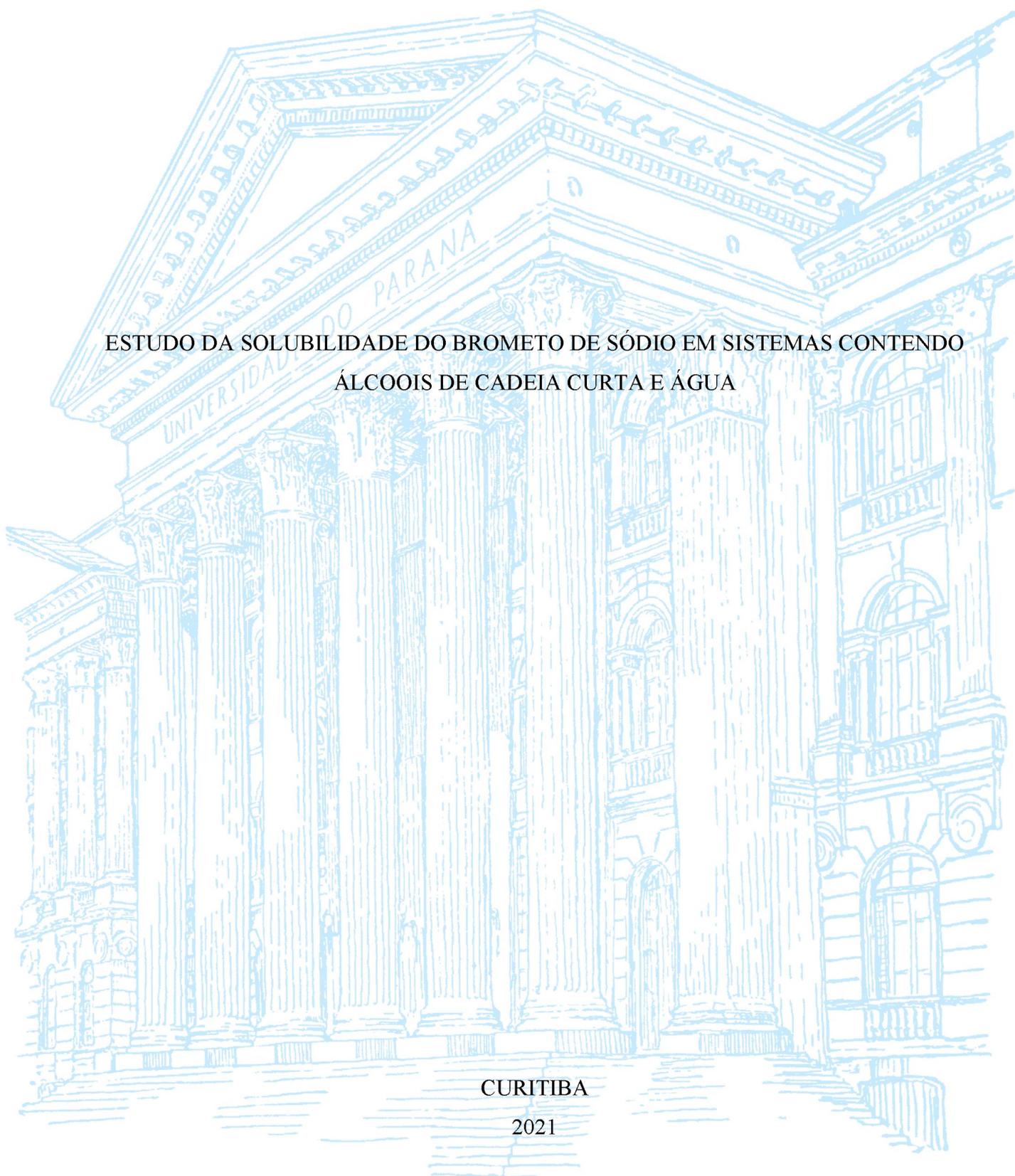
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANA CAROLINA GASPAROTTO FERRARI

ESTUDO DA SOLUBILIDADE DO BROMETO DE SÓDIO EM SISTEMAS CONTENDO  
ÁLCOOIS DE CADEIA CURTA E ÁGUA

CURITIBA

2021



ANA CAROLINA GASPAROTTO FERRARI

ESTUDO DA SOLUBILIDADE DO BROMETO DE SÓDIO EM SISTEMAS CONTENDO  
ÁLCOOIS DE CADEIA CURTA E ÁGUA

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Augusto Pedersen Voll.

Coorientador: Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza.

CURITIBA  
2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

---

- F375e Ferrari, Ana Carolina Gasparotto  
Estudo da solubilidade do brometo de sódio em sistemas contendo álcoois de cadeia curta e água [recurso eletrônico] / Ana Carolina Gasparotto Ferrari – Curitiba, 2021.
- Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Química.
- Orientador: Prof. Dr. Fernando Augusto Pedersen Voll.  
Coorientador: Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza
1. Eletrólitos. 2. Solubilidade (Solução química). 3. Metanol. I. Universidade Federal do Paraná. II. Voll, Fernando Augusto Pedersen. III. Corazza, Marcos Lúcio. IV. Título.

CDD: 660.2

---

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA QUÍMICA  
- 40001016056P9

**ATA Nº156**

**ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO  
GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**

No dia vinte e seis de agosto de dois mil e vinte e um às 14:00 horas, na sala Microsoft Teams, Plataforma online, em função da portaria 754/2020 da Reitoria - UFPR, foram instaladas as atividades pertinentes ao rito de defesa de dissertação da mestranda **ANA CAROLINA GASPAROTTO FERRARI**, intitulada: **Estudo da solubilidade de brometo de sódio em sistemas contendo álcoois de cadeia curta e água**, sob orientação do Prof. Dr. FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), VITOR RENAN DA SILVA (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), ALEXANDRE FERREIRA SANTOS (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ). A presidência iniciou os ritos definidos pelo Colegiado do Programa e, após exarados os pareceres dos membros do comitê examinador e da respectiva contra argumentação, ocorreu a leitura do parecer final da banca examinadora, que decidiu pela APROVAÇÃO. Este resultado deverá ser homologado pelo Colegiado do programa, mediante o atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca dentro dos prazos regimentais definidos pelo programa. A outorga de título de mestre está condicionada ao atendimento de todos os requisitos e prazos determinados no regimento do Programa de Pós-Graduação. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos demais membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 26 de Agosto de 2021.

Assinatura Eletrônica

26/08/2021 16:25:04.0

FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

26/08/2021 16:22:55.0

VITOR RENAN DA SILVA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

26/08/2021 16:25:44.0

ALEXANDRE FERREIRA SANTOS

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

---

Rua Cel. Francisco Heráclito dos Santos, s/nº - CURITIBA - Paraná - Brasil  
CEP 81531-980 - Tel: (41) 3361-3590 - E-mail: ppgeq@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.  
Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 108697

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp>  
e insira o código 108697



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA QUÍMICA  
- 40001016056P9

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **ANA CAROLINA GASPARTO FERRARI** intitulada: **Estudo da solubilidade de brometo de sódio em sistemas contendo álcoois de cadeia curta e água**, sob orientação do Prof. Dr. FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 26 de Agosto de 2021.

Assinatura Eletrônica

26/08/2021 16:25:04.0

FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

26/08/2021 16:22:55.0

VITOR RENAN DA SILVA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

26/08/2021 16:25:44.0

ALEXANDRE FERREIRA SANTOS

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

---

Rua Cel. Francisco Heráclito dos Santos, s/nº - CURITIBA - Paraná - Brasil  
CEP 81531-980 - Tel: (41) 3361-3590 - E-mail: ppgeq@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.  
Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR com a seguinte identificação única: 108697

## **AGRADECIMENTOS**

A minha família que sempre esteve comigo e me apoiou em todas as decisões, em especial a minha mãe Kelly e minha avó Edite pelo incentivo a seguir esse caminho, companheirismo e afeto.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Fernando Augusto Pedersen Voll e Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza por todos os ensinamentos, paciência, apoio e parceria.

Aos demais Professores e à secretária do PPGEQ, Cintya Kuznharski, pelos ensinamentos e pelo suporte fornecido durante o curso.

Aos colegas de pós-graduação do PPGEQ e do LACTA pela boa convivência durante a realização deste trabalho, em especial aos amigos Giulia Herbst, Gabriela Hermsdirff, Bruno Aguilar, João Segatto e Heloísa Oliveira.

Ao meu namorado, Reginaldo, pela inspiração, amor e paciência.

Aos meus grandes amigos, Danielly, Rafael e Amanda.

À Capes, pelo auxílio financeiro.

A todos os demais envolvidos em minha trajetória, obrigada.

“Accidents happen. That's what everyone says. But in a quantum universe there are no such things as accidents, only possibilities and probabilities folded into existence by perception.”

J. Michael Straczynski

## RESUMO

Álcoois de cadeia curta e sais podem ser usados combinados ou de forma separada como inibidores da formação de hidratos de gás natural a fim de se evitar problemas operacionais no transporte e processamento de gás natural. Modelos termodinâmicos capazes de prever as condições de formação de hidratos na presença de inibidores se tornaram de grande interesse das indústrias de gás natural por serem ferramentas úteis para tomadas de decisão em projetos de redes de distribuição. A previsão da formação de hidratos consiste geralmente no cálculo do equilíbrio termodinâmico entre uma fase sólida (hidrato) e duas fases fluidas em equilíbrio entre si, o que significa que qualquer erro de cálculo em uma das fases tem implicação direta no resultado das condições nas quais os hidratos se formam. Portanto, o estudo independente do equilíbrio de fases e solubilidade de sistemas água + inibidores tem grande valor na construção um modelo matemático que visa a previsão da formação de hidratos. Neste contexto, o objetivo principal do presente trabalho é estudar o comportamento da solubilidade de sistemas envolvendo 1-propanol (1-PrOH), metanol (MeOH), brometo de sódio (NaBr) e água (H<sub>2</sub>O). As curvas de solubilidade dos sistemas binários, ternários e quaternários foram investigadas através de uma variante da metodologia analítica gravimétrica em um arranjo de três célula encamisadas em série, na faixa de temperatura de 10 °C a 70 °C, à pressão ambiente. Também foi realizado o estudo do equilíbrio líquido-líquido (ELL) e equilíbrio sólido-líquido (ESL) para o sistema ternário NaBr em metanol + 1-propanol, na faixa de temperaturas entre 10 °C e 60 °C, englobando a investigação do fenômeno *salting-out* inerente a mistura. Os dados experimentais obtidos neste trabalho foram modelados com o modelo NRTL eletrolítico (*e*NRTL), com excelentes resultados de correlação deste modelo aos dados experimentais, apresentando erro percentual médio de 4%.

**Palavras-chave:** Eletrólitos, propanol, metanol, NaBr, água, solubilidade, equilíbrio de fases, *e*NRTL.

## ABSTRACT

Short-chain alcohols and salts can be used in combination or separately as inhibitors of the formation of natural gas hydrates, to avoid operational problems in the transport and processing of the gas. Thermodynamics models capable of predicting the conditions of hydrate formation in the presence of inhibitors then became of great interest to the natural gas industries as they are powerful tools for decision-making in distribution network projects. The prediction of hydrate formation generally consists of calculating the thermodynamic equilibrium between a solid phase (hydrate) and two fluid phases in equilibrium with each other, which means that any miscalculation in one of the phases has direct implications for the result of the conditions in which hydrates form. Therefore, the independent study of the phase equilibrium and solubility of “water + inhibitors” systems have great value in building a mathematical model aimed at the formation of natural gas hydrates. In this context, the main objective of this work is to study the solubility behavior of systems involving 1-propanol (1-PrOH), methanol (MeOH), sodium bromide (NaBr) and water (H<sub>2</sub>O) aiming at the applicability of these data in modeling the formation of natural gas hydrates. The solubility curves of binary, ternary and quaternary systems were investigated using a variant of the gravimetric analytical methodology in an array of three jacketed cells in series, in the temperature range from 10 °C to 70 °C, at ambient pressure. The study of liquid-liquid equilibrium (ELL) and solid-liquid equilibrium (ESL) was also carried out for the ternary system in the temperature range between 10 °C and 60 °C, encompassing the investigation of the salting-out phenomenon inherent to the mixture. The experimental data obtained in this work were modeled with the electrolytic NRTL model (eNRTL), showing excellent results from this model to the experimental data and an average percentage error of 4%.

Keywords: Hydrates, natural gas, propanol, methanol, sodium bromide, water, solubility, phase equilibrium, eNRTL.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE DISSOCIAÇÃO DE HIDRATOS GASOSOS PARA O SISTEMA: DIÓXIDO DE CARBONO + ETILENOGLICOL + H <sub>2</sub> O.....	7
FIGURA 3.2 – DIAGRAMA DE FASES DE UM SISTEMA TERNÁRIO APRESENTANDO <i>SALTING-OUT</i> .....	12
FIGURA 3.3 – REPRESENTAÇÃO DOS CONCEITOS DE ELETRONEUTRALIDADE E REPULSÃO DE ÍONS.....	20
FIGURA 4.1 – APARATO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE.....	30
FIGURA 4.2 – COMPARAÇÃO DOS DADOS OBTIDOS E DA LITERATURA PARA SOLUBILIDADE DA MISTURA: NaCl +H <sub>2</sub> O.....	32
FIGURA 4.3 - COMPARAÇÃO DOS DADOS E DA LITERATURA PARA SOLUBILIDADE DA MISTURA: NaBr + METANOL.....	37
FIGURA 4.4 – REPRESENTAÇÃO DO MÉTODO DO PONTO DE NÉVOA: A) SISTEMA HOMOGÊNEO B) PONTO DE NÉVOA: FORMAÇÃO DE UMA SEGUNDA FASE.....	38
FIGURA 4.5 – APARATO EXPERIMENTAL PARA EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO E SÓLIDO-LÍQUIDO: (1) BANHO TERMOSTÁTICO; (2) VISOR DE TEMPERATURA; (3) CÉLULA DE EQUILÍBRIO; (4) BURETA.....	39
FIGURA 4.6 – PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PONTOS DA CURVA BINODAL.....	40
FIGURA 5.1 - DADOS OBTIDOS E DA LITERATURA DE SOLUBILIDADE PARA O SISTEMA: H <sub>2</sub> O(1) + NaBr(2).....	41
FIGURA 5.2 - COMPARAÇÃO DOS DADOS OBTIDOS E DA LITERATURA DE SOLUBILIDADE PARA O SISTEMA: ETANOL(1) + H <sub>2</sub> O(2) + NaBr(3).....	44
FIGURA 5.3 – CURVA DE SOLUBILIDADE DO SISTEMA TERNÁRIO: ETANOL(1) + H <sub>2</sub> O(2) + NaBr(3).....	45

FIGURA 5.4 - CURVA DE SOLUBILIDADE DO SISTEMA TERNÁRIO: METANOL(1) + 1-PROPANOL(2) + NaBr(3).....	47
FIGURA 5.5 - CURVA DE SOLUBILIDADE DO SISTEMA: METANOL (1) + 1-PROPANOL (2) + H <sub>2</sub> O(3) + NaBr(4) PROPORÇÃO 1:1 EM MASSA (1-PROPANOL:H <sub>2</sub> O). (○) T= 10 °C; (□) T= 30 °C; (◇) T= 60°C.....	49
FIGURA 5.6 - CURVA DE SOLUBILIDADE DO SISTEMA: METANOL (1) + 1-PROPANOL (2) + H <sub>2</sub> O(3) + NaBr(4) PROPORÇÃO 1:3 EM MASSA (1-PROPANOL:H <sub>2</sub> O). (○) T= 10 °C; (□) T= 30 °C; (◇) T= 60°C.....	49
FIGURA 5.7 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA SOLUBILIDADE DO SISTEMA QUATERNÁRIO: METANOL (1) + 1- PROPANOL (2) + H <sub>2</sub> O (3) + NaBr (4).....	48
FIGURA 5.8 – CURVAS BINODAIS PARA O SISTEMA TERNÁRIO: NaBr(1) + 1-PROPANOL (2) + H <sub>2</sub> O(3).....	53
FIGURA 5.9 – EQUILÍBRIO LÍQUIDO-SÓLIDO PARA O SISTEMA TERNÁRIO: NaBr(1) + 1-PROPANOL (2) + H <sub>2</sub> O(3).....	55
FIGURA 5.10 – DIAGRAMA DE FASES PARA O SISTEMA: NaBr(1) + 1- PROPANOL (2) + H <sub>2</sub> O(3): A) T= 60 °C B) T= 35 °C C) T= 10 °C. AS LINHAS SÃO INDICAÇÕES PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO DAS DISTINTAS REGIÕES, TRAÇADAS A PARTIR DA TENDÊNCIA DOS DADOS EXPERIMENTAIS. REGIÕES: I) FASE LÍQUIDA II) EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO III) EQUILÍBRIO LÍQUIDO-SÓLIDO IV) e V) EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO-SÓLIDO.....	56

## LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – REFERÊNCIAS DE DADOS DE SOLUBILIDADE DE SISTEMAS CONTENDO NaBr, NaCl E KCl.....	10
TABELA 4.1 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS MATERIAIS UTILIZADOS.	29
TABELA 4.2 – SOLUBILIDADE EM FRAÇÃO MÁSSICA ( $\omega$ ) DO NaCl EM H <sub>2</sub> O.....	32
TABELA 4.3 – ENSAIO TEMPO DE SECAGEM: NaCl EM H <sub>2</sub> O.....	34
TABELA 4.4 – ENSAIO TEMPO DE AGITAÇÃO: NaCl EM H <sub>2</sub> O.....	34
TABELA 4.5 – TESTE DE RECUPERAÇÃO MÁSSICA PARA OBTENÇÃO DOS DADOS DE SOLUBILIDADE: NaCl EM H <sub>2</sub> O.....	35
TABELA 4.6 – ENSAIO TEMPO DE AGITAÇÃO: NaBr EM METANOL.....	36
TABELA 4.7 – SOLUBILIDADE EM FRAÇÃO MÁSSICA ( $\omega$ ) DO NaBr EM METANOL.....	36
TABELA 5.1 - SOLUBILIDADE EM FRAÇÃO MÁSSICA ( $\omega$ ) DO NaBr EM 1-PROPANOL.....	42
TABELA 5.2 - SOLUBILIDADE EM FRAÇÃO MÁSSICA ( $\omega$ ) DO NaBr EM ETANOL (1) +H <sub>2</sub> O(2).....	43
TABELA 5.3 - SOLUBILIDADE EM FRAÇÃO MÁSSICA ( $\omega$ ) DO NaBr EM ETANOL(1) + 1-PROPANOL(2).....	46
TABELA 5.4 - SOLUBILIDADE EM FRAÇÃO MÁSSICA ( $\omega$ ) DO NaBr EM METANOL(1) + 1-PROPANOL (2) + H <sub>2</sub> O(3) PARA A PROPORÇÃO 1:1 EM MASSA (1-PROPANOL:H <sub>2</sub> O).....	48
TABELA 5.5 - SOLUBILIDADE EM FRAÇÃO MÁSSICA ( $\omega$ ) DO NABR EM METANOL (1) + 1- PROPANOL(2) + H <sub>2</sub> O(3) PARA A PROPORÇÃO 1:3 EM MASSA (1-PROPANOL:H <sub>2</sub> O).....	48

TABELA 5.6 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS ELL PARA O SISTEMA TERNÁRIO:  
NaBr(1) + 1-PROPANOL(2) + H<sub>2</sub>O(3).....51

TABELA 5.7 – DADOS DE EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO PARA O SISTEMA  
TERNÁRIO: NaBr(1) + 1-PROPANOL(2) + H<sub>2</sub>O(3) .....54

## LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

### SIGLAS

$G$  = Energia livre de Gibbs em excesso

$I_x$  = força iônica

$M$  = propriedade termodinâmica intensiva

$MM$  = Massa molar

$M_s$  = peso molecular do solvente

$n$  = Número de mols

$N$  = Número de mols total do sistema

$N_A$  = número de Avogadro

$P$  = Pressão absoluta

$Q_e$  = carga do elétron

$R$  = constante universal dos gases

$S$  = Entropia

$T$  = Temperatura absoluta

$x$  = Fração molar da espécie na fase líquida

$z$  = número de carga

$y$  = Fração molar da espécie na fase gás

### Letras gregas

$\alpha$  = fator de não aleatoriedade ( $eNRTL$ )

$A_\phi$  = parâmetro de Debye–Hückel

$\varepsilon$  = constante dielétrica

$k_B$  = constante de Boltzmann

$\rho$  = Densidade Molar

$\gamma_i$  = Coeficiente de atividade do componente  $i$

$\hat{\phi}_i$  = Coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na mistura

$\phi$  = Coeficiente de fugacidade

$\tau$  = parâmetro de energia de interação binária ( $eNRTL$ )

$v$  = coeficiente estequiométrico

$\mu$  = Potencial químico

$\omega$  = Solubilidade em fração mássica

### **Subscritos**

a = ânion

c = cátion

i = Espécie molecular

eg = etileno glicol

lc = curto alcance

PDH= Pitzer–Debye– Hückel

s = solvente

### **Sobrescritos**

$\alpha, \beta, \pi$  = Fases do equilíbrio químico

### **ABREVIATURAS**

H<sub>2</sub>O = Água

NaBr = Brometo de sódio

AAs = Antiaglomerantes

DPR = desvio padrão relativo

EA = erro absoluto

ER = erro relativo

EdE = Equação de estado

ELS = Equilíbrio-sólido-líquido

ELS = Equilíbrio-líquido-líquido

ESO = extração via *salting-out*

KHIs = Inibidores cinéticos de hidrato

NRTL = Nonrandom two-liquid

PR = Peng-Robinson

UNIQUAC = Universal quasichemical

vdW-P = van der Waals e Platteeuw

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>4</b>
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	4
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>5</b>
3.1	HIDRATOS DE GÁS NATURAL.....	5
3.1.1	Álcoois e sais como inibidores termodinâmicos de hidratos de gás natural .....	8
3.1.1.1	Solubilidade de sais em sistemas com mistura de solventes .....	9
3.1.1.2	Efeito <i>salting-out</i> .....	11
3.2	MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE .....	13
3.2.1	Modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases com eletrólitos.....	14
3.2.2	Coeficiente de atividade .....	15
3.2.3	Modelos de composição local.....	16
3.2.3.1	Modelo NRTL eletrolítico .....	17
3.5	CONSIDERAÇÕES .....	28
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>29</b>
4.1	MATERIAIS .....	29
4.2	DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE EM SISTEMAS BINÁRIOS E MISTOS.....	29
4.2.1	Procedimento experimental .....	30
4.2.2	Validação do aparato e procedimento experimental.....	31
4.2.3	Determinação da Solubilidade em Sistemas contendo Álcool .....	35
4.3	DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DOS EQUILÍBRIOS LÍQUIDO-LÍQUIDO E SÓLIDO-LÍQUIDO .....	37
4.3.1	Aparato experimental .....	38
4.3.2	Obtenção da curva binodal .....	39
4.3.3	Equilíbrio sólido-líquido do sistema ternário NaBr(1) + 1-propanol(2) + H <sub>2</sub> O(3) .....	40
5.1	DETERMINAÇÃO DA CURVA DE SOLUBILIDADE.....	41
5.1.1	Sistema binário: H <sub>2</sub> O(1) + NaBr(2) .....	41
5.1.2	Sistema ternário: 1-propanol(1) + NaBr(2).....	42
5.1.3	Sistema ternário: etanol(1) + H <sub>2</sub> O(2) + NaBr (3).....	43
5.1.4	Sistema ternário: metanol(1) + 1- propanol(2) + NaBr(3) .....	46
5.1.5	Sistema quaternário: metanol(1) + 1-propanol(2) + NaBr(3) + H <sub>2</sub> O(4) .....	47
5.2	DETERMINAÇÃO DA CURVA BINODAL DO SISTEMA TERNÁRIO NaBr(1) + 1-PROPANOL(2) + H <sub>2</sub> O(3).....	51

5.3	EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA TERNÁRIO: NaBr(1) + 1-PROPANOL(2) + H <sub>2</sub> O(3) .....	54
5.4	DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA TERNÁRIO NaBr(1) + 1-PROPANOL(2) + H <sub>2</sub> O(3) .....	55
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>58</b>
6.1	CONCLUSÕES .....	58
6.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	59
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>60</b>

## 1 INTRODUÇÃO

É notório o problema de poluição ambiental e sua gravidade nos últimos anos devido ao processo de industrialização e à estrutura da matriz energética tradicional no mundo. Em tais circunstâncias, o gás natural está chamando cada vez mais atenção, pois é mais limpo que o petróleo. Segundo a *British Petroleum* (BP), na Revisão Estatística da Energia Global 2018, o consumo internacional de gás natural aumentou 82,8 milhões de tonelada equivalente de petróleo (Mton) em relação à 2017, o que equivale ao crescimento mais rápido desde 2010 (BP, 2018).

Nos próximos anos, afirma Zou *et al.* (2018), que o gás natural alcançará seu ápice e desempenhará um papel ainda mais significativo nos sistemas de fornecimento de fontes de energia. Entretanto, para suprir essa demanda em crescimento, o fornecimento de gás natural ainda enfrenta obstáculos, como falta de instalações de armazenamento, monopólio e altos custos de transporte. Tendo como foco os problemas no transporte, observa-se uma grande adversidade a ser contornada. A formação de hidratos de gás natural aparece como causa de certos inconvenientes, tais como bloqueios de tubulações e o rompimento das mesmas. E o problema não é recente, desde 1970 pesquisas envolvendo hidratos tem sido motivada devido a problemas na área de produção e processamento em ambientes pouco usuais, como no mar do Norte, Sibéria e em águas profundas (AGUILERA *et al.*, 2014; KAKITANI, 2014).

Os hidratos de gás são uma formação cristalina com um aspecto visual semelhante ao gelo, com a capacidade de prender moléculas de gases, sendo preferencialmente aprisionadas moléculas de baixo massa molar, como as componentes do gás natural sob condições termodinâmicas específicas - alta pressão e baixa temperatura. Assim, são estabelecidas condições favoráveis para sua formação durante a exploração e produção do petróleo e gás natural em águas profundas e ultra profundas (ENGLEZOS *et al.*, 1991).

A formação do hidrato reduz significativamente a produção e aumenta o risco de acidentes com potencial de impacto ambiental gigantesco. Usualmente o gerenciamento de hidratos consiste em onerosos isolamentos de tubulação, reduções de pressão, injeção de vapor ou uso de aditivos químicos, como inibidores termodinâmicos que deslocam a curva do equilíbrio de fases, minimizando a possibilidade de formação dos hidratos (DARABOINA *et al.*, 2015).

Um dos desafios da utilização dos inibidores termodinâmicos é a alta concentração necessária (até 50 % em massa), com grandes custos associados. Mesmo assim, a inibição

química é um dos métodos mais viáveis para a prevenção de hidratos e garantia do escoamento de gás natural (IGBOANUSI e OPARA, 2011).

Os inibidores termodinâmicos mais utilizados são os álcoois e glicóis, particularmente metanol, monoetilenoglicol e dietilenoglicol. No entanto, alguns eletrólitos vêm ganhando espaço, como o cloreto de sódio, cloreto de potássio e brometo de sódio. A molécula ou íon inibidor competirá com a molécula de água, alterando o potencial químico da hidratação e evitando a formação de hidrato, deslocando as curvas de equilíbrio de fase para uma temperatura mais baixa e pressão mais alta (WU, WANG e LIU, 2007).

