

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

FERNANDA DE PIERI
FERNANDA SPLETT

**AVALIAÇÃO DE MODELOS TERMODINÂMICOS DE TENSÃO INTERFACIAL EM
SUBSTÂNCIAS PURAS E MISTURAS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO
(TCC2)

CURITIBA
2019

FERNANDA DE PIERI
FERNANDA SPLETT

**AVALIAÇÃO DE MODELOS TERMODINÂMICOS DE TENSÃO INTERFACIAL EM
SUBSTÂNCIAS PURAS E MISTURAS**

Monografia do Projeto de Pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para aprovação na disciplina.

Orientador: Prof. Dr. Moisés Alves Marcelino Neto

CURITIBA
2019

TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a monografia do Projeto de Pesquisa “Avaliação de Modelos Termodinâmicos de Tensão Interfacial de Substâncias Puras e Misturas”, realizado pelas alunas Fernanda de Pieri e Fernanda Splett, como requisito para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof. Dr. Moisés A. M. Neto

Departamento Acadêmico de Mecânica, UTFPR

Orientador

Prof. Dr. Paulo H. D. dos Santos

Departamento Acadêmico de Mecânica, UTFPR

Avaliador

Prof. Dr. Eduardo M. Germer

Departamento Acadêmico de Mecânica, UTFPR

Avaliador

Curitiba, 04 de dezembro de 2019.

O Termo de Aprovação assinado encontra-se em arquivo da coordenação.

AGRADECIMENTOS

Fernanda de Pieri agradece a todos que fizeram a realização deste trabalho possível. À sua família, pelo apoio, paciência e compreensão, mesmo nos momentos difíceis. À colega Fernanda Splett, pela dedicação e esforço. Ao professor orientador Moisés A. M. Neto, pelo seu apoio e ajuda, indispensáveis durante a elaboração deste de trabalho.

Fernanda Splett agradece primeiramente a Deus que mantém todas as coisas sob perfeito controle e aos familiares que deram todo o apoio para o desenvolvimento do trabalho, e também à colega Fernanda de Pieri pela dedicação e ao professor orientador Moisés A. M. Neto pelo auxílio e orientação imprescindível no desenvolvimento do trabalho.

RESUMO

Pieri, Fernanda de; Splett, Fernanda. Avaliação de Modelos Termodinâmicos de Tensão Interfacial em Substâncias Puras e Misturas. 72 f. Trabalho de conclusão de curso – Tcc2, Bacharelado em Engenharia Mecânica, Departamento Acadêmico de Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

A tensão interfacial é uma propriedade termofísica relevante nos processos de separação de compostos, em especial em sistemas líquido-líquido e líquido-gás. Sua origem vem de um desbalanceamento a nível de interações intermoleculares, o que causa forças desiguais na região interfacial. Essa propriedade é essencial para o processamento dos componentes constituintes do petróleo, o que torna esta pesquisa relevante para o processo de separação das fases presente na produção de óleo e gás natural. Neste trabalho, foram avaliados alguns modelos termodinâmicos para a predição da tensão interfacial em sistemas líquido-líquido e líquido-gás das substâncias puras água, etanol, propan-1-ol, dióxido de carbono, n-pentano, n-hexano, tolueno, n-heptano, n-octano e n-decano, e de misturas aquosas de propan-1-ol e acetato de metila. Para substâncias puras, foram analisados os modelos de Macleod-Sugden (1923-1924); Brock e Bird (1955); Curl e Pitzer (1958 – 1995); Sastri e Rao (1995) e de Zuo e Stenby (1997). Para misturas aquosas com parcela orgânica, foi avaliado o modelo de Meissner e Michaels (1949). Com base nos resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que as correlações mais adequadas para hidrocarbonetos são Zuo e Stenby (1997) e Brock e Bird (1955). No entanto, para compostos alcoólicos, os modelos mais adequados são os de Sastri e Rao (1995) e de Macleod-Sugden (1923-1924). O modelo de Meissner e Michaels (1949) apresentou bons resultados para solução aquosa de acetato de metila com concentrações de soluto em água menores que 10%, com um erro médio de $-2,038 \pm 1,459\%$.

Palavras-chave: Tensão Interfacial. Modelagem Termodinâmica. Substâncias Puras. Misturas Binárias.

ABSTRACT

Pieri, Fernanda de; Splett, Fernanda. Evaluation of Thermodynamic Models for Interfacial Tension of Pure Compounds and Mixtures. 72 p. Undergraduate Thesis, Mechanical Engineering, Academic Department of Mechanical, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

Interfacial tension is a relevant thermophysical property in compound separation processes, especially in liquid-liquid and liquid-gas systems. Its origin comes from an unbalance at intermolecular interactions level, which causes unequal forces in the interfacial region. This property is essential for the processing of petroleum components, which makes this research relevant to the process of phase separation present in the production of oil and natural gas. In this work, some thermodynamic models for the prediction of interfacial tension in liquid-liquid and liquid-gas systems were evaluated, for the pure substances water, ethanol, propan-1-ol, carbon dioxide, n-pentane, n-hexane, toluene, n-heptane, n-octane and n-decane, and for aqueous mixtures of propan-1-ol and methyl acetate. For pure substances, the models of Macleod-Sugden (1923-1924); Brock and Bird (1955); Curl and Pitzer (1958 – 1995); Sastri and Rao (1995) and Zuo and Stenby (1997) were evaluated. For aqueous mixtures with an organic fraction, the model of Meissner and Michaels (1949) was evaluated. Based on the results obtained in this work, it can be concluded that the most suitable correlations for hydrocarbons are those of Zuo and Stenby (1997) and Brock and Bird (1955). However, for alcoholic components, the most adequate models are those of Sastri and Rao (1995) and Macleod-Sugden (1923-1924). The Meissner and Michaels (1949) model presented good results for aqueous solution of methyl acetate with molar concentrations below 10%, with an average error of $-2,038 \pm 1,459\%$.

Keywords: Interfacial Tension. Thermodynamic Modeling. Pure Compounds. Binary Mixtures

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de vaso separador trifásico vertical	14
Figura 2 – Esquema das forças atrativas que geram a tensão interfacial	16
Figura 3 – Geometria de gota pendente	19

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Tensão interfacial de água pura	43
Gráfico 2 – Tensão Interfacial de etanol puro	44
Gráfico 3 – Tensão Interfacial de propan-1-ol puro	45
Gráfico 4 – Tensão Interfacial de dióxido de carbono puro	46
Gráfico 5 – Tensão Interfacial de n-pentano	47
Gráfico 6 – Tensão Interfacial de n-hexano puro	48
Gráfico 7 – Tensão Interfacial de tolueno puro	48
Gráfico 8 – Tensão Interfacial de n-heptano puro	49
Gráfico 9 – Tensão Interfacial de n-octano puro	50
Gráfico 10 – Tensão Interfacial de n-decano puro	50
Gráfico 11 – Tensão Interfacial de mistura aquosa de propan-1-ol	52
Gráfico 12 – Tensão Interfacial de mistura aquosa de acetato de metila	53
Gráfico 13 – Comparação de erros do método de Sastri e Rao (1995)	59
Gráfico 14 – Tensão Interfacial de metanol puro	60

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Valores das constantes para o Método de Sastri e Rao (1995)	29
Quadro 2 – Adequação de cada correlação	34
Quadro 3 – Testes realizados para substâncias puras	36
Quadro 4 – Testes realizados para misturas	38
Quadro 5 – Fonte das constantes de parachor por substância	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Apresentação dos erros para tensão interfacial de água pura	54
Tabela 2 – Apresentação dos erros para tensão interfacial de etanol puro	54
Tabela 3 – Apresentação dos erros para tensão interfacial de propan-1-ol puro	55
Tabela 4 – Apresentação dos erros para tensão interfacial de dióxido de carbono puro	56
Tabela 5 – Apresentação dos erros para tensão interfacial de n-pentano puro	56
Tabela 6 – Apresentação dos erros para tensão interfacial de n-hexano puro	57
Tabela 7 – Apresentação dos erros para tensão interfacial de tolueno puro	57
Tabela 8 – Apresentação dos erros para tensão interfacial de n-heptano puro	57
Tabela 9 – Apresentação dos erros para tensão interfacial de n-octano puro	58
Tabela 10 – Apresentação dos erros para tensão interfacial de n-decano puro	58
Tabela 11 – Apresentação dos erros para tensão interfacial de misturas aquosas através da correlação de Meissner e Michaels (1949)	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EES®	<i>Engineering Equation Solver</i>
EOS	<i>Equations of state</i> (Equações de estado)
GTII	<i>Gradient theory of inhomogeneous interfaces</i> (Teoria de gradiente de interfaces não homogêneas)
L-L	Líquido - líquido
L-G	Líquido - gás
UNIFAC	<i>Universal functional activity coefficients</i>
UNIQUAC	<i>Universal Quasichemical</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OPORTUNIDADE	16
1.2	OBJETIVO	17
1.2.1	Objetivo Geral	17
1.2.2	Objetivos Específicos	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	TRABALHOS EXPERIMENTAIS E TEÓRICOS RELACIONADOS COM TENSÃO INTERFACIAL	18
2.2	MODELOS PARA CÁLCULO DE TENSÃO INTERFACIAL	25
2.2.1	Modelos para substâncias puras	25
2.2.1.1	A correlação de Macleod-Sugden (1923 – 1924)	25
2.2.1.2	As correlações dos estados correspondentes	26
2.2.1.2.1	<i>Brock e Bird (1955)</i>	26
2.2.1.2.2	<i>Curl e Pitzer (1958) e Pitzer (1995)</i>	27
2.2.1.2.3	<i>Zuo e Stenby (1997)</i>	27
2.2.1.2.4	<i>Sastri e Rao (1995)</i>	28
2.2.2.	Modelos para Misturas	29
2.2.2.1	Macleod (1923) e Hugill e Van Welsenenes (1986)	29
2.2.2.2	Meissner e Michaels (1949)	30
2.2.2.3	Sprow e Prausnitz (1966a) e Suarez et al. (1989)	31
2.2.2.4	Li e Fu (1991)	32
2.2.3	Resumo das Correlações e Aplicações	33
3	METODOLOGIA	35
3.1	ESCOLHA DAS CORRELAÇÕES E SUBSTÂNCIAS	35
3.2	DEFINIÇÃO DO SOFTWARE DE TRABALHO E FONTE DE DADOS	39
3.3	FORMA DE APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	40
3.4	CÁLCULO DOS ERROS	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
4.1	SUBSTÂNCIAS PURAS	42
4.1.1	Substâncias Polares	42

4.1.2	Substâncias Apolares	46
4.2	MISTURAS BINÁRIAS	52
4.2.1	Água + Propan-1-ol	52
4.2.2	Água + Acetato de Metila	53
4.3	ANÁLISE DOS ERROS	54
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	62
	REFERÊNCIAS	63
	APÊNDICE A – Os Modelos UNIQUAC e UNIFAC	68

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é uma importante fonte de energia, além de ser matéria-prima para um elevado número de compostos que são usados diariamente, como plásticos, borrachas sintéticas, adesivos, corantes, tintas, solventes, produtos de limpeza, explosivos, produtos farmacêuticos e cosméticos (Fanchi e Christiansen, 2016).

Essa importante matéria-prima era retirada de exsudações naturais encontradas em todos os continentes e até hoje é extraído de rochas-reservatório por meio da perfuração dos poços, demandando esforço para o prognóstico do comportamento de diversas camadas do subsolo e também tecnologia para a extração (Thomas, 2001).

Atualmente, considera-se que o petróleo seja responsável por mais de 10% da formação bruta de capital fixo no Brasil, que tem estado em uma posição privilegiada de atratividade geológica, devido aos poços de alta produtividade, como os campos do pré-sal. Porém, os custos de extração são elevados, sendo necessário investimento em tecnologia na área. (Mendes et al. 2018). As atividades que são abrangidas pelo setor de petróleo são a exploração, produção, refino, transporte, distribuição e cadeia fornecedora de bens e serviços. A primeira dessas é a que mais demanda investimentos para os próximos anos (Mendes et al. 2018).

Um campo produtivo de petróleo gera de forma simultânea, água, óleo e gás, além de impurezas. Entretanto, o interesse econômico reside na extração e processamento de hidrocarbonetos líquidos e gasosos, daí vem a necessidade em entender bem mecanismos de separação das fases, já no processamento primário do petróleo.

Na etapa de processamento primário do petróleo, ou seja, na etapa de separação das fases (água, óleo e gás), são utilizados vasos separadores, podendo estes serem bifásicos (gás-líquido) ou trifásicos (água-óleo-gás). Os seguintes mecanismos são utilizados para separar líquido de gás, segundo Thomas, 2001:

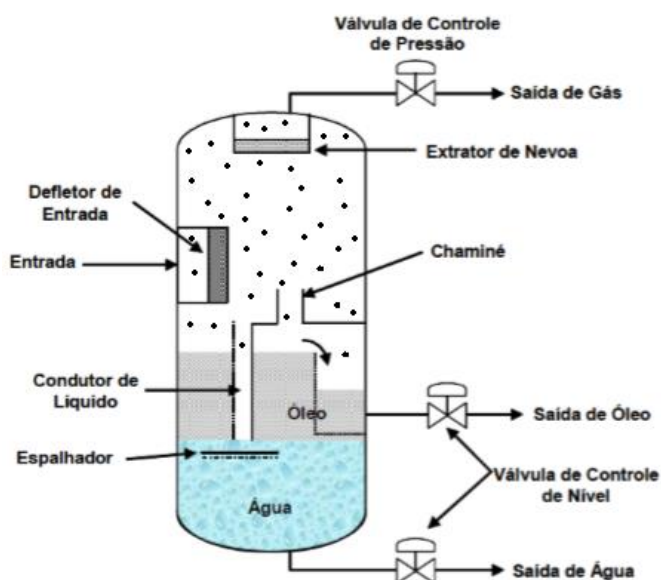
- Ação da gravidade e diferença de densidades – princípio de decantação;
- Ação das mudanças bruscas de velocidade e direção de fluxo – princípio da inércia;

- Contato das gotículas de óleo dispersas sobre uma superfície – princípio da coalescência, aglutinação e consequente decantação;
- Diferenças de densidade do líquido e do gás – princípio da força centrífuga.

Os separadores são compostos de uma seção de separação primária, em que o fluido se choca com defletores ou é dirigido por difusores, precipitando, assim, o líquido no fundo do vaso; seção de acumulação de líquido, onde ocorre a separação das bolhas do líquido durante um tempo de retenção; seção de separação secundária, onde as gotículas menores carregadas pelo gás são separadas, tendo a turbulência do gás um papel importante; e seção aglutinadora, onde as gotículas restantes de líquido carregadas com o gás são aglutinadas em meios porosos e extratores de névoa (Thomas, 2001).

A Figura 1 mostra o esquema de um vaso separador trifásico vertical, dentro do qual o fluido se choca com defletores, separando-se líquido de gás, esse último deslocando-se para a parte superior e o primeiro para a parte inferior do vaso.

Figura 1 – Esquema de vaso separador trifásico vertical



Fonte: Adaptado de Petrobrás (2010)

A emulsão produzida por água e óleo fica retida e é decantada, aparecendo ao fundo do vaso uma camada de água relativamente limpa, denominada de água livre. Sobre essa água fica depositada uma camada de emulsão de água e óleo, e sobre a emulsão fica uma camada de óleo relativamente limpo. Gás é retirado por

cima, extratores de névoa recolhem gotículas de óleo sendo carregadas pelo gás. A água é então retirada pela parte inferior do vaso e o óleo transbordado é coletado de forma separada da água (Thomas, 2001). Os vasos verticais são utilizados para baixas vazões de gás. Existem também configurações horizontais de vasos trifásicos, que são mais eficientes na liberação de gases, devido à maior área interfacial de líquido (Andrade, 2014).

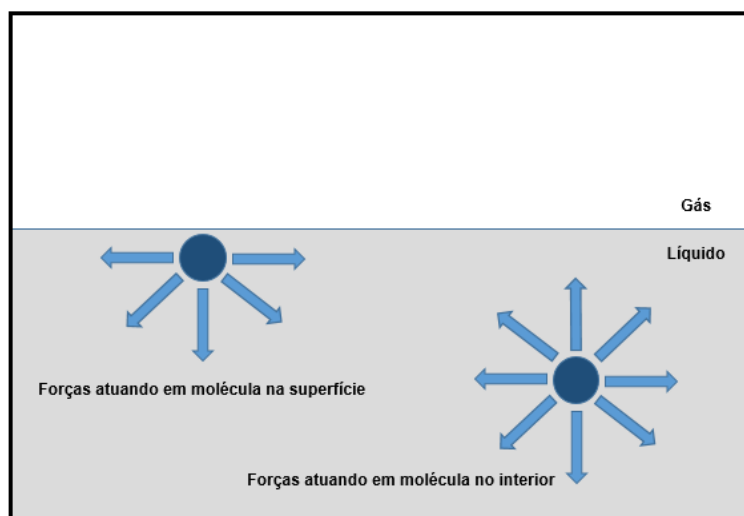
O gás natural livre de fase líquida é enviado a uma Unidade de Processamento de Gás Natural, onde as frações leves (metano e etano, que constituem o chamado gás residual) são separadas das pesadas. A água separa-se em maior parte por decantação, e a que está em emulsão é separada por processos físicos e químicos que aumentam a velocidade de coalescência e deposição por gravidade através da ação do calor, da eletricidade e de desemulsificantes que enfraquecem ou rompem a película que circunda as gotículas de água. A água separada é então tratada e reinjetada em poços de extração, para manter a pressão destes. (Thomas, 2001).

