

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental

MARILDA FERNANDES

**INFLUÊNCIA DO ETANOL NA SOLUBILIDADE DE
HIDROCARBONETOS MÓNOAROMÁTICOS EM AQÜÍFEROS
CONTAMINADOS COM GASOLINA.**

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Santa Catarina, para obtenção
do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Henry Xavier Corseuil

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA
ABRIL, 1997

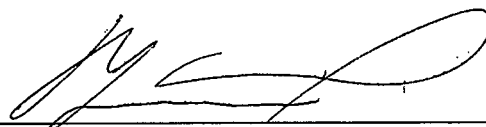
**INFLUÊNCIA DO ETANOL NA SOLUBILIDADE DE HIDROCARBONETOS
MONOAROMÁTICOS EM AQUÍFEROS CONTAMINADOS COM GASOLINA**

MARILDA FERNANDES

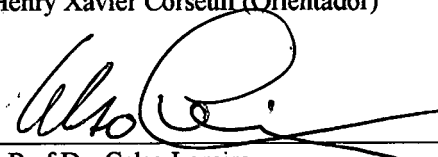
Dissertação submetida ao corpo docente do programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de

MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA AMBIENTAL
na Área de Tecnologias de Saneamento Ambiental .

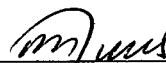
Aprovada por:



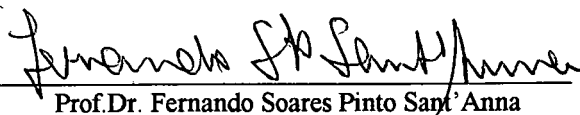
Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil (Orientador)



Prof. Dr. Celso Loreiro



Prof. Dr. Rosendo Augusto Yunes



Prof. Dr. Fernando Soares Pinto Sant'Anna

FLORIANÓPOLIS, SC - BRASIL
ABRIL DE 1997

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais e irmãs, que contribuíram muito e de diferentes maneiras com o desenvolvimento desta dissertação.

Agradeço à Prof^a. Dr^a. Susan E. Power pela ajuda dada às simulações do modelo UNIFAC.

Ao Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira que generosamente ajudou-me na elaboração dos cromatogramas das amostras de gasolina.

Ao Prof. Dr. Ernani Sebastião Sant'anna, por ter cedido um espaço físico em seu laboratório, possibilitando o término da parte experimental.

Ao CENPES/PETROBRÁS pela concessão de bolsa e também pelo financiamento do projeto, sem o qual este trabalho não poderia ser realizado.

E agradeço principalmente ao meu orientador Prof. Dr. Henry X. Corseuil, pelo apoio, incentivo e orientação segura em todo o decorrer deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
ABSTRACT	iv
RESUMO	v
CAPÍTULO	
I. INTRODUÇÃO	1
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Comportamento dos constituintes da gasolina no solo	4
2.1.1 Característica da gasolina	5
2.1.2 Propriedades físicas e químicas da gasolina	8
2.1.3 Processos de transporte	11
2.1.4 Migração dos constituintes da gasolina no solo	11
2.2. Solubilidade dos compostos BTX em sistemas misturados de água/etanol	14
2.2.1. Sistema ternário	16
2.2.2. Equilíbrio de partição	19
2.2.3. Estimativa da solubilidade da fase aquosa e coeficiente de atividade	21
2.3. Modelo de co-solvência	23
2.3.1. Introdução	23
2.3.2. Modelo log-linear	24
2.3.3. Modelo UNIFAC	27

III. MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1. Reagentes	30
3.2. Técnicas analíticas	32
3.3. Métodos	35
3.3.1. Análises de hidrocarbonetos monoaromáticos puros	35
3.3.2. Análises da gasolina	37
3.4. Análise de erros	38
3.5. Simulações do UNIFAC	40
IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1. Composição da gasolina	41
4.2. Estudo de co-solvência com BTX puros	44
4.3. Estudo de co-solvência com GP e GCB	50
4.4. Coeficientes de partições gasolina-água (K_{gw}) para os BTX	54
4.5. Cálculos de K_{gw} para outros constituintes da gasolina	56
4.6. Estudos dos modelos de co-solvência no sistema água-gasolina comercial brasileira (GCB)	58
4.7. Cálculos das análises de erros	61
V. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
APÊNDICE A	74
APÊNDICE B	80
APÊNDICE C	91

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1 Composição dos gases de exaustão de veículos em função do percentual de etanol	7
Figura 2.2 Representação das três fases em que os hidrocarbonetos podem ser encontrados na zona saturada	12
Figura 2.3 Diagrama de fase pseudoternário para gasolina-etanol-água	17
Figura 3.1 Cromatograma fornecido pelo registrador	33
Figura 3.2 Cromatograma da amostra 10:1 de água-gasolina (GCB)	34
Figura 3.3 Curva de calibração para o cálculo da concentração da amostra	35
Figura 3.4 Concentrações aquosas dos BTX puros em função do tempo	37
Figura 3.5 Concentrações aquosas dos BTX a partir da amostra de gasolina pura (GP)	38
Figura 4.1 Cromatograma das amostras de gasolina (GP e GCB)	43
Figura 4.2 Efeito do conteúdo de etanol na concentração do benzeno	45
Figura 4.3 Efeito do conteúdo de etanol na concentração do tolueno	46
Figura 4.4 Efeito do conteúdo de etanol na concentração do <i>o</i> -xileno	46
Figura 4.5 Efeito da fração de volume do co-solvente no log da concentração aquosa do benzeno	48
Figura 4.6 Efeito da fração de volume do co-solvente no log da concentração aquosa do tolueno	48
Figura 4.7 Efeito da fração de volume do co-solvente no log da concentração aquosa do <i>o</i> -xileno	49
Figura 4.8 Energia de co-solvência (β) vs log de K_{ow} para os BTX	49
Figura 4.9 Efeito da concentração aquosa do benzeno nas proporções (V_w/V_g) água-gasolina (GP e GCB)	51
Figura 4.10 Efeito da concentração aquosa do tolueno nas proporções (V_w/V_g) água-gasolina (GP e GCB)	52

Figura 4.11	Efeito da concentração aquosa do xileno nas proporções (V_w/V_g) água-gasolina (GP e GCB)	52
Figura 4.12	Coefficiente de partição do benzeno em função da fração de etanol ...	55
Figura 4.13	Coefficiente de partição do tolueno em função da fração de etanol	55
Figura 4.14	Coefficiente de partição do xileno em função da fração de etanol	56
Figura 4.15	Relação entre o K_{gw} e S_w para os constituintes da gasolina	58
Figura 4.16	Concentração aquosa do benzeno no sistema gasolina-etanol-água ...	60
Figura 4.17	Concentração aquosa do tolueno no sistema gasolina-etanol-água ...	60
Figura 4.18	Concentração aquosa do xileno no sistema gasolina-etanol-água	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Propriedades do etanol e gasolina	9
Tabela 2.2	Propriedades de alguns constituintes da gasolina	10
Tabela 3.1	Propriedades fisico-químicas dos BTX e etanol	30
Tabela 3.2	Propriedades fisico-químicas das amostras GP e GCB	31
Tabela 3.3	Percentual de massa dos compostos da gasolina pura	31
Tabela 4.1	Composições moleculares das amostras de gasolina GP e GCB	44
Tabela 4.2	Valores das concentrações aquosa do BTX a partir do Modelo UNIFAC	47
Tabela 4.3	Parâmetros de regressão dos BTX em função da fração de etanol	50
Tabela 4.4	Percentual de aumento da solubilidade dos BTX para o sistema gasolina-água destilada e gasolina-água subterrânea	53
Tabela 4.5	Erros analisados para as solubilidades previstas dos solutos em um sistema gasolina-etanol-água	62

ABSTRACT

The fate of organic products spilled in the environment is been a big concern to the environmental protection. Gasoline spills from underground storage tanks is one of the very recent problems. Benzene, toluene and xylene are the most water-soluble compounds present in gasoline, and they are considered to be toxic products. Benzene, especially, is a carcinogenic product. Since these chemical are soluble, they can reach the water table contaminating groundwater, making the use of water impossible for human consumption. The use of ethanol in the Brazilian commercial gasoline may aggravate the problem due to high ethanol miscibility in water. In this case, ethanol may cause cosolvency effects that tend to increase the solubility of monoaromatic hydrocarbon compounds in water and create a different behaviour for the fate and transport of the compounds.

This research analyzes the potencial effect of ethanol to increase the solubility of benzene, toluene and xylene compounds present in the Brazilian commercial gasoline, which is combined with a mixture of 22% of ethanol and 78% of gasoline. Pure BTX and pure gasoline compounds were also utilized in this study. The results showed that in the presence of even small concentrations of ethanol (1%) there is an increase in the solubility of the BTX compounds, and this effect increases according to the hydrophobicity being larger for the more hydrophobic of the BTX compounds: xylene. The results were also foreseen through the simulations done with the log-linear and UNIFAC models.

RESUMO

O transporte de produtos orgânicos derramados no meio ambiente é uma grande preocupação para a proteção ambiental. Um dos problemas atuais é o derramamento de gasolina a partir de tanques de armazenamento subterrâneos. O benzeno, tolueno e xilenos são os compostos mais solúveis em água presentes na gasolina e são produtos tóxicos; o benzeno é um produto cancerígeno. Por serem solúveis, estes compostos podem atingir o lençol freático, afetando as reservas hídricas e impossibilitando o uso da água para consumo humano.

O uso do etanol na gasolina comercial brasileira poderá agravar ainda mais este problema devido a alta miscibilidade do etanol com a água. Desta forma, o etanol poderá causar o efeito co-solvência, que tende a aumentar a solubilidade dos compostos hidrocarbonetos monoaromáticos na água e causar um comportamento diferente no deslocamento da pluma destes compostos.

Este trabalho analisa o efeito do etanol no aumento da solubilidade dos compostos benzeno, tolueno e xilenos a partir da gasolina comercial brasileira, que é formada de uma mistura de 22% de etanol e 78% de gasolina. Para uma melhor avaliação deste efeito, foram utilizados também os compostos BTX puros e gasolina pura. Os resultados obtidos destes experimentos demonstraram que em presença de pequenas concentrações de etanol (1%) já há um aumento na solubilidade dos compostos BTX, sendo maior para o composto mais hidrofóbico - os xilenos. Os resultados também foram previstos através das simulações feitas com os modelos log-linear e UNIFAC.

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

As águas subterrâneas cumprem uma função importante e, em inúmeros casos, são fontes vitais para o fornecimento de água potável em muitas áreas urbanas e rurais do mundo. No Brasil, esse recurso é responsável pelo abastecimento de 51% da população. No Estado de São Paulo, por exemplo, 61% de seus núcleos urbanos têm seu suprimento advindo total ou parcialmente de aquíferos subterrâneos (Foster, et al. 1993). No entanto, ainda existe dificuldade na percepção da poluição das águas subterrâneas e pouco se sabe sobre seus riscos. São várias as atividades que têm gerado impactos sobre a qualidade das águas subterrâneas, como por exemplo: a urbanização com densidade populacional elevada e sistema de saneamento sem rede de coleta de esgoto; a disposição inadequada de efluentes líquidos e de resíduos sólidos; algumas práticas de cultivo agrícola e também acidentes ambientais.

Os acidentes ambientais podem resultar numa carga poluente descontínua no subsolo, envolvendo muitas vezes derivados de petróleo e/ou substâncias químicas perigosas. Em numerosos casos, tais acidentes têm ocorrido durante o transporte ou corrosão das canalizações e dos tanques de armazenamento subterrâneos. O derramamento de petróleo e seus derivados tem ocorrido com muita frequência em diversos países do mundo contaminando solo e ambientes subterrâneos (Thiem et al, 1994). Entre estes derivados, está a gasolina que é constituída de uma mistura de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, os compostos aromáticos principalmente os do grupo BTX (benzeno, tolueno e xilenos) são considerados tóxicos e o benzeno é carcinogênico.

Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental (EPA) estima que existem 1,5 milhões de tanques subterrâneos de armazenamento de gasolina; destes, 400.000 já foram substituídos ou adaptados às legislações federais que entrarão em vigor no final de 1998. Ainda em função destas legislações, mais de 250.000 casos de

vazamentos já foram identificados e mais de 97.000 remediações completas. No entanto, mais de 1.000 novos vazamentos estão sendo encontrados semanalmente em todo o território norte-americano (Bratberg e Hopkins, 1995).

No Brasil existem aproximadamente 27.000 postos de gasolina (Petrobrás, 1995). Há uma estimativa de 100.000 tanques subterrâneos de armazenamento de combustíveis, os quais contêm quantidades diferentes de hidrocarbonetos aromáticos. Estes tanques têm um tempo de vida útil de 25 anos. É desconhecido a quantidade de tanques que estão com vazamentos, mas sabe-se que o grande avanço tecnológico no Brasil ocorreu por volta de 1970 e muitos tanques de armazenamento de gasolina foram construídos nesta época. Hoje muitos destes tanques estão com vazamentos ou prestes a vazar. Desta forma, faz-se necessário estudar o transporte e a distribuição dos hidrocarbonetos monoaromáticos que podem ser liberados a partir de vazamentos de tanques de armazenamento subterrâneos dentro do aquífero e, principalmente, o aumento potencial dos transportes dos hidrocarbonetos do grupo BTX na presença de um composto oxigenado altamente solúvel em água (Corseuil e Alvarez, 1996).

Por volta de 1973, com a crise mundial do petróleo, alguns países do mundo começaram a utilizar combustíveis alternativos, adicionando à gasolina solventes orgânicos polares, tais como: álcoois e éteres (ex. metanol, etanol e MTBE). Estas misturas proporcionaram uma economia de petróleo e também uma diminuição da poluição do ar nos grandes centros urbanos, uma vez que, em primeiro lugar, estes aditivos oxigenados aumentam a octanagem da gasolina, e o rendimento nos motores é maior do que utilizando a gasolina pura; e em segundo lugar, a queima deste combustível alternativo tem como resíduo os aldeídos, diminuindo assim o monóxido de carbono (resíduo da queima da gasolina pura) nos grandes centros urbanos.

Num derramamento de gasolina, uma das principais preocupações é a contaminação de aquíferos subterrâneos que sejam usados como fonte de abastecimento de água potável para consumo humano. Os maiores problemas de contaminação são atribuídos aos hidrocarbonetos monoaromáticos do grupo BTX, que são os constituintes mais solúveis e mais móveis da fração da gasolina (Barker, et al., 1990). Estes contaminantes são considerados substâncias perigosas por serem depressantes do sistema nervoso central e por causarem leucemia em exposições crônicas. Dentre os BTX o benzeno é considerado o mais tóxico e é o mais solúvel em

água. O padrão de potabilidade do benzeno, segundo a portaria 36/GM, é de 10 µg/l. Os hidrocarbonetos monoaromáticos são miscíveis em álcoois primários (metanol e etanol) e os álcoois são altamente solúveis em água. Quando ocorre um derramamento dos tanques de armazenamento e a gasolina entra em contato com a água, o álcool existente neste combustível formará uma pluma na água subterrânea e poderá transportar os BTX, devido a miscibilidade destes com o álcool, conseqüentemente, poderá aumentar a solubilidade dos compostos BTX em água, processo este que é denominado efeito co-solvência (Fernandes e Corseuil, 1996).

A gasolina comercial brasileira (GCB) é uma mistura de 78% de gasolina pura (GP) e 22% de etanol. Pouco se sabe sobre a contaminação de aquíferos de água potável pela utilização deste aditivo oxigenado na gasolina, por isso, este estudo tem como objetivos: 1) determinar as solubilidades do BTX na água subterrânea e o efeito do etanol como um co-solvente; 2) mostrar um método rápido para determinar as concentrações dos hidrocarbonetos em água em equilíbrio com gasolina misturada com etanol (GCB); 3) testar os modelos log-linear e UNIFAC e verificar qual dos dois modelos simulam melhor com os resultados obtidos.

CAPÍTULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Comportamento dos Constituintes da Gasolina no Solo.

O comportamento dos constituintes da gasolina no solo é regido pelas propriedades físicas e químicas da gasolina e pelas características do solo por onde essa gasolina migra. O processo de migração influencia na permanência e na distribuição dessa gasolina no solo. O solo é definido como material mineral não-consolidado (solto) que se estende desde a superfície até o embasamento de rocha. O solo consiste em ar ou vapor, água e uma variedade de sólidos do solo, e é dividido em duas zonas da sub-superfície: as zonas não-saturadas e a zona saturada (Mackay, et al., 1989). A zona não-saturada se estende desde a superfície do chão até o topo da franja capilar e contém vapor do solo e uma quantidade menor de água do solo. A zona saturada se estende desde o topo da franja capilar até o fundo do lençol freático. Nela, os espaços vazios entre os sólidos do solo estão totalmente preenchidos por líquidos, e a água que se encontra nesta zona é chamada de água subterrânea. A franja capilar é a porção superior da zona saturada onde a água subterrânea se encontra, acima da superfície do lençol freático, devido as forças capilares. Para se compreender o comportamento dos constituintes da gasolina no solo é preciso conhecer a característica da gasolina, o processo de transporte e a migração dos constituintes da gasolina.

2.1.1 Característica da Gasolina

A gasolina é constituída de uma mistura de hidrocarbonetos voláteis, cujos componentes maiores são cadeias ramificadas de parafinas, cicloparafinas e compostos aromáticos, incluem constituintes como benzeno, tolueno e xilenos (denominados grupo BTX), os quais representam os compostos mais solúveis e mais móveis encontrados na gasolina (Poulsen et al., 1992). A composição específica da gasolina varia dependendo da origem do petróleo, do método de produção (ex. destilação ou fracionamento, quebra catalítica ou térmica, reformação e isomerização) e dos aditivos que são adicionados (ex. corantes, agentes anti-ruídos, anti-oxidantes, desativadores de metais, inibidores de corrosão e volatilidade/aumento de octanos). A composição da gasolina varia em diversos países do mundo e em diferentes estações do ano (Cline et al., 1991).

Nas últimas décadas, devido a escasses e o alto custo do petróleo, alguns países do mundo, dentre eles o Brasil, começaram a usar, como fonte alternativa, gasolina misturada com compostos oxigenados, tais como álcoois e éteres. Estes oxigenados aumentam a octanagem e deixa a gasolina com mais resistência a detonação por compressão, permitindo assim um maior rendimento do combustível (Moraes, 198?).

A gasolina comercializada no Brasil é uma mistura de 78% de gasolina e 22% de etanol. Esse percentual de etanol foi o mais adequado para os motores nacionais depois de feitos vários testes com 10, 15, 20 e 25% de etanol (Moraes, 198?). Essa mistura de etanol na gasolina, tem como vantagem também a diminuição de monóxido de carbono CO na atmosfera, devido a existência de uma ligação de oxigênio no etanol, o qual permite uma maior queima do monóxido de carbono do que a gasolina

pura. Além do monóxido de carbono CO os maiores componentes emitidos através da queima do combustível que causam maiores problemas a atmosfera são o óxido de nitrogênio NO_x , os hidrocarbonetos HC e os aldeídos. Os óxidos de nitrogênio e os hidrocarbonetos não queimados reagem entre si na presença da luz solar, dando origem aos compostos oxidantes que constituem o “smog” fotoquímico causadores de irritação dos olhos e pulmões, além de danos à vegetação. Os aldeídos, mesmo em concentrações mais baixas, causam, em seres humanos e animais, irritação das mucosas dos olhos, do trato respiratório e da pele (Brasil, 1979).

A gasolina misturada com etanol reduz em torno de 40% a emissão de monóxido de carbono e hidrocarboneto no ar (figura 2.1). A variação de NO_x é levemente positiva e há um acréscimo bastante elevado de aldeído (Brasil, 1979). Sabendo-se que o principal poluente na atmosfera é o monóxido de carbono, a mistura do etanol à gasolina é muito mais benéfica do que a utilização da gasolina pura. Porém no caso de derramamento ou vazamento, a mistura etanol-gasolina num ambiente subterrâneo pode aumentar o impacto ambiental devido ao comportamento de co-solvência do etanol (aumento da solubilidade da gasolina em água) Barker, et al., 1977.

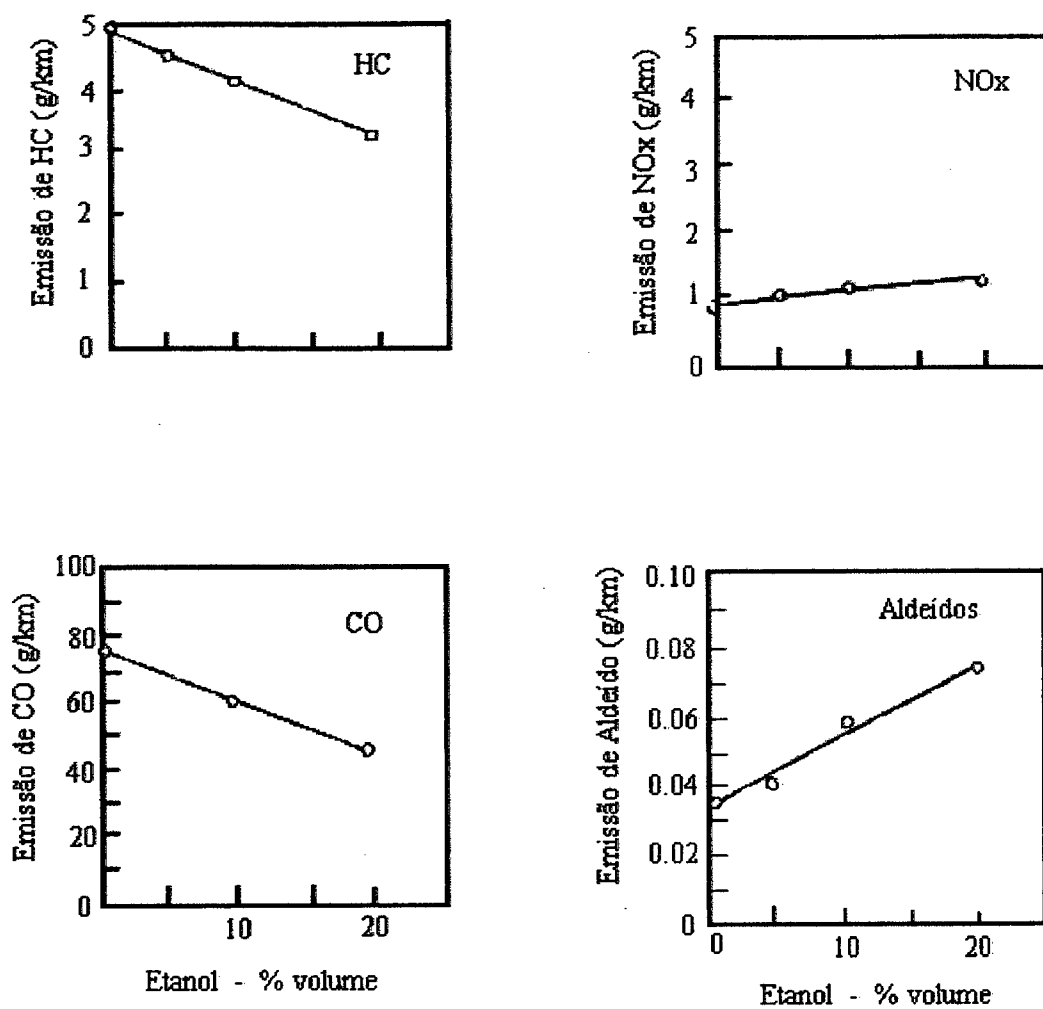


Figura 2.1 - Composição dos gases de exaustão de veículo brasileiro em função da percentagem de etanol na gasolina. Fonte: Brasil, 1979.

2.1.2. Propriedades Físicas e Químicas da Gasolina.

As propriedades que podem influenciar a mobilidade e a retenção da gasolina no solo são: a densidade, viscosidade dinâmica, solubilidade e a pressão de vapor. A densidade de um fluido é definida como a massa do fluido que ocupa uma unidade de volume. A viscosidade dinâmica é a medida da resistência de um fluido para escoar. A densidade da gasolina é menor do que a da água e essa diferença pode causar um efeito significativo no escoamento e retenção da gasolina em solo úmido ou saturado em água. Um aumento na temperatura tende a baixar tanto a densidade quanto a viscosidade e pode causar uma mobilidade maior da gasolina no solo. A solubilidade dos constituintes da gasolina é a medida de quanto um determinado constituinte pode se dissolver em água. Os constituintes que apresentam solubilidade maior são os aromáticos como, benzeno, tolueno e xilenos e também o etanol cuja solubilidade é infinita em água (Tabela 2.1 e 2.2). A pressão de vapor pode ser usada para indicar a tendência de um constituinte líquido de se volatilizar e passar para a fase vapor. A proporção de volatilização da gasolina depende das pressões de vapor de seus constituintes: quanto maior a pressão de vapor, maior a volatilização (tabela 2.2).

Tabela 2.1. Propriedades do etanol e gasolina.

Propriedades	Etanol	Gasolina
Fórmula	C ₂ H ₅ OH	C ₄ a C ₁₂
Peso molecular	46,07	100-105
Densidade Kg/m ³ @ 15,5°C	792	720-780
Viscosidade centipoise @ 20°C	1,19 ^a	0,37-0,44 ^{bc}
centipoise @ 20oC	2,84 ^a	0,60-0,77 ^{bc}
Pressão de vapor Reid mm Hg	118,91 ^d	413-775 ^e
Ponto de Faísca, °C	12,78 ^d	-42,78
Solubilidade em água % de volume @ 21,11°C	100 ^g	traço
mg/l @ 20-25°C	∞	98-240 ^h

Notas:

∞ = totalmente solúvel

^a = retirado de "Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds", Design Institute for Physical Property Data, American Institute of Chemical Engineers^b = calculado^c = retirado de "SAE Recommended Practice j312"^d = retirado de "API Technical Data Book - Petroleum Refining"^e = retirado de "Motor Gasoline", Petroleum Product Surveys^g = retirado de "Handbook of Chemistry and Physics"^h = retirado de SHILL, W. et. AL., "The Water Solubility of Crude Oils and Petroleum Products"

Referência: Modificado da publicação da API (1993)

Tabela 2.2. Propriedades de Alguns Constituintes da Gasolina.

Nome	Fórmula Molecular	Peso Molecular	Solubilidade em água a 25°C mg/l	Pressão de vapor a 20°C (mm Hg)	Cte. de Adsorção do Solo K_{oc} (l/kg)
n-butano	C_4H_{10}	58,12	61,4(1atm)	1560	490
isobutano	C_4H_{10}	58,12	48,9(1atm)	2250	420
n-pentano	C_5H_{12}	72,15	41,2	424	910
isopentano	C_5H_{12}	72,15	48,5	575	880
1-pentano	C_5H_{10}	70,14	148,0	531	460
n-hexano	C_6H_{14}	86,18	12,5	121	1900
1-hexano	C_6H_{12}	86,16	50,0	150	910
2-metilpentano	C_6H_{14}	86,18	14,2	172	1500
ciclohexano	C_6H_{12}	84,16	59,7	77,6	960
benzeno	C_6H_6	78,11	1780,0	75,2	190
n-heptano	C_7H_{16}	100,20	2,68	35,6	4300
2-metilhexano	C_7H_{16}	100,23	2,54	51,9	3200
metilciclohexano	C_7H_{14}	98,19	15,0	36,2	1800
tolueno	C_7H_8	92,14	537,0	21,8	380
n-octano	C_8H_{18}	114,23	0,66	10,5	8200
2,4-dimetilhexano	C_8H_{18}	114,23	1,5	23,3	5200
etilbenzeno	C_8H_{10}	106,17	157,0	7,08	680
o-xileno	C_8H_{10}	106,17	175,0	-	-
p-xileno	C_8H_{10}	106,17	198,0	-	-
m-xileno	C_8H_{10}	106,17	134,0	6,06	720
2,2,4-trimetilhexano	C_9H_{20}	128,16	11,3	11,3	8700
1,3,5-trimetilbenzeno	C_9H_{12}	120,20	72,6	1,73	940
2,2,5,5-tetrametilhexano	$C_{10}H_{22}$	142,26	0,13	6,47	14000
1,4-dietilbenzeno	$C_{10}H_{14}$	134,22	15,0	0,697	2900
dodecano	$C_{12}H_{26}$	170,30	0,005	0,075	88000

Notas:

- 1- Os valores de K_{oc} são estimados através das relações empiricamente derivadas.
- 2- Hg = mercúrio; atm = atmosfera.

Referência: Publicação da API (1993).

