

PREVISÃO DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE MISTURAS CONTENDO ÁGUA –  
HIDROCARBONETO – SAL

Juliana Bregenski Schuhli

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS  
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA  
QUÍMICA.

Aprovada por:

---

Prof. Angela Maria Cohen Uller, Dr.Ing.

---

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

---

Prof. Príamo Albuquerque Melo Junior, D.Sc.

---

Prof. Sílvio Alexandre Beisl Vieira de Melo, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
OUTUBRO DE 2007

SCHUHLI, JULIANA BREGENSKI

Previsão de equilíbrio líquido-vapor de misturas contendo água – hidrocarboneto – sal  
[Rio de Janeiro] 2007

I, 67 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Química, 2007)

Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Equilíbrio líquido-vapor
2. Eletrólito
3. Água produzida de petróleo

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

*Ao meu filho, que me mostrou que podemos ir muito  
mais longe depois de pensar que não se pode mais*

# Agradecimentos

À PETROBRAS, por investir na formação de seus profissionais.

A Angela Uller e Fernando Pellegrini, pelo conhecimento transmitido e, sobretudo, pela compreensão.

Aos meus pais, responsáveis pela minha educação escolar e moral, por me ajudarem a crescer em sabedoria, idade e graça. Aos meus irmãos, que me ensinaram a conviver com as diferenças, e a gostar delas.

A Cassiano e Luiz Pan, que me ensinam todos os dias o prazer das pequenas coisas da vida. Aos Achincalhados, por me ensinarem que aproveitar a vida e ter sucesso profissional são coisas complementares, e não-excludentes. A Luciana, Bianca, Diego, Klaus e Viviane, porque bons amigos são a família que nos permitiram escolher. A Rafael Noac, que me ensinou o valor do companheirismo, *mahalo nui loa*.

A Deus, que muitas vezes me carregou no colo, e sem o qual eu não chegaria até aqui.

Por fim, a todos os que passaram pela minha vida, pelo que cada um conseguiu contribuir para meu crescimento.

*“Pintou estrelas no muro, e teve o céu  
ao alcance das mãos.”*

*Helena Kolody*

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

PREVISÃO DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE MISTURAS CONTENDO ÁGUA –  
HIDROCARBONETO – SAL

Juliana Bregenski Schuhli

Outubro/2007

Orientadores: Angela Maria Uller  
Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Programa: Engenharia Química

A modelagem do equilíbrio líquido-vapor de uma mistura contendo água – hidrocarboneto – sais é importante etapa na otimização de plantas de dessalinização por processo térmico voltadas ao tratamento da água produzida de petróleo. Neste trabalho, o modelo UNIFAC estendido para eletrólitos foi escolhido para calcular o coeficiente de atividade da água e do hidrocarboneto, a fim de permitir utilizar a abordagem  $\gamma - \phi$  para a determinação do equilíbrio líquido-vapor. Os parâmetros de interação entre os grupos constituintes dos hidrocarbonetos  $CH_2$ ,  $ACH$  e  $ACCH_2$  e os grupos dos compostos eletrolíticos  $Na^+$  e  $Cl^-$  foram estimados neste trabalho. Durante o trabalho, foi observado que não só os parâmetros de interação entre grupos, mas também os parâmetros de superfície e volume dos íons são importantes para a abordagem UNIFAC. A abordagem pseudo-experimental de Setschenow, que mostra a influência da presença de sal no coeficiente de atividade do hidrocarboneto na água, foi selecionada para representar dados experimentais, uma vez que dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas contendo água – hidrocarboneto – sal não foram encontrados na literatura com a precisão necessária à estimação de parâmetros. Com a metodologia desenvolvida, foi possível prever o comportamento da mistura Água – Benzeno –  $NaCl$ , evidenciando o efeito *salting-out* do sal tanto na fase aquosa, diminuindo a solubilidade do benzeno na água, quanto na fase vapor, aumentando a fração do hidrocarboneto nesta.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

VAPOR-LIQUID EQUILIBRIA OF MIXTURES CONTAINING WATER –  
HYDROCARBON - SALT

Juliana Bregenski Schuhli

October/2007

Advisors: Angela Maria Uller  
Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Department: Chemical Engineering

Vapor-liquid equilibria of a mixture containing water – hydrocarbon – salt has great importance for modeling produced water desalting plants. This work aims to use UNIFAC model extended to electrolyte in order to determine activity coefficient for water and hydrocarbon. To allow the UNIFAC methodology, interactions parameters for groups  $CH_2$ ,  $ACH$ ,  $ACCH_2$ ,  $Na^+$  and  $Cl^-$  were estimated. Surface and volume parameters for ions were adjusted in this work, and an analysis showed that these parameters have great influence on UNIFAC model. Setschenow equation, which mathematically describes the effect of salts in the activity coefficient of hydrocarbons in water, was used like semi-empirical data, due to the lack of good vapor-liquid experimental data concerning the water – hydrocarbon – salt mixture. The UNIFAC model extended for electrolyte, using parameters estimated during this work, was used to determine the influence of  $NaCl$  in a water – benzene mixture, showing the salting-out effect both in liquid and vapor phases: salts decrease the solubility of benzene in water and increase its partial pressure at the vapor phase.

# Sumário

<b>1. Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Motivação.....	1
1.2 Descrição do trabalho.....	5
<b>2. Revisão Teórica e Bibliográfica</b>	<b>6</b>
2.1 O efeito de espécies iônicas no cálculo do coeficiente de atividade....	7
2.2 Modelos para cálculo do coeficiente de atividade para soluções eletrolíticas.....	11
2.3 Modelos para cálculo do coeficiente de atividade para soluções eletrolíticas focados em contribuição de grupos .....	15
2.4 Modelagem Setschenow.....	22
<b>3. Metodologia</b>	<b>27</b>
3.1 Método tradicional de estimação de parâmetros de interação binária para modelo UNIFAC.....	27
3.2 Metodologia proposta para estimação de parâmetros de interação binária para modelo UNIFAC.....	29
3.3 Seleção de sistemas para estudo .....	31
<b>4. Resultados obtidos</b>	<b>34</b>
4.1 Cálculo da constante de Setschenow a partir do modelo UNIFAC utilizando o Ternário 1 (água – n-Hexano – <i>NaCl</i> ).....	35
4.2 Estimação dos novos parâmetros de interação binária.....	39
4.2.1 Ternário 2: Água – Benzeno – <i>NaCl</i> .....	39
4.2.2 Ternário 3: Água – o-Xileno – <i>NaCl</i> .....	40
4.2.3 Resumo dos parâmetros obtidos.....	40
4.3 Validação da metodologia.....	42
4.3 Estimação de equilíbrio líquido-vapor.....	43

<b>5. Conclusões e Sugestões</b>	<b>46</b>
5.1 Conclusões.....	46
5.2 Sugestões.....	47
<b>Apêndice A: UNIFAC Tradicional</b>	<b>49</b>
<b>Apêndice B: Propriedades dos compostos</b>	<b>55</b>
<b>Apêndice C: Parâmetros originais de KIKIC <i>et al.</i> (1991)</b>	<b>57</b>
<b>Apêndice D: Cálculo da composição molar</b>	<b>58</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>60</b>

# Nomenclatura

$A$	Parâmetro para modelo UNIFAC modificado por MACEDO <i>et al.</i> (1990)
$A^{DH}$	Coeficiente de Debye-Hückel
$a_{mk}$	Parâmetro de interação entre os grupos m e k
$B$	Parâmetro para modelo UNIFAC modificado por MACEDO <i>et al.</i> (1990)
$C_i^0, C_i$	Concentração do composto $i$ em água destilada e em solução salina
$C_E$	Concentração de eletrólito (eqg/L)
$C_E^{ppm}$	Concentração de eletrólito (mg/L)
$D$	Número de diluição de uma solução a partir da concentração de saturação
$d_b$	Diâmetro do íon $b$
$d_i$	Densidade do composto puro $i$
$d_S$	Densidade da mistura de solventes
$e_{ki}$	Parâmetro para cálculo do coeficiente de atividade no modelo UNIFAC (FREDESLUND <i>et al.</i> , 1977)
$F$	Função objetivo
$F^*$	Função objetivo modificada
$G_i^E$	Energia livre de Gibbs em excesso do composto $i$
$I$	Força iônica da solução
$J_i$	Parâmetro para cálculo do coeficiente de atividade no modelo UNIFAC (FREDESLUND <i>et al.</i> , 1977)
$L_i$	Parâmetro para cálculo do coeficiente de atividade no modelo UNIFAC (FREDESLUND <i>et al.</i> , 1977)
$m_i$	Molalidade do composto $i$
$M_i$	Massa molecular do composto $i$ (g/mol)
$NDP$	Número de pontos pseudo-experimentais
$Nh_k$	Número de hidratação do grupo $k$
$n_i$	Número total de moles do componente $i$
$P$	Pressão total do sistema
$P_i^{SAT}$	Pressão de saturação do componente $i$
$p_i^0, p_i$	Pressão parcial do composto $i$ em água destilada e em solução salina
$q_i$	Parâmetro para cálculo do coeficiente de atividade no modelo UNIFAC (FREDESLUND <i>et al.</i> , 1977)
$Q_k$	Parâmetro de superfície do grupo $k$

$Q_k^H$	Parâmetro de superfície do grupo $k$ modificado pela teoria da hidratação iônica
$r^2$	Coeficiente de correlação
$r_i$	Parâmetro para cálculo do coeficiente de atividade no modelo UNIFAC (FREDESLUND <i>et al.</i> , 1977)
$R_k$	Parâmetro de volume do grupo $k$
$R_k^H$	Parâmetro de volume do grupo $k$ modificado pela teoria da hidratação iônica
$s_k$	Parâmetro para cálculo do coeficiente de atividade no modelo UNIFAC (FREDESLUND <i>et al.</i> , 1977)
$S_i^0, S_i$	Solubilidade do composto $i$ em água destilada e em solução salina, em fração molar
$T$	Temperatura
$x_i$	Fração molar do componente $i$ na fase líquida
$x_i'$	Fração molar do composto $i$ em solução isenta de sal
$y_i$	Fração molar do componente $i$ na fase vapor
$z_+, z_-$	Carga elétrica de cátion e ânion, respectivamente

#### Constantes

$e$	Carga do elétron
$k$	Constante de Boltzmann
$N_A$	Número de Avogadro
$R$	Constante dos gases ideais

#### Símbolos Gregos

$\alpha$	Constante empírica do modelo de PITZER e MAYORGA (1973)
$\beta_{ik}$	Parâmetro para cálculo do coeficiente de atividade no modelo UNIFAC (FREDESLUND <i>et al.</i> , 1977)
$\beta_{MX}$	Parâmetro de interação para modelo proposto por GUGGENHEIM (1935)
$\beta^{(0)}, \beta^{(1)}$	Parâmetros de interação para modelo proposto por PITZER (1973)
$\chi_i^0, \chi_i$	Coeficiente de Bunsen do composto $i$ em água destilada e em solução salina
$\varepsilon$	Constante dielétrica
$E$	Erro percentual
$\gamma_i^{CB}, \gamma_i^{RS}$	Parcela combinatorial e residual, respectivamente, do coeficiente de atividade do composto $i$
$\gamma_i^{DH}$	Parcela do coeficiente de atividade do composto $i$ segundo modelo DEBYE e HUCKEL (1923)
$\gamma_i^{IW}$	Parcela do coeficiente de atividade do composto $i$ devido às interações íon – água, do modelo de MING e RUSSEL (2002)
$\gamma_i^{LR}$	Parcela do coeficiente de atividade do composto $i$ devido às interações de longo alcance

$\gamma_i^{OI}$	Parcela do coeficiente de atividade do composto $i$ devido às interações solvente orgânico – íon, do modelo de MING e RUSSEL (2002)
$\gamma_i^{OW}$	Parcela do coeficiente de atividade do composto $i$ devido às interações solvente orgânico – água, do modelo de MING e RUSSEL (2002)
$\gamma_i^{SR}$	Parcela do coeficiente de atividade do composto $i$ devido às interações de curto alcance
$\gamma_i^{UNIFAC}$	Parcela do coeficiente de atividade do composto $i$ segundo modelo UNIFAC (FREDESLUND et al., 1977)
$\gamma_i^0, \gamma_i$	Coefficiente de atividade do composto $i$ , sendo $i$ em escala fração molar, em água destilada e em solução salina
$\gamma_i^\infty$	Coefficiente de atividade do composto $i$ a diluição infinita
$\kappa_E$	Parâmetro de <i>salting-out</i>
$\kappa_{NE}$	Parâmetro de interação entre compostos não-eletrolíticos
$K_S$	Constante de Setschenow, em eqg/L
$\nu_k^{(j)}$	Número de grupos $k$ presentes na molécula $j$
$\theta_k$	Parâmetro para cálculo do coeficiente de atividade no modelo UNIFAC (FREDESLUND et al., 1977)
$\tau_{mk}$	Parâmetro para cálculo do coeficiente de atividade no modelo UNIFAC (FREDESLUND et al., 1977)

#### Subscritos

$b$	Íon
$E$	Composto eletrolítico
$HC$	Hidrocarboneto
$i$	Composto químico
$NE$	Composto não-eletrolítico
$W$	Água

#### Sobrescrito

$CALC$	Dado calculado
$EXP$	Dado experimental ou pseudo-experimental

# Capítulo I

## Introdução

### 1.1 Motivação

Durante a vida produtiva de um poço de petróleo, chega sempre o momento em que uma quantidade grande de água começa a ser produzida junto com o petróleo, seja pelas próprias condições do reservatório ou como consequência da injeção de água no processo de recuperação secundária do poço. A quantidade desta água produzida junto com o petróleo aumenta à medida que o poço chega ao fim de sua vida produtiva. Dados internos da Petrobras indicam que, para cada m<sup>3</sup> de óleo produzido, é produzido 1,1 m<sup>3</sup> de água salobra.

A água produzida, depois de separada do petróleo e tratada, tem como destino principal o descarte em corpos receptores da natureza. A reinjeção da água produzida em zonas produtoras de petróleo como método de recuperação secundária é uma solução ao descarte, porém a tecnologia ainda não está totalmente desenvolvida.

Nos últimos 10 anos, entretanto, o reúso da água produzida junto com o petróleo tem sido estudado, a fim de eliminar o efluente e destinar água para fins mais nobres, como, por exemplo, geração de vapor (KOREN e NADAV, 1994), uso industrial, irrigação e potabilidade (SIRIVEDHIN *et al.*, 2004). A utilização da água produzida na geração de vapor, por exemplo, tem como vantagens não só a eliminação do descarte de efluentes, mas também a “economia” da água atualmente utilizada para geração de vapor, água esta que pode ser proveniente de um aquífero ou de rede de água tratada e, portanto, de excelente qualidade.

A viabilidade do reúso da água produzida, entretanto, depende da retirada dos seus contaminantes. O efluente pode apresentar até quatro vezes a salinidade da água do mar, além de conter compostos orgânicos (resíduos de óleo) e material particulado, dependendo do poço produtor. Por outro lado, os limites máximos de contaminantes na água para reúso são estipulados por legislações, e variam de acordo com a finalidade do reúso (irrigação, potabilização, geração de vapor). O sal é o principal contaminante da água produzida de petróleo (HUM *et al.*, 2005), e principal empecilho para seu reúso.

A dessalinização térmica da água produzida de petróleo, processo mostrado esquematicamente na Figura 1, vem sendo apontada como uma das soluções para viabilizar a diminuição da salinidade do efluente e assim possibilitar seu reúso.

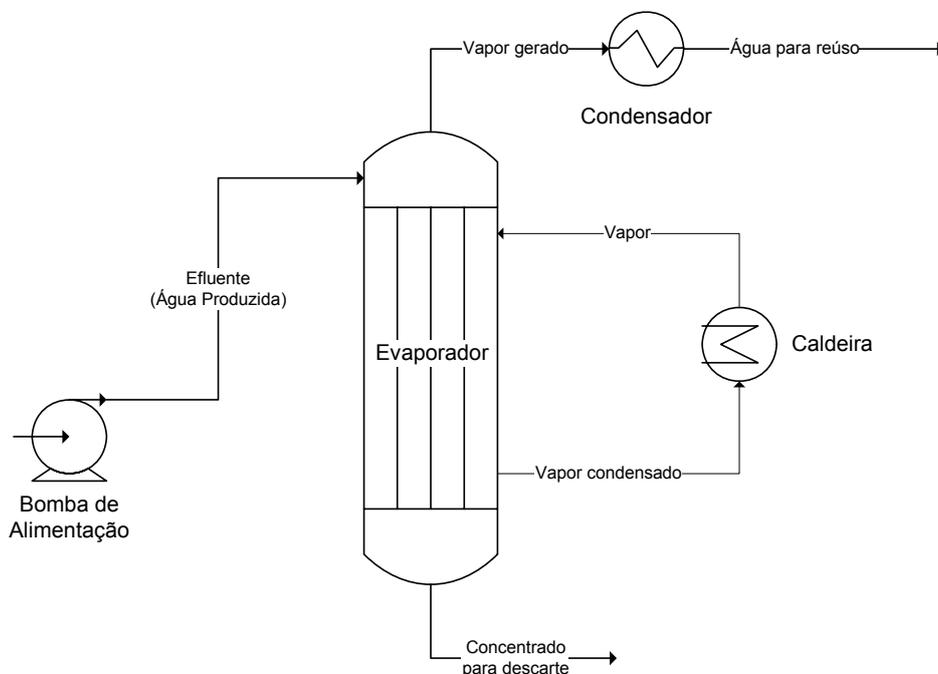


Figura 1 – Representação esquemática de um processo de dessalinização térmica para água produzida de petróleo

O processo é caracterizado como um complexo equilíbrio de fases líquido-vapor, contendo espécies eletrolíticas, e a otimização de uma operação como essa requer um modelo termodinâmico capaz de descrever esse equilíbrio. Outras operações industriais que necessitam de modelos termodinâmicos com eletrólitos são (ANDERKO *et al.*, 2002):

- Processos de separação, tais como cristalização, destilação extrativa, dessalinização e purificação de proteínas;

- Aplicações relacionadas ao meio ambiente, tais como tratamento de gás e tratamento de efluentes;
- Processos eletroquímicos, tais como corrosão e eletrólise;
- Tecnologias supercríticas incluindo a destruição de agentes nocivos;
- Problemas relacionados à indústria de exploração e produção de óleo e gás, tais como incrustação em poços produtores e formação de hidratos;
- Processos relacionados à hidrometalurgia.

A modelagem do equilíbrio termodinâmico líquido-vapor de sistemas eletrolíticos vem sendo desenvolvida há algumas décadas, inicialmente contemplando misturas de um solvente e um sal, sendo a seguir estendida para mistura com múltiplos sais e atualmente para misturas com múltiplos solventes e múltiplos sais. Modelos termodinâmicos envolvendo mistura de solventes foram apontados por ANDERKO *et al.* (2002) como uma das lacunas da termodinâmica de soluções eletrolíticas, juntamente com modelos termodinâmicos para soluções eletrolíticas envolvendo condições supercríticas e altas temperaturas e modelos de propriedades de transporte em sistemas concentrados.