Uma importante propriedade que atua em líquidos e gases, e que afeta a separação de misturas, é a chamada tensão interfacial. Em uma mistura com uma fase líquida e uma fase gasosa, a fronteira entre estas duas fases apresenta propriedades diferentes das duas fases distintas que a compõem. Nessa camada microscópica que separa as duas fases, existem forças desiguais atuando sobre as moléculas, tensionando essa superfície de tal modo que esta tende a contrair, diminuindo a área de maneira compatível à massa de material e às forças externas atuantes sobre ela (Poling et al. 2001).

A Figura 2 mostra um sistema líquido-gás, e evidencia como as forças atrativas entre as moléculas do líquido são diferentes em sua superfície e no seu interior.

Os efeitos desse tensionamento da superfície podem ser observados em escala macroscópica. Ao considerar o comportamento de uma gota líquida, com base em seu formato aproximadamente arredondado (ou levemente oval, dependendo do tamanho da gota e da sua interação com a força da gravidade, assim como da substância sendo analisada), fica evidente a atuação de forças responsáveis por tal formato.

Figura 2 – Esquema das forças atrativas que geram a tensão interfacial



Fonte: Autoria própria (2019).

Essas mesmas forças são também observadas, por exemplo, quando um inseto ou um objeto muito pequeno e leve, com uma superfície de contato reduzida, consegue se manter sobre a superfície d'água, sem afundar, mesmo apresentando uma densidade mais elevada (Silva, 2009; Barnes e Gentle, 2005; Thiessen e Man, 1999).

Essas forças são causadas por uma propriedade relevante para o processo de extração e separação das fases do petróleo, chamada de tensão interfacial σ (Lyons, 1996; Tropea et al., 2007; Catellan, 1971). A tensão interfacial pode ser definida pela razão entre a força exercida pela interação entre as moléculas e a área na qual ela atua, ou como a razão entre a energia livre de Gibbs na superfície e sua área. Ela geralmente é expressa em unidades de dynes por centímetro (dyn/cm), que nas unidades do SI se torna uma unidade de energia por área (mJ/m^2) (Poling et al., 2001).

1.1 OPORTUNIDADE

Tendo em vista que o petróleo é extraído como mistura trifásica, água-óleo-gás, é necessário o entendimento dos mecanismos de separação da mistura heterogênea. Entendendo-se então que a tensão interfacial é uma propriedade relevante para processos de extração e separação de fases do petróleo, percebe-se

a oportunidade de estudar como ela varia em relação a outros parâmetros, como temperatura e concentração de soluto, no caso de misturas.

1.2 OBJETIVO

1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar modelos termodinâmicos de tensão interfacial das misturas bifásicas líquido-líquido e líquido-gás de compostos que são encontrados no petróleo e água, comparando resultados calculados com resultados experimentais da literatura.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar as correlações de Macleod-Sugden (1923-1924); Brock e Bird (1955); Curl e Pitzer (1958 – 1995); Sastri e Rao (1995) e de Zuo e Stenby (1997) calculando tensão interfacial e comparando com resultados experimentais que sirvam como referência para avaliação dos resultados desse trabalho;
- Modelar a tensão interfacial das substâncias puras água, etanol, propan-1-ol, dióxido de carbono, n-pentano, n-hexano, tolueno, n-heptano, n-octano e n-decano, e das misturas não aquosas de propan-1-ol e acetato de metila;
- Comparar resultados obtidos com resultados da literatura para validação das correlações/modelos termodinâmicos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo, são apresentados trabalhos experimentais e teóricos sobre tensão interfacial, sendo assim dividido em duas partes. Buscou-se por trabalhos em que a tensão interfacial de hidrocarbonetos em solução aquosa tivesse sido medida, ou seja de forma experimental, ou calculada, de forma teórica através de modelos matemáticos que relacionassem propriedades termodinâmicas da mistura.

2.1 TRABALHOS EXPERIMENTAIS E TEÓRICOS RELACIONADOS COM TENSÃO INTERFACIAL

Alguns trabalhos experimentais e teóricos nos quais valores de tensão interfacial foram analisados e obtidos são apresentados nesse capítulo.

Silva (2009) estudou a tensão interfacial do sistema líquido-líquido, do sistema água-tolueno e também com a adição de acetona, medindo a tensão interfacial pelo método de gota pendente, utilizando um tensiômetro. Nesses experimentos, era injetada a fase dispersa (material orgânico) na fase aquosa.

Segundo Drelich et al. (2002), há 5 grupos de métodos tensiométricos:

I – Método de medição direta com uso de microbalança;

II – Método de medição de pressão capilar;

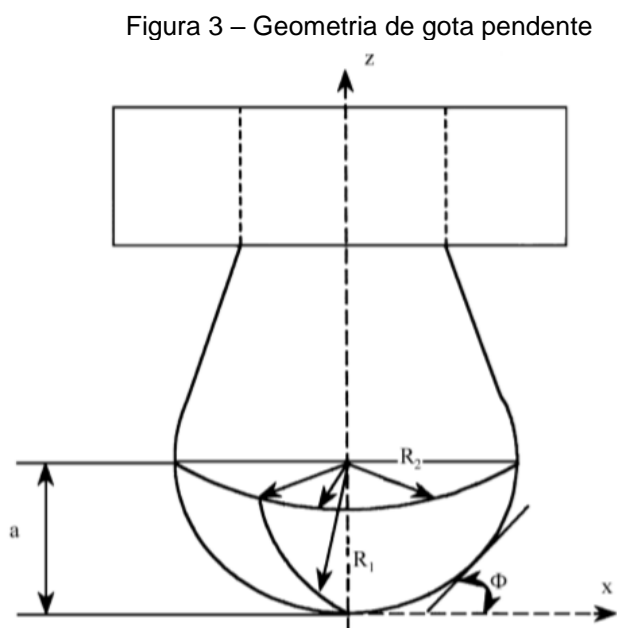
III – Métodos baseado em análise de equilíbrio entre as forças capilares e de gravidade;

IV – Métodos baseados em análise da distorção da gota devido à força de gravidade;

VI – Métodos baseados na distorção forçada da gota.

O grupo escolhido por Silva (2009) foi o IV, utilizando-se do método de gota pendente. Nesse método, é calculada a tensão interfacial através de dimensões de gota séssil ou menisco líquido obtidas por meio de imagem fotográfica, utilizando-se de soluções numéricas. Esse método foi usado pela autora devido à simplicidade de analisar a forma de interfaces curvas, usando-se câmeras fotográficas de baixa ampliação, não necessitando de técnicas de instrumentação avançadas. Silva (2009)

afirma que o método de gota pendente é bom para soluções surfactantes e sistemas líquido-líquido, porém não recomendado para líquidos com viscosidade elevada. E que resulta em uma precisão de aproximadamente $0,1 \text{ mN/m}$ em sistemas gás-líquido. A Figura 3 mostra o esquema de método de medição do grupo IV usado pela autora, o método da gota pendente.



Fonte: Arashiro e Demarquette (1999) apud Silva (2009)

As variáveis de medição foram usadas para o cálculo de tensão interfacial usando-se da equação de Young-Laplace com correções. A medição ocorre quando o equilíbrio mecânico é atingido, ou seja, quando as forças de interface são equivalentes à força da gravidade, deixando a gota com a forma mais alongada possível (Morais, 2008; Santos et al. 2009).

Silva (2009) analisou como o volume da gota água-tolueno mutuamente saturados influencia na tensão interfacial. Ela comparou os resultados de tensão interfacial entre água e tolueno puros obtidos dos experimentos com resultados de trabalhos anteriores. Também avaliou como o tempo e a temperatura influenciam na tensão interfacial do mesmo sistema líquido-líquido. Além disso, analisou como a tensão interfacial varia adicionando-se acetona à água, como soluto.

Silva (2009) determinou o volume para servir de base para todos os outros experimentos como sendo de $43 \mu\text{L}$. Ela também estabeleceu como temperatura para os experimentos $20,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Para água e tolueno mutuamente saturados a tensão

interfacial σ determinada pela autora foi de $35,22 \pm 0,03 \text{ mN/m}$. Para água e tolueno puros o valor foi um pouco mais elevado, $\sigma = 36,11 \pm 0,05 \text{ mN/m}$.

Esse resultado, que teve boa repetibilidade concordou com resultados prévios de outros autores, com foi o caso de Ito et al. (1990), que pelo método de gota pendente estudou o sistema água e tolueno puros, chegando em uma tensão interfacial de 36 mN/m ; o caso de Tangirala et al. (2007), que determinou a tensão interfacial do sistema água tolueno, por meio do método de gota pendente, encontrando um valo de $\sigma = 35 \text{ mN/m}$ e o estudo do mesmo sistema realizado por Saito et al. (2007), resultando em $\sigma = 35,2 \text{ mN/m}$ e por Prokop et al. (1996), com $\sigma = 35,3 \text{ mN/m}$; o caso de Acevedo et al. (2005), que realizou experimentos do método de gota pendente para o sistema água saturada e tolueno e encontrou uma tensão interfacial de $35,1 \text{ mN/m}$. O resultado obtido por Silva (2009) também está de acordo com o proposto por Girifalco e Good (1957), que propôs uma expressão teórica para a tensão interfacial do sistema água e tolueno, que resultou em uma tensão $\sigma = 36 \text{ mN/m}$.

Assim, Silva (2009) concluiu que o sistema água e tolueno puros resulta em tensão interfacial de aproximadamente 36 mN/m e o sistema composto por água e tolueno saturados resulta em uma intensão interfacial de aproximadamente 35 mN/m , esse decréscimo de pressão é devido à diminuição do diferencial de pressão no sistema com água e tolueno saturados.

A Equação 1 é a equação utilizada pelo *software* que Silva (2009) usou para determinar a tensão interfacial, que mostra a dependência dessa propriedade do fator de forma β , da força da gravidade g , do raio de curvatura da gota no ápice a , ($Z = 0$, ver Figura 3), e da diferença de densidade dos fluidos de um lado e de outro da interface ($\Delta\rho$).

$$\sigma = \frac{(\Delta\rho \times g \times a)}{\beta} \quad (1)$$

Essa relação mostra que a tensão interfacial é diretamente proporcional à diferença de densidade, e isso explica o valor de tensão inferior para o caso do sistema composto de água saturada e tolueno saturado.

Silva (2009) determinou a tensão interfacial do sistema diminui com o aumento do tempo que a gota passa no sistema até a medição, o que está em concordância com resultados obtidos por Kutuzov et al. (2007), Brugger et al. (2008) e Degen et al. (2009).

Quando Silva (2009) estudou a influência da temperatura na tensão interfacial dos sistemas água destilada saturada e tolueno puro; e tolueno puro saturado e água destilada, descobriu que com o aumento da temperatura a tensão interfacial diminui de forma linear, assim como os resultados obtidos por Zeppieri et al. (2001), que estudou sistemas compostos de água e diversos alcanos; e Kahl et al. (2003), que analisou os seguintes sistemas: heptano e n,n-dimetilformamida, heptano e n-metil-2-pirrolidona, e decano e n,n-dimetilformamida. Esse resultado era esperado, termodinamicamente falando, já que a entropia de configuração molar é maior na região interfacial que no interior da fase (Norde, 2003).

Ao adicionar-se um soluto ao sistema, a acetona, variando a concentração molar de 1 a 5,002%, Silva (2009) percebeu que estava misturando água, substância com alta polaridade e acetona, substância levemente polar ao tolueno, substância que por sua vez é completamente apolar. A mistura água - acetona é miscível, bem como a mistura tolueno e acetona. Entretanto, tolueno é praticamente imiscível em água (Enders et al. 2007). Acrescentando acetona à mistura composta por tolueno puro saturado e água destilada na temperatura de 20 °C, Silva (2009) demonstrou que a tensão interfacial do sistema diminui com o aumento da concentração de soluto acetona.

Assim, de Silva (2009), pode-se perceber que, para o sistema água-tolueno estudado através do método da gota pendente, a tensão interfacial diminui com a idade da gota, diminui linearmente com o aumento da temperatura e decresce com a adição do soluto acetona, devido a interações favoráveis entre água (polar) e segmentos polares da acetona.

Macleod (1923) afirmou que o aumento de temperatura de um líquido, faz com que as moléculas se distanciem umas das outras, fazendo com que a força de atração entre elas diminua. Macleod (1923) definiu uma relação entre tensão interfacial e densidade, conforme apresentado na Equação 2. Nessa equação, C corresponde a

uma constante característica da fase líquida, ρ_L corresponde à densidade da fase líquida e ρ_V à densidade da fase vapor do composto.

$$\sigma = C \times (\rho_L - \rho_V)^4 \quad (2)$$

Macleod (1923) apresentou tabelas que comparam a tensão interfacial de diversos compostos puros, em função da temperatura T (em °C); entre eles, etil-acetato, etil-eter, benzeno, tetracloreto de carbono, metanoato de metila e clorobenzeno.

Sugden (1924), por sua vez, baseado no estudo de Macleod (1923), definiu a constante de Parachor através da Equação 3, que relaciona o peso molecular M , a tensão interfacial γ as densidades D do líquido e d do vapor do composto.

$$P = \sigma^{1/4} \frac{M}{(D - d)} \quad (3)$$

Quayle (1953) utilizou os trabalhos de Macleod (1923) e Sugden (1924) para gerar um catálogo de compostos com constante de Parachor e tensão interfacial para diversos compostos. A constante de Parachor é definida pelo autor como uma função secundária que foi derivada, e, portanto, é dependente, de propriedades primárias de tensão interfacial, densidade e peso molecular. Quayle (1953) calculou a constante de Parachor usando resultados experimentais de medições de tensão interfacial e dados de densidade dos compostos diversos, apresentando esses resultados em tabelas.

International Critical Tables (1928) é uma relação de tabelas que traz as constantes de Parachor para diversos compostos. Segundo Poling et al. (2001), os resultados dessas tabelas são tão confiáveis quanto os de Quayle (1953), porém não devem ser utilizados para benzonitrila, dissulfeto de carbono, tetracloreto de carbono e piridina.

Jasper (1972) produziu uma compilação de dados de líquidos puros, determinando a tensão interfacial como uma função linear da temperatura do composto. Nesse trabalho, o autor traz tabelas de tensão interfacial (dyn/cm) em função da temperatura $^{\circ}C$, bem como Gráficos comparando resultados experimentais e dados recomendados. Jasper (1972) mostra o método experimental, a forma de medição, a qualidade da montagem experimental, a confiabilidade das medições, a pureza do composto e a investigação para a validação de dados para diversos compostos químicos.

Vargaftik et al. (1983) estudou a influência da variação da temperatura na tensão interfacial da água através de uma revisão bibliográfica de trabalhos experimentais, apresentando tabelas de tensão interfacial (mN/m) da água em função da temperatura, variando de $0,01^{\circ}C$ a $374^{\circ}C$. Aveyard e Haydon (1965) realizaram medições de tensão interfacial (dyn/cm) de misturas binárias compostas de água e alcanos, através da técnica de volume de gota, apresentando resultados em tabelas e Gráficos em função da temperatura, com variação de 20 a $37,5^{\circ}C$.

Jiménez et al. (2000) estudaram sistemas binários que continham pelo menos um composto com função álcool e hexano. Os autores realizaram medições de tensão interfacial (mN/m) a $298,15 K$ das misturas de hexano com etanol; propan-1-ol; 1-butanol; 1-pentanol; 1-hexanol; 1-heptanol e por fim, 1-octanol. Para a realização dos experimentos, os autores utilizaram um tensiômetro a fim de medir tensão interfacial através de volume de gota. Eles concluíram que a tensão interfacial aumenta com o aumento da cadeia carbônica dos álcoois estudados.

Belton (1940) estudou a tensão interfacial de soluções aquosas de acetato de metila na temperatura de $298 K$, e percebeu que a tensão interfacial diminuía com o aumento da concentração molar de acetato de metila na mistura aquosa. Ghahremani et al. (2011) mediram a tensão interfacial de diferentes misturas binárias de água e álcoois usando o princípio de difração de ondulações de superfície. Eles trabalharam variando concentração com temperatura fixa em $298 K$ e também trabalharam com variações de temperatura, concluindo que a tensão interfacial diminui com o aumento da concentração molar de propan-1-ol em água e também que o aumento de temperatura causa diminuição da tensão interfacial da mistura de água e propan-1ol.

Gasem et al. (1989) estudou o sistema binário dióxido de carbono – etano em diversos solventes hidrocarbonetos, como n-butano, n-decano, n-tetradecano, ciclohexano, benzeno e trans-decalin, desde a pressão de 10 bar até a pressão crítica, comparando diversos modelos matemáticos, entre eles o proposto por Hugill e Van Welsenens (1986) concluindo que o método gera boas previsões graças ao parâmetro de interação binária, e que necessita de parâmetros experimentais que têm elevada dependência da temperatura.

Ghatee e Ghazipour (2014) mediram a tensão interfacial de misturas líquido-líquido através de um aparato capilar. As misturas tratadas pelos autores foram água-alcanos, heptanol-água e ácido hexanóico-água, variando temperatura de 298 a 333 K, percebendo que a tensão interfacial das misturas de heptanol-água e de ácido hexanóico-água geraram tensões interfaciais menores que as das misturas de água e alcanos, devido à orientação preferencial de moléculas com parte hidrofílica (hidroxilas) orientada à fase aquosa e partes hidrofóbicas orientadas à parte oleaginosa

Zuo e Stenby (1997) estudaram a tensão interfacial de hidrocarbonetos puros próximos à região de temperatura crítica utilizando a teoria de gradiente (GTII) e equações de estado (EOS). Os autores produziram Gráficos de tensão interfacial σ em (mN/m) em função da temperatura T em K. Os sistemas que foram usados nesse trabalho foram: dióxido de carbono; etano; etanol; ácido acético e água puros, e misturas binárias de dióxido de carbono e n-butano; dióxido de carbono e n-decano; dióxido de carbono e n-tetradecano.