2.1.3. Processos de Transporte

Há quatro fenômenos físicos que controlam o transporte dos compostos orgânicos no solo que são: a advecção, dispersão, adsorção e retardamento e a transformações químicas e biológicas. A advecção é o processo pelo qual os constituintes químicos são transportados pelo movimento da água subterrânea. A dispersão hidrodinâmica é a medida da tendência de um constituinte químico de se espalhar em direções diferentes daquelas atribuídas exclusivamente ao movimento da água subterrânea. A degradação natural também pode influenciar o movimento dos hidrocarbonetos em fase dissolvida e limitar o transporte na água subterrânea e no solo. O retardamento ocorre quando o contaminante é adsorvido pelo material sólido do aquífero. A adsorção é um fenômeno de interação entre as forças de atração molecular da superfície do solo e do fluido (Mackay, et al., 1985).

2.1.4 Migração dos constituintes da gasolina no solo.

Os constituintes da gasolina liberados no solo podem existir em três fases diferentes: em fase líquida, em fase dissolvida e em fase vapor conforme mostrado na figura 2.2. Definimos como hidrocarbonetos os constituintes da gasolina, exceto o etanol. Os hidrocarbonetos em fase líquida podem existir no solo como resíduos líquidos adsorvidos em partículas do solo, e como um líquido livre nos vazios existentes entre os sólidos do solo. Os hidrocarbonetos em fase dissolvidas podem estar presente na água do solo e nas superfícies dos sólidos do solo como películas. Os hidrocarbonetos em fase vapor podem existir como componentes do vapor do solo,

contudo, os vapores dos hidrocarbonetos podem se condensar e adsorver em sólidos do solo ou se dissolver na água do solo.

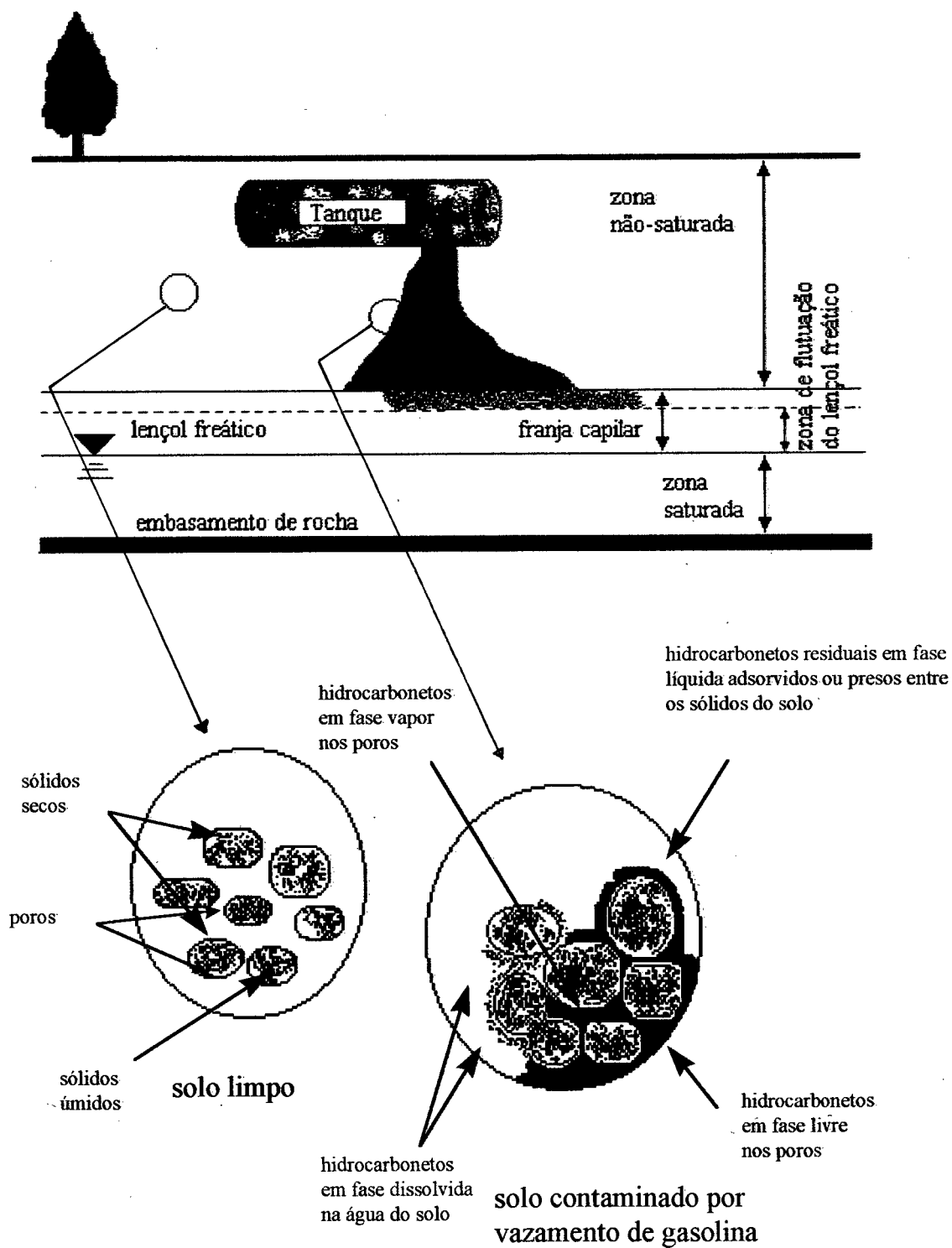


Figura 2.2. Representação das três fases diferentes em que os hidrocarbonetos podem ser encontrados na zona saturada.

Quando a gasolina é liberada no solo através de um vazamento ou derramamento de tanques de depósito subterrâneos, os hidrocarbonetos em fase líquida migrarão verticalmente devido a gravidade e às forças capilares. Parte desses hidrocarbonetos volatilizarão na zona não-saturada. Os compostos mais voláteis da gasolina que constituem os hidrocarbonetos em fase vapor são os alifáticos e compostos aromáticos, os quais têm alta pressão de vapor e baixo peso molecular.

Alguns hidrocarbonetos em fase líquida espalham-se horizontalmente, devido às forças capilares e à diferença nas condutividades hidráulicas de cada camada do solo. As forças capilares são as forças que influenciam a quantidade de movimento dos hidrocarbonetos em fase líquida pelos espaços vazios do solo. Estes hidrocarbonetos podem acumular-se acima das camadas de condutividade baixa e tenderão a migrar ao redor da camada do solo impermeável e, então, continuarão com sua migração descendente, até alcançar a franja capilar.

Em contato com a água, parte desses hidrocarbonetos pode ficar retido devido às forças capilares e outra se dissolverá em água. Os hidrocarbonetos líquidos livres e os hidrocarbonetos e etanol em fase dissolvida, ao alcançarem a franja capilar, formarão uma pluma de contaminação e começarão a migrar seguindo o fluxo da água subterrânea. Os processos que controlam os movimentos desses hidrocarbonetos e do etanol são a advecção e a dispersão hidrodinâmica. A dispersão hidrodinâmica causa a diluição das concentrações dos constituintes dentro da pluma de contaminação em fase dissolvida, isto ocorre em função da mistura mecânica dos constituintes durante a advecção e pela difusão química (difusão química é o processo espontâneo de transporte de massa no sistema físico-químico, por efeito do gradiente de concentração). A dispersão causada pela difusão química é mínima e ela ocorre quando a condutividade hidráulica e a velocidade de fluxo são muito baixas. A dispersão é o

principal mecanismo de transporte e é o resultado da mistura mecânica. Por exemplo um influxo grande de água que se infiltra no solo que contém gasolina, pode aumentar a mistura mecânica e portanto aumenta a dissolução e a dispersão hidrodinâmica de hidrocarbonetos no solo. A presença do etanol na gasolina também pode aumentar a dissolução e a dispersão dos hidrocarbonetos em fase dissolvida, devido a alta solubilidade do etanol na água e dos hidrocarbonetos em fase dissolvida serem mais solúveis no etanol do que na água (Coreseuil e Alvarez, 1996 e Fernandes e Corseuil, 1996).

De modo geral, os hidrocarbonetos em fase vapor tendem a migrar de áreas de grande pressão para áreas de pressão menores. Os vapores dos hidrocarbonetos são mais densos que o ar, conseqüentemente, eles podem se acumular em esgotos, caixas telefônicas subterrâneas e outras estruturas abertas para a atmosfera, que por isso, podem ser usados para detectar vazamentos. Os hidrocarbonetos em fase líquida podem ficar adsorvidos em sólidos do solo ou formarem uma pluma de contaminação junto com os hidrocarbonetos em fase dissolvida e o etanol. Dependendo da concentração e da dispersão desses hidrocarbonetos, a pluma de contaminação representará a maior ameaça para a qualidade da água subterrânea (Barker, et al., 1977).

2.2 Solubilidade dos compostos BTX em sistemas misturados de água/etanol.

A solubilidade é um dos principais parâmetros que afetam a distribuição e transporte de compostos químicos no ambiente. A solubilidade de um composto químico em água pode ser definida como a quantidade máxima que esse composto dissolverá em água pura em uma temperatura específica (Lyman, 1982). Os compostos

químicos altamente solúveis (exemplo, metanol, etanol, etc.) são facilmente e rapidamente distribuídos no ciclo hidrológico. Estes compostos tendem a ter coeficientes de adsorção relativamente pequenos para solos e sedimentos e fatores de bioconcentração relativamente pequenos na vida aquática e tendem a ser mais rapidamente biodegradados por microrganismos do que os compostos menos solúveis.

A solubilidade dos hidrocarbonetos monoaromáticos encontrados na gasolina tais como, benzeno, tolueno, *m-p-o*-Xilenos, estão listados na tabela 2. Suas concentrações em água subterrânea em contato com gasolina podem ser estimadas dentro de um fator de 2 (Burris et al., 1986), a partir da solubilidade aquosa do componente puro e a fração deste componente na gasolina, de acordo com a lei de Raoult (Sienko, et al., 1961) pode-se calcular as concentrações aquosas dos BTX, assumindo que a gasolina forma uma mistura ideal, cujos coeficientes de atividade dos compostos são iguais a um. A lei de Raoult é expressa por:

$$C_w^i = s^i x_g^i \quad (2.1)$$

onde C_w^i é a concentração em equilíbrio do componente i na fase aquosa, s^i é a solubilidade do componente puro i na água e x_g^i é a fração molar do componente i na gasolina. Como exemplo, considerando a solubilidade do benzeno de 1791 mg/l e a fração molar de benzeno na gasolina pura de 1%, a concentração de benzeno em água afetada com gasolina deverá ser de 18 mg/l. Isto é 3 ordem de grandeza acima do padrão de potabilidade que é de 10 µg/l (Portaria nº 36/GM). Esta solubilidade poderá ser ainda maior se a gasolina for misturada com solventes orgânicos oxigenados, tais como, álcool e éteres, como é o caso da gasolina comercial brasileira que é misturada com etanol, e este é um co-solvente potencial (Corseuil e Alvarez, 1996). A gasolina

comercial brasileira contém menos BTX do que a gasolina pura. Aplicando a equação 2.1, uma diminuição no conteúdo de BTX da gasolina diminuirá a concentração de BTX na água subterrânea contaminada. Contudo, o efeito co-solvência poderá aumentar ainda mais a solubilidade do BTX aumentando o termo s^i da equação de Raoult.

Relativamente poucos trabalhos tem sido apresentados na literatura sobre o efeito co-solventes hidrofílicos na solubilidade dos solutos hidrofóbicos (El-Zoobi, 1990). Arbuckle (1983) discutiu a solubilidade de materiais hidrofóbicos de uma maneira geral e apresentou a solubilidade através dos coeficientes de atividade termodinâmicos. Yalkowsky e Roseman (1981) sugeriram que os efeitos co-solventes podem ser aproximados tratando o solvente misturado como uma combinação linear de seus componentes.

2.2.1 Sistema Ternário

O sistema ternário consiste na descrição de um diagrama de fase para sistema de três componentes, e representa a composição dos três componentes em uma mistura. Através de experimentos de laboratórios em bateladas, alguns autores discutiram o comportamento de equilíbrio de fases, ou seja, o equilíbrio termodinâmico num sistema constituído de duas fases, gasolina e água/etanol (Letcher et al., 1986) e de gasolina-água/metanol (Donbaldson et al., 1994). Os resultados desses experimentos foram representados usando diagramas de fases ternários e pseudoternários (figura 2.3).

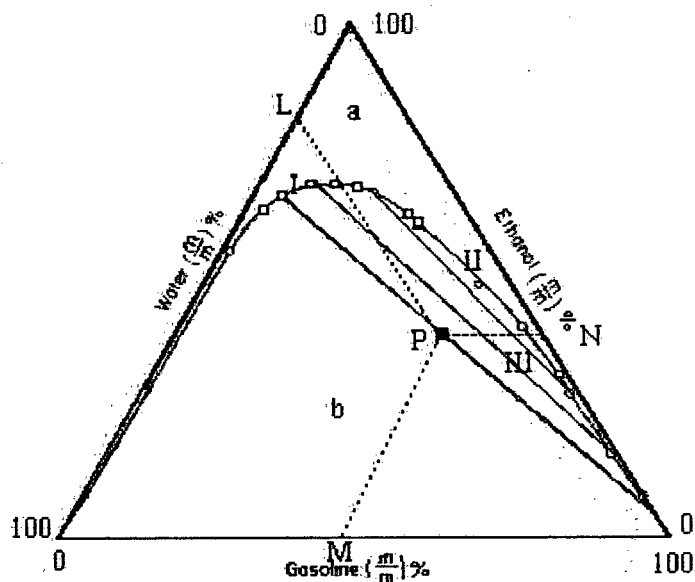


Figura 2.3 - Diagrama de fase pseudoternário para gasolina-água-etanol equilíbrio líquido-líquido. (Letcher et al., 1986)

Um diagrama pseudoternário permite o agrupamento de componentes múltiplos (BTEX, etc) como um único pseudocomponente (gasolina pura) (Letcher et al., 1986). Este diagrama prevê uma aproximação da afinidade das fases que existem quando a água entra em contato com uma mistura de gasolina/oxigenado (Donbaldson et al., 1994). A comparação pode ser feita facilmente para o comportamento total da mistura água/gasolina. O diagrama ternário prevê informações importantes da composição relativa das fases aquosa e gasolina com respeito ao conteúdo de gasolina e etanol/água.

Num diagrama pseudoternário, os três vértices representam os componentes do sistema soluto, diluente e solvente. No sistema analisado gasolina/água/etanol, o etanol é o soluto, a água é o diluente e a gasolina é o solvente. Alguns aspectos importantes do comportamento de fases na representação do diagrama ternário são representados no desenho mostrado na figura 2.3.

A linha I é chamada de curva binodal, a qual separa a região de única fase (a) onde os componentes são miscíveis, da região de duas fases (b). O ponto II da curva binodal é o ponto crítico (Stalcup, 1983). O ponto crítico representa as concentrações do soluto, diluente e solvente, que estão na fase aquosa, no ponto em que uma segunda fase em equilíbrio com a água começa a se formar (gasolina). No ponto crítico a composição das fases do diluente e solvente são iguais nas duas fases. A composição total da mistura nas duas fases são representadas pela linha reta (linha III) ligando a composição das duas fases. Essa linha é denominada linha de correlação (Castellan, 1978). A proporção e composição da fase no sistema pode ser prevista para qualquer mistura dentro da região de duas fases utilizando a regra da alavanca (Pilla, 1980). A proporção de cada fase na mistura é determinada pelo segmento da linha de correlação. Cada vértice do triângulo representa 100% do componente, por exemplo, se plotarmos um ponto P na linha de correlação, ele representará a composição da mistura. A distância do ponto a um dos lados representa a percentagem do componente indicado no vértice oposto a esse lado. Assim, PM representa a percentagem de etanol, PN representa a percentagem de água e PL a percentagem da gasolina. A soma dos comprimentos das três perpendiculares é sempre igual a altura do triângulo.

Devido a natureza complexa da gasolina, é praticamente impossível ilustrar o comportamento de fase dos constituintes individuais, por isso, para determinar o diagrama de fase será utilizado a gasolina como um componente único, conforme mostrado na figura 2.3 por Letcher. Para analisar a distribuição dos compostos individuais da gasolina entre as fases aquosa e gasolina na presença de etanol serão utilizados outras abordagens no decorrer deste capítulo.

2.2.2 Equilíbrio de Partição

Com a dissolução de BTX e etanol em um sistema de água-gasolina, obtém-se um equilíbrio de partição entre as fases gasolina e água conhecendo-se a proporção de volume ou volume das fases. A expressão do balanço de massa para o equilíbrio de partição de cada componente (ex. benzeno) em um sistema de duas fases de água-gasolina é:

$$Y_g^b V_g^i \rho^b = c_g^b V_g + c_w^b V_w \quad (2.2)$$

onde Y_g^b é a fração de volume do benzeno na gasolina, V_g^i é o volume inicial da gasolina (l), ρ^b é a densidade do benzeno (g/l), c_g^b e c_w^b são as concentrações em equilíbrio do benzeno nas fases gasolina e água, respectivamente (g/l), e V_g e V_w são os volumes das fases gasolina e água em equilíbrio (l). O lado esquerdo da equação 2.2 representa a massa total de benzeno, e o lado direito expressa a distribuição dessa massa entre as fases da gasolina e da água (Poulsen, 1992). A distribuição do benzeno entre as duas fases pode ser descrita em termos de um coeficiente de partição gasolina-água K_{gw}^b , onde

$$K_{gw}^b = c_g^b / c_w^b \quad (2.3)$$

aplicando a essa equação a equação 2.1, e desprezando a mudança na concentração do benzeno na fase da gasolina, o coeficiente de partição da gasolina-água (K_{gw}^b) pode ser então expressado como:

$$K_{gw}^b = (Y_g^b \rho^b) / (x_g^b s^b) \quad (2.4)$$

Essa expressão para K_{gw}^b (equação 2.4) pode ser substituída na equação 2.3 para obter o valor da concentração do benzeno na fase aquosa.

$$C_w^b = y_g^b (V_g^i / V_g) \rho^b / (K_{gw}^b + V_w / V_g) \quad (2.5)$$

Para o caso da gasolina pura, os volumes relativos das fases água e gasolina não mudam visivelmente durante o equilíbrio, e então V_g pode ser considerado igual a V_g^i . Desta modo, as concentrações aquosas de BTX podem ser calculadas considerando as proporções de volume iniciais das duas fases (V_w / V_g) e a partição entre as fases gasolina e água (K_{gw}^b). Quando as concentrações aquosas de BTX experimental excedem as concentrações previstas usando o modelo de partição em equilíbrio, pode-se atribuir esta discrepância ao efeito co-solvência.

Para calcular as concentrações aquosas de BTX em uma mistura de etanol-gasolina-água, em alta proporções de água-gasolina, pode-se assumir que todo o etanol estará na fase aquosa. Para calcular as concentrações em pequenas proporções água-gasolina será usado a teoria de partição. A expressão do balanço de massa, derivado a partir da equação 2.5, é:

$$c_w^e = y_g^e V_g^i \rho^e / (K_{gw}^e V_g + V_w) \quad (2.6)$$

Assumindo que o etanol forma uma mistura ideal, o etanol separará dentro da fase aquosa, resultando em uma mudança no volume das fases de acordo com:

$$V_w = V_w^i + (c_w^e V_w) / \rho^e \quad (2.7)$$

e reajustando

$$V_w = (V_w^i \rho^e) / (\rho^e - c_w^e) \quad (2.8)$$

$$V_g = V_g^i + V_w^i - V_w \quad (2.9)$$

A equação 2.10 é obtida através da substituição da equação 2.8 e 2.9 na equação 2.6.

$$c_w^e = Y_g^e V_g^i \rho^e / (K_{gw}^e (V_g^i + V_w^i) + (1 - K_{gw}^e) V_w) \quad (2.10)$$

A concentração aquosa do etanol e o volume da fase aquosa podem ser calculados a partir da equação 2.7 e 2.10. A equação 2.9 pode ser usada para calcular V_g se o volume inicial da água e gasolina são conhecidos. Estes valores calculados, podem ser usados para prever a pluma resultante da dissolução da gasolina na água subterrânea (Poulsen et, al., 1992).

2.2.3. Estimativa da Solubilidade da Fase Aquosa e Coeficiente de Atividade

A solubilidade de um soluto líquido não eletrolítico (tais como: hidrocarbonetos e seus derivados, álcoois, nitrilas, cetonas, ésteres, etc.) em solução aquosa pode ser descrita pela termodinâmica de equilíbrio de fase. O tratamento termodinâmico de multicomponentes na fase de equilíbrio, introduzido por Gibbs, é baseado no conceito de potencial químico (Pilla, 1980). Duas fases estão em equilíbrio termodinâmico quando a temperatura das duas fases são iguais e quando o potencial químico de cada componente presente é o mesmo nas duas fases. O potencial químico

é uma quantidade inadequada sem qualquer sentido imediato da realidade física (Prausnitz, et al., 1980). Lewis mostrou que uma quantidade física mais significativa, equivalente ao potencial químico, poderia ser obtida por uma transformação simples, o resultado dessa transformação é uma quantidade chamada de fugacidade, a qual tem unidade de pressão. Fisicamente é conveniente considerar a fugacidade como uma pressão termodinâmica, visto que, em uma mistura de gases ideais, a fugacidade de cada componente é igual a sua pressão parcial. Em misturas não ideais (que não obedecem a Lei de Raoult em todos os intervalos de composição) (Pilla, 1980) a fugacidade pode ser considerada como uma pressão parcial corrigida pelo comportamento não ideal (Prausnitz, et al., 1980).

A função auxiliar que corrige esse comportamento é γ (coeficiente de atividade), o qual refere-se a fugacidade na fase líquida f_i^l com a fração molar x_i e com a fugacidade no estado padrão, f_i^{ol} , que pode ser definida como:

$$\gamma_i = \frac{f_i^l}{x_i f_i^{ol}} \quad (2.11)$$

Para prever a solubilidade teórica do componente i em misturas não ideais são geralmente baseados nas suas relações com o coeficiente de atividade. Em equilíbrio, à mesma temperatura a fugacidade do soluto é a mesma na fase da água (w) e na fase hidrocarboneto (H) (Groves, 1988)

$$f_i^w = f_i^H \quad (2.12)$$

Quando a mesma fugacidade padrão é usada nas duas fases, a equação 2.12 pode ser rescrita como:

$$\gamma_i^w x_i^w = \gamma_i^H x_i^H \quad (2.13)$$

A dificuldade de se prever a solubilidade está ligada ao cálculo do coeficiente de atividade em equilíbrio. Várias correlações de coeficientes de atividade empíricas tem sido usadas para esse propósito. Leinonen e Mackay (1973), estudaram a solubilidade de misturas de hidrocarbonetos binários e correlacionaram seus dados com a equação do coeficiente de atividade de Redlich-Kister. Banerjee (1984) determinou a solubilidade de misturas de clorobenzeno, álcool benzílico, tolueno e acetato de etila. Os dados foram bem sucedidos correlatados pela equação do coeficiente de atividade UNIFAC. Muns e Roberts (1986) usaram medidas da constante da Lei de Henry para investigar o efeito da concentração de soluto e co-solvente (metanol e 2-propanol) no coeficiente de atividade aquosa de certos hidrocarbonetos halogenados. As medidas do efeito co-solvente foram geralmente menores do que os previstos pelo UNIFAC.

2.3 Modelos de Co-solvência

2.3.1. Introdução

Existem várias abordagens teóricas para determinar a solubilidade de compostos orgânicos hidrofóbicos (HOCs) em misturas de solventes, como: os modelos UNIQUAC/UNIFAC (Abrams et al., 1975 e Fredenslund et al., 1975), o modelo log-linear (Yalkowsky et al., 1981) e a equação de 3-sufixo (Willians et al.,

1984) e solventes binários quase-ideal (NIBS) (Judy et al., 1987). A abordagem de NIBS é a mais adequada para sistemas em que não há formação de ponte de hidrogênio. O método de 3-sufixo não tem os parâmetros de interesse disponíveis para este trabalho. Devido à disponibilidade dos parâmetros, a solubilidade dos HOCs em solventes misturados será prevista neste trabalho com os modelos log-linear e o UNIFAC.

2.3.2 Modelo Log-linear

Uma expressão relacionando a solubilidade de HOCs em misturas de co-solvente-água (S_m) e em água pura (S_w), pode ser dada por: (Yalkowsky e Rosemann 1981)

$$\log S_m = \log S_w + \beta f_c \quad (2.14)$$

onde as subscritas m e w denominam-se mistura e água, respectivamente, f_c é a fração de volume de co-solvente e β é a medida da capacidade relativa do co-solvente solubilizar os compostos orgânicos hidrofóbicos (energia de co-solvência), que é expresso por:

$$\beta = \log (S_c/S_w) \quad (2.15)$$

onde S_c é a solubilidade no co-solvente puro. β pode também ser representado por:

$$\beta = a \log(K_{ow}) + b \quad (2.16)$$

onde K_{ow} é o coeficiente de partição água-octanol e a e b são constantes aplicadas a um grupo de compostos (Morris et al., 1988).

Substituindo a expressão β da equação 2.15 na equação 2.14, temos

$$\log S_m = f_c \log S_c + (1 - f_c) \log S_w \quad (2.17)$$

A equação 2.17 não é válida para concentrações aquosas de co-solventes muito pequenas. Para conteúdo de co-solvente menor do que 20% de volume, Banerjee e Yalkowski (1988) obtiveram uma relação linear,

$$S_m = f_c V_H S_c^i + (1 - f_c V_H) S_w \quad (2.18)$$

onde V_H é a proporção de volume da camada de hidratação para o volume de co-solvente e S_c^i é a solubilidade do co-solvente dentro da camada de hidratação. Para a solubilidade do tolueno em misturas de água-metanol com menos de 20% de metanol (Banerjee e Yalkowski, 1988) obtiveram a partir dos resultados experimentais $V_H = 6,7$ e $S_c^i = 1,4 S_w$. Com o conteúdo de co-solvente maior do que 20% de volume, foi observado um comportamento exponencial convencional. Visto que a relação log-linear inicia no ponto de ruptura $[f'_c, S_m(f'_c)]$, ao invés de começar no ponto da solubilidade em água $(0, S_w)$, assim, a equação 2.14 deveria ser modificada para:

$$\log S_m = \log S_m(f'_c) + \beta (f_c + f'_c) \quad (2.19)$$

De acordo com Yalkowsky, et al.(1988), a relação logarítmica apresentada acima na equação 2.14 pode mudar para uma relação linear em pequenas

concentrações de co-solventes ($f_c < \sim 0,1$ a $\sim 0,2$). Assim, em pequenas frações de volume de etanol, a equação 2.14 pode ser escrita como:

$$S_m = S_w + \beta^* f_c; \quad f_c < \delta; \quad 0,1 \leq \delta \leq 0,2 \quad (2.20)$$

onde β^* descreve a dependência linear de S_m em f_c para $f_c < \delta$.

No caso de misturas complexas como a gasolina, a partição de um HOC entre as fases aquosa e orgânica depende da fração molar dos compostos na fase orgânica. Assim, pode ser mais conveniente escrever a equação 2.14 e 2.20 em termos de coeficiente de partição, K_{gw} , definido pela equação 2.3.

Unindo o modelo log-linear ao modelo linear para pequenas concentrações de etanol e utilizando os coeficientes de partição, o efeito co-solvente pode ser expresso como (Hermann e Power, 1996):

$$K_{gw} = K_{s,gw} - \beta^* f_c; \quad f_c \leq \delta \quad (2.21)$$

$$\log(K_{gw}) = \log(K_{s,gw} - \beta^* \delta_i) - \beta_i (f_c - \delta) \quad f_c > \delta$$

onde o $K_{s,gw}$ é o coeficiente de partição do composto da gasolina na ausência do etanol.

2.3.3 Modelo UNIFAC

O modelo UNIFAC (coeficiente de atividade do grupo funcional UNIQUAC) será descrito no apêndice C, este modelo é baseado no princípio que a contribuição para o logaritmo do coeficiente de atividade do componente pode ser dividido em duas partes: a primeira, corresponde a parte combinatória a qual considera o tamanho e o formato da molécula. Esta contribuição corresponde somente a uma pequena parte do coeficiente de atividade e é usada principalmente para misturas de moléculas de vários tamanhos. A segunda é chamada de parte residual, a qual corresponde a contribuição para a interação atual entre os grupos.