Para efetivamente utilizar diferentes inibidores termodinâmicos simultaneamente é indispensável saber como funcionam as interações cooperativas (sinergia) entre múltiplos inibidores (álcoois + eletrólitos), compreendendo que a presença de um álcool em soluções eletrolíticas afetaria a hidratação iônica em diferentes graus para íons com diferentes valências. No entanto, a literatura é relativamente escassa no entendimento dessa sinergia (LAFOND *et al.*, 2012; MEI *et al.*, 1998).

O metanol é conhecido por ser o aditivo mais usado. Sua ação inibitória é de fácil compreensão, ele atua alterando as condições termodinâmicas da solução aquosa, a fim de suprimir ou retardar a formação da fase hidrato. Na literatura existem mais de sete décadas de pesquisa aplicada sobre inibição de hidratos com uso de metanol (SHIN, 2013).

Em contraste, o 1-propanol se destaca como um álcool pouco investigado no papel de inibidor termodinâmico, por não apresentar inibição notória em hidratos de metano, todavia, recentemente foi descoberto que esse álcool é um bom candidato para impedir a formação de hidratos de dióxido de carbono. Sendo assim, muito útil para reservas de gás natural com quantidades significativas de CO<sub>2</sub>, como os campos do pré-sal no Brasil (LEE *et al.*, 2014).

Deste modo, a fim de investigar a sinergia com 1-propanol e o metanol, o NaBr foi selecionado dentre os eletrólitos mais utilizados comercialmente na indústria de interesse, apontado como o sal mais promissor, melhor dizendo, o que exibe a maior solubilidade tanto em soluções aquosas quanto em soluções com outros álcoois (PINHO e MACEDO, 2005). No entanto, destaca-se a escassez de dados experimentais disponíveis na literatura para os sistemas 1-propanol + NaBr, 1-propanol + metanol + NaBr e H<sub>2</sub>O + 1-propanol + metanol + NaBr.

Além disso, para o projeto de equipamentos, tubulações e otimização de processos, em adição ao conhecimento experimental do comportamento termodinâmico do sistema, a predição precisa do comportamento de fases do sistema de interesse é fundamental. A predição do equilíbrio de fases com precisão deve possibilitar a escolha de aditivos adequados, assim como das operações unitárias mais vantajosas para o processo. Desta forma, para garantir que as

predições das propriedades termodinâmicas de sistemas binários e multicomponentes sejam confiáveis é fundamental o uso de modelos termodinâmicos adequados para a obtenção de tais informações (OLIVEIRA, 2011).

Dentro deste contexto, ressalta-se a importância da qualidade e confiabilidade dos dados experimentais utilizados para a correlação dos modelos termodinâmicos, principalmente referente aos sistemas: 1-propanol + NaBr, metanol + 1-propanol + NaBr e 1-propanol + metanol + H<sub>2</sub>O + NaBr. Sendo de fundamental importância para o projeto, calibração e otimização de modelos matemáticos para predição de formação de hidratos usando 1-propanol, metanol e/ou NaBr como inibidores. Assim, com o intuito de contribuir para a ampliação do conjunto de dados experimentais e medidas dados inéditos de equilíbrio de fases de sistemas envolvendo 1-propanol (1-PrOH), metanol (MeOH), brometo de sódio (NaBr) e água (H<sub>2</sub>O), no contexto da utilização de inibidores termodinâmicos para impedir a formação de hidratos, os objetivos do presente trabalho foram definidos e são apresentados como segue.

## 2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como principal objetivo o estudo do comportamento de fases e modelagem termodinâmica do sistema quaternário  $\text{H}_2\text{O} + 1\text{-propanol} + \text{metanol} + \text{NaBr}$ , em temperaturas de  $10\text{ }^\circ\text{C}$  até  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo geral do presente trabalho, os objetivos específicos foram delineados da seguinte forma:

- Obter as curvas de solubilidade de NaBr nos sistemas binários, ternários e quaternários.
  - 1) metanol + NaBr;
  - 2)  $\text{H}_2\text{O} + \text{etanol} + \text{NaBr}$ ;
  - 3) 1-propanol + NaBr;
  - 4) 1-propanol + metanol + NaBr;
  - 5)  $\text{H}_2\text{O} + 1\text{-propanol} + \text{metanol} + \text{NaBr}$ .
- Medir dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL) para o sistema ternário  $\text{H}_2\text{O} + \text{propanol} + \text{NaBr}$ .
- Medir dados de equilíbrio sólido-líquido (ESL) para o sistema ternário  $\text{H}_2\text{O} + \text{propanol} + \text{NaBr}$ .
- Avaliar a influência da temperatura na ocorrência do *salting-out* do sistema  $\text{H}_2\text{O} + 1\text{-propanol} + \text{NaBr}$ .
- Realizar a modelagem termodinâmica para os diferentes tipos de equilíbrio de fases medidos no presente trabalho.

Desta forma, pretende-se que este trabalho contribua para uma melhor compreensão do comportamento de fases dos sistemas abordados, auxiliando projetos de garantia de escoamento de sistemas de interesse da indústria de exploração e transporte de gás natural e petróleo.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo aborda brevemente a natureza, características e processo de formação dos hidratos de gás natural, apresentando também os potenciais problemas causados por essa estrutura cristalina. Além de uma breve descrição das metodologias aplicadas para a inibição desses hidratos, assim como o do mecanismo de inibição termodinâmica e alguns dos aditivos usados. Também são abordados os conceitos de equilíbrio de fases, propriedades de excesso e coeficiente de atividade. Prosseguindo, é apresentada a concepção de modelo de composição local NRTL e uma descrição detalhada do modelo NRTL eletrolítico (*e*NRTL). Finalmente, são feitas as considerações finais do capítulo, com a justificativa da escolha dos sistemas estudados neste trabalho.

#### 3.1 HIDRATOS DE GÁS NATURAL

Hidratos de gás são um grupo de compostos cristalinos não estequiométricos semelhantes ao gelo, formados por uma combinação de água e moléculas aprisionadas (geralmente gases de baixo diâmetro molecular e compostos orgânicos) sob condições termodinâmicas específicas de baixas temperaturas e altas pressões. Na estrutura do hidrato, as moléculas de água constituem estruturas semelhantes a “gaiolas” formadas por ligações de hidrogênio, encapsulando as moléculas convidadas (SLOAN, 1998).

Os hidratos de gás natural representam o resultado de uma tentativa da água em minimizar o contato com grupos hidrofóbicos. Quando comparadas as energias livres da estrutura do gelo e de um hidrato de gás natural, a estrutura do gelo apresenta-se mais estável do que um hidrato com cavidades vazias, por uma pequena diferença. Contudo, o aprisionamento de uma molécula de baixo peso molecular, estabiliza a cavidade por meio de interações esféricas. Assim, a estrutura cristalina de gás natural faz-se mais estável que a do gelo (DAMODARAN *et al.*, 2010).

As condições de baixa temperatura e alta pressão na produção de petróleo *offshore* em águas profundas e ultra profundas, como encontradas nos campos do pré-sal, são favoráveis para a formação de hidratos. Ademais, a demanda contínua e crescente por combustíveis fósseis, em particular, petróleo e gás natural, leva as indústrias deste ramo a perfurar cada vez mais, em águas profundas e ultra profundas, mesmo com os desafios que perduram nessas condições extremas de temperatura e pressão (KALESSIDIS, 2009).

Dentre os principais gases produzidos pela indústria do petróleo e gás natural, metano, etano, isobutano, propano, sulfeto de hidrogênio, nitrogênio e dióxido de carbono são todos formadores de hidratos (CARROLL, 2004). Na natureza são encontradas três estruturas distintas de hidratos de gás natural, denominadas I (s1), II (s2) e H (sH). O tipo de estrutura que será formada depende sobretudo do tamanho das moléculas aprisionadas. Uma molécula de metano pode ser aprisionada tanto em uma estrutura sI, quanto em uma estrutura sII. Por sua vez, uma molécula maior, como a de propano, requer uma cavidade maior para seu aprisionamento, como a da estrutura sII. A maioria dos hidratos de gás encontrados nos gasodutos e oleodutos são de estrutura tipo sII. Isso ocorre justamente devido à composição do gás natural ser rica em metano com a presença de moléculas de hidrocarbonetos maiores, como propano e isobutano (SLOAN et al., 2010).

Após a formação dos hidratos, durante operações transientes, como o reinício do escoamento e fechamento do poço, há a possibilidade de aglomeração deles, gerando um plugue na tubulação. A aglomeração dos hidratos tem início devido às forças de atração por capilaridade, e conseqüentemente, conduzem a formação de um plugue no tubo (GANS, 2016).

Esta propagação do hidrato no interior das tubulações tende a gradualmente separar o tubo em duas seções de pressão. A primeira descrita por ser uma região de alta pressão, devido a sua posição, entre o poço (fonte de gás de alta pressão) e o plugue. Enquanto a segunda seção possui baixa pressão, estando entre o plugue e a área de recuperação de gás. Dentro da primeira seção, pode haver o aumento da pressão atingindo valores altos o suficiente para que ocorra um rompimento abrupto da tubulação (MUZYCHKA *et al.*, 2010).

Dados confiáveis de equilíbrio de hidrato para os principais componentes de gás natural na presença, assim como na ausência de inibidores, são necessários para desenvolver e validar modelos termodinâmicos a fim de prever os limites da fase hidrato. Dados para hidratos gasosos na presença de soluções aquosas de metanol e etilenoglicol são abundantes na literatura, no entanto as informações para outros álcoois são limitadas (SLOAN, 1998).

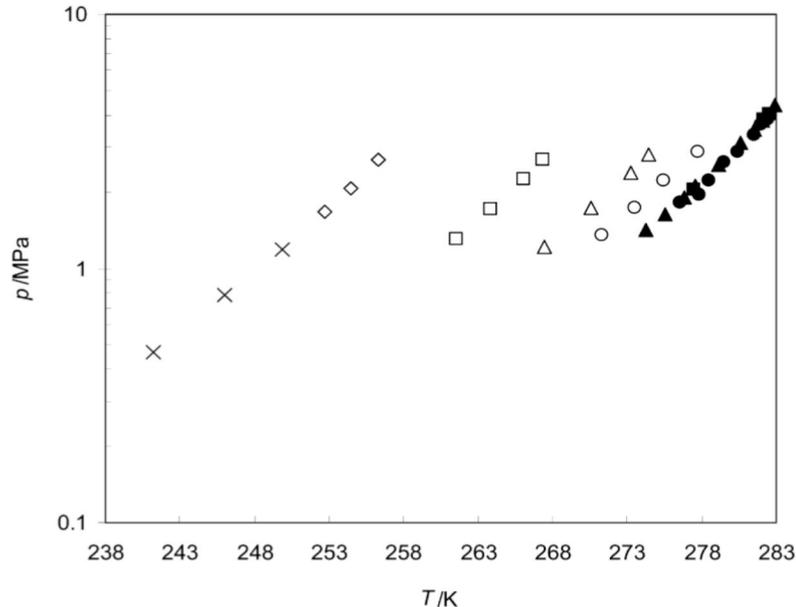
Uma pesquisa realizada com mais de 100 empresas concluiu que a garantia de escoamento era um dos maiores problemas a ser contornados nas companhias de óleo e gás (SLOAN, 2005), e a formação de hidratos de gás foi apontada como o maior obstáculo no transporte de gás em operações de produção. (SUM *et al.*, 2009). Assim, estudos experimentais termodinâmicos de compostos com potencial para inibir a formação de hidratos, são importantes para esta indústria.

Desta maneira, atualmente para garantir a vazão nas tubulações e evitar a obstrução causada pelos hidratos, o método de preferência para uso industrial é a injeção de aditivos

químicos com potencial de inibição. A inibição acontece a partir da injeção de aditivos, tendo a função de evitar e/ou retardar a formação dos hidratos de gás natural. Tais inibidores podem ser divididos em três classes: inibidores termodinâmicos, inibidores cinéticos e anti-aglomerantes. Os inibidores termodinâmicos são usualmente álcoois, como metanol. Sais inorgânicos, como cloreto de sódio e cloreto de potássio. E glicóis, como o glicerol. São a única classe com capacidade de impedir a formação dos hidratos, sendo esta revisão bibliográfica limitada ao seu estudo, oportuno ao intento do presente trabalho.

O mecanismo de ação dos inibidores termodinâmicos é reduzindo a atividade da água, isto é, reduzindo a quantidade de água livre na mistura, de modo a deslocar a curva do equilíbrio de fases, minorando a possibilidade de formação dos hidratos de gás natural (ANDRADE, 2009).

Este fenômeno pode ser entendido com facilidade observando a Figura 3.1, onde tem-se a curva de formação de hidratos. Com a adição de um inibidor termodinâmico essa curva é deslocada para a esquerda. Logo, a zona livre de hidrato apresentará um aumento de área.



**FIGURA 3.1 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE DISSOCIAÇÃO DE HIDRATOS GASOSOS PARA O SISTEMA: DIÓXIDO DE CARBONO + ETILENOGLICOL + H<sub>2</sub>O.** Os símbolos representam as condições de dissociação experimental: (■) água pura, Mohammadi *et al.*, (2005); (▲) água pura, Adisasmito *et al.*, (1991); (●) água pura, Heuvel *et al.*, (2001); (○) etileno glicol  $x_{eg} = 0.1$ , Mohammadi e Richon (2010); (△) etileno glicol  $x_{eg} = 0.2$ , Mohammadi e Richon (2010); (□) etileno glicol  $x_{eg} = 0.35$ , Mohammadi e Richon (2010); (◇) etileno glicol  $x_{eg} = 0.5$ , Mohammadi e Richon (2010); (×) etileno glicol  $x_{eg} = 0.5$ , NG *et al.*, 1985.

**FONTE: MOHAMMADI E RICHON, 2010.**

Percebe-se também através da Figura 3.1, a ampliação da zona livre de hidrato com o aumento da fração mássica de etileno glicol. Portanto, conclui-se que o aumento da concentração de inibidores termodinâmicos, conseqüentemente, provoca um maior deslocamento da curva de formação de hidratos.

### 3.1.1 Álcoois e sais como inibidores termodinâmicos de hidratos de gás natural

Os álcoois são os inibidores termodinâmicos mais utilizados. Conhecidos por causar uma perturbação na rede de ligação de hidrogênio da água. Desta maneira, eles inibem a formação dos hidratos de gás natural sem serem aprisionados na estrutura do hidrato e podem manter uma boa faixa de sub-resfriamento (SLOAN *et al.*, 2010; ALMEIDA, 2015).

Dentre todos os álcoois, o metanol é reconhecido e usado como inibidor de hidrato por quase tanto tempo quanto o problema em si existe. Em muitos casos, o metanol continua sendo o método mais econômico e simples para evitar a formação de hidratos. Contextualizando historicamente o uso do metanol e as pesquisas em buscas de inibidores, a utilização do metanol foi proposta em 1934 por Hammerschmidt e desde então numerosos projetos de pesquisas foram executados para aumentar a compressão do problema complexo e oneroso dos hidratos na indústria de gás natural (HAMMERSCHMIDT, 1934; ESTEBAN, *et al.*, 2000; COVINGTON *et al.*, 1999).

Apesar das largas pesquisas feitas a respeito do metanol ao longo dos anos acompanhando o uso comum de adicioná-lo a corrente transportada para controlar o risco de formação de hidrato de gás natural, quando o sistema envolve também eletrólitos se encontram falta de pesquisas na área. Dados são escassos e como consequência, modelos desenvolvidos para prever o os efeitos do metanol e eletrólitos acabam apresentando desvios e inconsistências.

É imperativo entender até que ponto os inibidores termodinâmicos reduzem a temperatura de formação de hidrato, bem como interações cooperativas entre múltiplos inibidores, para então efetivamente utilizá-los simultaneamente usufruindo de sua sinergia. Ademais, a interação entre metanol + sais ocorre naturalmente durante o processo de extração do gás natural, pois não é incomum a presença de eletrólitos na água do processo nas tubulações.

Assim sendo, a compreensão exata da estabilidade termodinâmica dos hidratos em função das concentrações de eletrólitos e metanol é imprescindível para o êxito em qualquer estratégia de garantia de fluxo. Por essa razão, sendo o metanol o inibidor termodinâmico mais usado comercialmente, tem existido um interesse consistentemente forte e crescente na medição

de dados de equilíbrio de fases em sistemas contendo eletrólitos e metanol (JAGER *et al.*, 2002; LAFOND *et al.*, 2012).

Por outro lado, recentemente alguns pesquisadores evidenciaram que álcoois solúveis em água, como etanol, propanóis e ter-butanol, formam hidratos de estrutura sII, sendo aprisionados nas estruturas de hidratos na presença de gases hidrofóbicos como dióxido de carbono e metano (YASUDA *et al.*, 2009; CHAPOY *et al.*, 2008; MAKIYA *et al.*, 2010).

O conhecimento sobre o aprisionamento de álcoois nas estruturas dos hidratos e seus efeitos termodinâmicos nas condições de equilíbrio de hidratos são fatores indispensáveis na preservação do fluxo. Apontado por Lee *et al.* (2014), o 1-propanol exibe efeito de inibitório para hidratos de metano e dióxido de carbono, no estudo a inibição termodinâmica aumentou com o aumento nas concentrações de 1-propanol, comportamento esperado para os sistemas convencionais com adição de inibidores.

Normalmente, é esperado que o aprisionamento de grandes moléculas nas estruturas dos hidratos, como o 1-propanol, facilite a formação de hidratos (promotores termodinâmicos), porém pesquisas atuais mostraram que a inibição termodinâmica pode acontecer apesar da inclusão dessas moléculas (OHMURA *et al.*, 2004; LEE *et al.*, 2014). Assim, estes autores concluíram que o 1-propanol demonstra inibição termodinâmica significativa na presença de dióxido de carbono como gás auxiliar, posto isto, é um bom pretendente a inibidor termodinâmico para impedir a formação de hidratos de CO<sub>2</sub> em tubulações (LEE *et al.*, 2014). Assim, este álcool pode ser uma alternativa apropriada para impedir a formação de hidratos em reservas de gás natural contendo quantidade significativa de dióxido de carbono.

Finalmente, os sais, outra alternativa da classe dos inibidores termodinâmicos, também são largamente usados na indústria de óleo e gás, entretanto a quantidade exigida por esse tipo de aditivo a ser adicionado na formulação do fluido de perfuração pode chegar a 60 % em massa, economicamente uma desvantagem. Uma forma de contornar esse problema, que está em estudo, é a sinergia gerada pelas interações cooperativas entre múltiplos inibidores (LAFOND *et al.*, 2012).

### 3.1.1.1 Solubilidade de sais em sistemas com mistura de solventes

Sistemas com mistura de solventes contendo eletrólitos, por definição, consistem em um sal dissolvido em uma mistura de duas ou mais espécies não eletrolíticas (como metanol e 1-propanol). A importância desses sistemas reside no fato que estes surgem em muitos sistemas

naturais. Quando um sal não volátil, como o NaBr, é adicionado a uma mistura não eletrolítica, a volatilidade relativa das espécies não eletrolíticas muda (MORRISON *et al.*, 1990).

Diversos autores avaliaram as vantagens e desvantagens do uso de sais como agentes de separação para sistemas não eletrolíticos aquosos. A discussão desse ponto de vista está além do escopo da presente dissertação, basta observar que, onde as relações de solubilidade permitem, a inibição de hidratos pelo meio da sinergia de inibidores termodinâmica oferece, no mínimo, uma alternativa viável aos métodos atualmente utilizados que exigem altas concentrações de aditivos.

Atualmente, dentre os sais aplicados como inibidores termodinâmicos de hidrato de gás natural destaca-se o cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de potássio (KCl). Ultimamente, outros eletrólitos estão sendo investigados e usados, dentre eles o brometo de sódio (NaBr) (FERRARI, 2018). A solubilidade destes três sais (NaCl, KCl e NaBr) foi examinada por diferentes autores. Na Tabela 3.1 são apresentadas referências de dados de solubilidade das misturas contendo estes eletrólitos nos solventes: H<sub>2</sub>O, metanol e etanol.

**TABELA 3.1 - REFERÊNCIAS DE DADOS DE SOLUBILIDADE DE SISTEMAS CONTENDO NaBr, NaCl E KCl.**

<b>Sistema</b>	<b>Temperatura (K)</b>	<b>Referência</b>
NaBr + H <sub>2</sub> O	298,15 - 353,15	Pinho e Macedo (2005);
	290,15 - 348,15	Linke e Seidell (1958);
NaCl + H <sub>2</sub> O	298,15 - 353,15	Pinho e Macedo (2005);
	293,1 - 362,1	Farelo <i>et al.</i> (1993);
	290,77 - 373,14	Potter <i>et al.</i> (1978);
KCl + H <sub>2</sub> O	298,15 - 353,15	Pinho e Macedo (2005);
	293,5 - 363,9	Potter <i>et al.</i> (1978);
	293,15 - 353,15	Zhang <i>et al.</i> (1998);
NaBr + Metanol	298,15 - 333,15	Pinho e Macedo (2005);
	290,15 - 333,15	Stephen e Stephen (1963);
KCl + Metanol	298,15 - 333,15	Pinho e Macedo (2005);
	293,15 - 333,15	Li <i>et al.</i> (2010);
NaBr + Etanol	298,15 - 348,15	Pinho e Macedo (2005);
KCl + Etanol	298,15 - 348,15	Pinho e Macedo (2005);
	293,15 - 333,15	Li <i>et al.</i> (2010);
NaBr + Metanol + Etanol	298,15 - 323,15	Pinho e Macedo (2005).

Com os dados da literatura, sabe-se que a variação da solubilidade com o aumento da temperatura obedece a uma tendência evidente quando o solvente é a água. A solubilidade aumenta de acordo com aumento da temperatura. Entretanto para álcoois, a mudança na solubilidade com a temperatura é distinta a dos sistemas aquosos.

No que se refere aos sistemas sais + álcoois, vale a pena ressaltar que em alguns casos, a solubilidade tem comportamento inverso à temperatura. Desta maneira, a solubilidade do NaBr diminui com o aumento da temperatura. A explicação desse efeito incomum é proveniente das teorias de Debye-Hückel, que estabelece que em concentrações iônicas muito baixas, as interações eletrostáticas são mais acentuadas e a associação de íons é favorecida pela constante dielétrica mais baixa. Então, este efeito deve ser avaliado sempre que se trabalha com sais em solventes orgânicos e variação de temperatura (PINHO e MACEDO, 2005).

O comportamento da solubilidade do sistema NaBr + 1- propanol encontrado na literatura é limitado e as composições gerais não são suficientes para calcular os coeficientes de atividade da água e 1-propanol. Dados de solubilidade de sais em álcoois a diferentes temperaturas são escassos (MORRISON *et al.*, 1990). Desta maneira as medições da solubilidade do sistema NaBr com 1-propanol e NaBr com 1-propanol + metanol, em uma faixa de temperatura mais ampla, como proposta nesta dissertação, acresce dados inéditos à literatura.

#### 3.1.1.2 Efeito *salting-out*

O termo “*salting-out*” representa o fenômeno de mudança da solubilidade de um componente não eletrolítico, distribuído molecularmente em um solvente, como resultado da adição de um eletrólito solúvel ao sistema. Geralmente, a concentração do não eletrólito é reduzida (MAZO, 2006).

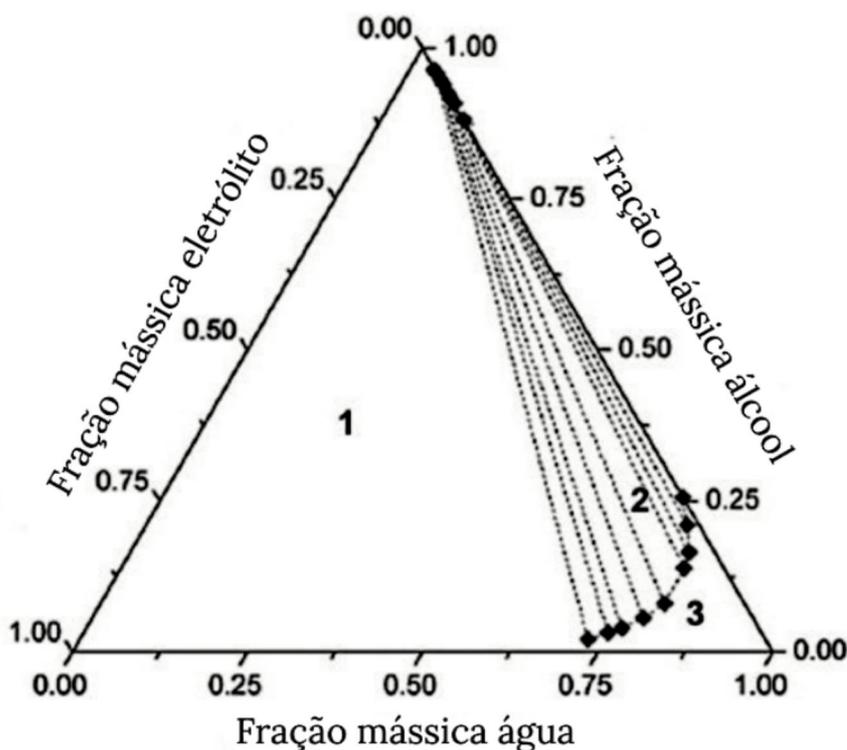
Em decorrência da existência do campo elétrico em torno dos íons, o componente de maior constante dielétrica é atraído preferencialmente para este campo. Conseqüentemente, o componente de menor constante dielétrica é expulso. Assim, em um sistema ternário solvente-soluto-eletrólito, há uma mudança na concentração do soluto não eletrolítico com a mudança na distância do íon.

Em soluções aquosas, o solvente usualmente concentra-se na região com maior concentração de íons, dado que, a constante dielétrica da água é usualmente maior comparada a outras moléculas neutras. Nesses sistemas, ocorre um aumento da razão soluto/água nas

seções da mistura “excluídas” do campo dos íons, resultando em uma redução da solubilidade do soluto (ALBRIGHT, 1937).

Os efeitos dos sais inorgânicos em álcoois hidrofílicos em soluções aquosas, como o sistema 1-propanol + H<sub>2</sub>O + NaBr estudado nesse trabalho, são geralmente referidos como *salting-out* e visualizados na forma de separação de fases líquido-líquido. A formação de duas fases é caracterizada pela presença de uma fase orgânica rica em álcool e uma fase aquosa rica em sal.

O fenômeno do *salting-out* é ilustrado na Figura 3.2, através de um diagrama de fases ternário. O diagrama é dividido em três regiões: a região 1 é composta pela fase ternária líquido-líquido-sólido, a região 2 pela fase binária líquido-líquido (região onde ocorre *salting-out*) e a região 3 é a fase líquida homogênea. No interior da região 2 observa-se a presença *tie-lines*, que são fundamentais para a análise do coeficiente de partição do sistema, um aumento neste coeficiente é um dos indicativos do efeito de *salting-out* e da diferença de polaridade entre as duas fases (FU *et al.*, 2015).



**FIGURA 3.2 – DIAGRAMA DE FASES DE UM SISTEMA TERNÁRIO APRESENTANDO *SALTING-OUT*.**

**FONTE: A AUTORA, ADAPTADO DE DAI ET AL., (2014).**

Assim, a região 2 constitui-se de um sistema aquoso de duas fases, tais sistemas orgânico-aquosos apresentam baixa viscosidade, baixa densidade, baixo ponto de ebulição,

estabilidade e viabilidade em larga escala. São compatíveis com moléculas polares semelhantes e amplamente explorados como método de separação, conhecido como extração via *salting-out* (ESO) (FU e XIE, 2019). A discussão desse método está além do escopo da presente dissertação, não obstante, fica claro a importância do estudo de todas as regiões do diagrama.