Medeiros (2015) utilizou a teoria de gradiente de interfaces não homogêneas (GTII), associada às equações de estado (EOS) para calcular a tensão interfacial de sistemas líquido-líquido compostas de hidrocarbonetos e de água, plotando Gráficos de tensão interfacial σ em (mN/m) em função da temperatura T em K, e pressão P em MPa. O Trabalho de Silva (2009) apresentou resultados de tensão interfacial concordantes com os de Medeiros (2015).

Dessa maneira, diversos autores trabalharam para medir de forma experimental, em especial usando o método da gota pendente, a tensão interfacial de substâncias puras e misturas. Alguns autores definiram constantes como o Parachor para determinar de forma calculada a tensão interfacial.

A seguir são mostradas correlações para cálculo de tensão interfacial.

2.2 MODELOS PARA CÁLCULO DE TENSÃO INTERFACIAL

Nessa seção, são apresentados alguns modelos termodinâmicos que permitem calcular tensão interfacial, os quais foram implementados de maneira a possibilitar o cálculo da tensão interfacial dos compostos e misturas selecionados para esse estudo.

2.2.1 Modelos para Substâncias Puras

2.2.1.1 A correlação de Macleod-Sugden (1923 – 1924)

Esse modelo relaciona a tensão interfacial e as densidades das fases líquida e vapor de uma espécie pura por intermédio de um fator $[P]$, independente da temperatura, chamado de constante de parachor e estimado com base na estrutura molecular do composto estudado.

Para substância puras, a relação sugerida por Macleod (1923) e Sugden (1924) é:

$$\sigma^{1/4} = [P](\rho_L - \rho_V) \quad (4)$$

Na Equação 4, os termos ρ_L e ρ_V se referem às densidades das fases líquida e vapor, respectivamente, e o termo σ se refere à tensão interfacial.

Os valores das densidades a serem introduzidos na Equação 4 devem estar apresentados em unidades de mol/cm^3 , e os resultados da tensão interfacial obtidos por meio deste cálculo são expressos em dyn/cm .

O modelo de Macleod-Sugden (1923 – 1924) pode ser utilizado para o cálculo de tensão interfacial tanto de substâncias que possuem ligações por pontes de hidrogênio, quanto de substâncias que não apresentam esse tipo de ligação (Poling et al., 2001).

2.2.1.2 As correlações dos estados correspondentes

As correlações dos estados correspondentes relacionam a tensão interfacial σ em líquidos puros com sua temperatura. Quatro destas correlações foram selecionadas para serem implementadas neste estudo: Brock e Bird (1955), Curl e Pitzer (1958-1995), Zuo e Stenby (1997) e Sastri e Rao (1995).

Todas as correlações apresentadas nesta seção podem ser aplicadas para substâncias puras que não apresentam ligações por pontes de hidrogênio (Poling et al., 2001).

2.2.1.2.1 Brock e Bird (1955)

Para o caso de líquidos puros apolares, Brock e Bird (1955) desenvolveram a seguinte relação para o cálculo da tensão interfacial:

$$\frac{\sigma}{P_c^{2/3} T_c^{1/3}} = (0,132\alpha_c - 0,279)(1 - T_r)^{11/9} \quad (5)$$

Os termos P_c e T_c presentes na Equação 5 se referem à pressão crítica, em bar, e à temperatura crítica, em Kelvin, respectivamente. O termo T_r , por sua vez, se refere à temperatura reduzida, a qual pode ser calculada por:

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (6)$$

O parâmetro α é chamado de parâmetro de Riedel (1954), e é definido por:

$$\alpha = \frac{d(\ln P_{vpr})}{d(\ln T_r)} \quad (7)$$

Na Equação 7, P_{vpr} se refere à pressão de vapor reduzida.

Miller (1963), por sua vez, definiu o parâmetro de Riedel (1954) no ponto crítico (α_c), que é calculado por meio da Equação 8.

$$\alpha_c = 0,9076 \left[1 + \frac{T_{br} \ln(P_c/1,01325)}{1 - T_{br}} \right] \quad (8)$$

O termo T_{br} presente na Equação 8 se refere à temperatura do ponto de bolha reduzida, e é calculado por:

$$T_{br} = \frac{T_b}{T_c} \quad (9)$$

Na Equação 9, o termo T_b se refere à temperatura normal do ponto de bolha.

2.2.1.2.2 Curl e Pitzer (1958) e Pitzer (1995)

Uma combinação das correlações propostas por Curl e Pitzer (1958) e Pitzer (1995) resulta na equação:

$$\sigma = P_c^{\frac{2}{3}} T_c^{\frac{1}{3}} \frac{1,86 + 1,18\omega}{19,05} \left[\frac{3,75 + 0,91\omega}{0,291 - 0,08\omega} \right]^{\frac{2}{3}} (1 - T_r)^{\frac{11}{9}} \quad (10)$$

O fator ω presente na Equação 10 é chamado de fator acêntrico, definido por Pitzer et al. (1955) como:

$$\omega \equiv -\log_{10} \left[\lim_{\left(\frac{T}{T_c}\right)=0,7} \left(\frac{P_{vp}}{P_c} \right) \right] - 1,0 \quad (11)$$

Na Equação 11, P_{vp} se refere à pressão de vapor.

2.2.1.2.3 Zuo e Stenby (1997)

No método proposto por Zuo e Stenby (1997), tomam-se dois fluidos como referência para o cálculo da tensão interfacial de um determinado fluido de interesse. Os dois fluidos de referência estabelecidos pelos autores foram o metano e o n-octano, os quais receberam os índices (1) e (2), respectivamente.

As tensões superficiais referentes ao metano e n-octano são calculadas da seguinte forma:

$$\sigma^{(1)} = 40,520(1 - T_r)^{1,287} \quad (12)$$

$$\sigma^{(2)} = 52,095(1 - T_r)^{1,21548} \quad (13)$$

Assim, com o auxílio das Equações 12 e 13, pode-se obter a tensão de referência σ_r e relacioná-la à tensão interfacial referente ao fluido de interesse (σ) por meio das seguintes correlações:

$$\sigma_r = \ln \left(1 + \frac{\sigma}{T_c^{1/3} P_c^{2/3}} \right) \quad (14)$$

$$\sigma_r = \sigma_r^{(1)} + \frac{\omega - \omega^{(1)}}{\omega^{(2)} - \omega^{(1)}} (\sigma_r^{(2)} - \sigma_r^{(1)}) \quad (15)$$

Primeiramente, por meio da Equação 14, calcula-se os resultados para as tensões de referência $\sigma_r^{(1)}$ e $\sigma_r^{(2)}$, correspondentes ao metano e n-octano, respectivamente. Em seguida, os resultados obtidos desse cálculo são inseridos na Equação 15, de modo a encontrar a tensão de referência σ_r .

Por fim, retorna-se à Equação 14, inserindo dessa vez o valor calculado para σ_r e, dessa forma, encontrando o valor da tensão interfacial referente ao fluido de interesse (σ).

2.2.1.2.4 Sastri e Rao (1995)

O método desenvolvido por Sastri e Rao (1995), diferentemente dos três modelos de estados correspondentes citados anteriormente neste trabalho, pode ser utilizado para cálculo de tensão interfacial de compostos que apresentam ligações fortes por pontes de hidrogênio, como ácidos e álcoois.

A correlação proposta por Sastri e Rao (1995) é:

$$\sigma = (K1)P_c^{K2}T_b^{K3}T_c^{K4} \left[\frac{1 - T_r}{1 - T_{br}} \right]^{K5} \quad (16)$$

Os valores das constantes $K1$, $K2$, $K3$, $K4$ e $K5$ a serem utilizados na Equação 16 podem ser observados no Quadro 1.

Quadro 1 – Valores das constantes para o método de Sastri e Rao (1995)

Compostos	K1	K2	K3	K4	K5
Álcoois	2,28	0,25	0,175	0,00	0,80
Ácidos	0,125	0,50	-1,50	1,85	11/9
Outros	0,158	0,50	-1,50	1,85	11/9

Fonte: Adaptado de Sastri e Rao (1995)

2.2.2 Modelos para Misturas

2.2.2.1 Macleod (1923) e Hugill e Van Welsenenes (1986)

Para misturas, a correlação de Macleod-Sugden (1924) (Equação 4) se torna:

$$\sigma_m = [[P_{Lm}]\rho_{Lm} - [P_{Vm}]\rho_{Vm}]^n \quad (17)$$

Na Equação 17, os termos ρ_{Lm} e ρ_{Vm} se referem às densidades da mistura líquida e gasosa, respectivamente; os termos P_{Lm} e P_{Vm} se referem às constantes de Parachor da mistura líquida e gasosa, respectivamente; e o termo σ_m se refere à tensão interfacial da mistura. O fator n é determinado de maneira experimental, para o qual Gasem *et al.* (1989) e Zuo e Stenby (1997) sugerem o valor de 3,6.

O método de Macleod-Sugden (1924) é recomendado no caso de misturas que se encontram próximas de seu ponto crítico.

Para o cálculo dos parâmetros de parachor a serem utilizados na Equação 17, os autores Hugill e Van Welsenenes (1986) propuseram a utilização das seguintes relações:

$$[P_{Lm}] = \sum_i \sum_j x_i x_j [P_{ij}] \quad (18)$$

$$[P_{Vm}] = \sum_i \sum_j y_i y_j [P_{ij}] \quad (19)$$

$$[P_{ij}] = \lambda_{ij} \frac{[P_i] + [P_j]}{2} \quad (20)$$

Na Equação 18, os termos x_i e x_j se referem às frações molares dos componentes i e j na fase líquida, respectivamente. Na Equação 19, os termos y_i e y_j se referem às frações molares dos componentes i e j na fase de vapor, respectivamente.

Na Equação 20, as constantes de parachor $[P_i]$ e $[P_j]$ se referem às constantes dos componentes puros i e j . O coeficiente de interação binária λ_{ij} é determinado de maneira experimental; porém, de acordo com Poling et al. (2001), seu valor pode ser assumido como 1 quando não se tem acesso a dados experimentais.

Nas três equações sugeridas por Hugill e Van Welsenes (1986), o termo $[P_{ij}]$ se refere à constante de parachor da mistura.

2.2.2.2 Meissner e Michaels (1949)

Quando se tem uma mistura aquosa com uma parcela orgânica, a tensão interfacial é afetada pela fase orgânica, devido ao comportamento hidrofóbico dos hidrocarbonetos presentes nesta, o que normalmente resulta em uma concentração maior da parcela orgânica da mistura em sua superfície, já que os hidrocarbonetos tendem a se separar da fase aquosa, gerando assim uma diferença de concentração entre a superfície e o interior da mistura (Poling, et al., 2001).

Para uma situação onde a fração molar de material orgânico é menor do que 0,01, Meissner e Michaels (1949) propuseram a seguinte relação:

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_w} = 1 - (0,411) \log \left(1 + \frac{x}{A} \right) \quad (21)$$

Na Equação 21, σ_w se refere à tensão interfacial da água pura, x se refere à fração molar do soluto orgânico e A é uma constante pré-definida, característica do material orgânico, segundo Poling et al. (2001).

2.2.2.3 Sprow e Prausnitz (1966a) e Suarez et al. (1989)

Assim como Meissner e Michaels (1949), Sprow e Prausnitz (1966a) também consideraram a diferença de concentração existente entre a faixa interfacial e o interior de misturas. Supondo que a área molar parcial e a área molar do componente i são iguais, e que existe equilíbrio entre as fases de superfície e interior de uma determinada mistura, Sprow e Prausnitz (1966a) propuseram as seguintes correlações:

$$\sigma_m = \sigma_i + \frac{RT}{A_i} \ln \frac{x_i^\sigma \gamma_i^\sigma}{x_i^i \gamma_i^i} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (22)$$

$$\sum_i x_i^\sigma = 1 \quad (23)$$

Na Equação 22, o termo σ_i se refere à tensão interfacial do componente i puro; R é a constante universal dos gases ideais; T é a temperatura; A_i é um valor tabelado, referente à área superficial do componente i ; x_i^σ e x_i^i representam as frações molares do componente i nas fases superficial e interna, respectivamente; e γ_i^σ e γ_i^i são os coeficientes de atividade das fases superficial e interna, respectivamente.

Para calcular os coeficientes de atividade a serem utilizados na Equação 22, Suarez et al. (1989) utilizou uma variação do método *Universal Functional Activity Coefficient* (UNIFAC), proposta por Larsen, et al. (1987). Uma explicação do método UNIFAC pode ser encontrada no Apêndice A deste trabalho.

As relações propostas por Larsen, et al. (1987) estão apresentadas a seguir.

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} \quad (24)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum_j x_j r_j^{2/3}} \quad (25)$$

Na Equação 24, o termo γ_i^c se refere à parcela combinatória do coeficiente de atividade molecular do componente i (γ_i), calculada pelo método UNIFAC. O termo ϕ_i é a fração de segmento, similar à fração volumétrica, e o termo r_i é o parâmetro de volume UNIFAC da molécula i (Poling, et al. 2001).

O método desenvolvido por Suarez, et al. (1989) não é indicado para calcular tensão interfacial no caso de misturas que se encontram próximas de seu ponto crítico (Poling et al., 2001).

2.2.2.4 Li e Fu (1991)

Para definir a tensão interfacial em sistemas binários que apresentam dois componentes e duas fases líquidas, a baixas pressões (próximas à pressão atmosférica) e longe da idealidade, Li e Fu (1991) se basearam no método *Universal Quasichemical* (UNIQUAC). Uma explicação do método UNIQUAC pode ser encontrada no Apêndice A deste trabalho.

A correlação proposta por Li e Fu (1991) é:

$$\sigma = 3,14 \times 10^{-9} (1 - k_{12}) W_{12} (\phi_1^I - \phi_1^{II})^2 \quad (26)$$

O termo ϕ_{ij} presente na Equação 26 se refere à fração volumétrica do componente i , e é calculado pela seguinte equação:

$$\phi_1^I = \frac{x_1^I r_1}{x_1^I + x_2^I r_2} \quad (27)$$

Os termos x_1^I e x_1^{II} apresentados na Equação 27 se referem às frações molares do componente 1 na fase rica nos componentes 1 e 2, respectivamente, e o termo r_i se refere ao parâmetro de volume UNIQUAC do componente i .

Para calcular o termo k_{12} apresentado na Equação 26, Li e Fu (1991) propuseram a relação empírica descrita na Equação 28. Esse parâmetro considera os efeitos da orientação molecular na interface entre as duas fases líquidas.

$$k_{12} = 0,467 - 0,185X + 0,016X^2 \quad (28)$$

Na Equação 28, o parâmetro X é calculado por meio da Equação 29.

$$X = -\ln(x_1^{II} + x_2^I) \quad (29)$$

O parâmetro W_{12} presente na Equação 26 é calculado da seguinte forma:

$$W_{12} = \frac{R(\Delta U_{12} + \Delta U_{21})}{z} \quad (30)$$

Na Equação 30, ΔU_{12} e ΔU_{21} são parâmetros UNIQUAC, e R é a constante universal dos gases ideais. O parâmetro z é chamado de número de coordenação, cujo valor é assumido como 10.

2.2.3 Resumo das Correlações e Aplicações

No Quadro 2, são apresentadas as correlações apresentadas nas duas seções anteriores, classificadas conforme aplicação, com L-L representando líquido-líquido e L-G representando líquido-gás. Da mesma forma, é mostrada a adequação de cada correlação, como caráter da substância pura, tipo de mistura, concentração em que é adequada, e propriedades termodinâmicas como temperatura e pressão adequadas, conforme revisão bibliográfica realizada nos capítulos anteriores.

Quadro 2 – Adequação de cada correlação

Correlação	Substância Pura	Mistura	L-L	L-G	Adequada para
Macleod-Sugden (1923-1924)	X			X	Líquidos com ligações por pontes de hidrogênio.
Macleod-Sugden (1923-1924) + Hugill e Van Welseness (1986)		X		X	Misturas que se encontram próximas ao ponto crítico.
Meissner e Michaels (1949)		X	X	X	Mistura aquosa com parcela orgânica com concentração menor que 1% ($x \leq 0,01$).
Brock e Bird (1955)	X		X		Líquidos não polares.
Sprow e Prausnitz (1966a)		X	X	X	Resultados com correção de idealidades. Diferença de concentração entre superfície e interior.
Li e Fu (1991)		X	X		Pressões próximas à pressão atmosférica.
Curl e Pitzer (1958-1995)	X		X		Líquidos não polares.
Sastri e Rao (1995)	X		X	X	Fluidos que apresentam ligações fortes por ponto de hidrogênio, em especial álcoois e ácidos.
Zuo e Stenby (1997)	X		X	X	Resultados com correção de idealidades. Fluidos não polares.

Fonte: Autoria própria (2019)

3 METODOLOGIA

Neste capítulo, é apresentada a metodologia utilizada para realizar a avaliação dos modelos termodinâmicos de cálculo de tensão interfacial. Esse capítulo está dividido em quatro partes: escolha das correlações e dos compostos para a realização do trabalho, incluindo análise de substâncias puras e de misturas binárias; definição de *software* de trabalho e fonte de dados (em especial, o parâmetro parachor); definição da forma apresentação dos resultados; e definição do método para o cálculo de erros.

3.1 ESCOLHA DAS CORRELAÇÕES E SUBSTÂNCIAS

Primeiramente, as substâncias foram escolhidas com base em água, gás e derivados do petróleo como hidrocarbonetos e álcoois, uma vez que a água está presente nos processos de extração de petróleo, além dos componentes orgânicos. Após realizada análise do referencial teórico de trabalhos experimentais, em que buscou-se por resultados de tensão interfacial medida de forma experimental, limitou-se então as substâncias escolhidas para avaliação das correlações.