Para operações a baixas pressões, a modelagem mais clássica considera fase vapor ideal (coeficiente de fugacidade igual a 1) e o desvio da idealidade da fase líquida representado pelo coeficiente de atividade, conforme Equação 1.

$$\gamma_i \cdot x_i \cdot P_i^{SAT} = y_i \cdot P \quad (1)$$

A presença de espécies eletrolíticas na fase aquosa altera o cálculo do coeficiente de atividade dos compostos em solução, devido às fortes interações que os compostos eletrolíticos têm com as moléculas polares, como água.

Ao longo dos anos, muitos modelos termodinâmicos, empíricos e semi-empíricos, vêm sendo desenvolvidos a fim de se modelar o cálculo do coeficiente de atividade de compostos em soluções eletrolíticas (ANDERKO *et al.*, 2002). Um dos modelos para coeficiente de atividade é baseado no modelo termodinâmico UNIFAC. Este modelo termodinâmico não podia ser aplicado, em sua origem, a soluções eletrolíticas, mas KIKIC *et al.* (1991) estenderam o uso do modelo UNIFAC para soluções que continham íons, aplicando duas principais alterações:

- Consideração das interações de longo alcance, que passam a existir devido à presença de íons em solução;
- Estimação dos parâmetros de interação entre íons e outros grupos funcionais constituintes das moléculas dos compostos não-eletrólíticos.

Diversos estudos abordaram o uso do modelo UNIFAC estendido para eletrólito, estimando novos parâmetros de interação para íon e grupos funcionais e assim ampliando a possibilidade de uso da abordagem UNIFAC estendida para eletrólito. A inexistência, entretanto, de parâmetros de interação entre o grupo *ACH* (que representa Carbono de anel aromático) e íons, e entre o grupo *ACCH<sub>2</sub>* (que representa um Carbono alifático ligado a um Carbono de anel aromático) e íons, impede o uso do modelo UNIFAC para representar o equilíbrio líquido-vapor de soluções eletrólíticas tais como a água produzida de petróleo, uma vez que este tipo de efluente contém, além de compostos alifáticos, representados pelos grupos *CH<sub>3</sub>*, *CH<sub>2</sub>* e *CH*, uma grande quantidade de compostos aromáticos, tal como o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno. Diversos trabalhos já foram publicados aplicando o modelo UNIFAC para sistemas contendo espécies eletrólíticas e compostos orgânicos, mas os orgânicos contemplados consistiam em grupos oxigenados de interesse da área de aerossóis, e não orgânicos aromáticos (ERDAKOS *et al.*, 2006a, ERDAKOS *et al.*, 2006b, CHANG e PANKOW, 2006, RAATIKAINEN e LAAKSONEN, 2005, MING e RUSSELL, 2002).

Estudos envolvendo o equilíbrio de fases de misturas contendo água – hidrocarbonetos – sais são comuns a altas temperaturas e altas pressões, condições encontradas dentro dos reservatórios de petróleo. Nestes casos, o equilíbrio de fases é comumente representado por equações de estado (BENNETT e LARTER, 1997).

A ausência de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de misturas água - hidrocarboneto – sal pode ter sido até a atualidade o limitante para que os parâmetros de interação do modelo UNIFAC fossem estimados. Tais dados experimentais são de difícil aquisição, uma vez que envolvem soluções diluídas de hidrocarboneto em água salina. Na tentativa de superar estas limitações, é proposta neste trabalho a utilização de dados pseudo-experimentais para a estimação de novos parâmetros de interação. Com estes dados, 4 novos parâmetros de interação são obtidos, envolvendo os grupos *ACH* e *ACCH<sub>2</sub>*, possibilitando o uso da abordagem UNIFAC estendida para eletrólito para o cálculo do comportamento de fases de misturas representativas da

água salina contaminada com hidrocarbonetos. Parâmetros de interação envolvendo o grupo  $CH_2$  e íons são reestimados neste trabalho.

A determinação dos parâmetros de interação binária supracitados possibilita o uso do modelo UNIFAC para cálculo do coeficiente de atividade de soluções de hidrocarboneto em soluções salinas, sendo fundamental para a otimização de processos evaporativos da água produzida de petróleo.

## 1.2 Descrição do trabalho

Este trabalho é dividido nos seguintes capítulos:

- Capítulo II: apresenta uma revisão bibliográfica e teórica envolvendo os principais modelos termodinâmicos para cálculo de coeficiente de atividade de soluções eletrolíticas;
- Capítulo III: apresenta a metodologia de cálculo utilizada neste trabalho, abordando a modelagem UNIFAC estendida para eletrólito e a metodologia de cálculo da composição da fase líquida, utilizando a abordagem pseudo-experimental baseada na Equação de Setschenow;
- Capítulo IV: traz os resultados obtidos das estimações de parâmetro, incluindo a previsão do equilíbrio líquido-vapor para o sistema Água – Benzeno – NaCl;
- Capítulo V: finaliza o trabalho, apresentando as suas conclusões e sugestões para futuros desdobramentos.

# Capítulo 2

## Revisão Teórica e Bibliográfica

Este capítulo visa apresentar os conceitos envolvidos na teoria de soluções eletrolíticas, e está dividido da seguinte forma:

- Primeiramente, será apresentada uma explanação sobre os efeitos de espécies iônicas nas propriedades das soluções;
- A segunda parte contempla uma revisão sobre os métodos de cálculo de coeficiente de atividade para soluções eletrolíticas, fazendo um breve histórico dos modelos desenvolvidos;
- A terceira parte foca nos modelos de contribuição de grupo para eletrólitos, abordagem que será utilizada neste estudo;
- A quarta parte traz a teoria sobre a abordagem Setschenow sobre a influência dos sais em mistura de solventes, que será utilizada neste estudo para a obtenção dos dados pseudo-experimentais necessários à estimação dos parâmetros do modelo UNIFAC;
- Por fim, conclusões parciais do capítulo, mostrando as lacunas tecnológicas da área de termodinâmica de eletrólitos.

## 2.1 O efeito de espécies iônicas no cálculo do coeficiente de atividade

O coeficiente de atividade  $\gamma_i$  de um composto  $i$  em uma mistura é função das condições de pressão, temperatura e concentrações dos componentes, sendo relacionado com a energia livre de Gibbs em Excesso, ( $G_i^E$ ), pela Equação 2:

$$RT \ln \gamma_i = \left. \frac{\partial G_i^E}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_{i \neq j}} \quad (2)$$

Diversos trabalhos sobre modelos termodinâmicos para cálculo do coeficiente de atividade em misturas não-eletrolíticas a partir da energia livre de Gibbs em excesso estão disponíveis na literatura, e os mais clássicos estão listados na Tabela 1.

A presença de espécies eletricamente carregadas em uma solução faz com que outros tipos de interação tenham que ser consideradas, e não somente as interações molécula-molécula, como nos modelos tradicionais. LI *et al.* (1994) citam a presença das seguintes interações:

- I: interações entre íons devido às forças eletrostáticas de Coulomb;
- II: interações tipo dipolo induzido entre íons;
- III: interações tipo dipolo induzido entre íon-molécula;
- IV: Interações de dispersão entre íon-íon, íon-molécula e molécula-molécula;
- V: interações de repulsão entre íon-íon, íon-molécula e molécula-molécula.

As interações do tipo I e II dependem exclusivamente dos compostos iônicos, e são consideradas interações de longo alcance. As interações IV e V, por sua vez, são denominadas interações de curto alcance, e as do tipo III são classificadas como médio alcance.

Tabela 1 – Modelos clássicos para cálculo de coeficiente de atividade para misturas não-eletrolíticas

Modelo	Ano	Característica	Propriedades dos componentes puros	Restrição
Margules	1895	Expansão polinomial de $G^E$	$P^{SAT}$ , 3 parâmetros de interação por binário	Não extrapolar fora do range dos parâmetros fitados, principalmente temperatura
Redlich & Kister	1948	Forma mais popular da equação de Margules	$P^{SAT}$ , 3 parâmetros de interação por binário	Não extrapolar fora do range dos parâmetros fitados
van Laar	1910	Expansão da $G^E$ desconsiderando termos de terceira e quarta ordem	$P^{SAT}$ , 2 parâmetros de interação por binário	Componentes similares quimicamente
Solução regular	1970	Cálculo de $G^E$ considerando forças intermoleculares de atração	$P^{SAT}$ , volume molar líquido, solubilidade	Não recomendado para soluções polares ou contendo fluorocarbonos
Flory-Huggins	1942	Extensão da solução regular para moléculas que diferem em tamanho	$P^{SAT}$ , volume molar líquido, solubilidade	Recomendado para soluções de compostos similares que diferem somente em tamanho
Wilson	1964	Primeiro modelo a usar método de composição local	$P^{SAT}$ , volume molar líquido, 2 parâmetros de interação por binário	Indicado para misturas polares; não indicado para equilíbrio líquido-líquido
NRTL (Non-Random Two-Liquid)	1968	Expansão do conceito de composição local para equilíbrio líquido-líquido	$P^{SAT}$ , 3 parâmetros de interação por binário	Usado para misturas altamente não ideais e sistemas parcialmente miscíveis
UNIQUAC (Universal quasi-chemical)	1975	Baseado em princípios Baseados em estatísticos e mecânicos; divide interações em combinatorial (parâmetros de forma das moléculas) e residual (interações)	$P^{SAT}$ , volume e área de van der Waals, 2 parâmetros de interação por binário	Misturas não eletrolíticas polares ou não polares e sistemas parcialmente miscíveis
UNIFAC (Universal Functional Activity Coefficient)	1975	Utiliza método de contribuição de grupos, representando também as interações em combinatorial e residual	$P^{SAT}$ , volume e área de van der Waals, 1 parâmetro de interação por binário	P<10atm, T<300°F, abaixo ponto crítico

O comportamento essencial que distingue componentes eletrolíticos dos não-eletrolíticos é que os eletrólitos dissociam-se formando cátions e ânions, isto é, partículas eletricamente carregadas, tal como observou Arrhenius em 1887 (LEWIS e RANDALL, 1961). Este comportamento é refletido nas propriedades das soluções como a capacidade para a condução da corrente elétrica, depressão da pressão de vapor e maior pressão osmótica com relação a que seria esperada se os sais dissolvidos permanecessem associados.

Mesmo em baixas concentrações, YAN *et al.* (1999) citam que os componentes dissociados fazem com que haja fortes desvios da idealidade, alterando propriedades físicas das soluções como ponto de ebulição, solubilidade mútua ou volatilidade.

A magnitude desses efeitos depende da solubilidade do sal na mistura de *solventes* e de sua concentração. Em alguns casos, PEREYRA e DE LA OSSA (2001) citam que o efeito do sal é tão intenso que produz a inversão de volatilidade do sistema, como é o caso da mistura Água – Ácido Acético –  $\text{CaCl}_2$  para concentrações mássicas de sal maiores que 10%.

O efeito da presença de sais na solubilidade de compostos não eletrolíticos em água é citado na literatura como efeito *salting-in* – *salting-out*. O efeito *salting-in* é evidenciado quando a solubilidade do composto não eletrolítico aumenta em uma solução salina, em relação à sua solubilidade em água pura. Além de aumentar a solubilidade do componente não-eletrolítico, o efeito *salting-in* é observado em outras propriedades macroscópicas do sistema, tais como diminuição da pressão de vapor do componente não-eletrolítico e diminuição do coeficiente de atividade do componente não-eletrolítico. De maneira oposta, diz-se que um sal tem efeito *salting-out* em um composto não eletrolítico quando a solubilidade deste diminui na solução salina, em relação à sua solubilidade em água pura. A Figura 2 mostra o efeito de diversos compostos eletrolíticos na solubilidade do benzeno em água: compostos eletrolíticos tais como  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ ,  $\text{HClO}_4$  e  $\text{KO}_2\text{C}_7\text{H}_5$  aumentam a solubilidade do benzeno na solução eletrolítica ( $S_{\text{benzeno}}$ ), em relação à solubilidade do benzeno em água pura ( $S_{\text{benzeno}}^0$ ). A fim de poder mostrar o efeito de diversos compostos eletrolíticos na solubilidade do benzeno em um mesmo gráfico, é comum colocar no eixo x o valor da concentração do sal e no eixo y o valor de  $\log\left(\frac{S_{\text{benzeno}}}{S_{\text{benzeno}}^0}\right)$ , como mostrado na Figura 2.

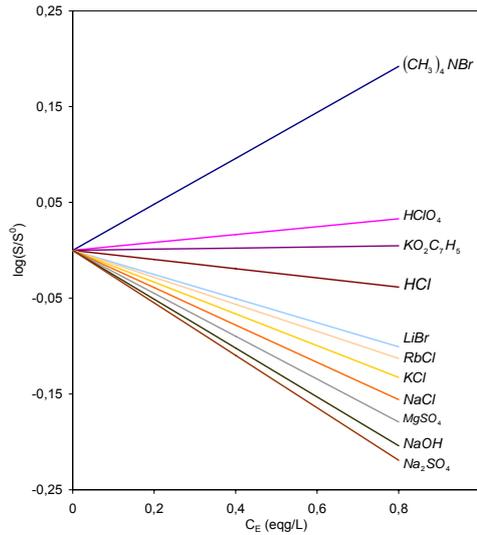


Figura 2 – Influência de diversos sais na solubilidade do Benzeno em água, a partir da Constante de Setschenow (LONG e McDEVIT, 1952, XIE *et al.*, 1997)

SETSCHENOW (1889, *apud* CLEVER, 1983) mediu a variação da solubilidade do  $\text{CO}_2$  em água e em soluções salinas, relacionando a variação da solubilidade e a concentração de sais através da Equação 3. LONG e McDEVIT (1952) mostraram que a relação logarítmica pode ser estendida para outras propriedades do sistema, de acordo com a Equação 4, na qual o sub-índice  $i$  refere-se ao componente não-eletrolítico em solução na água. Cada equação deve ser utilizada convenientemente de acordo com o tipo de dado experimental disponível. O valor da Constante de Setschenow,  $K_s$ , entretanto, é o mesmo, independente da variável macroscópica (solubilidade, concentração, pressão parcial de vapor ou coeficiente de atividade) utilizada para a determinação da mesma.

$$\log\left(\frac{S_i^0}{S_i}\right) = K_s C_E \quad (3)$$

$$\log\left(\frac{S_i^0}{S_i}\right) = \log\left(\frac{C_i^0}{C_i}\right) = \log\left(\frac{p_i}{p_i^0}\right) = \log\left(\frac{\gamma_i}{\gamma_i^0}\right) = K_s C_E \quad (4)$$

## 2.2 Modelos para cálculo de coeficiente de atividade para soluções eletrolíticas

A primeira constatação da importância das forças interiônicas no coeficiente de atividade de uma solução líquida foi feita em 1923, quando o engenheiro eletricitista alemão Peter Debye e seu assistente, o físico alemão Erich Hückel notaram fortes desvios da idealidade sofridos por estas soluções em relação à lei de Henry. As observações levaram à publicação, em 1923, da teoria de Debye-Hückel (DEBYE e HÜCKEL, 1923, *apud* PESSOA, 1992) para soluções eletrolíticas, a partir da qual foi possível calcular o coeficiente de atividade do composto iônico  $b$  em uma solução a diluição infinita:

$$\ln(\gamma_b) = -A^{DH} \frac{|z_+ \cdot z_-| \cdot I^{1/2}}{1 + d_b \cdot I^{1/2}} \quad (5)$$

Na Equação 5, a constante  $A^{DH}$  é conhecido como coeficiente de Debye-Hückel, dado pela Equação 6.

$$A^{DH} = \frac{1}{\ln 10} \left[ \frac{e}{(\epsilon k T)^{0.5}} \right]^3 \left( \frac{2\pi d_i N_A}{1000} \right)^{0.5} \quad (6)$$

PESSOA (1992) cita que esta equação é restrita para soluções diluídas, de até 0,001 molal, e considera somente as interações de longo alcance provenientes das interações íon-íon.

GUGGENHEIM (1935, *apud* PITZER, 1973) incorporou ao modelo de Debye-Hückel um termo para representar as interações tipo III, interações de curto alcance entre espécies iônicas, mas considerando somente as interações entre íons de cargas opostas. O termo proposto por Guggenheim é baseado na teoria termodinâmica estatística. A interação de curto alcance foi representada por uma expansão virial, com o parâmetro de interação  $\beta_{MX}$  constante a  $P$  e  $T$  fixos. Para eletrólitos 1:1 a equação do coeficiente de atividade fica conforme a Equação 7, onde  $m$  é a molalidade.

$$\ln \gamma_b = \ln \gamma_b^{DH} + 2\beta_{MX} m_b \quad (7)$$

Esta modelagem representa bem os dados de eletrólitos 1:1 em concentrações de até 0,1M (PITZER, 1973).

STOKES e ROBINSON (1948, *apud* LI *et al.*, 1994) utilizaram o conceito de número de hidratação iônico como forma de medir a interação íon-solvente, e incluir assim um termo de interação de curto alcance. A teoria proposta afirma que a concentração de íons na solução é maior que a concentração estequiométrica, uma vez que os íons gerados pelo eletrólito ligam-se às moléculas de água, impedindo que estas atuem como solvente (PAN, 1985). Desta forma, o trabalho quantificou pela primeira vez a influência da interação íon-solvente no cálculo do coeficiente de atividade.

Esta teoria impunha, entretanto, dois grandes inconvenientes: o número de hidratação iônico não era um termo aditivo, complicando os cálculos, e a equação não podia ser utilizada para mistura de eletrólitos. LI *et al.* (1994) revisaram as principais alterações na modelagem termodinâmica de Debye-Hückel, a fim de estender o domínio da equação para soluções concentradas, mas cita que tais modificações tornaram o cálculo do coeficiente de atividade extremamente complexo.

BROMLEY (1973, *apud* PESSOA, 1992) aumentou a faixa de aplicação do modelo proposto por Debye-Hückel, propondo um termo empírico para completar o termo de contribuição tipo III.

$$\ln \gamma_b = \ln \gamma_b^{DH} + \beta_{MX} m_b + \frac{(0,06 + 0,6\beta) |z_+ z_-| I}{1 + \frac{1,5^2}{|z_+ z_-| I}} \quad (8)$$

PITZER (1973) modificou o parâmetro de interação  $\beta_{MX}$  da modelagem de Guggenheim, considerando que a força iônica do meio interfere nas forças de interação binárias de curto alcance. O estudo apresentado estendeu a modelagem de Guggenheim para até 6 molal e múltiplos íons.

$$\beta_{MX} = \beta^{(0)} - \beta^{(1)} \exp(-\alpha I^{1/2}) \quad (9)$$

PITZER e MAYORGA (1973) apresentaram à comunidade científica a primeira tabela com os parâmetros  $\beta^{(0)}$  e  $\beta^{(1)}$  para uma série de compostos iônicos. Dada sua simplicidade, o modelo de Pitzer é até hoje amplamente utilizado para tratamento de

soluções eletrolíticas. O modelo fica, entretanto, restrito a soluções aquosas contendo um ou mais sais, não contemplando casos onde ocorre mistura de solventes. O modelo de Pitzer trata o solvente como um meio contínuo, e não considera, portanto, as interações de curto alcance molécula-molécula e molécula-íon.