Morrison *et al.* (1990) realizaram o estudo do equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário composto por 1-propanol + H<sub>2</sub>O + NaBr, os dados experimentais foram determinados para temperaturas entre 87 e 91 °C e pressão ambiente. Durante os experimentos foi observado que na saturação a fase líquida se separava em duas fases líquidas imiscíveis, todavia, os autores não realizaram as medições do equilíbrio líquido-líquido, deste modo não foram construídas *tie-lines*.

Chou *et al.* (1998), por sua vez, estudaram o efeito do NaBr no sistema 1-propanol + H<sub>2</sub>O + NaBr com mais profundidade. Os dados do equilíbrio líquido-líquido foram obtidos usando cromatografia gasosa a 25 °C e pressão ambiente, as mesmas condições foram utilizadas para construção das *tie-lines*. Além disso, os autores calcularam o coeficiente de atividade dos solventes através do modelo de Wilson, modificado por Tan (1987).

### 3.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE

Com relação aos métodos experimentais para determinação da solubilidade, são classificados em diretos e indiretos. Nos métodos diretos a solubilidade é medida a partir de análises químicas das fases em equilíbrio, denominados métodos analíticos. Ou, por meio da variação das propriedades de uma solução saturada de massa conhecida (temperatura, pressão, composição e etc.), denominados métodos sintéticos (HEFTER e TOMKINS, 2003).

Para a obtenção dos pontos de solubilidade neste trabalho, foi aplicada uma variante da metodologia analítica gravimétrica. No qual o experimento se inicia com um sistema de concentração conhecida, onde o soluto é mantido em excesso durante todo o experimento. Deixando-o por tempo suficiente em agitação e temperatura constante, para que seja atingido o equilíbrio (MYERSON, 2001).

A metodologia consiste na preparação de uma solução de soluto (sólido) em excesso ao solvente num frasco, certificando-se que a quantidade do soluto adicionado seja suficiente para produzir uma suspensão, e simultaneamente, não modifique significativamente as propriedades do meio de solubilidade (APLEY, 2015).

O equilíbrio é obtido por meio de agitação contínua, com o tempo de agitação variando em função das propriedades da amostra, assim como, a metodologia de equilíbrio aplicada. Taxas de agitação adequadas para assegurar o contato das partículas do soluto com o solvente usualmente conduzem a solução ao equilíbrio rapidamente. Todavia, para compostos poucos solúveis, o tempo de equilíbrio pode ser prolongado, alcançando 24 h ou mais de agitação contínua. Devido a uma baixa taxa de dissolução, sendo ainda mais reduzida à medida que o sistema se aproxima do equilíbrio e a concentração em solução se aproxima do limite de solubilidade (BAKA *et al.*, 2008).

Após alcançar o equilíbrio, o excesso de soluto é precipitado por sedimentação, o tempo para completar esse estágio, também varia para cada sistema. Finalmente, diferentes técnicas como centrifugação e filtração podem ser aplicadas para separação das fases sólida e líquida, caso necessário (APLEY, 2015).

### 3.2.1 Modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases com eletrólitos

Um sistema em estado de equilíbrio consiste em um sistema sem tendência de se afastar de sua condição termodinâmica atual espontaneamente, em outras palavras o sistema está em estado de equilíbrio se as forças motrizes para todos os processos internos possíveis forem zero. Para especificar esse problema, significa saber o número de propriedades termodinâmicas intensivas que devem ser definidas para definir tal estado de equilíbrio irrefutavelmente. De acordo com a segunda lei, o equilíbrio termodinâmico ocorre quando a energia total de Gibbs de um sistema está no seu mínimo global (BRIGNOLE e PEREDA, 2013).

Após um sistema atingir um estado de equilíbrio, pode-se, a princípio, medir os valores de muitas propriedades que são definidas exclusivamente pelo estado e independentes da história do sistema. Exemplos clássicos são temperatura, pressão, volume e número de mols de cada componente, essas propriedades também podem ser denominadas variáveis de estado ou funções de estado (HILLERT, 2007).

$$dG_{T,P}^t = S^t dT + V^t dP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i = 0 \quad (3.1)$$

A Equação 3.1 conhecida como equação de Gibbs-Duhem, impõe restrições a variação concomitantemente de pressão, temperatura e composição para uma das fases. Considerando

um sistema com  $\pi$  fases no equilíbrio, sob pressão, temperatura e número total de mols constante, assim a Equação 3.1 pode ser naturalmente derivada que

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\pi \quad \text{pressão constante} \quad (3.2)$$

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\pi \quad \text{temperatura constante} \quad (3.3)$$

$$\mu^\alpha = \mu^\beta = \dots = \mu^\pi \quad i = 1 \dots N \quad (3.4)$$

Ou seja, no equilíbrio de fases, o potencial químico de todos os componentes da mistura deve ser idêntico em cada uma das  $\pi$  fases.

Quando se fala de cálculo de equilíbrio de fases, é possível subdividir em dois tipos diferentes: equilíbrio de fases a baixas pressões e equilíbrio de fases a altas pressões. Usualmente para misturas de fluidos normais, é conveniente o uso de equações de estado, como a equação de Peng-Robinson ou Van der Waals (MOLLERUP, 1981).

Por outro lado, para baixas pressões, assim como, para mistura fortemente não ideais, é preferencialmente para tais cálculos a escolha de um modelo de energia de Gibbs em excesso. Modelos bem estabelecidos para o cálculo do coeficiente de atividade são, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC e Wilson.

### 3.2.2 Coeficiente de atividade

No item anterior deste trabalho, foi exposto que para sistemas a baixas pressões usualmente se aplica o coeficiente de atividade para os cálculos de equilíbrio de fases. A fim de se compreender a definição deste coeficiente, é necessário primeiramente ter em vista os conceitos de propriedades de excesso. Uma propriedade em excesso representa o distanciamento de uma propriedade termodinâmica do comportamento ideal. A definição de propriedade em excesso se faz conveniente com a demonstração que, soluções líquidas são mais facilmente abordadas quando se quantifica o distanciamento do comportamento real em relação ao comportamento de solução ideal, e não de gás ideal (SMITH *et al.*, 2007). Por definição tem-se:

$$M^{\text{ex}} = M + M^{\text{id}} \quad (3.5)$$

onde  $M$  representa uma propriedade termodinâmica intensiva de uma solução real e  $M^{id}$  a propriedade na condição de solução ideal. O conceito de propriedade em excesso só tem sentido físico quando se discute soluções.

Uma vez compreendido o conceito de propriedade em excesso, define-se então, o coeficiente de atividade em função da energia livre de Gibbs de excesso:

$$\ln \gamma_i = \bar{G}_i^{ex} \quad (3.6)$$

A procura pela descrição do comportamento do equilíbrio químicos de soluções provocou a proposição de diversos modelos para a energia livre de Gibbs em excesso. Inicialmente para soluções não eletrolíticas, os modelos de Wilson (Wilson, 1964), NRTL (Renon e Prausnitz, 1968) e UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975). Progredindo então para modelos mais complexos que incluem a presença de sais no sistema, como os modelos eNRTL (Chen et al., 1982) e UNIFAC (Fredenslund e Rasmussen, 1986).

A fundamentação na descrição das soluções é o que distingue os modelos de energia de Gibbs em excesso. Wilson (1964), introduziu o conceito de composição local, aprimorado mais tarde por Renon e Prausnitz (1968), culminando na elaboração do modelo NRTL.

### 3.2.3 Modelos de composição local

Uma das principais suposições da teoria da solução regular é que as interações da mistura de líquidos se mantem independentes uma das outras, assim, regras de mistura quadráticas são capazes de fornecer uma aproximação razoável do comportamento termodinâmico. Contudo, em alguns casos, como uma diferença radical entre as intensidades de forças de atração, a interação da mistura pode ser diretamente ligada à composição local da mistura (ELLIOT e LIRA, 1998).

Uma maneira de tratar essa perspectiva é reconhecer a possibilidade de que as composições locais na mistura podem se desviar fortemente da composição global. Em 1964, Wilson durante a elaboração de um novo modelo termodinâmico, introduziu pela primeira vez esse conceito, em que mais tarde resultou em todos os modelos de Gibbs em excesso, baseados nessa hipótese, a serem chamados de modelos de teoria de composição global. O objetivo era levar em consideração a não aleatoriedade nas misturas compostas por líquidos. Para isso,

Wilson (1964), considerou que a mistura possuía flutuações locais na composição, de tal modo que, a composição ao longo da mistura, não era equivalente à composição global. Interações específicas como ligações de hidrogênio e polaridade podem causar esse efeito, deste modo, a base do conceito é que as diferenças energéticas levam a não aleatoriedade.

A equação desenvolvida por Wilson, por outro lado, também contém algumas características inconvenientes, como apontado pelo próprio autor, assim como Orye e Prausnitz (1965), decisivamente importante é sua inaplicabilidade em misturas líquidas que apresentam miscibilidade apenas parcial.

A fim de ultrapassar essa desvantagem, mantendo o conceito de composição local, foi desenvolvida uma nova equação para a energia livre de Gibbs em excesso com base no modelo de misturas de dois líquidos de Scott (1956), a esse novo modelo se deu o nome NRTL (*nonrandom two-liquid*). Posteriormente, em 1982, esse modelo foi estendido por Chen *et al.*, para abranger misturas contendo eletrólitos.

O modelo NRTL eletrolítico é um modelo eficaz para o cálculo do coeficiente de atividade de soluções iônicas aquosas, assim como para mistura de solventes em uma ampla faixa de concentração de eletrólitos (ARDILA, 2009).

Tester (1997) afirma como principal característica do modelo eNRTL a representação da não idealidade de misturas com um número reduzido de parâmetros ajustáveis. Ademais, Lin *et al.* (2009) a partir de testes de comparação entre os modelos eNRTL e UNIQUAC, com os termos de curto, médio e longo alcance, apresentou que o modelo NRTL eletrolítico obteve uma satisfatória representação no equilíbrio líquido-vapor e uma representação considerável no equilíbrio sólido-líquido.

### 3.2.3.1 Modelo NRTL eletrolítico

O modelo mais recente da NRTL eletrolítica, escolhido para a modelagem dos equilíbrios de fases nesta pesquisa, foi reformulado como um coeficiente de atividade simétrico, desenvolvido por Song e Chang (2009). O modelo consiste em duas contribuições:

Uma responsável pelas interações locais que existem na vizinhança imediata de qualquer espécie. Tais interações de curto alcance são contabilizadas através do modelo de composição local NRTL desenvolvida por Chen *et al.* (1982).

A outra, responsável pelas interações íon-íon de longo alcance que existem além da vizinhança imediata de uma espécie iônica. Para contabilizar essas interações de longo alcance,

os autores estenderam a fórmula simétrica de Pitzer–Debye–Hückel (1980) para abranger sistemas eletrolíticos multicomponentes.

A equação (3.7) é a base do modelo eNRTL:

$$G^{\text{ex}} = G^{\text{ex,lc}} + G^{\text{ex,PDH}} \quad (3.7)$$

em que  $G^{\text{ex,lc}} + G^{\text{ex,PDH}}$  representam as contribuições das interações de curto e de longo alcance, respectivamente.  $G^{\text{ex}}$  é a energia livre de Gibbs em excesso dos sistemas eletrolíticos e pode ser definida como:

$$G^{\text{ex}} = G + G^{\text{id}} \quad (3.8)$$

sendo  $G$  a energia de Gibbs dos sistemas eletrolíticos e  $G^{\text{id}}$  correspondente a energia de Gibbs de uma solução ideal nas mesmas condições de pressão, temperatura e composição (Prausnitz *et al.*, 1986). Combinando as equações 3.7 e 3.8, tem-se à seguinte expressão para o coeficiente de atividade:

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G^{\text{ex}}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G^{\text{ex,lc}}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} + \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G^{\text{ex,PDH}}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad i, j = m, c, a \quad (3.9)$$

ou

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{lc}} + \ln \gamma_i^{\text{PDH}} \quad , \quad i, j = m, c, a \quad (3.10)$$

onde  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade do componente  $i$  na mistura,  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  é a temperatura,  $P$  é a pressão e  $n_i$  é o número molar do componente  $i$  na mistura. Ambos  $i$  e  $j$  são utilizados como índice de componentes para todos os componentes da mistura, incluindo componentes moleculares ( $m$ ), espécies catiônicas ( $c$ ) e espécies aniônicas ( $a$ ).

Para continuar o desenvolvimento do modelo, o coeficiente de atividade dado pela equação (3.9) precisa ser normalizado, para isso é necessário determinar estados de referência tanto para os componentes moleculares quanto para as espécies iônicas, que foram respectivamente líquidos puros para solventes e sal fundido puro para eletrólitos.

Definiu-se o estado de referência para um componente molecular ( $m$ ), como:

$$\gamma_m(x_m \rightarrow 1) = 1 \quad (3.11)$$

Essa definição é denominada estado padrão de líquidos puros para componentes moleculares, assim como, estado de referência simétrico para componentes moleculares.

O estado de referência convencional para espécies iônicas é o estado de diluição infinita em soluções, também conhecido como estado de referência assimétrico para espécies iônicas. Entretanto, o modelo eNRTL usado nesse presente trabalho é simétrico, logo é usado como estado de referência o estado de sal fundido puro de cada componente eletrolítico no sistema, ou, estado de referência simétrico para espécies iônicas. Definido como:

$$\gamma_{ca}(x_{ca} \rightarrow 1) = \gamma_{\pm}(x_{ca} \rightarrow 1) = 1 \quad (3.12)$$

$$x_{ca} = x_c + x_a \quad (3.13)$$

em que  $\gamma_{\pm}$  é o coeficiente de atividade iônico médio da solução do componente eletrolítico e está relacionado aos coeficientes de atividades catiônica e aniônica,  $\gamma_c$  e  $\gamma_a$  respectivamente, pela expressão (3.14).

$$\ln \gamma_{ca} = \ln \gamma_{\pm} = \frac{1}{\nu} (\nu_c \ln \gamma_c + \nu_a \ln \gamma_a) \quad (3.14)$$

$\nu_c$  é o coeficiente estequiométrico catiônico,  $\nu_a$  é o coeficiente estequiométrico aniônico. Eles são determinados pela equação química que descreve a dissociação do eletrólito:

$$ca = \nu_c c^{+z_c} + \nu_a a^{-z_a} \quad (3.15)$$

$$\nu_c z_c = \nu_a z_a \quad (3.16)$$

onde  $z_c$  e  $z_a$  são números de carga do cátion e ânion, respectivamente. Então, Equação (3.14) pode ser rescrita em termos de  $z_c$  e  $z_a$ :

$$\ln \gamma_{ca} = \ln \gamma_{\pm} = \frac{z_a \ln \gamma_c + z_c \ln \gamma_a}{z_a + z_c} \quad (3.17)$$

No estado de sal fundido puro, usado como estado de referência, os mols totais de espécies iônicas, supondo um mol de eletrólito, são:

$$v = v_c + v_a \quad (3.18)$$

Portanto,

$$x_c = \frac{v_c}{v} = \frac{z_a}{z_c + z_a} \quad (3.19)$$

$$x_a = \frac{v_a}{v} = \frac{z_c}{z_c + z_a} \quad (3.20)$$

$$x_{ca} = x_c + x_a = 1 \quad (3.21)$$

O estado de referência simétrico definido pela Equação (3.12) é restrito a sistemas contendo um único componente eletrolítico. Para sistemas multicomponentes de eletrólitos, o estado de referência simétrico pode ser generalizado a partir da Equação (3.12):

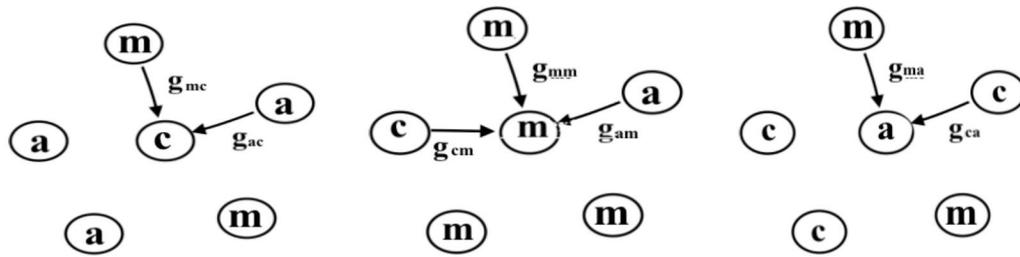
$$\gamma_{ca}(x_m \rightarrow 0) = \gamma_{\pm}(x_m \rightarrow 0) = 1 \quad (3.22)$$

onde o subscrito m é aplicado a todos os componentes moleculares do sistema. O estado de referência simétrico hipotético representado pela Equação (3.22), representa um meio livre de componentes moleculares, deste modo a mistura multicomponente de eletrólitos formam uma “solução ideal”.

Com os estados de referência definidos, procede-se para a contribuição do termo de interação de curta distância, por meio do modelo de composição local NRTL. Como citado anteriormente, em um sistema eletrolítico, as espécies podem ser categorizadas em três tipos: componente molecular ou solvente (m), cátions (c) e ânions (a). O modelo assume a existência de três tipos de interação de curta distância:

- Consiste em uma molécula de solvente central com outros componentes moleculares, cátions e ânions na vizinhança imediata. Nisto, o conceito de eletroneutralidade local é mantido.

- Os outros tipos de interação de curto alcance são embasados na suposição de repulsão de íons semelhantes, tendo um ânion ou cátion como espécie central. Nesse caso a vizinhança imediata consiste em moléculas de solvente e espécies iônicas com carga oposta. Além disso, no estado de referência de sal fundido, usado aqui, as espécies iônicas centrais serão cercadas somente por íons de carga oposta, conforme ilustrado na Figura 3.3.



**FIGURA 3.3 – REPRESENTAÇÃO DOS CONCEITOS DE ELETRONEUTRALIDADE E REPULSÃO DE ÍONS**

Deste modo, a energia livre de Gibbs em excesso de interações de curta distância para um sistema eletrolítico, pode ser escrita:

$$\frac{G^{\text{ex,lc}}}{RT} = \sum_m n_m \left( \frac{\sum_i X_i G_{im} \tau_m}{\sum_i X_i G_{im}} \right) + \sum_c z_c n_c \left( \frac{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic} \tau_{ic}}{\sum_i X_i G_{ic}} \right) + \sum_a z_a n_a \left( \frac{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia} \tau_{ia}}{\sum_i X_i G_{ia}} \right) \quad (3.23)$$

Sendo:

$$X_i = C_i x_i = C_i \left( \frac{n_i}{n} \right), \quad i = m, c, a \quad (3.24)$$

$$n = \sum_i n_i = \sum_m n_m + \sum_c n_c + \sum_a n_a \quad (3.25)$$

O primeiro termo na Equação (3.23) corresponde a contribuição quando uma molécula de solvente está no centro, o segundo termo à contribuição quando uma espécie catiônica está no centro e o terceiro termo à contribuição quando uma espécie aniônica se encontra como espécie central. Na Equação (3.24)  $C_i = z_i$  (número de carga) para espécies iônicas e  $C_i = 1$  para os componentes moleculares.

A Equação (3.23) também pode ser reescrita como:

$$\frac{G^{\text{ex,lc}}}{nRT} = \sum_m X_m \left( \frac{\sum_i X_i G_{im} \tau_m}{\sum_i X_i G_{im}} \right) + \sum_c X_c \left( \frac{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic} \tau_{ic}}{\sum_i X_i G_{ic}} \right) + \sum_a X_a \left( \frac{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia} \tau_{ia}}{\sum_i X_i G_{ia}} \right) \quad (3.26)$$

Por fim,  $G$  e  $\tau$  encontrados nas Equações (3.23) e (3.26) são relacionadas entre si pelo parâmetro  $\alpha$  (fator de não aleatoriedade da NRTL), definido por:

$$G = \exp(-\alpha\tau) \quad (3.27)$$

O coeficiente de atividade do componente  $i$  no sistema, pode ser derivado da seguinte forma:

$$\ln \gamma_i^{\text{lc}} = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G^{\text{ex,lc}}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad i, k = m, c, a \quad (3.28)$$

Para a contribuição quando uma molécula de solvente se encontra como especial central, obtêm-se:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_m^{\text{lc}} = & \frac{\sum_i X_i G_{im} \tau_m}{\sum_i X_i G_{im}} + \sum_{m'} \frac{X_{m'} G_{mm'}}{\sum_i X_i G_{im'}} \left( \tau_{mm'} - \frac{\sum_i X_i G_{im'} \tau_{im'}}{\sum_i X_i G_{im'}} \right) + \\ & \sum_c \frac{X_c G_{mc}}{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic}} \left( \tau_{mc} - \frac{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic} \tau_{ic}}{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic}} \right) + \sum_a \frac{X_a G_{ma}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia}} \left( \tau_{ma} - \frac{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia} \tau_{ia}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia}} \right) \end{aligned} \quad (3.29)$$

quando uma espécie catiônica está no centro:

$$\begin{aligned} \frac{1}{z_c} \ln \gamma_c^{\text{lc}} = & \sum_m \frac{X_m G_{cm}}{\sum_i X_i G_{im}} \left( \tau_{cm} - \frac{\sum_i X_i G_{im} \tau_{im}}{\sum_i X_i G_{im}} \right) + \frac{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic} \tau_{ic}}{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic}} + \\ & \sum_a \frac{X_a G_{ca}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia}} \left( \tau_{ca} - \frac{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia} \tau_{ia}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia}} \right) \end{aligned} \quad (3.30)$$

finalmente, quando uma espécie aniônica está no centro:

$$\begin{aligned} \frac{1}{z_a} \ln \gamma_a^{\text{lc}} = & \sum_m \frac{X_m G_{am}}{\sum_i X_i G_{im}} \left( \tau_{am} - \frac{\sum_i X_i G_{im} \tau_{im}}{\sum_i X_i G_{im}} \right) + \frac{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia} \tau_{ia}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia}} + \\ & \sum_c \frac{X_c G_{ac}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ic}} \left( \tau_{ac} - \frac{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic} \tau_{ic}}{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic}} \right) \end{aligned} \quad (3.31)$$

O modelo possui três tipos de parâmetros binários ajustáveis: parâmetros binários molécula-molécula, parâmetros binários molécula-eletrólito e parâmetros binários eletrólito-eletrólito (por eletrólito entende-se a representação de um par formado por cátion (c) e ânion (a)). Os parâmetros binários ajustáveis do modelo incluem os parâmetros do fator de não aleatoriedade simétrico ( $\alpha$ ) e os parâmetros de energia de interação binária assimétrico ( $\tau$ ).

Em suma, os parâmetros binários ajustáveis compreendem:

$$\alpha_{mm'} = \alpha_{m'm} \quad \alpha_{m,ca} = \alpha_{ca,m} \quad \alpha_{ca,ca'} = \alpha_{ca',ca} \quad \alpha_{ca,c'a} = \alpha_{c'a,ca} \quad (3.32)$$

$$\tau_{mm'} = \tau_{m'm} \quad \tau_{m,ca} = \tau_{ca,m} \quad \tau_{ca,ca'} = \tau_{ca',ca} \quad \tau_{ca,c'a} = \tau_{c'a,ca} \quad (3.33)$$

Em aplicações práticas, usualmente os parâmetros do fator de não aleatoriedade ( $\alpha$ ) são fixos como constantes, enquanto os parâmetros de energia de interação binária ( $\tau$ ) são ajustados.

Entretanto, advindo das Equações (3.23) e (3.26), também são necessários os parâmetros binários:

$$\alpha_{cm} \quad \alpha_{am} \quad \alpha_{mc} \quad \alpha_{ma} \quad \alpha_{ca} \quad \alpha_{ac} \quad (3.34)$$

$$\tau_{cm} \quad \tau_{am} \quad \tau_{mc} \quad \tau_{ma} \quad \tau_{ca} \quad \tau_{ac} \quad (3.35)$$

Tais parâmetros binários não ajustáveis são calculados a partir dos parâmetros binários ajustáveis do modelo. Assim, é possível calcular  $\alpha_{cm}$ ,  $\alpha_{am}$ ,  $\alpha_{mc}$ ,  $\alpha_{ma}$ ,  $\alpha_{ca}$  e  $\alpha_{ac}$ , respectivamente:

$$\alpha_{cm} = \alpha_{mc} = \sum_a Y_a \alpha_{ca,m} \quad (3.36)$$

$$\alpha_{am} = \alpha_{ma} = \sum_c Y_c \alpha_{ca,m} \quad (3.37)$$

$$\alpha_{ca} = \sum_{c'} Y_{c'} \alpha_{ca,c'a} \quad (3.38)$$

$$\alpha_{ac} = \sum_{a'} Y_{a'} \alpha_{ac,a'c} = \sum_{a'} Y_{a'} \alpha_{ca,ca'} \quad (3.39)$$

em que  $Y_c$  é uma fração da composição de carga catiônica e  $Y_a$  uma fração da composição de carga aniônica, definido como:

$$Y_c = \frac{X_c}{\sum_{c'} X_{c'}} \quad (3.40)$$

$$Y_a = \frac{X_a}{\sum_{a'} X_{a'}} \quad (3.41)$$

As mesmas regras de mistura também se aplicam para o cálculo de  $G_{cm}$ ,  $G_{mc}$ ,  $G_{am}$ ,  $G_{ma}$ ,  $G_{ca}$  e  $G_{ac}$ , respectivamente:

$$G_{cm} = \sum_a Y_a G_{ca,m} \quad (3.42)$$

$$G_{am} = \sum_c Y_c G_{ca,m} \quad (3.43)$$

$$G_{mc} = \sum_a Y_a G_{m,ca} \quad (3.44)$$

$$G_{ma} = \sum_c Y_c G_{m,ca} \quad (3.45)$$

$$G_{ca} = \sum_{c'} Y_{c'} G_{ca,c'a} \quad (3.46)$$

$$G_{ac} = \sum_{a'} Y_{a'} G_{ac,a'c} = \sum_{a'} Y_{a'} G_{ca,ca'} \quad (3.47)$$

Os parâmetros binários são então, calculados pela Equação (3.27):

$$\tau = -\frac{\ln G}{\alpha} \quad (3.48)$$

Através da Equação (3.29) é simples perceber que os coeficientes de atividade para todos os componentes moleculares estão normalizados, isso é:

$$\ln \gamma_m^{lc}(x_m \rightarrow 1) = 0 \quad (3.49)$$

onde, novamente, m se aplica para todos os componentes moleculares do sistema.