As substâncias puras escolhidas foram água, etanol, propan-1-ol, dióxido de carbono, n-pentano, n-hexano, tolueno, n-heptano, n-octano e n-decano, e as misturas binárias escolhidas foram: as misturas não aquosas de propan-1-ol e acetato de metila.

O Quadro 3 mostra a relação das substâncias puras utilizadas nesse trabalho, as correlações usadas para cada cálculo, a faixa de temperatura, com base nos dados experimentais da literatura e também as fontes de dados experimentais.

A escolha das correlações baseou-se na adequação de cada uma às substâncias puras mencionadas anteriormente. A escolha de compostos e da faixa de temperatura a ser estudada baseou-se nos dados experimentais pesquisados. Dessa maneira, pode-se estabelecer um cronograma de trabalho e chegar-se em resultados para validação dos modelos termodinâmicos de cálculo de tensão interfacial de substâncias puras.

Quadro 3 – Testes realizados para substâncias puras

Substância Pura	Polar	Apolar	Correlações Testadas	Faixa de Temperatura (K)	Fontes dos Dados Experimentais
Água	X		<ul style="list-style-type: none"> ☐ Macleod-Sugden (1923-1924); ☐ Brock e Bird (1955); ☐ Curl e Pitzer (1958-1995); ☐ Sastri e Rao (1995); ☐ Zuo e Stenby (1997) 	283 - 373	<ul style="list-style-type: none"> ☐ Jasper (1972); ☐ Vargafitk <i>et al</i> (1983)
Etanol	X		<ul style="list-style-type: none"> ☐ Macleod-Sugden (1923-1924); ☐ Brock e Bird (1955); ☐ Curl e Pitzer (1958-1995); ☐ Sastri e Rao (1995); ☐ Zuo e Stenby (1997) 	283 - 343	<ul style="list-style-type: none"> ☐ Jasper (1972)
Propan-1-ol	X		<ul style="list-style-type: none"> ☐ Macleod-Sugden (1923-1924); ☐ Brock e Bird (1955); ☐ Curl e Pitzer (1958-1995); ☐ Sastri e Rao (1995); ☐ Zuo e Stenby (1997) 	288 - 353	<ul style="list-style-type: none"> ☐ Jasper (1972)
Dióxido de Carbono		X	<ul style="list-style-type: none"> ☐ Macleod-Sugden (1923-1924) 	243 - 303	<ul style="list-style-type: none"> ☐ Jasper (1972)

Substância Pura	Polar	Apolar	Correlações Testadas	Faixa de Temperatura (K)	Fontes dos Dados Experimentais
n-Pentano		X	<ul style="list-style-type: none"> ☐ Macleod-Sugden (1923-1924); ☐ Brock e Bird (1955); ☐ Curl e Pitzer (1958-1995); ☐ Sastri e Rao (1995); ☐ Zuo e Stenby (1997) 	283 - 303	☐ Jasper (1972)
n-Hexano		X	<ul style="list-style-type: none"> ☐ Macleod-Sugden (1923-1924); ☐ Brock e Bird (1955); ☐ Curl e Pitzer (1958-1995); ☐ Sastri e Rao (1995); ☐ Zuo e Stenby (1997) 	283 - 333	☐ Jasper (1972)
Tolueno		X	<ul style="list-style-type: none"> ☐ Macleod-Sugden (1923-1924); ☐ Brock e Bird (1955); ☐ Curl e Pitzer (1958-1995); ☐ Sastri e Rao (1995); ☐ Zuo e Stenby (1997) 	283 - 353	☐ Jasper (1972)
n-Heptano		X	<ul style="list-style-type: none"> ☐ Macleod-Sugden (1923-1924); ☐ Brock e Bird (1955); ☐ Curl e Pitzer (1958-1995); ☐ Sastri e Rao (1995); ☐ Zuo e Stenby (1997) 	283 - 363	☐ Jasper (1972)

Substância Pura	Polar	Apolar	Correlações Testadas	Faixa de Temperatura (K)	Fontes dos Dados Experimentais
n-Octano		X	<ul style="list-style-type: none"> ☰ Macleod-Sugden (1923-1924); ☰ Brock e Bird (1955); ☰ Curl e Pitzer (1958-1995); ☰ Sastri e Rao (1995); ☰ Zuo e Stenby (1997) 	283 - 393	<ul style="list-style-type: none"> ☰ Jasper (1972)
n-Decano		X	<ul style="list-style-type: none"> ☰ Macleod-Sugden (1923-1924); ☰ Brock e Bird (1955); ☰ Curl e Pitzer (1958-1995); ☰ Sastri e Rao (1995); ☰ Zuo e Stenby (1997) 	283 - 393	<ul style="list-style-type: none"> ☰ Jasper (1972)

Fonte: Autoria própria (2019)

O Quadro 4 mostra a relação das misturas testadas, as correlações, as faixas de temperatura, as faixas de concentração (quando aplicável) e as fontes de dados experimentais.

Quadro 4 – Testes realizados para misturas

Mistura	Correlações Testadas	Faixa de Temperatura (K)	Faixa de Concentração / Fração Molar de Soluto	Fontes dos Dados Experimentais
Água + Propan-1-ol	<ul style="list-style-type: none"> ☰ Meissner e Michaels (1949) 	-	0,0261 – 0,6850	<ul style="list-style-type: none"> ☰ Ghahremani et al. (2011)
Água + Acetato de Metila	<ul style="list-style-type: none"> ☰ Meissner e Michaels (1949) 	-	0,00161 – 0,00904	<ul style="list-style-type: none"> ☰ Belton (1940)

Fonte: Autoria própria (2019)

A escolha da correlação de Meissner e Michaels (1934), e a escolha das misturas baseou-se nos dados experimentais pesquisados, bem como a faixa de concentração de testes para cada substância. Trabalhou-se com acetato de metila, além de propan-1-ol para comparação e discussão de resultados do método, a fim de validar o modelo.

A importância da mistura de água e propan-1-ol reside no fato de o propan-1-ol ser utilizado na indústria petrolífera como inibidor termodinâmico de hidratos, o que torna essa escolha interessante para os objetivos do trabalho.

3.2 DEFINIÇÃO DO SOFTWARE DE TRABALHO E FONTE DE DADOS

Para realizar a implementação dos modelos termodinâmicos de cálculo de tensão interfacial σ apresentados para as substâncias e misturas determinadas foi utilizado o *software* EES® (*Engineering Equation Solver*). Através dele, foram gerados todos os gráficos apresentados neste trabalho, e também calculados os erros. O *software* EES® contém uma variada biblioteca de fluidos, por meio da qual propriedades termodinâmicas podem ser facilmente determinadas.

Os dados experimentais utilizados no presente trabalho foram coletados na literatura, conforme Quadros 3 e 4. Para implementar a correlação de Macleod-Sugden (1923-1924), foram utilizados valores para a constante de parachor conforme Quadro 5.

Quadro 5 – Fonte das constantes de parachor por substância

Substâncias	Constante de Parachor	Fonte
Água	54,2	Quayle (1953)
Etanol	126,9	Quayle (1953)
Propan-1-ol	171,0	Quayle (1953)
Dióxido de Carbono	77,5	Sugden (1924) apud Gasem (1989)
n-Pentano	231	Quayle (1953)
n-Hexano	268,2	Sugden (1924)
Tolueno	246,1	Sugden (1924)
n-Heptano	307,2	Sugden (1924)

Substâncias	Constante de Parachor	Fonte
n-Octano	351,2	Sugden (1924)
n-Decano	431,0	Quayle (1953)

Fonte: Autoria própria (2019)

Assim, pôde-se trabalhar com um *software* adequado para a solução dos modelos, com dados experimentais para comparação, bem como constante de parachor determinada através da literatura.

3.3 FORMA DE APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos por meio da implementação dos modelos termodinâmicos são apresentados na forma de gráficos por substância ou mistura, mostrando curvas para cada correlação estudada.

Nos casos de substâncias puras, utilizou-se variação de temperatura T para cálculo de tensão interfacial σ . Para misturas de hidrocarbonetos com água, fez-se a mesma análise. Contudo, para misturas binárias líquido-líquido de hidrocarboneto e álcool, utilizou-se uma análise com temperatura fixa em $T = 293\text{ K}$, variando a concentração de soluto na fase líquida.

Além dos resultados obtidos pela implementação dos modelos termodinâmicos no *software EES®*, também são apresentados nos Gráficos dados experimentais retirados da literatura, referentes a cada substância ou mistura analisada, com a finalidade de validar a implementação computacional dos modelos realizada nesse trabalho.

Os intervalos de temperatura escolhidos para a aplicação dos modelos termodinâmicos a cada substância foram definidos através dados experimentais encontrados. A pressão para todos os casos é igual a $P = 1\text{ atm}$.

3.4 CÁLCULO DOS ERROS

O erro referente a cada caso foi calculado no *EES®* conforme a Equação 31.

$$E = \frac{(\sigma - \sigma_{exp})}{\sigma_{exp}} (100\%) \quad (31)$$

O erro representa o quanto uma correlação é adequada para o cálculo da tensão interfacial de cada substância ou mistura binária estudada, ao comparar-se a tensão calculada σ com a tensão interfacial obtida da literatura σ_{exp} .

O erro mínimo ($E_{mín}$) e máximo ($E_{máx}$) foram calculados por meio da Equação 31. Através das médias aritméticas dos n erros calculados para cada caso, o erro médio $E_{méd}$ foi calculado por meio da Equação 32. O desvio padrão dos erros foi calculado pelo *software* por meio da Equação 33.

$$E_{méd} = \frac{\sum_{i=1}^n E_i}{n} \quad (32)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (E_i - E_{méd})^2}{n - 1}} \quad (33)$$

Dessa maneira, no capítulo 4, apresentam-se os erros contendo uma média aritmética e um desvio padrão para cada substância pura ou mistura estudada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos pela utilização de cada correlação para tensão interfacial de substâncias puras e também de misturas binárias.

Este capítulo foi dividido em três seções: substâncias puras, para apresentação de cada resultado de forma gráfica e com erros calculados para substâncias polares e apolares; misturas binárias, relacionando o cálculo de tensão interfacial para o caso líquido-líquido, apresentando resultados de forma gráfica em conjunto com erros e uma seção dedicada à apresentação de erros em formato de quadros.

4.1 SUBSTÂNCIAS PURAS

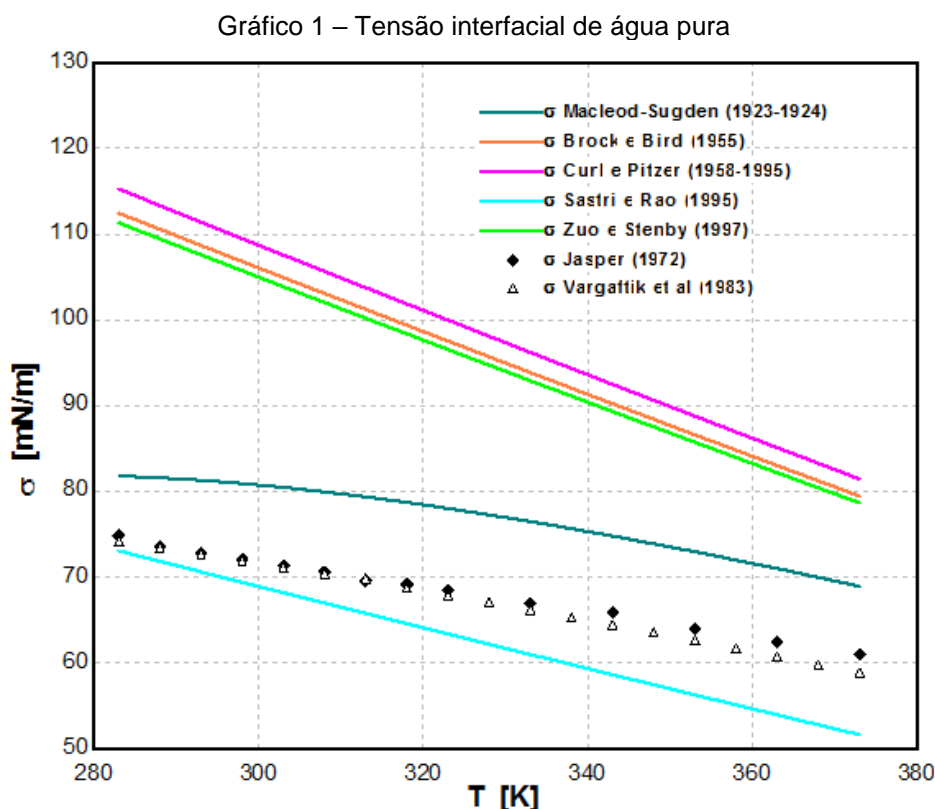
As substâncias puras às quais os modelos termodinâmicos foram aplicados são: água, etanol, eropano-1-ol, dióxido de carbono, n-pentano, n-hexano, tolueno, n-heptano, n-octano e n-decano. Os resultados obtidos para cada uma dessas substância são apresentados a seguir, em duas seções: substâncias polares e apolares. Cada seção foi organizada em relação ao peso molecular de cada composto, do menor para o maior.

Os modelos termodinâmicos aplicados para representar a tensão interfacial das substâncias puras, seguindo sugestões de Poling et al. (2001), foram os de Macleod-Sugden (1923-1924), Brock e Bird (1955), Curl e Pitzer (1958-1995), Sastri e Rao (1995) e Zuo e Stenby (1997).

4.1.1 Substâncias Polares

Nesta seção, são apresentados os resultados obtidos para os cálculos de tensão interfacial para as substâncias polares apresentadas no capítulo 3.

O Gráfico 1 mostra os resultados obtidos do cálculo da tensão interfacial da substância pura água, para o intervalo de temperatura variando de 283 a 373 K, bem como resultados experimentais dos autores Jasper (1972) e Vargafitk et al. (1983).



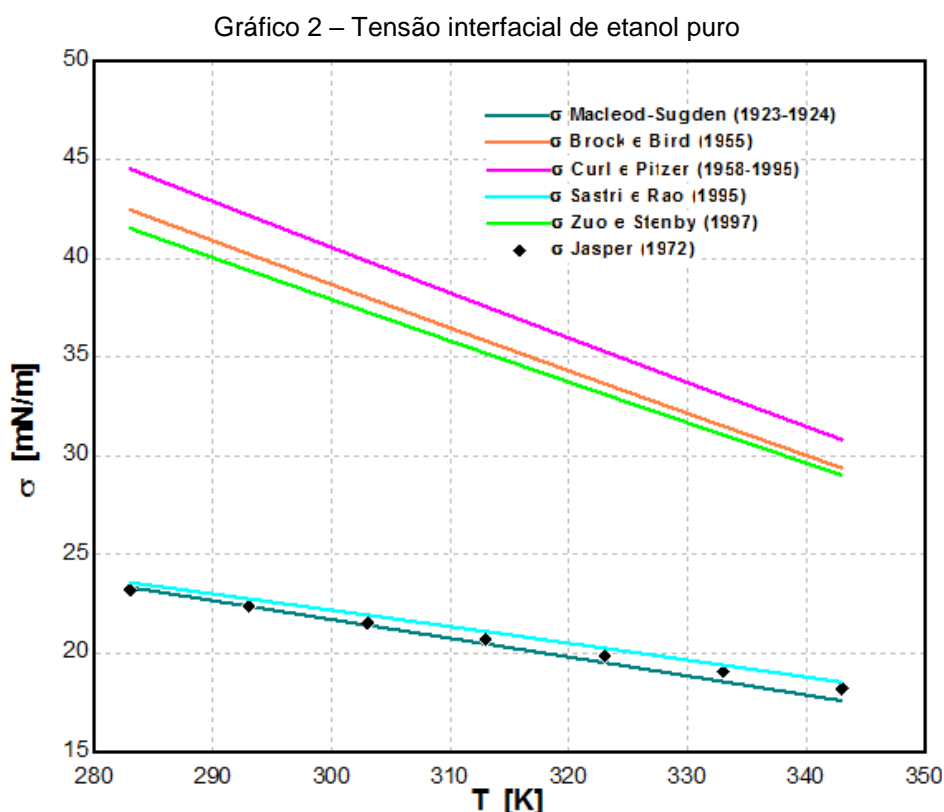
De acordo com Poling et al. (2001), para substâncias líquidas que apresentam ligações por pontes de hidrogênio, como é o caso da água, do etanol e do propan-1-ol, os modelos mais adequados a serem aplicados são os de Macleod-Sugden (1923-1924) e Sastri e Rao (1995).

Confirmando essa afirmação, no Gráfico 1, pode-se observar que as curvas referentes aos modelos de Macleod-Sugden (1923-1924) e Sastri e Rao (1995) são as que mais se aproximam dos pontos experimentais de Jasper (1972) e Vargaftik, et al. (1983) para a tensão interfacial da água pura no intervalo de substância analisado. Para temperaturas menores, entre 283 e 303 K, a correlação de Sastri e Rao (1995) apresentou baixos erros, como -2,332% para 283 K e -4,431% para 303 K. O médio erro obtido nos dois casos, em relação a Jasper (1972), foi de $12,880 \pm 1,434\%$ (erro médio \pm desvio padrão %) para Macleod-Sugden (1923-1924) e $-7,239 \pm 4,305\%$ para Sastri e Rao (1995).

Os modelos de Brock e Bird (1955), Curl e Pitzer (1958-1995) e Zuo e Stenby (1997), por sua vez, de acordo com Poling, et al. (2001), são mais adequados para líquidos sem ligação por pontes de hidrogênio. Por consequência, para a água, esses três modelos se distanciam dos resultados experimentais de Jasper (1972) e

Vargaftik, et al. (1983), provando-se menos adequados para o cálculo da tensão interfacial dessa substância. O erro calculado para os três casos, em relação a Jasper (1972), foi de $42,690 \pm 6,622\%$ para Brock e Bird (1955), $46,260 \pm 6,788\%$ para Curl e Pitzer (1958-1995) e $41,250 \pm 6,554\%$ para Zuo e Stenby (1997).