Neste trabalho o modelo UNIFAC será utilizado para calcular os coeficientes de atividade dos BTX em misturas de água-etanol e explicar o desvio a partir do comportamento ideal. Recentemente, alguns autores tem utilizado o modelo UNIFAC para determinar o equilíbrio líquido-líquido e o desvio a partir do comportamento ideal. Mukhopadhyay, et al., (1983) empregou o método UNIFAC para estimar o equilíbrio líquido-líquido investigando a possibilidade de extração de aromáticos a partir de misturas de hidrocarbonetos usando sulfolane. Rahman, et al., (1984) investigou a aplicabilidade do método UNIFAC no cálculo da extração de aromáticos por intermédio do dimetilformamida destilada. Ruzicka, usou o método UNIFAC na modelagem do equilíbrio líquido-líquido na mistura de gasolina e metanol (Novak, 1987). Sanemasa, et al., (1987) e leinonem, et al., (1977) relataram o desvio específico a partir do comportamento ideal para misturas de hidrocarbonetos aromáticos e parafinas saturadas, e esse desvio resultou em um aumento da concentração aquosa de 10 a 20% maior do que o previsto a partir do comportamento ideal (Cline et al., 1991).

Glossário

C_g^b = Concentração em equilíbrio do benzeno na fase da gasolina

C_w^b = Concentração em equilíbrio do benzeno na fase da água

C_w^e = Concentração do etanol na fase da água

C_w^i = Concentração em equilíbrio do componente i

f_c = Fração de co-solvente

f_i^H = Fugacidade do componente i na fase hidrocarboneto

f_i^l = Fugacidade do componente i na fase líquida

f_i^{ol} = Fugacidade do componente i no estado padrão

K_{gw}^b = Coeficiente de partição do benzeno no sistema gasolina-água

K_{gw}^e = Coeficiente de partição do etanol no sistema gasolina-água

$K_{s,gw}$ = Coeficiente de partição dos compostos da gasolina na ausência do etanol

S_c = Solubilidade em co-solvente puro

S^i = Solubilidade do componente puro

S_m = Solubilidade dos HOCs em misturas de co-solvente e água

S_w = Solubilidade dos HOCs em água pura

V_H = Volume da camada de hidratação

V_g = Volume da gasolina na fase em equilíbrio

V_w = Volume da água na fase em equilíbrio

V_g^i = Volume inicial da gasolina

V_w^i = Volume inicial da água

x^i = Fração molar

x_i^H = Fração molar do componente i na fase da água

x_g^i = Fração molar do componente i na gasolina

x_i^H = Fração molar do componente i na fase hidrocarboneto

Y_g^b = Fração de volume do benzeno na gasolina

Y_g^e = Fração de volume do etanol na gasolina

β = Energia de co-solvência

ρ^b = Densidade do benzeno

ρ^e = Densidade do etanol

γ^i = Coeficiente de atividade do componente i

γ_i^H = Coeficiente de atividade do componente i na fase hidrocarboneto

γ_i^w = Coeficiente de atividade do componente i na fase da água.

CAPÍTULO III

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho foram: o benzeno, proveniente da Indústria Pep Product com 99,8% de pureza; o tolueno e etanol, da Indústria Merck com 99,5% e 99,9% de pureza, respectivamente e *o*-xileno da Indústria Riedel de Haën com 98,0% de pureza, todos com grau analítico de acordo com os requisitos da American Chemical Society (ACS). As propriedades físicas e químicas destes compostos estão listados na tabela 3.1. As amostras da gasolina foram fornecidas pela PETROBRÁS, gasolina pura (GP) e a gasolina comercial brasileira (GCB) com 22% de etanol, a composição da gasolina pura (GP) é mostrada na tabela 3.2 e 3.3.

Tabela 3.1. Propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos monoaromáticos e Etanol.

	Benzeno	Tolueno	<i>p</i> -Xileno	<i>m</i> -Xileno	<i>o</i> -Xileno	Etanol
Ponto de Ebulição (°C)	80,1	110,6	138,0	139,3	144,4	78,5
Ponto de Fusão (°C)	5,5	-95,0	14,0	-47,4	-25,0	-114,1
Densidade a 25°C	0,8765	0,8669	0,8611	0,861	0,8802	0,79
Peso Molecular	78,11	92,13	106,16	106,16	106,16	46,07
Solubilidade em água a 25°C (mg/l)	1791	534,8	156	146	175	
Log do Coeficiente de Partição água/octanol	2,13	2,73	3,15	3,20	3,12	-0,31

Fonte: Howard, 1990.

Tabela 3.2. Propriedades físico-químicas da gasolina GP e GCB.

Amostra	Gasolina Pura (GP)	Gasolina (GCB)
Teor de álcool, % vol.	-	22
Densidade 20/4°C	0,751	-
Destilação		
PIE, °C	39,0	-
10% recup., °C	56,5	-
50% recup., °C	109,0	-
90% recup., °C	187,0	-
RFE, °C	210,0	-
Recuperado, % vol	97,0	-
Resíduo, % vol	1,3	-
Corrosividade ao cobre	1B	
Cor ASTM	L0,5	L0,5
Goma Potencial, mg/100ml	87	197

Fonte: CENPES/DIPROD/SECOPE

Tabela 3.3. Resultados em % de massa dos compostos da gasolina pura (GP)

	Até C5	C6	C7	C8	C9	C10+	Total
Paraf. Normais	1,45447	0,59327	0,35757	0,45024	0,20749	0,54895	3,61201
Paraf. C 1 RAM	4,50040	2,93010	1,88759	1,20870	1,05963	1,65089	13,2373
Paraf. C + 1 R	0,00101	0,43715	0,55471	1,16942	0,17023	0,30016	2,73268
Olefin. Normais	7,16559	2,05479	1,69923	2,52518	0,67788	0,26994	14,3926
Olefin. C 1 RAM	7,64505	5,75947	3,75705	0,31728	0,00000	0,00000	17,4798
Olefin. C + 1 R	0,00000	0,30419	0,97301	1,17143	0,16821	0,00000	2,61684
Naftenicos Ole.	0,71112	1,86845	1,11503	0,39081	0,31930	0,07655	4,48127
Naftenicos PAR.	0,15612	1,42325	1,73147	1,69017	1,27115	0,47341	6,74557
Aromáticos		0,61241	3,89705	7,77800	9,10959	10,0997	31,4967
Não identificados							3,20508

Fonte: CENPES/DIPROD/SECOPE.

3.2 Técnicas Analíticas

A técnica analítica utilizada para este estudo foi a cromatografia gasosa devido à facilidade em efetuar a separação, identificação e quantificação dos compostos químicos utilizados. A cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, realizada através da distribuição destes componentes entre duas fases, que estão em contato íntimo. Uma das fases permanece estacionária enquanto a outra move-se através dela. Durante a passagem da fase móvel sobre a fase estacionária, os componentes da mistura são distribuídos entre as duas fases, de tal forma que cada um dos componentes é seletivamente retido pela fase estacionária, resultando em migrações diferenciais destes compostos (Collins, et al., 1993).

O benzeno, tolueno e *o*-xileno puros foram analisados através de cromatografo a gás Modelo 2440 D da indústria Varian, usando uma coluna pirex 6'x ¼" preenchida com 5% OV-17, Chromosorb W-AW-DWCS 80/100 mesh. Para as análises de gasolina foi utilizado o Modelo CG 370 da CG Instrumentos Científicos, usando uma coluna de vidro de 18 pés x 0,25 polegadas preenchida com 10% de OV-17 em Chromosorb Q 60/80 mesh.

As amostras de BTX e gasolina foram separadas isotermicamente a 50°C e medidas com um Detector de Ionização de Chama (DIC). O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio e, para a combustão, o hidrogênio e o ar sintético. O princípio de funcionamento do DIC consiste na formação de uma chama produzida pela combustão do hidrogênio e ar sintético. O gás de arraste quando chega ao detector é queimado por esta chama e as moléculas presentes neste gás se ionizam. Quando as amostras de BTX e gasolina chegam ao detector, através do gás de arraste, ocorrerá um acréscimo de íons presentes, estes íons são coletados por um detector. A quantidade de íons

formados quando a amostra está presente no gás eluente é muito maior que a quantidade formada quando somente o gás de arraste está sendo queimado. A corrente gerada é convertida em voltagem, amplificada e captada pelo registrador. Como registrador foi utilizado um terminal de computador com o programa Hardware MQ112/8PCA da Microquímica Ltda.

Os sinais emitidos pelo detector, são registrados em formas de picos (figura 3.1 a). Estes sinais são integrados e relacionados com a quantidade da substância analisada na amostra. O método de integração consiste no cálculo da área do pico. É traçado uma tangente nos dois lados do pico (figura 3.1 b); a intersecção destas duas tangentes com a linha de base fornece um triângulo, a área então, é calculada pela fórmula.

$$A = \frac{a \times w_b}{2} \quad (3.1)$$

onde: A = área do pico

a = altura do pico, medido como na figura 3b.

w_b = largura do pico na linha de base

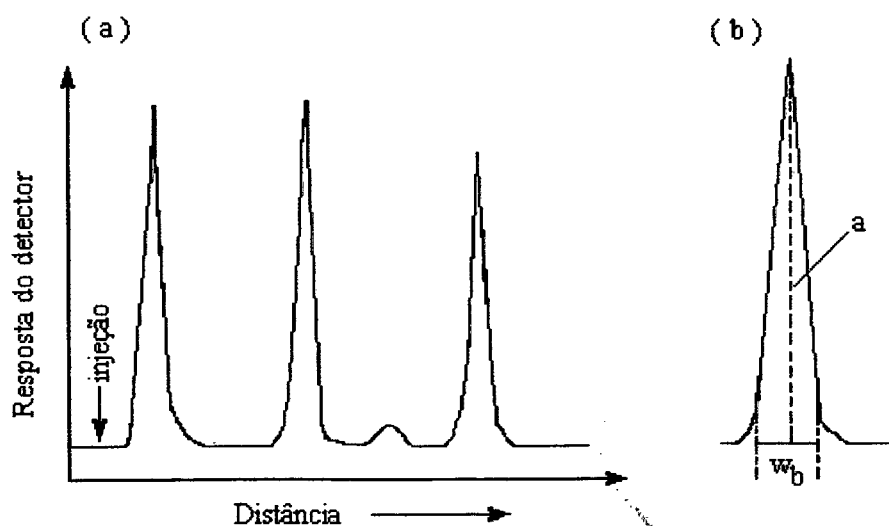


Figura 3.1. Cromatograma fornecido pelo registrador.

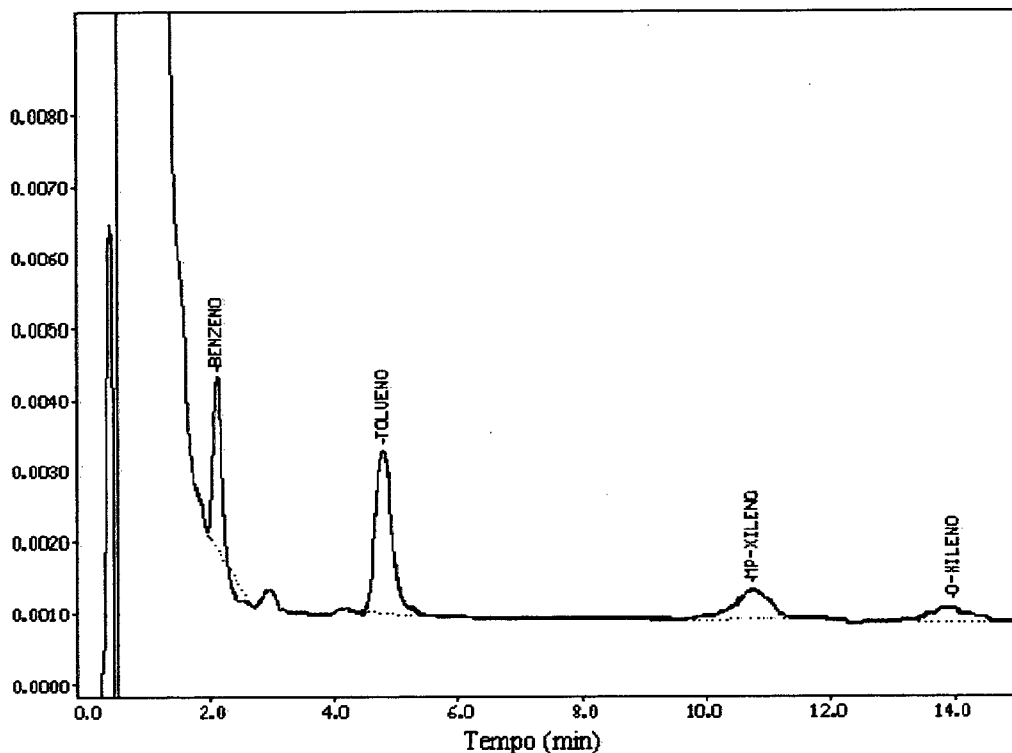


Figura 3.2. Cromatograma da amostra de 10:1 de água-gasolina (GCB).

Em um cromatograma ideal, os picos aparecem separados e simétricos como mostrado na figura 3.1, na prática pode haver sobreposição destes picos (figura 3.2). O tempo de retenção do etanol é muito próximo do tempo de retenção do benzeno, o que causa a quase sobreposição dos picos, que ocorre devido a deficiência de separação da coluna. Para a obtenção de resultados mais precisos, foram feitas as curvas de calibrações com os BTX dissolvidos em etanol e posteriormente diluídos em água. Em um gráfico, relacionou-se as áreas obtidas com as concentrações e a partir deste gráfico pode-se calcular as concentrações das substâncias na amostra (figura 3.3). Este método é sensível a erros de injeção das soluções padrões e da amostra, para diminuí-los foram utilizados microseringas com vedação de gás. Para cada sucção da amostra foi acertado o volume desejado e puxado o ar dentro da microseringa e lido no

menisco o volume exato de amostra contida na microseringa e rapidamente injetado no vaporizador. Após a injeção, o ar era novamente puxado para saber se havia sobra da amostra na microseringa, caso restava amostra na microseringa, então, calculava-se a diferença. Para cada amostra foram feitos três injeções e calculados os desvios padrões.

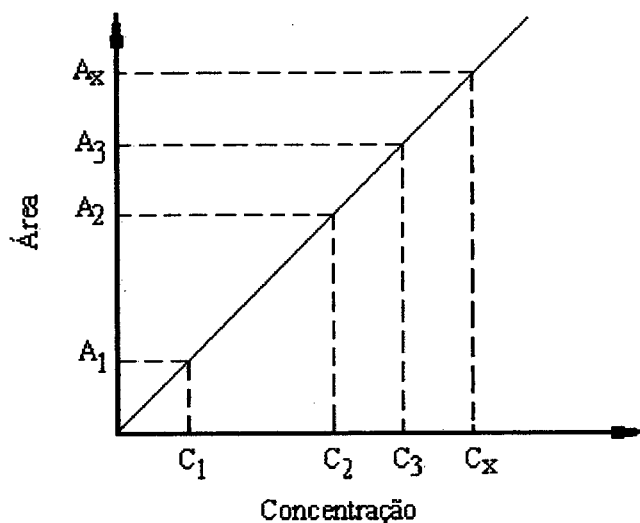


Figura 3.3. Curva de calibração para o cálculo da concentração da amostra.

3.3 Métodos

3.3.1 Análises de Hidrocarbonetos Monoaromáticos Puros.

Os hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno e *o*-xileno foram selecionados para este estudo porque são os compostos mais comuns encontrados em águas subterrâneas contaminadas por derramamento de gasolina. Primeiramente, os experimentos foram realizados com os hidrocarbonetos monoaromáticos puros, preparados em um sistema de bateladas na proporção de 10:1 de água-BTX

(experimentos individuais) com 1,0; 2,2; 4,0; 10,0; 16,0 e 22,0% de etanol. Estes sistemas foram feitos em frascos de vidro com capacidade para 60 ml em triplicatas. Inicialmente foi colocado nos frascos, 50 ml de água destilada e então acrescentado 0,55; 1,21; 2,2; 5,5; 8,8 e 12,1 ml de etanol e posteriormente 5 ml de Benzeno, tolueno ou *o*-xileno. Todos os experimentos com compostos puros foram realizados na presença de um único hidrocarboneto monoaromático. Após o preparo os frascos foram fechados com tampa de teflon e lacrados sob pressão com lacres de alumínio. As amostras foram colocadas em um banho dubnoff a 25°C e com agitação, até o completo equilíbrio entre as duas fases (orgânica e aquosa). O equilíbrio foi atingido em 72, 48 e 120 horas respectivamente, para o benzeno, tolueno e *o*-xileno (figura 3.4). Após este período os frascos contendo as amostras foram colocadas invertidas na centrífuga por 15 minutos a 3000 rpm, para separar o excesso existentes nas duas fases. Com a ajuda de uma seringa Hamilton de 5 ml foi retirada a fase aquosa e colocada em um frasco de vidro de 10 ml. Dos frascos contendo a fase aquosa foram retirados 2 µl de amostra para injeção no cromatógrafo a gás. As temperaturas do detector, injetor e da coluna foram de 130°C, 120°C e 50°C respectivamente.

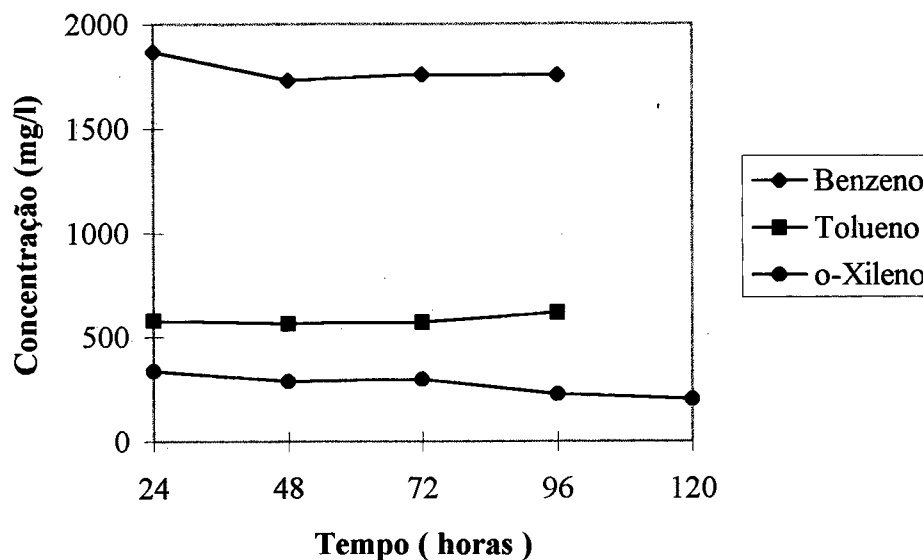


Figura 3.4 Concentrações aquosas dos BTX puros em função do tempo.

3.3.2 Análise da Gasolina

Os experimentos feitos com gasolina pura (GP) e com a gasolina comercial brasileira (GCB). Foram elaborados em bateladas nas proporções 1:1; 1:2; 1:5, 1:10 e 1:20 de gasolina-água destilada e 1:10 de gasolina-água subterrânea. As amostras de água subterrânea foram coletadas na Lagoa da Conceição e no poço artesiano da Habitasul, em Jurerê Internacional. Todos os dois pontos de coleta são localizados em Florianópolis - SC. Os experimentos foram feitos em duplicatas em frascos de vidro de 60 ml. Nas amostras contendo águas subterrâneas foram acrescentados 0,2 ml de uma solução bactericida de azida de sódio 10% (Poulsen, et al., 1992). As amostras foram tampadas e lacradas conforme citado acima e colocadas em banho dubnoff a 25°C por 15 dias (figura 3.5), até ocorrer o equilíbrio entre as duas fases (gasolina e água). As amostras foram separadas e analisadas com o mesmo procedimento mencionado acima.

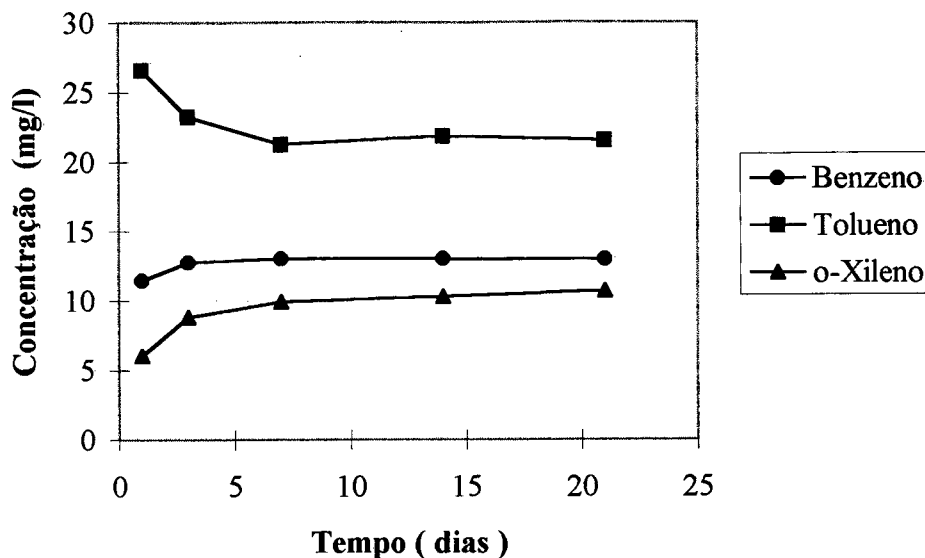


Figura 3.5 Concentrações aquosas dos compostos BTX a partir da amostra de gasolina pura (GP) em função do tempo.

3.4 Análise de Erros.

A análise de erros foi usada para avaliar os modelos log-linear e UNIFAC na previsão das solubilidades dos solutos (benzeno, tolueno e xilenos), no sistema gasolina-água. O procedimento utilizado para avaliar os erros foi o erro de cálculo e o erro médio da raiz quadrada, conforme Fu, et al., 1986. Estes experimentos são os mais apropriados para analisar erros da solubilidade dos solutos em sistemas solvente/água. A inclinação e exatidão são dados pelo antilog do erro médio e erro médio da raiz quadrada, respectivamente. Estes erros são calculados como:

$$\text{Erro} = y = \log (C_{\text{previsto}}) - \log (C_{\text{experimental}}) \quad (3.2)$$

O erro médio é calculado como:

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n (\log C_{\text{previsto}} - \log C_{\text{experimental}})}{n} \quad (3.3)$$

onde n é o número de dados experimentais. A inclinação é calculada com o antilog de \bar{y} .

$$\text{inclinação } [\%] = 10^{\bar{y}} \times 100\% \quad (3.4)$$

uma inclinação de 100% representa uma previsão perfeita. O erro médio da raiz quadrada, $rms(y)$, e a exatidão são calculados a partir da relação seguinte.

$$rms(y) = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (\log C_{\text{previsto}} - \log C_{\text{experimental}})}{n} \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

$$\text{Exatidão } (\%) = 10^{rms(y)} \times 100\% \quad (3.6)$$

a exatidão de 100% representa uma estimativa perfeita. A exatidão é semelhante ao desvio padrão e é sempre representado por um valor igual ou maior do que 100%. As análises de erros foram executadas individualmente para cada sistema usando todos os dados experimentais e os dados previstos.

3.5 Simulações do UNIFAC

As simulações com o modelo UNIFAC foram feitas pela prof^a Dr^a Susan E. Power da Universidade de Clarkson, Potsdam - New York, através de um programa de computador CHEMSEP. Para a análise das simulações foram utilizadas as frações molares de cada componente na mistura, estes valores são usados como dados de entrada para o modelo UNIFAC para calcular o coeficiente de atividade de cada componente na mistura.

Capítulo IV

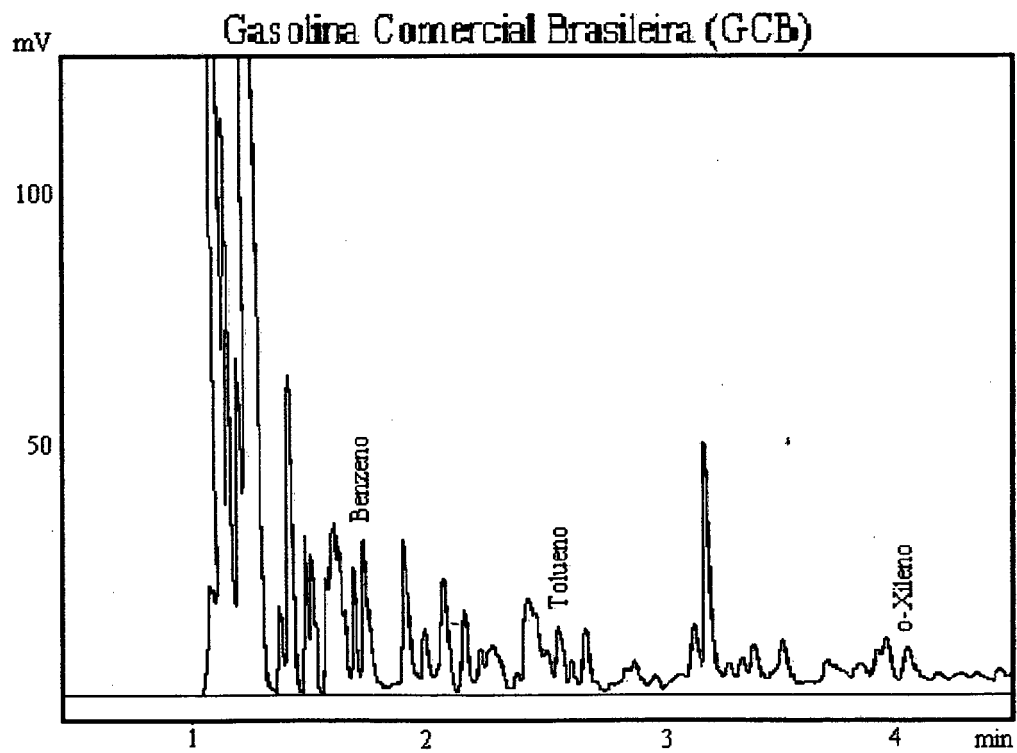
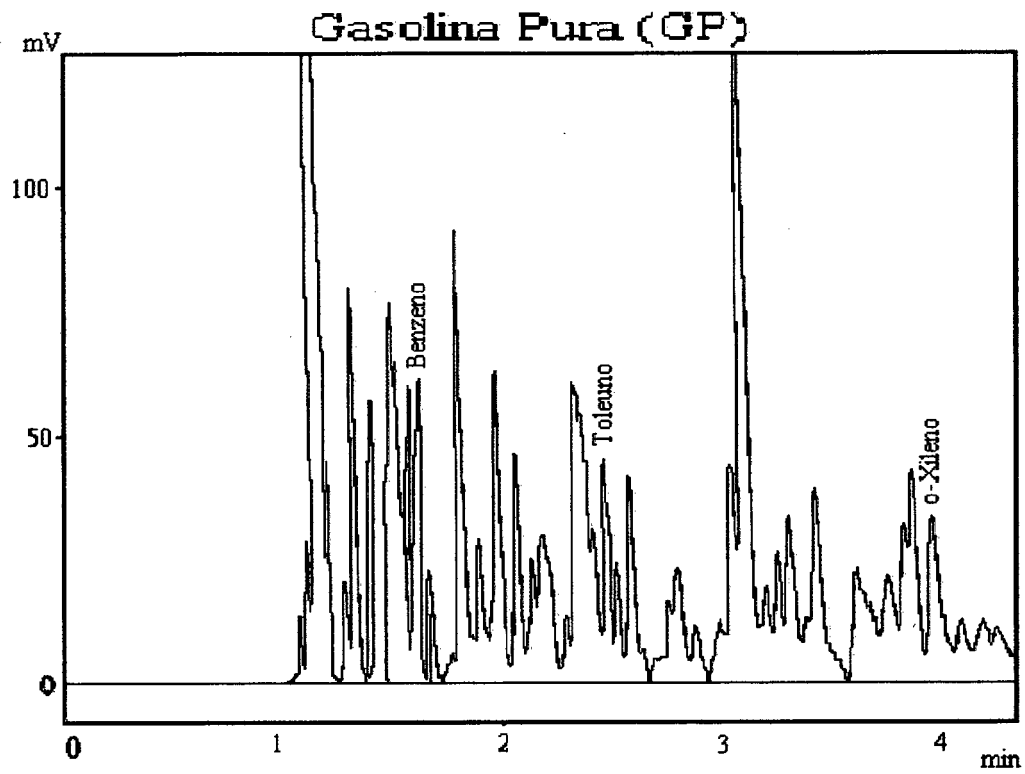
4. Resultados e Discussões.

4.1 Composição da gasolina.

A composição e o comportamento de partição dos componentes individuais da gasolina foram analisados por cromatografia gasosa e as amostras avaliadas foram a gasolina pura (GP) e a gasolina comercial brasileira (GCB). A composição da gasolina pura (GP) foi analisada pela PETROBRÁS e os resultados estão listados no Apêndice A. Os hidrocarbonetos que particionam dentro da fase aquosa são os compostos aromáticos, benzeno, tolueno e xilenos. Na gasolina comercial brasileira o etanol é também identificado na fase aquosa por ser altamente solúvel em água.