Por sua vez, para obtenção dos coeficientes de atividade simétricos normalizados para as espécies iônicas em sistemas multicomponente eletrolíticos é necessário aplicar a Equação (3.22) como se segue:

$$\ln \gamma_c^{lc} = \ln \gamma_c^{lc,I_x} - \ln \gamma_c^{lc,I_x^0} \quad (3.50)$$

$$\ln \gamma_a^{lc} = \ln \gamma_a^{lc,I_x} - \ln \gamma_a^{lc,I_x^0} \quad (3.51)$$

com

$$\frac{1}{z_c} \ln \gamma_c^{lc,I_x} = \sum_m \frac{X_m G_{cm}}{\sum_i X_i G_{im}} \left( \tau_{cm} - \frac{\sum_i X_i G_{im} \tau_{im}}{\sum_i X_i G_{im}} \right) + \frac{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic} \tau_{ic}}{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic}} + \sum_a \frac{X_a G_{ca}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia}} \left( \tau_{ca} - \frac{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia} \tau_{ia}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia}} \right) \quad (3.52)$$

$$\frac{1}{z_a} \ln \gamma_a^{lc,I_x} = \sum_m \frac{X_m G_{am}}{\sum_i X_i G_{im}} \left( \tau_{am} - \frac{\sum_i X_i G_{im} \tau_{im}}{\sum_i X_i G_{im}} \right) + \frac{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia} \tau_{ia}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia}}$$

$$\sum_c \frac{X_c G_{ac}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ic}} \left( \tau_{ac} - \frac{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic} \tau_{ic}}{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic}} \right) \quad (3.53)$$

$$\ln \gamma_c^{lc, I_x^0} = \ln \gamma_c^{lc, I_x} (x_m \rightarrow 0) \quad (3.54)$$

$$\ln \gamma_a^{lc, I_x^0} = \ln \gamma_a^{lc, I_x} (x_m \rightarrow 0) \quad (3.55)$$

onde  $I_x$  é definido como a força iônica e  $I_x^0$  corresponde  $I_x$  no estado de referência. Em ambas as Equações (3.54) e (3.55),  $x_m \rightarrow 0$  se aplica a todos os componentes moleculares do sistema (SONG e CHEN, 2009).

Com o equacionamento para a contribuição de interações de longo alcance demonstrado, a partir deste momento o foco é a dar importância para as interações íon-íon de longo alcance. Para isso é estendida a fórmula simétrica de Pitzer–Debye–Hückel (PDH) de sistemas contendo apenas um eletrólito para sistemas eletrolíticos multicomponentes.

A teoria de Debye-Hückel, base do modelo PDH, tem sido um pilar na abordagem de soluções eletrolíticas, ainda que o artigo original seja datado em quase 100 anos. O equacionamento proposto por Debye e Hückel (1923), é capaz de descrever o comportamento ideal das soluções contendo partículas eletricamente carregadas (íons), contabilizando apenas os efeitos de longo alcance, descritas pela Lei de Coulomb, desprezando as interações de contato (curto alcance) (KONTOGEORGIS *et al.*, 2018; PRAUSNITZ, LICHTENTHALER e AZEVEDO, 1999).

A Equação (3.56) define o modelo PDH simétrico para energia livre de Gibbs de excesso ( $G^{\text{ex}, PDH}$ ) para sistemas com apenas um eletrólito:

$$\frac{G^{\text{ex}, PDH}}{nRT} = -\frac{4A_\phi I_x}{\rho} \ln \left[ \frac{1 + \rho I_x^{1/2}}{1 + \rho (I_x^0)^{1/2}} \right] \quad (3.56)$$

Com

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left( \frac{2\pi N_A}{v} \right)^{1/2} \left( \frac{Q_e^2}{\epsilon k_B T} \right)^{3/2} \quad (3.57)$$

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 x_i = \frac{1}{2} \sum_c Z_c^2 x_c + \frac{1}{2} \sum_a Z_a^2 x_a, \quad i = m, c, a \quad (3.58)$$

em que  $n$  corresponde ao número total de mols da solução,  $A_\varphi$  ao parâmetro de Debye–Hückel,  $I_x$  à força iônica,  $N_A$  ao número de Avogadro,  $Q_e$  à carga do elétron,  $k_B$  à constante de Boltzmann,  $v$  ao volume molar e  $\varepsilon$  à constante dielétrica do solvente.

Dado que a teoria simétrica de Pitzer–Debye–Hückel originalmente é baseada em sistema contendo um único eletrólito, aplicando o estado de referência o estado de sal fundido puro, pode-se calcular e  $I_x^0$  das Equações (3.19) e (3.20) para sistemas com apenas um eletrólito:

$$I_x = \frac{1}{2}(x_c z_c^2 + x_a z_a^2) = \frac{z_c z_a}{2} \quad (3.59)$$

Para estender a teoria simétrica de Pitzer–Debye–Hückel de sistemas contendo apenas um eletrólito para sistemas eletrolíticos multicomponentes, é necessário a conversão do estado de referência simétrico definido pela Equação (3.19) em termos de  $I_x^0$ :

$$I_x = (x_m \rightarrow 0) = I_x^0 \quad (3.60)$$

A expressão para  $I_x^0$  pode ser, em geral, facilmente resolvida como:

$$I_x^0 = \frac{1}{2} \sum_c x_c^0 z_c^2 + \frac{1}{2} \sum_a x_a^0 z_a^2 \quad (3.61)$$

com

$$x_c^0 = \frac{x_c}{\sum_c' x_c' + \sum_a x_a} \quad (3.62)$$

$$x_a^0 = \frac{x_c}{\sum_c x_c + \sum_a' x_a'} \quad (3.63)$$

Logo, coeficiente de atividade do componente  $i$  no sistema, pode ser derivado:

$$\ln \gamma_i^{\text{PDH}} = \frac{1}{RT} \left( \frac{(\partial G^{\text{ex,PDH}})}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad i, j = s, c, a \quad (3.64)$$

Para uma molécula de solvente  $s$ , o coeficiente de atividade se torna:

$$\ln \gamma_s^{\text{PDH}} = \frac{2A_\varphi I_x^{2/3}}{1 + \rho I_x^{1/2}} \quad (3.65)$$

Por sua vez, para uma espécie catiônica ou aniônica, o coeficiente de atividade é:

$$\ln \gamma_i^{\text{PDH}} = -A_\varphi \left\{ \left( \frac{2z_i^2}{\rho} \right) \ln \left[ \frac{1 + \rho I_x^{\frac{1}{2}}}{1 + \rho (I_x^0)^{\frac{1}{2}}} \right] + \frac{z_i^2 I_x^{\frac{1}{2}} - 2I_x^{\frac{3}{2}}}{1 + \rho I_x^{\frac{1}{2}}} - \frac{2I_x (I_x^0)^{-1/2}}{1 + \rho (I_x^0)^{1/2}} \left( n \frac{\partial I_x^0}{\partial n_i} \right) \right\}, \quad i = c, a \quad (3.66)$$

Para o estado de referência simétrico (estado de sal fundido puro), a derivada da força iônica no estado de referência em relação ao número total de mols de  $i$  no sistema, se torna:

$$n \frac{\partial I_x^0}{\partial n_i} = \frac{1}{2} \sum_{c'} z_{c'} \left( n \frac{\partial x_{c'}^0}{\partial n_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{a'} z_{a'} \left( n \frac{\partial x_{a'}^0}{\partial n_i} \right), \quad i = c, a \quad (3.67)$$

com

$$n \frac{\partial x_{c'}^0}{\partial n_i} = \frac{\delta_{ic'} - x_{c'}}{\sum_{c''} x_{c''} + \sum_{a''} x_{a''}}, \quad i = c, a \quad (3.68)$$

$$n \frac{\partial x_{a'}^0}{\partial n_i} = \frac{\delta_{ia'} - x_{a'}}{\sum_{c''} x_{c''} + \sum_{a''} x_{a''}}, \quad i = c, a \quad (3.69)$$

Para casos em que a mistura contenha mais de 1 solvente, o volume molar ( $v$ ), assim como a constante dielétrica ( $\varepsilon$ ) precisa ser estendido. Uma simples regra de mistura é adequado para o cálculo dessas grandezas:

$$v = \frac{\sum_s x_s v_s}{\sum_s x_s} \quad (3.70)$$

$$\varepsilon = \frac{\sum_s x_s M_s \varepsilon_s}{\sum_s x_s M_s} \quad (3.71)$$

em que  $s$  é um componente solvente na mistura e  $M_s$  o peso molecular do solvente. Os somatórios encontrados nas Equações (3.70) e (3.71) compreende todos os componentes de solvente na solução (SONG e CHEN, 2009).

A formulação do modelo NRTL eletrolítico desenvolvido por Song e Chang (2009) descrito anteriormente difere do modelo original de 1986 ao aplicar como estado de referência o estado de sal fundido puro e ao usar o termo Pitzer–Debye–Hückel (1980) estendido para abranger sistemas eletrolíticos multicomponentes. O modelo pode ser aplicado à sistemas

envolvendo equilíbrio líquido-vapor, equilíbrio líquido-líquido, bem como equilíbrio sólido-líquido, como os encontrados neste trabalho.

### 3.5 CONSIDERAÇÕES

Pesquisas abordando soluções para os problemas causados pelos hidratos de gás natural nas indústrias vem crescendo em um ritmo quase exponencial, acompanhando o consumo deste combustível fóssil. As vantagens mais importantes dos inibidores tradicionais (termodinamicamente) são: sua eficiência ideal e a disponibilidade de diversas relações para a estimativa precisa do seu desempenho. Em vista disso, neste trabalho foram realizados estudos com metanol, 1-propanol e NaBr, compostos com capacidade inibitória comprovada. Com isso, a intenção é ampliar a quantidade de dados de solubilidade e de equilíbrio de fases disponíveis na literatura a diferentes temperaturas.

Em se tratando de sistemas ternários e quaternários contendo eletrólitos e álcoois de cadeia curta, a revisão da literatura indicou que há uma notória escassez de estudos reportando a solubilidade e equilíbrio de fases. Até o presente momento, não foram localizados na literatura, trabalhos que reportassem dados experimentais de solubilidade de sistemas formados por NaBr em misturas de solventes: 1-propanol + metanol e 1-propanol + metanol + H<sub>2</sub>O. Desta forma, os dados experimentais obtidos neste trabalho referentes a tais sistemas são inéditos.

Da mesma forma, até o momento, não foram encontrados trabalhos na literatura que reportem modelagem de dados experimentais de equilíbrio de fases englobando *salting-out* com uso restrito do modelo *eNRTL*, sem adição de regras de mistura ou correlações adicionais.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Nesse capítulo apresentam-se os materiais usados para a execução dos experimentos, assim como uma descrição dos aparatos experimentais e das metodologias aplicadas para a obtenção dos solubilidade e do estudo de equilíbrios líquido-líquido e sólido-líquido.

A modelagem termodinâmica adotada neste trabalho com o uso da *eNRTL* abrangeu todos os valores experimentais de solubilidade obtidos, assim como o equilíbrio de fases do sistema NaBr + H<sub>2</sub>O + 1-propanol. A metodologia adotada na modelagem, assim como seus resultados são encontrados no Anexo 1.

### 4.1 MATERIAIS

Todos os materiais utilizados durante este trabalho estão listados na Tabela 4.1, assim como a massa molar, densidade, ponto de ebulição, origem e grau de pureza destes. Os valores de densidade e ponto de ebulição foram obtidos da literatura na condição de 25 °C e 1 bar.

**TABELA 4.1 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS MATERIAIS UTILIZADOS.**

	Massa molar (g/mol)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Ponto de ebulição (°C)	Origem	Pureza (fração mássica)
NaBr	102,894	3,2100	1396,00	Neon	0,9998
Metanol	32,040	0,7920	65,00	Êxodo	0,9980
Etanol	46,070	0,7890	78,37	Êxodo	0,9980
1-Propanol	60,096	0,7997	97,2	Neon	0,9950

\*Todos os reagentes foram usados como recebidos sem purificação adicional.

### 4.2 DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE EM SISTEMAS BINÁRIOS, TERNÁRIOS E QUATERNÁRIOS

Neste trabalho, foram determinadas as solubilidades dos seguintes sistemas binários, ternários e quaternário nas respectivas temperaturas:

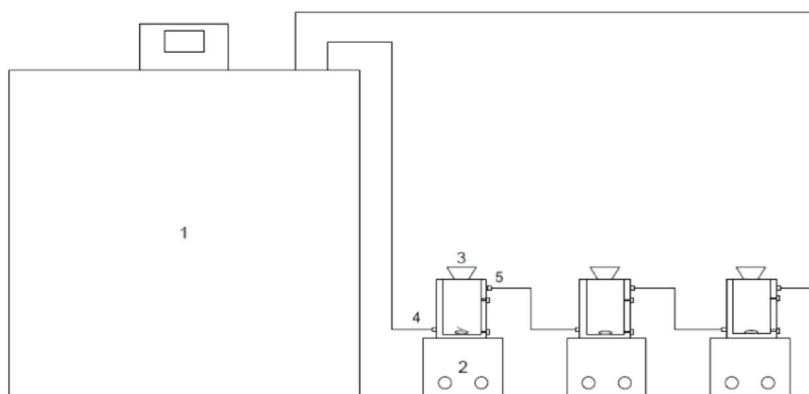
- NaCl + H<sub>2</sub>O (a 20 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C e 70 °C);

- NaBr + H<sub>2</sub>O (a 10 °C e 35 °C);
- Metanol + NaBr (a 10 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C);
- Etanol + H<sub>2</sub>O + NaBr (a 10 °C, 30 °C, 50 °C e 70 °C);
- Propanol + NaBr (a 10 °C, 35 °C e 60 °C);
- Metanol + 1- propanol + NaBr (a 10 °C, 30 °C e 60 °C);
- Metanol + 1- propanol + H<sub>2</sub>O + NaBr (a 10 °C, 30 °C e 60 °C);

#### 4.2.1 Procedimento experimental

Para determinação da solubilidade do NaBr nos álcoois de cadeia curta de interesse, assim como em soluções mistas compostas pelos mesmos, foi aplicado o método analítico gravimétrico isotérmico. A metodologia empregada é apropriada para equilíbrio sólido-líquido em sistemas eletrolíticos e não eletrolíticos, como pode ser contemplado nos trabalhos de Pinho e Macedo (2002), Ferreira *et al.* (2005), Pinho e Macedo (2005) e Toro *et al.* (2014).

Um diagrama do aparato experimental usado pode ser observado na Figura 4.1, consistindo em três células de equilíbrio de vidro, em série, a fim de garantir a retirada simultânea de amostras, em triplicata, diminuindo o erro de operação.



**FIGURA 4.1 - APARATO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE.** (1) Banho termostático; (2) Agitador magnético; (3) Célula de equilíbrio; (4) Entrada e (5) Saída de fluido de aquecimento/resfriamento na célula de equilíbrio.

Fonte: A autora, adaptado de Kanda (2013),

A temperatura foi controlada por um banho termostático da marca Biovera, modelo Vivo RT4, possibilitando a circulação de água pela camisas. A agitação do sistema feita utilizando três agitadores magnéticos, sendo o primeiro da marca QUMIS, o segundo da marca Tecnal, modelo TE-080 e o terceiro da marca Nova Ética, modelo 114.

Dentro de cada célula era inserido um frasco flaconete tubular com as seguintes dimensões: 71 mm de comprimento e 23 mm de diâmetro, com capacidade volumétrica 20 ml. Em tais frascos eram preparadas, diretamente, as soluções saturadas de interesse para medição da solubilidade à temperatura constante, com auxílio de uma balança analítica (marca RADWAG Balances & Scales, modelo AS220/C/2, com precisão de 0,1 mg).

Em seguida, os frascos foram introduzidos nas respectivas células de vidros e submetidos a agitação constante até que se atingisse as condições de equilíbrio da solução, seguido de repouso dela por no mínimo 0,5 h. Subsequentemente, foram retiradas amostras do sistema composto por sal + solventes não eletrolíticos utilizando uma pipeta plástica de Pasteur.

A etapa seguinte consistiu na evaporação total do solvente utilizando uma estufa com recirculação, em que as amostras permaneceram por um período mínimo de 24 h à 120 °C. Finalmente elas são pesadas e o cálculo para obtenção de solubilidade de cada amostra é realizado conforma a Equação (4.1):

$$\omega = \frac{m_{sal}}{m_{total}} \quad (4.1)$$

A fim de garantir a consistência entre a massa de sal inicial e final (descartando a hipótese de hidratação ou perda de sal por erro humano) em todo conjunto de experimentos foi realizado balanço de transferência de massa.

#### 4.2.2 Validação do aparato e procedimento experimental

A validação de um método analítico tem como finalidade garantir que este gere dados confiáveis e reprodutíveis, de forma que ele seja adequado ao objetivo proposto.

A fim de verificar a confiabilidade da unidade experimental utilizado, alguns dados da curva de solubilidade do sistema NaCl + H<sub>2</sub>O foram determinados experimentalmente em triplicata e comparados com os dados existentes na literatura. Uma vez que a mistura NaCl + H<sub>2</sub>O de antemão, possui um grande conjunto de dados de solubilidade a temperatura atmosférica disponível na literatura, foi utilizada como base para testes preliminares e validação dos experimentos.

Na Tabela 4.2 são apresentados os resultados experimentais obtidos para o sistema NaCl + H<sub>2</sub>O. Os cálculos dos desvios padrão relativos foram realizados a partir da Equação

(4.2), de acordo o guia de validação de métodos analíticos e bionalíticos de 2003 (BRASIL, 2003).

$$DPR = \frac{DP}{SMD} \cdot 100 \quad (4.2)$$

em que, DPR é o desvio padrão relativo, DP é o desvio padrão e SMD é a solubilidade média determinada.

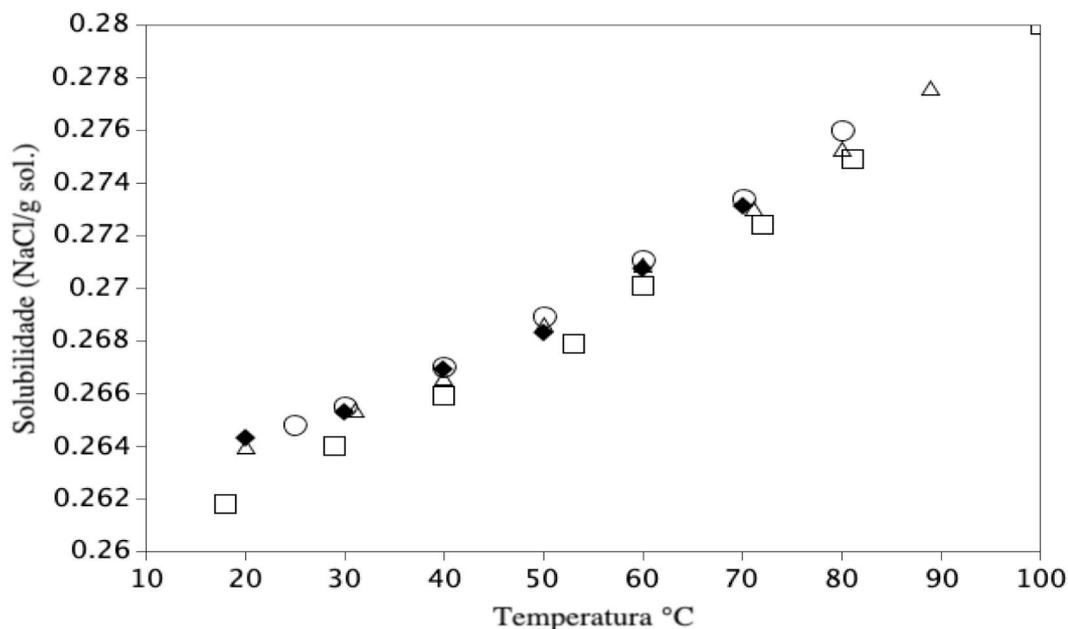
**TABELA 4.2 - SOLUBILIDADE EM FRAÇÃO MÁSSICA ( $\omega$ ) DO NaCl EM H<sub>2</sub>O.**

T (°C)	Solubilidade ( $\omega$ )	DPR (%)
20	0,2643	0,10
40	0,2670	0,05
50	0,2684	0,15
60	0,2707	0,03
70	0,2735	0,05

As medidas experimentais deste sistema foram realizadas em triplicata para as seguintes isotermas: 20 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C e 70 °C, a pressão atmosférica, apresentando como desvio padrão relativo máximo o valor de 0,1541 %. O sistema não apresentou região de imiscibilidade líquido-líquido nas condições investigadas, como previsto na literatura.

Os resultados são apresentados na Figura 4.2. Para efeito de conferência, os dados dos trabalhos de Pinho e Macedo (2005), Potter *et al.* (1978) e Farelo *et al.* (1993) foram usados como comparativo.

Os trabalhos mais antigos, Potter *et al.* (1978) e Farelo *et al.* (1993), datados com mais de duas décadas, utilizaram o método visual para obtenção dos pontos de solubilidade. Atualmente, sabe-se que a observação visual da solubilidade é menos precisa em comparação com as técnicas analíticas (MARRERO *et al.* 2019). Este trabalho, por sua vez, segue o método analítico gravimétrico usado por Pinho e Macedo (2005), sendo essa uma metodologia mais moderna. Como pode ser visualizado, na Figura 4.2 existe uma concordância entre os resultados obtidos aqui e os dados da literatura, para diversas temperaturas. Desta maneira, os fatos apresentados colaboram para validar o método analítico isotérmico aplicado, assim como o aparato experimental usado no sistema investigado.



**FIGURA 4.2 - COMPARAÇÃO DOS DADOS OBTIDOS E DA LITERATURA PARA SOLUBILIDADE DA MISTURA: NaCl + H<sub>2</sub>O:** (□) Potter *et al.* (1978); (○) Farello *et al.* (1993); (△) Pinho e Macedo (2005); (◆) Este trabalho (2021).

Ademais à comparação com resultados relatados na literatura, foram realizados mais ensaios a fim de verificar a reprodutibilidade e a confiabilidade da unidade experimental: avaliação do tempo de secagem, tempo de agitação e recuperação mássica. Interessando-se que os dois primeiros parâmetros apresentam discordância em diversas metodologias implantadas para determinação de solubilidade de sais, devido as particularidades estudadas em cada caso, como a natureza do sal, dos solventes e a temperatura a qual foram conduzidos os experimentos.

No primeiro ensaio, para definir o tempo de secagem, foi preparada uma solução de NaCl + H<sub>2</sub>O, submetida a 0,5 h de agitação e 0,5 h de descanso a 30 °C. Após o término, a amostra foi pesada e colocada em uma estufa na temperatura de 120 °C, por um período de 48 horas, para a determinação da massa de NaCl livre de solvente.

Os resultados obtidos são ilustrados na Tabela 4.3. Como esperado a secagem do sal ocorreu em período de taxa decrescente, em que após 24 h a massa pode ser considerada constante e para maior eficiência energética todos os experimentos por conseguintes seguiram esse padrão de secagem.

Os erros absoluto e relativo foram calculados pela definição apresentada nas Equações (4.3) e (4.4), respectivamente. Os valores dos erros obtidos são apresentados na Tabela 4.3.

$$EA = |x_{ref} - x| \quad (4.3)$$

$$ER (\%) = \left| \frac{x_{ref}-x}{x_{ref}} \right| \cdot 100 \quad (4.4)$$

$x_{ref}$  é o valor verdadeiro ou de referência e  $x$  é o valor aproximado ou obtido.

Assim, os resultados demonstram a coerência da secagem realizada, com erros relativos abaixo de 1 %.

**TABELA 4.3 – ENSAIO TEMPO DE SECAGEM: NaCl EM H<sub>2</sub>O.**

$m_{NaCl}$ (g)	$m_{amostra}$ inicial (g)	$m_{amostra}$ 2 h (g)	$m_{amostra}$ 4 h (g)	$m_{amostra}$ 24 h (g)	$m_{amostra}$ 48 h (g)	EA (g)	ER (%)
1,1895	11,2130	7,2303	4,0221	1,1910	1,1889	0,0006	0,05
0,9885	11,0331	7,3474	4,1925	0,9876	0,9885	0,0091	0,91
1,3476	11,3905	6,5693	3,2783	1,3368	1,3354	0,0122	0,90

Posteriormente, foi realizado o ensaio do tempo sob o qual o sistema deve ser mantido sob agitação. Na literatura podemos encontrar uma grande disparidade ao redor deste parâmetro. Adiguzel et al (2014), adotou o tempo de 1 dia de agitação, Pinho e Macedo (2005), por sua vez, consideraram o tempo de 3 h de agitação como suficiente, Chiavone Filho e Rasmussen (1993), sugeriu 90 minutos, como também o tempo de 3 horas de agitação. Atentando para tais disparidades, antecedentemente à determinação dos dados propriamente ditos, buscou-se analisar a influência do tempo de agitação no valor final da solubilidade do NaCl.

Como pode ser observado na tabela 4.4, nos experimentos executados em triplicata a 30 °C e pressão ambiente, os resultados demonstram que um tempo superior a 0,5 h não influencia no valor da solubilidade experimental da mistura NaCl + H<sub>2</sub>O. O desvio padrão entre os três valores foi de 0,00018. Assim, conclui-se que o equilíbrio foi atingido, mesmo quando o menor tempo de agitação foi adotado.

**TABELA 4.4 – ENSAIO TEMPO DE AGITAÇÃO: NaCl EM H<sub>2</sub>O**

Tempo Agitação (h)	Solubilidade (g NaCl/g sol.)
0,5	0,2649
1	0,2652
3	0,2650

Finalmente, foi realizado o teste de recuperação mássica, onde tinha-se como objetivo através de uma solução com fração mássica teórica previamente estabelecida, conferir a capacidade de recuperação mássica do aparato experimental, assim como, a dimensão de seu erro.

**TABELA 4.5 – TESTE DE RECUPERAÇÃO MÁSSICA PARA OBTENÇÃO DOS DADOS DE SOLUBILIDADE: NaCl EM H<sub>2</sub>O.**

$m_{NaCl}$ (g)	$m_{H_2O}$ (g)	Fração mássica teórica (g NaCl/g sol.)	Fração mássica medida (g NaCl/g sol.)	EA (g)	ER (%)
1,0452	10,0247	0,0944	0,0947	0,0003	0,33
1,0418	9,9953	0,0944	0,0941	0,0003	0,33
1,0696	10,1557	0,0953	0,0961	0,0008	0,89

Nota-se através da Tabela 4.5 que a recuperação mássica nas três amostras apresentou um resultado satisfatório, com erro relativo menor que 1 %. Desse modo, o aparato experimental é apropriado para a obtenção de dados de solubilidade. Não foi possível inferir a existência de uma tendência que subestimasse ou superestimasse a fração mássica teórica, considerando a presença de dados experimentais com valores mais altos, assim como valores mais baixos.

#### 4.2.3 Determinação da Solubilidade em Sistemas contendo Álcool

Em adição a validação da unidade experimental com o sistema binário NaCl + H<sub>2</sub>O, descrito no item anterior, considerou-se substancial corroborar o desempenho do procedimento experimental em sistemas onde, um ou mais álcoois, são solventes. Isso pois, tais sistemas que apresentam uma solubilidade de NaBr reduzida (quando comparado a solubilidade do sal em água) se encontram como objetivo central desse trabalho,

Este teste constituiu-se na reprodução da curva de solubilidade de uma mistura binária de NaBr em metanol e um ensaio de tempo de agitação. As medidas experimentais deste sistema foram realizadas seguindo a metodologia descrita na seção 4.3.1, a 10 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C e pressão ambiente, com alteração no tempo de agitação para 3 h. Este aumento

foi necessário devido a menor solubilidade do NaBr na presença de álcoois, sendo assim substancial um maior período em agitação para a garantia da obtenção do equilíbrio. O tempo de 3 h foi determinado através do ensaio de agitação, realizado a 20 °C, com os resultados apresentados na Tabela 4.6.