O Gráfico 2 mostra os resultados obtidos do cálculo da tensão interfacial de etanol puro, para o intervalo de temperatura variando de 283 a 343 K, bem como resultados experimentais de Jasper (1972).



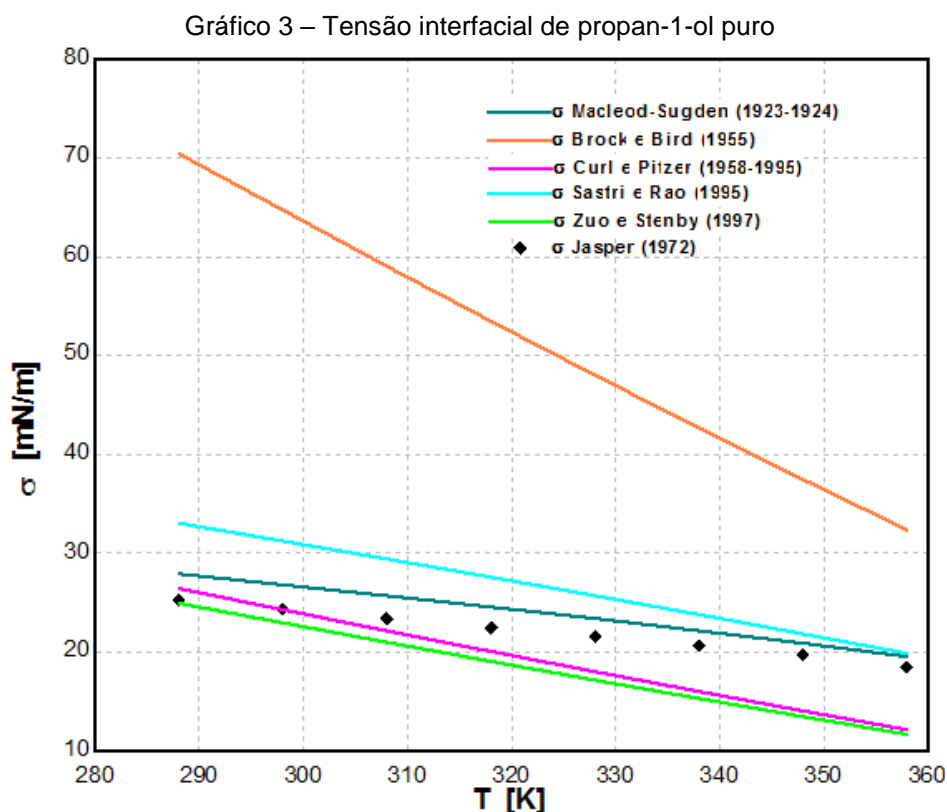
Fonte: Autoria própria (2019)

Os modelos de Macleod-Sugden (1923-1924) e Sastri e Rao (1995) apresentaram resultados consideravelmente mais próximos dos resultados experimentais por Jasper (1972), do que os modelos de Brock e Bird (1955), Curl e Pitzer (1958-1995) e Zuo e Stenby (1997). Poling et al. (2001) recomendam o uso da correlação de Sastri e Rao (1995) para cálculo de tensão interfacial em especial para álcoois e ácidos, o que demonstra que o uso dessa correlação resulta em menores erros para o cálculo de tensão interfacial de etanol.

Os erros para o cálculo da tensão interfacial do etanol referentes aos modelos de Macleod-Sugden (1923-1924) e Sastri e Rao (1995) foram de $-1,291 \pm 1,407\%$ e $1,762 \pm 0,099\%$, respectivamente, enquanto que os erros para os demais modelos

foram de $72,460 \pm 7,776\%$ para Brock e Bird (1955), $82,840 \pm 8,154\%$ para Curl e Pitzer (1958-1995) e $69,450 \pm 7,025\%$ para Zuo e Stenby (1997).

O Gráfico 3 mostra os resultados obtidos do cálculo da tensão interfacial de propano-1-ol puro, para o intervalo de temperatura variando de 288 a 353 K, bem como resultados experimentais de Jasper (1972).



Fonte: Autoria própria (2019)

No caso do propan-1-ol, porém, quatro modelos obtiveram resultados satisfatórios para o cálculo da tensão interfacial, como pode ser observado no Gráfico 3. O modelo que obteve o menor desvio em relação aos dados experimentais de Jasper (1972) para o propan-1-ol foi o modelo de Macleod-Sugden (1923-1924), com $8,760 \pm 3,070\%$ de erro calculado. Esse modelo mostrou-se mais adequado para temperaturas maiores, com erro variando de $4,458\%$ para 328 K até $5,853\%$ para 358 K. O modelo de Sastri e Rao (1995), apesar de sugerido para álcoois, apresentou um erro de $19,530 \pm 9,596\%$ para o propan-1-ol no intervalo de temperatura estudado, mostrando também resultados com menores erros para temperaturas maiores que 328 K.

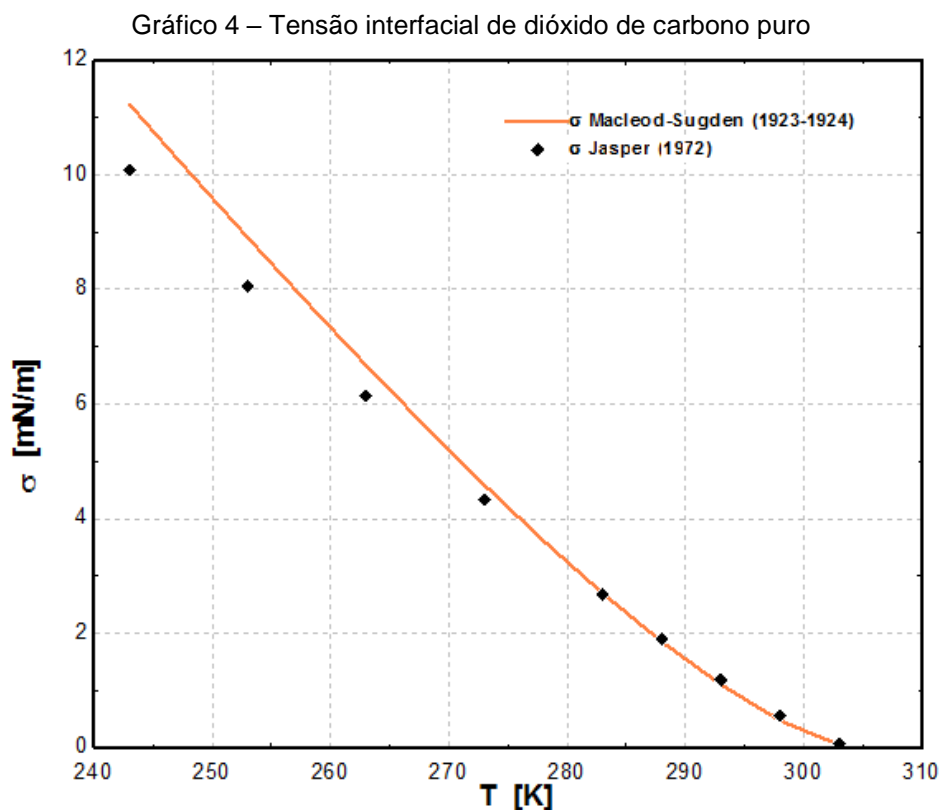
Ainda para o propan-1-ol, os modelos de Curl e Pitzer (1958-1995) e Zuo e Stenby (1997) apresentaram erros de $-15,610 \pm 14,630\%$ e $-19,67 \pm 13,370\%$,

respectivamente. O modelo com o maior desvio em relação aos dados experimentais de Jasper (1972) foi o modelo de Brock e Bird (1955), com um erro calculado de $124,700 \pm 38,960\%$.

4.1.2 Substâncias Apolares

Nesta seção, são apresentados os resultados de tensão interfacial obtidos para as substâncias apolares através das correlações apresentadas no capítulo 3. Para todas essas substâncias, os dados experimentais apresentados foram retirados de Jasper (1972).

O Gráfico 4 mostra os resultados obtidos do cálculo da tensão interfacial de dióxido de carbono puro, para o intervalo de temperatura variando de 243 a 303 K, bem como resultados experimentais de Jasper (1972).

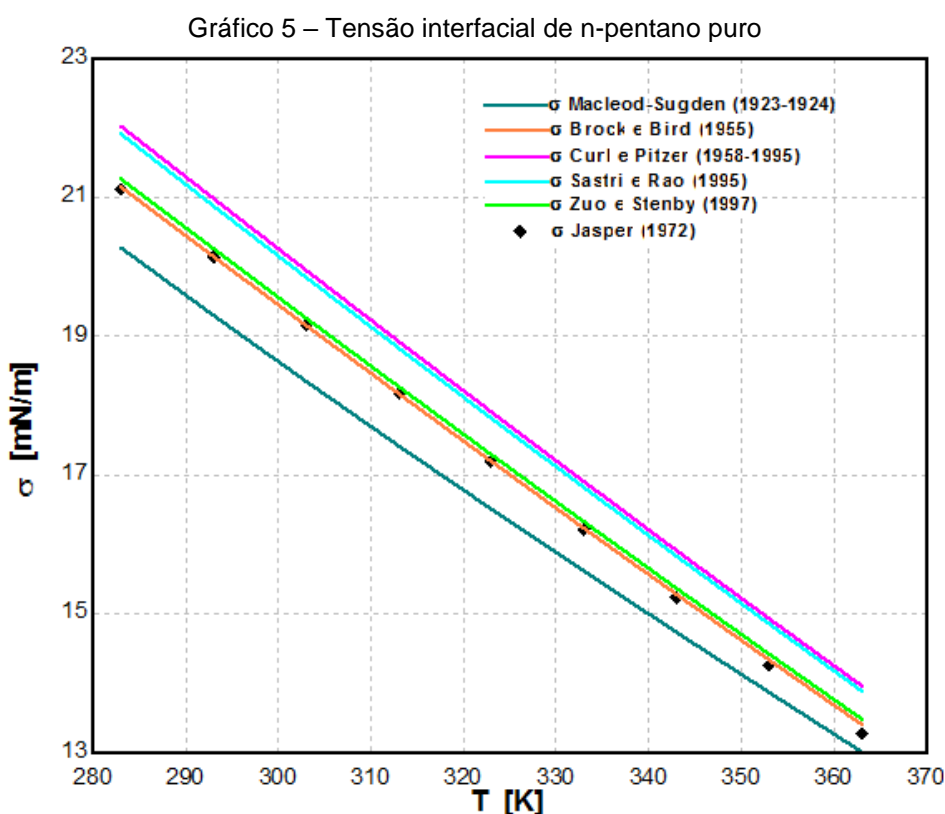


Fonte: Autoria própria (2019)

Para o dióxido de carbono, no intervalo de temperatura para o qual foram encontrados dados experimentais, não foi possível realizar a implementação dos modelos que dependem da temperatura crítica. Portanto, nesse caso, somente pode-se ser implementado o modelo de Macleod-Sugden (1924), como pode ser observado

no Gráfico 4. Percebe-se que a temperatura ótima corresponde à temperatura de 283 K com erro de 1,018 %. Para dióxido de carbono com temperatura variando de 243 K a 303 K, tem-se erro de $-1,536 \pm 12,680$ % para a correlação de Macleod-Sugden (1923-1924), comparando-se com resultados de Jasper (1972).

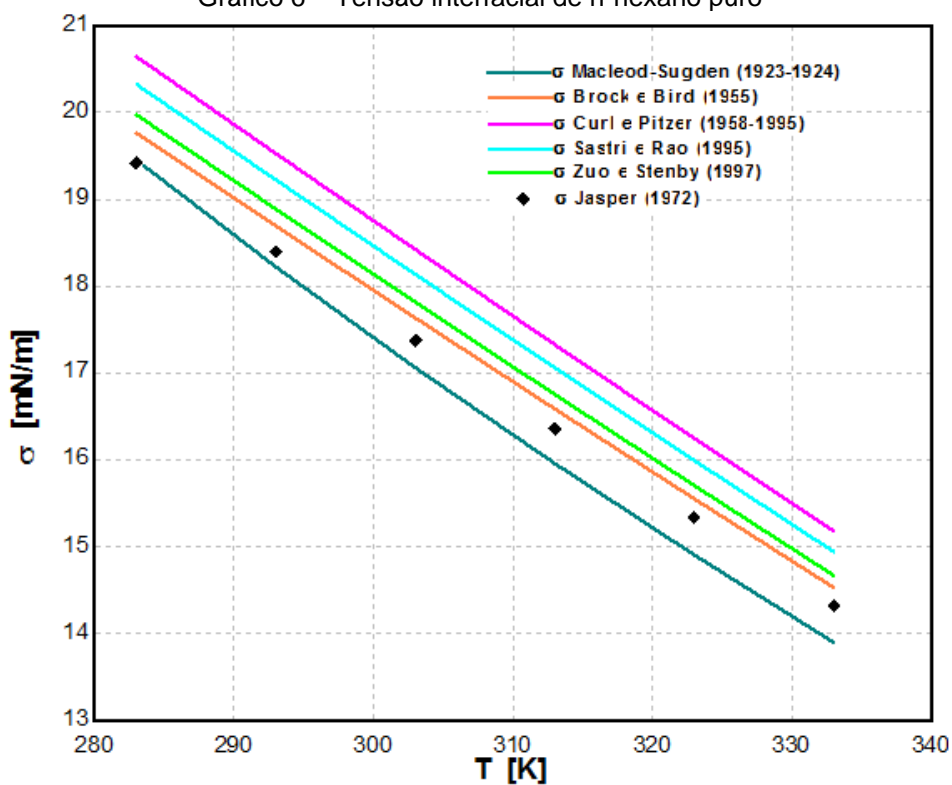
O Gráfico 5 mostra os resultados obtidos do cálculo da tensão interfacial do hidrocarboneto n-pentano puro, para o intervalo de temperatura variando de 283 a 303 K, bem como resultados experimentais de Jasper (1972).



O Gráfico 6 mostra os resultados obtidos do cálculo da tensão interfacial do hidrocarboneto n-hexano puro, para o intervalo de temperatura variando de 283 a 333 K, bem como resultados experimentais de Jasper (1972).

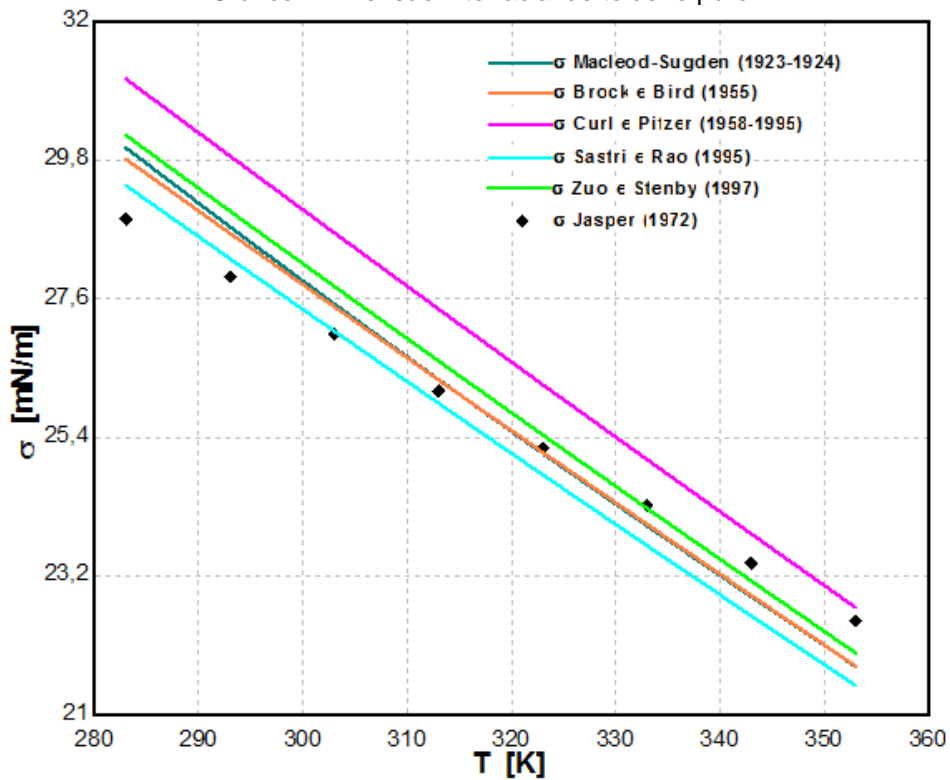
O Gráfico 7 mostra os resultados obtidos do cálculo da tensão interfacial do tolueno puro, para o intervalo de temperatura variando de 283 a 353 K, bem como resultados experimentais de Jasper (1972).