A análise do extrato de água produz um cromatograma simplificado, se comparado com a análise de gasolina pura, como mostra a figura 4.1. O cromatograma de gasolina pura pode mostrar mais ou menos 180 picos sob as condições analíticas empregadas, enquanto que o extrato de água usualmente contém aproximadamente 5 picos que tem área percentual maior do que 1,0.

Devido a variabilidade na composição da gasolina, as concentrações dos constituintes medidos no extrato aquoso variam para diversas amostras de gasolina (Cline, et al. 1991). A variação da concentração dos constituintes das amostras GP e GCB é devido ao percentual de etanol existente na amostra GCB, visto que a gasolina comercial brasileira é a gasolina pura com a adição de 22% de etanol. A tabela 4.1 mostra os percentuais de massa e volume de benzeno, tolueno e xilenos, para as amostras GP e GCB. O percentual de massa para cada constituinte da gasolina pura (GP) foi fornecido pela PETROBRÁS e o percentual de volume foi calculado através da densidade da gasolina, (também fornecido pela PETROBRÁS) e da densidade dos compostos puros. A fração molar dos componentes aromáticos foi calculada a partir do percentual de massa e do peso molecular de cada composto, e do peso molecular da gasolina pura que é de 100 g/mol. Para a gasolina comercial brasileira GCB



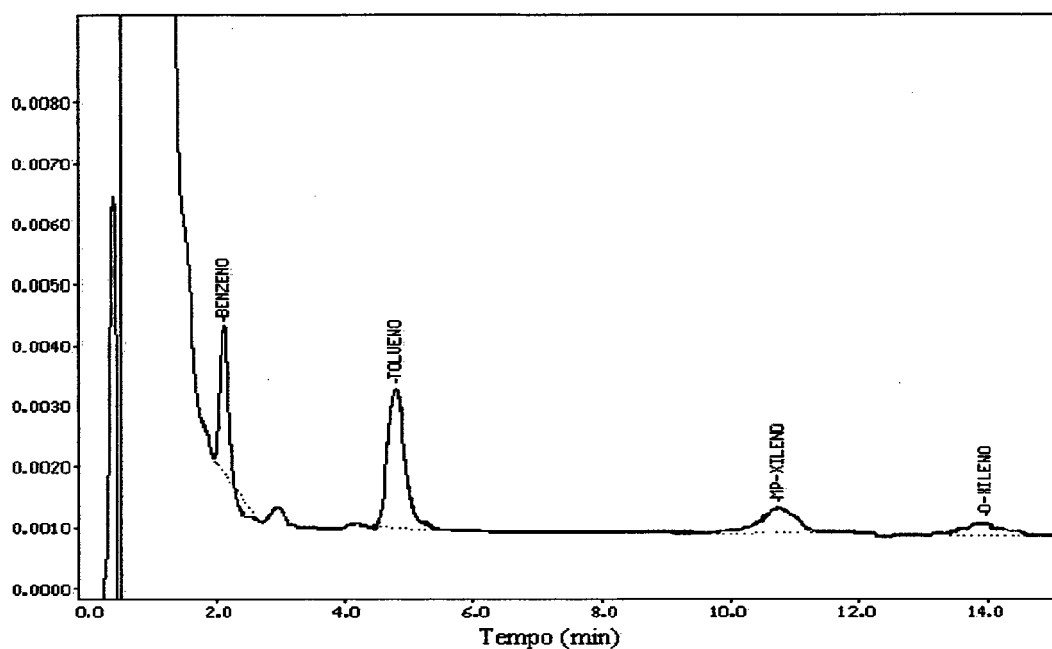
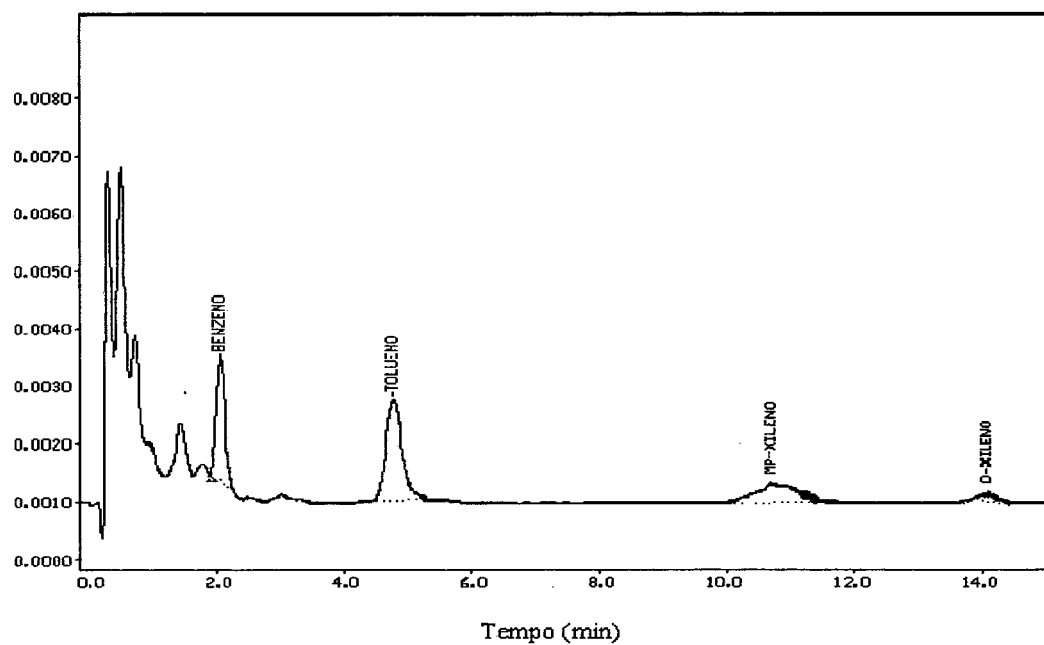
Extrato Aquoso Gasolina Comercial Brasileira (GCB)**Extrato Aquoso da Gasolina Pura (GP)**

Figura 4.1 Cromatograma analisados por CG/DIC das amostras de gasolina GP e GCB e os extratos Aquosos. Os componentes maiores identificados nos extratos aquosos são o etanol, benzeno, tolueno e xilenos.

os cálculos foram feitos no laboratório a partir da medida do percentual de etanol. A análise feita no laboratório indicou que a gasolina comercial brasileira (GCB) utilizada, continha 18,75% de etanol. Desta forma os cálculos dos percentuais de volume e massa foram determinados considerando 18,75% como o teor de etanol na gasolina comercial brasileira.

Tabela 4.1 Composições Moleculares da gasolina pura (GP) e da gasolina comercial brasileira (GCB).

SOLUTOS	PESO MOL. g/moles	G P			GCB		
		% VOL.	% MASSA	Fração Molar	% VOL.	% MASSA	Fração Molar
Benzeno	78,11	0,52	0,608	0,0078	0,423	0,494	0,0063
Tolueno	92,13	3,38	3,869	0,0420	2,72	3,144	0,0341
<i>m,p</i> -Xileno	106,16	3,96	4,697	0,0442	3,32	3,816	0,0359
<i>o</i> -Xileno	106,16	1,56	1,847	0,0170	1,28	1,501	0,0141

4.2 Estudos de co-solvência com hidrocarbonetos monoaromáticos puros.

As solubilidades para os sistemas benzeno-etanol-água, tolueno-etanol-água e *o*-xileno-etanol-água, foram determinadas na proporção 10:1 água-benzeno, tolueno ou xileno. Os resultados foram estimados em mg/l para os três solutos estudados em função do percentual de volume do co-solvente (tabelas I a III do apêndice B). As figuras 4.2 a 4.4 mostram as concentrações aquosas em mg/l para o benzeno, tolueno e *o*-xileno em equilíbrio com diferentes percentuais de volume do co-solvente, também são mostrados simulações com o modelo UNIFAC. Os resultados mostraram um aumento linear nas solubilidades dos solutos com o aumento do percentual de volume do co-solvente. Mesmo na presença de apenas 1% de etanol, todos os solutos mostraram um aumento na solubilidade. Com 10% de etanol, as solubilidades dos solutos excederam a solubilidade em água pura (no sistema sem etanol) por um fator de 1,2; 1,4 e 1,5 para o benzeno, tolueno e *o*-xileno, respectivamente. Para o soluto

benzeno, a solubilidade experimental em água pura foi de 1757,7 mg/l. Em presença de 10% de etanol a solubilidade aumentou em 20,8% passando para 2123,2 mg/l.

Os resultados obtidos através das simulações com o modelo UNIFAC para os três componentes, mostraram que todos os três solutos obtiveram um aumento curvilíneo da solubilidade com o aumento do conteúdo de etanol (os resultados numéricos são apresentados na tabela IV do Apêndice B). As simulações obtidas com o UNIFAC foram superiores aos resultados experimentais; isto ocorre porque nos resultados experimentais assumimos que todo o etanol da mistura, depois do equilíbrio, estava presente na fase aquosa. Nas simulações feitas com o UNIFAC mostraram que pequenas quantidades de etanol permaneceram na fase orgânica.

A tabela 4.2 mostra as simulações do modelo UNIFAC para os três solutos e compara com as simulações feitas por Mihelcic, 1990. Estes resultados foram muito parecidos, principalmente para o *o*-xileno. O desenvolvimento do modelo UNIFAC é mostrado no Apêndice C e todas as simulações feitas com o UNIFAC são listadas nas tabelas deste Apêndice.

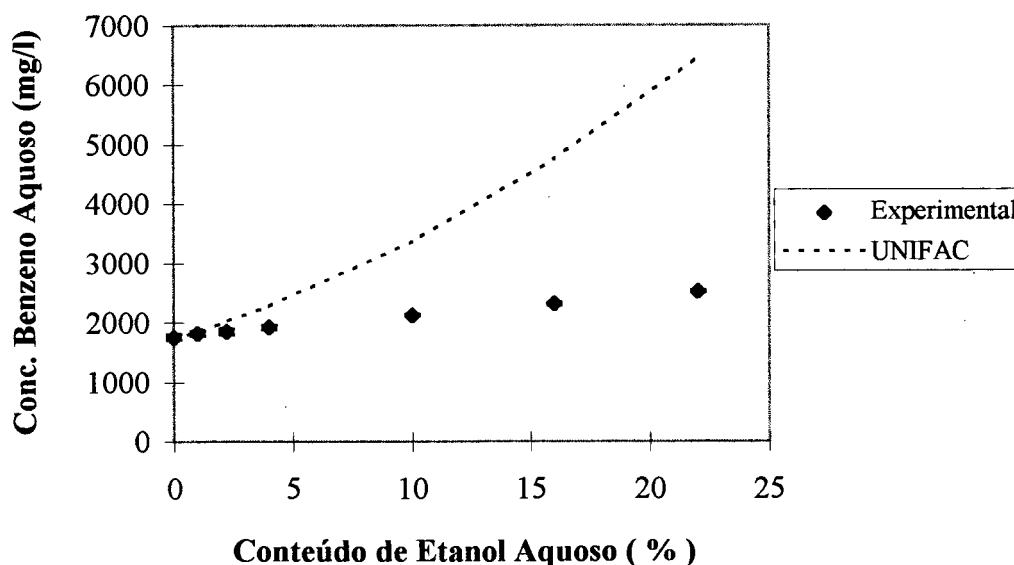


Figura 4.2. Efeito do conteúdo de etanol aquoso na concentração do benzeno para um sistema benzeno-etanol-água, na proporção 10:1 água-benzeno.

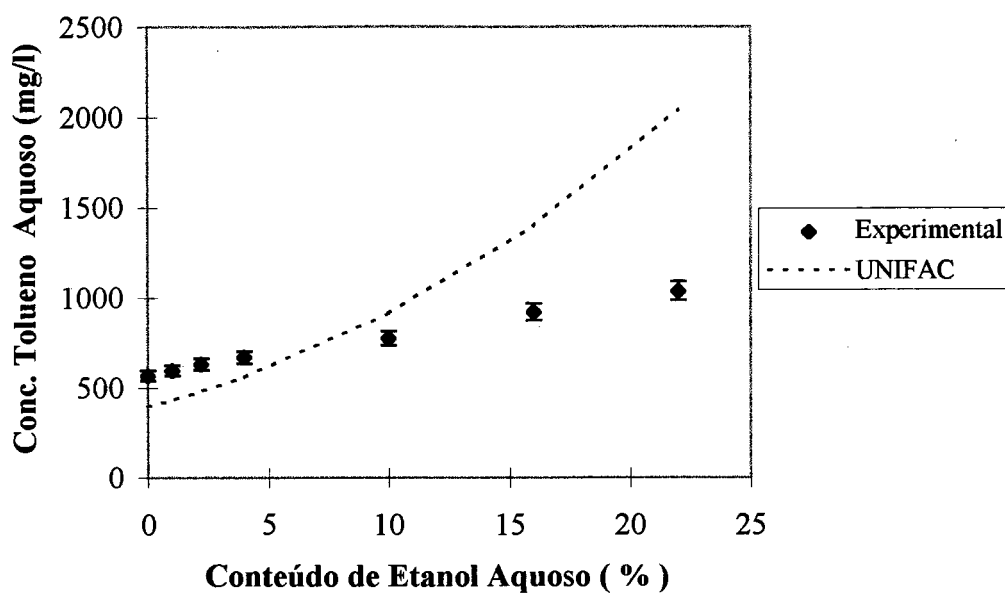


Figura 4.3. Efeito do conteúdo de etanol aquoso na concentração do tolueno para um sistema tolueno-etanol-água, na proporção 10:1 de água-tolueno.

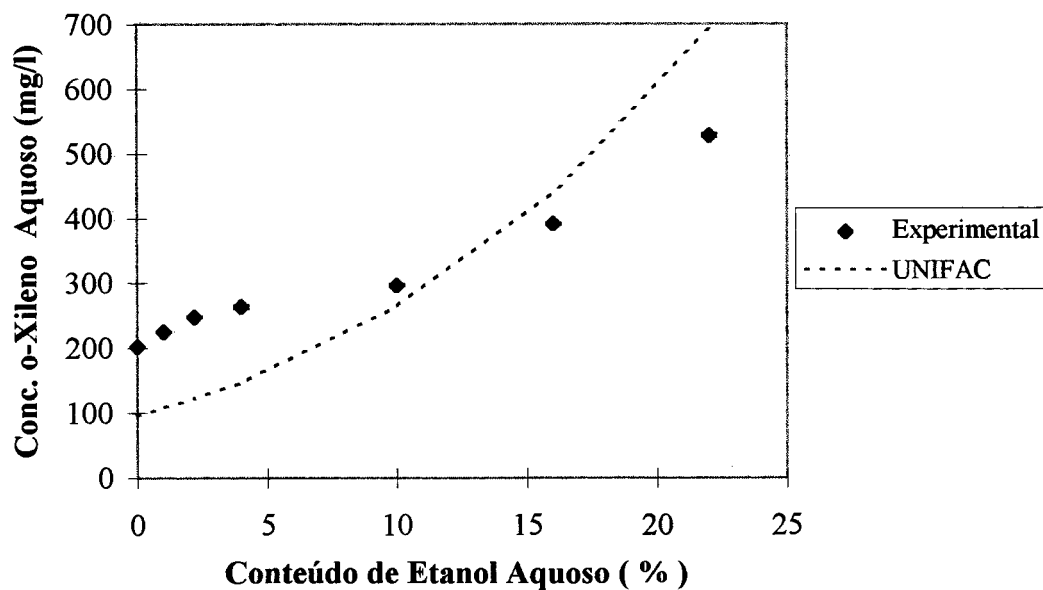


Figura 4.4. Efeito do conteúdo de etanol aquoso na concentração do *o*-xileno para um sistema *o*-xileno-etanol-água, na proporção 10:1 de água-*o*-xileno.

Tabela 4.2 Valores das concentrações aquosas dos BTX em mg/l, determinados a partir dos coeficientes de atividade UNIFAC.

Etanol (%)	Benzeno	Benzeno ^a	Tolueno	Tolueno ^a	<i>o</i> -Xileno	<i>o</i> -Xileno ^a
0,0	1721,72	1690,00	396,23	393,00	96,35	96,00
1,0	1852,39	1790,00	433,92	425,00	107,62	105,00
2,2	2020,30		483,64		122,52	
4,0	2285,47		559,50		146,45	
10,0	3360,93	3040,00	913,05	845,00	264,59	246,00
16,0	4744,35		1399,86		439,74	
22,0	6455,71		2047,22		690,71	

^a Valores calculados por Mihelcic, 1990.

As figuras analisadas anteriormente, mostraram o aumento da solubilidade dos solutos em função do conteúdo de etanol e também as simulações feitas com o modelo UNIFAC. A partir das figuras a seguir, mostraremos como será determinado o modelo log-linear para estes mesmos solutos. A energia de co-solvência (β) é a inclinação da curva, ou seja, o coeficiente angular determinado através do log da solubilidade do benzeno, tolueno e *o*-xileno em função da fração de co-solvente (f_c) figuras 4.5 a 4.7 (tabelas V a VII, apêndice B). O β foi analisado através do programa de regressão linear contido no Excel. Conforme previsto por Yalkowsky e Rosemann obteve-se uma relação linear para os três solutos, através da equação 2.14. Os valores do desvio padrão foram inferior a 5 % para os três solutos. O valor de β foi maior para o *o*-xileno (composto mais hidrofóbico) seguido pelo tolueno e benzeno, respectivamente.

A figura 4.8 mostra os valores de β em função do coeficiente de partição água-octanol para o benzeno, tolueno e *o*-xileno. A partir desta figura foram determinados os valores de a e b , também através da regressão linear. Substituindo os valores de a e b , na equação 2.16, obtêm-se a equação para β no sistema água-etanol.

$$\beta = 1,02 \log K_{ow} - 1,52 \quad (4.1)$$

Esta equação pode então ser utilizada para o cálculo da energia de co-solvência, β , de outros constituintes da gasolina.

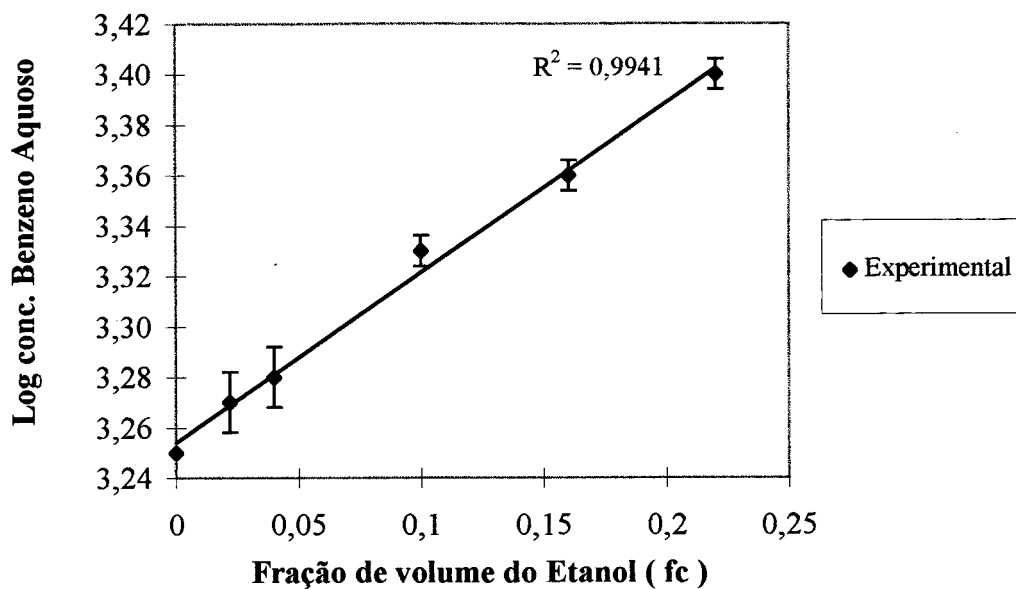


Figura 4.5. Efeito da fração de volume de co-solvente no log da concentração aquosa do benzeno para o sistema de 10:1 água-benzeno.

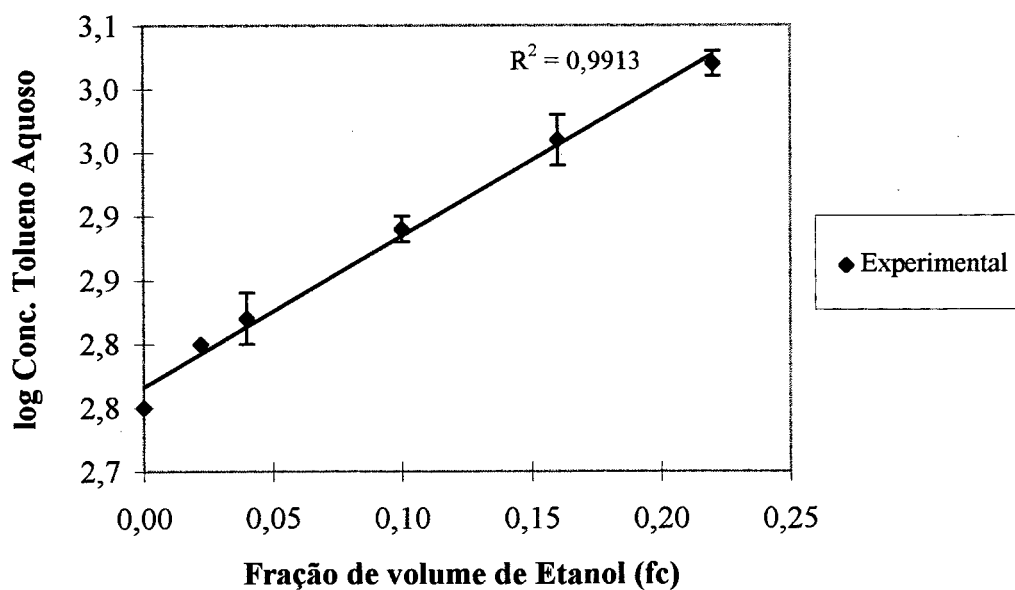


Figura 4.6. Efeito da fração de volume de co-solvente no log da concentração aquosa do tolueno para o sistema de 10:1 água-tolueno.

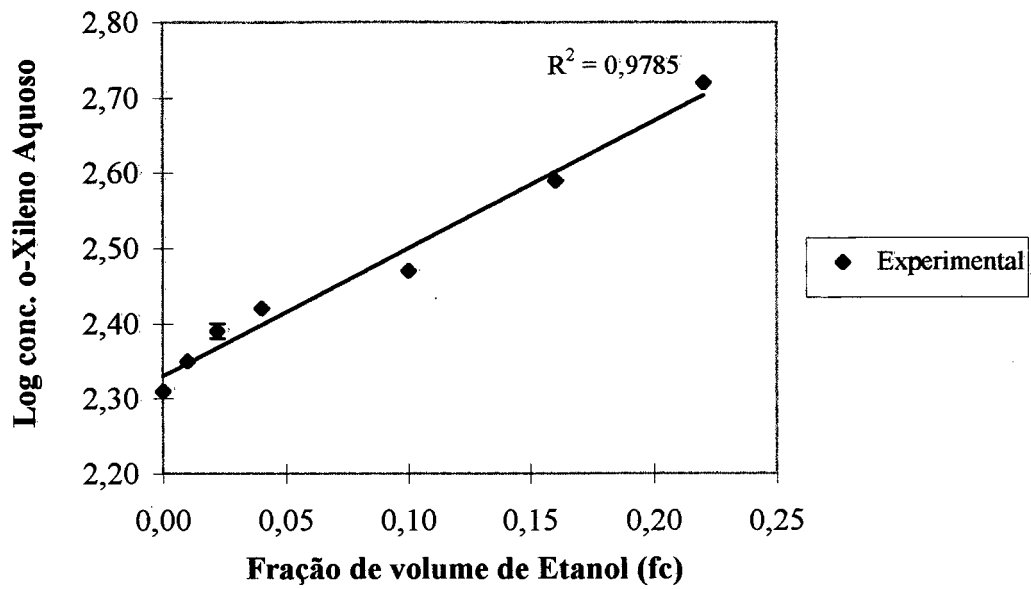


Figura 4.7. Efeito da fração de volume de co-solvente no log da concentração aquosa do *o*-xileno para o sistema de 10:1 água-*o*-xileno.

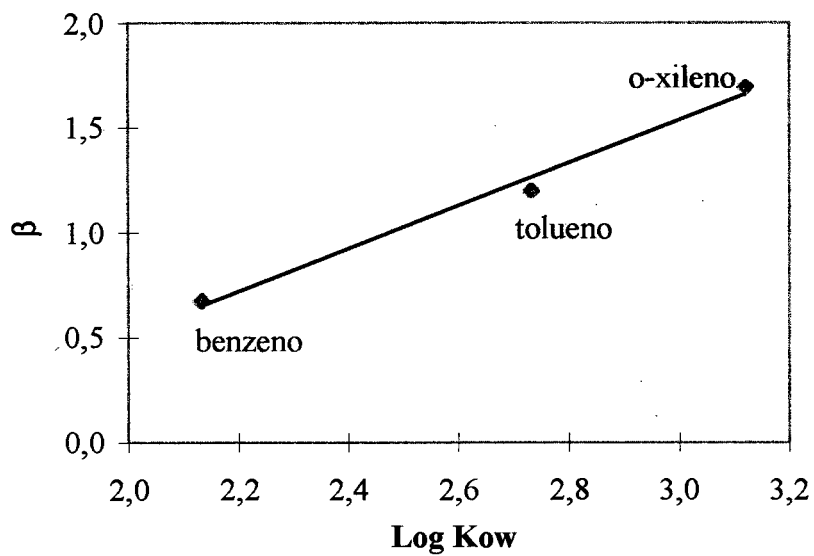


Figura 4.8. Energia de co-solvência (β) vs log K_{ow} , para o sistema água-etanol.

Tabela 4.3 Parâmetros de regressão dos BTX em função da fração de volume de etanol .

Parâmetros	Benzeno	Tolueno	<i>o</i> -Xileno
β	0,6526	1,2646	1,6624
Log K_{ow}	2,13	2,73	3,12
a	1,02	1,02	1,02
b	-1,52	-1,52	-1,52

4.3. Estudos de co-solvência com Gasolina Pura (GP) e Gasolina Comercial Brasileira (GCB).

Nesta etapa do trabalho investigou-se o efeito co-solvência do etanol nas solubilidades dos compostos BTX a partir da amostra de gasolina misturada com etanol (GCB). Os resultados foram comparados com a amostra de gasolina pura (GP) nas mesmas proporções (V_w/V_g). As misturas utilizadas foram 20:1, 10:1, 5:1, 2:1 e 1:1 de água-gasolina. Após ser atingido o equilíbrio entre as duas fases, as concentrações aquosas dos BTX foram praticamente constantes para a amostra de gasolina pura (GP). Para a amostra da gasolina misturada com etanol (GCB) as concentrações aquosas dos BTX foram aumentando à medida que a proporção V_w/V_g diminuía. Isto se deve ao aumento da concentração aquosa de etanol.

A concentração dos compostos BTX na gasolina pura (GP) é maior do que na gasolina misturada com etanol (GCB) (tabela 4.1). Apesar disso, mesmo nos experimentos contendo pequenas frações de etanol, as concentrações aquosas de BTX foram superiores aos da gasolina pura. Na proporção 20:1 de gasolina-água, a fração de volume de etanol era de 0,0093. Nesta proporção, as solubilidades dos BTX na amostra GCB excederam a solubilidade dos BTX na amostra GP em 26,8%, 1,8% e 28,1% para o benzeno, tolueno e xilenos, respectivamente. Os resultados dos experimentos para o benzeno, tolueno e xilenos, são resumidos nas figuras 4.9 a 4.11 (tabelas VIII a XIII, apêndice B).

A figura 4.9 mostra que a concentração aquosa do benzeno aumentou quando as proporções da água-gasolina (GCB) diminuem de 10:1 a 1:1. Este aumento deve-se

ao conteúdo de etanol existente nas proporções que aumentou de 4 para 16%, visto que, as concentrações do benzeno aquoso permaneceram constante para a gasolina pura (GP) em todas as proporções.