**TABELA 4.6 – ENSAIO TEMPO DE AGITAÇÃO: NaBr EM METANOL.**

Tempo Agitação (h)	Solubilidade (g NaCl/g sol.)	DPR (%)
0,5	0,1569	4,28
1	0,1623	1,31
3	0,1524	0,19

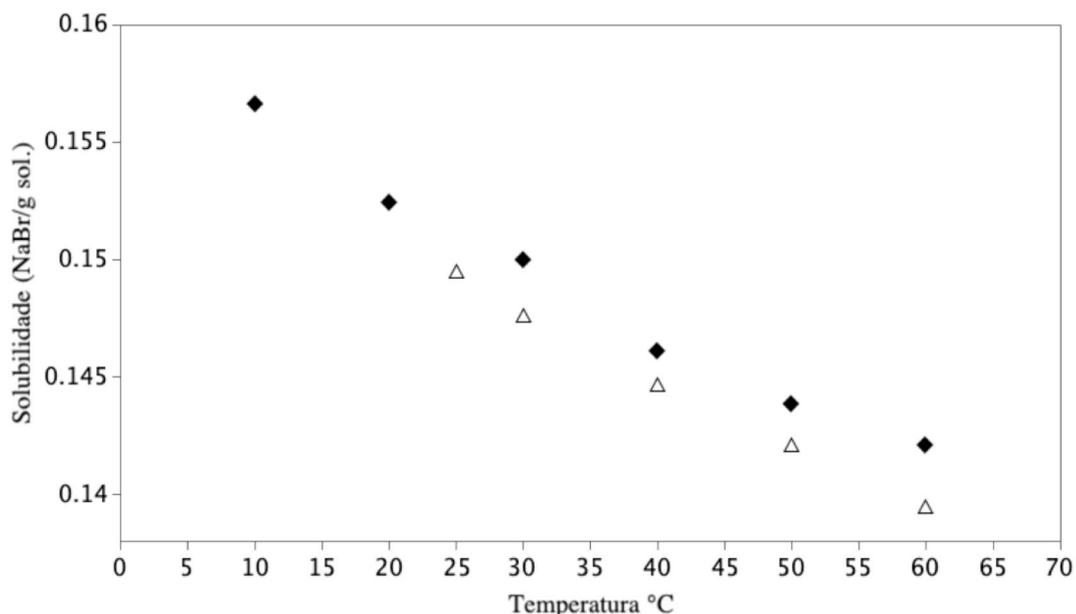
Os dados obtidos a partir do ensaio de tempo de agitação foram reproduzidos em triplicata, em que o tempo de 3 h apresentou o conjunto de dados mais satisfatório, com o menor desvio padrão relativo, inferior a 0,2 %. Deste modo, infere-se que o equilíbrio foi atingido e o tempo de 3 h de agitação adotado para esse sistema, assim como para todos contendo álcoois no papel de solvente.

Ainda para a mistura NaBr em metanol, somente equilíbrio sólido-líquido (ELS) foi observado, com uma tendência linear. Este comportamento era esperado, como relatado por Pinho e Macedo (2005). Na Tabela 4.7 são apresentados os resultados experimentais obtidos para a construção da curva de solubilidade.

**TABELA 4.7 - SOLUBILIDADE EM FRAÇÃO MÁSSICA ( $\omega$ ) DO NaBr EM METANOL.**

T (°C)	Solubilidade ( $\omega$ )	DPR (%)
10	0,1566	0,10
20	0,1524	0,19
30	0,1500	0,13
40	0,1461	0,10
50	0,1438	0,07
60	0,1421	0,29

Por meio da Figura 4.3. é possível observar que nas condições de temperatura e pressão definidas, os dados experimentais possuem ótima concordância com os dados reportados por Pinho e Macedo (2005).



**FIGURA 4.3 - COMPARAÇÃO DOS DADOS E DA LITERATURA PARA SOLUBILIDADE DA MISTURA: NaBr + METANOL. (△) Pinho e Macedo (2005) (◆) Esta pesquisa (2021).**

Baseado nos resultados experimentais acima apresentados graficamente, com o erro relativo entre este trabalho e a literatura inferior a 2 %, constatou-se que o procedimento experimental foi eficiente para a determinação dos dados de solubilidade do sistema NaBr + metanol. Deste modo, considerou-se esta viável para obtenção dos dados de solubilidade do NaBr em sistemas com mistura de solventes, discutidos posteriormente.

Ademais, salienta-se também a obtenção de dados inéditos para a mistura NaBr + metanol, nas temperaturas de 10 °C e 20 °C. Estando estes em conformidade com a tendência observada tanto no trabalho de Pinho e Macedo (2005), como neste trabalho.

### 4.3 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DOS EQUILÍBIOS LÍQUIDO-LÍQUIDO E SÓLIDO-LÍQUIDO

O equilíbrio líquido-líquido foi estudado para o seguinte sistema ternário, com suas temperaturas também sendo indicadas:

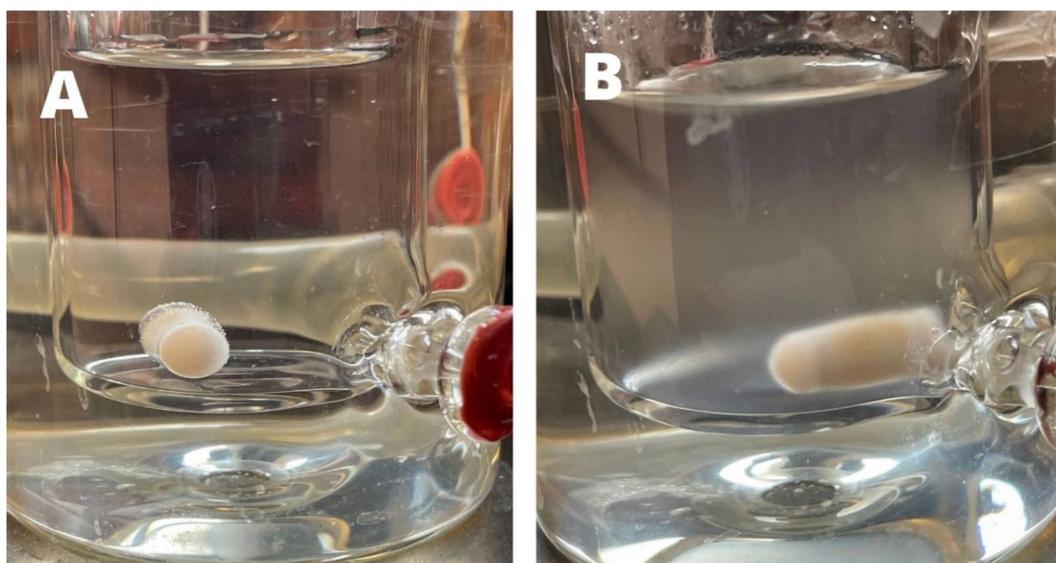
- 1 – propanol + H<sub>2</sub>O + NaBr (a 10 °C, 35 °C e 60 °C);

Finalmente, foi realizado o estudo do equilíbrio Sólido-Líquido do sistema ternário

- 1 – propanol + H<sub>2</sub>O + NaBr (a 10 °C, 35 °C e 60 °C);

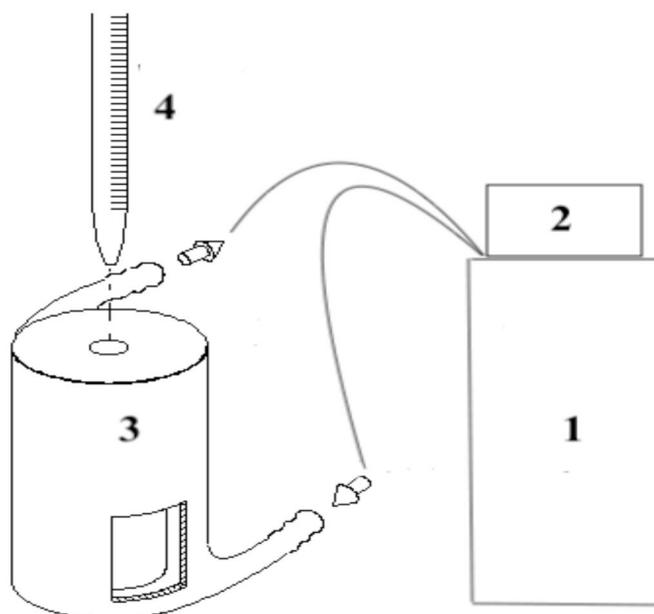
#### 4.3.1 Aparato experimental

A curva binodal e os pontos de equilíbrio sólido-líquido dos sistemas foram determinados de acordo com Fu *et al.* (2015). Para obtenção da curva binodal aplicou-se o método do ponto de névoa (similar à uma titulação), uma metodologia visual onde observa-se a formação de uma nova fase através da turvação da amostra, ilustrado pela Figura 4.4. A obtenção dos pontos de equilíbrio sólido-líquido foi alcançada adicionando 1-propanol a solução aquosa de NaBr lentamente com agitação constante até que a fase sólida fosse visualizada, em várias concentrações do sal.



**FIGURA 4.4 – REPRESENTAÇÃO DO MÉTODO DO PONTO DE NÉVOA: A) SISTEMA HOMOGÊNEO B) PONTO DE NÉVOA: FORMAÇÃO DE UMA SEGUNDA FASE.**

Ambas as metodologias foram conduzidas em células de equilíbrio encamisadas, conectadas a um banho termostático (Biovera, modelo Vivo RT4), com função de manter a temperatura constante durante todo o experimento. Ademais, foram utilizadas duas buretas digitais eletrônicas para o gotejamento dos solventes ( $H_2O$  e 1-propanol). Um esquema do aparato experimental pode ser visualizado na Figura 4.5.



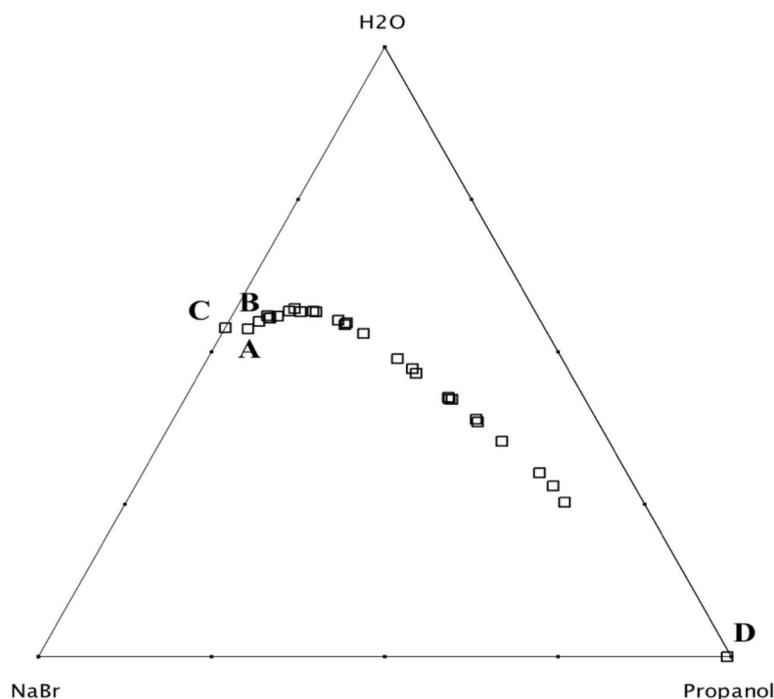
**FIGURA 4.5 - APARATO EXPERIMENTAL PARA EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO E SÓLIDO-LÍQUIDO: (1) BANHO TERMOSTÁTICO; (2) VISOR DE TEMPERATURA; (3) CÉLULA DE EQUILÍBRIO; (4) BURETA.**

#### 4.3.2 Obtenção da curva binodal do sistema ternário NaBr(1) + 1-propanol(2) + H<sub>2</sub>O(3)

Para a obtenção de pontos da curva binodal na região foi usado o método do ponto de névoa. Em que uma reserva do componente 3 puro (1-propanol) foi adicionado gota a gota, com auxílio de uma bureta digital eletrônica, a uma solução aquosa do componente 1 (NaBr) de concentração conhecida. Em um ponto crítico, denominado como ponto de névoa, a mistura se tornava turva, indicando a formação de duas fases líquidas. A composição, pouco antes da separação de fases, é calculada e fornece um ponto da curva binodal. Em seguida, a mistura é diluída abaixo do ponto de turvação e o procedimento é repetido.

O cálculo do primeiro ponto da curva binodal correspondente ao ponto A na Figura 4.6, foi feito com base na concentração da solução aquosa, somando-se a quantidade do componente 3 adicionado. Na determinação do próximo ponto da curva, a composição era calculada considerando a soma da quantidade do componente 3 que já estava dentro da célula de vidro, na obtenção do ponto anterior, com a adicionada, representada pelo ponto B na Figura 4.4. Desta forma, repete-se o mesmo procedimento no cálculo da composição para os demais pontos da curva binodal, até ser possível observar a tendência da curva. Os pontos C e D representam a solubilidade do NaBr nos componentes 2 e 3 puros, respectivamente.

As temperaturas das isotermas (10 °C, 35 °C e 60 °C) foram definidas com o propósito de analisar a influência da temperatura no equilíbrio líquido-líquido, respeitando as limitações do aparato experimental e o ponto de ebulições dos solventes.



**FIGURA 4.6 – PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PONTOS DA CURVA BINODAL.**

#### 4.3.3 Equilíbrio sólido-líquido do sistema ternário NaBr(1) + 1-propanol(2) + H<sub>2</sub>O(3)

Para a obtenção de pontos do equilíbrio sólido-líquido do sistema NaBr + 1-propanol + H<sub>2</sub>O, os experimentos foram feitos utilizando o mesmo aparato experimental descrito no item 4.3.1. A temperatura do banho termostático foi estabelecida, e ao atingir o valor desejado, uma massa conhecida de NaBr adicionada à célula e, sob agitação magnética, a água foi adicionada, até que verificar-se-á total solubilização do sal. Então era iniciado o gotejamento de 1-propanol vagarosamente, até observar-se a formação de pequenos cristais no fundo da célula. A formação desta fase sólida indicava que a solução dentro da célula de equilíbrio estava saturada com corpo de fundo.

Constatando a formação da fase sólida, deixava-se o sistema sob agitação magnética por no mínimo mais 0,5 h. Após este período desligava-se a agitação e o sistema permanecia em repouso por mais 0,5 h, para confirmar a ocorrência da separação das fases sólida e líquida.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

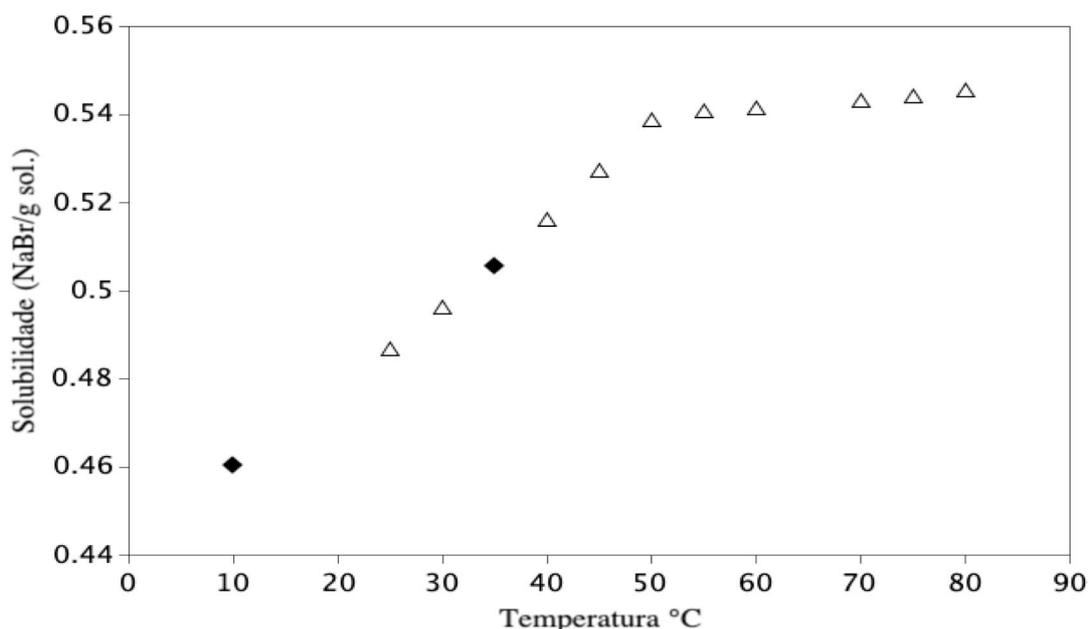
Neste capítulo são apresentadas as interpretações das curvas de solubilidade, resultados obtidos após adaptação da metodologia aplicada, e na sequência, os diagramas do equilíbrio de fases do sistema ternário  $\text{H}_2\text{O} + 1\text{-propanol} + \text{NaBr}$ .

### 5.1 DETERMINAÇÃO DA CURVA DE SOLUBILIDADE

#### 5.1.1 Sistema binário: $\text{H}_2\text{O} (1) + \text{NaBr}(2)$

Fundamentado no procedimento experimental descrito no item 4.2.2, foram obtidos, inicialmente, os valores de solubilidade para o sistema binário  $\text{H}_2\text{O}(1) + \text{NaBr}(2)$ , nas temperaturas  $10\text{ }^\circ\text{C}$  e  $35\text{ }^\circ\text{C}$  e pressão ambiente. Dados importantes para o cálculo dos parâmetros binários do modelo eletrolítico para a predição do equilíbrio de sistemas multifásicos nas mesmas condições de temperatura e pressão. Assim como, com o intuito de agregar aos dados preexistentes na literatura.

A Figura 5.1 apresenta os resultados experimentais da solubilidade obtidas nesta etapa, juntamente com valores disponíveis na literatura. Os resultados indicam que, para ambas as temperaturas investigadas existe uma ótima concordância entre os valores deste trabalho com os de Pinho e Macedo (2005).



**FIGURA 5.1 - DADOS OBTIDOS E DA LITERATURA DE SOLUBILIDADE PARA O SISTEMA:  $\text{H}_2\text{O}(1) + \text{NaBr}(2)$ . (Δ) Pinho e Macedo (2005) (◆) Este trabalho.**

O comportamento da curva experimental, dentro da faixa investigada, não mantém o esperado quando comparado a curvas de solubilidade tradicionais de sais como NaCl ou KCl, onde é observado o aumento da solubilidade com taxas quase constantes. O NaBr apresenta um fenômeno incomum, a princípio o aumento da solubilidade é evidente, mas a partir de 50 °C, é quase constante. Tal comportamento de quebra observado foi investigado por Rard e Archer (1995). Os autores concluíram que este corresponde a uma transição de fase sólida, que ocorre a 50 °C. Abaixo desta temperatura, a fase sólida é NaBr•H<sub>2</sub>O, e acima dela, a fase sólida consiste apenas de NaBr.

#### 5.1.2 Sistema ternário: 1-propanol(1) + NaBr(2)

Utilizando, novamente, a metodologia descrita nos itens 4.2.2, desta vez, em conjunto com a seção 4.2.3, os dados de solubilidade do 1-propanol(1) + NaBr(2) foram determinados nas temperaturas 10 °C, 35 °C e 60 °C. A média das solubilidades para cada isoterma, assim como seus respectivos desvios padrão relativo, são apresentadas na Tabela 5.1.

**TABELA 5.1 - SOLUBILIDADE EM FRAÇÃO MÁSSICA ( $\omega$ ) DO NaBr EM 1-PROPANOL.**

T (°C)	Solubilidade ( $\omega$ )	DPR (%)
10	0,0061	1,85
35	0,0058	1,69
60	0,0058	0,24

Sabe-se que solubilidade é uma propriedade do sistema soluto + solvente que admite graus e é muito dependente da temperatura. No entanto, esse comportamento não é perceptível com clareza em valores de solubilidade muito baixos, como é o caso da mistura NaBr + 1-propanol. Os dados da Tabela 5.1 se tornam quase constantes apesar da variação de 25 °C para cada experimento.

Além do comportamento inverso a temperatura, como discutido no item 3.1.1.1, a tendência dos dados inéditos obtidos para esta mistura binária seguiu o previsto pela literatura no que se refere à sistemas NaBr + álcool. Para inferir a tendência dos dados de solubilidade do NaBr em álcoois, usou-se os dados do NaBr em metanol e etanol, respectivamente, obtidos por Pinho e Macedo (2005) em adição aos dados obtidos neste trabalho para NaBr em 1-

propanol. Tornando nítido o decréscimo na solubilidade com o aumento da cadeia carbônica, e consequentemente, a aparente diminuição na interferência da temperatura.

Isso porque, via de regra, a solubilidade de sais em álcoois diminui com o aumento da cadeia carbônica. Com o aumento da cadeia carbônica, ela se torna a parte mais relevante da molécula, assim a substância química se torna cada vez mais apolar, tendendo a se comportar, cada vez mais, como um hidrocarboneto. Ademais, as forças de dispersão de London, responsáveis por manter as moléculas unidas aumentam com o crescimento do tamanho da molécula, o que leva, geralmente a um decréscimo na solubilidade (PAVIA *et al.* 2012).

Vale ressaltar ainda, que a solubilidade dos álcoois depende também do arranjo espacial da molécula. Por exemplo, a posição do grupo -OH em pode causar diferenças nas forças intermoleculares, assim, influenciando nas propriedades físicas. Assim, os resultados para a solubilidade do NaBr em 2-Propanol potencialmente são distintos aos obtidos nesse trabalho.

Ademais, calculou-se os desvios padrão relativos referentes as triplicatas dos experimentos para suas respectivas temperaturas. Estes desvios se mantiveram abaixo de 2 %, um resultado considerado satisfatório para as medidas experimentais.

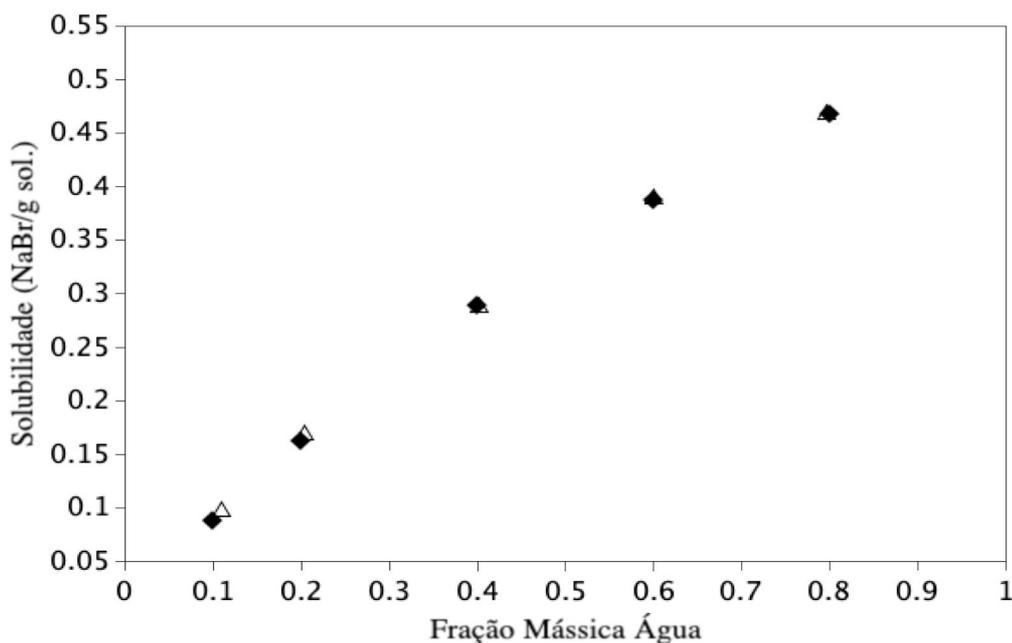
### 5.1.3 Sistema ternário: etanol(1) + H<sub>2</sub>O(2) + NaBr(3)

Na sequência foi elaborada a mistura ternária etanol(1) + H<sub>2</sub>O(2) + NaBr(3) com as composições mássicas mostradas na Tabela 5.2, assim como os valores de solubilidade (g NaBr/g solução) para as temperaturas 10 °C, 30 °C, 50 °C e 70 °C.

**TABELA 5.2 - SOLUBILIDADE EM FRAÇÃO MÁSSICA ( $\omega$ ) DO NaBr EM ETANOL (1) +H<sub>2</sub>O(2).**

T= 10 °C		T= 30 °C		T= 50 °C		T= 70 °C	
$\omega$	w <sub>1</sub>						
-	-	-	-	0,0963	0,1088	-	-
0,1043	0,1994	0,1452	0,2028	0,1685	0,2031	0,1701	0,2009
0,2166	0,4006	0,2453	0,4000	0,2881	0,4024	0,2950	0,3988
0,3098	0,6007	0,3502	0,6002	0,3894	0,6008	0,3958	0,6059
0,3835	0,7994	0,4263	0,7991	0,4669	0,7963	0,4706	0,7970

As composições do sistema foram definidas com base na curva de solubilidade apresentada por Pinho e Macedo (2005). A princípio foi construída a curva de solubilidade para a temperatura de 50 °C, apresentada na Figura 5.2, com objetivo de apresentar com clareza a ótima concordância dos dados experimentais obtidos com os dados reportados por Pinho e Macedo (2005).



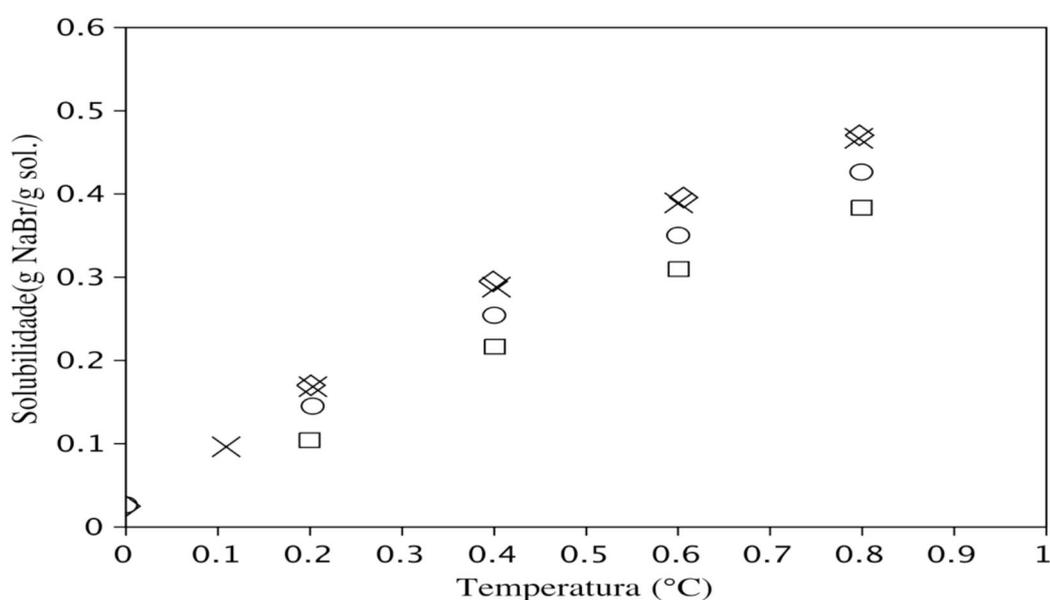
**FIGURA 5.2 - COMPARAÇÃO DOS DADOS OBTIDOS E DA LITERATURA DE SOLUBILIDADE PARA O SISTEMA: ETANOL(1) + H<sub>2</sub>O(2) + NaBr(3).** (Δ) Pinho e Macedo (2005) (◆) Este trabalho (2021).

Para este sistema ternário, somente equilíbrio sólido-líquido (ELS) foi observado. Este comportamento era esperado, como relatado por Pinho e Macedo (2005), uma vez que álcoois de cadeia curta como metanol e etanol são infinitamente solúveis em água (totalmente miscíveis), resultado da forte ligação de hidrogênio entre a água e o álcool (MARTINS, 2013).