CRUZ e RENON (1978, *apud* PESSOA, 1992) propuseram o primeiro modelo para cálculo do coeficiente de atividade dos solventes que considera tanto as interações longo alcance entre íons quanto as interações curto alcance íon-solvente e solvente-solvente. O modelo proposto conciliava um termo Debye-Hückel com o tradicional modelo de composição local NRTL, amplamente utilizado para cálculo de equilíbrio líquido-vapor de misturas não-eletrolíticas.

CHRISTENSEN *et al.* (1983) propuseram a representação das interações de curto alcance através da modelagem UNIQUAC e das interações de longo alcance por Debye-Hückel. O modelo foi estendido para mistura de solventes por SANDER *et al.* (1986).

DALLOS *et al.* (1983) consideraram a solução água – solvente – eletrólito como uma mistura pseudo-binária, propondo um modelo para o cálculo do coeficiente de atividade a diluição infinita através de dois parâmetros:

- Coeficiente de atividade a diluição infinita ( $\gamma_i^\infty$ ) para cada componente da solução na ausência de sais pelo modelo UNIFAC (FREDESLUND *et al.*, 1977);
- Constante de Setschenow  $K_E$  calculado pela teoria de SPT – *Scaled Particle Theory* (MARELLI, 1979)

$$\gamma_{1^*}^\infty = \left( \frac{\gamma_1^\infty}{x_2^\infty} \right) \left( \frac{P_1^{SAT}(2)}{P_1^{SAT}(2^*)} \right) \exp(K_E m_E) \quad (10)$$

A Equação 10 mostra o cálculo do coeficiente de atividade do pseudo-composto não-eletrolítico ( $1^*$ ) em diluição infinita. Na equação,  $P_1^{SAT}(2)$  e  $P_1^{SAT}(2^*)$  representam a pressão de vapor do componente 2 na ausência de sal e a pressão de vapor do componente 2 na solução pseudo-binária, respectivamente.

Com o coeficiente de atividade a diluição infinita, DALLOS *et al.* (1983) calcularam o coeficiente de atividade através da metodologia tradicional UNIQUAC, sendo

necessário ajustar os parâmetros de interação molecular do referido modelo para a solução pseudo-binária. Esta abordagem foi testada frente às misturas anilina + água + ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ou  $\text{NH}_4\text{I}$ ) e metanol + água + ( $\text{NaBr}$  ou  $\text{KCl}$ ), mostrando boa correlação entre os coeficientes de atividade experimental e calculado.

MACEDO *et al.* (1990) utilizaram a modificação de CARDOSO e O'CONNEL (1987) para o termo Debye-Hückel para representar as interações de longo alcance, e a modelagem UNIQUAC de SANDER *et al.* (1986) para os termos de curto alcance, reestimando os parâmetros de interação entre as moléculas.

KIKIC *et al.* (1991) propuseram a utilização do modelo de contribuição de grupos UNIFAC em conjunto com a modelagem Debye-Hückel de MACEDO *et al.* (1990) para representação de misturas eletrolíticas com mistura de solventes. O estudo concluiu que, apesar de os desvios na pressão e fração molar da fase vapor serem maiores que quando se utiliza a modelagem UNIQUAC para eletrólitos, o modelo UNIFAC estendido para eletrólitos apresenta maior flexibilidade que o modelo UNIQUAC, além de possuir parâmetro de interação independentes da concentração.

A termodinâmica de soluções eletrolíticas já foi assunto abordado anteriormente no grupo de Termodinâmica da COPPE / Escola de Química da UFRJ. PESSOA (1992) desenvolveu modelo para sistemas envolvendo água e eletrólitos fracos (ácido, nítrico, clorídrico e sulfúrico) com base no modelo UNIQUAC e uma extensão da equação de estado cúbica Peng-Robinson para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor em sistemas com eletrólitos fortes obtendo bons resultados. TORRES (1996) estudou a sensibilidade do coeficiente de atividade iônico médio frente à variação dos parâmetros geométricos da água, utilizando um modelo para eletrólito com base no modelo UNIQUAC. MELO (1994) propôs uma extensão da equação de estado cúbica Peng-Robinson para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor em sistemas com eletrólitos com base no modelo UNIFAC. SANTOS JUNIOR (2002) mediu dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido e equilíbrio sólido-líquido bem como estudou modelo para eletrólito com base no modelo UNIQUAC. CAMPOS (2005) utilizou a Teoria Química de PRIGOGINE e DEFAY (1954, *apud* CAMPOS, 2005) para representar reações químicas no equilíbrio  $\text{H}_2\text{O-HCl}$ , sistemas com fluidos supercríticos e sistemas com ácido acético.

O modelo UNIFAC tradicional é apresentado no Apêndice A, enfatizando a questão da flexibilidade que este modelo traz. Esta flexibilidade estende-se para o modelo UNIFAC para eletrólitos, e, considerando importante este diferencial, diversos estudos

vêm sendo realizados no intuito de aumentar a faixa de aplicação do modelo UNIFAC para eletrólitos, apresentado pela primeira vez por KIKIC *et al.* (1991), ou mesmo trazendo novas modificações a fim de melhor representar os dados experimentais disponíveis. Estes estudos estão abordados no tópico a seguir.

## 2.3 Modelos para cálculo de coeficiente de atividade para soluções eletrolíticas focados em contribuição de grupos

KIKIC *et al.* (1991) incorporaram um termo de interação de longo alcance ao cálculo do coeficiente de atividade através do modelo UNIFAC tradicional (FREDESLUND *et al.*, 1977), sendo a interação longo alcance representada pela teoria de Debye-Hückel. Desta forma, o coeficiente de atividade do solvente é dado por:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{DH} + \ln \gamma_i^{UNIFAC} \quad (11)$$

O termo correspondente ao modelo UNIFAC é composto por duas parcelas: a parte combinatorial ( $\ln \gamma_i^{CB}$ ), essencialmente geométrica e ligada à diferença de tamanho e formatos dos grupos funcionais que formam as moléculas da mistura, e uma parte residual ( $\ln \gamma_i^{RS}$ ), devido às energias de interação entre os grupos funcionais, conforme Equação 12.

$$\ln \gamma_i^{UNIFAC} = \ln \gamma_i^{CB} + \ln \gamma_i^{RS} \quad (12)$$

A modelagem UNIFAC tradicional (FREDESLUND *et al.*, 1977), utilizada para representar as interações de curto alcance, está explanada no Apêndice A.

Substituindo a Equação 12 na Equação 11, obtém-se a Equação 13.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{DH} + \ln \gamma_i^{CB} + \ln \gamma_i^{RS} \quad (13)$$

A modelagem do termo de longo alcance é a mesma utilizada por MACEDO *et al.* (1990), e representado pela Equação 14, que compreende uma modificação do termo original de Debye-Hückel para considerar a presença de múltiplos solventes.

$$\ln(\gamma_i^{DH}) = \frac{2AM_i d_s}{b^3 d_i} \left[ 1 + b\sqrt{I} - \frac{1}{1 + b\sqrt{I}} - 2\ln(1 + b\sqrt{I}) \right] \quad (14)$$

A densidade da mistura de solvente é dada pela Equação 15, e os parâmetros  $A$  e  $b$  são dados nas Equações 16 e 17, respectivamente.

$$d_s = \frac{\sum_i x'_i M_i}{\sum_i \frac{x'_i M_i}{d_i}} \quad (15)$$

$$A = 1,327757 \cdot 10^5 \sqrt{\frac{d_s}{(\varepsilon T)^3}} \quad (16)$$

$$b = 6,359696 \sqrt{\frac{d_s}{\varepsilon T}} \quad (17)$$

KIKIC *et al.* (1991) estimaram os parâmetros de interação binária entre 5 grupos funcionais ( $CH_2$ ,  $OH$ ,  $CH_3OH$ ,  $H_2O$ ,  $CH_2CO$ ) e 15 íons relacionados na Tabela 2, através de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor conhecidos na época para misturas contendo água, sal e álcool ou cetona como segundo solvente. Os parâmetros de interação íon-íon de mesma carga foram considerados iguais a zero.

Tabela 2 – Cátions e ânions utilizados no estudo de KIKIC *et al.* (1991)

<b>Cátions</b>	$Li^+$	$Na^+$	$K^+$	$Ca^{2+}$	$Ba^{2+}$	$Sr^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Hg^{2+}$
<b>Ânions</b>	$F^-$	$Cl^-$	$Br^-$	$I^-$	$NO_3^-$	$CH_3COO^-$			

Os parâmetros de volume ( $R_\kappa$ ) e superfície ( $Q_\kappa$ ) para os íons já haviam sido tabulados anteriormente por SANDER *et al.* (1986), que calcularam tais parâmetros através do tamanho molecular de cada íon em uma estrutura cristalina a 0 K (ACHARD *et al.*, 1994). Os parâmetros para cátions, entretanto, foram fixados, pois os

parâmetros calculados a partir do tamanho molecular, da ordem de 0,1-0,5, prejudicavam a capacidade de estimação de parâmetros da modelagem UNIQUAC.

Estes parâmetros geométricos são utilizados no modelo UNIFAC tradicional, conforme equações dadas no Apêndice A.

ACHARD *et al.* (1994) utilizaram o modelo UNIFAC modificado por LARSEN *et al.* (1987), que inclui a dependência dos parâmetros de interação dos grupos dos solventes com a temperatura. Os parâmetros de interação íon-solvente, ajustados no trabalho, foram considerados constantes com a temperatura. ACHARD *et al.* (1994) consideraram o efeito da solvatação dos íons no cálculo dos parâmetros geométricos  $R_K$  e  $Q_K$  dos íons, calculados conforme Equações 18 e 19. Nestas equações, o parâmetro  $Nh_k$  representa o número de hidratação do íon, que vem a ser o número de moléculas de água que se agregam ao redor de cada íon, fazendo com que o tamanho da estrutura cristalina final do íon seja maior do que o tamanho do unicamente do íon. Ao se considerar o efeito da solvatação dos íons, são obtidos valores de  $R_K$  e  $Q_K$  maiores, aumentando a capacidade de estimação de parâmetros do modelo UNIFAC.

$$R_K^H = R_K + Nh_k R_{H_2O} \quad (18)$$

$$Q_K^H = Q_K + Nh_k Q_{H_2O} \quad (19)$$

O estudo resultou em desvios menores que o de KIKIC *et al.* (1991).

KURAMOCHI *et al.* (1997) utilizaram o modelo UNIFAC modificado por LARSEN *et al.* (1987) para as interações de curto alcance e a modificação de Pitzer-Debye-Hückel para representar as interações de longo alcance, para sistemas de interesse da bioquímica. O estudo propôs novos grupos distinguindo carbonos simétricos e assimétricos, além de novos grupos para representar aminoácidos. Os parâmetros de interação para os íons  $Na^+$ ,  $K^+$  e  $Cl^-$  e os grupos de solvente água, amina e grupos carboxilados foram estimados no trabalho, enquanto que os parâmetros de interação entre íons e outros grupos de solvente, tais como  $CH_3$  e  $CH_2$ , foram considerados zero.

YAN *et al.* (1999) propuseram o modelo LIFAC, incorporando o termo de médio alcance do tipo virial proposto por LI *et al.* (1994) para representar as interações íon-íon e íon-solvente no modelo de KIKIC *et al.* (1991), podendo assim representar o

coeficiente de atividade de misturas água – (álcool / cetona / acetato de etila / tetrahidrofurano) - íons ( $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $SCN^-$  e  $Cl^-$ ) para soluções em um faixa maior de concentração de sal. YAN *et al.* (1999) avaliaram a influência dos parâmetros de interação solvente-íon, concluindo que estes não influenciam os resultados obtidos. Assim, tais parâmetros foram considerados iguais a zero, ajustando, entretanto os dois parâmetros da equação virial para representação da interação de médio alcance. O trabalho obteve resultados similares aos obtidos utilizando outros modelos para eletrólitos (KIKIC *et al.*, 1991; LI *et al.*, 1994; SANDER *et al.*, 1986).

MING e RUSSEL (2002, *apud* RAATIKAINEN e LAAKSONEN, 2005) propuseram dividir o cálculo do coeficiente de atividade em três parcelas, conforme a Equação 20. A primeira parcela,  $\ln \gamma_i^{IW}$ , representa as interações íons – água, e foi calculada utilizando a abordagem de CLEGG *et al.* (1992, *apud* RAATIKAINEN e LAAKSONEN, 2005), baseada na teoria de Debye-Hückel. As duas outras parcelas,  $\ln \gamma_i^{OW}$  e  $\ln \gamma_i^{OI}$ , representam, respectivamente, as contribuições das interações solvente orgânico – água e solvente orgânico – íon, e foram calculadas pelo modelo UNIFAC, ajustando os parâmetros de interação  $a_{mk}$  do modelo UNIFAC.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{IW} + \ln \gamma_i^{OW} + \ln \gamma_i^{OI} \quad (20)$$

RAATIKAINEN e LAAKSONEN (2005) apresentaram uma comparação teórica entre 5 modelos diferentes para cálculo de coeficiente de atividade para misturas água – orgânico – sal. Os modelos analisados foram LIQUAC (LI *et al.*, 1994), LIFAC (YAN *et al.*, 1999), UNIQAC estendido (THOMSEN *et al.*, 1996), UNIFAC modificado (ACHARD *et al.*, 1994) e Modelo de Ming e Russel (MING e RUSSEL, 2002). O estudo conclui que somente o modelo de Ming e Russel (MING e RUSSEL, 2002) inclui compostos orgânicos e eletrolíticos de interesse para o estudo de aerossóis, mas que mesmo para esse modelo faltam dados de importantes íons, como  $H^+$  e  $NH_4^+$ . RAATIKAINEN e LAAKSONEN (2005) propuseram o modelo *Extended UNIFAC*, com o coeficiente de atividade do solvente dado pela Equação 21. A parte do coeficiente de atividade relativo às interações de longo alcance ( $\ln \gamma_i^{LR}$ ) é dada pela Equação 14, com as seguintes considerações:

- Densidade da mistura igual à da água;

- Parâmetro  $A^{DH}$  dependente da temperatura, conforme Equação 22;
- Parâmetro  $b$  constante e igual a  $1,5 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$
- Contribuição de longo alcance para os compostos orgânicos igual a zero.

A parte correspondente às interações de curto alcance ( $\ln \gamma_i^{SR}$ ) foi calculada pelo modelo UNIFAC tradicional. (FREDESLUND *et al.*, 1977).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{SR} + \ln \gamma_i^{LR} \quad (21)$$

$$A^{DH} = 1,131 + 1,335 \cdot 10^{-3}(T/K - 273,15) + 1,164 \cdot 10^{-5}(T/K - 273,15)^2 \quad (22)$$

O modelo proposto foi comparado frente aos modelos UNIFAC (FREDELSUND *et al.*, 1977), LIFAC (YAN *et al.*, 1999) e modelo de Ming e Russel (MING e RUSSEL, 2002), determinando novos parâmetros de interação entre os grupos  $H_2O$ ,  $CH_2$ ,  $OH$ ,  $COOH$  e íons  $Na^+$ ,  $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^{-2}$  e  $SO_4^{-2}$ . Os autores concluem que todos os modelos têm capacidades preditivas similares, desde que dados experimentais estejam disponíveis para a determinação dos parâmetros de interação necessários. Os autores concluem ainda que o principal problema da determinação dos parâmetros de interação é a falta dos dados experimentais de coeficiente de atividade dos orgânicos em soluções eletrolíticas com os íons de interesse.

ERDAKOS *et al.* (2006a) publicaram novos parâmetros de interação para o modelo UNIFAC proposto por KIKIC *et al.* (1991), entre os grupos  $Na^+ - OH$ ,  $Cl^- - OH$ ,  $Na^+ - CH_2CO$ ,  $NH_4^+ - CH_2CO$ ,  $NO_3^{-2} - CH_2CO$ ,  $SO_4^{-2} - CH_2CO$ ,  $Na^+ - COOH$ ,  $NH_4^+ - COOH$ ,  $Ca^{+2} - COOH$ ,  $Cl^- - COOH$ ,  $NO_3^{-2} - COOH$ ,  $SO_4^{-2} - COOH$ , utilizando dados de equilíbrio líquido-líquido entre os ternários água – álcool / ácidos orgânicos –  $NaCl$  /  $NaNO_3$  /  $Na_2SO_4$  /  $(NH_4)SO_4$  /  $CaCl_2$ . O estudo utilizou os parâmetros de interação entre os grupos de solvente de MAGNUSSEN *et al.* (1981) e parâmetros de interação entre os grupos  $CH_2 - íons$  e  $H_2O - íons$  publicados por KIKIC *et al.* (1991), ACHARD *et al.* (1994) e MING e RUSSEL (2002).

CHANG e PANKOW (2006) utilizaram o modelo LIFAC (YAN *et al.*, 1999) para representar sistemas de interesse dos aerossóis. O trabalho ajustou parâmetros de interação de médio alcance para  $COOH$  e os íons  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$ , a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor. As premissas básicas do modelo consideram uma mistura

de água, 8 compostos orgânicos e um sal, sendo que cada componente orgânico se divide nas fases líquido-vapor. Caso haja duas fases líquidas, os íons dividem-se em ambas. O modelo foi utilizado para dois sistemas advindos da oxidação de sabineno e  $\alpha$ -pineno. CHANG e PANKOW (2006) concluem que desconsiderar a presença de duas fases líquidas pode levar a erros da ordem de 50%, e o surgimento de uma segunda fase (orgânica) é mais provável na presença de sais.

ERDAKOS *et al.* (2006b) propuseram uma modificação no modelo de YAN *et al.* (1999), corrigindo o estado de referência a fim de permitir modelar a separação de fases. O estudo otimizou os parâmetros de interação de UNIFAC entre os grupos de solvente  $CH_2$ ,  $OH$ ,  $H_2O$  e  $COOH$  e os parâmetros de interação de médio alcance para os grupos  $CH_2$ ,  $OH$ ,  $H_2O$ ,  $COOH$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  e  $SO_4^{2-}$ .

Os estudos supracitados aplicaram o modelo UNIFAC para misturas eletrolíticas, sempre focando a estimação dos parâmetros de interação entre os grupos de solvente e os íons. Nestes estudos, algumas variações nos parâmetros de volume e superfície dos íons foram apresentadas, e estão relacionadas na Tabela 3. CHRISTENSEN *et al.* (1983), KURAMOCHI *et al.* (1997), ACHARD *et al.* (1994) calcularam tais parâmetros geométricos, enquanto que KIKIC *et al.* (1991), THOMSEN *et al.* (1996) e VILLAFILIA-GARCIA *et al.* (2005) impuseram um valor para tais parâmetros, independente de uma teoria de cálculo.