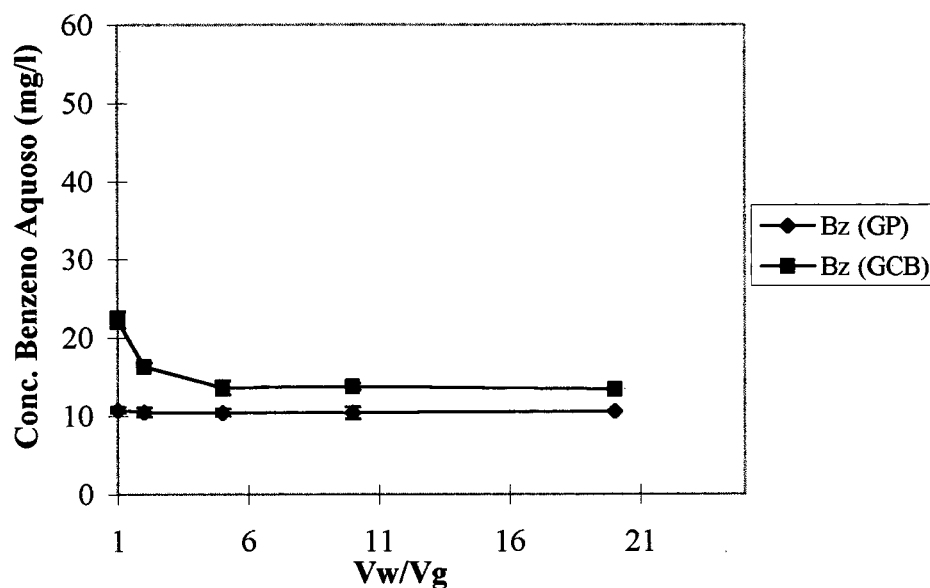


Figura 4.9. Efeito da concentração aquosa do benzeno nas proporções (Vw/Vg) água-gasolina (GP) e água-gasolina (GCB) para a fase aquosa com 0,9 a 16% de etanol.

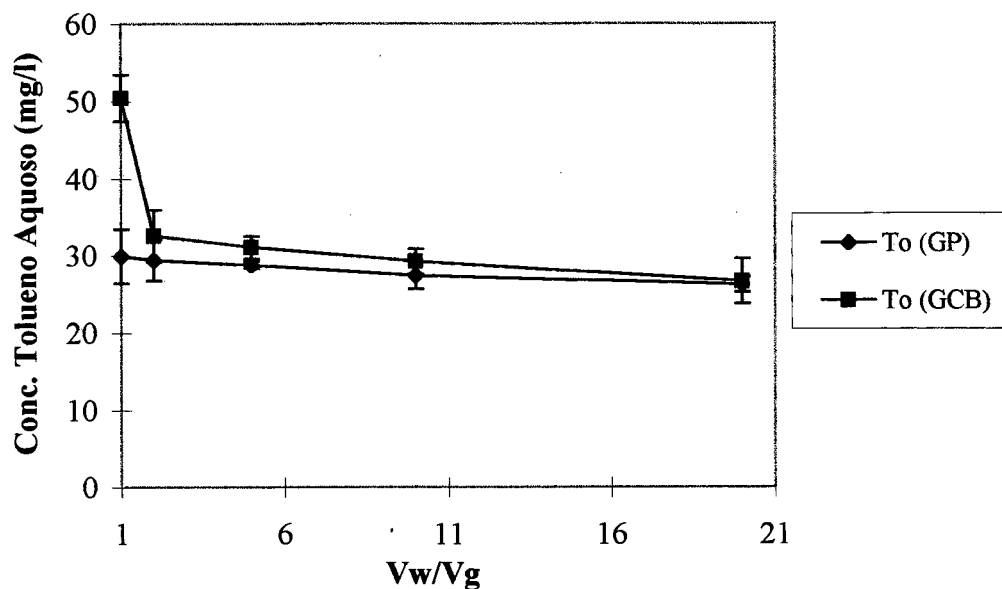


Figura 4.10. Efeito da concentração aquosa do tolueno nas proporções (Vw/Vg) água-gasolina (GP) e água-gasolina (GCB) para a fase aquosa com 0,9 a 16% de etanol.

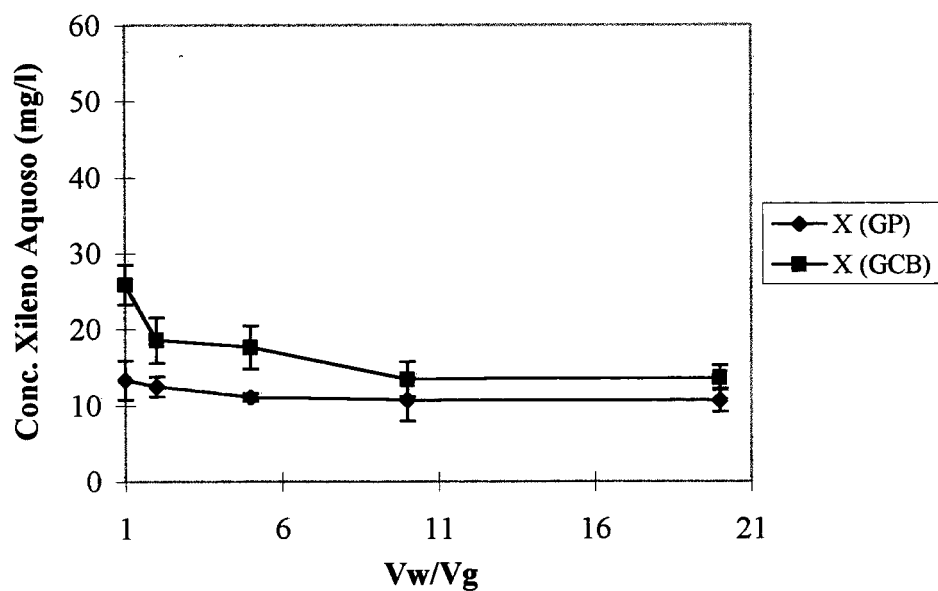


Figura 4.11. Efeito da concentração aquosa do xileno nas proporções (Vw/Vg) água-gasolina (GP) e água-gasolina (GCB) para a fase aquosa com 0,9 a 16% de etanol.

Foram feitos também, estudos de co-solvência com as amostras de água subterrânea da Lagoa da Conceição e do poço artesiano da Habitasul da localidade de Jurerê Internacional. A condutividade da amostra de água da Habitasul é de 700 micro-mho/cm e da Lagoa da Conceição é de 80 micro-mho/cm.

Os resultados dos sistemas gasolina comercial brasileira (GCB) e gasolina pura (GP) com as amostras de águas subterrâneas, na proporção de 10:1 água-gasolina, são mostrados nas tabelas XIV a XVII do apêndice B. Estes resultados mostram que o aumento das solubilidades dos compostos BTX foram muito semelhantes aos resultados analisados com água destilada, nesta mesma proporção. Os aumentos percentuais das solubilidades dos BTX, no sistema analisado com as águas subterrâneas e com água destilada, são mostrados na tabela 4.4. Como não houve grandes variações do efeito da força iônica no aumento das solubilidades dos BTX não foram feitos estudos em outras misturas.

Alguns estudos foram feitos para demonstrar o aumento da solubilidade de compostos orgânicos devido à presença de matéria orgânica dissolvida ou material coloidal (Enfield et al. 1989, Chiou et al., 1987). No entanto, Chiou et al., 1986, mostraram que o aumento da solubilidade devido à matéria orgânica dissolvida foi insignificante para os compostos menos hidrofóbicos. Neste estudo, Chiou mostrou que não houve aumento na solubilidade dos compostos lindano e 1,2,3-triclorobenzeno, cujas solubilidades em água são de 7,8 e 16,3 mg/l. Deste modo, o aumento da solubilidade devido à presença de matéria orgânica dissolvida não deve ser um fator significativo para os compostos aromáticos mais solúveis em água, como os BTX.

Tabela 4.4 Percentual de aumento da solubilidade dos BTX, na proporção de 10:1 água-gasolina, para o sistema gasolina-água destilada e gasolina-água subterrânea.

Sistema	Amostras de água	Benzeno (%)	Tolueno (%)	Xilenos (%)
gasolina-água	Destilada	32,2	6,7	24,8
gasolina-água -	Habitasul	21,5	9,9	25,17
Subterrânea	Lagoa	32,0	7,8	21,04

4.4 Coeficientes de Partições gasolina-água (K_{gw}), para os constituintes BTX.

A utilização do coeficiente de partição gasolina-água K_{gw} é uma outra maneira na qual se pode expressar o efeito co-solvência, e se investigar este efeito em áreas contaminadas. Através dos valores de K_{gw} pode-se estimar a partição dos contaminantes para a água subterrânea (Cline, et al., 1991). Este método exige análises das duas fases (orgânica e aquosa). Para este estudo foi somente analisada a fase aquosa, devido a quantidade de compostos existentes na gasolina. Na região onde o benzeno é eluído, há vários hidrocarbonetos não aromáticos que coeluem próximo a ele, ocorrendo assim, a sobreposição de vários picos dificultando a medida da concentração exata deste composto (figura 4.1). Para calcular as concentrações dos constituintes na fase orgânica foi utilizado a fração de volume do constituinte na gasolina e a sua densidade.

Os valores de K_{gw} foram determinados a uma temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$, nas proporções 1:20; 1:10; 1:5; 1:2 e 1:1 gasolina-água. As frações de volume de etanol nestas proporções foram de 0.0093; 0.0184; 0.0362; 0.0847 e 0.158, respectivamente. A partir da equação 2.3 foram calculados os valores de K_{gw} . As energias de co-solvência β , para os compostos BTX foram calculadas no capítulo 4.2 e são listadas na tabela 4.3. Através da equação log-linear 2.21 foram então calculados os coeficientes de partição para o benzeno, tolueno e xilenos. Os resultados são apresentados nas figuras 4.12 a 4.14. Todos os resultados estão listados nas tabelas XVIII e XIX do apêndice B. Estas simulações mostram que estão de acordo com as observações de Banerjee e Yalkowsky (1988) e Li, et al., (1994), a relação é linear para pequenas concentrações de etanol. Todas as três figuras mostram a diminuição do coeficiente de partição para o benzeno, tolueno e xilenos com o aumento da fração de volume do etanol.

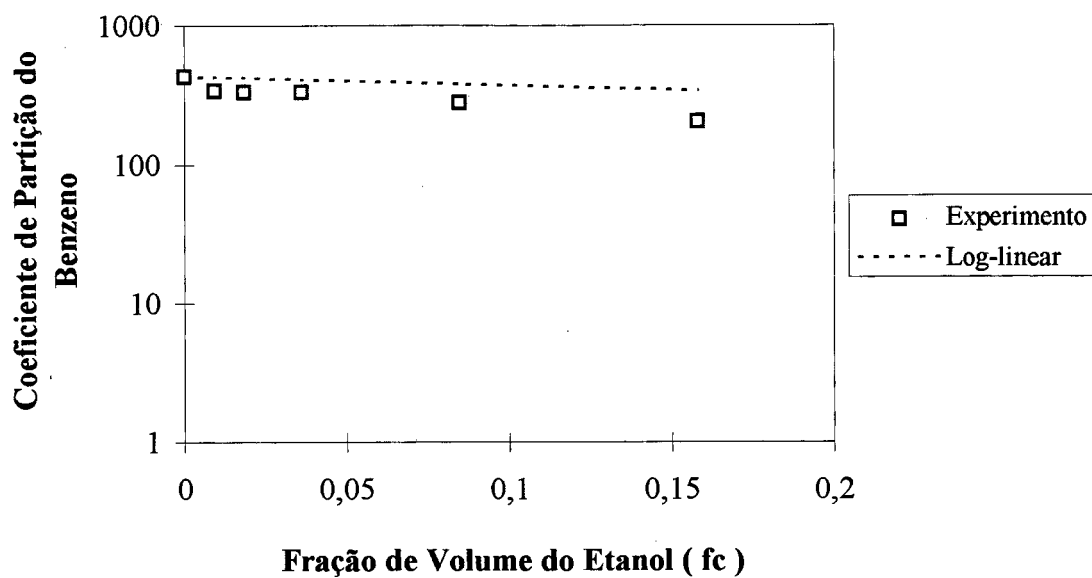


Figura 4.12. Coeficiente de partição do benzeno em função da fração de volume do co-solvente.

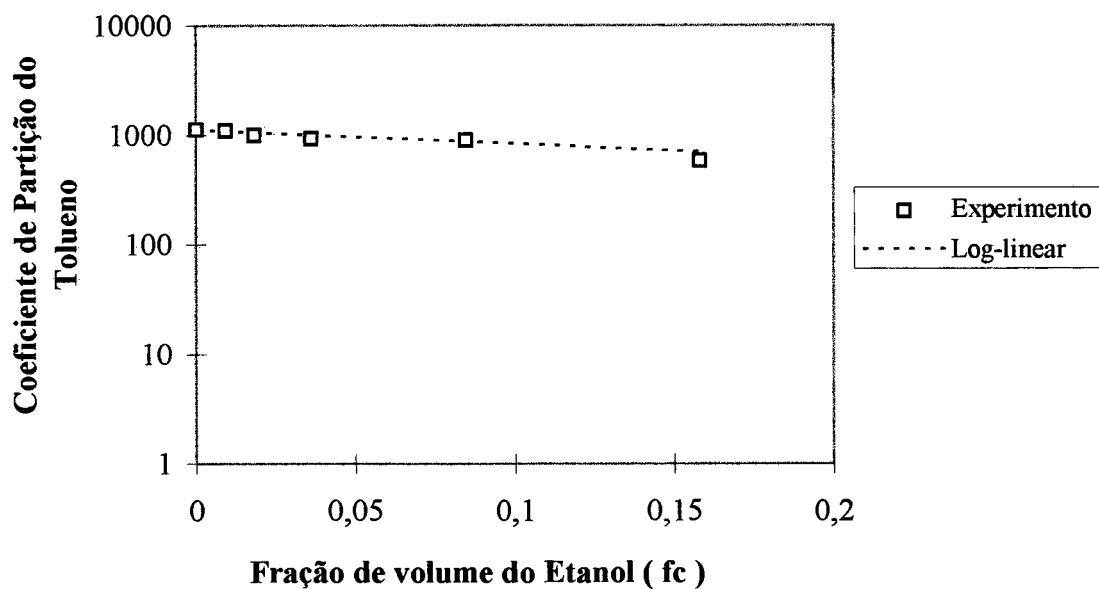


Figura 4.13. Coeficiente de partição do Tolueno em função da fração de volume do co-solvente.

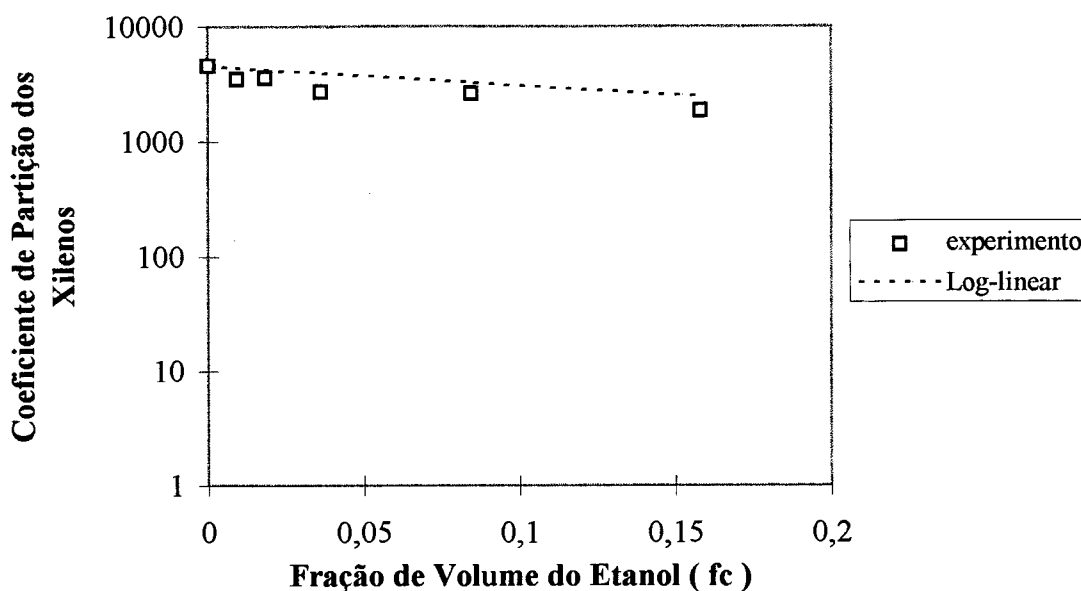


Figura 4.14. Coeficiente de partição dos Xilenos em função da fração de volume do co-solvente.

4.5. Cálculo do coeficiente de partição gasolina-água (K_{gw}) para outros constituintes da gasolina.

Baseado nos valores de K_{gw} obtidos para os compostos BTX pode-se fazer uma estimativa para outros constituintes da gasolina. Uma análise de regressão do log do coeficiente de partição gasolina-água ($\log K_{gw}$) e o log da solubilidade ($\log S_w$) pode ser usada para determinar o grau de correlação desses parâmetros. Se houver uma correlação entre estes parâmetros, a equação poderá ser usada para prever o K_{gw} para vários constituintes que não foram medidos neste estudo. A concentração dos outros constituintes na fase aquosa pode ser calculada usando a média de K_{gw} e a concentração dos constituintes na gasolina através da equação 2.3. Segundo Cline (1991), assumindo a idealidade na fase orgânica, o K_{gw} médio pode ser calculado através da seguinte maneira:

$$K_i = \frac{C_g}{x_g S_i^w} = \frac{10^3(\gamma / MW^o)}{S_i^w} \quad (4.2)$$

onde γ é a densidade da gasolina em g/ml e MW^o é o peso molecular média da gasolina.

A relação entre o log do coeficiente de partição médio gasolina-água e o log da solubilidade (S_w) foi determinada para os compostos aromáticos: benzeno, tolueno e xilenos. O gráfico do log K_{gw} em função do log de S_w é mostrado na figura 4.15. Estes resultados podem ser comparados com o comportamento ideal previsto dos constituintes da gasolina, baseado no peso molecular médio (MW^o) da gasolina, que é de 100 g/mol (equação 4.2), e da densidade (δ), que é de 0,751 g/ml. A linha do comportamento ideal

$$\log K_{gw} = -0.9914 \log S_w + 0.8858 \quad (4.3)$$

está plotada na figura 4.15 e tem um ajuste excelente para os dados medidos. Assim, os coeficientes de partição gasolina-água para solutos líquidos podem ser estimados através dos valores de solubilidade aquosa dos constituintes dados na literatura.

Cline et al., 1991, determinou o coeficiente de partição médio para 31 amostras de gasolina, cujas composições eram diferentes, e mostrou uma relação log-log inversa, similar a essa dada pela equação 4.2, mas com uma inclinação de -1,00 e uma intersecção de + 0.85 muito próximo dos nossos resultados obtidos com uma amostra única de gasolina.

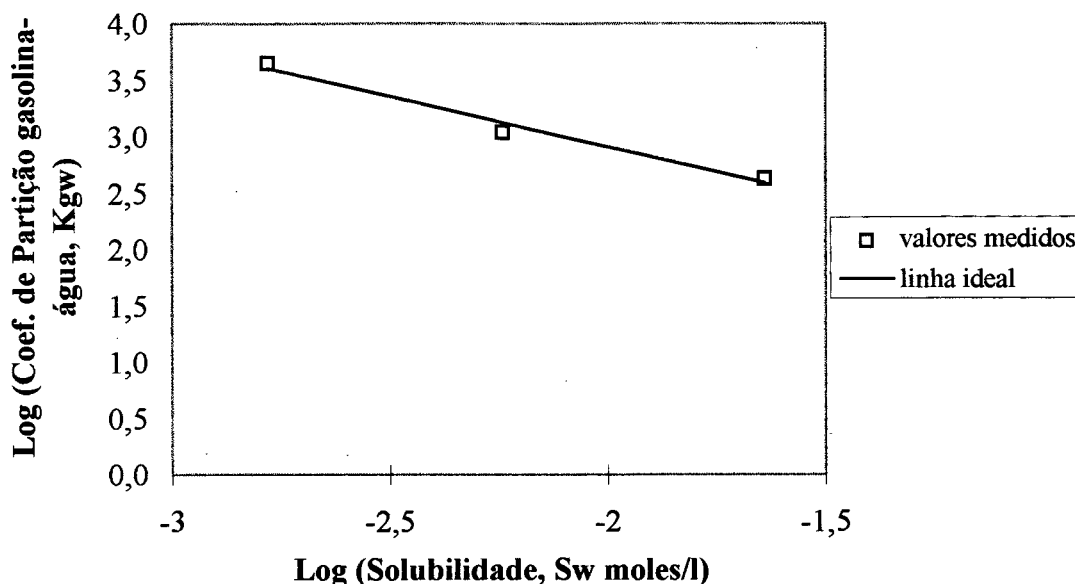


Figura 4.15. Relação entre o coeficiente de partição (K_{gw}) e a solubilidade aquosa (S_w) para os constituintes da gasolina. A linha mostrada é calculada pela equação 4.2, assumindo a aplicação da Lei de Raoult, o peso molecular da gasolina foi assumido de 100 g/mol e a densidade determinada pela PETROBRÁS de 0,751 g/ml.

4.6. Estudo dos Modelos de Co-solvência no Sistema água-gasolina comercial brasileira (GCB).

O modelo log-linear foi determinado a partir dos resultados experimentais dos hidrocarbonetos monoaromáticos puros, conforme mencionado no item 4.2. O modelo UNIFAC foi analisado usando um programa de computador CHEMSEP, este programa utiliza o modelo de coeficiente de atividade UNIFAC, o qual calcula o coeficiente de atividade baseado nos comportamentos dos grupos dos compostos químicos, tendo tamanho e estruturas similares (Heermann, et al., 1996). As simulações foram feitas por Suzan E. Power, conforme mencionado no capítulo 3.5.

As figuras 4.16 a 4.18 mostram os resultados dos modelos log-linear e UNIFAC (tabelas XX a XXII do apêndice B), as quais indicam um aumento linear na solubilidade dos compostos aromáticos com o aumento da fração de volume do co-

solvente no sistema gasolina-etanol-água. Essa conclusão é sustentada pelos trabalhos experimentais realizados por Fu e Luthy (1986a), Groves (1988) e Poulsen, et al., (1992). Nestes estudos os autores acima citados examinaram o efeito de co-solventes altamente solúveis na solubilidade dos solutos aromáticos.

Para todos os três compostos analisados neste estudo, foi constatado o efeito co-solvência mesmo para a menor fração de volume de etanol na fase aquosa testada, que foi de 0,009. Com esta fração de volume de etanol, houve um aumento da solubilidade aquosa dos solutos, previsto pelo modelo log-linear de 1,5; 2,8 e 3,6% para o benzeno, tolueno e xilenos, respectivamente, enquanto que, com 0,158 (fração máxima de volume de etanol aquoso analisada neste estudo), o aumento da solubilidade dos solutos, previsto pelo UNIFAC foi de 177,9; 264,2 e 392,3% para o benzeno, tolueno e xilenos, respectivamente. O efeito co-solvente foi maior para o composto mais hidrofóbico o xileno, seguido pelo tolueno e benzeno. Estes resultados indicam que um percentual alto de etanol pode aumentar potencialmente a solubilidade dos solutos BTX em um derramamento de gasolina em tanques de depósitos subterrâneos no ambiente aquático.

O aumento da solubilidade em água é um fator importante, influenciado pelo efeito co-solvente no meio ambiente. O solvente examinado neste estudo, o etanol, é altamente solúvel em água. Assim, em uma pluma formada na água subterrânea, este composto moverá em uma distância mais longa e em uma proporção mais rápida do que os constituintes menos solúveis da gasolina. Desta forma, num derramamento de gasolina misturada com etanol, quando monitorado, o etanol pode ser usado como um indicador de contaminação do lençol freático.

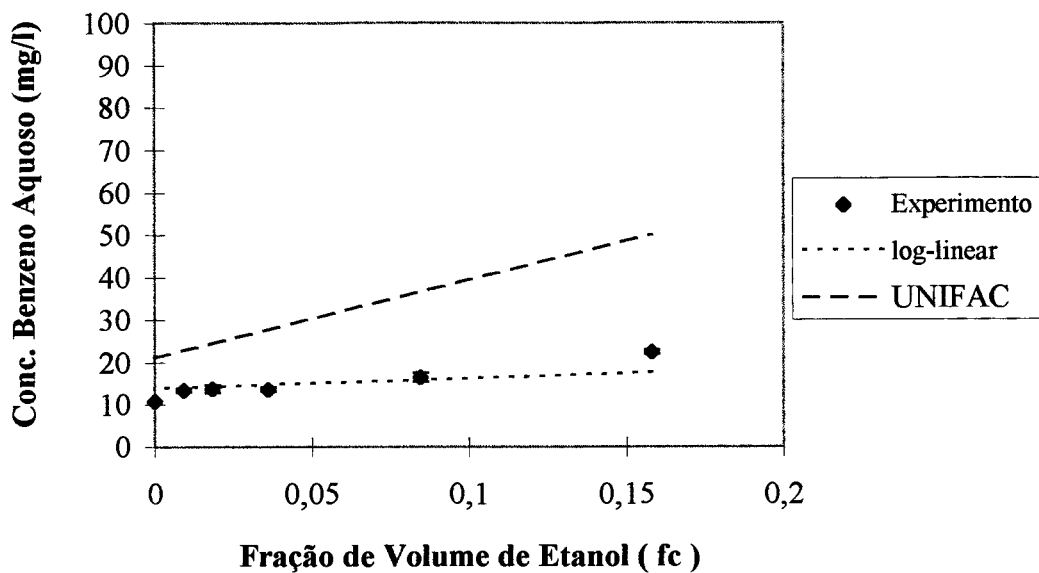


Figura 4.16 Concentração Aquosa do benzeno no sistema gasolina-etanol-água.

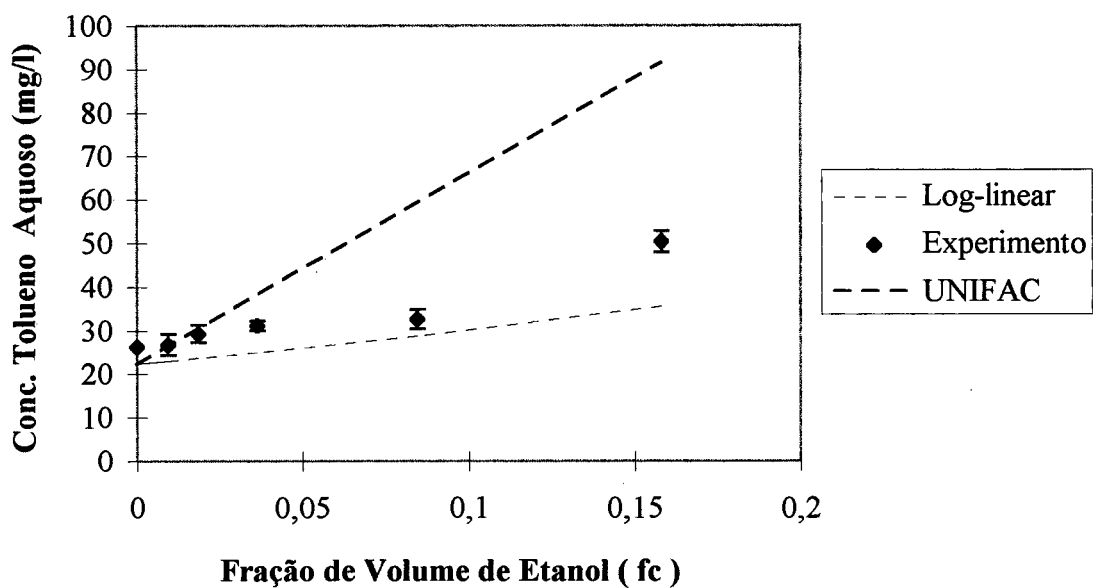


Figura 4.17 Concentração Aquosa do Tolueno no sistema gasolina-etanol-água.