Gráfico 6 – Tensão interfacial de n-hexano puro



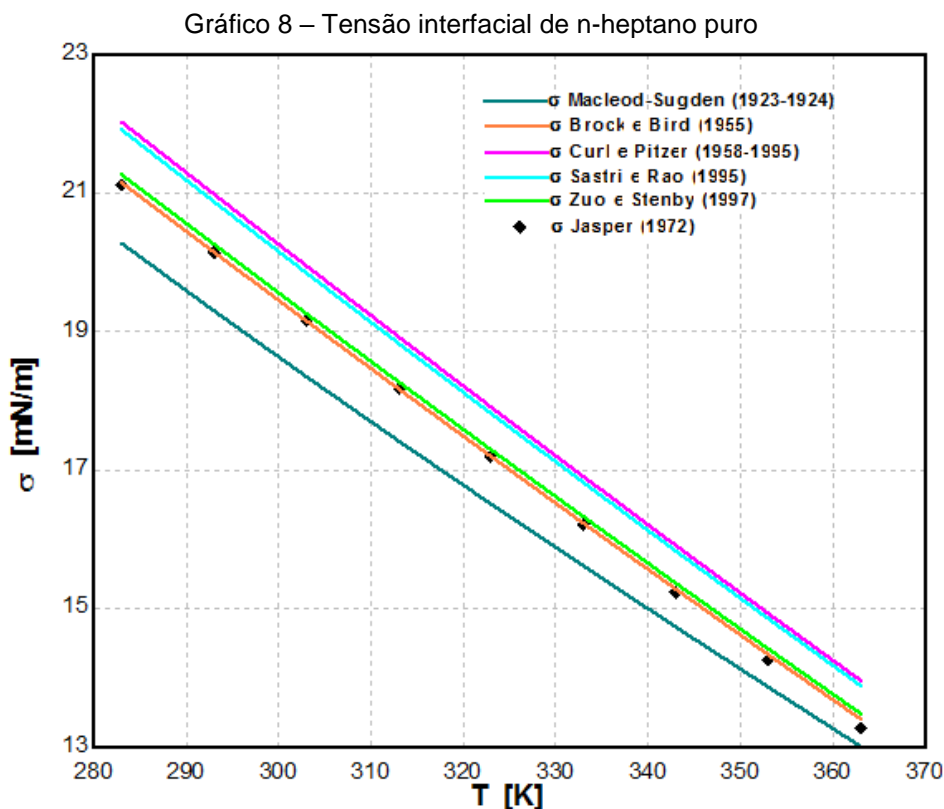
Fonte: Autoria própria (2019)

Gráfico 7 – Tensão interfacial de tolueno puro



Fonte: Autoria própria (2019)

O Gráfico 8 mostra os resultados obtidos do cálculo da tensão interfacial do hidrocarboneto n-heptano puro, para o intervalo de temperatura variando de 283 a 363 K, bem como resultados experimentais de Jasper (1972).



No Gráfico 9, podem ser observados os resultados obtidos do cálculo da tensão interfacial do hidrocarboneto n-octano puro, para o intervalo de temperatura variando de 283 a 393 K, e também os resultados experimentais de Jasper (1972).

No Gráfico 10, estão mostrados os resultados obtidos do cálculo da tensão interfacial do hidrocarboneto n-decano puro, para o intervalo de temperatura variando de 283 a 393 K, bem como os resultados experimentais de Jasper (1972).

Gráfico 9 – Tensão interfacial de n-octano puro

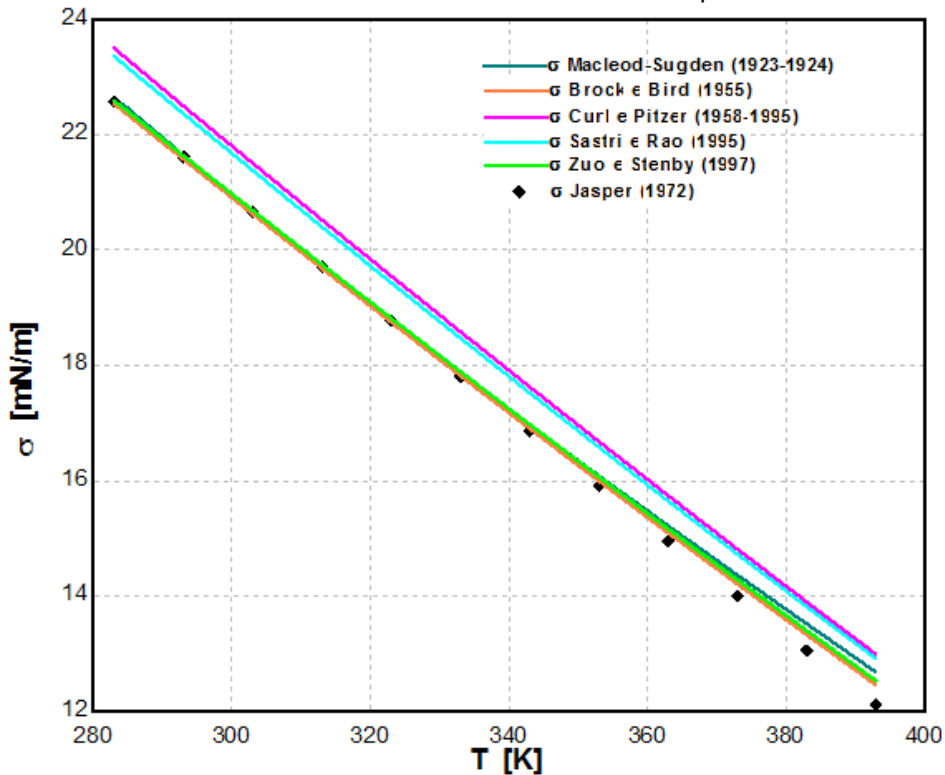
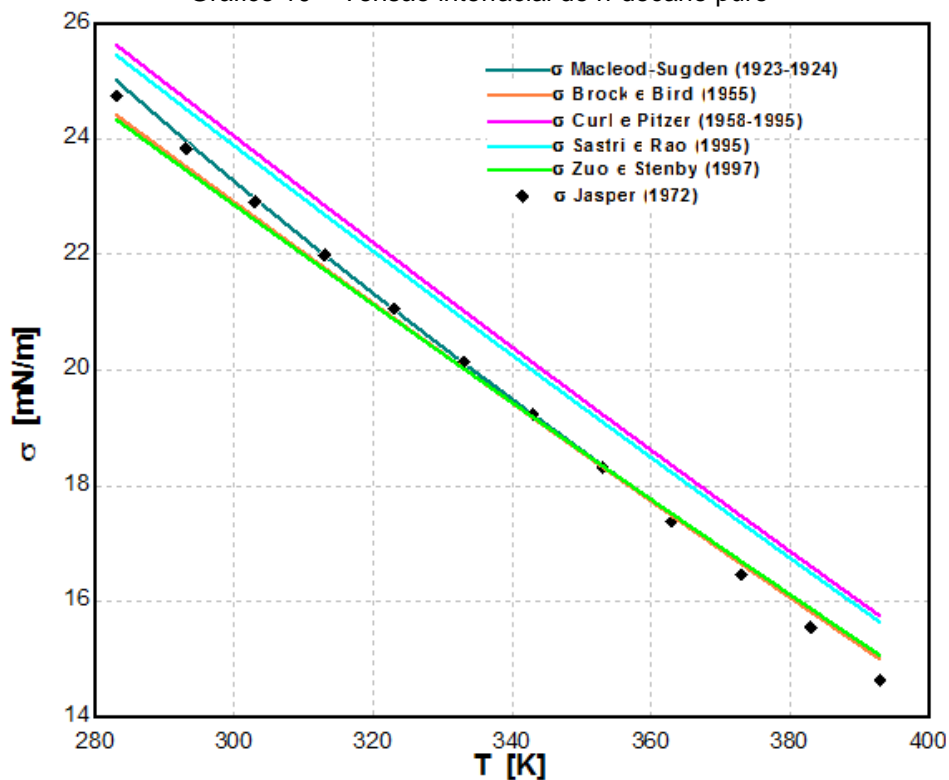


Gráfico 10 – Tensão interfacial de n-decano puro



Ao analisar os Gráficos 4 a 10, para todos os compostos apolares estudados nesse trabalho, o método de Macleod-Sugden (1924) teve resultados satisfatórios, apresentando um erro relativamente pequeno. O valor de erro mais expressivo foi para o n-heptano, com $3,598 \pm 0,786\%$.

Para o tolueno, todos os métodos apresentaram resultados com erro máximo menor 8%. Porém, pode-se observar no Gráfico 7 que a inclinação das curvas dos métodos termodinâmicos implementados para o tolueno e a inclinação da curva formada pelos pontos referentes aos dados experimentais de Jasper (1972) para essa substância apresentam uma diferença relevante, de modo que alguns métodos obtiveram resultados mais próximos dos dados experimentais em diferentes intervalos de temperatura.

Esse fato se torna evidente quando analisamos a curva do método de Sastri e Rao (1995), recomendado para álcoois compostos com ligações por fortes pontes de hidrogênio, no Gráfico 1. Na faixa de temperatura abaixo de 310 K, o método de Sastri e Rao (1995) apresentou o menor erro dentre os cinco métodos implementados para esse composto. Porém, acima de 310 K essa afirmação já não é verdadeira.

Dentre os cinco métodos testados para o tolueno, o modelo que apresentou o maior erro foi o método de Curl e Pitzer (1995), com um erro de $4,408 \pm 2,376\%$.

Para o n-pentano, como pode ser observado no Gráfico 5, os métodos de Macleod-Sugden (1924), Brock e Bird (1955) e Zuo e Stenby (1997) apresentaram erros extremamente baixos, com um valor máximo de $-1,02\%$ no caso de Brock e Bird (1955). Já os métodos de Curl e Pitzer (1995) e Sastri e Rao (1995) apresentaram erros máximos de $3,70$ e $3,60\%$, respectivamente.

Para os demais alcanos, algo parecido pode ser observado: os métodos de Macleod-Sugden (1924), Brock e Bird (1955) e Zuo e Stenby (1997) apresentaram os menores erros, enquanto que Curl e Pitzer (1995) e Sastri e Rao (1995) apresentaram os maiores. Para n-octano e n-decano em particular (Gráficos 9 e 10), as curvas dos métodos de Macleod-Sugden (1924), Brock e Bird (1955) e Zuo e Stenby (1997) se apresentaram extremamente próximas dos dados experimentais de Jasper (1972). Porém, o método de Macleod-Sugden (1924) obteve um erro um pouco maior para n-hexano e n-heptano (Gráficos 6 e 8), e por essa razão, para esses dois compostos, destacaram-se os métodos de Brock e Bird (1955) e Zuo e Stenby (1997).

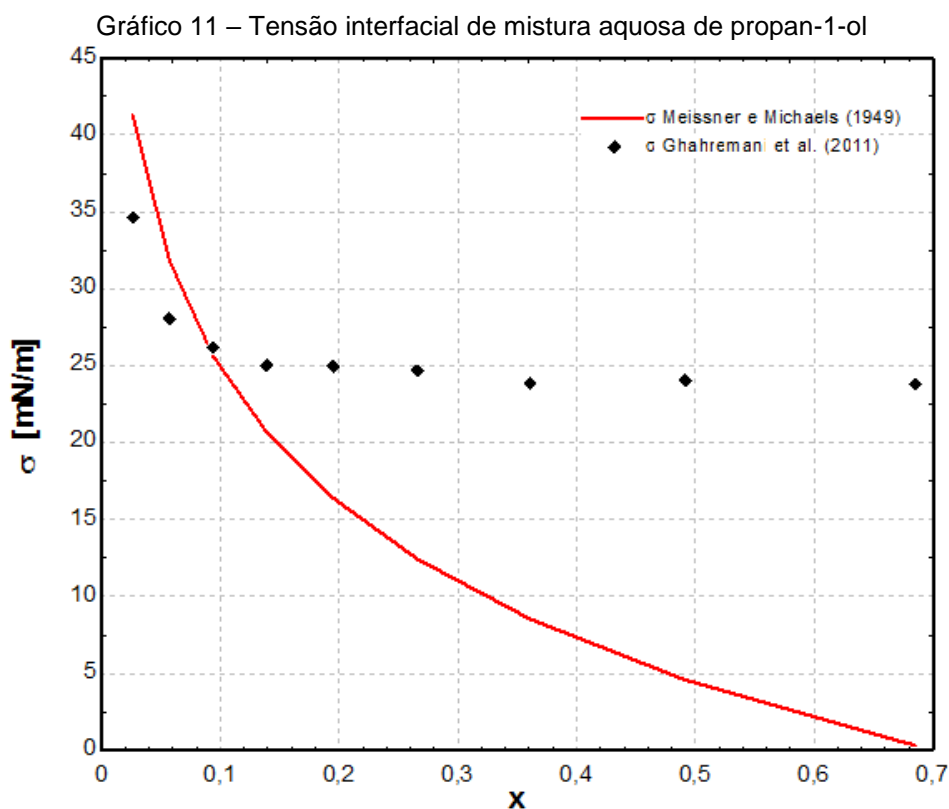
4.2 MISTURAS BINÁRIAS

Nesta seção, são apresentados os resultados obtidos pela implementação da correlação de Meissner e Michaels (1949) para os seguintes sistemas binários:

- Água e propan-1-ol;
- Água e acetato de metila.

4.2.1 Água + Propan-1-ol

O Gráfico 11 mostra os resultados obtidos para o cálculo da tensão interfacial da mistura aquosa de propan-1-ol, em função da concentração molar de soluto, com variações de 2,61 a 68,50 %.



Fonte: Autoria própria (2019)

Para baixas concentrações molares, até $x = 0,0938$ (9,38%), a correlação de Meissner e Michaels (1949) gerou tensões interfaciais de mistura com erros abaixo de 20,0%. A concentração acima exposta apresentou o menor desvio, -2,19%. A correlação proposta por Meissner e Michaels (1949) é adequada para concentrações

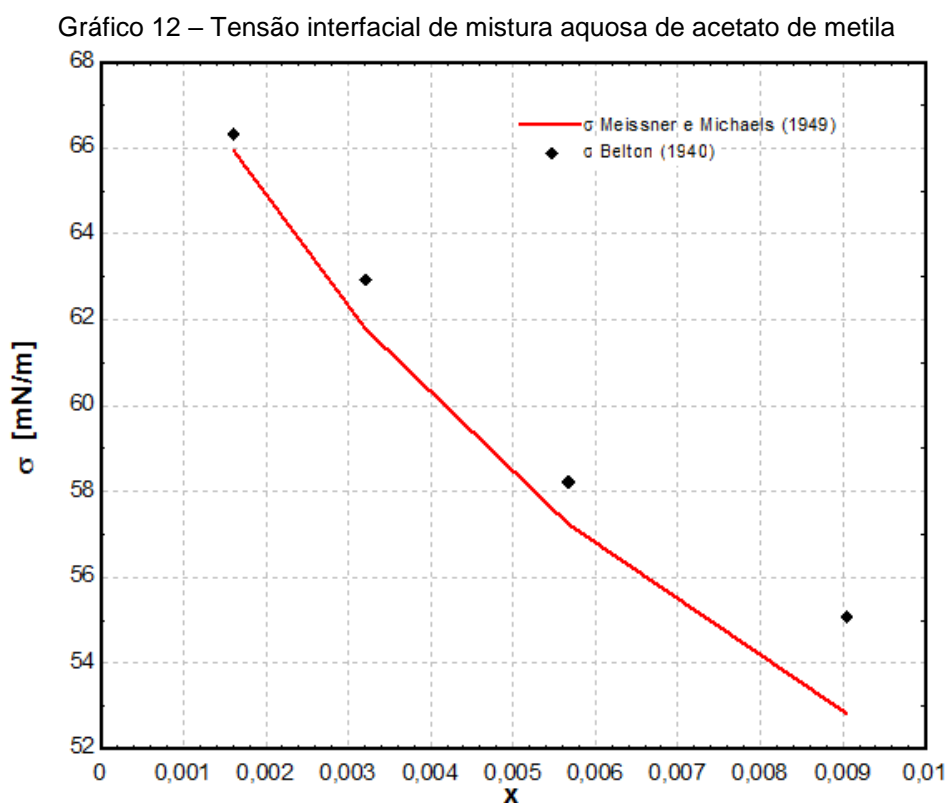
molares abaixo de 1%. Assim, percebe-se que o erro aumenta conforme a concentração de soluto em água aumenta, de forma não linear.

Para concentrações molares acima de 1% Poling, et al. (2001) recomenda a utilização das correlações de Macleod-Sugden (1923-1924), Sprow e Prausnitz (1966a) e Li e Fu (1991).

O propan-1-ol é utilizado na indústria petrolífera como inibidor termodinâmico de hidratos, o que torna a avaliação do comportamento da tensão interfacial deste composto em solução aquosa com a variação de concentração molar desse soluto relevante.

4.2.2 Água + Acetato de Metila

Para a mistura aquosa de acetato de metila, tem-se os resultados de tensão interfacial em função de concentração apresentados no Gráfico 12. Nesse estudo, variou-se a concentração molar de acetato de metila de 0,161 a 0,904 %.



Fonte: Autoria própria (2019)

Para baixas concentrações molares, a correlação de Meissner e Michaels (1949) é adequada para estimar tensão interfacial das misturas propostas pelos

autores. O Gráfico 12 mostra resultados muito próximos aos dados experimentais, com concentrações abaixo de 1%, com erro máximo de -4,07%. O erro médio para esse teste é de $-2,038 \pm 1,459\%$, o que comprova a aplicação eficaz do método de Meissner e Michaels (1949) nas condições em que é adequado, em especial para esse composto que tem solubilidade baixa em água.

O acetato de metila foi escolhido para avaliar a correlação de Meissner e Michaels (1949) na faixa de concentração em que ela é adequada. Apesar de não ter aplicação direta na indústria de petróleo, o acetato de metila é utilizado em escala industrial como solvente em tintas, adesivos e vernizes.

4.3 ANÁLISE DOS ERROS

Nesta seção, é feita a análise dos erros obtidos na implementação de cada método, para cada substância ou mistura, apresentando os erros médios com desvio padrão em tabelas.

A Tabela 1 corresponde à análise de erros da substância pura água.