Tabela 3 – Parâmetros de superfície e volume utilizados em estudos anteriores

Íon	$R_K$	$Q_K$	Referência	Observações
$Na^+$	3	3	KIKIC <i>et al.</i> , 1991 YAN <i>et al.</i> , 1999 ERDAKOS <i>et al.</i> , 2006a, 2006b	Parâmetro fixado empiricamente
	0,143	0,273	CHRISTENSEN <i>et al.</i> , 1983 KURAMOCHI <i>et al.</i> , 1997	Calculados pelo tamanho da estrutura cristalina
	2,553	3,939	ACHARD <i>et al.</i> , 1994	Calculados pelo tamanho da estrutura cristalina e corrigidos com o número de hidratação
	1,4	1,2	THOMSEN <i>et al.</i> , 1996 VILLAFILIA-GARCIA <i>et al.</i> , 2005	Parâmetro fixado empiricamente
$Cl^-$	0,986	0,992	KIKIC <i>et al.</i> , 1991 YAN <i>et al.</i> , 1999 ERDAKOS <i>et al.</i> , 2006a, 2006b CHRISTENSEN <i>et al.</i> , 1983 KURAMOCHI <i>et al.</i> , 1997 ACHARD <i>et al.</i> , 1994	Calculados pelo tamanho da estrutura cristalina
	10,39	10,20	THOMSEN <i>et al.</i> , 1996 VILLAFILIA-GARCIA <i>et al.</i> , 2005	Parâmetro fixado empiricamente

Apesar dos diversos trabalhos disponíveis na literatura envolvendo o modelo termodinâmico UNIFAC para soluções eletrolíticas, não foram encontrados estudos sobre os parâmetros de interação binária entre grupos envolvendo o grupo funcional *ACH* (Carbono de anel aromático) e íons  $Na^+$  e  $Cl^-$  e o grupo *ACCH<sub>2</sub>* (Carbono de anel aromático ligado a um grupo etila) e íons  $Na^+$  e  $Cl^-$ . Estes parâmetros são fundamentais para a modelagem do equilíbrio líquido-vapor da água produzida de petróleo, uma vez que essa contém compostos aromáticos dissolvidos em sua composição, compostos estes que podem se encontrar tanto na fase vapor quanto na fase líquida, durante um processo de evaporação do referido efluente.

A determinação dos parâmetros de interação binária é feita tradicionalmente a partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de soluções que contenham os grupos funcionais em questão. No entanto, a seleção de dados de equilíbrio líquido-vapor para estimação de parâmetros é difícil porque requer:

- Dados experimentais publicados na forma tabular e com a maior precisão de casas decimais possível. Muitos estudos experimentais apresentam os resultados de equilíbrio líquido-vapor na forma de gráficos isotérmicos *P-x* ou isobáricos *T-x-y*, e o uso de dados inferidos a partir destes gráficos diminui a precisão dos dados de entrada, comprometendo assim a qualidade dos parâmetros a serem estimados;
- Dados completos, contendo temperatura, pressão e composições das fases líquida e vapor de todos os componentes.

Infelizmente, a maior parte dos dados experimentais da literatura não cumpre esses dois requisitos. *ACHARD et al.* (1994) citam que dados de equilíbrio líquido-vapor para soluções com eletrólitos são de menor qualidade que dados sem eletrólitos, e grandes discrepâncias entre esses dados são encontradas na literatura. É difícil avaliar a qualidade de um dado de equilíbrio líquido-vapor para soluções com eletrólitos, uma vez que um teste de consistência termodinâmica é de difícil aplicação, pois somente a atividade dos solventes pode ser obtida experimentalmente de dados experimentais, ficando ainda pendente a atividade dos íons em solução para que um teste de consistência possa ser aplicado eficazmente.

Na ausência de dados experimentais para a mistura ternária Água – Ciclohexano – *NaCl*, *WANG et al.* (2006) utilizaram dados pseudo-experimentais de solubilidade do hidrocarboneto na solução salina, a fim de validar o modelo por eles proposto para

cálculo de solubilidade, baseado no modelo termodinâmico UNIQUAC. Estes dados pseudo-experimentais foram obtidos a partir da Constante de Setschenow, parâmetro utilizado comumente no cálculo de dispersões de hidrocarbonetos em soluções salinas, como, por exemplo, o mar. A Constante de Setschenow está disponível na literatura para uma vasta gama de hidrocarbonetos e sais.

Este estudo propõe utilizar a Constante de Sestchenow para a obtenção de dados pseudo-experimentais de coeficiente de atividade de hidrocarbonetos em soluções salinas e utilizar estes dados para a estimação de parâmetros para o modelo UNIFAC. Desta forma, o capítulo a seguir dedica-se a explicar a teoria envolvida na abordagem de Setschenow.

## 2.4 Modelagem Setschenow

Considerando uma mistura de um composto eletrolítico ( $E$ ) e dois solventes, sendo um água ( $w$ ) e outro um composto não eletrolítico ( $NE$ ), o coeficiente de atividade  $\gamma_i$  pode ser relacionado com a concentração dos compostos eletrolítico e não-eletrolítico através da Equação 23, válida para baixas concentrações dos compostos  $i$  e  $b$  (LONG e McDEVIT, 1952).

$$\log(\gamma_{NE}) = \kappa_E C_E + \kappa_{NE} C_{NE} \quad (23)$$

Para uma mistura binária de solventes sem a presença de sais, tem-se:

$$\log(\gamma_{NE}^0) = \kappa_{NE} C_{NE} \quad (24)$$

Subtraindo a Equação 24 da 23, obtém-se:

$$\log\left(\frac{\gamma_{NE}}{\gamma_{NE}^0}\right) = \kappa_E C_E + \kappa_{NE} (C_{NE} - C_{NE}^0) \quad (25)$$

Para sistemas nos quais a adição de sal não afeta significativamente a concentração do componente não-eletrolítico  $NE$ , a Equação 25 pode ser simplificada representada pela Equação 26, na qual  $K_S$  é chamada Constante de Setschenow.

$$\log\left(\frac{\gamma_{NE}}{\gamma_{NE}^0}\right) = K_s C_E \quad (26)$$

A Constante  $K_s$  é determinada através de experimentos de solubilidade, de partição em duas fases líquidas ou de pressão de vapor, através das relações apresentadas nas Equações 27, 28 e 29, respectivamente, apresentadas por LONG e McDEVIT (1952).

$$\log\left(\frac{S_{NE}^0}{S_{NE}}\right) = K_s C_E \quad (27)$$

$$\log\left(\frac{C_{NE}^0}{C_{NE}}\right) = K_s C_E \quad (28)$$

$$\log\left(\frac{p_{NE}}{p_{NE}^0}\right) = K_s C_E \quad (29)$$

A constante  $K_s$  é chamada de constante de Setschenow, em homenagem ao fisiologista de mesmo nome, que estudou o efeito dos sais na solubilidade do  $CO_2$  no sangue (SETSCHENOW, 1889, *apud* CLEVER, 1983), obtendo a correlação empírica da Equação 28, na qual  $\chi$  e  $\chi_0$  referem-se aos coeficientes de Bunsen da solubilidade do  $CO_2$  em água pura e em uma solução salina, diluída  $D$  vezes em relação à concentração de saturação do sal na água pura. ROTHMUND (1900, *apud* CLEVER, 1983) foi, aparentemente, o primeiro a utilizar a Equação de Setschenow como ela é mais representada hoje em dia, ou seja, no formato da Equação 27.

$$\chi = \chi^0 \exp\left(-\frac{K_s}{D}\right) \quad (30)$$

Quando o efeito do sal age na tendência de diminuir a solubilidade do composto não-eletrolítico (ou aumentar a sua pressão parcial no sistema), diz-se que o composto não-eletrolítico sofreu o efeito *salting-out*. Quando, ao contrário, a solubilidade do composto não-eletrolítico aumenta na presença de eletrólitos (ou sua pressão parcial diminui), diz-se que o composto não-eletrolítico sofreu o efeito *salting-in*.

LONG e McDEVIT (1952) revisaram algumas teorias postuladas sobre as causas dos efeitos *salting-in* e *salting-out*, classificando-as em quatro categorias:

- Teorias baseadas no fenômeno da hidratação: os íons adicionados em uma mistura de solventes atraem as moléculas de água do sistema, removendo-as do seu papel de solvente, devido ao efeito da hidratação dos íons;
- Teorias baseadas nos efeitos eletrostáticos: a adição de sais no sistema altera a constante dielétrica do meio. Considera que a única fonte de não-idealidade do sistema são as forças eletrostáticas, o que leva a erros consideráveis. Esse conceito é a base da teoria de Debye-Hückel, que levou às equações utilizadas neste trabalho para cálculo da parcela correspondente às forças de longo alcance no coeficiente de atividade. SAYLOR *et al.* (1952) citam que o efeito *salting-out* ocorrerá sempre que a constante dielétrica da mistura de solventes for menor que a constante dielétrica da água pura.
- Teorias baseadas nos efeitos das forças de van der Waals: considera que tanto as forças eletrostáticas quanto as de van der Waals são responsáveis pelos desvios da idealidade no coeficiente de atividade. É capaz de prever o efeito *salting-in*, que ocorre quando as forças de van der Waals são mais relevantes que o efeito eletrostático;
- Teorias baseadas no conceito de pressão interna: considera que, em uma mistura de água, sal e um segundo solvente neutro, as moléculas do segundo solvente somente ocupam espaço na solução, alterando as força de interação íon-água.

A abordagem de Setschenow é utilizada para determinar o efeito de sais na solubilidade de hidrocarbonetos na água do mar, para estudos ambientais. Desta forma, dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido destes sistemas a temperaturas ao redor de 25°C são encontrados na literatura, o que não ocorre para dados de equilíbrio líquido-vapor.

Com dados publicados de Constante de Setschenow (American Petroleum Institute, 1999; LONG e McDEVIT, 1952; XIE *et al.*, 1997), e utilizando a Equação 24, que relaciona o coeficiente de atividade do composto não-eletrolítico (no caso deste estudo, o hidrocarboneto) na solução isenta de sais ( $\gamma_i^0$ ) com o coeficiente de atividade do composto na presença de sais ( $\gamma_i$ ), é possível calcular dados pseudo-

experimentais para serem utilizados na estimação de parâmetros UNIFAC, conforme será abordado no Capítulo 3.

## 2.5 Conclusões parciais

No item 2.1, foi abordada inicialmente a influência de espécies eletrolíticas nas propriedades macroscópicas de soluções com misturas de solventes, como é o caso do efeito dos sais na solubilidade do benzeno em água (Figura 2). Pode-se observar que a presença de diferentes sais na mistura água – benzeno pode ocasionar tanto o aumento da solubilidade do composto orgânico em água, efeito conhecido como *salting-in*, bem como ocasionar o efeito inverso – diminuição da solubilidade do benzeno em água, efeito *salting-out*.

No item 2.2, a influência da presença de sais no cálculo do coeficiente de atividade dos compostos em solução é abordada, mostrando uma breve revisão dos modelos termodinâmicos desenvolvidos para explicar essa influência, dentre eles o modelo proposto por KIKIC *et al.* (1991), que estendeu o método de contribuição de grupos UNIFAC para uso em soluções eletrolíticas.

O item 2.3 destinou-se então a aprofundar os conhecimentos nos modelos termodinâmicos para soluções eletrolíticas baseados no modelo UNIFAC, por possuir este modelo a capacidade de utilizar poucos dados experimentais para representar compostos que possuam os mesmos grupos funcionais. No item 2.3 ficou evidenciado que o modelo UNIFAC ainda não possui parâmetros de interação entre os grupos funcionais  $ACCH_2 - Na^+$ ,  $ACCH_2 - Cl^-$ ,  $ACH - Na^+$  e  $ACH - Cl^-$ , o que impede o uso deste modelo para o cálculo do coeficiente de atividade de hidrocarbonetos aromáticos em soluções salinas.

A ausência de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de misturas água – hidrocarboneto aromático – sal, evidenciada no item 2.3, impossibilita a estimação de parâmetros de interação entre os binários supracitados. No intuito de suprir esta lacuna de dados experimentais, é abordada no item 2.4 a teoria de Setschenow para a influência dos íons no cálculo do coeficiente de atividade de solventes. Mostra-se que, a partir de dados de Constante de Setschenow  $K_s$  encontradas na literatura e determinadas a partir de dados experimentais de solubilidade, é possível determinar dados pseudo-experimentais de coeficiente de atividade de hidrocarbonetos em

soluções salinas, através da Equação 26, sendo que estes dados podem ser utilizados para o cálculo dos parâmetros de interação do modelo UNIFAC.

Desta forma, este trabalho vem a proporcionar novos conhecimentos em duas áreas da termodinâmica de eletrólitos:

- A determinação de novos parâmetros de interação binária entre os grupos de carbono aromático ( $ACH$  e  $ACCH_2$ ) e íons, nunca publicados anteriormente;
- A utilização de dados pseudo-experimentais oriundas da teoria de Setschenow para a obtenção de parâmetros de interação para o modelo UNIFAC.

# Capítulo 3

## Metodologia

A fim de atingir os objetivos expostos no item 2.5, é apresentada neste Capítulo a metodologia utilizada para a estimação dos parâmetros de interação binária para o modelo UNIFAC estendido para eletrólitos, comparando com a metodologia tradicional proposta por FREDESLUND *et al.* (1975). A diferença principal baseia-se no fato de que a metodologia tradicional utiliza dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para a estimação de parâmetros, enquanto que a metodologia utilizada neste trabalho utiliza dados pseudo-experimentais de coeficiente de atividade, oriundos da abordagem de Setschenow.

### 3.1 Método tradicional de estimação de parâmetros de interação binária para modelo UNIFAC

FREDESLUND *et al.* (1975), quando publicaram o modelo termodinâmico UNIFAC para cálculo do coeficiente de atividade de misturas não-eletrolíticas, apresentaram também a metodologia para estimação dos parâmetros de interação entre os grupos funcionais.

1. Selecionar dados experimentais de equilíbrio líquido vapor, contendo Pressão, Temperatura, Composição da fase líquida e Composição da fase vapor, para diversos sistemas que contenham grupo funcional em comum;

2. Analisar a consistência termodinâmica dos dados experimentais, utilizando metodologias tradicionais como a citada por SMITH *et al.* (1996);
3. Estimar simultaneamente todos os parâmetros de interação entre os grupos funcionais existentes nos sistemas abordados.

Utilizando a metodologia acima, PESSOA (1992) desenvolveu um programa FORTRAN para a estimação dos parâmetros de interação para o modelo UNIFAC. O programa utiliza como dados de entrada:

- Temperatura ( $T^{EXP}$ );
- Pressão total do sistema ( $P^{EXP}$ );
- Composição molar da fase vapor de cada componente ( $y_i^{EXP}$ );
- Composição molar da fase líquida de cada componente ( $x_i^{EXP}$ ).

Os dados de  $T^{EXP}$  e  $x_i^{EXP}$  são utilizados para calcular o coeficiente de atividade  $\gamma_i^{CALC}$  pelo modelo UNIFAC para cada componente, utilizando as Equações 13 – 17 e A1 – A12. Utilizando a Equação 31, um rearranjo da Equação 1, e os dados de composição molar da fase vapor,  $y_i^{EXP}$ , a rotina calcula então a pressão total do sistema para cada ponto experimental ( $P^{CALC}$ ).

$$P^{CALC} = \frac{\gamma_i^{CALC} \cdot x_i^{EXP} \cdot P_i^{SAT}(T^{EXP})}{y_i^{EXP}} \quad (31)$$

O procedimento é repetido para cada ponto experimental  $j$ . Utilizando o método SIMPLEX (NELDER e MEAD, 1965) para minimização da função objetivo  $F$  (Equação 32) obtêm-se os parâmetros de interação binária do modelo UNIFAC.

$$F = \sum_{j=1}^{NDP} (P_j^{EXP} - P_j^{CALC})^2 \quad (32)$$

## 3.2 Metodologia proposta para estimação de parâmetros de interação binária para modelo UNIFAC

Quando dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor, contendo  $P^{EXP}$ ,  $T^{EXP}$ ,  $x_i^{EXP}$  e  $y_i^{EXP}$ , não estão disponíveis na literatura, a estimação de parâmetros de interação para o modelo UNIFAC fica comprometida. É o caso das misturas água – hidrocarbonetos – sal, conforme explicado no Capítulo 2.

A formulação empírica desenvolvida por Setschenow (SETSCHENOW, 1889, *apud* CLEVER, 1983) e representada pela Equação 24, é utilizada neste trabalho para suprir esta lacuna de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor, e prover, assim, uma nova metodologia para estimar parâmetros de interação para o modelo termodinâmico UNIFAC, que não necessita de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor. Os dados obtidos com a Equação de Setschenow serão chamados de dados pseudo-experimentais.

A nova metodologia de estimação de parâmetros passa pelas seguintes etapas:

1. Selecionar um sistema água – hidrocarboneto – sal cuja Constante de Setschenow ( $K_s$ ) e Solubilidade do hidrocarboneto em água ( $S_{HC}^0$ ) sejam valores conhecidos, à mesma temperatura  $T^{EXP}$ ;
2. Com  $S_{HC}^0$ , calcular as frações molares da água ( $x_W^0$ ) e do hidrocarboneto ( $x_{HC}^0$ ), através da metodologia exposta no Apêndice D;
3. Com  $T^{EXP}$ ,  $x_W^0$  e  $x_{HC}^0$ , calcular o coeficiente de atividade  $(\gamma_{HC}^0)^{CALC}$ , referente ao hidrocarboneto quando este está presente em solução aquosa saturada deste hidrocarboneto, utilizando o modelo termodinâmico UNIFAC tradicional (FREDESLUND *et al.*, 1975), pelas Equações A1 – A12;
4. Estipular uma concentração de sal  $C_E^{ppm}$ , dentro da faixa de concentração válida para a Constante de Setschenow  $K_s$ ;
5. Transformar a concentração de sal  $C_E^{ppm}$  para a base normal  $C_E$  (eqg/L), através da Equação 33.

$$C_E = \frac{C_E^{ppm}}{1000} \cdot \frac{\text{valencia}}{M_E} \quad (33)$$

6. Calcular a solubilidade do hidrocarboneto  $S_{HC}$  para a solução aquosa contendo  $C_E$ , utilizando a Equação 27;
7. Dada a concentração de sal na água pura  $C_E^{ppm}$  e a solubilidade do hidrocarboneto na solução salina  $S_{HC}$ , calcular as frações molares de cada componente na fase líquida ( $x_W$ ,  $x_{HC}$  e  $x_E$ ), conforme procedimento mostrado no Apêndice D;
8. Com  $T^{EXP}$ ,  $x_W$ ,  $x_{HC}$  e  $x_E$ , calcular o coeficiente de atividade  $(\gamma_{HC})^{CALC}$ , referente ao hidrocarboneto quando este está presente em solução salina de concentração  $C_E^{ppm}$  e saturada deste hidrocarboneto, utilizando o modelo termodinâmico UNIFAC estendido para eletrólito (Equações 13 – 17 e A1 – A12);
9. Calcular a relação  $\left(\frac{\gamma_{HC}}{\gamma_{HC}^0}\right)^{CALC}$  ;
10. Repetir os passos 5 – 8 para  $NDP$  concentrações de  $C_E^{ppm}$ , a fim de se obter  $NDP$  pontos pseudo-experimentais  $\left(\frac{\gamma_{HC}}{\gamma_{HC}^0}\right)^{CALC}$  ;
11. Para cada  $C_S^N$ , calcular  $\left(\frac{\gamma_{HC}}{\gamma_{HC}^0}\right)^{EXP}$ , através da Equação 26. Cabe aqui salientar que os dados de  $\left(\frac{\gamma_{HC}}{\gamma_{HC}^0}\right)^{EXP}$  são dados pseudo-experimentais, sendo colocado o sobre-escrito EXP (e não PSEUDO-EXP) somente por simplificação de nomenclatura.
12. Minimizar a função  $F^*$ , da Equação 34 a fim de permitir a estimação dos parâmetros de interação entre os grupos funcionais do UNIFAC modificado.

$$F^* = \sum_{j=1}^{NDP} \left( \left( \frac{\gamma_{HC}}{\gamma_{HC}^0} \right)_j^{EXP} - \left( \frac{\gamma_{HC}}{\gamma_{HC}^0} \right)_j^{CALC} \right)^2 \quad (34)$$

Utilizando a metodologia proposta, não é necessário dispor de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para a estimação de parâmetros de interação para o modelo UNIFAC modificado. Os únicos dados necessários são a Constante de Setschenow e a solubilidade do hidrocarboneto em água, ambos à mesma temperatura.