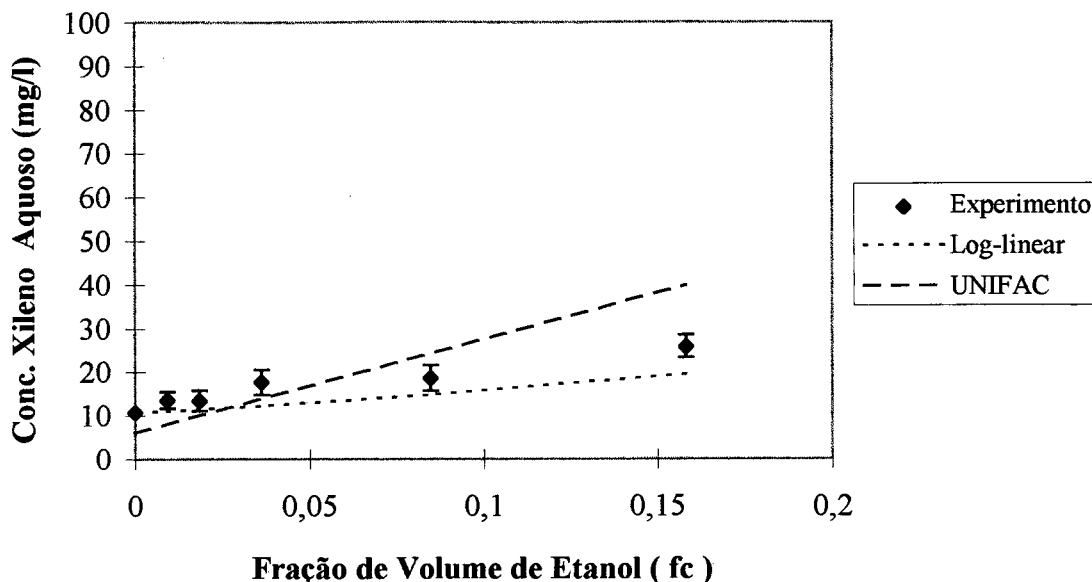


Figura 4.18 Concentração Aquosa dos Xilenos no sistema gasolina-etanol-água.

4.7 Comparação dos modelos UNIFAC e log-linear. Cálculos das Análises de Erros.

Uma análise de erros foi utilizada para avaliar a capacidade relativa dos dois modelos (log-linear e UNIFAC) de preverem a solubilidade dos solutos (benzeno, tolueno e xilenos) em um sistema gasolina-etanol-água. Estes erros determinam qual dos dois modelos é o mais adequado para analisar os dados experimentais obtidos. O procedimento utilizado para analisar os erros é descrito no capítulo 3.4, e os erros analisados foram: a inclinação e a exatidão, nos quais 100% representa uma previsão perfeita.

Os erros analisados foram obtidos a partir das equações 3.4 e 3.6, para os dois modelos, os quais são listados na tabela 4.5. Os resultados mostraram que os dois modelos obtiveram pouca diferenças para os três solutos do sistema investigado, e que o modelo log-linear obteve o melhor resultado, tanto para a inclinação, quanto para a exatidão. Os dados utilizados para determinar o modelo log-linear foram obtidos a partir dos valores experimentais das solubilidades aquosas dos solutos, e foi assumido que todo o etanol estava presente na fase aquosa. Para a determinação do modelo

UNIFAC não foram usados os valores experimentais, as previsões foram feitas a partir dos dados da composição da gasolina e os resultados deste modelo mostraram que o etanol não estava presente somente na fase aquosa, por isso é que o modelo log-linear obteve o melhor resultado se comparado com os resultados experimentais obtidos. Na resolução deste trabalho foi assumido que todo o etanol existente no sistema, depois do equilíbrio, estaria na fase aquosa. Dada a simplicidade do modelo log-linear esta é a técnica mais simples a ser aplicada se forem conhecidos os dados experimentais de solubilidade solvente/água.

Tabela 4.5 Erros analisados para as solubilidades previstas dos solutos em um sistema gasolina-etanol-água.

Solutos	UNI FAC		Log- Linear	
	Inclinação (%)	Exatidão (%)	Inclinação (%)	Exatidão (%)
Benzeno	197,50	529,50	102,90	107,40
Tolueno	124,50	171,14	81,80	163,70
Xilenos	88,20	136,20	87,40	139,16
Total	129,40	298,90	90,27	154,38

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Este estudo analisou o efeito co-solvência causado pela mistura de etanol à gasolina comercializada no Brasil. Os experimentos foram realizados utilizando-se compostos hidrocarbonetos monoaromáticos puros e gasolina com e sem etanol.

As principais conclusões obtidas foram:

- os resultados obtidos experimentalmente com os compostos BTX puros mostraram o efeito co-solvência, mesmo na presença de apenas 1% de etanol. O aumento das solubilidades dos BTX com 1% de etanol foram de 3,5; 5,0 e 11,2% para o benzeno, tolueno e *o*-xileno, respectivamente. Com 22% de etanol as solubilidades dos BTX excederam a solubilidade em água pura em 43,3; 82,6 e 161,0% para o benzeno, tolueno e *o*-xileno, respectivamente. Os resultados mostraram, que o efeito co-solvência foi maior para o composto mais hidrofóbico o *o*-xileno, seguido pelo tolueno e bezeno;
- os experimentos com a gasolina pura (GP) foram feitos em proporções variadas de V_w/V_g , para analisar a solubilização dos compostos BTX. Praticamente não houve variação no comportamento deste compostos, à medida que aumentava o volume da fase aquosa (V_w) as concentrações dos compostos BTX mantiveram-se constantes. Para o

benzeno a concentração na proporção 20:1 foi de 10,56 mg/l e na proporção 1:1 foi de 10,79 mg/l;

- os resultados dos experimentos com a gasolina comercial brasileira (GCB) foram obtidos em proporções variadas de água-gasolina (V_w/V_g), afim de analisar o aumento da solubilidade na presença de diferentes concentrações de etanol. Na proporção de 2:1 a fração de volume de etanol foi de 0,0184 e o aumento das solubilidades dos BTX foram de: 27,4; 11,5 e 26,8% para o benzeno, tolueno e xilenos, respectivamente. Na proporção de 1:1 a fração de volume de etanol foi de 0,158, o aumento das solubilidades dos BTX foram de: 106,9; 91,8 e 140,7% para o benzeno, tolueno e xilenos.

Os modelos log-linear e UNIFAC foram utilizados para simular o efeito do aumento da solubilidade dos hidrocarbonetos monoaromáticos BTX em presença de etanol. O modelo log-linear foi superior ao modelo UNIFAC na simulação dos resultados experimentais na faixa de concentração de etanol estudada que foi de 0 a 15,8%. O modelo UNIFAC não é adequado para frações de etanol superiores a 10%. As análises de erro mostraram que o modelo log-linear representou com bastante precisão (98%), o efeito co-solvência. A exatidão global do modelo não foi maior em função da previsão da solubilidade inicial dos compostos BTX sem a presença de etanol. Dada a simplicidade de utilização do modelo log-linear, ele pode ser utilizado na previsão da solubilização de constituintes da gasolina em presença de etanol.

Os resultados deste estudo indicaram que o etanol pode ser uma ameaça às águas subterrâneas de abastecimentos, devido a sua habilidade em aumentar a concentração inicial dos contaminantes a partir de um derramamento ou escapamento de tanques de armazenamento de combustível para o lençol freático. Provavelmente, plumas de BTX

terão concentrações muito maiores em derramamento de gasolina misturada com etanol do que em derramamento de gasolina pura.

Como recomendações para trabalhos futuros citariamos:

- estudo do efeito do etanol no coeficiente de partição solo/água.
- estudo do efeito do etanol na solubilização de outros combustíveis como óleo diesel que por ficarem próximos dos tanques de álcool, podem também sofrer o efeito co-solvência;
- avaliação dos reais níveis de concentração de etanol em águas subterrâneas contaminadas por derramamentos de gasolina;
- avaliação do efeito co-solvência para outros tipos de gasolina disponíveis no mercado como a gasolina aditivada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

ABRAMS, D.S. & PRAUSNITZ, J.M.. *Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures. A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly and Completely Miscible Systems*. AIChEJ. 1975, Vol. 21, pp. 116-128.

ARBUCKLE, W.B.. *Estimating Activity Coefficients for Use in Calculating Environmental Parameters*. Environ. Sci. Technol. 1983, Vol. 17, pp. 537-542.

API. *Guide for Assessing and Remediating Petroleum Hydrocarbons in Soils*, American Petroleum Institute, Washington, D.C., EUA. 1993.

BANERJEE, S. *Solubility of Organic Mixtures in Water*. Environ. Sci. Technol. 1984, Vol. 18, pp. 587 - 591.

BANERJEE, S. & YALKOWSKY, S.H. *Cosolvent-Induced Solubilization of Hydrophobic Compounds into Water*. Anal. Chem. 1988, Vol. 60, pp 2153-2155.

BARKER, J. F.; HUBBARD, C. E.; LEMON, L. A . and VOORO, K. A. *In Hydrocarbon Contaminated Soils and Groundwater*. Calabrese, E. J., Kosteki, P. T., Chapter 7, 1977, pp. 103 - 113.

BRASIL. Presidência da República - Secretaria de Planejamento. Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. *Avaliação Tecnológica do Alcool Etilico*. Brasília. 1979

- BRATBERG, D. & HOPKINS, L. *Risk Based Corrective Action and Risk Assessment Procedures in the United States: a 1995 Survey*. Proceedings of the 1995 Petroleum Hydrocarbon and Organic Chemical in Ground Water: Prevention, Detection, and Restoration Conference, Houston, Texas. 1995, p. 25 - 31.
- BURRIS, D. R. & MACINTYRE, G. W. *Solution of Hydrocarbons in a Hydrocarbon - Water System with Changing Phase Composition due to Evaporation*. Environ. Sci. Technol., 1986, Vol. 20, No. 3, pp. 296 - 298.
- CASTELLAN, G. W. *Físico-Química - Equilibrio entre Fases Condensadas*. Tradução /de/ Luiz Carlos Guimarães. Volume 1, Rio de Janeiro, Livros - Técnicos Científicos, 1978, pp. 342 - 373.
- CHIOU, C.T.; MALCOLM, R.L.; BRINTON, T.I.; KILE, D.E. *Water Solubility Enhancement of Some Organic Pollutants and Pesticides by Dissolved Humic and Fulvic Acids*. Environ. Sci. Technol., 1986, V. 20, No. 5, pp. 502 - 508.
- CHIOU, C.T.; KILE, D.E.; BRINTON, T.I.; MALCOLM, R.L.; LEENHEER, J.A. *A Comparison of Water Solubility Enhancements of Organic Solutes by Aquatic Humic Materials and Commercial Humic Acids*. Environ. Sci. Technol., 1987, V. 21, No. 12, pp. 1231 - 1234.
- CLINE, P.V.; DELFINO, J.J.; RAO, P.S.C. *Partitioning of Aromatic Constituents into Water from Gasoline and Other Complex Solvent Mixture*. Environ. Sci. Technol. 1991, Vol. 25, pp. 914 - 920.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. *Introdução a Métodos Cromatográficos*. 5ª Edição, Campinas: Editora UNICAMP. 1993.

CORSEUIL, H.X. & ALVAREZ, P.J.J. *Natural Bioremediation Perspective for BTX-Contaminated Groundwater in Brazil*. *Wat. Sci. Tech.*, 1996, 34 (7-8): 311-318.

CORSEUIL, H.X. & ALVAREZ, P.J.J. *Implications of the Presence of Ethanol on Intrinsic Bioremediation of BTX Plumes in Brazil*. *Hazardous Materials* 1996, 13 (2): 213-221.

DONBALDSON, C.R.; BARKER, J.F.; CHATZIS, I. *Subsurface Fate and Transport of a Methanol/Gasoline Blend (M85)*. Health and Environmental Sciences. Institute for Groundwater Research University of Waterloo, Canada. API - Publication Number 4569. 1994.

EL-ZOOBI, M.A.; RUCH, G.E.; GROVES, F.R. *Effect of Cosolvents on Hydrocarbon Partition Coefficients for Hydrocarbon Mixtures and Water*. *Environ. Sci. Technol.* 1990, Vol. 24, pp. 1332-1338.

ENFIELD, C.G.; BENGTTSSON, G.; LINDQUIST, R. 1989. *Influence of Macromolecules on Chemical Transport*. *Environ. Sci. Technol.* 1989, V. 23, No. 10, pp. 1278 - 1286.

FERNANDES, M e CORSEUIL, H.X. *Contaminação de Águas Subterrâneas por Derramamento de Gasolina: Efeito Co-solvência*. 3º Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (SIBESA), Gramado, junho 1996.

FOSTER, S.; VENTURA, M.; HIRATA, R. *Poluição das Águas Subterrâneas: um documento executivo da situação da América Latina e Caribe com relação ao abastecimento de água potável* - São Paulo: Instituto Geológico. 1993.

FREDENSLUND, A.A.; JONES, R.L.; PRAUSNITZ, J.M. *Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures*. *AIChE J.* 1975, Vol. 21, No. 6, pp. 1086-1099.

FU, J.K. & LUTHY, R.G. *Aromatic Compound Solubility in Solvent-Water Mixture*. *J. Env. Eng.*, 1986^a, Vol. 112, No. 2, pp. 238-345.

FU, J.K. & LUTHY, R.G. *Effect of Organic Solvent on Sorption of Aromatic Solutes in Soils*. *J. Env. Eng.* 1986b, V. 112, no. 2, pp. 346 - 366.

GROVES, F.R.; Jr. *Effect of Cosolvents on the Solubility of Hydrocarbons in Water*. *Environmental Sciences Technologic*. 1988, Vol. 22, No. 3, pp. 282 - 286.

GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. *Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension II*, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1981.

HERMANN, E.S. & POWER, E.S. *The Dissolution of BTX Compounds from Oxygenated Gasoline*. Division of Environmental Chemistry Preprints of Extended Abstracts: Vol 36 (1), New York 13699, 1996, pp 221 - 224.

HOWARD, P.H. *Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals*. 1990, Vol. I and II, Lewis Publishers, Inc, Chelsea, MI.

JUDY, C.I.; PONTIKOS, N.; ACREE, W.E. *Solubility in Binary Solvent Systems: Comparison of Predictive Equations Derived from the NIBS Model*. J Chem. Eng. Data. 1987, Vol 32, pp. 60-62.

LANGMUIR, I. *The Distribution and Orientation of Molecules*. Third Colloid Symposium Monograph, The Chemical Catalog Company, Inc., New York. 1925

LEINONEM, P.J. & MACKAY, D. *Multicomponent Solubility of Hydrocarbons in Water*. Can. J. Chem. Eng. 1973, V. 51, pp. 230 - 233.

LETCHER, T. M.; HEYWARD, C.; WOOTTON, S. and SHUTTLEWORTH, B. *Ternary Phase Diagrams for Gasoline-Water-Alcohol Mixtures*. Fuel, 1986, Vol. 65, pp. 891 - 894.

LYMAN, W.J.; REEHL, W.F.; ROSENBLATT, D.H. *Solubility in Various Solvents*. *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*. Eds., McGraw-Hill Book Company, New York. 1982.

MACKAY, D.M.; ROBERTS, P.V.; CHERRY, J.A. *Transport of Organic Contaminants in Groundwater. Distribution and Fate of Chemicals in Sand and Gravel Aquifers*. Environ. Sci. Technol. 1985, Vol. 19. No. 5, pp. 384 - 392.

MACKAY, D.M. & CHERRY, J.A. *Groundwater Contamination: Pump-and-treat Remediation*. Environ. Sci. Technol. 1989, Vol. 23, pp. 630.

MIHELICIC, J.R. *Modeling the Potential Effect of Additives on Enhancing the Solubility of Aromatic Solutes Contained in Gasoline*. Groundwater Monitoring and Remediation, 1990, pp. 132 - 137.

MORAES, J. R. *Manual do Álcool Carburante* - Confederação Nacional da Indústria - CNI - Departamento de Assistência à Média e Pequena Indústria. 1987.

MORRIS, K.R.; ABRAMOWITZ, R.; PINAL, R.; DAVIS, P.; YALKOWSKY, S.H. *Solubility of Aromatic Pollutants in Mixed Solvents*. Chemosphere, 1988, Vol. 17, N° 2, pp 285-298.

MUKHOPADHYAY, M. & DONGAOUJAR, K.R. *Prediction of Liquid-Liquid Equilibriums in Multicomponent Aromatics Extration Systems by Use of the UNIFAC Group Contribution Model*. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 1983, V. 22, pp. 521.

MUNZ, C. & ROBERTS, P.V. *Effects of Solute Concentration and Cosolvents on the Aqueous Activity Coefficient of Halogenated Hydrocarbons*. Environ. Sci. Technol. 1986, Vol 20, pp. 830-836.

NILSON, G. *Poluição das Águas Subterrâneas e do Solo Causada por Vazamentos em Postos de Abastecimentos*. Waterloo Hydrogeologic, Canada. 1995.

NOVAK, J.P.; MATOUS, J.; PICK, J. *Studies in Modern Thermodynamics - Liquid-Liquid Equilibria*. Institute of Chemical Technology, Prague, Czechoslovakia. Elsevier. 1987.

PILLA, L. Físico-Química. *Equilíbrio em Sistemas Ternário*. Livro Técnico e Científico, 2v. Rio de Janeiro, 1980, pp. 707 - 723.

POULSEN, M.; LEMON, L.; BARKER, J.F. *Dissolution of Monoaromatic Hydrocarbons into Groundwater from Gasoline - Oxigente Mixtures*. Environ. Sci. Technol. 1992, Vol. 26, pp- 2483-2489.

PRAUSNITZ, J.; ANDERSON, T.; GRENS, E.; ECKERT, C.; HSIEH, R.; O'Connell, J. *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria*. Prentice - Hall: Englewood Cliffs, NJ. 1980.

RAHMAN, M.; MIKITENKO, P.; ASSELINEAU, L. *Predictive Simulation of the Solvent Extraction of Aromatics from Middle Distillates*. Chem. Eng. Sci. 1984, V. 39, pp. 1543.

SANEMASA, I.; MIYAZAKI, Y.; ARAKAWA, S.; KUMAMARU, M.; DEGUGHI, T. *The Solubility of Benzene - Hydrocarbon Binary Mixtures in Water*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1987, V. 60, pp. 517 - 523.

SIENKO, M & PLANE, R. *Chemistry, Second Edition, International Student Edition*. 1961.

STALKUP, F. I.; Jr. *Miscible Displacement*. Monograph Volume 8, Henry Doherty Series, Society of Petroleum Engineers, New York, NY. 1983.

THIEM, S.M.; KRUMME, M.L.; SMITH, L.R.; TIEDJE, J.M. *Use of Molecular Techniques to Evaluate the Survival of a Microorganism Injected into an Aquifer*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 60(4): 1059 - 1067. 1994.

WILLIAMS, N.A. & AMIDON, G.L. *Excess Free Energy Approach to the Estimation of Solubility in Mixed Solvent Systems III: Ethanol-Propylene Glycol-Water Mixture*. *Journal Pharmaceutical Sciences*, 1984, Vol. 73, No. 1, pp. 18-23.

YALKOWSKY, S.H. & ROSEMAN, T. *In Techniques of Solubilization of Drugs*. Yalkowsky, S. H., Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1981, pp 91-134.

APÊNDICE A

Resultados de análise das amostras de gasolina pura (GP) e gasolina comercial brasileira (GCB)



Resultados de análise das amostras 1685/95 e 1687/95

Origem: REDUC

Composição:

1685/95 = Nafta Craqueada aditivada com antioxidante

1687/95 = 1685/95 com 22 %vol. de álcool etílico anidro combustível (AEAC)

Amostra	1685/95 (sem AEAC)	1687/95 (com AEAC)
Teor de álcool, %vcl.	-	22
Densidade 20/4°C	0,7510	-
Destilação		
PIE, °C	39,0	-
10% recup., °C	56,5	-
50% recup., °C	109,0	-
90% recup., °C	187,0	-
PFE, °C	210,0	-
Recuperado, %vol.	97,0	-
Resíduo, %vol.	1,3	-
Corrosividade ao cobre	1B	-
Cor ASTM	L0,5	L0,5
Goma Potencial, mg/100mL	87	197

CENPES/DIPROD/SECOPE
SET/95

Resultados do PIANIO: (063M848 0)

	ATE C5	C6	C7	C8	C9	C10+	TOTAL
PARAF. NORMAIS	1.45447	0.59327	0.35757	0.45024	0.20749	0.54895	3.51231
PARAF. C 1 RAM	4.59040	2.93010	1.89759	1.20870	1.05953	1.65039	13.2373
PARAF. C + 1 R	0.00101	0.43715	0.85471	1.16342	0.17023	0.30016	2.73258
OLEFIN NORMAIS	0.15559	2.05479	0.69320	2.52518	0.67768	0.25934	14.3325
OLEFIN C 1 RAM	7.54505	5.75947	3.75705	0.31728	0.00000	0.00000	17.4738
OLEFIN C + 1 R	0.00600	0.39419	0.97301	1.17143	0.16821	0.00000	2.61634
NAFTENICOS OLE	0.71112	1.85845	1.11503	0.39081	0.31930	0.07655	4.48127
NAFTENICOS PAR	0.15612	1.42325	1.73147	1.63017	1.27115	0.47341	6.74557
AROMATICOS		0.61241	3.39705	7.77800	9.10959	10.0997	31.4967
NAO IDENTIFIC							3.20508

ETIL BENZENO=1.17800
 META XILENO =3.41700
 PARA XILENO =1.28000
 ORTO XILENO =1.34700
 RON ANDERSON=97.4629
 MON OTER =78.7649
 MON ANDERSON=79.0537

tag:069M848 destino:AAE_CROM tipo:050178
 PIANIO up:AAE cor:000 test:00
 quantidade: 2 ml data: 22/09/95 dq: 251.008.0
 d1685/95

AMOSTRAS DE GASOLINA DIPROD/SECOPE - ALCHORNE

GRUPOS DE ANDERSON:

G01=0.01385 G02=0.00478 G03=0.02472 G04=0.04329 G05=0.03303 G06=0.01018 G07=0.10607 G08=0.03461 G09=0.01531
 G10=0.00610 G11=0.07760 G12=0.00630 G13=0.03068 G14=0.02141 G15=0.03412 G16=0.00368 G17=0.06507 G18=0.04008
 G19=0.01293 G20=0.01633 G21=0.02671 G22=0.00463 G23=0.02317 G24=0.01220 G25=0.00348 G26=0.04866 G27=0.01343
 G28=0.01913 G29=0.00865 G30=0.09922 G31=0.14058

NOME	RT	NOME	RT	NOME	RT	NOME	RT	NOME	RT
ETANO	*****	ETENO	*****	PROPANO	*****	PROPENO	*****	ISO-BUTAN	4.8800
IC4=+1C4=	5.4000	N-BUTANO	5.6600	T2C4=	5.9700	NEO-PENTA	6.1500	C2C4=	6.4500
3M1C4=	7.8700	ISO-PENTA	8.9200	14C5=	*****	1C5=	10.000	2M1C4=	10.580
N-PENTANO	10.950	2M13C4	11.310	T2C5=	11.750	33DM1C4=	12.220	C2C5=	12.490
2M2C4=	13.030	T13C5=	13.260	13CY-C5=	14.230	22DMC4+C5	14.720	CY-C5=	16.740
4M1C5=+3M	17.670	CY-C5	18.090	23DMC4	18.620	23DM1C4=	18.920	4MC2C5=	19.240
2MC5 (*)	19.400	4MT2C5=	19.680	#3MC5 (*)	21.120	2M1C5=	21.900	1C6=	22.040
NI	*****	2ET1C4=	*****	C3C6=	23.490	N-HEXANO	23.560	T3C6=	24.010
T2C6=+2M1	24.340	2MC2C5=3M	24.660	44DM1C5=	24.820	3MC2C5=	25.240	C2C6=	25.500
3MT2C5=	26.390	M-CY-C5	26.730	44DMT2C5=	27.230	23DM2C4=	27.660	24DMC5	27.960
2M1T3C5=	28.190	223TMC4	*****	CY-C6=	28.950	C7=	*****	C7=	30.100
CY-C6=	*****	24DM1C5=	30.760	BENZENO	30.960	M-CYC5=	31.180	3M1C6=	32.000
33DMC5+3M	32.530	CY-C6	32.660	24DM2C5=+	33.160	CY-C7=	33.430	CY-C7=	33.550
CY-C7=	33.690	3E2C5=	33.860	4M1C6=	34.060	4M2C6=	34.470	2MC6 (*)	34.720
23DMC5	34.940	CYC6=	*****	3MC6 (*)	35.840	C13DMC7C5	36.310	T13DM-CYC	36.670
T12DM-CYC	37.050	3EC5	37.160	2M1C6=	37.270	12DM-CYC5	37.500	1C7=	*****
2E1C5=	37.660	44DM-CYC5	38.060	CY-C7=	38.300	C3M3C6=	38.470	33DM14C5=	38.770
CT3C7=	39.000	N-HEPTANO	39.240	3C7=+2M2C	39.370	2M3C6=	39.540	T3M3C6=	39.690
T2C7=	39.930	3E2C5=	40.040	15DM-CYC5	40.190	C3M2C6=	40.470	CY-C7=	40.750
C2C7=	40.950	CY-C7=	41.140	#M-CYC6	41.300	NI	*****	113TM-CYC	41.890
22DMC6	*****	CY-C8=	42.590	CY-C8=	42.820	E-CYC5	43.020	C8=	43.260
C8=	43.340	25DMC6	43.580	24DMC6	43.780	CY-C8=	44.000	1T2C4TM-C	44.290
C8=	*****	CY-C7=	44.710	C8=	45.160	1T2C3TM-C	45.290	C8=+233TM	45.500
CY-C8=	45.650	C22DM3C6=	45.870	TOLUENO	46.130	3E2M1C5=+	46.640	C8=	*****
3E2MC5+C8	47.080	112TMCYC5	47.340	CY-C7=	47.530	C8=	47.670	2MC7 (*)	48.230
4MC7	48.410	34DMC6	48.500	1C2T4TM-C	48.930	C8=	49.070	3MC7+T140	49.200

SAATCHI & SAATCHI
 11, RUE DE LA HARPE, 75006 PARIS

NOME	RT	NOME	RT	NOME	RT	NOME	RT	NOME	RT
10273TM-C	49.320	17-C8==	49.660	C8=	49.840	NI	*****	11DM-CYC6	50.330
T1E2M-CYC	50.630	C1E3M-CYC	50.890	NI	51.070	T1E2M-CYC	51.180	CY-C8+C3=	51.590
CY-C8+C3=	51.760	CY-C8-C8=	*****	T4C8=	52.020	C8=	52.340	10203TM-C	52.600
#N-CC*ANO	52.750	T3C8=	53.230	234TM14C6	53.330	C4C8=	53.590	CY-C8=	53.650
C2C8=	54.260	C8=	54.510	1E2M-CYC5	55.300	C8=	55.110	CY-C8=	*****
CY-C8=	55.430	NI	*****	C12DM-CYC	55.690	34C8C7	55.840	NC3-CYC5-	56.340
CY-C8+C3=	56.570	25DMC7	56.700	CY-C9	56.830	35DM3C7=	56.970	NI	*****
113TM-CYC	57.500	25DMC7	57.750	CY-C9+33D	57.890	CY-C9	58.060	NI	58.330
C9=	*****	ETIL-BENZ	58.580	124TM-CYC	58.880	CY-C9	59.150	CY-C9	59.420
M-XILENO	59.670	P-XILENO	59.770	ISO-C9+CY	*****	CY-C9	60.180	C9=+P-C9	60.420
CY-C9+C9=	60.600	4MC8	60.770	2MC8	60.880	C9=	*****	CY-C9	61.160
C9=	*****	3MC8+CY-C	61.570	CY-C9	61.850	#O-XILENO	62.050	CY-C9	62.690
1E4M-CYC6	62.810	CY-C9+CY-	62.980	CY-C9	63.220	1C9=	63.320	NI	*****
C9=	*****	C9=	63.490	C9=	*****	N-NONANO	63.720	C9=	63.890
NI	64.070	CY-C9	64.170	NI	*****	IC3-BENZE	64.350	NI	*****
2C9=	64.630	NI	*****	NI	*****	P-C10	65.350	CY-C9=	65.560
CY-C9=	65.850	CY-C10=	65.980	P-C10+CY-	66.130	C10=	66.640	P-C10+CY-	66.770
CY-C9=	67.160	NI	*****	26DMC8	67.560	NI	*****	CY-C10	*****
NC3-BENZE	67.970	CY-C10	68.190	C10=	68.400	M-ETTOLUE	68.660	P-ETTOLUE	68.820
135M-BENZ	69.290	P-C10	69.580	P-C10	69.710	P-C10	69.850	O-ETTOLUE	70.070
C10=	70.350	3MC9	70.590	CY-C10	70.790	CY-C10=	71.100	124TMBENZ	71.350
CY-C10	71.670	1C10=	71.780	CY-C10	72.010	NI	*****	C10=	72.330
CY-C10	72.420	N-DECANO	72.740	T2C10=	72.920	123TM-BZ+	73.400	1M4IC3-BE	73.720
P-C11	73.880	INDANO+CY	74.220	P-C11	74.520	INDENO	74.660	P-C11+CY-	74.790
CY-C10	75.030	CY-C11	75.260	CY-C11+13	75.410	1MC3-BENZ	75.610	1M4C3-BZ+	75.880
1E35DM-BE	76.070	14DE-BENZ	76.270	P-C11	76.520	1M2C3-BEN	76.690	5MC10+CY-	76.870