A comparação dos resultados demonstra a coerência dos valores obtidos neste trabalho com os valores encontrados na literatura, com erros relativos abaixo de 4 %. Esta diferença pode ser explicada pela variação da composição mássica durante a preparação das triplicatas.

Em seguida, a Figura 5.3 apresenta a dependência da solubilidade com a temperatura para este sistema ternário, em quatro temperaturas distintas: 10 °C, 30 °C, 50 °C e 70 °C, selecionadas com intervalos regulares para melhor inferência a respeito da correlação entre solubilidade e temperatura.

A adição de etanol modifica a solubilidade do NaBr em água, diminuindo drasticamente os valores, principalmente observados na faixa de concentração mássica superior a 0,6 de etanol. Esse decréscimo na solubilidade se deve majoritariamente a diferença da constante dielétrica entre água e etanol, dado que a solubilidade de um sal pode ser reduzida pela adição um solvente orgânico à água, com constante dielétrica menor. O etanol apresenta uma constante dielétrica pelo menos três vezes menor que a da água. O poder de diminuir a solubilidade torna-se mais forte à medida que a concentração do solvente orgânico aumenta (FIGUEIREDO, 2004).



**FIGURA 5.3 – CURVA DE SOLUBILIDADE DO SISTEMA TERNÁRIO: ETANOL(1) + H<sub>2</sub>O(2) + NaBr(3).** (□) T= 10 °C; (○) T= 30 °C; (×) T= 50 °C; (◇) T= 70 °C.

Mediante a Tabela 5.2 e a Figura 5.3, constata-se a tendência apresentada pela solubilidade do NaBr com a adição de etanol, diretamente proporcional a variação da temperatura. Por exemplo, a solubilidade do NaBr aumenta por um fator de quase 1,8 quando a temperatura aumenta de 10 °C para 50 °C.

Ainda pode ser visualizado na Figuras 5.2 que a taxa de aumento da solubilidade torna-se mais lenta para temperaturas mais altas, próximas ao ponto de ebulição do etanol. Entende-se que para temperaturas superiores a 50 °C a solução se encontra muito próxima a saturação, logo a absorção de calor, pelo aumento na temperatura resulta em um aumento da solubilidade gradativamente menor.

#### 5.1.4 Sistema ternário: metanol(1) + 1- propanol(2) + NaBr(3)

A Tabela 5.3 e a Figura 5.4 mostram os resultados experimentais relativos à solubilidade do NaBr em uma mistura de metanol + 1- propanol obtidos a 10 °C, 30 °C e 60 °C. Os desvios padrão relativo das triplicatas para todas as composições foram mantidos abaixo de 1 %, garantindo uma boa reprodutibilidade do ensaio.

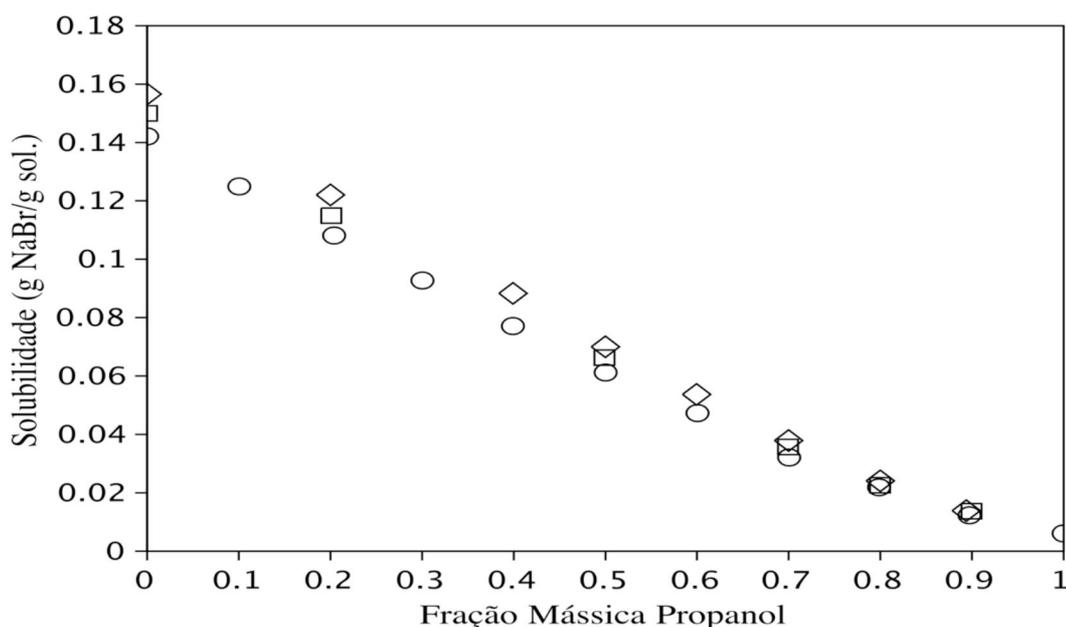
**TABELA 5.3 - SOLUBILIDADE EM FRAÇÃO MÁSSICA ( $\omega$ ) DO NaBr EM ETANOL(1) + 1-PROPANOL(2).**

T= 10 °C		T= 30 °C		T= 60 °C	
$\omega$	w <sub>2</sub>	$\omega$	w <sub>2</sub>	$\omega$	w <sub>2</sub>
-	-	-	-	0,1249	0,1005
0,1220	0,2000	0,1149	0,2009	0,1081	0,2040
-	-	-	-	0,0927	0,3003
0,0883	0,3991	0,0819	0,4009	0,0771	0,3990
0,0700	0,4999	0,0663	0,4989	0,0611	0,5002
0,0537	0,5996	0,0504	0,6003	0,0473	0,6006
0,0379	0,7000	0,0357	0,6994	0,0321	0,7005
0,0241	0,8000	0,0226	0,7997	0,0219	0,7986
0,0139	0,8938	0,0137	0,8994	0,0123	0,8973

Os resultados apresentados na Tabela 5.3 e Figura 5.4 mostram que este sistema apresenta efeito de mistura e que o comportamento observado para a solubilidade em relação ao aumento da temperatura é novamente oposto, como observado nos itens 4.2.3 e 5.1.2.

O comportamento destas propriedades indica a disparidade nas propriedades elétricas entre o soluto e o solvente, as forças de atração revelam-se frágeis. Sendo metanol e 1-propanol considerados maus solventes para o NaBr, devido a sua baixa polaridade e constante dielétrica, a tendência de queda da solubilidade com adição de 1-propanol era prevista, entretanto esse comportamento não ocorre de forma linear como no item 5.1.3, onde há presença de água.

Na Figura 5.4 observa-se uma curva, em que a taxa de redução na solubilidade é mais lenta para as soluções menos concentradas em 1-propanol. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que o sistema é composto por dois componentes do mesmo grupo funcional (dois álcoois), com cadeias de tamanho parecido.



**FIGURA 5.4 – CURVA DE SOLUBILIDADE DO SISTEMA TERNÁRIO: METANOL(1) + 1-PROPANOL(2) + NaBr(3): (◇) T= 10 °C; (□) T= 30 °C; (○) T= 60 °C.**

#### 5.1.5 Sistema quaternário: metanol(1) + 1-propanol(2) + H<sub>2</sub>O(3) + NaBr(4)

Visto que uma das justificativas do presente trabalho é obter dados de solubilidades de sistemas contendo 1-propanol, metanol e NaBr para impedir a formação de hidratos de gás natural, é interessante compreender o comportamento de fases desses compostos juntos em presença de água.

Logo, foram elaboradas misturas quaternárias, com as médias das composições das triplicadas de cada ensaio sendo apresentadas a seguir nas Tabelas 5.4 e 5.5, assim como, a média dos valores obtidos nos ensaios de solubilidade. Estas composições foram escolhidas buscando composições dentro da região de miscibilidade dos solventes, evitando a ocorrência *de salting-out*.

**TABELA 5.4 - SOLUBILIDADE EM FRAÇÃO MÁSSICA ( $\omega$ ) DO NaBr EM METANOL(1) + 1-PROPANOL (2) + H<sub>2</sub>O(3) PARA A PROPORÇÃO 1:1 EM MASSA (1-PROPANOL:H<sub>2</sub>O)**

T= 10 °C			T= 30 °C			T= 60 °C		
$\omega$	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	$\omega$	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	$\omega$	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>
0,1769	0,8002	0,1000	0,1733	0,7964	0,1016	0,1734	0,7948	0,1029
0,2138	0,5994	0,1997	0,2117	0,5977	0,2020	0,2171	0,5960	0,2016
0,2142	0,3988	0,3010	0,2535	0,4006	0,2996	0,2740	0,3980	0,2998
0,2332	0,1997	0,4015	0,2719	0,2031	0,4000	0,2998	0,2021	0,4028

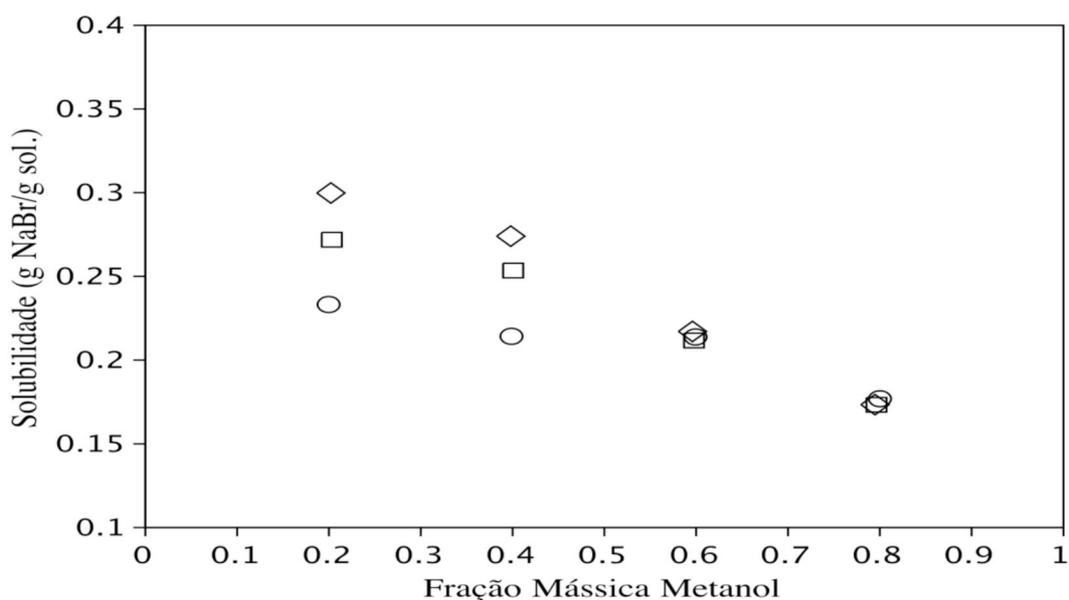
**TABELA 5.5 - SOLUBILIDADE EM FRAÇÃO MÁSSICA ( $\omega$ ) DO NaBr EM METANOL(1) + 1-PROPANOL (2) + H<sub>2</sub>O(3) PARA A PROPORÇÃO 1:3 EM MASSA (1-PROPANOL:H<sub>2</sub>O)**

T= 10 °C			T= 30 °C			T= 60 °C		
$\omega$	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	$\omega$	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	$\omega$	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>
0,2106	0,7876	0,0531	0,2090	0,7927	0,0522	0,2080	0,7962	0,0508
0,2546	0,5914	0,1043	0,2766	0,5976	0,1005	0,2779	0,5988	0,1002
0,2861	0,4027	0,1490	0,3296	0,3995	0,1499	0,3429	0,3986	0,1504
0,3233	0,1995	0,2004	0,3692	0,1988	0,1992	0,4025	0,1992	0,2003

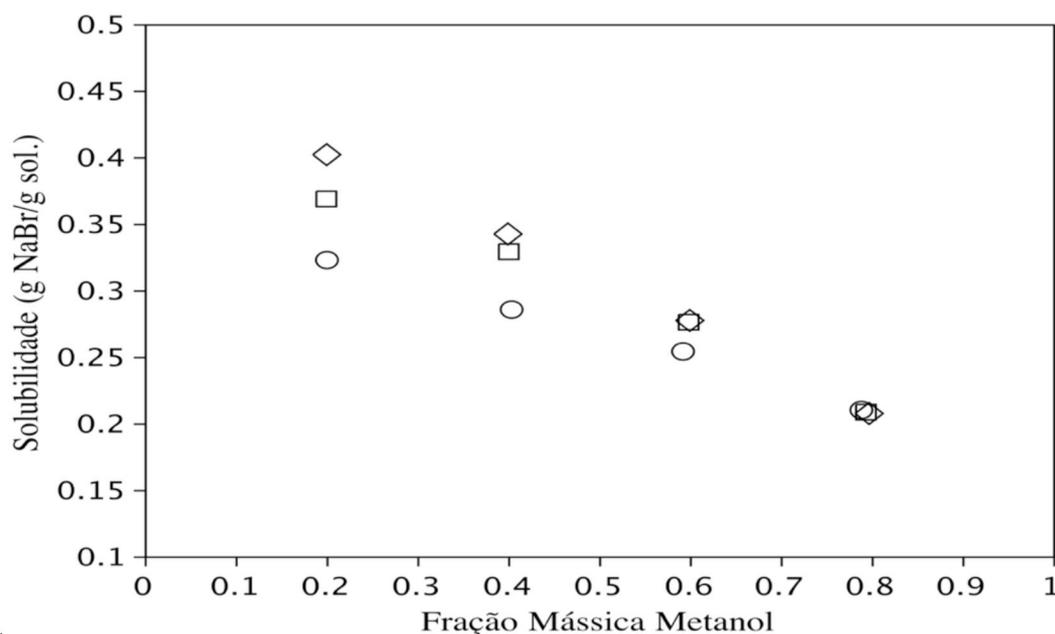
Neste sistema estão presentes três solventes: água, metanol e 1-propanol. Tendo conhecimento que a solubilidade de uma substância está diretamente relacionada com a estrutura molecular, especialmente com a polaridade das ligações, tendo-se nesta mistura diferentes tipos de interações entre os solventes. A primeira entre água e álcool, as ligações de hidrogênio, que podem ser tanto a partir do oxigênio da água com o hidrogênio do álcool quanto do oxigênio do álcool com o hidrogênio da água. Em segundo, as interações entre metanol e 1-propanol, interações relativamente fracas (forças de dispersão de London) e ligações de hidrogênio, devido a sua extremidade polar. Ou seja, nesse sistema existe uma associação cruzada, ou solvatação, entre as moléculas de água e dos álcoois, sendo esses compostos capazes de formar pontes de hidrogênio um com o outro, além de formarem pontes de hidrogênio entre si.

Desta maneira, o sistema quaternário composto por diferentes frações mássicas dos solventes, apresenta a tendência intermediária entre os sistemas ternários compostos por metanol, 1- propanol, NaBr e água.

Mesmo se tratando de um sistema quaternário, optou-se pela representação gráfica como um sistema pseudo-ternário, obedecendo relações mássicas previamente definidas para todos os solventes (metanol + 1- propanol +H<sub>2</sub>O). Com o objetivo de facilitar a interpretação visual da influência da temperatura, assim como da adição de solventes, na solubilidade do NaBr, de forma análoga aos itens anteriores.



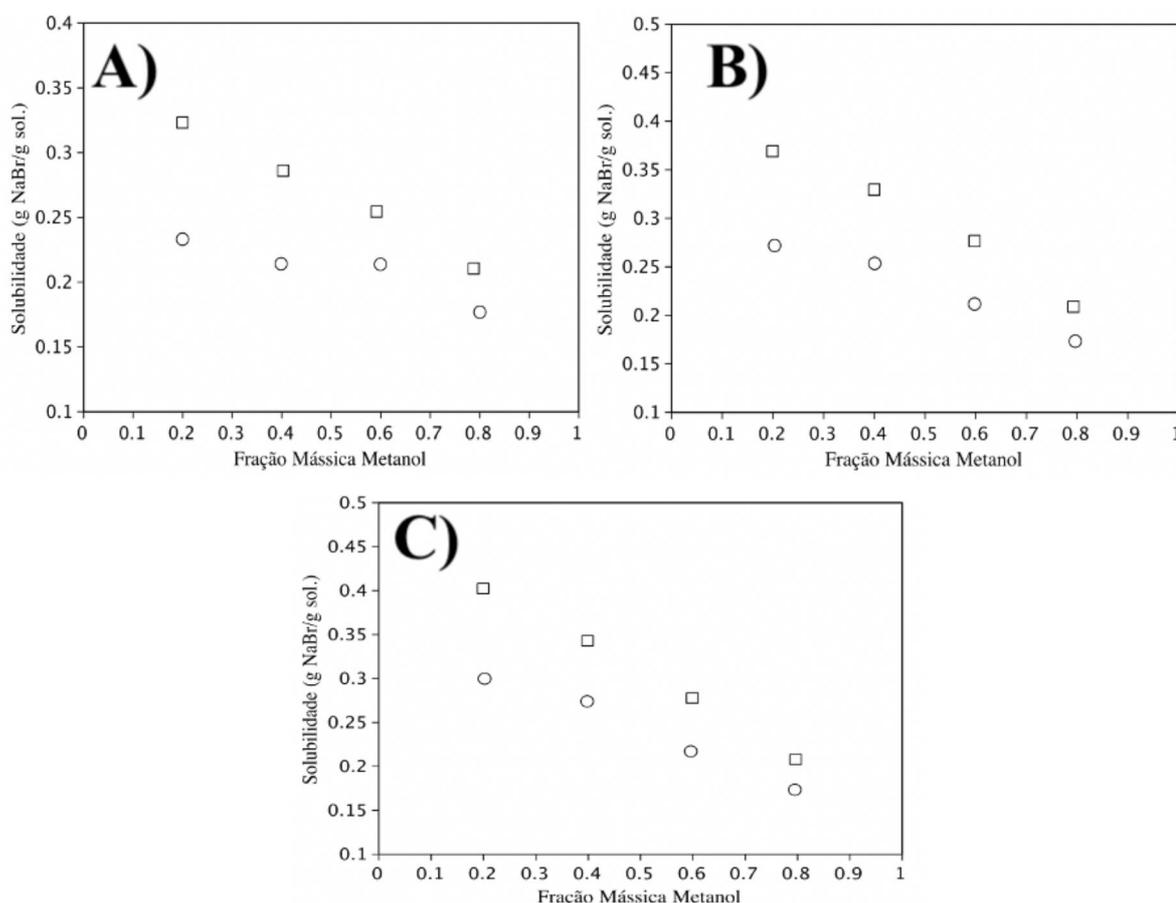
**FIGURA 5.5 – CURVA DE SOLUBILIDADE DO SISTEMA: METANOL (1) + 1-PROPANOL (2) + H<sub>2</sub>O(3) + NaBr(4) PROPORÇÃO 1:1 EM MASSA (1-PROPANOL:H<sub>2</sub>O). (○) T= 10 °C; (□) T= 30 °C; (◇) T= 60°C.**



**FIGURA 5.6 – CURVA DE SOLUBILIDADE DO SISTEMA: METANOL (1) + 1-PROPANOL (2) + H<sub>2</sub>O(3) + NaBr(4) PROPORÇÃO 1:3 EM MASSA (1-PROPANOL:H<sub>2</sub>O). (○) T= 10 °C; (□) T= 30 °C; (◇) T= 60°C.**

Dessarte, pode ser observado nas Figuras 5.5 e 5.6 que para baixas concentrações de água, a solubilidade da mistura possui baixa dependência com a temperatura. Exibindo na faixa de concentração mássica 0,8 - 1 de metanol, uma pequena diminuição na solubilidade com o aumento da temperatura, um comportamento inverso a tendência dominante do sistema, que pode ser justificada pela predominância dos álcoois.

Além da influência da temperatura no comportamento da solubilidade, também foi investigada a interferência da composição dos solventes. Como esperado devido ao comportamento das misturas binárias e ternárias estudadas anteriormente, para as três temperaturas estudadas, a concentração mássica de água é o fator dominante.



**FIGURA 5.7 – I INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA SOLUBILIDADE DO SISTEMA QUATERNÁRIO: METANOL(1) + 1- PROPANOL(2)+ H<sub>2</sub>O(3) + NaBr(4): A) T= 10 °C; B) T= 30 °C; C) T= 60 °C. (○)1:1 (1-propanol:H<sub>2</sub>O) (□) 1:3 (1-propanol:H<sub>2</sub>O).**

Ao comparar as curvas de solubilidade dos sistemas quaternários na Figura 5.7 em diferentes temperaturas, observa-se um aumento na solubilidade, majoritariamente linear, para

as misturas com proporção 1:3 (1-propanol:H<sub>2</sub>O), ou seja, que possuem maior concentração mássica de água.

## 5.2 DETERMINAÇÃO DA CURVA BINODAL DO SISTEMA TERNÁRIO NaBr(1) + 1-PROPANOL(2) + H<sub>2</sub>O(3)

Nesta seção são apresentados os dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário água + 1-propanol + NaBr, as medidas de equilíbrio de fases foram feitas nas temperaturas de 10 °C, 35 °C e 60 °C, seguindo a metodologia descrita no item 4.3.2 e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.6 e na Figura 5.8.

**TABELA 5.6 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS ELL PARA O SISTEMA TERNÁRIO: NaBr(1) + 1-PROPANOL(2) + H<sub>2</sub>O(3).**

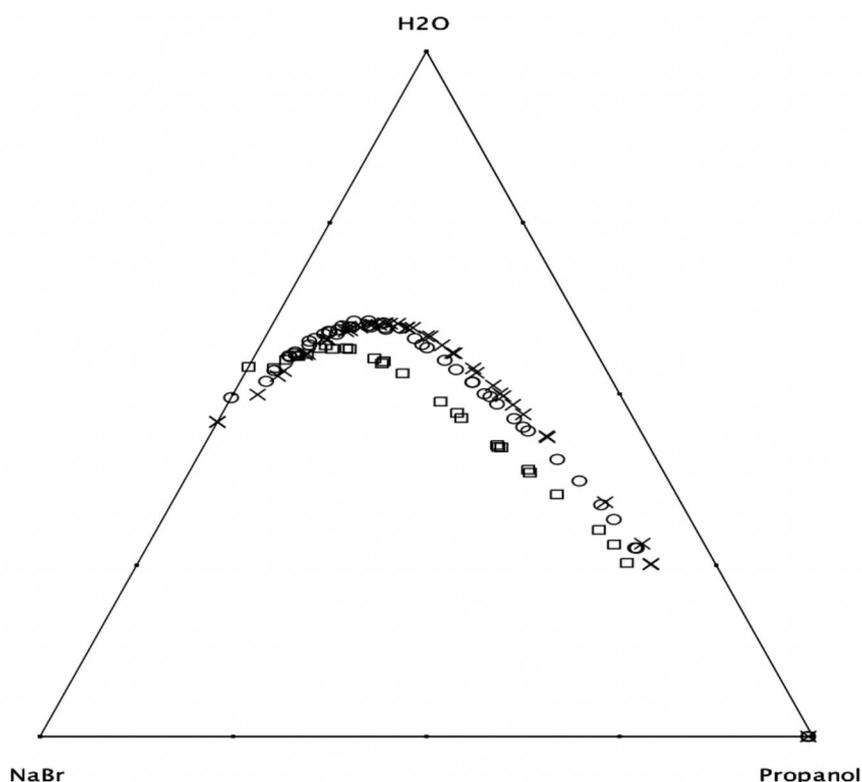
T= 10 °C			T= 35 °C			T= 60 °C		
w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>
0,1139	0,6326	0,2535	0,0903	0,6347	0,2750	0,0799	0,6386	0,2815
0,1171	0,6028	0,2801	0,0924	0,6322	0,2754	0,0832	0,6649	0,2519
0,1261	0,5725	0,3014	0,0991	0,5841	0,3168	0,0842	0,6644	0,2514
0,1546	0,4926	0,3528	0,1049	0,5569	0,3382	0,0978	0,5602	0,3420
0,1735	0,4424	0,3841	0,1156	0,5114	0,3730	0,1252	0,4388	0,4360
0,1736	0,4369	0,3895	0,1284	0,4671	0,4045	0,1254	0,4369	0,4377
0,1922	0,3863	0,4215	0,1455	0,4085	0,4460	0,1360	0,3969	0,4671
0,1956	0,3829	0,4215	0,1490	0,3994	0,4516	0,1397	0,3908	0,4695
0,2225	0,3140	0,4635	0,1545	0,3816	0,4639	0,1525	0,3514	0,4961
0,2244	0,3039	0,4717	0,1660	0,3487	0,4853	0,1544	0,3456	0,5000
0,2364	0,2727	0,4909	0,1694	0,3346	0,4960	0,1577	0,3308	0,5115
0,2662	0,2043	0,5295	0,1748	0,3249	0,5003	0,1703	0,2995	0,5302
0,2800	0,1702	0,5498	0,1816	0,3011	0,5173	0,1711	0,2924	0,5365
0,2852	0,1717	0,5431	0,1825	0,3013	0,5162	0,1843	0,2571	0,5586
0,2919	0,1569	0,5512	0,1939	0,2705	0,5356	0,1868	0,2541	0,5591
0,3148	0,1172	0,5680	0,2020	0,2495	0,5485	0,1945	0,2352	0,5703

Tabela 5.6 – (continuação)

0,3208	0,1132	0,5660	0,2155	0,2170	0,5675	0,2031	0,2135	0,5834
0,3385	0,0973	0,5642	0,2199	0,2087	0,5714	0,2078	0,2087	0,5835
0,3453	0,0844	0,5703	0,2247	0,1943	0,5810	0,2197	0,1844	0,5959
0,3525	0,0779	0,5696	0,2354	0,1686	0,5960	0,2271	0,1767	0,5962
0,3761	0,0660	0,5579	0,2533	0,1430	0,6037	0,2360	0,1621	0,6019
0,3863	0,0550	0,5587	0,2714	0,1218	0,6068	0,2464	0,1516	0,6020
0,3885	0,0566	0,5549	0,2743	0,1258	0,5999	0,2519	0,1455	0,6026
0,3898	0,0509	0,5593	0,2906	0,1032	0,6062	0,2615	0,1383	0,6002
0,4073	0,0435	0,5492	0,2961	0,0938	0,6101	0,2694	0,1298	0,6008
0,4251	0,0334	0,5415	0,3093	0,0913	0,5994	0,2733	0,1257	0,6010
-	-	-	0,3176	0,0890	0,5934	0,2878	0,1161	0,5961
-	-	-	0,3299	0,0796	0,5905	0,3030	0,1048	0,5922
-	-	-	0,3307	0,0779	0,5914	0,3089	0,1003	0,5908
-	-	-	0,3393	0,0737	0,5870	0,3383	0,0831	0,5786
-	-	-	0,3541	0,0650	0,5809	0,3400	0,0819	0,5781
-	-	-	0,3630	0,0598	0,5772	0,3752	0,0673	0,5575
-	-	-	0,3892	0,0487	0,5621	0,3794	0,0641	0,5565
-	-	-	0,3999	0,0468	0,5533	0,4185	0,0486	0,5329
-	-	-	0,4286	0,0360	0,5354	0,4298	0,0448	0,5254
-	-	-	0,4490	0,0333	0,5177	0,4696	0,0321	0,4983

Para este sistema, a imiscibilidade é causada pelo fenômeno de *salting-out*. No equilíbrio líquido-líquido é formada uma fase rica no álcool, com baixa concentração de NaBr e outra fase rica em água, contendo alta concentração do sal.