### 3.3 Seleção de sistemas para estudo

Os seguintes compostos foram selecionados para a estimação de parâmetros de interação binária:

- Sal: *NaCl*, por ser o sal de maior concentração nos sistemas de água produzida de petróleo;
- Hidrocarbonetos: Benzeno, por possuir somente o grupo *ACH* em sua formulação molecular; *o*-Xileno, por possuir dois grupos *ACCH<sub>2</sub>*, além dos grupos *ACH*.

Além da estimação dos novos parâmetros de interação envolvendo grupos com carbonos aromáticos (*ACH* e *ACCH<sub>2</sub>*), os parâmetros de interação dos binários *CH<sub>2</sub> – Na<sup>+</sup>*, *CH<sub>2</sub> – Cl<sup>-</sup>*, *H<sub>2</sub>O – Na<sup>+</sup>*, *H<sub>2</sub>O – Cl<sup>-</sup>* e *Na<sup>+</sup> – Cl<sup>-</sup>* foram re-estimados, utilizando o sistema Água – n-Hexano – *NaCl*. O n-Hexano foi o hidrocarboneto escolhido para esta etapa por ser o único parafínico linear no estado líquido a 25°C que contém somente o grupo funcional *CH<sub>2</sub>* e que possui Constante de Setschenow determinada na literatura.

A Tabela 4 mostra os sistemas ternários utilizados para a estimação de parâmetros, juntamente com os grupos funcionais envolvidos em cada sistema.

Tabela 4 – Grupos funcionais presentes nos sistemas escolhidos para estimação de parâmetros de interação binária

		Subgrupos	Quantidade	Grupos principais
Ternário 1	Água	$H_2O$	1	$H_2O$
	n-Hexano	$CH_3$	2	$CH_2$
		$CH_2$	4	
	NaCl	$Na^+$	1	$Na^+$
$Cl^-$		1	$Cl^-$	
Ternário 2	Água	$H_2O$	1	$H_2O$
	Benzeno	$ACH$	6	$ACH$
	NaCl	$Na^+$	1	$Na^+$
		$Cl^-$	1	$Cl^-$
Ternário 3	Água	$H_2O$	1	$H_2O$
	o-Xileno	$ACH$	4	$ACH$
		$ACCH_3$	2	$ACCH_2$
	NaCl	$Na^+$	1	$Na^+$
		$Cl^-$	1	$Cl^-$

Para o Ternário 1, foram calculados 30 pontos pseudo-experimentais ( $NDP = 30$ ), variando a concentração de sal de 0 a 100 000 ppm, equivalente a 1,71 eqg/L, segundo metodologia apresentada no Capítulo 3.2. Já os Ternários 2 e 3 utilizaram 15 pontos pseudo-experimentais, de 0 a 1,71 eqg/L.

Além dos hidrocarbonetos acima relacionados, os seguintes compostos foram selecionados a fim de verificar a validade dos parâmetros de interação estimados neste trabalho:

- Tolueno e Etilbenzeno: juntamente com Benzeno e Xileno, formam o conjunto de compostos denominado BTEX (Benzeno-Tolueno-Etilbenzeno-Xileno), hidrocarbonetos dissolvidos mais relevantes em termos de toxicidade na água produzida de petróleo;
- Metilciclopentano: composto alifático cíclico cuja Constante de Setschenow está determinada experimentalmente.

A Tabela 5 mostra os compostos citados e suas composições em termo de grupos funcionais.

Tabela 5 – Grupos funcionais presentes nos sistemas escolhidos para validação dos parâmetros de interação binária estimados neste trabalho

		<b>Subgrupos</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Grupos principais</b>
<b>Ternário 4</b>	<b>Água</b>	$H_2O$	1	$H_2O$
	<b>Tolueno</b>	$ACH$	5	$ACH$
		$ACCH_3$	1	$ACCH_2$
	<b>NaCl</b>	$Na^+$	1	$Na^+$
$Cl^-$		1	$Cl^-$	
<b>Ternário 5</b>	<b>Água</b>	$H_2O$	1	$H_2O$
	<b>Etilbenzeno</b>	$ACH$	5	$ACH$
		$ACCH_2$	1	$ACCH_2$
		$CH_3$	1	$CH_2$
	<b>NaCl</b>	$Na^+$	1	$Na^+$
$Cl^-$		1	$Cl^-$	
<b>Ternário 6</b>	<b>Água</b>	$H_2O$	1	$H_2O$
	<b>Metilciclopentano</b>	$CH_3$	1	$CH_2$
		$CH_2$	4	
		$CH$	1	
	<b>NaCl</b>	$Na^+$	1	$Na^+$
$Cl^-$		1	$Cl^-$	

# Capítulo 4

## Resultados Obtidos

Os resultados obtidos neste trabalho estão divididos da seguinte forma:

- Cálculo da Constante de Setschenow a partir do modelo UNIFAC utilizando o Ternário 1 (Água – n-Hexano –  $NaCl$ );
- Estimação de parâmetros: determinação dos novos parâmetros de interação entre os binários  $ACH - Na^+$ ,  $ACH - Cl^-$ ,  $ACCH_2 - Na^+$ ,  $ACCH_2 - Cl^-$ , utilizando os Ternários 2 (Água – Benzeno –  $NaCl$ ) e 3 (Água – o-Xileno –  $NaCl$ );
- Validação da metodologia: cálculo das constantes de Setschenow a partir do modelo UNIFAC para os Ternários 4 (Água – Tolueno –  $NaCl$ ), 5 (Água – Etilbenzeno –  $NaCl$ ) e 6 (Água – Metilciclopentano –  $NaCl$ ), utilizando os parâmetros estimados no item anterior. Os valores obtidos foram comparados com os disponíveis na literatura;
- Previsão de equilíbrio líquido-vapor: cálculo do equilíbrio líquido-vapor para o sistema Água – Benzeno –  $NaCl$ , utilizando o modelo UNIFAC

## 4.1 Cálculo da constante de Setschenow a partir do modelo UNIFAC utilizando o Ternário 1 (água – n-Hexano – NaCl)

O coeficiente de atividade do hidrocarboneto n-Hexano em solução salina de NaCl pode ser calculado sem a necessidade de determinar novos parâmetros de interação entre os binários presentes no Ternário 1, uma vez que todos esses parâmetros já estão disponíveis na literatura (KIKIC *et al.*, 1991) e são dados na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros de interação binária necessários ao Ternário 1

	CH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>
CH <sub>2</sub>	0	1318	1257,7	68,14
H <sub>2</sub> O	300	0	22,38	-982,5
Na <sup>+</sup>	1681,1	-165	0	6342,2
Cl <sup>-</sup>	1991,2	-230,2	14548	0

Para valores de concentração de sal variando entre 0 e 1,71 eqg/L, foram determinado os valores de  $\left(\frac{\gamma_{HC}}{\gamma_{HC}^0}\right)^{CALC}$ , a 25°C, a partir do modelo UNIFAC apresentado por KIKIC *et al.* (1991). Plotando  $\left(\frac{\gamma_{HC}}{\gamma_{HC}^0}\right)^{CALC} \times C_S^N$ , obtém-se a curva da Figura 3, cujo coeficiente linear vale 0,008 ( $r^2 = 0,8865$ ). Este coeficiente linear corresponde ao valor da Constante de Setschenow do Ternário 1, calculada através do modelo termodinâmico UNIFAC estendido para eletrólito (KIKIC *et al.*, 1991), conforme pode ser visto pela própria fórmula da Constante de Setschenow (Equação 24). Por outro lado, o valor da Constante de Setschenow experimental para o Sistema 1 é 0,276, a 25°C (XIE *et al.*, 1997). Sendo assim, o erro no modelo UNIFAC utilizando os parâmetros de KIKIC *et al.* (1991) na predição da Constante de Setschenow para o Ternário 1 é de 97,22%. O erro é calculado pela Equação 34.

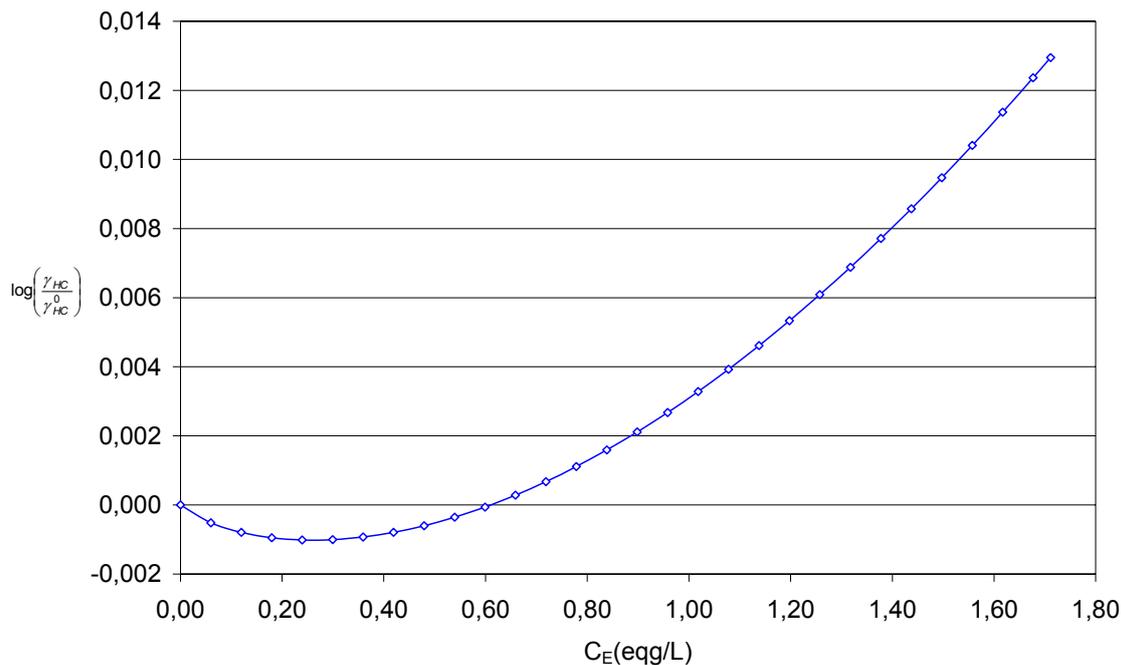


Figura 3 – Logaritmo do coeficiente de atividade do n-hexano em solução salina e em água pura, em função da concentração da solução salina utilizando os parâmetros de KIKIC *et al.* (1991)

$$E = \left| \frac{K_S^{EXP} - K_S^{CALC}}{K_S^{EXP}} \right| \times 100 \quad (34)$$

Pelo valor obtido de coeficiente linear da curva da Figura 3, observa-se que o modelo de KIKIC *et al.* (1991) não prediz corretamente o valor da Constante de Setschenow para o sistema Água – n-Hexano – NaCl. Para baixas concentrações, o modelo prevê inclusive o efeito *salting-in* do hidrocarboneto, ou seja, o coeficiente de atividade do n-Hexano em solução salina é menor que o coeficiente de atividade em água pura.

O trabalho de KIKIC *et al.* (1991) utilizou 46 binários e 54 ternários de equilíbrio líquido-vapor de misturas água – álcool – sal ou água – cetona – sal para a estimação de 159 parâmetros. A base de dados utilizada não contemplava misturas água – hidrocarbonetos – sal, o que explica o alto erro médio obtido quando se utiliza estes parâmetros de interação binária para o sistema água – n-Hexano – NaCl.

Dado o alto erro obtido com os parâmetros de interação publicados por KIKIC *et al.* (1991), partiu-se para a estimação dos parâmetros de interação entre os binários

$CH_2 - Na^+$ ,  $CH_2 - Cl^-$ ,  $H_2O - Na^+$ ,  $H_2O - Cl^-$  e  $CH_2 - Na^+$ ,  $Na^+ - Cl^-$ , seguindo a metodologia completa explicitada no item 3.2.

Os resultados da estimação de parâmetros são mostrados na Figura 4. Utilizando o modelo de KIKIC *et al.* (1991) com os parâmetros de interação originais, o valor da Constante de setschenow do Ternário 1 foi 0,008, enquanto que estimando os parâmetros de interação entre os binários  $CH_2 - Na^+$ ,  $CH_2 - Cl^-$ ,  $H_2O - Na^+$ ,  $H_2O - Cl^-$  e  $CH_2 - Na^+$ ,  $Na^+ - Cl^-$ , o valor da Constante de Setschenow foi 0,009.

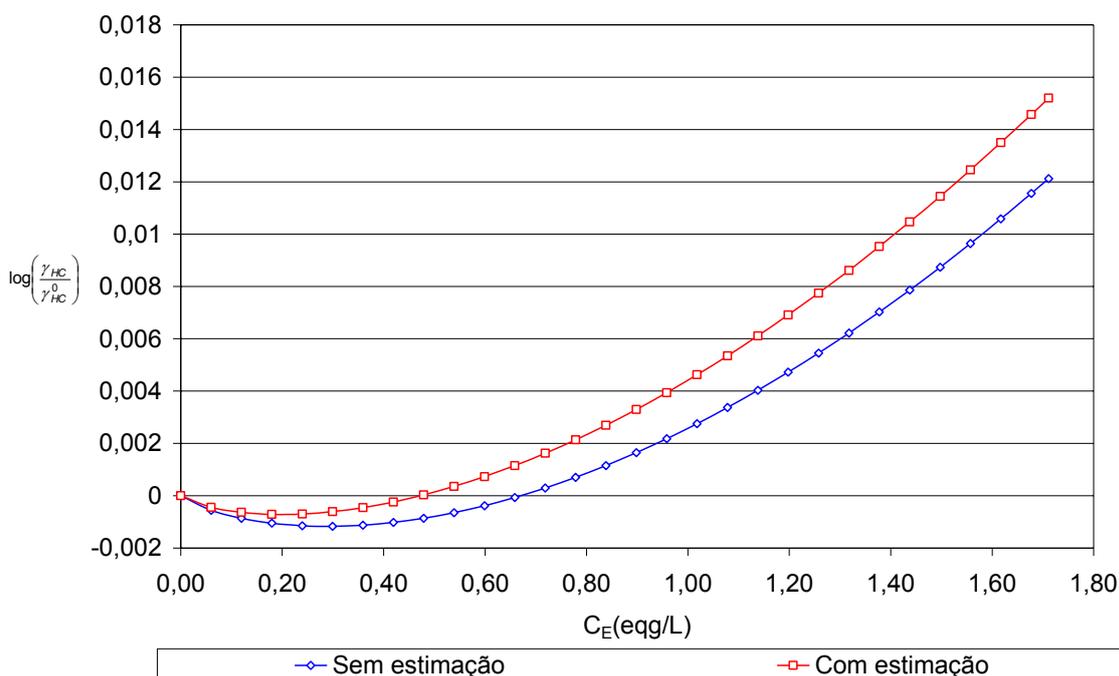


Figura 4 – Comparação entre os resultados obtidos com os parâmetros originais de KIKIC *et al.* (1991) e com a estimação de parâmetros

Apesar da re-estimação de parâmetros, o erro manteve-se alto, 96,57%, mostrando que, além dos parâmetros de interação binária, outros parâmetros do modelo UNIFAC influenciam nos resultados do modelo.

ACHARD *et al.* (1994) publicaram em seu estudo diferentes valores para os parâmetros de superfície ( $R_K$ ) e volume ( $Q_K$ ) do íon  $Na^+$ . Além disso, os autores utilizaram em seu modelo UNIFAC os parâmetros geométricos para os íons considerando a teoria da hidratação iônica. Estes dois conjuntos de valores – com e sem o conceito de hidratação iônica – foram testados para o sistema Água – n-Hexano –  $NaCl$ , re-estimando os parâmetros de interação para os binários  $CH_2 - Na^+$ ,

$CH_2 - Cl^-$ ,  $H_2O - Na^+$ ,  $H_2O - Cl^-$  e  $CH_2 - Na^+$ ,  $Na^+ - Cl^-$ . Os erros na previsão da Constante de Setschenow obtidos em cada caso, calculados pela Equação 34, são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 – Influência dos parâmetros geométricos dos íons no cálculo da Constante de Setschenow

Modelo	$R_K$		$Q_K$		Referência	Erro médio ( $E$ )
	$Na^+$	$Cl^-$	$Na^+$	$Cl^-$		
A	3	3	0,986	0,992	KIKIC <i>et al.</i> (1991)	96,57%
B	2,553	3,939	0,986	0,992	ACHARD <i>et al.</i> (1994)	53,28%
C	0,152	0,285	0,986	0,992	ACHARD <i>et al.</i> (1994), sem considerar a hidratação dos íons	106,95%
D	1	2,5	1	2,5	Fixados neste trabalho	0,15%

Comparando os modelos acima, observa-se a importância dos parâmetros geométricos dos íons na modelagem UNIFAC estendida para eletrólitos. A importância destes parâmetros já foi ressaltada por TORRES (1996), que estudou a sensibilidade do coeficiente de atividade médio iônico frente à variação da concentração molal do sal para o sistema água – ácido clorídrico. O estudo variou o valor de  $R_{água}$  e  $Q_{água}$  em  $\pm 8\%$ , concluindo que os resultados são sensíveis à variação dos parâmetros geométricos.

Os parâmetros de interação estimados no modelo D são dados na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros de interação estimados neste trabalho

	$CH_2$	$H_2O$	$Na^+$	$Cl^-$
$CH_2$	0	1318,00 <sup>(a)</sup>	1113,79	-302,64
$H_2O$	300,00 <sup>(a)</sup>	0	710,37	-1868,71
$Na^+$	2027,91	-781,91	0	6364,02
$Cl^-$	1982,30	-227,65	14553,35	0

(a) parâmetros originais de KIKIC *et al.* (1991)

## 4.2 Estimação dos novos parâmetros de interação binária

### 4.2.1 Ternário 2: Água – Benzeno - NaCl

A Tabela 9 traz os grupos funcionais presentes no Ternário Água – Benzeno - NaCl, juntamente com os parâmetros de interação binária já disponíveis na literatura para este sistema.