NOME	RT	NOME	RT	NOME	RT	NOME	RT	NOME	RT
NI	77.080	4MC10+CY-	*****	P-C11	77.380	14DM2E-BZ	*****	13DM4E-BZ	77.510
3MC10	77.740	12DM4E-BZ	77.910	NI	78.080	C10=	78.220	13DM2E-BZ	78.330
NI	78.480	NI	*****	CY-C11	78.880	CY-C11	78.980	SECC5-BEN	79.080
12DM3E-BE	79.230	N-UNDECAN	79.580	CY-C11	79.690	A-C11	79.860	1245TETM-	80.030
1235TETM-	80.250	A-C10+P-C	80.630	P-C12	*****	NI	*****	2M-INDANO	81.350
A-C11	81.530	A-C11	81.720	A-C11	81.820	1M-INDANO	81.990	1234TETM-	82.200
A-C11	82.510	A-C11	82.760	A-C11	83.020	A-C11	83.110	NI	83.250
2MC11	83.530	NAFTALENO	83.840	3MC11+P-C	84.110	DM-INDANO	84.380	DM-INDANO	84.500
DM-INDANO	84.800	A-C11+1C1	85.030	NI	*****	A-C11	*****	N-DOCECAN	85.740
P-C13	86.460	A-C12	86.840	A-C11	87.340	A-C11	87.500	A-C11	87.840
A-C11	88.130	A-C11	88.670	A-C11	*****	A-C11	89.710	A-C11	*****
P-C13	90.350	A-C12	91.170	A-C12	90.900	2M-NAFTAL	91.930	A-C12	92.640
1M-NAFTAL	93.290								

SAATCHI & SAATCHI
 11, RUE DE LA HARPE, 75006 PARIS

nome	RT	area	nome	RT	area	nome	RT	area	nome	RT	area
ETANO	2.97	0.00000	24DM1C5=	30.7	0.07700	C8=	45.1	0.01700	CY-C9	58.0	0.11200
ETENO	3.48	0.00000	BENZENO	30.9	0.60800	1T2C3TM-C	45.2	0.08600	NI	58.3	0.03800
PROPANO	3.59	0.00000	M-CYC5=	31.1	1.67600	C9=+233TM	45.5	0.14200	C9=	58.4	0.00900
PROPENO	4.00	0.00000	3M1C6=	32.0	0.10300	CY-C8=	45.5	0.13500	ETIL-BENZ	58.5	1.17300
ISO-BUTAN	4.33	0.28900	33DMC5+3M	32.5	0.07100	C22DM3C6=	45.8	0.75800	124TM-CYC	58.8	0.15500
1C4=+1C4=	5.40	1.04800	CY-C6	32.5	0.10000	TOLUENO	46.1	3.38900	CY-C9	59.1	0.09400
N-BUTANO	5.55	0.45100	24DM2C5=	33.1	0.24200	3E2M-C5=+	46.3	0.31500	CY-C9	59.4	0.08700
T2C4=	5.97	1.01700	CY-C7=	33.4	0.32700	C8=	46.3	0.00000	M-XILENO	59.6	3.41700
NEO-PENTA	5.95	3.30100	CY-C7=	33.5	0.33300	3E2M-C5+C8	47.0	0.25700	P-XILENO	59.7	1.26000
C2C4=	5.45	0.95500	CY-C7=	33.5	0.33300	112TM-CYC5	47.3	0.13600	ISO-C9+CY	60.0	0.00000
3M1C4=	7.37	0.41300	3E2C5=	33.3	0.27500	CY-C7=	47.5	0.34200	CY-C9	60.1	0.09800
ISO-PENTA	8.92	4.17900	4M1C6=	34.0	0.07700	C8=	47.6	0.13800	C9=+P-C9	60.4	0.16600
14C5==	9.51	0.00000	4M2C6=	34.4	0.33100	2MC7 (*)	48.2	0.52200	CY-C9+C9=	60.6	0.05300
1C5=	10.0	1.05100	2MC6 (*)	34.7	1.07700	4MC7	48.4	0.18000	4MC8	60.7	0.15900
2M1C4=	10.5	2.13700	23DMC5	34.9	0.22900	34CMC6	48.6	0.16100	2MC8	60.8	0.34800
N-PENTANO	10.9	0.98300	CYC6=	35.1	0.00000	102TM-C	48.9	0.09900	C9=	60.9	0.00000
2M13C4	11.3	0.17800	3MC6 (*)	35.3	0.76100	C8=	49.0	0.11600	CY-C9	61.1	0.04100
T2C5=	11.7	2.44600	C13DMC7C5	36.3	0.54900	2MC7-T140	49.2	0.49800	C9=	61.4	0.00000
33DM1C4=	12.2	0.93000	T13DM-CYC	36.5	0.36100	102TM-C	49.3	0.19500	3MC8+CY-C	61.5	0.37900
C2C5=	12.4	1.38100	T12DM-CYC	37.0	0.23100	11-C8==	49.5	0.03100	CY-C9	61.8	0.05200
2M2C4=	13.0	3.81500	3EC5	37.1	0.03600	C8=	49.8	0.04500	#O-XILENO	62.0	1.84700
T13C5==	13.2	0.16300	2M1C6=	37.2	0.26200	NI	49.8	0.30000	CY-C9	62.6	0.13600
13CY-C5==	14.2	0.08300	12DM-CYC5	37.5	0.38400	11DM-CYC6	50.3	0.01400	1E4M-CYC6	62.8	0.15700
22DMC4+C5	14.7	0.10100	1C7=	37.5	0.00000	T1E3M-CYC	50.5	0.35900	CY-C9+CY-	62.9	0.13900
CY-C5=	16.7	0.62300	2E1C5=	37.6	0.20500	C1E3M-CYC	50.8	0.26700	CY-C9	63.2	0.08600
4M1C5=+3M	17.6	0.41600	44DM-CYC5	38.0	0.02900	NI	51.0	0.07500	1C9=	63.3	0.04300
CY-C5	18.0	0.15500	CY-C7=	38.3	0.00800	T1E2M-CYC	51.1	0.11800	NI	63.3	0.00000
23DMC4	18.6	0.43400	C3M3C6=	38.4	0.18100	CY-C8+C8=	51.5	0.16400	C9=	63.4	0.00000
23DM1C4=	18.9	0.26400	33DM14C5=	38.7	0.46600	CY-C8+C8=	51.7	0.26500	C9=	63.4	0.06800
4MC2C5=	19.2	0.15000	CT3C7=	39.0	0.88200	CY-C8-C8=	51.8	0.00000	C9=	63.5	0.00000
2MC5 (*)	19.4	1.78000	N-HEPTANO	39.2	0.35500	T4C8=	52.0	0.18500	N-NONANO	63.7	0.20600
4MT2C5=	19.6	0.43200	3C7=+2M2C	39.3	0.40800	C8=	52.3	0.54300	C9=	63.8	0.13300
#3MC5 (*)	21.1	1.12900	2M3C6=	39.5	0.43000	1C2C3TM-C	52.6	0.31700	NI	64.0	0.14200
2M1C5=	21.9	0.75900	T3M3C6=	39.6	0.33800	#N-OCTANO	52.7	0.44700	CY-C9	64.1	0.03700
1C6=	22.0	0.46700	T2C7=	39.9	0.41500	T2C8=	53.2	0.27500	NI	64.2	0.00000
NI	22.9	0.00000	3E2C5=	40.0	0.14900	234TM14C5	53.3	0.40500	IC3-BENZE	64.3	0.19100
2E1C4=	22.9	0.00000	15DM-CYC5	40.1	0.40100	C4C9=	53.6	0.14500	NI	64.4	0.00000
C3C6=	23.4	0.25200	C3M2C6=	40.4	0.35100	CY-C8=	53.8	0.04600	2C9=	64.6	0.18600
N-HEXANO	23.5	0.58900	CY-C7=	40.7	0.06000	C2C8=	54.2	0.15700	NI	-0.2	0.00000
T3C6=	24.0	0.72000	C2C7=	40.9	0.36000	C8=	54.5	0.01500	NI	-0.2	0.00000
T2C5=+2M1	24.3	1.49900	CY-C7=	41.1	0.07700	1E2M-CYC5	55.0	0.07000	P-C10	65.3	0.11000
2MC2C5=3M	24.6	1.12700	#M-CYC6	41.3	0.79000	C8=	55.1	0.08400	CY-C9=	65.5	0.03600
44DM1C5=	24.8	0.16200	NI	41.4	0.00000	CY-C8=	55.1	0.00000	CY-C9=	65.8	0.02400
3MC2C5=	25.2	0.00800	113TM-CYC	41.8	0.07700	CY-C8=	55.4	0.08400	CY-C10=	65.9	0.03400
C2C6=	25.5	0.60100	22DMC6	42.0	0.00000	NI	-0.1	0.00000	P-C10+CY-	66.1	0.04500
3MT2C5=	25.3	1.12200	CY-C8=	42.5	0.04400	C12DM-CYC	55.6	0.04100	C10=	66.6	0.04000
M-CY-C5	26.7	1.31300	CY-C8=	42.8	0.05300	34DMC7	55.8	0.03600	P-C10+CY-	66.7	0.10300
44DMT2C5=	27.2	0.01900	E-CYC5	43.0	0.25300	NC3-CYC5+	56.3	0.18100	CY-C9=	67.1	0.08100
23DM2C4=	27.6	0.00800	C8=	43.2	0.10000	CY-C9+C9=	56.5	0.00900	NI	67.3	0.00000
24DMC5	27.9	0.42100	C8=	43.3	0.14100	26DMC7	56.7	0.04000	26DMC8	67.5	0.09100
2M1T3C5==	28.1	0.20500	25DMC6	43.5	0.25500	CY-C9	56.8	0.01200	NI	67.6	0.00000
223TMC4	28.8	0.00000	24DMC6	43.7	0.14900	35DM3C7=	56.9	0.16700	CY-C10	67.8	0.00000
CY-C6=	28.9	0.17900	CY-C8=	44.0	0.05600	NI	-0.1	0.00000	NC3-BENZE	67.9	0.44700
C7=	30.0	0.00000	1T2C4TM-C	44.2	0.16200	113TM-CYC	57.5	0.23200	CY-C10	68.1	0.04300
C7=	30.1	0.03000	C8=	44.6	0.00000	25DMC7	57.7	0.05000	C10=	68.4	0.03700
CY-C6=	30.6	0.00000	CY-C7=	44.7	0.10300	CY-C9+33D	57.8	0.03800	M-ETTOLUE	68.6	1.76900

APÊNDICE B
Tabelas dos resultados experimentais

Tabela I. Concentração aquosa do benzeno (mg/l), no sistema benzeno-etanol-água na proporção 1:10.

Etanol %	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	Desvio Padrão
0,0	1706,57	1790,4	1776,29	1757,75	44,88
1,0	1800,28	1841,21	1816,37	1819,29	44,88
2,2	1881,57	1783,91	1881,29	1848,92	56,30
4,0	1955,24	1936,33	1881,01	1924,19	38,57
10,0	2117,82	2139,28	2112,46	2123,19	14,19
16,0	2339,12	2304,12	2292,83	2312,02	24,14
22,0	2543,19	2517,23	2500,01	2520,14	21,74

Tabela II. Concentração aquosa do tolueno (mg/l), no sistema tolueno-etanol-água na proporção 1:10.

Etanol %	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	Desvio Padrão
0,0	555,89	560,92	584,39	567,07	15,21
1,0	589,42	589,42	608,87	595,9	11,23
2,2	635,36	626,97	630,99	631,11	4,20
4,0	652,79	695,04	664,53	670,79	21,81
10,0	760,08	781,21	781,21	774,17	12,20
16,0	911,3	896,55	958,57	922,14	32,40
22,0	1012,56	1027,98	1067,21	1035,92	28,18

Tabela III. Concentração aquosa do *o*-xileno (mg/l), no sistema *o*-xileno-etanol-água na proporção 1:10.

Etanol %	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	Desvio Padrão
0,0	200,92	202,87	202,31	202,03	1,00
1,0	223,1	224,91	226,17	224,73	1,54
2,2	246,4	249,05	248,21	247,89	1,35
4,0	260,48	263,41	266,06	263,32	2,79
10,0	295,5	296,62	298,43	296,85	1,48
16,0	389,66	390,92	393,01	391,2	1,69
22,0	524,84	527,91	529,72	527,49	2,47

Tabela IV. Valores das concentrações aquosas dos BTX em mg/l, calculadas a partir do modelo UNIFAC.

Etanol (%)	Benzeno	Tolueno	<i>o</i>-Xileno
0,0	1721,72	396,23	96,35
1,0	1852,39	433,92	107,62
2,2	2020,30	483,64	122,52
4,0	2285,47	559,50	146,45
10,0	3360,93	913,05	264,59
16,0	4744,35	1399,86	439,74
22,0	6455,71	2047,22	690,71

Tabela V. Log da concentração aquosa do benzeno, no sistema benzeno-etanol-água na proporção 1:10.

Etanol %	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	Desvio Padrão
0,00	3,23	3,26	3,25	3,25	0,02
0,01	3,26	3,27	3,26	3,26	0,01
0,02	3,27	3,25	3,27	3,27	0,01
0,04	3,29	3,29	3,27	3,28	0,01
0,10	3,33	3,33	3,32	3,33	0,01
0,16	3,37	3,36	3,36	3,36	0,01
0,22	3,41	3,40	3,40	3,40	0,01

Tabela VI. Log da concentração aquosa do tolueno, no sistema tolueno-etanol-água na proporção 1:10.

Etanol %	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	Desvio Padrão
0,00	2,74	2,75	2,77	2,75	0,02
0,01	2,77	2,77	2,78	2,77	0,01
0,02	2,80	2,80	2,80	2,80	0,00
0,04	2,81	2,84	2,82	2,82	0,02
0,10	2,88	2,89	2,89	2,89	0,02
0,16	2,96	2,95	2,98	2,96	0,02
0,22	3,01	3,01	3,03	3,02	0,01

Tabela VII. Log da concentração aquosa do *o*-xileno, no sistema *o*-xileno-etanol-água na proporção 1:10.

Etanol (%)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	Desvio Padrão
0,00	2,30	2,31	2,31	2,31	0,01
0,01	2,35	2,35	2,35	2,35	-
0,02	2,39	2,40	2,39	2,39	0,01
0,04	2,42	2,42	2,42	2,42	-
0,10	2,47	2,47	2,47	2,47	-
0,16	2,59	2,59	2,59	2,59	-
0,22	2,72	2,72	2,72	2,72	-

Tabela VIII. Concentração aquosa do Benzeno (mg/l), na mistura Água-Gasolina Pura (GP).

Proporções	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Média	Desvio Padrão
1 : 1	10,62	10,97	10,84	10,72	10,79	0,15
1 : 2	10,90	10,22	10,60	10,18	10,48	0,34
1 : 5	11,27	10,06	10,11	10,32	10,44	0,56
1 : 10	11,04	10,20	9,98	10,39	10,40	0,46
1 : 20	10,78	9,63	10,36	11,48	10,56	0,77

Tabela IX. Concentração aquosa do Benzeno (mg/l) na mistura Água-Gasolina Comercial Brasileira (GCB).

Proporções	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Média	Desvio Padrão
1 : 1	22,90	21,90	22,11	22,42	22,33	0,43
1 : 2	17,57	16,72	15,02	16,18	16,37	1,07
1 : 5	13,69	14,06	12,96	13,75	13,62	0,47
1 : 10	14,49	13,49	13,61	12,29	13,75	0,90
1 : 20	13,08	13,99	12,96	13,51	13,39	0,47

Tabela X. Concentração aquosa do Tolueno (mg/l), na mistura Água-Gasolina Pura (GP).

Proporções	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Média	Desvio Padrão
1 : 1	33,68	30,69	25,23	30,39	29,99	3,51
1 : 2	30,71	31,18	30,39	25,44	29,43	2,68
1 : 5	29,07	29,14	28,91	28,13	28,81	0,47
1 : 10	26,16	26,29	27,43	29,83	27,43	1,70
1 : 20	27,50	26,88	25,86	25,31	26,26	0,99

Tabela XI. Concentração aquosa do Tolueno (mg/l), na mistura Água-Gasolina Comercial Brasileira (GCB).

Proporções	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Média	Desvio Padrão
1 : 1	50,56	52,44	46,81	51,66	50,37	2,49
1 : 2	29,46	32,58	33,76	34,62	32,61	2,26
1 : 5	32,43	31,49	30,55	29,92	31,10	1,10
1 : 10	28,23	31,70	29,90	27,23	29,27	1,96
1 : 20	27,42	26,92	25,00	27,48	26,71	2,44

Tabela XII. Concentração aquosa dos Xilenos (mg/l), na mistura Água-Gasolina Pura (GP).

Proporções	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Média	Desvio Padrão
1 : 1	13,96	12,25	16,59	10,55	13,34	2,58
1 : 2	14,11	12,1	12,72	10,93	12,47	1,32
1 : 5	10,93	11,79	10,86	10,7	11,07	0,49
1 : 10	12,76	12,76	10,69	6,78	10,75	2,82
1 : 20	9,93	12,87	9,77	10,00	10,64	1,49

Tabela XIII. Concentração aquosa dos Xilenos (mg/l), na mistura Água-Gasolina Comercial Brasileira (GCB).

Proporções	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Média	Desvio Padrão
1 : 1	27,76	22,33	25,51	27,91	25,88	2,61
1 : 2	20,86	20,24	14,27	18,84	18,55	2,98
1 : 5	15,5	21,71	15,9	17,45	17,64	2,84
1 : 10	13,88	10,45	13,32	16,03	13,42	2,30
1 : 20	11,32	14,81	14,5	13,89	13,63	1,92

Tabela XIV. Concentração Aquosa dos BTX em mg/l, para o sistema gasolina (GP)- água subterrânea do Habitasul.

Solutos	Amostras 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Média	Desvio
Benzeno	18,04	17,67	17,47	18,81	18,00	0,59
Tolueno	25,41	28,79	24,95	27,49	26,66	1,79
Xileno	14,07	15,53	15,26	12,89	14,46	1,21

Tabela XV. Concentração Aquosa dos BTX em mg/l, para o sistema gasolina (GP)- água subterrânea da Lagoa da Conceição.

Solutos	Amostras 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Média	Desvio
Benzeno	14,87	15,36	18,67	14,59	15,87	1,89
Tolueno	25,26	27,18	28,48	27,41	27,08	1,34
Xileno	13,16	14,80	15,62	13,80	14,35	1,08

Tabela XVI. Concentração Aquosa dos BTX em mg/l, para o sistema gasolina (GCB)-água subterrânea do Habitasul.

Solutos	Amostras 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Média	Desvio
Benzeno	21,63	22,47	22,33	21,06	21,87	0,65
Tolueno	29,48	29,94	28,64	29,18	29,31	0,54
Xileno	18,26	17,71	17,99	18,44	18,10	0,32

Tabela XVII. Concentração Aquosa dos BTX em mg/l, para o sistema gasolina (GCB)-água subterrânea da Lagoa da Conceição.

Solutos	Amostras 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Média	Desvio
Benzeno	22,82	20,15	20,43	20,57	20,99	1,23
Tolueno	25,95	32,56	31,02	26,49	29,00	3,28
Xileno	15,07	19,44	19,26	15,71	17,37	2,30

Tabela XVIII. Coeficiente de Partição gasolina-água (Kgw), calculados a partir dos dados experimentais para os constituintes BTX nas proporções 20:1, 10:1, 5:1, 2:1 e 1:1.

Fc	Benzeno	Tolueno	Xileno
0,0000	431,84	1105,93	4523,06
0,0093	340,36	1087,28	3530,62
0,0184	331,42	992,09	3585,88
0,0362	334,59	933,66	2727,79
0,0847	278,22	890,38	2593,93
0,1580	203,69	576,09	1858,96

Tabela XIX. Coeficiente de Partição gasolina-água (Kgw) para os constituintes BTX nas proporções 20:1, 10:1, 5:1, 2:1 e 1:1. Calculados a partir da equação 2.21.

Fc	Benzeno	Tolueno	Xileno
0,0000	431,84	1105,93	4523,06
0,0093	425,84	1076,38	4364,87
0,0184	420,06	1048,23	4215,45
0,0362	408,97	995,28	3937,79
0,0847	380,23	864,2	3270,59
0,1580	340,57	698,1	2470,43

Tabela XX. Concentração aquosa do Benzeno (mg/l) experimental e calculada a partir do Modelo Log-linear e UNIFAC.

Etanol (fc)	Experimento	log-linear	UNIFAC	Desvio Padrão
0,1580	22,33	17,71	51,17	0,43
0,0847	16,37	15,87	33,74	1,07
0,0362	13,62	14,75	29,70	0,47
0,0184	13,75	14,36	25,01	0,90
0,0093	13,39	14,17	24,84	0,47
0,0000	10,79	13,96	18,41	0,15

Tabela XXI. Concentração aquosa do Tolueno (mg/l) experimental e calculada a partir do Modelo Log-linear e UNIFAC.

Etanol (fc)	Experimento	Log-linear	UNIFAC	Desvio Padrão
0,1580	50,37	35,58	95,59	2,49
0,0847	32,61	28,74	53,44	2,26
0,0362	31,10	24,96	34,30	1,10
0,0184	29,27	23,70	32,16	1,96
0,0093	26,71	23,08	26,25	2,44
0,0000	26,26	22,46	26,44	0,99

Tabela XXII. Concentração aquosa do Xileno (mg/l) experimental e calculada a partir do Modelo Log-linear e UNIFAC.

Etanol (fc)	Experimento	Log-linear	UNIFAC	Desvio Padrão
0,158	25,88	19,61	42,39	2,61
0,0847	18,55	14,81	20,52	2,98
0,0362	17,64	12,30	12,39	2,84
0,0184	13,42	11,49	9,41	2,30
0,0093	13,63	11,10	8,95	1,92
0,0000	10,75	10,71	8,61	2,82

APÊNDICE C

Modelo UNIFAC, resultados e exemplo.

Modelo UNIFAC

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \quad (1)$$

onde $\ln \gamma_i^c$ denomina-se parte combinatória e $\ln \gamma_i^R$ a parte residual, então

$$\ln \gamma_1^c = \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\Theta_1}{\Phi_1} + l_1 - \frac{\Phi_1}{x_1} (x_1 l_1 + x_2 l_2 + x_3 l_3) \quad (2)$$

$$\ln \gamma_2^c = \ln \frac{\Phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\Theta_2}{\Phi_2} + l_2 - \frac{\Phi_2}{x_2} (x_1 l_1 + x_2 l_2 + x_3 l_3) \quad (3)$$

$$\ln \gamma_3^c = \ln \frac{\Phi_3}{x_3} + \frac{z}{2} q_3 \ln \frac{\Theta_3}{\Phi_3} + l_3 - \frac{\Phi_3}{x_3} (x_1 l_1 + x_2 l_2 + x_3 l_3) \quad (4)$$

$$\Phi_1 = \frac{r_1 x_1}{r_1 x_1 + r_2 x_2 + r_3 x_3} \quad \Theta_1 = \frac{q_1 x_1}{q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3}$$

$$\Phi_2 = \frac{r_2 x_2}{r_1 x_1 + r_2 x_2 + r_3 x_3} \quad \Theta_2 = \frac{q_2 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3} \quad (5)$$

$$\Phi_3 = \frac{r_3 x_3}{r_1 x_1 + r_2 x_2 + r_3 x_3} \quad \Theta_3 = \frac{q_3 x_3}{q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3}$$

note que $\Theta_1 + \Theta_2 + \Theta_3 = 1$ e $\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 = 1$.

$$l_1 = \frac{z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1)$$

$$l_2 = \frac{z}{2} (r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad z = 10 \quad (6)$$

$$l_3 = \frac{z}{2} (r_3 - q_3) - (r_3 - 1)$$

$$\begin{aligned}
 r_1 &= \sum_k \nu_k^{(1)} R_k & r_2 &= \sum_k \nu_k^{(2)} R_k & r_3 &= \sum_k \nu_k^{(3)} R_k \\
 q_1 &= \sum_k \nu_k^{(1)} Q_k & q_2 &= \sum_k \nu_k^{(2)} Q_k & q_3 &= \sum_k \nu_k^{(3)} Q_k
 \end{aligned} \tag{6}$$

$$\ln \gamma_1^R = \sum_k \nu_k^{(1)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(1)}] \tag{7}$$

$$\ln \gamma_2^R = \sum_k \nu_k^{(2)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(2)}] \tag{8}$$

$$\ln \gamma_3^R = \sum_k \nu_k^{(3)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(3)}] \tag{9}$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_m \left(\frac{\Theta_m \psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \psi_{nm}} \right) \right] \tag{10}$$

e m e $n = 1, 2, \dots, N$ (para todos os grupos)

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad X_m = \frac{\sum_j \nu_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n \nu_n^{(j)} x_j} \tag{11}$$

$j = 1, 2, \dots, M$; $n = 1, 2, \dots, N$

A relação é similar para $\ln \Gamma_k^{(1)}$, $\ln \Gamma_k^{(2)}$ e $\ln \Gamma_k^{(3)}$. Note, contudo que isso refere-se aos compostos puro.

Glossário

x_1, x_2 e x_3 = fração molar dos componentes 1, 2 e 3.

ν_k = 1, 2, ..., N (números dos grupos da molécula 1 ou 2)

R = volume de Van der Waals do grupo k

Q_k = área de superfície de Van der Waals do grupo k

k = número de grupos (determinados) a partir da Tabela 1.

j = números de componentes (1, 2 ou 3)

$$\begin{aligned}
M &= \text{número total de componentes (= 3)} \\
n &= \text{números de grupos} \\
N &= \text{total de grupos} \\
\Theta_m &= \text{fração de área de superfície do grupo} \\
X_m &= \text{fração de grupo} \\
x_j &= \text{fração molar da molécula } j \text{ na mistura} \\
v_m^{(j)} &= \text{números dos grupos do tipo } m \text{ na molécula } j \\
\Psi_{nm} &= \exp (- a_{nm}/T) \\
T &= \text{temperatura (K)}
\end{aligned}
\tag{ 12 }$$

Etapas básicas

- (1) Retire as estruturas dos compostos químicos envolvidos
- (2) Determine o grupo e números dos grupos estruturais correspondendo a esses representados na Tabela 1.
- (3) Calcule r_1, r_2, r_3, q_1, q_2 e q_3 usando a Equação 6 e os valores de R_k e Q_k a partir da Tabela 1.
- (4) Calcule l_1, l_2 e l_3 a partir da Equação 6.
- (5) Calcule $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \theta_1, \theta_2$ e θ_3 a partir da Equação 5 note que $\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 = 1$ e $\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 = 1$.
- (6) Calcule $\ln\gamma_1^c, \ln\gamma_2^c$ e $\ln\gamma_3^c$ a partir da Equação 2, 3 e 4.
- (7) Calcule θ_m e X_m para cada grupo usando a Equação 11. Note que $\sum\theta_m = \sum X_m = 1$
- (8) Calcule Ψ_{mn} para cada grupo usando os valores de a_{mn} na Tabela 2 e Equação 12. Note que m e n são números de subgrupos. Na Tabela 2 somente os números dos grupos principais são listados. Por exemplo, $a_{1,18}$ é o parâmetro de interação dos subgrupos 1 e 18, o qual pertence ao grupo principal 1 e 8, respectivamente. Portanto, na Tabela 2, retiramos os valores correspondentes para os grupos principais 1 e 8.
- (9) Calcule $\ln\tau_k$ e $\ln\tau^{(1)}$ para cada grupo, usando a Equação 10.
- (10) Calcule $\ln\gamma_1^R, \ln\gamma_2^R$ e $\ln\gamma_3^R$ usando a Equação 7, 8 e 9.
- (11) Calcule $\ln\gamma_1, \ln\gamma_2$ e $\ln\gamma_3$ usando a Equação 1.

Tabela 1. Parâmetros do Grupo Volume e Área de Superfície.