A região da curva binodal que representa a fase rica em água foi determinada partindo de uma solução aquosa de NaBr de concentração conhecida, com adição de 1-propanol para a formação de uma nova fase e de água para a homogeneização do sistema. Enquanto para a fase rica em água, inicia-se o experimento com uma solução de água, 1-propanol e NaBr, com concentração próxima a saturação do sal, com adição do sal para formação de uma nova fase e do H<sub>2</sub>O para a homogeneização.



**FIGURA 5.8 – CURVAS BINODAIS PARA O SISTEMA TERNÁRIO: NaBr(1) + 1-PROPANOL (2) + H<sub>2</sub>O(3).** (□) T= 10 °C; (○) T= 35 °C; (×) T= 60 °C.

Analisando a Figura 5.8, é evidente que com o aumento da temperatura, a região de imiscibilidade (região de duas fases) também apresenta o mesmo comportamento. Entretanto essa dependência entre variação da temperatura e região de imiscibilidade não é proporcional.

A expansão da região de imiscibilidade pelo aumento da temperatura está relacionada ao fenômeno de *salting-out*, sendo o comportamento esperado de acordo com a literatura. Um aumento na diferença da solubilidade do NaBr em água e 1-propanol, respectivamente, com o aumento na temperatura é refletida por uma redução na concentração crítica do sal necessário para formar um sistema de duas fases. A formação de duas fases indica claramente a exclusão mútua dos íons e do álcool. É possível que mesmo em sistemas homogêneos (abaixo do limite de imiscibilidade) os íons sejam excluídos da região próxima à superfície do álcool em solução. Com o aumento da concentração do sal, a extensão da exclusão aumentará, e como consequência a separação de fases (AL-SAGHEER E HEY, 2004; SADEGHI e JAMEHBOZORG, 2008).

Em última análise, os sais são talvez todos “criadores de estrutura” no sentido de aprimorar a estrutura da água. Deste modo, o 1-propanol tende a se tornar menos solúvel em água, e, por fim, forma uma segunda fase líquida mais estável. O efeito de “criadores de

estrutura” pode ser explicado através do conceito de solvatação, dado o resultado de que o efeito da solvatação foi maior na água do que no álcool (CHOU e TANIOKA, 1998).

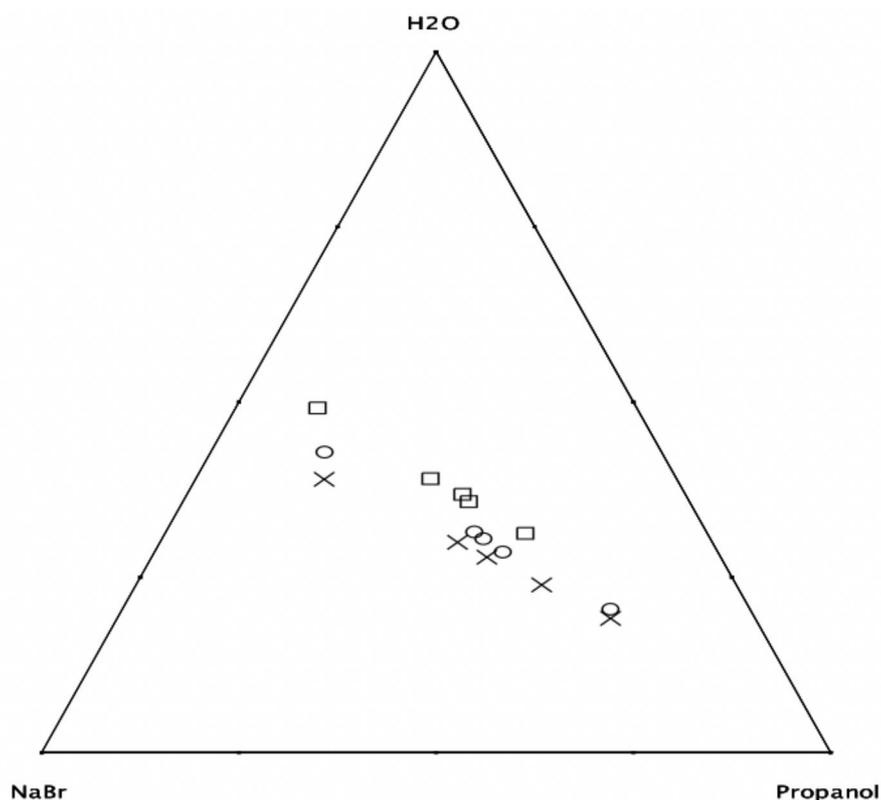
### 5.3 EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA TERNÁRIO: NaBr(1) + 1-PROPANOL(2) + H<sub>2</sub>O(3)

A partir dos procedimentos descritos nas seções 4.3.2 e 4.3.3, foi determinada a linha de equilíbrio sólido-líquido para o sistema ternário 1-propanol + água + NaBr, nas temperaturas de 10 °C, 35 °C e 60 °C. Na Tabela 5.7 constam os dados das frações mássicas de cada amostra no ELS e, na Figura 5.9, são plotados os dados de equilíbrio líquido-sólido em um diagrama ternário como função das frações mássicas de cada componente.

**TABELA 5.7 – DADOS DE EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO PARA O SISTEMA TERNÁRIO: NaBr(1) + 1-PROPANOL(2) + H<sub>2</sub>O(3).**

T= 10 °C			T= 35 °C			T= 60 °C		
w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>
0,2307	0,4557	0,3136	0,1769	0,6187	0,2044	0,1832	0,6255	0,1913
0,2795	0,3625	0,3580	0,2690	0,4360	0,2950	0,2467	0,5142	0,2391
0,2824	0,3492	0,3684	0,2876	0,4074	0,3050	0,2963	0,4251	0,2786
0,3120	0,2974	0,3906	0,2943	0,3910	0,3147	0,3230	0,3772	0,2998
0,4045	0,1039	0,4916	0,4272	0,1442	0,4286	0,4470	0,1633	0,3897

Analisando os dados de ELS para o sistema ternário acima, observa-se que existe uma tendência linear nas alterações na composição das fases com o aumento da temperatura. As temperaturas mais altas, apresentam frações mássicas de água mais baixas, concordando com a maior capacidade de solubilização do NaBr por esta molécula através de absorção de energia. Em todas as temperaturas, houve uma perfeita separação de fases, mostrando que o é possível o uso de técnicas separação e extração via *salting-out* em toda essa extensão.

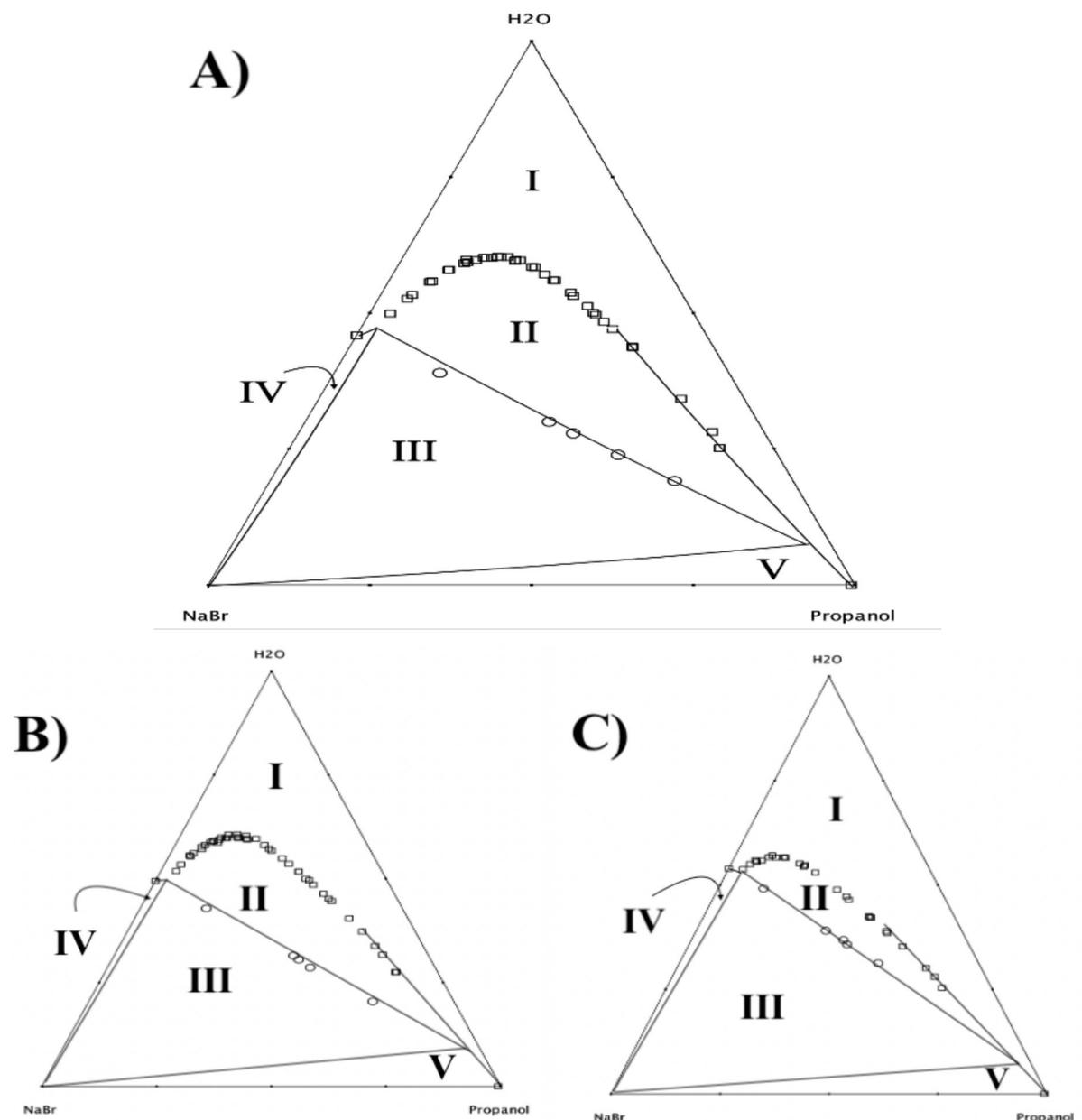


**FIGURA 5.9 – EQUILÍBRIO LÍQUIDO-SÓLIDO PARA O SISTEMA TERNÁRIO: NaBr(1) + 1-PROPANOL (2) + H<sub>2</sub>O(3).** (□) T= 10 °C; (○) T= 35 °C;(×) T= 60 °C.

Nota-se facilmente pela Figura 5.9, um leve aumento na solubilidade do NaBr com o aumento da temperatura. No entanto, ainda assim há uma grande região de imiscibilidade nesse sistema, como discutido no item 5.2. Correlacionando-o com os sistemas binários envolvendo água + NaBr e 1-propanol + NaBr (Figura 5.1 e Tabela 5.1), percebe-se o aumento da solubilidade do NaBr pela presença de água, mas as interações entre os componentes não são fortes o suficiente para evitar a separação de fases.

#### 5.4 DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA TERNÁRIO NaBr(1) + 1-PROPANOL(2) + H<sub>2</sub>O(3)

Finalmente, com os dados da curva binodal e linha de equilíbrio sólido-líquido para o sistema NaBr(1) + 1-propanol(2) + H<sub>2</sub>O(3), foi plotado o diagrama de fase ternário completo para as três isotermas, 10 °C, 35 °C, 60 °C.



**FIGURA 5.10 - DIAGRAMA DE FASES PARA O SISTEMA: NaBr(1) + 1-PROPANOL (2) + H<sub>2</sub>O(3): A) T= 60 °C B) T= 35 °C C) T= 10 °C. AS LINHAS SÃO INDICAÇÕES PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO DAS DISTINTAS REGIÕES, TRAÇADAS A PARTIR DA TENDÊNCIA DOS DADOS EXPERIMENTAIS. REGIÕES: I) FASE LÍQUIDA II) EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO III) EQUILÍBRIO LÍQUIDO-SÓLIDO IV) e V) EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO-SÓLIDO**

Assim como no trabalho de Fu *et al.* (2015), na Figura 5.10 observa-se cinco regiões contendo vários estados de fase. A região I, localizada acima da curva binodal, contém apenas uma fase líquida miscível. A região II, entre a curva binodal e a linha de equilíbrio sólido-líquido, corresponde a equilíbrio líquido-líquido, consistindo em uma fase aquosa rica em NaBr

e uma fase orgânica, pobre no sal. Logo abaixo a linha de equilíbrio sólido-líquido, tem-se zona líquido-líquido-sólido (III) e líquido-sólido (IV e V). Essas regiões são de interesse em metodologias de recuperação e purificação de sais.

Dado o escopo deste trabalho, a região I é de interesse baseado na concepção do uso da mistura 1-propanol e NaBr com possível ação sinérgica, como aditivos para inibição termodinâmica de hidratos, em que se procura evitar a precipitação do sal. Baseado nos três ensaios isotérmicos estudados, a região I aumenta com a queda da temperatura, logo, comportamento assertivo para o uso como inibidores de hidratos, estruturas caracterizadas por se formarem a baixas temperaturas.

## 6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 6.1 CONCLUSÕES

O grande interesse na inibição de hidratos de gás natural a partir de aditivos termodinâmicos, como álcoois e sais, e a escassez de estudos sistemáticos sobre o comportamento de fases com eletrólitos, motivou a presente dissertação.

Dados experimentais referentes à solubilidade do NaBr em água e álcoois de cadeia curta, assim como dados de equilíbrio líquido-líquido e equilíbrio sólido-líquido do sistema ternário contendo NaBr, 1-propanol e H<sub>2</sub>O foram apresentados.

A influência da temperatura e concentração dos solventes foi estudada tanto para a literatura quanto para dados experimentais. Verificou-se para os sistemas binários e ternários, contendo água, o aumento da solubilidade com o aumento da temperatura, comportamento bem descrito, em concordância com valores experimentais e com uma coerência muito boa com dados da literatura. Em contraste com os sistemas contendo álcoois de cadeia curta, na ausência de água, em que se observou o aumento da solubilidade com a queda na temperatura.

Os resultados obtidos tiveram uma ótima concordância com dados da literatura para os sistemas água + NaCl, água + NaBr, metanol + NaBr e água + etanol + NaBr. Concluindo-se que o método analítico gravimétrico isotérmico, aplicado neste trabalho, é válido também para uma ampla gama de misturas, possuindo vantagens em relação a outros métodos, como a simplicidade e o baixo custo.

O equilíbrio líquido-líquido e sólido-líquido do sistema ternário, 1-propanol + H<sub>2</sub>O + NaBr, investigado, apresentou uma correlação entre as frações mássicas de cada componente distribuídas em ambas as fases. A metodologia experimental empregada para a obtenção dos dados de ELL e ELS mostrou-se apropriada e confiável. Também se verificou a tendência no aumento da região de imiscibilidade com o aumento da temperatura, comportamento reportado anteriormente pela bibliografia em estudos de *salting-out* da área.

Os dados experimentais e teóricos obtidos e apresentados neste trabalho representam uma contribuição no sentido do levantamento e disponibilização de informações termodinâmicas de sistemas de interesse para inibição de hidratos de gás natural.

Por fim, o modelo eNRTL se ajustou bem aos dados experimentais e da literatura e, além disso, demonstrou-se que o modelo possui uma boa capacidade de predição para os equilíbrios de fases investigados, assim como para a separação de fases causada pelo *salting-out*.

## 6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir das conclusões obtidas, e juntamente com observações constatadas durante o desenvolvimento deste trabalho, pode-se citar as seguintes sugestões para trabalhos futuros nesta área:

- Estudar o comportamento de fases de sistemas a alta pressão envolvendo metano, água e os álcoois estudados nesse trabalho, com base nos limites de solubilidades obtidos nessa dissertação.
- Obter dados experimentais de solubilidade de sistemas envolvendo metano, água e os álcoois estudados nesse trabalho.
- Estudar as *tie-lines* do sistema 1-propanol + água + NaBr, onde ocorre o *salting-out*.

## 7 REFERÊNCIAS

ADIGUZEL, V. ERGE, H. ALISOGLU, V. NECEFOGLU, H. **Study of the solubility, viscosity and density in  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}/\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+} (\text{H}_2\text{PO}_2) - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^- /(\text{H}_2\text{PO}_2) - \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Zn}^{2+}, \text{Cl}^-$ ,  $(\text{H}_2\text{PO}_2)^- // \text{H}_2\text{O}$  reciprocal quaternary system at 273,15K.** Journal of chemical Thermodynamics, v.75, 2014.

AGUILERA, R. F.; INCHAUSPE, J.; RIPPLE, R.D. **The Asia Pacific natural gas market: Large enough for all?** Energy Policy, 2014.

AL-SAGHEER, F.; HEY, M. J. **Hofmeister anion effects on aqueous solutions of poly(ethylene oxide) studied by attenuated total reflectance FT-IR spectroscopy.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004.

ALBRIGHT, P. S.; WILLIAMS, J. W.; **Electrical forces between ions and neutral molecules in aqueous solution. A study of the “salting-out” effect.** Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1937.

ALMEIDA, L. M. T. R.; **Prevenção de Hidrato com Adição de Inibidores.** Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 2015.

ANDRADE, A. R. **Hidratos no Âmbito de Perfuração: Histórico, Mecanismos de Inibição e Técnicas para Análises de Hidrato.** Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica, 2009.

APLEY, M. **Determination of thermodynamic solubility of active pharmaceutical ingredients for veterinary species: A new USP general chapter.** Pharmacopeial Forum 41. 2015.

ARDILA, Y.C. **Sistemas de Extração Líquido-líquido para Processos de Purificação de Biodiesel,** Campinas: Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP. 2009. 174p. Dissertação (Mestrado).

BAKA, E.; COMER, J. E. A.; TAKÁCS-NOVÁK, K. **Study of equilibrium solubility measurement by saturation shake-flask method using hydrochlorothiazide as model compound.** J. Pharm. Biomed. Anal. 46, 2008.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução no 899, de 29 de maio de 2003. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Brasília, 2003.

BRITISH PETROLEUM, 2017, **BP Statical Review of World Energy.** Disponível em <<https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf>>. Acesso em 10 de janeiro de 2021.

BRIGNOLE, E.; PEREDA, S. **Phase Equilibrium Engineering.** Elsevier, Volume 3, 2013.

CARROLL, J.J. **An examination of the prediction of hydrate formation conditions in sour natural gas,** GPA Europe, Spring Meeting, Dublin, Ireland, 2004.

CHAPOY, A.; ANDERSON, R.; HAGHIGH, H.; EDWARD, T.; TOHIDI, B. **Can n-propanol form hydrate?**, Ind Eng. Chem. Res. 2008.

CHEN, C.; BRITT, H. I.; BOSTON, J. F. EVANS, L. B. **Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems**. AIChE Journal, 1982.

CHIAVONE-FILHO, O.; PROUST, P.; RASMUSSEN, P. **Vapor-Liquid Equilibria for Glycol Ether + Water Systems**. Journal of Chemical & Engineering Data, v. 38, p. 128–131, 1993.

CHOU, T.; TANIOKA, A. **Salting Effect on the Liquid-Liquid Equilibria for the Partially Miscible Systems of n-Propanol-Water and i-Propanol-Water**, Ind. Eng. Chem. Res, 1998.

COVINGTON, K. C.; COLLIE, J. T.; BEHRENS, S. D. **Selection of Hydrate Suppression Methods for Gas Streams**, Proceedings of the 78th GPA Annual Convention, Nashville, Tennessee, 1999.

DAMODARAN, S.; PARKIN K. L.; FENNEMA O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4 ed; Artmed; Porto Alegre, 2010.

FERRARI, A. C. G. **Análise do cenário de inibição dos hidratos de gás natural com ênfase na modelagem de inibidores termodinâmicos**. Trabalhos de Conclusão de Curso de Graduação de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Francisco Beltrão, 2018.

ELLIOTT, J. R.; LIRA, C. T. **Introductory Chemical Engineering Thermodynamics**, 1998.

ESTEBAN, A.; HERNANDEZ, V.; LUNSFORD, K. **Exploit the Benefits of Methanol**, Proceedings of 79th GPA Annual Convention, 2000.

DARABOINA, N.; PACHITSAS, S.; SOLMS, N. V. **Natural gas hydrate formation and inhibition in gas/crude oil/aqueous systems**, Fuel, 2015.

ENGLEZOS, P.; HUANG, Z.; BISHNOI, P.R. **Prediction of natural gas hydrate formation conditions in the presence of methanol using the Trebble–Bishnoi equation of state**. J. Can. Pet. Technol. 30, p. 148–155, 1991.

FARELO, F.; VON BRACHEL, G.; OFFERMANN H. **Solid-Liquid Equilibria in the Ternary System NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O**. Can. J. Chem. Eng. 1993.

FERREIRA, L. A.; MACEDO, E. A.; PINHO, S. P. **Effect of KCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on the Solubility of Glycine and dl-Alanine in Water at 298.15 K**. Ind. Eng. Chem. Res. 2005.

FIGUEIREDO, A. J. P. **Solubilidade do hidrogenoftalato de potássio nos sistemas (KHFt+H<sub>2</sub>O) e (KHFt+HCl+H<sub>2</sub>O) no intervalo de temperatura 5-60 °C**. Universidade da Beira Interior, 2004.

FU, H.; DAI, J.; SUN, Y.; ZHANG, D.; XIU, Z. **Partition behavior of hydrophilic diols in an ethanol/ammonium sulfate salting-out extraction system**. Eng. Life Sci. 2015.

FU, C.; XIE, S. **Salts and 1-propanol induced aqueous two-phase systems: phase separation and application.** J Chem Technol Biotechnol, 2019

GANS, L. H. A. **Modelo de Predição para o Crescimento de Hidratos em Paredes de Tubulações.** Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, UTFPR – Campus Curitiba, 2016.

HAMMERSCHMIDT, E.G. **Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines.** Ind. Eng. Chem. 1934.

HEFTER, G. T.; TOMKINS, R. P. T. **Wiley Series in Solution Chemistry: The Experimental Determination of Solubilities,** 2003.

HILLERT, M. **Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations,** Cambridge University Press, 2nd edition, 2007.

IGBOANUSI, U. P.; OPARA, A. C. **The Advancement from Thermodynamic Inhibitors to Kinetic Inhibitors and Anti-Agglomerants in Natural Gas Flow Assurance,** International Journal of Chemical and Environmental Engineering, 2011.

JAGER, M. D.; PETERS, C. J.; SLOAN, E. D. **Experimental determination of methane hydrate stability in methanol and electrolyte solutions,** Fluid Phase Equilibria, 2002.

KAKITANI, C. **Estudo do Equilíbrio de Fases de Hidratos de Metano e da Mistura Metano e Dióxido de Carbono.** Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, UTFPR – Campus Curitiba, 2014.

KANDA, L. R. S. **Estudo do equilíbrio líquido-líquido e de propriedades de 50 excesso em sistemas envolvendo palmitato de etila, ácidos graxos livres, álcoois, água e glicerol.** Departamento de Engenharia Química UFPR. Dissertação de Mestrado. p. 149, 2013.

KONTOGEORGIS, G. M.; MARIBO-MOGENSEN, B.; THOMSEN, K. **The Debye-Hückel theory and its importance in modeling electrolyte solutions,** Fluid Phase Equilibria, 2018.

KALESSIDIS, V.C. **Challenges for very deep oil and gas drilling - will there ever be a depth limit?** 3<sup>rd</sup>, AMIREG International Conference, 2009.

LAFOND, P. G.; OLCOTT K. A.; SLOAN, E. D.; KOH, C. A.; SUM, A. K. **Measurements of methane hydrate equilibrium in systems inhibited with NaCl and methanol.** J. Chem. Thermodynamics, 2012.

LEE, Y.; LEE, S.; JIN, Y. K.; SEO, Y. **1-Propanol as a co-guest of gas hydrates and its potential role in gas storage and CO<sub>2</sub> sequestration.** Chemical Engineering Journal, 2014.

LIN, Y.; KATE, A. T.; MOOIJER, M.; DELGADO, J. **Comparison of Activity Coefficient Models for Electrolyte Systems,** AIChE Journal, v. 56, 2009.

MAKIYA, T.; MURAKAMI, T.; TAKEYA, S.; SUM, A.K.; ALAVI, S.; OHMURA, R. **Synthesis and characterization of clathrate hydrates containing carbon dioxide and ethanol**, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010.

MARRERO, V. R. V.; BERRÍOS, C. P.; RODRÍGUEZ, L. D. D.; STELZER, T.; LÓPEZ-MEJÍAS, V. **In the Context of Polymorphism: Accurate Measurement, and Validation of Solubility Data**, *Cryst. Growth Des.* 2019.

MARTINS, C. R.; LOPES, W. A.; de ANDRADE, J. B. **Solubilidade das substâncias orgânicas**. *Quím. Nova* vol.36 no.8, São Paulo, 2013.

MAZO, R. M. **A Fluctuation Theory Analysis of the Salting-Out Effect**. *The journal of physical chemistry*, 2006.

MEI, D.; LIAO, J.; YANG, J.; GUO, T. **Hydrate Formation of a Synthetic Natural Gas Mixture in Aqueous Solutions Containing Electrolyte, Methanol, and (Electrolyte + Methanol)**. *J. Chem. Eng. Data*, 1998.

MOHAMMADI, A. H.; RICHON, D.; **Gas Hydrate Phase Equilibrium in the Presence of Ethylene Glycol or Methanol Aqueous Solution**, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010.

MOLLERUP, J. **A Note on Excess Gibbs Energy Models, Equations of State and The Local Composition Concept**. *Fluid Phase Equilibria*, 1981.

MORRISON, J. F.; BAKER, J. C.; NEWMAN, M. K. E.; WALTER, T. D.; MASSIE, J. D.; PERRY, R. L.; CUMMINGS, P. T. **Experimental Measurement of Vapor-Liquid Equilibrium in Alcohol/Water/Salt Systems**. *J. Chem. Eng. Data*, 1990.

MUZYCHKA Y.; ABDI, M. A.; JASSIM, E. **A new approach to investigate hydrate deposition in gas-dominated flowline**. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. Vol. 2, pp. 163-177, 2010.

MYERSON, A. S.; **Handbook of Industrial Crystallization**, 2nd edition, Woburn, Butterworth-Heinemann, 2001.

OHMURA, R.; TAKEYA, S.; UCHIDA, T.; EBINUMA, T. **Clathrate hydrate formed with methane and 2-propanol: confirmation of structure II hydrate formation**, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004.

OLIVEIRA, M.B. **Modeling Phase Equilibria Relevant to Biodiesel Production: A Comparison of  $g^e$  Models, Cubic EoS, EoS- $g^e$  and Association EoS**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 2348-2358, 2011.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; ENGEL, R. G. **Química Orgânica Experimental**, 3ª ed., Cengage Learning: São Paulo, 2012.

PINHO, S. P.; MACEDO, E. A. **Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in Water, Methanol, Ethanol, and Their Mixed Solvents**. *J. Chem. Eng. Data*, 2005.

PINHO, S. P.; MACEDO, E. A. **Experimental measurement and modelling of KBr solubility in water, methanol, ethanol, and its binary mixed solvents at different temperatures.** J. Chem. Thermodynamics, 2002.

POTTER, R. W.; CLYNNE, M. A. **Solubility of Highly Soluble Salts in Aqueous Media - Part 1, NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Solubilities to 100 °C,** J. Res. U.S. Geol. Surv. 1978.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R.; AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria,** 3rd Edition, Prentice-Hall, 1999.