Tabela 9 – Parâmetros de interação binária necessários ao Sistema 2

	<i>ACH</i>	<i>H<sub>2</sub>O</i>	<i>Na<sup>+</sup></i>	<i>Cl<sup>-</sup></i>
<i>ACH</i>	0	903,80 <sup>(b)</sup>	ND	ND
<i>H<sub>2</sub>O</i>	362,30 <sup>(b)</sup>	0	710,37 <sup>(a)</sup>	-1868,71 <sup>(a)</sup>
<i>Na<sup>+</sup></i>	ND	-781,91 <sup>(a)</sup>	0	6364,02 <sup>(a)</sup>
<i>Cl<sup>-</sup></i>	ND	-227,65 <sup>(a)</sup>	14553,35 <sup>(a)</sup>	0

(a) estimados no item 4.1.1

(b) FREDESLUND *et al.*, 1975

ND não disponível

Para este sistema, a Constante de Setschenow vale 0,195 (LONG e McDEVIT, 1952), a 25°C. Aplicando a metodologia do item 3.2, os parâmetros de interação entre os binários *ACH – Na<sup>+</sup>* e *ACH – Cl<sup>-</sup>* foram estimados e são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros de interação estimados pelo sistema Água – Benzeno – NaCl

	<i>ACH</i>	<i>Na<sup>+</sup></i>	<i>Cl<sup>-</sup></i>
<i>ACH</i>	0	1869,09	-1752,42
<i>Na<sup>+</sup></i>	909,00	0	6364,02 <sup>(a)</sup>
<i>Cl<sup>-</sup></i>	1873,61	14553,35 <sup>(a)</sup>	0

(a) estimados no item 4.1.1

A Constante de Setschenow calculada para este sistema a partir dos parâmetros estimados foi 0,193, resultando em um erro de 1,11% em relação ao valor experimental.

### 4.2.2 Ternário 3: Água – o-Xileno - NaCl

A Tabela 11 traz os grupos funcionais presentes no Sistema Água – o-Xileno - NaCl, juntamente com os parâmetros de interação binária disponíveis na literatura para este Sistema.

Tabela 11 – Parâmetros de interação binária necessários ao Sistema Água – o-Xileno – NaCl

	$ACCH_2$	$ACH$	$H_2O$	$Na^+$	$Cl^-$
$ACCH_2$	0	-146,80 <sup>(c)</sup>	5695,00 <sup>(c)</sup>	ND	ND
$ACH$	167,00 <sup>(c)</sup>	0	903,80 <sup>(c)</sup>	1869,09 <sup>(b)</sup>	-1752,42 <sup>(b)</sup>
$H_2O$	377,60 <sup>(c)</sup>	362,30 <sup>(c)</sup>	0	710,37 <sup>(a)</sup>	-1868,71 <sup>(a)</sup>
$Na^+$	ND	909,00 <sup>(b)</sup>	-781,91 <sup>(a)</sup>	0	6364,02 <sup>(a)</sup>
$Cl^-$	ND	1873,61 <sup>(b)</sup>	-227,65 <sup>(a)</sup>	14553,35 <sup>(a)</sup>	0

(a) estimados no item 4.1.1

(b) estimados no item 4.1.2

(c) FREDESLUND *et al.*, 1977

ND não disponível

Aplicando a metodologia do item 3.2, os parâmetros de interação entre os binários  $ACCH_2 - Na^+$  e  $ACCH_2 - Cl^-$  foram estimados e são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Parâmetros de interação estimados pelo sistema Água – o-Xileno – NaCl

	$ACCH_2$	$Na^+$	$Cl^-$
$ACCH_2$	0	750,77	-710,56
$Na^+$	217,30	0	6364,02 <sup>(a)</sup>
$Cl^-$	1061,21	14553,35 <sup>(a)</sup>	0

(a) estimados no item 4.1.1

Para o Ternário 3, a Constante de Setschenow experimental vale 0,227 (XIE *et al.*, 1997), a 25°C, e o valor calculado a partir do modelo UNIFAC é de 0,226, um erro de 0,44%.

### 4.2.3 Resumo dos parâmetros obtidos

A Tabela 13 resume os parâmetros obtidos neste trabalho. A Tabela C1, apresentada no Apêndice C, traz os parâmetros originais do trabalho de KIKIC *et al.* (1991). Comparando a Tabela 13 com a Tabela C1, pode-se observar que:

- Os parâmetros de interação entre o grupo  $CH_2$  – íons e  $H_2O$  – íons foram reestimados, uma vez que os parâmetros geométricos dos íons ( $R_K$  e  $Q_K$ ) utilizados neste trabalho e dados na Tabela 14 não foram os mesmos utilizados por KIKIC *et al.* (1991) e dados na Tabela D2, Apêndice D;
- Este trabalho apresenta 8 novos parâmetros de interação, entre os grupos  $ACH$  – íons, e  $ACCH_2$  – íons, não contemplados pelo trabalho de KIKIC *et al.* (1991).

Tabela 13 – Parâmetros de interação estimados neste trabalho, exceto quando indicado

	$H_2O$	$CH_2$	$ACH$	$ACCH_2$	$Na^+$	$Cl^-$
$H_2O$	0	300,00 <sup>(a)</sup>	362,30 <sup>(a)</sup>	377,60 <sup>(a)</sup>	710,37	-1868,71
$CH_2$	1318,00 <sup>(a)</sup>	0	61,13 <sup>(a)</sup>	76,50 <sup>(a)</sup>	1113,79	-302,64
$ACH$	903,80 <sup>(a)</sup>	-11,12 <sup>(a)</sup>	0	167,00 <sup>(a)</sup>	1869,09	-1752,42
$ACCH_2$	5695,00 <sup>(a)</sup>	-69,70 <sup>(a)</sup>	-146,80 <sup>(a)</sup>	0	750,77	-710,56
$Na^+$	-781,91	2027,91	909,00	217,30	0	6364,02
$Cl^-$	-227,65	1982,30	1873,61	1061,21	14553,00	0

(a) FREDESLUND *et al.*, 1977

A Tabela 14 traz os parâmetros geométricos utilizados neste trabalho. Os parâmetros para os grupos de solvente são os mesmos utilizados por KIKIC *et al.* (1991), enquanto que os parâmetros dos íons diferem. No trabalho de KIKIC *et al.* (1991), ambos os parâmetros geométricos do  $Na^+$  foram fixados em 3, e para o ânion  $Cl^-$  foi utilizado o valor calculado conforme o tamanho do íon, enquanto que neste trabalho ambos os parâmetros  $R_K$  e  $Q_K$  dos íons  $Na^+$  e  $Cl^-$  foram fixados e dados na Tabela 14.

Tabela 14 – Parâmetros geométricos utilizados neste trabalho

	$R_K$	$Q_K$
$CH_3$	0,9011 <sup>(b)</sup>	0,8480 <sup>(b)</sup>
$CH_2$	0,6744 <sup>(b)</sup>	0,5400 <sup>(b)</sup>
$ACH$	0,5313 <sup>(b)</sup>	0,4000 <sup>(b)</sup>
$ACCH_3$	1,2663 <sup>(b)</sup>	0,9680 <sup>(b)</sup>
$H_2O$	0,9200 <sup>(b)</sup>	1,4000 <sup>(b)</sup>
$Na^+$	1,0000 <sup>(a)</sup>	2,5000 <sup>(a)</sup>
$Cl^-$	1,0000 <sup>(a)</sup>	2,5000 <sup>(a)</sup>

(a) fixados neste trabalho

(b) FREDESLUND *et al.*, 1977

### 4.3 Validação da metodologia

A partir do modelo UNIFAC para eletrólitos (KIKIC *et al.*, 1991) e utilizando os parâmetros de interação binária estimados neste trabalho (Tabela 13) e os parâmetros geométricos dados na Tabela 14, foram previstas as Constantes de Setschenow para três compostos hidrocarbonetos: Tolueno, Etilbenzeno e Metilciclopentano. A metodologia para cálculo da Constante de Setschenow para estes compostos é a mesma utilizada no item 4.1 para o Sistema Água – n-Hexano – NaCl.

A Tabela 15 mostra os valores de Constante de Setschenow calculada pelo modelo UNIFAC ( $K_S^{CALC}$ ) e o valor experimental ( $K_S^{EXP}$ ), disponível na literatura, e o erro, calculado pela Equação 34.

Tabela 15 – Constantes de Setschenow Experimental e Calculada

	$K_S^{EXP}$	$K_S^{CALC}$	E
Água – Tolueno – NaCl	0,205	0,209	1,77%
Água – Etilbenzeno – NaCl	0,242	0,260	7,58%
Água – Metilciclopentano – NaCl	0,225	0,253	12,33%

A partir da análise dos erros, observa-se que quanto mais complexa a molécula menor a precisão do modelo UNIFAC na predição da Constante de Setschenow: a molécula de Etilbenzeno contém 5 grupos  $ACH$ , 1 grupo  $ACCH_2$  e 1 grupo  $CH_3$ , sendo mais complexa que a de Tolueno (5 grupos  $ACH$  e 1  $ACCH_3$ ), sendo portanto natural que o erro na predição da Constante de Setschenow seja maior.

Com relação ao Metilciclopentano, a molécula é composta pelos grupos funcionais  $CH_3$  e  $CH_2$ , assim como o n-Hexano. A diferença entre os dois compostos é que os grupos  $CH_2$  no Metilciclopentano estão arranjados em um anel cíclico, enquanto que no n-Hexano são cadeias lineares. A diferença de grupos funcionais que possuem a mesma fórmula porem arranjos diferentes já foi questionada anteriormente. KURAMOCHI *et al.* (1997) propuseram a separação do grupo de Carbono simétrico de Carbono assimétrico, para sistemas de interesse da bioquímica. MAGNUSSEN *et al.* (1981) propuseram a diferenciação entre 1-Propanol e 2-Propanol, criando dois grupos funcionais diferentes, pois ambos os compostos possuem a mesma composição em termos de grupos funcionais, mas apresentam propriedades macroscópicas distintas.

A criação de novos grupos funcionais no modelo UNIFAC aumenta a sua precisão, mas diminui a flexibilidade do modelo.

Neste trabalho, optou-se por manter a flexibilidade do modelo UNIFAC, em detrimento de um modelo mais preciso, uma vez que o próprio erro na medida da Constante de Setschenow é da ordem de 10% (American Petroleum Institute, 1999).

## 4.4 Previsão de equilíbrio líquido-vapor

Com os parâmetros estimados, foi calculada a curva de equilíbrio líquido-vapor do ternário Água – Benzeno – *NaCl*, mostrada na Figura 5. Nesta, a concentração de sal é dada em ppm (mg sal / L de solução), unidade mais familiar à indústria do petróleo.

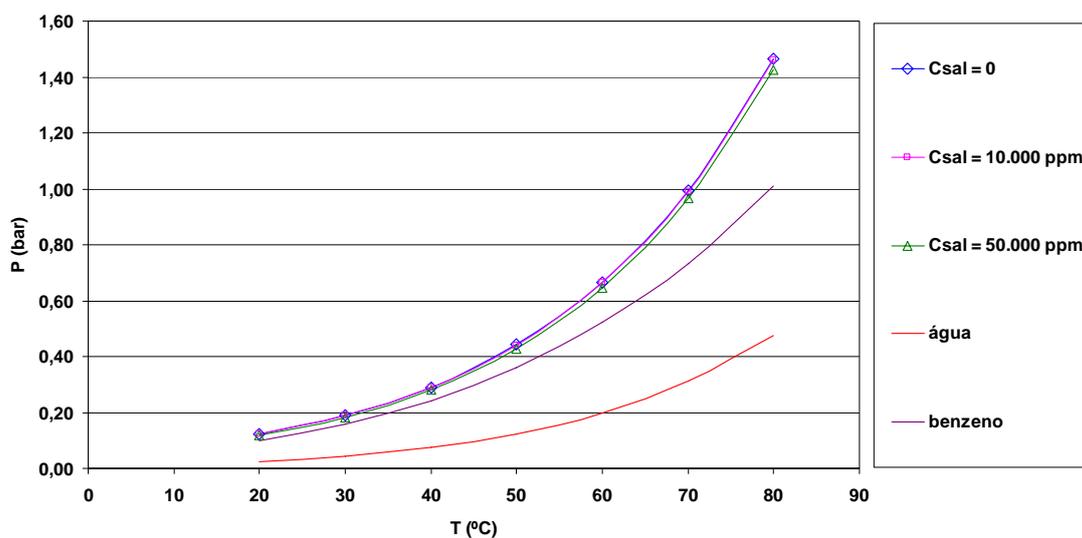


Figura 5 – Influência do sal na pressão de vapor do sistema Água – Benzeno - *NaCl*

A Figura 5 mostra que a influência do sal na pressão de vapor do sistema não é relevante. Sendo assim, a pressão de vapor de uma solução contendo água – benzeno – *NaCl* pode ser aproximada pela pressão de vapor de uma mistura binária água – benzeno, importante simplificação no cálculo e otimização de evaporadores de água produzida de petróleo.

O gráfico da Figura 6 mostra a influência do sal na solubilidade do benzeno e na fração molar deste na fase vapor, variando-se a temperatura. Pode-se observar que:

- quanto maior a temperatura, maior a solubilidade do benzeno e menor a fração deste na fase vapor;

- quanto maior a concentração de sal, menor a solubilidade do benzeno e maior sua fração na fase vapor. O mesmo efeito foi observado por JING-YING *et al.* (2005), que estudaram o efeito da concentração de sal na volatilização do fenol em água, concluindo que quanto maior a concentração de sal do efluente maior a concentração de fenol na fase vapor.

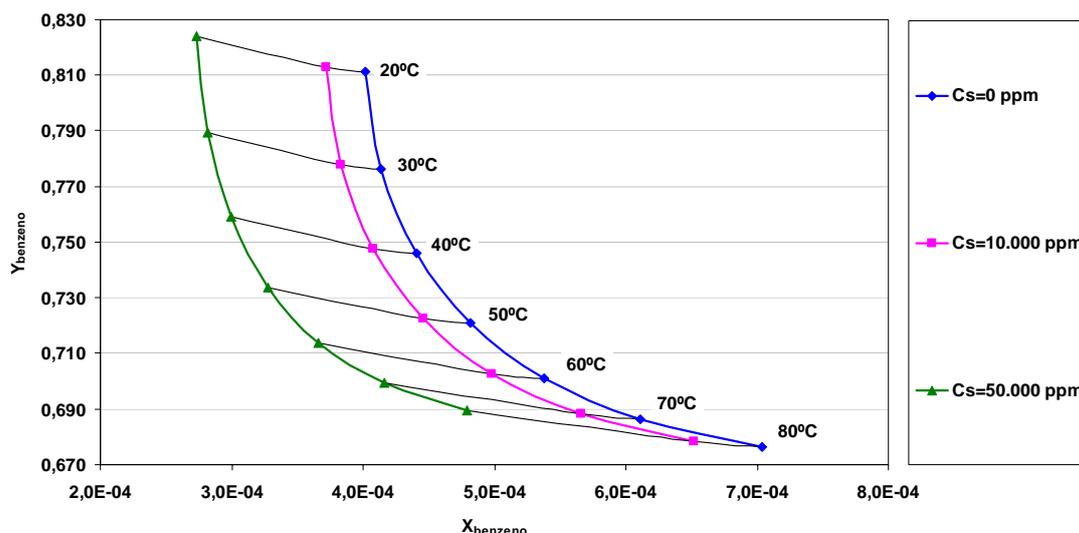


Figura 6 – Influência do sal nas composições das fases líquida e vapor de uma mistura Água – Benzeno – NaCl

Considerando então a evaporação de uma corrente salina contaminada com benzeno, pode-se concluir que:

- o evaporador operando a maiores temperaturas reduz o risco de contaminação do destilado pelo Benzeno, pois maiores temperaturas tendem a aumentar a solubilidade do benzeno na solução salina;

- efluentes de maior salinidade terão maior concentração de componentes orgânicos no destilado, exigindo portanto maior pós-tratamento para eliminação deste.

Convém aqui salientar que o efeito de cada sal é diferente para cada composto orgânico. Pode-se observar que o NaCl produz efeito *salting-out* no benzeno, mas outros sais, como, por exemplo,  $(CH_3)_4NBr$ ,  $HClO_4$  e  $KO_2C_7H_5$ , produzem efeito *salting-in*. Em um sistema complexo como a água produzida de petróleo o efeito da

presença de diferentes sais deve ser avaliado antes de se concluir se o composto orgânico sofrerá efeito *salting-in* ou *salting-out*.

# Capítulo 5

## Conclusões e Sugestões

### 5.1 Conclusões

A evaporação da água produzida de petróleo, maior efluente da indústria de exploração de óleo e gás, é um dos processos que vem sendo estudado para viabilizar o reuso deste efluente, conforme explicitado no Capítulo 1. A modelagem do equilíbrio líquido-vapor que ocorre nesta operação envolve a determinação do coeficiente de atividade da água e dos hidrocarbonetos em soluções eletrolíticas.

Diversos modelos estão disponíveis na literatura para o cálculo do coeficiente de atividade em soluções contendo eletrólitos, e uma revisão destes é apresentada no Capítulo 2. Um dos modelos proposto para esse fim é o UNIFAC estendido para eletrólitos, apresentado originalmente por KIKIC *et al.* (1991).

A aplicação deste modelo para sistemas contendo água – hidrocarbonetos aromáticos –  $NaCl$  não era possível até hoje, pois os parâmetros de interação entre os grupos funcionais  $ACH$  e  $ACCH_2$  e os íons  $Na^+$  e  $Cl^-$  não estavam determinados.

A ausência de dados experimentais completos, contendo Temperatura, Pressão, Composição da fase líquida e Composição da fase vapor de misturas água – hidrocarbonetos aromáticos –  $NaCl$  era o limitante para a determinação destes parâmetros de interação. A falta de parâmetros de mistura de água – compostos orgânicos – sais é também limitante para o desenvolvimento de modelos de predição de comportamento de misturas de interesse atmosférico: mais dados de equilíbrio de fases cobrindo largo espectro e estruturas de componentes, sais e tipos de mistura são necessários. (CHANG *et al.*, 2006).

Neste trabalho, foi utilizada uma abordagem pseudo-experimental, calculando o coeficiente de atividade de hidrocarbonetos aromáticos em soluções salinas de  $NaCl$  a partir da Equação de Setschenow. Esta equação diz que o logaritmo da relação do coeficiente de atividade do hidrocarboneto em solução salina e em água pura é proporcional à concentração da solução salina, e cuja constante de proporcionalidade é chamada de Constante de Setschenow.