Tabela 1 – Apresentação de erros para tensão interfacial de água

Modelo	Erro Mínimo	Erro Máximo	Desvio Padrão	Erro Calculado
Macleod-Sugden (1923-1924)	9,31%	14,28%	1,434%	$12,880 \pm 1,434\%$
Brock e Bird (1955)	30,19%	50,24%	6,622%	$42,690 \pm 6,622\%$
Curl e Pitzer (1958-1995)	33,44%	53,99%	6,788%	$46,260 \pm 6,788\%$
Sastri e Rao (1995)	-2,33 %	-15,37%	4,305 %	$-7,239 \pm 4,305\%$
Zuo e Stenby (1997)	28,87%	48,72%	6,554%	$41,250 \pm 6,554\%$

Fonte: Autoria própria (2019)

Para a água, a melhor correlação é a de Sastri e Rao (1995), seguida de Macleod-Sugden (1923-1924), pois resultam em menores erros. A correlação que gerou maiores erros foi a de Curl e Pitzer (1958-1995).

A Tabela 2 corresponde à análise de erros da substância pura etanol.

Tabela 2 – Apresentação de erros para tensão interfacial de etanol

(continua)

Modelo	Erro Mínimo	Erro Máximo	Desvio Padrão	Erro Calculado
Macleod-Sugden (1923-1924)	0,52%	-3,43%	1,407%	$-1,291 \pm 1,407\%$

Tabela 2 – Apresentação de erros para tensão interfacial de etanol

(conclusão)

Modelo	Erro Mínimo	Erro Máximo	Desvio Padrão	Erro Calculado
Brock e Bird (1955)	61,20%	82,82%	7,776%	72,460 ± 7,776%
Curl e Pitzer (1958-1995)	69,03%	91,70%	8,154%	82,840 ± 8,154 %
Sastri e Rao (1995)	1,59%	1,86%	0,099%	1,762 ± 0,099%
Zuo e Stenby (1997)	59,24%	78,77%	7,025%	69,450 ± 7,025%

Fonte: Autoria própria (2019)

Para o etanol, a correlação mais adequada é a de Macleod-Sugden (1923-1924), seguida de Sastri e Rao (1995), pois resulta em menores erros. A correlação que gerou maiores erros é a de Curl e Pitzer (1958-1995), assim como para a água. O resultado está de acordo com o proposto por Sastri e Rao (1995), pois a correlação apresenta menores erros para álcoois e ácidos.

O etanol é outro composto químico utilizado na inibição termodinâmica de hidratos na produção de petróleo. Como o Brasil é um dos líderes mundiais de produção de etanol proveniente da cana de açúcar, o Brasil é o país que mais usa esse composto na inibição de hidratos.

A Tabela 3 corresponde à análise de erros da substância pura propan-1-ol.

Tabela 3 – Apresentação de erros para tensão interfacial de propan-1-ol

Modelo	Erro Mínimo	Erro Máximo	Desvio Padrão	Erro Calculado
Macleod-Sugden (1923-1924)	5,85%	14,79%	3,070%	8,760 ± 3,070%
Brock e Bird (1955)	75,21%	189,30%	38,960%	124,700 ± 38,960%
Curl e Pitzer (1958-1995)	8,66%	-34,20%	14,630%	-15,610 ± 14,630 %
Sastri e Rao (1995)	7,53%	35,77%	9,596%	19,530 ± 9,596%
Zuo e Stenby (1997)	2,497%	-36,69%	13,370%	-19,67 ± 13,370%

Fonte: Autoria própria (2019)

Para o propan-1-ol puro, a correlação mais adequada é a de Macleod-Sugden (1923-1924), pois resulta em menores erros. Diferentemente dos resultados de água e de etanol, os maiores erros ocorreram para a correlação de Brock e Bird (1955). O resultado está de acordo com o proposto por Sastri e Rao (1995), pois a correlação apresenta menores erros para álcoois e ácidos, porém ainda assim os erros estão

elevados para essa correlação, o que é acentuado quando comparado com os resultados de tensão interfacial de etanol calculada pela correlação.

A Tabela 4 corresponde à análise de erros da substância pura dióxido de carbono.

Tabela 4 – Apresentação de erros para tensão interfacial de dióxido de carbono

Modelo	Erro Mínimo	Erro Máximo	Desvio Padrão	Erro Calculado
Macleod-Sugden (1923-1924)	11,39%	-25,15%	12,680%	-1,536 ± 12,680%

Fonte: Autoria própria (2019)

Para o dióxido de carbono apenas a correlação de Macleod-Sugden (1923-1924) foi utilizada, resultando em um pequeno erro médio, porém com elevado desvio padrão.

Ultimamente, o dióxido de carbono tem recebido uma atenção especial da indústria produtora de petróleo e gás. Os reservatórios do pré-sal possuem grandes quantidades de petróleo com gás natural associado (ou seja, em tese, é impossível retirar o óleo sem que o gás acompanhe). Esse gás é rico em dióxido de carbono, que não é interessante para o consumo e é considerado um dos principais responsáveis pelo efeito estufa.

A Tabela 5 corresponde à análise de erros da substância pura n-pentano.

Tabela 5 – Apresentação de erros para tensão interfacial de n-pentano

Modelo	Erro Mínimo	Erro Máximo	Desvio Padrão	Erro Calculado
Macleod-Sugden (1923-1924)	-0,34 %	-0,79%	0,231%	-0,593 ± 0,231%
Brock e Bird (1955)	-0,92%	-1,02%	0,049%	-0,972 ± 0,049%
Curl e Pitzer (1958-1995)	3,60%	3,70%	0,052%	3,647 ± 0,052 %
Sastri e Rao (1995)	3,50%	3,60%	0,052%	3,547 ± 0,052%
Zuo e Stenby (1997)	0,18%	0,40%	0,115%	0,266 ± 0,115%

Fonte: Autoria própria (2019)

Para o hidrocarboneto puro n-pentano, a correlação mais adequada é a de Zuo e Stenby (1997). Os resultados com maiores erros são das correlações de Curl e Pitzer (1958-1995) e de Sastri e Rao (1995), com resultados praticamente idênticos.

A Tabela 6 corresponde à análise de erros da substância pura n-hexano.

Tabela 6 – Apresentação de erros para tensão interfacial de n-hexano

Modelo	Erro Mínimo	Erro Máximo	Desvio Padrão	Erro Calculado
Macleod-Sugden (1923-1924)	0,18%	-2,92%	1,208%	-1,790 ± 1,208%
Brock e Bird (1955)	1,41%	1,77%	0,139%	1,527 ± 0,139 %
Curl e Pitzer (1958-1995)	5,93%	6,31%	0,146%	6,059 ± 0,146 %
Sastri e Rao (1995)	4,29%	4,66%	0,143%	4,413 ± 0,143%
Zuo e Stenby (1997)	2,40%	2,86%	0,177%	2,558 ± 0,177%

Fonte: Autoria própria (2019)

Para o hidrocarboneto puro n-hexano, a correlação mais adequada é a de Brock e Bird (1955), seguida de Zuo e Stenby (1997) pois resultam em menores erros. Os resultados com maiores erros são das correlações de Curl e Pitzer (1958-1995) e de Sastri e Rao (1995), assim como para n-pentano.

A Tabela 7 corresponde à análise de erros da substância pura tolueno.

Tabela 7 – Apresentação de erros para tensão interfacial de tolueno

Modelo	Erro Mínimo	Erro Máximo	Desvio Padrão	Erro Calculado
Macleod-Sugden (1923-1924)	-3,24%	3,94%	2,497%	0,248 ± 2,497%
Brock e Bird (1955)	-3,22%	3,31%	2,279%	0,135 ± 2,279 %
Curl e Pitzer (1958-1995)	0,91%	7,72%	2,376%	4,408 ± 2,376 %
Sastri e Rao (1995)	1,86%	-4,58%	2,247%	-1,276 ± 2,247%
Zuo e Stenby (1997)	-2,30 %	4,62%	2,413%	1,255 ± 2,413%

Fonte: Autoria própria (2019)

Para o tolueno puro, a correlação mais adequada é a de Brock e Bird (1955), seguida de Zuo e Stenby (1997). Os resultados com maiores erros são das correlações de Curl e Pitzer (1958-1995).

A Tabela 8 corresponde à análise de erros da substância pura n-heptano.

Tabela 8 – Apresentação de erros para tensão interfacial de n-heptano

(continua)

Modelo	Erro Mínimo	Erro Máximo	Desvio Padrão	Erro Calculado
Macleod-Sugden (1923-1924)	-1,99%	-4,28 %	0,786%	-3,598 ± 0,786%
Brock e Bird (1955)	-0,09%	0,97%	0,348%	0,211 ± 0,348 %
Curl e Pitzer (1958-1995)	4,06%	5,16%	0,362%	4,367 ± 0,362 %

Tabela 8 – Apresentação de erros para tensão interfacial de n-heptano

(conclusão)

Modelo	Erro Mínimo	Erro Máximo	Desvio Padrão	Erro Calculado
Sastri e Rao (1995)	3,52%	4,62%	0,360%	3,832 ± 0,360%
Zuo e Stenby (1997)	0,47%	1,56%	0,357%	0,777 ± 0,357%

Fonte: Autoria própria (2019)

Para o hidrocarboneto puro n-heptano, a correlação mais adequada é a de Brock e Bird (1955), seguida de Zuo e Stenby (1997) pois resultam em menores erros. Os resultados com maiores erros são das correlações de Curl e Pitzer (1958-1995) e de Macleod-Sugden (1923-1924) respectivamente.

A Tabela 9 corresponde à análise de erros da substância pura n-octano.

Tabela 9 – Apresentação de erros para tensão interfacial de n-octano

Modelo	Erro Mínimo	Erro Máximo	Desvio Padrão	Erro Calculado
Macleod-Sugden (1923-1924)	-0,03 %	4,73 %	1,571%	1,242 ± 1,571%
Brock e Bird (1955)	-0,22%	2,88%	1,020%	0,602 ± 1,020%
Curl e Pitzer (1958-1995)	4,05%	7,28%	1,064%	4,907 ± 1,064%
Sastri e Rao (1995)	3,44%	6,65%	1,057%	4,291 ± 1,057%
Zuo e Stenby (1997)	0,08%	3,49%	1,126%	1,026 ± 1,126%

Fonte: Autoria própria (2019)

Para o hidrocarboneto puro n-octano, as correlações com menores erros são de Brock e Bird (1955) e de Zuo e Stenby (1997). Os resultados com maiores erros são das correlações de Curl e Pitzer (1958-1995) e de Sastri e Rao (1995).

A Tabela 10 corresponde à análise de erros da substância pura n-decano.

Tabela 10 – Apresentação de erros para tensão interfacial de n-decano

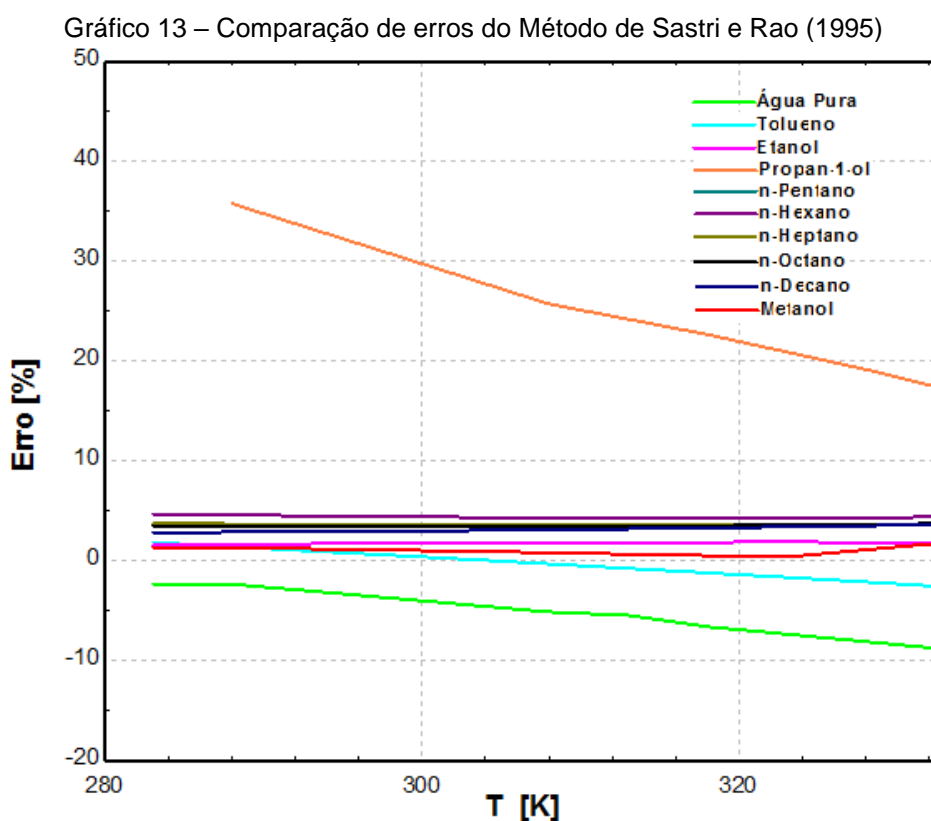
Modelo	Erro Mínimo	Erro Máximo	Desvio Padrão	Erro Calculado
Macleod-Sugden (1923-1924)	-0,13%	2,86 %	0,924%	0,704 ± 0,924%
Brock e Bird (1955)	-1,37%	2,53%	1,276%	-0,048 ± 1,276%
Curl e Pitzer (1958-1995)	3,54%	7,63%	1,339%	4,922 ± 1,339%
Sastri e Rao (1995)	2,83%	6,89%	1,330%	4,201 ± 1,330%
Zuo e Stenby (1997)	-1,68%	2,96%	1,513%	-0,020 ± 1,513%

Fonte: Autoria própria (2019)

Para o hidrocarboneto puro n-decano, as correlações mais adequadas são de Zuo e Stenby (1997) de Brock e Bird (1955). Os resultados com erros maiores são das correlações de Curl e Pitzer (1958-1995) e de Sastri e Rao (1995).

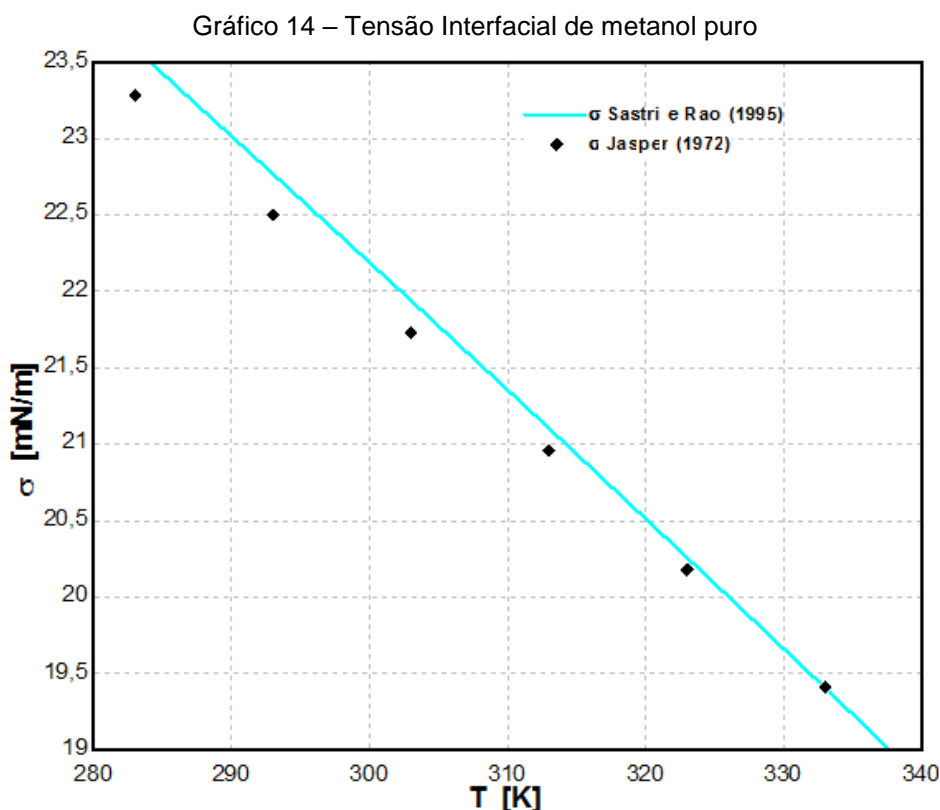
Portanto, pode-se dizer que as correlações de Zuo e Stenby (1997) e de Brock e Bird (1955) são adequadas aos alcanos de cadeia linear, assim como para o tolueno. Já para os álcoois as correlações de Sastri e Rao (1995) e de Macleod-Sugden (1923-1924) apresentam menores erros. No caso do etanol, os erros são menores que 2,000%. Para a água essas duas correlações também são adequadas, porém apresentam erro um pouco mais expressivos, acima de 5,000%.

O Gráfico 13 apresenta a comparação dos erros do método de Sastri e Rao (1995) para as substâncias puras estudadas neste trabalho.



Do Gráfico 13 pode-se perceber que a correlação de Sastri e Rao (1995) não só apresenta erros menos expressivos para álcoois como também para hidrocarbonetos. Isso mostra que o método é, de certa forma adequado para hidrocarbonetos também.

Para melhor analisar esse método, foi calculada a tensão interfacial de metanol puro, comparando-se resultados com dados experimentais de Jasper (1972), o que pode ser visto no Gráfico 14.



Fonte: Autoria própria (2019)

Para metanol tem-se erro de $0,746 \pm 0,530\%$ para tensão interfacial calculada pelo método de Sastri e Rao (1995). O etanol também apresenta erro pequeno, cerca de $1,762 \pm 0,099\%$. Contudo, o álcool propan-1-ol apresentou erro médio expressivo para essa correlação, resultando em $19,530 \pm 9,596\%$, ficando acima do erro para hidrocarbonetos.

A Tabela 11 apresenta a análise dos erros tensão interfacial de misturas aquosas, calculada através da correlação de Meissner e Michaels (1949).