SADEGHI, R.; JAMEHBOZORG, B. **Effect of temperature on the salting-out effect and phase separation in aqueous solutions of sodium di-hydrogen phosphate and poly(propylene glycol).** Fluid Phase Equilibria, 2008.

SLOAN, E.D.; KOH, C.A.; SUM A. **Natural Gas Hydrates in Flow Assurance,** Gulf Professional Publishing, Burlington, 2010.

SHIN K.; UDASHIN, K. A.; MOUDRAKOVSKI, I. L.; LEEK, D. M. ALAVI, S.; RATCLIFFE, C. I.; RIPMEESTER, J. A. **Methanol incorporation in clathrate hydrates and the implications for oil and gas pipeline flow assurance and icy planetary bodies.** PNAS, vol 110, 2013.

SLOAN, E. D. **Clathrate Hydrates of Natural Gases,** 2nd ed.; Marcel Dekker Inc.: New York, 1998.

SLOAN, E. D. **A Changing Hydrate Paradigm – From Apprehension to Avoidance to Risk Management.** Fluid Phase Equilibria, v. 228-229, pp. 67-74, 2005.

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

SONG, Y.; CHENG, C. **Symmetric Electrolyte Nonrandom Two-Liquid Activity Coefficient Model,** Ind. Eng. Chem. Res. 2009.

SUM, A.K.; KOH, C.A.; SLOAN, E.D. **Clathrate Hydrates: From Laboratory Science to Engineering Practice.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 48, pp. 7457-7465, 2009.

TESTER, J. W.; MODELL, M. **Thermodynamics and its applications.** 3 ed. Prentice-Hall, Inc. 1997.

TORO, J. C. O.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GARCÍA, M. A. G.; **Sodium sulfate solubility in (water + ethanol) mixed solvents in the presence of hydrochloric acid. Experimental measurements and modeling.** Fluid Phase Equilibria, 2014.

YASUDA, K.; TAKEYA, S.; SAKASHITA, M.; YAMAWAKI, H.; OHMURA, R. **Characterization of the clathrate hydrate formed with methane and propan-1-ol,** Ind. Eng. Chem. Res. 48, 2009.

WILSON, G. M. **Vapor-liquid equilibrium. A new expression for the excess free energy of mixing.** Journal of the American Chemical Society, v.86, n.2, p. 127-130, 1964.

WU, M.; WANG, S.; LIU, H. **A Study on Inhibitors for the Prevention of Hydrate Formation in Gas Transmission Pipeline.** Journal of Natural Gas Chemistry, 2007.

ZOU, C.; ZHAO, Q.; CHEN, J.; LI, J.; YANG, Z.; SUN, Q.; LU, J.; ZHANG, G. **Natural gas in China: development trend and strategic forecast** (in Chinese), Natural Gas Industry, 2018.

# ANEXO I

## 1. Modelagem matemática

Os dados experimentais obtidos neste trabalho foram usados em conjunto com dados publicados em [1] (símbolos preenchidos nas figuras 1-3) para estimar os parâmetros de interação binários do modelo e-NRTL [2] e a constante de solubilidade constante ( $K_{sp}$ ) para o brometo de sódio, definida como

$$K_{sp} = (x_{Na^+}^{sat} \gamma_{Na^+}) (x_{Br^-}^{sat} \gamma_{Br^-}) \quad (1)$$

Os parâmetros foram estimados através da minimização da soma das diferenças quadradas entre os dados experimentais e calculados de solubilidade do NaBr, mais um termo de penalidade. O termo de penalidade foi adicionado à função objetivo (soma dos erros) uma vez que foi observada experimentalmente a formação de duas fases líquidas em sistemas contendo água + 1-propanol + NaBr. Assim, o termo de penalidade assumia um valor diferente de zero ( $10^{10}$ ) quando um dos seguintes resultados era observado durante o processo de estimativa de parâmetro:

- ocorrência de duas fases para qualquer composição do par binário (sem sal) água + 1-propanol;
- ocorrência de apenas uma fase líquida para uma composição global localizada no centro da região experimental de duas fases líquidas do diagrama ternário do sistema água + 1-propanol + NaBr.

O cálculo do equilíbrio líquido-líquido foi realizado com base na minimização da energia livre de Gibbs do sistema, conforme apresentado por [3], mas com algumas modificações. Durante a minimização da energia livre de Gibbs, as duas possíveis fases líquidas foram testadas para verificar se a quantidade de sal era maior do que o permitido pelos cálculos de solubilidade. Quando a quantidade total de sal era maior do que a quantidade que poderia ser dissolvida nas duas

fases líquidas, o sistema foi considerado como tendo uma fase sólida (NaBr) em equilíbrio com as fases líquidas saturadas.

Como alguns parâmetros de interação binários foram considerados dependentes da temperatura, os parâmetros  $A_{ij}$  e  $B_{ij}$  da Eq. 2 (junto com  $K_{sp}$ ) foram considerados como variáveis de decisão durante o processo de estimação dos parâmetros.

$$\tau_{ij} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} \quad (2)$$

A constante dielétrica da água foi calculada em função da temperatura 4 de acordo com

$$\epsilon_{H_2O} = 289.8229 - 1.1480T + 1.7843 \times 10^{-3}T^2 - 1.053 \times 10^{-6}T^3 \quad (3)$$

T in Kelvin

as constantes dielétricas dos álcoois foram calculadas em função da temperatura, de acordo com a Eq. ref eq4, cujos parâmetros são mostrados na Tabela

3

$$\epsilon = a + b \left( \frac{1}{T(K)} - \frac{1}{298.15} \right) \quad (4)$$

Tabela 1: Parâmetros para calcular a constante dielétrica de acordo com a Eq. 4

Solvent	$a$	$b(K)$
Methanol*	32.6146	12805.8
Ethanol*	24.1113	12601.6
1-propanol**	20.4844	8780.6

\* Obtido de 2;

\*\* Estimado a partir de 5.

É importante mencionar que, após a estimativa dos parâmetros, simulações foram realizadas para confirmar que o modelo apenas previu uma fase líquida estável para as condições experimentais onde não foram observadas duas fases líquidas.

## 2. Determinação dos parâmetros do modelo e-NRTL

Os parâmetros obtidos pela metodologia descrita na seção I são apresentados nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2: Parâmetros estimados (parte 1).

$i, j$	$A_{ij}$	$A_{ji}$
1,5	-4.475	-3.872
2,5	-1.789	-1.216
3,5	2.304	-2.839
4,5	-2.084	24.818
$\ln(K_{ps}) =$	-10.497	
$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} =$	0.2	

Tabela 3: Parâmetros estimados (parte 2).

$i, j$	$B_{ij}(K)$	$B_{ji}(K)$
1,2	-1.178	0.519
1,3	-0.160	-1.962
1,4	4.183	-1.853
1,5	2.198	1.625
2,4	-2.122	0.057

### 3. Solubilidade calculada

#### 3.1. Sistemas binários

A Fig. 1 apresenta os resultados da modelagem para os sistemas binários estudados.

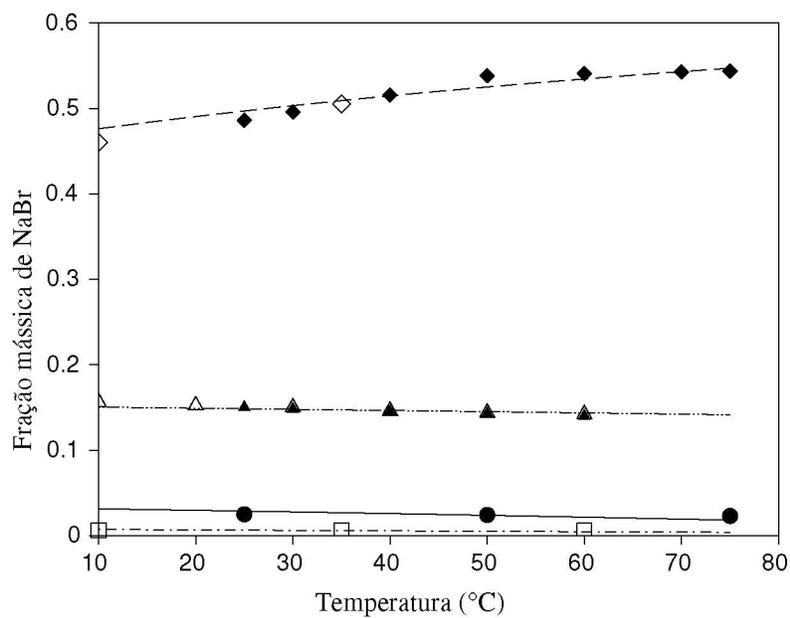


Figura 1: Efeito da temperatura na solubilidade do NaBr em diferentes solventes. Os símbolos são dados experimentais: água (losangos); metanol (triângulos); etanol (círculos); 1-propanol (quadrados). Os símbolos abertos são dados obtidos neste trabalho. Os símbolos preenchidos são dados de [1]. As linhas são resultados de simulação: água (---); metanol (- · ·); etanol (-); 1-propanol (-·).

#### 3.2. Sistemas ternários

As Figs. 2-4 apresentam os resultados da modelagem para os sistemas ternários estudados.

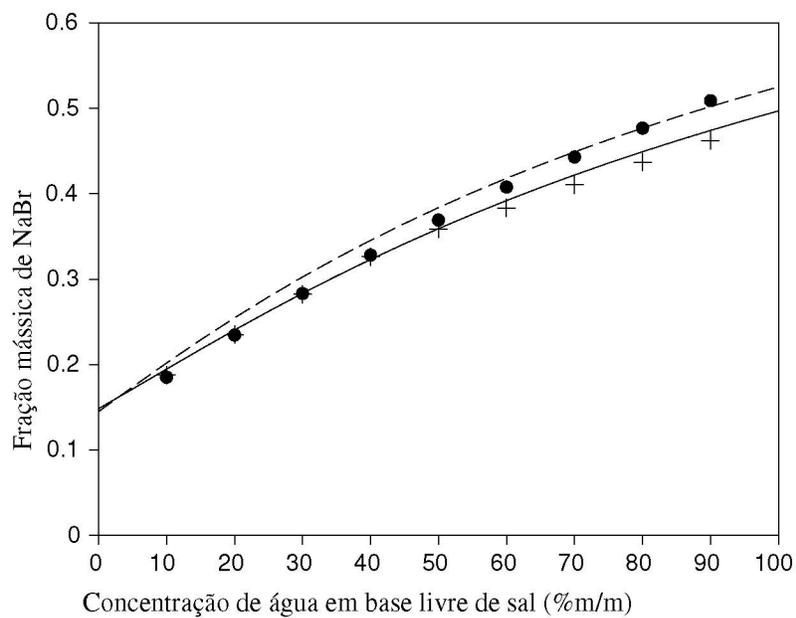


Figura 2: Efeito da temperatura e da composição do solvente na solubilidade do NaBr em uma mistura de água e metanol. Os dados experimentais são de [1] enquanto as linhas são resultados de simulação obtidos neste trabalho. (— ●) 25 °C; (--- +) 50 °C.

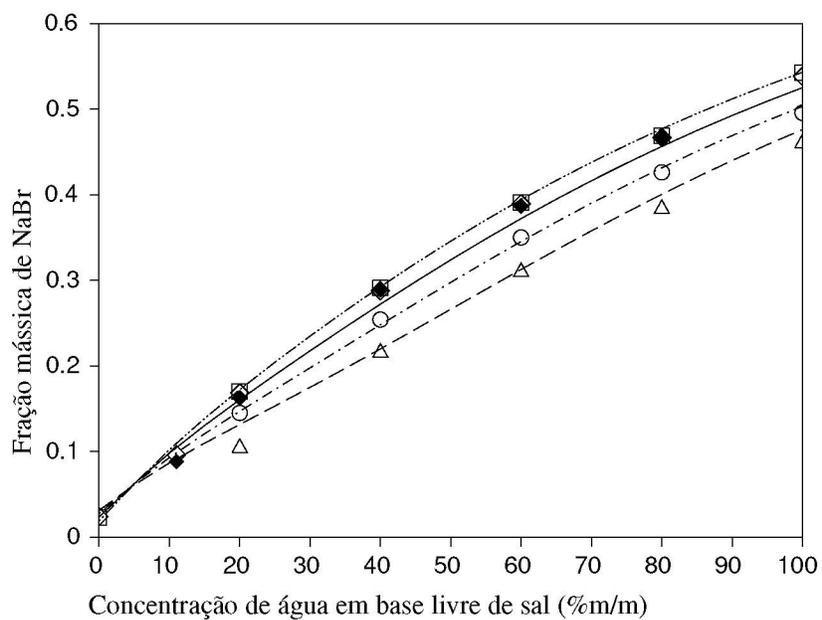


Figura 3: Efeito da temperatura e da composição do solvente na solubilidade do NaBr em uma mistura de água e etanol. Os símbolos são dados experimentais: 10 °C (triângulos); 30 °C (círculos); 50 °C (losangos); 70 °C (quadrados). Os símbolos abertos são dados obtidos neste trabalho. Os símbolos preenchidos são dados de [1]. As linhas são resultados de simulação: 10 °C (—); 30 °C (-·-); 50 °C (—); 70 °C (-··).

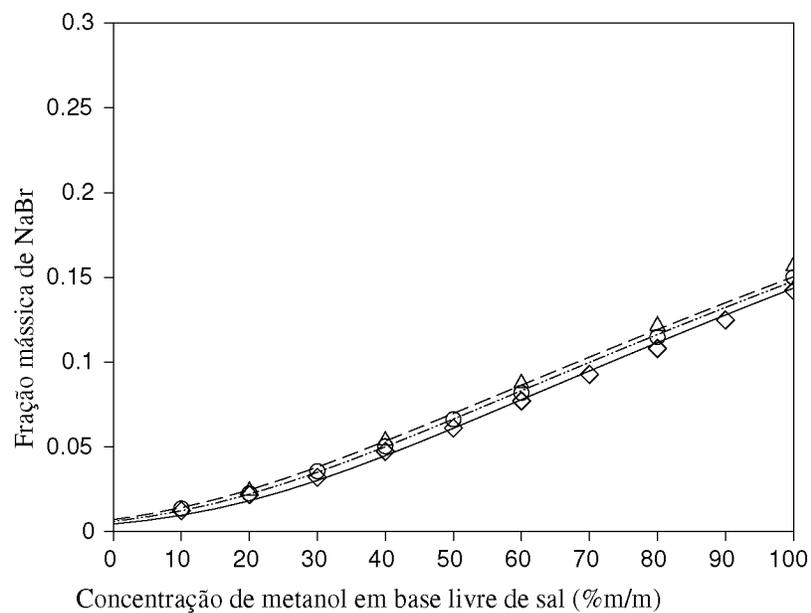


Figura 4: Efeito da temperatura e da composição do solvente na solubilidade do NaBr em uma mistura de metanol e 1-propanol. Os símbolos são dados experimentais enquanto as linhas são resultados de simulação. (—  $\Delta$ ) 10 °C; (- · ·  $\circ$ ) 30 °C; (—  $\diamond$ ) 60 °C.

### 3.3. Sistemas quaternários

As Figs. 5+6 apresentam os resultados da modelagem para os sistemas ternários estudados.

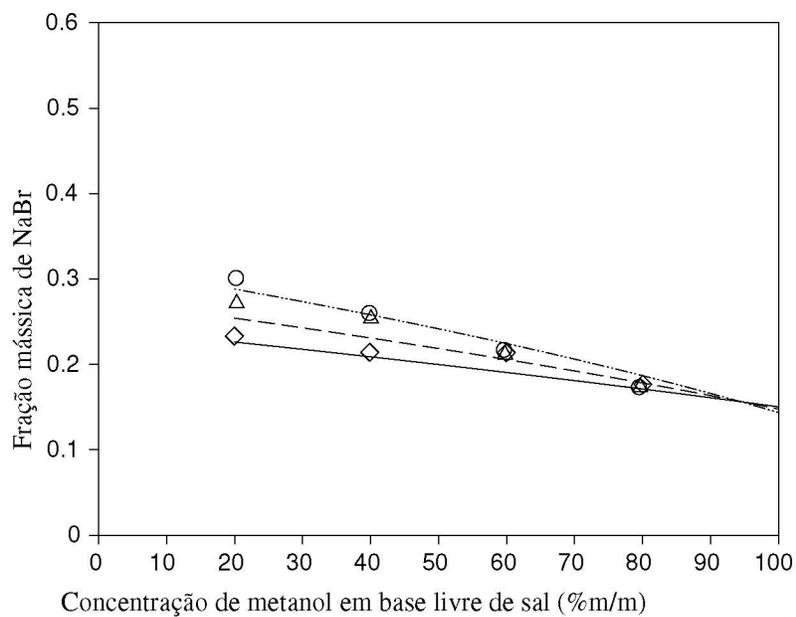


Figura 5: Efeito da temperatura e da composição do solvente na solubilidade do NaBr em uma mistura de água, metanol e 1-propanol. A proporção de massa de água: 1-propanol foi fixada em 1:1. Os símbolos são dados experimentais enquanto as linhas são resultados de simulação. (—◇) 10 °C; (---△) 30 °C; (- · · ○) 60 °C.

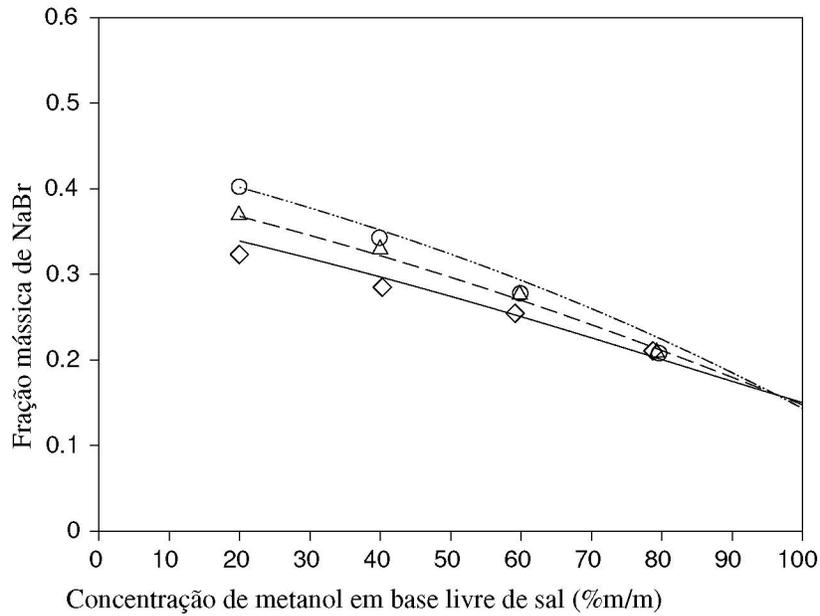


Figura 6: Efeito da temperatura e da composição do solvente na solubilidade do NaBr em uma mistura de água, metanol e 1-propanol. A proporção de massa de água: 1-propanol foi fixada em 3:1. Os símbolos são dados experimentais enquanto as linhas são resultados de simulação. (—  $\diamond$ ) 10 °C; (---  $\triangle$ ) 30 °C; (- · ·  $\circ$ ) 60 °C.

O erro percentual médio entre os dados experimentais e calculados (4.0 %) foi obtido pela Eq. 5:

$$epm = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{|w_i^{calc} - w_i^{exp}|}{w_i^{exp}} \right) \quad (5)$$

onde  $N$  é o número de dados experimentais enquanto que  $w_i^{calc}$  e  $w_i^{exp}$  são as solubilidades (fração mássica de NaBr) calculada e experimental no ponto experimental  $i$ , respectivamente.

#### 4. Equilíbrio líquido-líquido e sólido-líquido-líquido

O fenômeno de salting-out é apresentado nas Figs. 7-9, através de diagramas ternários.

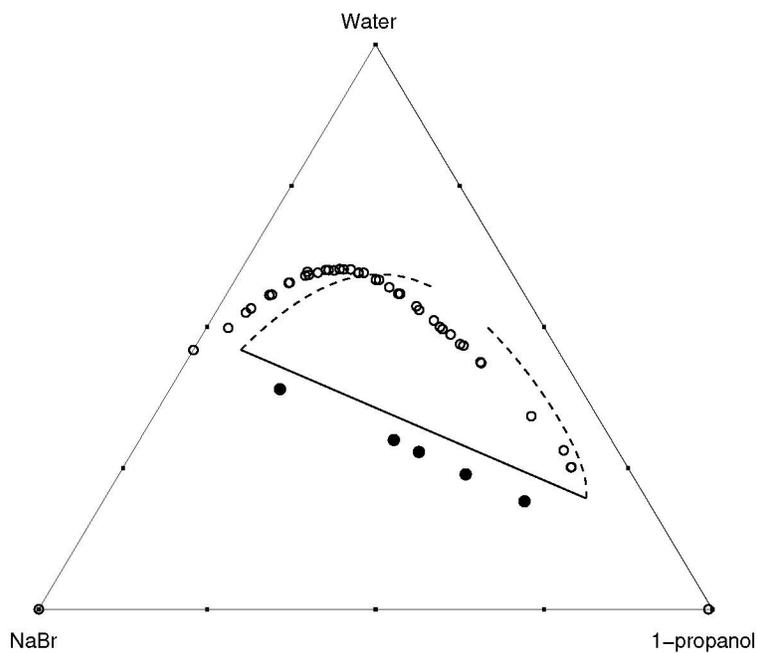


Figura 7: Diagrama de fases do sistema água + 1-propanol + NaBr a 60 °C. Os símbolos são dados experimentais enquanto as linhas são resultados de simulação. (---  $\Delta$ ) interface entre as regiões líquido e líquido-líquido; (—  $\bullet$ ) interface entre as regiões líquido-líquido e sólido-líquido-líquido.

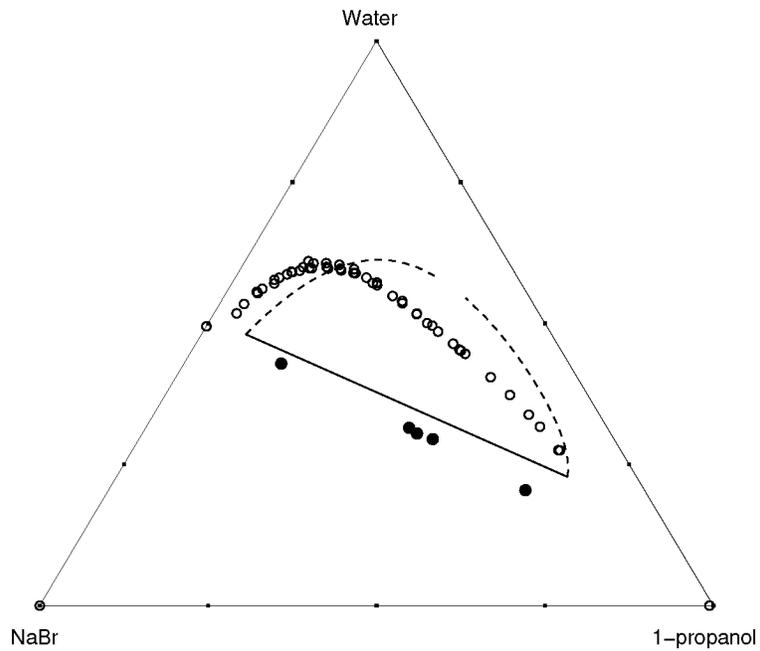


Figura 8: Diagrama de fases do sistema água + 1-propanol + NaBr a 35 °C. Os símbolos são dados experimentais enquanto as linhas são resultados de simulação. (---  $\Delta$ ) interface entre as regiões líquido e líquido-líquido; (—  $\bullet$ ) interface entre as regiões líquido-líquido e sólido-líquido-líquido.

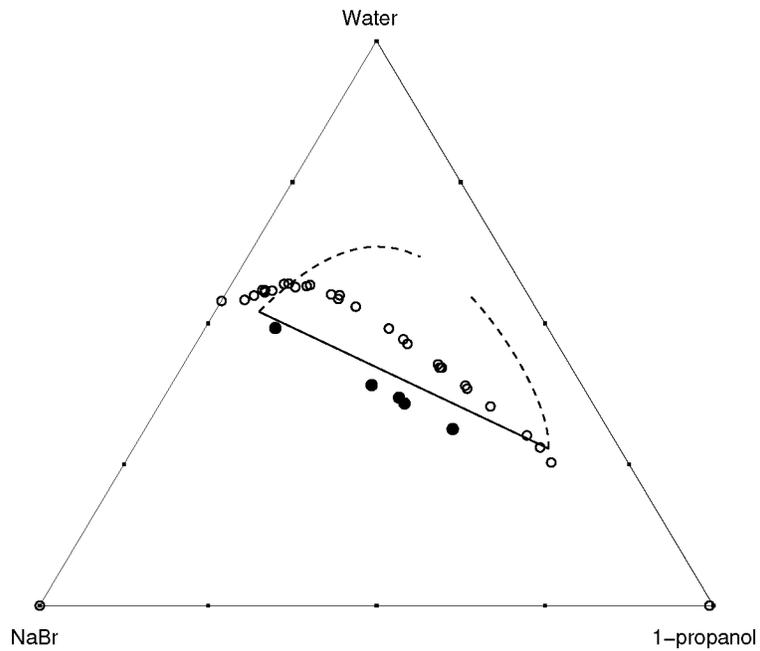


Figura 9: Diagrama de fases do sistema água + 1-propanol + NaBr a 10 °C. Os símbolos são dados experimentais enquanto as linhas são resultados de simulação. (---  $\Delta$ ) interface entre as regiões líquido e líquido-líquido; (—  $\bullet$ ) interface entre as regiões líquido-líquido e sólido-líquido-líquido.

## References

- [1] S. P. Pinho, E. A. Macedo, Solubility of nacl, nabr, and kcl in water, methanol, ethanol, and their mixed solvents, *Journal of Chemical & Engineering Data* 50 (2005) 29–32. [doi:10.1021/je049922y](https://doi.org/10.1021/je049922y).
- [2] Y. Song, C.-C. Chen, Symmetric electrolyte nonrandom two-liquid activity coefficient model, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 7788–7797. [doi:10.1021/ie9004578](https://doi.org/10.1021/ie9004578).
- [3] L. I. Soares, F. Hamerski, H. R. Basso, A. M. Izidoro Junior, L. Koop, M. L. Corazza, F. A. Voll, Liquid-liquid equilibrium of the system glycerolized olive oil + ethanol + glycerol for diacylglycerol enrichment, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 124 (2018) 38–42. [doi:https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.04.020](https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.04.020).
- [4] J. Gmehling, M. Kleiber, B. Kolbe, J. Rarey, *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*, John Wiley & Sons, 2019.
- [5] B. Lone, M. Vinjanampati, Dielectric and conformal studies of 1-propanol and 1-butanol in methanol, *Journal of molecular modeling* 17 (2011) 709–719. [doi:10.1007/s00894-010-0772-y](https://doi.org/10.1007/s00894-010-0772-y).
- [6] R. Robinson, R. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworths, London, 1970.
- [7] R. Sadeghi, B. Jamehbozorg, Effect of temperature on the salting-out effect and phase separation in aqueous solutions of sodium di-hydrogen phosphate and poly(propylene glycol), *Fluid Phase Equilibria* 271 (2008) 13–18. [doi:https://doi.org/10.1016/j.fluid.2008.06.018](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2008.06.018).
- [8] F. Al-Sagheer, M. Hey, Hofmeister anion effects on aqueous solutions of poly(ethylene oxide) studied by attenuated total reflectance ft-ir spectroscopy, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 245 (2004) 99–103. [doi:https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.08.001](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.08.001).