Uma nova metodologia foi então apresentada, a fim de se obter dados pseudo-experimentais a partir da Constante de Setschenow. Estes dados foram utilizados para a estimação dos novos parâmetros  $ACH - Na^+$ ,  $ACH - Cl$ ,  $ACCH_2 - Na^+$ ,  $ACCH_2 - Cl$ . O Capítulo 3 traz as equações necessárias para que esta nova abordagem possa ser aplicada.

Para a estimação destes parâmetros de interação, os parâmetros geométricos dos íons foram modificados em relação aos parâmetros geométricos originais de KIKIC *et al.* (1991). Devido a esta alteração, os parâmetros de interação entre os binários  $CH_2 - Na^+$ ,  $CH_2 - Cl$ ,  $H_2O - Na^+$ ,  $H_2O - Cl$  e  $Na^+ - Cl$  foram reestimados.

Os parâmetros estimados permitiram calcular a Constante de Setschenow para outros hidrocarbonetos, com erros de até 12%, resultados mostrados no Capítulo 4. Convém aqui salientar que o erro citado na literatura para a Constante de Setschenow é da ordem de 10%. Os próprios dados experimentais de equilíbrio de fases de água – hidrocarboneto – sal, utilizados para se calcular as Constantes de Setschenow são fortemente propensos a erros, uma vez que as concentrações dos hidrocarbonetos em água e soluções salinas são muito baixas.

Com os parâmetros determinados, foi possível também determinar a influência da presença de sal na evaporação de água contaminada com benzeno, concluindo que a pressão de vapor independe da concentração de sal e que operações a maiores temperaturas diminuem a concentração de sal na fase vapor.

## 5.2 Sugestões

Este estudo apresentou uma nova abordagem para a determinação de parâmetros de interação para o modelo UNIFAC. A nova abordagem teve de ser desenvolvida devido à ausência de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para soluções representativas da água produzida de petróleo.

Sendo assim, a fim de complementar este estudo, sugere-se:

- Realizar experimentos de equilíbrio de fases líquido-vapor, a fim de se determinar experimentalmente as concentrações de hidrocarboneto em cada uma das fases e se comparar com os dados simulados, validando assim a abordagem pseudo-experimental;
- A fim de se tornar os parâmetros de interação mais precisos, recomenda-se utilizar diversos mais de um sistema para a estimação dos parâmetros, desde que os sistemas utilizados contenham grupos funcionais em comum.
- Aprofundar os conhecimentos sobre a importância dos parâmetros de superfície e volume dos íons nos cálculos dos coeficientes de atividade de misturas contendo eletrólitos;
- Realizar o mesmo estudo com outros sais, utilizando as Constantes de Setschenow disponíveis na literatura, a fim de se determinar se o modelo UNIFAC irá representar o efeito *salting-in* de alguns íons;

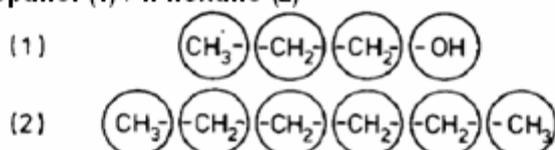
Em uma etapa posterior, sugere-se que o efeito de múltiplos sais e múltiplos hidrocarbonetos seja avaliado, a fim de avaliar a interferência da multiplicidade de compostos na operação de evaporação como um todo.

# Apêndice A

## UNIFAC Tradicional

O conceito de cálculo de propriedades a partir da contribuição de grupos foi formulado em 1925 por Langmuir, baseado no fato de que, apesar de haver milhares de componentes químicos de interesse industrial, o número de grupos funcionais que constituem esses componentes é muito menor. Assim, as interações físicas de van der Waals que ocorrem entre duas ou mais moléculas podem ser calculadas como a soma das interações entre os grupos funcionais que constituem essas moléculas. Esta é uma forma aproximada de se prever propriedades de compostos a partir do conhecimento das propriedades de seus subgrupos.

**Exemplo: n-propanol (1) / n-hexano (2)**



**Mistura**

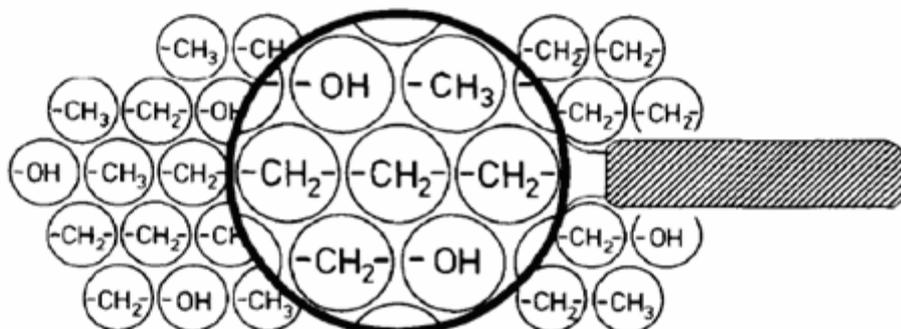


Figura A1 – Esquema representativo da abordagem de contribuição de grupos (adaptada de GMEHLING, 1986)

A Figura A1 apresenta esquematicamente o conceito de contribuição de grupos: a mistura n-propanol – n-Hexano é vista como uma mistura dos grupos funcionais CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> e OH, e não como uma mistura das moléculas C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>OH e C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>.

O método de contribuição de grupos tem sido utilizado com sucesso para predição de propriedades de componentes puros (FREDESLUND *et al.*, 1977). A extensão do método para predição do comportamento de misturas mostrou-se com o tempo ser bastante atrativa, uma vez que, se o número de componentes puros já é grande, o número de misturas é ainda maior, e a obtenção de dados experimentais que cubram todas as faixas de concentração e composição é tarefa infinita.

Assim, WILSON e DEAL (1962, *apud* FREDESLUND *et al.*, 1977) desenvolveram o método de “solução de grupos” para cálculo do coeficiente de atividade, chamado ASOG (*Analytical Solution of Groups*), propondo que o logaritmo do coeficiente de atividade de um componente *i* em mistura é a soma logarítmica da contribuição de duas partes: a parte combinatorial, essencialmente geométrica e ligada à diferença de tamanho e formatos das moléculas em mistura, e uma parte residual, devido às energias de interação entre as moléculas, conforme Equação A1.

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i^{CB}) + \ln(\gamma_i^{RS}) \quad (A1)$$

DERR e DEAL (1969, *apud* FREDESLUND *et al.*, 1977) apresentaram o cálculo do calor de misturas baseado no método de contribuição de grupos.

JAKOB *et al.* (2006) explicam que a parte combinatorial está ligada à entropia em excesso devido às diferenças geométricas entre as moléculas, e a parte residual representa a entalpia em excesso causada pela interação entre as moléculas. A parte combinatorial, por ser essencialmente geométrica, independe da temperatura, segundo JAKOB *et al.* (2006).

FREDESLUND *et al.* (1975) apresentaram o modelo UNIFAC (*Universal Functional Activity Coefficient*) para cálculo do coeficiente de atividade de misturas não eletrolíticas, baseados nos estudos de WILSON e DEAL (1962, *apud* FREDESLUND *et al.*, 1977). No modelo UNIFAC, os parâmetros combinatorial e residual são dados pelas Equações A2 e A3 (SMITH *et al.*, 1996).

$$\ln \gamma_i^{CB} = 1 - J_i + \ln J_i - \frac{Z}{2} q_i \left( 1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \quad (A2)$$

$$\ln \gamma_i^{RS} = q_i \left[ 1 - \sum_{k=1}^N \left( \theta_k \frac{\beta_{ik}}{s_k} - e_{ki} \ln \frac{\beta_{ik}}{s_k} \right) \right] \quad (\text{A3})$$

Os parâmetros das Equações A2 e A3 são dados abaixo.

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (\text{A4})$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (\text{A5})$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (\text{A6})$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (\text{A7})$$

$$e_{ki} = \frac{v_k^{(i)} Q_k}{q_i} \quad (\text{A8})$$

$$\beta_{ik} = \sum_m e_{mi} \tau_{mk} \quad (\text{A9})$$

$$\theta_k = \frac{\sum_i x_i q_i e_{ki}}{\sum_j q_j x_j} \quad (\text{A10})$$

$$s_k = \sum_m \theta_m \tau_{mk} \quad (\text{A11})$$

$$\tau_{mk} = \exp \frac{-a_{mk}}{T} \quad (\text{A12})$$

Nestas equações, os subscritos  $i$  e  $j$  referem-se a espécies químicas e os subscritos  $k$  e  $m$  referem-se a subgrupos funcionais.

O parâmetro  $a_{mk}$  reflete a energia de interação entre os subgrupos  $m$  e  $k$ , e  $a_{mk} \neq a_{km}$ , sendo parâmetros originalmente independentes da temperatura. Quando dois ou mais subgrupos distintos apresentam os mesmos parâmetros de interação com outros subgrupos, como, por exemplo,  $CH_3$ ,  $CH_2$ ,  $CH$  e  $C$ , eles são tratados como um grupo principal, diminuindo o número de parâmetros de interação necessários. Na abordagem UNQUAC, os parâmetros de interação são características molécula-molécula, sendo esta a principal diferença entre UNQUAC e UNIFAC. CHANG e PANKOW (2006) afirmam que os parâmetros de interação entre grupos são determinados a partir de moléculas de cadeia curta, e estendidos para moléculas maiores.

Segundo FREDESLUND *et al.* (1977), a metodologia UNIFAC para cálculo de coeficiente de atividade apresenta três grandes vantagens face aos outros métodos:

- Flexibilidade, pois UNIFAC apresenta bases sólidas para cálculo de tamanho e formato dos subgrupos;
- Simplicidade, pois os parâmetros de interação UNIFAC são, a princípio, independentes da temperatura;
- Amplo espectro de aplicação, uma vez que os parâmetros UNIFAC de interação estão disponíveis na literatura para um considerável número de subgrupos.

Segundo LOHMANN *et al.* (2001), o original UNIFAC apresenta baixa correlação para temperaturas abaixo de 290K e acima de 400K. De fato, a dependência dos parâmetros de interação entre grupos com a temperatura é muito questionada, e alguns trabalhos, listados na Tabela A1, sugerem incluir esta dependência no modelo.

Tabela A1 – Modificações da modelagem UNIFAC para incluir a dependência do parâmetro de interação com a temperatura

Referência	Tipo de dependência com a temperatura
LARSEN <i>et al.</i> (1987)	Dependência exponencial dos parâmetros de interação com temperatura
WEIDLICH e GMEHLING (1987)	Dependência polinomial 2a ordem dos parâmetros de interação com temperatura
TORRES-MARCHAL, CANTALINO (1986)	Dependência polinomial 3a ordem dos parâmetros de interação com temperatura

O modelo proposto por WEIDLICH e GMEHLING (1987) é referenciado na literatura como UNIFAC modificado - Dortmund, em homenagem à Universidade de Dortmund, Alemanha, onde este modelo foi desenvolvido. Diversos trabalhos publicaram resultados obtidos com este modelo (GMEHLING *et al.*, 1993, GMEHLING *et al.*, 1998, GMEHLING *et al.*, 2002, JAKOB *et al.*, 2006, LOHMANN *et al.*, 2001, WITTING *et al.*, 2001), e alguns parâmetros de interação para compostos específicos estão disponíveis somente aos membros do Consórcio UNIFAC, que financia pesquisas específicas na área.

MAGNUSSEN *et al.* (1981) estimaram novos parâmetros de interação grupo-grupo para equilíbrios líquido-líquido, adaptando o modelo UNIFAC, originalmente desenvolvido para equilíbrio líquido-vapor.

HOOPER *et al.* (1988) incluíram a dependência do parâmetro de interação com a temperatura na modelagem UNIFAC para líquido-líquido, estendendo o limite de aplicabilidade do modelo para até 250°C.

LOHMANN *et al.* (2001) citam ainda que o modelo UNIFAC não é bom para baixa correlação para frações molares abaixo de 0,02 (soluções diluídas); baixa correlação para sistemas com moléculas muito diferentes em tamanho e forma (sistemas assimétricos), dando bons resultados somente para o composto mais volátil.

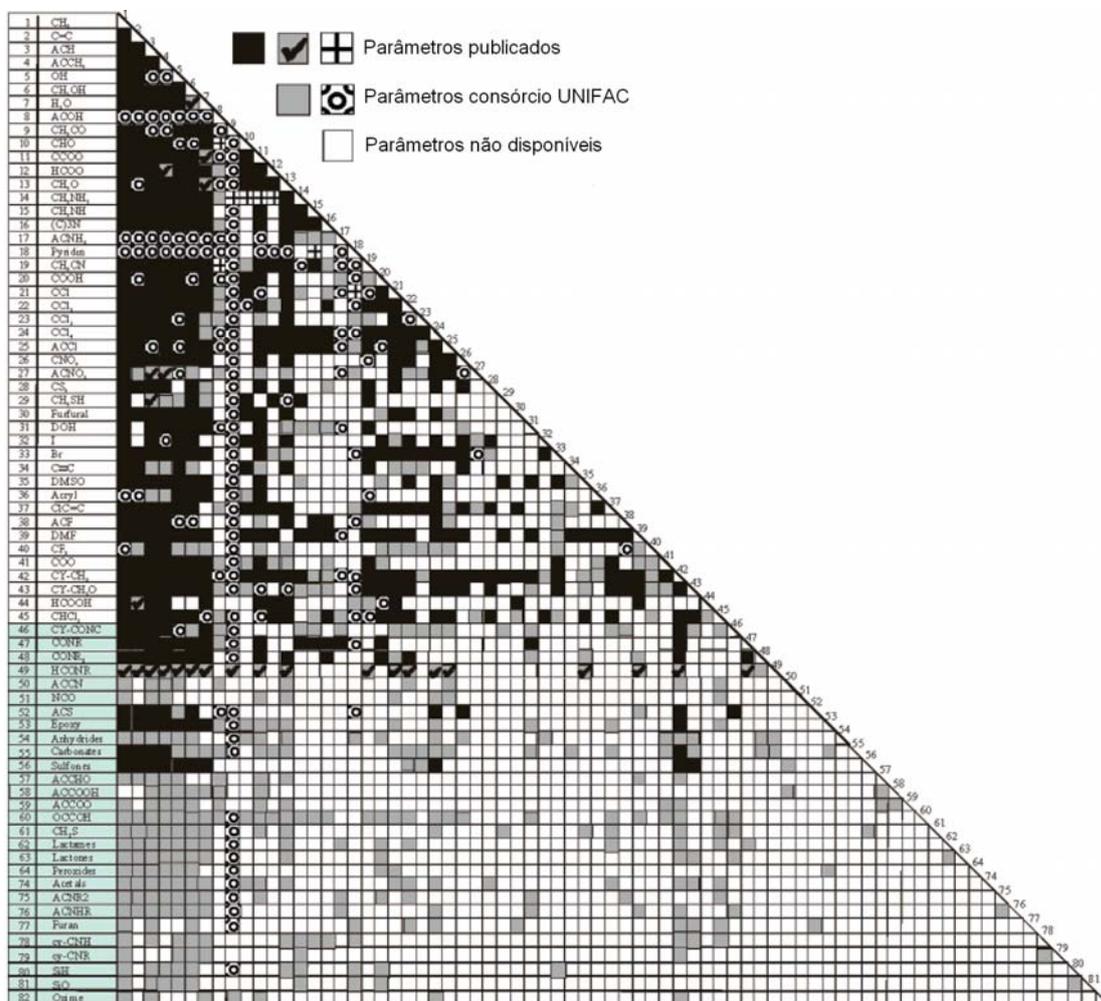


Figura A2 – Parâmetros de interação disponíveis na literatura para o modelo UNIFAC – Dortmund (Adaptada de JAKOB *et al.*, 2006)

O banco de dados de parâmetros de interação entre grupos tem sido revisto e ampliado desde sua primeira publicação (FREDESLUND *et al.*, 1975), quando contemplava 25 diferentes grupos funcionais. A revisão de parâmetros apresentada por JAKOB *et al.* (2006) apresenta 82 grupos funcionais, considerando somente misturas não eletrolíticas e parâmetros estimados para o modelo UNIFAC modificado – Dortmund, conforme Figura A2.

# Apêndice B

## Propriedades dos compostos puros

Tabela B1 – Propriedades dos compostos puros

Composto	Fórmula molecular	CAS	MM <sup>(a)</sup> g/L	$K_s(25^\circ C)$ L/eqg	$S_{HC}^0(25^\circ C)$ <sup>(c)</sup>
n-Hexano	$C_6H_{14}$	110-54-3	86,1754	0,276 <sup>(b)</sup>	$1,98e^{-6}$
Benzeno	$C_6H_6$	71-43-2	78,1118	0,195 <sup>(c)</sup>	$4,10e^{-4}$
Tolueno	$C_7H_8$	108-88-3	92,1384	0,205 <sup>(c)</sup>	$1,01e^{-4}$
o-Xileno	$C_8H_{10}$	95-47-6	106,1650	0,227 <sup>(b)</sup>	$2,94e^{-5}$
Etilbenzeno	$C_8H_{10}$	100-41-4	106,1650	0,242 <sup>(c)</sup>	$2,60e^{-5}$
Metilciclopentano	$C_6H_{12}$	96-37-7	84,1595	0,225 <sup>(c)</sup>	$4,02e^{-5}$
Água	$H_2O$	7732-18-5	18,0153	NA	NA
Cloreto de Sódio	$NaCl$	7647-14-5	58,44	NA	NA

(a) Design Institute for Physical Properties, 2005

(b) XIE *et al.*, 1997

(c) American Petroleum Institute, 1999

NA = Não aplicável

Tabela B2 – Equações para cálculo das propriedades termodependentes: T em Kelvin; parâmetros para cada composto dados nas Tabelas B3, B4, B5 e B6.