Tabela 11 – Apresentação de erros para tensão interfacial de misturas aquosas calculada através da correlação de Meissner e Michaels (1949)

(continua)

Mistura	Faixa de concentração molar	Erro Mínimo	Erro Máximo	Desvio Padrão	Erro Calculado
Água + propan-1-ol	0,0261 – 0,6850	19,11%	-98,66%	41,670%	-35,000 ± 41,670%

Tabela 11 – Apresentação de erros para tensão interfacial de misturas aquosas calculada através da correlação de Meissner e Michaels (1949)

(conclusão)

Mistura	Faixa de concentração molar	Erro Mínimo	Erro Máximo	Desvio Padrão	Erro Calculado
Água + acetato de metila	0,00161 – 0,00904	-0,60%	-4,07%	1,459%	-2,038 ± 1,459%

Fonte: Autoria própria (2019)

Da Tabela 11, pode-se deduzir que a correlação Meissner e Michaels (1949) é eficiente para cálculo de substâncias indicadas pelos autores com concentração molar menor que 1%, já que no caso do soluto acetato de metila com concentração até 0,904% os erros estão na faixa de $-2,038 \pm 1,459\%$. Para o caso de propan-1-ol, em que a concentração é maior que 2,610%, os erros são muito expressivos com o aumento de concentração molar.

5 CONCLUSÕES

Após uma revisão bibliográfica de estudos e trabalhos experimentais e definições termodinâmicas sobre tensão interfacial, pode-se definir uma escolha de compostos e de correlações termodinâmicas a fim de calcular tensão interfacial para um determinado número de substâncias puras e misturas, e comparar os resultados obtidos com dados experimentais.

Durante a elaboração desse trabalho, as maiores dificuldades enfrentadas foram referentes à procura por dados experimentais correspondentes às substâncias puras e misturas a serem estudadas, assim como à busca por parâmetros e constantes empíricas utilizadas nas correlações avaliadas.

Percebeu-se que as correlações de Zuo e Stenby (1997) e de Brock e Bird (1955) apresentam menores erros para alcanos de cadeia linear, assim como para o tolueno. Já para os álcoois, as correlações de Sastri e Rao (1995) e de Macleod-Sugden (1923-1924) apresentam menores erros, sendo, portanto, as mais adequadas para álcoois, o que está de acordo com o indicado por Sastri e Rao (1995).

No caso do etanol, os erros são menores que 2,0%. Para a água, essas duas correlações também são adequadas, porém apresentam erro um pouco mais expressivos, acima de 5,0%. Para o caso de misturas aquosas, estudou-se a correlação de Meissner e Michaels (1949) e percebeu-se que ela é adequada para as substâncias indicadas pelos autores e em baixas concentrações molares, abaixo de 1%. Os resultados para soluções aquosas de propan-1-ol e de acetato de metila mostram resultados de acordo com os autores, uma vez que a concentração de propan-1-ol estava acima de 1%, gerando erros expressivos e para acetato de metila estava abaixo desse valor, gerando erros pequenos.

Dessa forma, este trabalho contribui para avaliar correlações termodinâmicas para cálculo de tensão interfacial, importante propriedade para extração de petróleo, seguida da separação de fases. Como sugestão para trabalhos futuros, é indicado calcular tensão interfacial de misturas ternárias ou quaternárias, bem como de outros grupos funcionais como ácidos, ésteres, éteres, aminas e amidos.

REFERÊNCIAS

ACEVEDO, S. et al. **Asphaltenes and Other Natural Surfactants from Cerro Negro Crude Oil. Stepwise Adsorption at the Water/ Toluene Interface: Film Formation and Hydrophobic Effects.** Energy & Fuels, 19, 5, p. 1948-1953, 2005.

ANDRADE, M. de F. **Dimensionamento de Vasos Separadores de Petróleo.** Natal, 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

AVEYARD, R.; HAYDON, D. A. **Thermodynamic Properties of Aliphatic Hydrocarbon/Water Interfaces.** Transaction of The Faraday Society, 61, p. 2255-2261, 1965.

BARNES, G. T.; GENTLE, I. R. **Interfacial Tension – An Introduction.** Nova Iorque: Oxford University Press INC., 1999.

BELTON, J. W. **The Surface Tensions of Methyl Acetate Solutions.** Transactions of the Faraday Society, 35, 1940.

BIRDI, K. S. **Self-assembly monolayer structures of lipids and macromolecules at interfaces.** Nova Iorque: Springer, 1999.

BONDI, A. **Physical Properties of Molecular Liquids, Crystals and Glasses.** Nova Iorque: Wiley, 1968.

BROCK, J. R.; BIRD, B. R. **Surface Tension and The Principal of Corresponding States.** Alche Journal, 1, 2, 1955.

BRUGGER, B.; ROSEN, B. A.; RICHTERING, W. **Microgels as Stimuli-Responsive Stabilizers for Emulsions.** Langmuir, 24, p. 12202-12208, 2008.

CASTELLAN, G. W. **Físico-Química.** Addison-Wesley Publishing Company, inc., v. 1, 2. ed., 1971.

CURL, R. F.; PITZER, K. S. **Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids – Enthalpy, Free Energy, and Entropy.** Industrial & Engineering Chemistry. 50, 265, 1958.

DEGEN, P. et al. **Gemini-like Molecular Clips and Tweezers: The Influence of Structure and Guest Binding on Interfacial Tension.** Langmuir, 25, 11, p. 6094-6099, 2009.

DRELICH, J.; FANG, C.; WHITE, C. L. **Measurement of Interfacial Tension in Fluid-Fluid Systems In: HUBBARD. A. T. Encyclopedia of Surface and Colloid Science.** Nova Iorque: Marcel Dekker, Inc., p. 3152-3166, 2002.

ENDERS, S. et al. **Surface Tension of the Ternary System Water + Acetone + Toluene.** Journal of Chemical & Engineering Data, 52, 3, p. 1072-1079, 2007.

FANCHI, J. R.; CHRISTIANSEN, R. L. **Introduction to Petroleum Engineering.** Wiley, 2016.

GASEM, K. A. M. et al. **Test of Prediction Methods for Interfacial Tensions of CO₂ and Ethane in Hydrocarbon Solvents.** Fluid Phase Equilibria, 53, p. 39-50, 1989.

GHAHREMANI, H. et al. **Measuring surfasse Tension of Binary Mixtures of Water + Alcohols from the Diffraction Patter of Surface Ripples.** Der Chemica Sinica, 2, 6, p. 212-221, 2011.

GHATEE, M. H.; GHAZIPOUR, H. **Highly Accurate Liquid-Liquid Interfacial Tension Measurement by a Convenient Capillary Apparatus.** Fluid Phase Equilibria, 377, p. 76-81, 2014.

GIRIFALCO, L. A., GOOD, R. J. **A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies.** I. Derivation and Application to Interfacial Tension. The Journal of Physical Chemistry, 61, 7, p. 904-909, 1957.

HUGILL, J. A.; VAN WELSENES, A. J. **Surface Tension: A Simple Correlation for Natural Gas + Condensate Systems.** Fluid Phase Equilibria, 29, p. 383-390, 1986. **International Critical Tables.** Nova Iorque: McGraw-Hill, v. III, p. 28, 1928.

ITO, K. et al. **Dynamic Interfacial Properties of Poly(ethylene oxide) and Polystyrene at Toluene/Water Interface.** Langmuir, 6, p. 1379-1388, 1990.

JASPER, J. J. **The Surface Tension of Pure Liquid Compounds.** Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1, p. 841-966, 1972.

JIMÉNEZ, E. et al. **Surface Tensions, Refractive Indexes and Excess Molar Volumes of Hexane + 1-Ikanol Mixtures at 298,15 K.** Journal of Chemical & Engineering Data, 45, 5, p. 862-866, 2000.

KAHL, H.; WADEWITZ, T.; WINKELMANN, J. **Surface Tension and Interfacial Tension of Binary Organic Liquid Mixtures.** Journal of Chemical & Engineering Data, 48, p. 1500-1507, 2003.

KUTUZOV, S. et al. **On the kinetics of nanoparticle self-assembly at liquid/liquid interfaces.** Physical Chemistry Chemical Physics, 9, p. 6351-6358, 2007.

LARSEN, B. L.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. **A modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing.** Industrial Engineering Chemistry Research, 26, p. 2274-2286. 1987.

LYONS, W. C. **Handbook of Petroleum & Natural Gas Engineering**. Gulf Publishing Company, v. 2, Houston, 1996.

MACLEOD, D. B. **On a Relation Between Surface Tension and Density**. Transaction of The Faraday Society, 19, 38, p. 38-41, 1923.

MATSOUKAS, T. **Fundamentals of Chemical Engineering Thermodynamics**. Prentice Hall, 2012.

McCLEMENTS, D. J. **Food emulsions: principles, practices, and techniques**. CRC Press, 2 ed., 2005.

MEISSNER, H. P.; MICHAELS, A. S. **Surface Tensions of Pure Liquids and Liquid Mixtures**. Industrial and Engineering Chemistry, 41, 12, p. 2782-2787, 1949.

MENDES, A. P. do A.; TEIXEIRA, C. A. N.; ROCIO, M. A. R. **Petróleo e gás = Oil and gas**. In: PUGA, F. P.; CASTRO, L. B. de (Org.). **Visão 2035: Brasil, país desenvolvido: agendas setoriais para alcance da meta**. 1. ed. Rio de Janeiro: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, p. 53-88, 2018.

MILLER, D. G. **Correspondence Reduced Frost-Kalkwarf Vapor Pressure Equation**. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 2, 1, p. 78-80, 1963.

MÍSEK, T. **Recommended Systems for Liquid Extraction Studies - Working Party on Distillation**. Absorption and Extraction, European Federation of Chemical Engineering, Institution of Chemical Engineers, Rugby, 1978.

MORAIS, D. **Escalas de Medida, Estatística Descritiva e Inferência Estatística**. Instituto Politécnico de Bragança. Escola Superior de Educação, Bragança, 2005.

NORDE, W. **Colloids and Interfaces in Life Sciences**. CRC Press, 2003.

PETROBRAS – **Programa Alta Competência**. Noções de Processamento Primário de Petróleo. Rio de Janeiro, 2010.

PITZER, K. S. **Thermodynamics**. Nova Iorque: McGraw-Hill, 3 ed. p. 521, 1995.

PITZER, K. S. et al. **The volumetric and thermodynamic properties of fluids, II: Compressibility factor, vapor pressure and entropy of vaporization**. American Chemical Society, 77, p. 3433-3440, 1955.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**. 5. ed. McGraw-Hill Professional, p. 786, 2001.

PROKOP, R. M.; HAIR, M. L.; NEUMANN, A. W. **Interfacial Tension of a PolystyrenePoly(ethylene oxide) Diblock Copolymer at the Water-Toluene Interface.** *Macromolecules*, 29, p. 5902-5906, 1996.

QUAYLE, O. R. **The Parachor of Organic Compounds. An Interpretation and Catalogue.** *Chemical Reviews* 53, 3, p. 439-589, 1953.

RIEDEL, L. **Eine Neue Universelle Dampfdruckformel Untersuchungen Über Eine Erweiterung Des Theorems Der Übereinstimmender Zustände. Teil I.** *Chemie Ingenieur Technik*, 26, 2, 1954.

SAITO, N. et al. **Effect of Stabilizer on Formation of “Onionlike” Multilayered Polystyreneblock-poly(methyl Methacrylate) Particles.** *Langmuir*, 23, p. 5978-5983, 2007.

SASTRI, S. R. S.; RAO, K. K. **A Simple Method to Predict Tension of Organic Liquids.** *The Biochemical Engineering Journal*, 59, 2, p. 181-186, 1995.

SILVA, T. F. C. V. **Determinação da Tensão Interfacial do Sistema Água-Tolueno-Acetona.** 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Politécnico do Porto, Porto, 2009.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C. ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química.** 7. ed. LTC, 2013.

SPROW, F. B.; PRAUSNITZ, J. M. **Surface Tensions of Simple Liquid Mixtures.** *Transactions of the Faraday Society*, 62, p. 1105-1111, 1966a.

SUAREZ, J. T.; TORRES-MARCHAL, C.; RASMUSSEN, P. **Prediction of Surface Tensions of Nonelectrolyte Solutions.** *Chemical Engineering Science*, 44, 3, p. 782-785, 1989.

SUGDEN, S. **A Relation Between Surface Tension, Density and Chemical Composition.** *Journal of The Chemical Society*, 125, 1924.

TANGIRALA, R. et al. **Sizing Nanoparticle-Covered Droplets by Extrusion through Track-Etch Membranes.** *Langmuir*, 23 p. 965-969, 2007.

THIESSEN, D. B.; MAN, K. F. **Surface Tension Measurement in The Measurement, Instrumentation, and Sensors Handbook, J. G. Webster (Ed.).** CRC Press LLC, p. 31, 1999.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo.** Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS, 2001.

TROPEA, C.; YARIN, A.; FOSS, J. F. **Springer Handbook of Experimental Fluid Mechanics.** Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007.

VARGAFTIK, N. B.; VOLKOV, VOLJAK, L. D. **International Tables of The Surface Tension of Water.** Journal of Physical and Chemical Reference Data, 12, 817, 1983.

ZEPPIERI, S.; RODRIGUEZ, J. H.; RAMOS, A. L. L. de. **Interfacial Tension of Alkane + Water Systems.** Journal of Chemical & Engineering Data, 46, 5, p. 1086-1088, 2001.

ZUO, Y.-X.; STENBY, E. H. **Calculation of Interfacial Tensions with Gradient Theory.** Fluid Phase Equilibria, 132, p. 139-158, 1997.

APÊNDICE A – Os Métodos UNIQUAC e UNIFAC

O UNIQUAC é um método aplicável tanto para sistemas em equilíbrio líquido-líquido quanto líquido-vapor (Poling, et al. 2001), que pode ser utilizado para o cálculo da energia livre de Gibbs de determinado sistema e para o cálculo do coeficiente de atividade.

O método UNIFAC se baseia no método UNIQUAC (Matsoukas, 2012), e é utilizado para relacionar coeficientes de atividade de sistemas com interações de grupos estruturais, de modo a obter resultados referentes a equilíbrios de fase que não se encontram disponíveis na literatura, ou seja, de modo a prever dados referentes a sistemas que ainda não foram estudados experimentalmente (Poling, et al. 2001).

Para o cálculo do coeficiente de atividade de determinada espécie i (γ_i), este é dividido em duas parcelas: a combinatória (γ_i^c) e a residual (γ_i^R), como pode ser observado na Equação A.1.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \quad (\text{A.1})$$

A parcela combinatória (γ_i^c) considera a contribuição das diferenças de tamanho e de forma entre as moléculas das substâncias puras no coeficiente de atividade γ_i (Matsoukas, 2012), e é calculada da seguinte forma:

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \quad (\text{A.2})$$

Na Equação A.2, o parâmetro z é o número de coordenação, assumido como 10 (Poling et al., 2001), e x_i é a fração molar do componente i . O parâmetro q_i se refere à área superficial molecular e o parâmetro r_i ao volume molecular de Van der Waals, ambos do componente puro i .

O termo ϕ_i presente na Equação A.2 é a fração de segmento, que é calculada por:

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (\text{A.3})$$

O termo θ_i presente na Equação A.2 é a fração de área, e é calculado por:

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (\text{A.4})$$

O parâmetro l_i presente na equação A.2 é calculado por meio da seguinte relação:

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{A.5})$$

A parcela residual (γ_i^R) se refere à contribuição de interações moleculares no coeficiente de atividade γ_i (Matsoukas, 2012). Pelo método UNIQUAC, ela é calculada por meio da seguinte equação:

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (\text{A.6})$$

Na Equação A.6, os termos τ_{ij} e τ_{ji} dependem de dados experimentais, e são calculados da seguinte forma:

$$\tau_{ji} = \exp \left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right) \quad (\text{A.7})$$

Os termos u_{ji} e u_{ii} presentes na Equação A.7 são obtidos com base em dados empíricos.

Pelo método UNIFAC, os parâmetros r_i e q_i , referentes à área e volume do grupo, são calculados por meio das seguintes relações:

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (\text{A.8})$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (\text{A.9})$$

Nas Equações A.8 e A.9, o termo $v_k^{(i)}$ se refere ao número de subgrupos do tipo k , e os termos R_k e Q_k são valores tabelados, referentes aos parâmetros de volume e área de cada subgrupo. De acordo com Bondi (1968), os dois últimos podem ser calculados da seguinte forma:

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15,17} \quad (\text{A.10})$$

$$Q_k = \frac{A_{wk}}{2,5 \times 10^9} \quad (\text{A.11})$$

Os termos V_{wk} e A_{wk} presentes nas Equações A.10 e A.11 são o volume do grupo e a área de superfície de Van de Waals, respectivamente.

A parcela residual do coeficiente de atividade, por sua vez, é calculada por:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (\text{A.12})$$

Na Equação A.12, os termos $\Gamma_k^{(i)}$ e Γ_k se referem ao coeficiente de atividade residual do grupo em substância pura, ou seja, contendo moléculas exclusivamente do tipo i , e ao coeficiente de atividade residual do subgrupo k , respectivamente.

Para o cálculo de Γ_k , tem-se:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (\text{A.13})$$

O termo θ_m presente na Equação A.13 se refere à fração de área do subgrupo m , e é calculado por meio da seguinte relação:

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (\text{A.14})$$

O termo X_m presente na Equação A.14 se refere à fração molar do subgrupo m .

Na Equação A.13, o parâmetro Ψ_{mn} é chamado de parâmetro de interação do subgrupo, o qual pode ser calculado por:

$$\Psi_{mn} = \exp\left(-\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \quad (\text{A.15})$$

Na Equação A.15, os termos U_{mn} e U_{nn} se referem às interações energéticas que ocorrem entre os subgrupos presentes na mistura, enquanto que o parâmetro a_{mn} é obtido com base em dados experimentais.