<b>Pressão de Vapor</b> <sup>(a)</sup>	$P^{VAP}$ [Pa]	$P^{VAP} = e^{\left[A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT^E\right]}$
<b>Densidade</b> <sup>(a)</sup>	$d$ $\left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}\right]$	$d = \frac{A}{B \left[1 + \left(1 - \frac{T}{C}\right)^D\right]}$
<b>Constante Dielétrica</b> <sup>(b)</sup>	$\varepsilon$ [-]	$\varepsilon = 10^{A+BT}$

(a) Design Institute for Physical Properties, 2005

Tabela B3 – Constantes para cálculo da pressão de vapor dos compostos puros

Composto	A	B	C	D	E	T <sub>min</sub> (K)	T <sub>max</sub> (K)
n-Hexano	104,65	-6995,5	-12,702	1,24E-05	2	177,83	507,60
Benzeno	83,107	-6486,2	-9,2194	6,98E-06	2	278,68	562,05
Tolueno	76,945	-6729,8	-8,1790	5,30E-06	2	178,18	591,75
o-Xileno	90,405	-7955,2	-10,086	5,96E-06	2	247,98	630,30
Etilbenzeno	89,063	-7733,7	-9,9170	5,99E-06	2	178,20	617,15
Metilciclopentano	55,368	-5149,8	-5,0136	3,22E-06	2	130,73	532,70
Água	73,649	-7258,2	-7,3037	4,17E-06	2	273,16	647,09

Tabela B4 – Constantes para cálculo da densidade dos compostos puros

Composto	A	B	C	D	T <sub>min</sub> (K)	T <sub>max</sub> (K)
n-Hexano	0,7082	0,26411	507,60	0,27537	177,83	507,60
Benzeno	1,0259	0,26666	562,05	0,28394	278,68	562,05
Tolueno	0,8792	0,27136	591,75	0,29241	178,18	591,75
o-Xileno	0,6996	0,26143	630,30	0,27365	247,98	630,30
Etilbenzeno	0,7004	0,26162	617,15	0,28454	178,20	617,15
Metilciclopentano	0,8476	0,27037	532,70	0,28258	130,73	532,70
Água	4,0090	0,26530	371,4	0,01396	273,15	353,15

Tabela B5 – Constantes para cálculo constante dielétrica dos compostos puros

Composto	A	B	T <sub>min</sub> (K)	T <sub>max</sub> (K)
n-Hexano	0,2835	-0,0004	263,15	323,15
Benzeno	0,3664	-0,0004	283,15	333,15
Tolueno	0,3876	-0,0005	273,15	363,15
o-Xileno	0,4186	-0,0005	253,15	403,15
Etilbenzeno	0,3824	0	293,15	ND
Metilciclopentano	0,297761	0	293,15	ND
Água	1,944953	-0,00199	273,15	323,15

# Apêndice C

## Parâmetros originais de Kikic *et al* (1991)

A Tabela C1 traz os parâmetros de interação binária entre os grupos principais utilizados por KIKIC *et al.* (1991). Os parâmetros de volume e superfície dos grupos publicados por KIKIC *et al.* (1991) são dados na Tabela C2.

Tabela C1 – Parâmetros de interação binária originais de KIKIC *et al.* (1991) e FREDESLUND *et al.* (1977)

	$CH_2$	$ACH$	$ACCH_2$	$H_2O$	$Na^+$	$Cl^-$
$CH_2$	0	61,13	76,50	1318,00	1257,70	68,14
$ACH$	-11,12	0	167,00	903,80	ND	ND
$ACCH_2$	-69,70	-146,8	0	5695,00	ND	ND
$H_2O$	300,00	362,3	377,6	0	22,380	-982,50
$Na^+$	1681,10	ND	ND	-165,00	0	6342,20
$Cl^-$	1991,20	ND	ND	-230,20	14548,00	0

ND = Não disponível

Tabela C2 – Parâmetros geométricos dos grupos funcionais de KIKIC *et al.* (1991) e FREDESLUND *et al.* (1977)

	$R_K$	$Q_K$
$CH_3$	0,9011	0,8480
$CH_2$	0,6744	0,5400
$CH$	0,4469	0,2280
$ACH$	0,5313	0,4000
$ACCH_3$	1,2663	0,9860
$ACCH_2$	1,0396	0,6600
$H_2O$	0,9200	1,4000
$Na^+$	3,0000	3,0000
$Cl^-$	0,9861	0,9917

# Apêndice D

## Cálculo da composição molar

O modelo termodinâmico UNIFAC necessita de dados de composição molar da fase líquida. Os dados encontrados na literatura, entretanto, referem-se a concentração de sal  $C_E^{ppm}$ , em mg/L, e a solubilidade de hidrocarboneto  $S_{HC}$ , em fração molar de hidrocarboneto. Dessa forma, considerando uma solução composta por  $n_W$  moles de água,  $n_E$  moles de sal e  $n_{HC}$  moles de hidrocarboneto, as relações D1, D2 e D3 são utilizadas para transformar os dados de literatura de  $C_E^{ppm}$  e  $S_{HC}$  para frações molares, considerando como base 1 litro de água pura.

$$n_W = \frac{d_W}{M_W} \quad (D1)$$

$$n_E = \frac{C_E^{ppm}}{1000} \cdot \frac{1}{M_E} \quad (D2)$$

$$n_{HC} = \frac{S_{HC} \cdot n_W}{1 - S_{HC}} \quad (D3)$$

A equação D3 é obtida através do rearranjo da Equação D4. É importante ressaltar que a solubilidade do hidrocarboneto é dada em fração molar em base livre de sal.

$$S_{HC} = \frac{n_{HC}}{n_W + n_{HC}} \quad (D4)$$

Dessa forma, a composição molar da água salina com hidrocarboneto é dada pelas Equações D5, D6 e D7.

$$x_W = \frac{n_W}{n_W + n_E + n_{HC}} \quad (D5)$$

$$x_E = \frac{n_E}{n_W + n_E + n_{HC}} \quad (D6)$$

$$x_{HC} = \frac{n_{HC}}{n_W + n_E + n_{HC}} \quad (D7)$$

# Referências Bibliográficas

- ACHARD, C., DUSSAP, C.G., GROS, J.B., 1994, "Representation of Vapour-Liquid Equilibria in Water-Alcohol-Electrolyte Mixtures with a Modified UNIFAC Group-Contribution Method", **Fluid Phase Equilibria**, v. 98, pp. 71-89.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 1999, "Chapter 9: Phase Equilibria in Systems Containing Water". *In*: API – Technical Data Book.
- ANDERKO, A., WANG, P., RAFAL, M., 2002, "Electrolyte Solutions: from Thermodynamic and Transport Property Models to the Simulation of Industrial Processes", **Fluid Phase Equilibria**, v. 194-197, pp. 123-142.
- BENNET, B., LARTER, S.R., 1997, "Partition Behaviour of Alkylphenols in Crude Oil/Brine Systems under Subsurface Conditions", **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, n.20, pp. 4393-4402.
- BROMLEY, L.A., 1973, "Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions", **American Institute of Chemical Engineering Journal**, v. 19, n.2, pp.313-320
- CAMPOS, C.E.P.S., 2005, **Estudo da Influência das Contribuições Físicas e Químicas em Modelos Termodinâmicos**. Dissertação de M.Sc., COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CARDOSO, M.J.E.M., O'CONNELL, J.P., 1987, "Activity Coefficient in Mixed Solvent Electrolyte Solutions", **Fluid Phase Equilibria**, v. 33, pp. 315-326.
- CHANG, E.I., PANKOW, J.F., 2006, "Prediction of Activity Coefficients in Liquid Aerosol Particles containing Organic Compounds, Dissolved Inorganic Salts, and Water – Part 2: Consideration of Phase Separation Effects by an X-UNIFAC Model", **Atmospheric Environment**, v. 40, pp. 6422-6436.

- CHRISTENSEN, C, SANDER, B., FREDESLUND, A. *et al.* 1983, "Towards the Extension of UNIFAC to Mixtures with Electrolytes", **Fluid Phase Equilibria**, v. 13, pp. 297-309.
- CLEGG, S.L., PITZER, K.S., BRIMBLECOMBE, P., 1992, "Thermodynamics of Multicomponent, Miscible, Ionic Solutions. 2. Mixtures including Unsymmetrical Electrolytes", **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, pp. 9470-9479.
- CLEVER, H.L., 1983, "Sechenov Salt-Effect Parameter", **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.28, pp. 340-343.
- CRUZ, J.L., RENON, H., 1978, "A New Thermodynamic Representation of Binary Electrolyte Solutions Nonideality in the whole Range of Concentrations", **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 24, n. 5, pp. 817-830.
- DALLOS, A., ORSZAG, I., RATKOVICS, F., 1983, "Liquid-Liquid and Vapour-Liquid Equilibrium Data and Calculations for the System Aniline-Water in the Presence of NaCl, NaI, NH<sub>4</sub>Cl and NH<sub>4</sub>I", **Fluid Phase Equilibria**, v. 11, pp. 91-102.
- DEBYE, P., HÜCKEL, E., 1923, "Theory of electrolytes 1. Freezing Point Lowering and Related Phenomena", **Physikalische Zeitschrift**, v. 24, pp. 185-206.
- DERR, E.L., DEAL, C.H., 1969, "Analytical Solutions of Groups: Correlation of Activity Coefficients through Structural Group Parameters", **Institute of Chemical Engineers, Symposium Series (London)**, v. 3, n 32 pp. 44-51.
- DESIGN INSTITUTE FOR PHYSICAL PROPERTIES, SPONSORED BY AIChE, 2005, **DIPPR Project 801 - Full Version**, Online version available at: <http://www.knovel.com/knovel2/Toc.jsp?BookID=1187&VerticalID=0>.
- ERDAKOS, G.B. *et al.*, 2006a, "Prediction of Activity Coefficients in Liquid Aerosol Particles containing Organic Compounds, Dissolved Inorganic Salts, and Water – Part 1: Organic Compounds and Water by Consideration of Short- and Long-Range Effects using X-UNIFAC.1", **Atmospheric Environment**, v. 40, pp. 6410-6421.

- ERDAKOS, G.B. *et al.*, 2006b, "Prediction of Activity Coefficients in Liquid Aerosol Particles containing Organic Compounds, Dissolved Inorganic Salts, and Water – Part 3: Organic Compounds, Water, and Ionic Constituents by Consideration of Short-, Mid-, and Long-Range Effects using X-UNIFAC.3", **Atmospheric Environment**, v. 40, pp. 6437-6452.
- FREDESLUND, A., GMEHLING, J., RASMUSSEN, P., 1977, **Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC – a Group-Contribution Method**, 1 ed., Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company.
- FREDESLUND, A., JONES, R.L., PRAUSNITZ, J.M., 1975, "Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures", **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v.21, n.6, pp. 1086-1099.
- GMEHLING, J. *et al.*, 1998, "A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 3. Revision and Extension", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 37, pp. 4876-4882.
- GMEHLING, J. *et al.*, 2002, "A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 4. Revision and Extension", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 41, pp. 1678-1688.
- GMEHLING, J., LI, J., SCHILLER, M., 1993, "A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 32, pp. 178-193.
- GMEHLING, J., 1986, "Group Contribution Methods for the Estimation of Activity Coefficients", **Fluid Phase Equilibria**, v. 30, pp. 119-134.
- GUGGENHEIM, E.A., 1935, "The Specific Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Strong Electrolytes", **Philosophical Magazine**, v. 19, pp. 588-597.
- HOOPER, H.H., MICHEL, S., PRAUSNITZ, J.M., 1988, "Correlation of Liquid-Liquid Equilibria for some Water-Organic Liquid Systems in the Region 20-250°C", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 27, pp. 2182-2187.
- HUM, F.M., TSANG, P., KANTZAS, A., HARDING, T., 2005, "Is it Possible to Treat Produced Water for Recycle and Beneficial Reuse?", **International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium**, 97685, Calgary, Canada, 1-3 November

- JAKOB, A., GRENSEMANN, H., LOHMANN, J. *et al.*, 2006, "Further Development of Modified UNIFAC (Dortmund): Revision and Extension 5", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.45, pp. 7924-7933.
- JING-YING, M.A. *et al.*, 2005, "Development of an Evaporation Crystallizer for Desalination of Alkaline Organic Wastewater before Incineration", **Journal of Zhejiang University Science**, v. 6A, n. 10, pp. 1100-1106.
- KIKIC, I., FERMEGLIA, M., RASMUSSEN, P., 1991, "UNIFAC Prediction of Vapour-Liquid Equilibria in Mixed Solvent Salt Systems", **Chemical Engineering Science**, v.46, n. 11, pp. 2775-2780.
- KOREN, A., NADAV, N., 1994, "Mechanical Vapour Compression to Treat Oil Field Produced Water", **Desalination**, v.98, pp. 41-48.
- KURAMOCHI, H., NORITOMI, H., HOSHINO, D. *et al.*, 1997, "Representation of Activity Coefficients of Fundamental Biochemicals in Water by the UNIFAC model", **Fluid Phase Equilibria**, v. 130, pp. 117-132.
- LARSEN, B.L., RASMUSSEN, P., FREDESLUND, A., 1987, "A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 26, pp. 2274-2286.
- LEWIS, G.N., RANDALL, M., 1961, **Thermodynamics**, revised by K.S. Pitzer e L. Brewer. 2 ed., New York, McGraw-Hill.
- LI, J., POLKA, H.M., GMEHLING, J., 1994, "A  $g^E$  Model for Single and Mixed Solvent Electrolyte Systems: 1. Model and Results for Strong Electrolytes", **Fluid Phase Equilibria**, v. 94, pp. 89-114.
- LOHMANN, J., JOH, R., GMEHLING, J., 2001, "From UNIFAC to Modified UNIFAC (Dortmund)", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 40, pp. 957-964.
- LONG, F.A., McDEVIT, W.F., 1952, "Activity Coefficient of Nonelectrolyte in Aqueous Salt Solutions", **Chemical Reviews**, v.51, n.1, pp. 119-169.

- MACEDO, E.A., SKOVBOG, P., RASMUSSEN, P., 1990, "Calculation of Phase Equilibria for Solutions of Strong Electrolytes in Solvent-Water Mixtures", **Chemical Engineering Science**, v.45, n. 4, pp. 875-882.
- MAGNUSSEN, T., RASMUSSEN, P., FREDESELUND, A., 1981, "UNIFAC Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria", **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 20, pp. 331-339.
- MARELLI, L., 1979, "Application of a Perturbation Theory to the Liquid-Liquid Equilibrium of Normal Butyl Alcohol-Seawater System", **Chemical Engineer Journal**, v. 18 (Lausanne), pp. 225-232.
- MELO, R.L.F.V., 1994, **Cálculo de Equilíbrio de Fases de Misturas Eletrolíticas usando uma Equação de Estado Cúbica**. Dissertação de M.Sc., COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MING, Y., RUSSELL, L.M., 2002, "Thermodynamic Equilibrium of Organic-Electrolyte Mixtures in Aerosol Particles", **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 48, pp. 1331-1348.
- NELDER, J.A., MEAD, R., 1965, "A Simplex Method for Function Minimization", **Computer Journal**, v.7, pp. 308-313.
- PAN, C., 1985, "Significance of the Hydration Parameter Derived from the Stokes-Robinson Equation", **The Journal of Physical Chemistry**, v. 89, n.13, pp. 2777-2779.
- PEREYRA, C., DE LA OSSA, E.M., 2001, "A Semiempirical Equation for Vapor-Liquid Equilibrium in Water-Acetic Acid-Calcium Chloride Systems", **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 46, pp. 188-192.
- PESSOA, F.L.P., 1992, **Equilíbrio de Fases de Misturas Reativas**. Tese de D.Sc., COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PITZER, K.S., 1973, "Thermodynamic of Electrolyte. I. Theoretical Basis and General Equations", **The Journal of Physical Chemistry**, v. 77, n. 2, pp. 268-277.

- PITZER, K.S., MAYORGA, K.P., 1973, "Thermodynamic of Electrolyte. II. Activity and Osmotic Coefficient for Strong Electrolytes with One or Both Ions Univalent", **The Journal of Physical Chemistry**, v. 77, n. 19, pp. 2300-2308.
- PRIGOGINE, I., DEFAY, R., 1954, **Chemical Thermodynamics**, Longmans, New York.
- RAATIKAINEN, T., LAAKSONEN, A., 2005, "Application of Several Activity Coefficient models to water-organic-electrolyte aerosols of atmospheric interest", **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 5, pp. 2475-2975.
- ROTHMUND, V., 1900, "Die Änderung der Löslichkeit durch Salze", **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 33, pp. 401-414.
- SANDER, B., FREDESLUND, A., RASMUSSEN, P., 1986, "Calculation of Vapour-Liquid in Mixed Solvent/Salt Systems using an Extended UNIQUAC Equation", **Chemical Engineering Science**, v. 41, n. 5, pp. 1171-1183.
- SANTOS JUNIOR, M.C., 2002, **Cálculo do Equilíbrio Líquido-Vapor, Sólido-Líquido e Líquido-Líquido em Misturas de Solventes com Eletrólitos**. Dissertação de M.Sc., COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SAYLOR, J.H. *et al.*, 1952, "The Solubilities of Benzene, Nitrobenzene and Ethylene Chloride in Aqueous Salt Solutions", **Journal of the American Chemical Society**, v. 74, pp. 1778-1781.
- SETSCHENOW, I.M., 1889, "Über die Konstitution der Salzlösungen auf Grund ihres Verhaltens zu Kohlensäure", **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v.4, pp. 117-128.
- SIRIVEDHIN, T. McCUE, J., DALLBAUMAN, L., 2004, "Reclaiming Produced Water for Beneficial Use: Salt Removal by Electrodialysis", **Journal of Membrane Science**, v.243, pp.335-343.
- SMITH, J.M., VAN NESS, H.C., ABBOTT, M.M., 1996, **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**, 5 ed., Cingapura, McGraw Hill.

- STOKES, R.H., ROBINSON, R.A., 1948, "A Thermodynamic Study of Bivalent Metal Halides in Aqueous Solution. Part XVII – Revision of Data for all 2 : 1 and 1 : 2 Electrolytes at 25°, and Discussion of Results", **Transactions of the Faraday Society**, v. 44, pp. 295-307 .
- THOMSEN, K., RASMUSSEN, P., GANI, R., 1996, "Correlation and Prediction of Thermal Properties and Phase Behaviour for a Class of Aqueous Electrolyte Systems", **Chemical Engineering Science**, v. 51, n. 14, pp. 3675-3683.
- TORRES, A.R., 1996, **Modelagem e Simulação da Separação e Purificação de Elementos das Terras Raras**. Dissertação de M.Sc., COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- TORRES-MARCHAL, C., CANTALINO, A.L., 1986, "Industrial Applications of UNIFAC", **Fluid Phase Equilibria**, v. 29, pp. 69-76.
- VILLAFILA-GARCIA, A., THOMSEN, K., STENBY, E.H., 2006, "Prediction of Mineral Scale Formation in Geothermal and Oilfield Operations using the Extended UNIQUAC Model Part I. Sulfate Scaling Minerals", **Geothermics**, v. 34, pp. 91-97.
- WANG., P. *et al.*, 2006, "Modeling Phase Equilibria and Speciation in Mixed-Solvent Electrolyte Systems: II. Liquid-Liquid Equilibria and Properties of Associating Electrolyte Solutions", **Journal of Molecular Liquids**, v. 125, pp. 37-44.
- WEIDLICH, U., GMEHLING, 1987, "A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE,  $h^E$  and  $\gamma^\infty$ ", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 26, pp. 1372-1381.
- WILSON, G.M., DEAL, C.H, 1962, "Activity Coefficients and Molecular Structure. Activity Coefficients in Changing Environments – Solutions of Groups", **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 1, pp. 20-23.
- WITTING, R., LOHMANN, J., JOH, R. *et al.*, 2001, "Vapor-Liquid Equilibria and Enthalpies of Mixing in a Temperature Range from 298,15 to 413,15 K for the further Development of Modified UNIFAC (Dortmund)", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 40, pp. 5831-5838.

XIE, W.E., SHIU, W.Y., MACKAY, D., 1997, "A Review of the Effect of Salts on the Solubility of Organic Compounds in Seawater", **Marine Environmental Research**, v. 44, n. 4, pp. 429-444.

YAN, W. *et al.*, 1999, "Prediction of Vapor-Liquid Equilibria in Mixed-Solvent Electrolyte Systems using the Group Contribution Concept", **Fluid Phase Equilibria**, v. 162, pp. 97-110.