Grupo principal	subgrupo	k	Rk	Qk	designação das amostras do grupo
1 "CH ₂ "	CH ₃	1	0,9011	0,848	n-butano: 2CH ₃ , 2CH ₂
	CH ₂	2	0,6744	0,540	
	CH	3	0,4469	0,228	iso-butano: 3CH ₃ , 1CH
	C	4	0,2195	0,000	2,2-dimetilpropano: 4 CH ₃ , 1C
2 "C=C"	CH ₂ =CH	5	1,3454	1,176	1-hexano: 1 CH ₃ , 3CH ₂ , 1CH=CH
	CH=CH	6	1,1167	0,837	2-hexano: 2 CH ₃ , 2CH ₂ , 1 CH=CH
	CH ₂ =C	7	1,1173	0,988	2-metil-1-butano: 2CH ₃ , 1CH ₂ , 1CH ₂ =C
	CH=C	8	0,8886	0,676	2-metil-2-butano: 3CH ₃ , 1CH=C
	C=C	9	0,6605	0,485	2,3-dimetilbutano-2: 4CH ₃ , 1C=C
3 "ACH"	ACH	10	0,5313	0,400	benzeno: 6 ACH
	AC	11	0,3652	0,120	estireno: 1 CH ₂ =CH, 5 ACH, 1AC
4 "ACOH"	ACCH ₃	12	1,2663	0,968	Tolueno: 5ACH, 1ACCH ₃
	ACCH ₂	13	1,0396	0,660	etilbenzeno: 1CH ₃ , 5ACH, 1ACCH ₂
	ACCH	14	0,8121	0,348	cumeno: 2CH ₃ , 5ACH, 1ACCH
5	OH	15	1,0000	1,200	1-propanol: 1CH ₃ , 2CH ₂ , 1OH
6	CH ₂ OH	16	1,4311	1,432	metanol: 1 CH ₃ OH
7	H ₂ O	17	0,9200	1,400	Água: 1H ₂ O
8	ACOH	18	0,8952	0,680	Fenol: 5ACH, 1ACOH
9 "CH ₂ CO"	CH ₃ CO	19	1,6724	1,488	2-butanona: 1 CH ₃ , 1CH ₂ , 1 CH ₃ CO
	CH ₂ CO	20	1,4457	1,180	3-pentanona: 2 CH ₃ , 1CH ₂ , 1CH ₂ CO
10	CHO	21	0,9980	0,948	acetaldeído: 1 CH ₃ , 1CHO
11 "CCOO"	CH ₃ COO	22	1,9031	1,728	acetato de butila: 1CH ₃ , 3CH ₂ , 1CH ₃ COO
	CH ₂ COO	23	1,2420	1,188	propanato de butila: 2 CH ₃ , 3CH ₂ , 1CH ₂ COO
12	HCOO	24	1,2420	1,188	etil formate: 1 CH ₃ , 1 CH ₂ , 1 HCOO
13 "CH ₂ O"	CH ₃ O	25	1,1450	1,088	dimetil eter: 1 CH ₃ , 1CH ₂ , 1 HCOO
	CH ₂ O	26	0,9183	0,780	Dietil-éter: 2CH ₃ , 1CH ₂ , 1CH ₂ O
	CH-O	27	0,6908	0,468	Di-isopropil eter: 4 CH ₃ , 1 CH, 1 CH-O

Fonte: Gmehling, Rasmussen and Fredenslund, 1981.

Tabela 2. Parâmetros de Interação de Grupos $a_{m,n}$ (m indica as linhas e n as colunas)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	CH ₂	C=C	ACH	ACCH ₂	OH	CH ₃ OH	H ₂ O	ACOH	CH ₂ CO
1 CH ₂	0	-200,0	61,13	76,5	986,5	697,2	1318,0	912,2	476,4
2 C=C	2520,0	0	340,7	4102,0	693,9	1509	634,2	926,3	524,5
3 ACH	-11,1	-94,78	0	167,0	636,1	637,35	903,8	1174	25,77
4 ACCH ₂	-69,7	-269,7	-146,8	0	803,2	603,3	5965,0	674,3	-52,1
5 OH	156,4	8694	89,6	25,8	0	-137,1	353,5	-442,1	84,0
6 CH ₃ OH	16,51	-52,39	-50	-44,5	249,1	0	-181	-125,1	23,39
7 H ₂ O	300,0	692,7	362,3	377,6	-229,1	289,6	0	125,4	-195,4
8 ACOH	10000,0	732,2	270,2	10000,0	-274,5	-111,6	531,3	0	-158,8
9 CH ₂ CO	26,76	-82,92	140,1	365,8	164,5	108,7	472,5	-246,8	0
10 CHO	505,7	x	x	x	-404,8	-340,2	232,7	x	128
11 CCOO	114,8	362,4	85,84	-170,0	245,4	249,63	10000	-72,58	372,2
12 HCOO	90,5	91,7	x	x	191,2	155,7	x	x	x
13 CH ₂ O	83,36	76,44	52,13	65,69	237,7	339,72	-314,7	x	52,38
14 CNH ₂	-30,5	79,4	-44,9	x	-164	-481,7	-330,4	x	x
15 CNH	65,33	-41,3	-22,3	223,0	-150	-500,4	-448,2	x	x
16 (C) ₃ N	-83,98	-188	-223,9	109,9	28,6	-406,8	-598,8	x	x
17 ACNH ₂	5339	x	650,4	979,8	529,0	5,182	-339,5	x	-399,1
18 Piridina	-101,6	x	31,87	49,8	-132,3	-378,2	-332,9	-362,3	-51,54

	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	CHO	CCOO	HCOO	CH ₂ O	CNH ₂	CNH	(C) ₃ N	ACNH ₂	Piridina
1 CH ₂	677	232,1	741,4	251,5	391,5	255,7	206,6	1.245,0	287,77
2 C=C	x	4,826	468,7	289,3	396	273,6	658,8	x	x
3 ACH	x	6,0	x	32,14	161,7	122,8	90,5	668,2	-4,449
4 ACCH ₂	x	5688,0	x	213,1	x	-49,29	23,5	764,7	52,8
5 OH	441,8	101,1	193,1	28,1	83,02	42,7	-323	-348,2	170
6 CH ₃ OH	306,4	-10,72	193,4	-180,6	359,3	266	53,9	335,5	580,5
7 H ₂ O	-257,3	14,42	x	540,5	48,89	168	304	213	459
8 ACOH	x	-442,8	x	x	x	x	x	x	-259,2
9 CH ₂ CO	-37,36	-213,7	x	5,202	x	x	x	937,9	165,1
10 CHO	0	x	x	304,1	x	x	x	x	x
11 CCOO	x	0	372,9	-235,7	x	-73,5	x	x	x
12 HCOO	x	-261,1	0	x	x	x	x	x	x
13 CH ₂ O	-7,838	461,3	x	0	x	141,7	x	x	x
14 CNH ₂	x	x	x	x	0	63,72	-41,11	x	x
15 CNH	x	136	x	-49,3	108,8	0	-189,2	x	x
16 (C) ₃ N	x	x	x	x	38,89	865,9	0	x	x
17 ACNH ₂	x	x	x	x	x	x	x	0	x
18 Piridina	x	x	x	x	x	x	x	x	0

x: não disponível. Os valores de $a_{m,n}$ são em unidades de °K.

Fonte: Gmehling, Rasmussen and Fredenslund (1981).

Resultados em frações molares para cada componente na mistura, usados como dados de entrada para o UNIFAC. Os experimentos 1 a 3, correspondem ao sistema BTX-etanol-água (individualmente).

Tabela I - Experimento 1.

Benzeno	Etanol	Água
0,0198	0,0000	0,9802
0,0197	0,0033	0,9770
0,0197	0,0073	0,9731
0,0195	0,0131	0,9673
0,0192	0,0322	0,9486
0,0188	0,0506	0,9306
0,0185	0,0682	0,9133

Tabela II - Experimento 2.

Tolueno	Etanol	Água
0,0167	0,0000	0,9833
0,0166	0,0033	0,9801
0,0166	0,0073	0,9762
0,0165	0,0132	0,9704
0,0161	0,0323	0,9515
0,0158	0,0508	0,9334
0,0155	0,0685	0,9160

Tabela III - Experimento 3.

<i>o</i>-Xileno	Etanol	Água
0,0147	0,0000	0,9853
0,0147	0,0033	0,982
0,0146	0,0073	0,9781
0,0145	0,0132	0,9723
0,0142	0,0324	0,9534
0,0140	0,0509	0,9352
0,0137	0,0686	0,9177

Resultados em Frações molares no sistema gasolina-água, usados como dados de entrada para o UNIFAC.

Tabela IV - Experimento com a gasolina pura (GP).

GP-água	Benzeno	Tolueno	Xileno	Água
1 : 1	0,0009	0,0051	0,0072	0,8880
1 : 2	0,0005	0,0027	0,0038	0,9407
1 : 5	0,0002	0,0011	0,0016	0,9754
1 : 10	0,0001	0,0006	0,0008	0,9875
1 : 20	0,0001	0,0003	0,0004	0,9937

Tabela V - Experimento com a gasolina comercial brasileira (GCB).

GCB-água	Benzeno	Tolueno	Xileno	Etanol	Água
1 : 1	0,0007	0,0040	0,0057	0,0498	0,8619
1 : 2	0,0004	0,0022	0,0030	0,0268	0,9258
1 : 5	0,0002	0,0009	0,0013	0,0112	0,9689
1 : 10	0,0001	0,0005	0,0006	0,0057	0,9842
1 : 20	0,0000	0,0002	0,0003	0,0029	0,9920

Resultados UNIFAC: Experimento 1.

Cálculo 1: Sem Etanol

Componentes	Entrada	Fração		Coeficiente de Atividade	
		Fase Aq.	Fase Org.	Fase Aq.	Fase Org.
Água	9,802E-01	9,996E - 01	2,261E - 03	1,000E + 00	4,421E - 03
Etanol	0,000E+00	0,000E + 00	0,000E + 00	7,635E + 00	1,091E + 01
Benzeno	1,980E-02	3,966E - 04	9,977E - 01	2,516E + 03	1,000E + 00

Cálculo 2: Com 1% de Etanol.

Componentes	Entrada	Fração		Coeficiente de Atividade	
		Fase Aq.	Fase Org.	Fase Aq.	Fase Org.
Água	9,770E - 01	9,963E - 01	2,350E - 03	1,000E + 00	4,240E + 02
Etanol	3,300E - 03	3,320E - 03	2,293E - 03	7,368E + 00	1,067E + 01
Benzeno	1,970E - 02	4,253E - 04	9,954E - 01	2,341E + 03	1,000E + 00

Cálculo 3: Com 2,2% de Etanol.

Componentes	Entrada	Fração		Coeficiente de Atividade	
		Fase Aq.	Fase Org.	Fase Aq.	Fase Org.
Água	9,731E - 01	9,922E - 01	2,457E - 03	1,000E + 00	4,040E + 02
Etanol	7,300E - 03	7,345E - 03	4,994E - 03	7,062E + 00	1,039E + 01
Benzeno	1,970E - 02	4,621E - 04	9,925E - 01	2,149E + 03	1,000E + 00

Cálculo 4: Com 4% de Etanol.

Componentes	Entrada	Fração		Coeficiente de Atividade	
		Fase Aq.	Fase Org.	Fase Aq.	Fase Org.
Água	9,673E - 01	9,863E - 01	2,611E - 03	1,001E + 00	3,782E + 02
Etanol	1,310E - 02	1,319E - 02	8,760E - 03	6,653E + 00	1,002E + 01
Benzeno	1,950E - 02	5,200E - 04	9,886E - 01	1,903E + 03	1,001E + 00

Cálculo 5: Com 10% de Etanol.

Componentes	Entrada	Fração		Coeficiente de Atividade	
		Fase Aq.	Fase Org.	Fase Aq.	Fase Org.
Água	9,486E - 01	9,668E - 01	3,104E - 03	1,006E + 00	3,131E + 02
Etanol	3,220E - 02	3,244E - 02	1,992E - 02	5,543E - 02	9,027E + 00
Benzeno	1,920E - 02	7,508E - 04	9,770E - 01	1,305E + 03	1,003E + 00

Cálculo 6: Com 16% de Etanol

Componentes	Entrada	Fração		Coeficiente de Atividade	
		Fase Aq.	Fase Org.	Fase Aq.	Fase Org.
Água	9,306E - 01	9,480E - 01	3,546E - 03	1,013E + 00	2,708E + 02
Etanol	5,060E - 02	5,100E - 02	2,897E - 02	4,732E + 00	8,332E + 00
Benzeno	1,880E - 02	1,041E - 03	9,675E - 01	9,343E - 02	1,005E + 00

Cálculo 7: Com 22% de Etanol.

Componentes	Entrada	Fração		Coeficiente de Atividade	
		Fase Aq.	Fase Org.	Fase Aq.	Fase Org.
Água	9,133E - 01	9,298E - 01	3,926E - 03	1,022E + 00	4,222E - 03
Etanol	6,802E - 02	6,878E - 02	3,624E - 02	4,126E + 00	7,832E + 00
Benzeno	1,850E - 02	1,392E - 03	9,598E - 01	6,948E + 02	1,008E + 00

Resultados UNIFAC: Experimento 2.

Cálculo 1: Sem Etanol

Componentes	Entrada	Fração		Coeficiente de Atividade	
		Fase Aq.	Fase Org.	Fase Aq.	Fase Org.
Água	9,833E - 01	9,999E - 01	1,517E - 03	1,000E + 00	6,592E + 02
Etanol	0,000E+00	0,000E + 00	0,000E + 00	7,685E + 00	1,008E + 01
Tolueno	1,670E - 02	7,735E - 05	9,985E - 01	1,291E + 04	1,000E + 00

Cálculo 2: Com 1% de Etanol.

Componentes	Entrada	Fração		Coeficiente de Atividade	
		Fase Aq.	Fase Org.	Fase Aq.	Fase Org.
Água	9,801E - 01	9,966E - 01	1,582E - 03	1,000E + 00	6,3000E + 02
Etanol	3,300E - 03	3,314E - 03	2,494E - 03	7,418E + 00	9,856E + 00
Tolueno	1,660E - 02	8,447E - 05	9,959E - 01	1,179E + 04	1,000E + 00

Cálculo 3: Com 2,2% de Etanol

Componentes	Entrada	Fração		Coeficiente de Atividade	
		Fase Aq.	Fase Org.	Fase Aq.	Fase Org.
Água	9,762E - 01	9,926E - 01	1,661E - 03	1,000E + 00	5,978E + 02
Etanol	7,300E - 03	7,331E - 03	5,430E - 03	7,114E + 00	9,603E + 00
Tolueno	1,660E - 02	9,380E - 05	9,929E - 01	1,059E + 04	1,000E + 00

Cálculo 4: Com 4% de Etanol

Componentes	Entrada	Fração		Coeficiente de Atividade	
		Fase Aq.	Fase Org.	Fase Aq.	Fase Org.
Água	9,704E - 01	9,866E - 01	1,777E - 03	1,001E + 00	5,557E + 02
Etanol	1,320E - 02	1,326E - 02	9,590E - 03	6,700E + 00	9,263E + 00
Tolueno	1,650E - 02	1,091E - 04	9,886E - 01	9,070E + 03	1,001E + 00

Cálculo 5: Com 10% de Etanol.

Componentes	Entrada	Fração		Coeficiente de Atividade	
		Fase Aq.	Fase Org.	Fase Aq.	Fase Org.
Água	9,515E - 01	9,673E - 01	2,146E - 03	1,005E + 00	4,531E + 02
Etanol	3,230E - 02	3,248E - 02	2,170E - 02	5,594E + 00	8,374E + 00
Benzeno	1,610E - 02	1,729E - 04	9,762E - 01	5,660E + 03	1,003E + 00

Cálculo 6: Com 16% de Etanol.

Componentes	Entrada	Fração		Coeficiente de Atividade	
		Fase Aq.	Fase Org.	Fase Aq.	Fase Org.
Água	9,334E - 01	9,486E - 01	2,483E - 03	1,012E + 00	3,868E + 02
Etanol	5,080E - 02	5,111E - 02	3,157E - 02	4,784E + 00	7,744E + 00
Tolueno	1,580E - 02	2,605E - 04	9,659E - 01	3,728E + 03	1,005E + 00

Cálculo 7: Com 22% de Etanol.

Componentes	Entrada	Fração		Coeficiente de Atividade	
		Fase Aq.	Fase Org.	Fase Aq.	Fase Org.
Água	9,160E - 01	9,307E - 01	2,777E - 03	1,021E + 00	3,422E + 02
Etanol	6,850E - 02	6,897E - 02	3,952E - 02	4,178E + 00	7,290E + 00
Tolueno	1,550E - 02	3,743E - 04	9,577E - 01	2,579E + 03	1,008E + 00

Resultados UNIFAC: Experimento 3.**Cálculo 1: Sem Etanol**

Componentes	Entrada	Fração		Coeficiente de Atividade	
		Fase Aq.	Fase Org.	Fase Aq.	Fase Org.
Água	9,853E - 01	1,000E + 00	9,890E - 04	1,000E + 00	1,011E + 03
Etanol	0,000E+00	0,000E + 00	0,000E + 00	7,697E + 00	9,873E + 00
<i>o</i> -Xileno	1,470E - 02	1,631E - 05	9,990E - 01	6,125E + 04	1,000E + 00

Cálculo 2: Com 1% de Etanol.

Componentes	Entrada	Fração		Coeficiente de Atividade	
		Fase Aq.	Fase Org.	Fase Aq.	Fase Org.
Água	9,820E - 01	9,967E - 01	1,034E - 03	1,000E + 00	9,640E + 02
Etanol	3,300E - 03	3,311E - 03	2,546E - 03	7,431E + 00	9,665E + 00
<i>o</i> -Xileno	1,470E - 02	1,815E - 05	9,964E - 01	5,490E + 04	1,000E + 00

Cálculo 3: Com 2,2% de Etanol

Componentes	Entrada	Fração		Coeficiente de Atividade	
		Fase Aq.	Fase Org.	Fase Aq.	Fase Org.
Água	9,781E - 01	9,927E - 01	1,089E - 03	1,000E + 00	9,122E + 02
Etanol	7,300E - 03	7,326E - 03	5,538E - 03	7,127E + 00	9,428E + 00
<i>o</i> -Xileno	1,460E - 02	2,061E - 05	9,934E - 01	4,820E + 04	1,000E + 00

Cálculo 4: Com 4% de Etanol

Componentes	Entrada	Fração		Coeficiente de Atividade	
		Fase Aq.	Fase Org.	Fase Aq.	Fase Org.
Água	9,723E - 01	9,867E - 01	1,769E - 03	1,001E + 00	8,448E + 02
Etanol	1,320E - 02	1,325E - 02	9,765E - 03	6,714E + 00	9,110E + 00
<i>o</i> -Xileno	1,450E - 02	2,475E - 05	9,891E - 01	3,999E + 04	1,001E + 00

Cálculo 5: Com 10% de Etanol

Componentes	Entrada	Fração		Coeficiente de Atividade	
		Fase Aq.	Fase Org.	Fase Aq.	Fase Org.
Água	9,534E - 01	9,674E - 01	1,427E - 03	1,005E + 00	6,816E + 02
Etanol	3,240E - 02	3,255E - 02	2,206E - 02	5,606E + 00	8,274E + 00
<i>o</i> -Xileno	1,420E - 02	4,332E - 05	9,765E - 01	2,260E + 04	1,002E + 00

Cálculo 6: Com 16% de Etanol

Componentes	Entrada	Fração		Coeficiente de Atividade	
		Fase Aq.	Fase Org.	Fase Aq.	Fase Org.
Água	9,352E - 01	9,488E - 01	1,660E - 03	1,012E + 00	5,783E + 02
Etanol	5,090E - 02	5,117E - 02	3,195E - 02	4,799E + 00	7,686E + 00
<i>o</i> -Xileno	1,400E - 02	7,093E - 05	9,664E - 01	1,369E + 04	1,005E + 00

Cálculo 7: Com 22% de Etanol

Componentes	Entrada	Fração		Coeficiente de Atividade	
		Fase Aq.	Fase Org.	Fase Aq.	Fase Org.
Água	9,177E - 01	9,309E - 01	1,965E - 03	1,021E + 00	5,096E + 02
Etanol	6,860E - 02	6,901E - 02	3,987E - 02	4,196E + 00	7,262E + 00
<i>o</i> -Xileno	1,370E - 02	1,096E - 04	9,583E - 01	8,807E + 03	1,007E + 00

Resultados UNIFAC, para o sistema gasolina-água.

Cálculo 1. Sistema gasolina-água na proporção 1:1.

Componentes	Entrada	Fração		Coeficiente de Atividade	
		Fase Aq.	Fase Org.	Fase Aq.	Fase Org.
Água	8,619E - 01	9,465E - 01	1,146E - 03	1,013E + 00	8,367E + 02
Etanol	4,980E - 02	5,338E - 02	1,334E - 02	4,711E + 00	1,886E + 01
Benzeno	7,000E - 04	1,123E - 05	7,709E - 03	9,226E + 02	1,344E + 00
Tolueno	4,000E - 03	1,746E - 05	4,453E - 02	3,573E + 03	1,401E + 00
Xilenos	5,700E - 03	6,716E - 06	6,364E - 02	1,289E + 04	1,361E + 00

Cálculo 2. Sistema gasolina-água na proporção 1:2.

Componentes	Entrada	Fração		Coeficiente de Atividade	
		Fase Aq.	Fase Org.	Fase Aq.	Fase Org.
Água	9,258E - 01	9,722E - 01	1,001E - 03	1,004E + 00	9,746E + 02
Etanol	2,680E - 02	2,755E - 02	7,924E - 03	5,848E + 00	2,048E + 01
Benzeno	4,000E - 04	7,627E - 06	8,224E - 03	1,456E + 03	1,350E + 00
Tolueno	2,200E - 03	1,016E - 05	4,586E - 02	6,357E + 03	1,408E + 00
Xilenos	3,000E - 03	3,318E - 06	6,275E - 02	2,586E + 04	1,367E + 00

Cálculo 3. Sistema gasolina-água na proporção 1:5.

Componentes	Entrada	Fração		Coeficiente de Atividade	
		Fase Aq.	Fase Org.	Fase Aq.	Fase Org.
Água	9,689E - 01	9,886E - 01	8,925E - 04	1,001E + 00	1,108E + 03
Etanol	1,120E - 02	1,136E - 02	3,547E - 03	6,838E + 00	2,189E + 01
Benzeno	2,000E - 04	6,542E - 06	9,708E - 03	2,009E + 03	1,354E + 00
Tolueno	9,000E - 04	6,618E - 06	4,481E - 02	9,556E + 03	1,411E + 00
Xilenos	1,300E - 03	2,107E - 06	6,509E - 02	4,235E + 04	1,371E + 00

Cálculo 4. Sistema gasolina-água na proporção 1:10.

Componentes	Entrada	Fração		Coeficiente de Atividade	
		Fase Aq.	Fase Org.	Fase Aq.	Fase Org.
Água	9,842E - 01	9,942E - 01	8,524E - 04	1,000E + 00	1,167E + 03
Etanol	5,700E - 03	5,739E - 03	1,840E - 03	7,241E + 00	2,259E + 01
Benzeno	1,000E - 04	5,639E - 06	9,361E - 03	2,257E + 03	1,359E + 00
Tolueno	5,000E - 04	6,263E - 06	4,896E - 02	1,108E + 04	1,417E + 00
Xilenos	6,000E - 04	1,612E - 06	5,933E - 02	5,065E + 04	1,376E + 00

Cálculo 5. Sistema gasolina-água na proporção 1:20.

Componentes	Entrada	Fração		Coeficiente de Atividade	
		Fase Aq.	Fase Org.	Fase Aq.	Fase Org.
Água	9,920E - 01	9,971E - 01	8,092E - 04	1,000E + 00	1,232E + 03
Etanol	2,900E - 03	2,910E - 03	9,242E - 04	7,459E + 00	2,349E + 01
Benzeno	0,000E + 00	0,000E + 00	0,000E + 00	2,397E + 03	1,374E + 00
Tolueno	2,000E - 04	4,717E - 06	3,925E - 02	1,196E + 04	1,437E + 00
Xilenos	3,000E - 04	1,511E - 06	5,999E - 02	5,557E + 04	1,400E + 00

Cálculo 6. Sistema gasolina-água, sem etanol (gasolina pura).

Componentes	Fração		Molar			Coeficiente de Atividade	
	Entrada	Fase Aq.	Fase Org.	Fase Aq.	Fase Org.	Fase Aq.	Fase Org.
Água	8,619E - 01	9,465E - 01	1,146E - 03	1,013E + 00	8,367E + 02		
Etanol	4,980E - 02	5,338E - 02	1,334E - 02	4,711E + 00	1,886E + 01		
Benzeno	7,000E - 04	1,123E - 05	7,709E - 03	9,226E + 02	1,344E + 00		
Tolueno	4,000E - 03	1,746E - 05	4,453E - 02	3,573E + 03	1,401E + 00		
Xilenos	5,700E - 03	6,716E - 06	6,364E - 02	1,289E + 04	1,361E + 00		

Exemplo: Calcular o coeficiente de atividade para um sistema benzeno (1), etanol (2) e água (3), na proporção de 10:1 água-benzeno, com 2,2 % de etanol à temperatura de 25 °C, $x_1 = 0.0197$, $x_2 = 0.0073$ e $x_3 = 0.9731$.

Tabela 3. Parâmetros dos grupos (retirada da tabela 1.)

Grupo	n°. do grupo principal	K	j	v_k	R_k	Q_k
CH ₃	1	1	2	1	0,9011	0,848
CH ₂	1	2	2	1	0,6744	0,540
ACH	3	10	1	6	0,5313	0,400
OH	5	15	2	1	1,0000	1,200
H ₂ O	7	17	3	1	0,9200	1,400

(1) As estruturas são:

benzeno → ACH

etanol → CH₃CH₂OH

água → H₂O

(2) O benzeno contém 6 grupos ACH, o etanol contém 1 grupo CH₃, 1 grupo CH₂ e um grupo OH, a água contém somente um grupo H₂O.

(3) a partir da equação 6.

$$r_1 = 6 \times 0,5313 = 3,1878$$

$$r_2 = 1 \times 0,9011 + 1 \times 0,6744 + 1 \times 1,000 = 2,5755$$

$$r_3 = 1 \times 0,92 = 0,92$$

$$q_1 = 6 \times 0,400 = 2,400$$

$$q_2 = 1 \times 0,848 + 1 \times 0,540 + 1 \times 1,200 = 2,588$$

$$q_3 = 1 \times 1,400 = 1,400$$

(4) a partir da equação 6.

$$l_1 = 5(3,1878 - 2,400) - (3,1878 - 1) \\ = 1,7512$$

$$l_2 = 5(2,5755 - 2,588) - (2,5755 - 1) \\ = -1,638$$

$$l_3 = 5(0,92 - 1,400) - (0,92 - 1) \\ = -2,32$$

(5) a partir da equação 5

$$\Phi_1 = \frac{3,1878 \times 0,0197}{3,1878 \times 0,0197 + 2,575 \times 0,0073 + 0,92 \times 0,9731} = 0,0642887$$

$$\Phi_2 = \frac{2,5755 \times 0,0073}{3,1878 \times 0,0197 + 2,575 \times 0,0073 + 0,92 \times 0,9731} = 0,0192469$$

$$\Phi_3 = \Phi_1 + \Phi_2 - 1 = 0,9164643$$

$$\Theta_1 = \frac{2,400 \times 0,0197}{2,400 \times 0,0197 + 2,588 \times 0,0073 + 1,400 \times 0,9731} = 0,0330973$$

$$\Theta_2 = \frac{2,588 \times 0,0073}{2,400 \times 0,0197 + 2,588 \times 0,0073 + 1,400 \times 0,9731} = 0,0132279$$

$$\Theta_3 = \Theta_1 + \Theta_2 - 1 = 0,9537$$

(6) a partir da equação 2

$$\ln \gamma_1^c = \ln \frac{0,0642887}{0,0197} + 5 \times 2,4 \ln \frac{0,0330973}{0,0642887} + 1,7512 - \frac{0,063887}{0,0197} \\ [0,0197 \times 1,7512 + 0,0073 \times (-1,638) + 0,9731 \times (-2,32)] \\ = 2,2606326$$

(7) a partir da equação 11, para o benzeno puro.

$$X_1^{(1)} = \frac{u_1^{(1)}x_1 + u_1^{(2)}x_2 + u_1^{(3)}x_3}{(u_1^{(1)} + u_2^{(1)} + u_{10}^{(1)} + u_{15}^{(1)} + u_{17}^{(1)})x_1 + (u_1^{(2)} + u_2^{(2)} + u_{10}^{(2)} + u_{15}^{(2)} + u_{17}^{(2)})x_2 + (u_1^{(3)} + u_2^{(3)} + u_{10}^{(3)} + u_{15}^{(3)} + u_{17}^{(3)})x_3}$$

$$X_1^{(1)} = \frac{0 \times 1 + 1 \times 0 + 0 \times 0}{(0+0+6+0+0)1 + (1+1+0+1+0)0 + (0+0+0+0+1)0} = 0$$

$$X_2^{(1)} = 0$$

$$X_{10}^{(1)} = \frac{u_{10}^{(1)}x_1 + u_{10}^{(2)}x_2 + u_{10}^{(3)}x_3}{(u_1^{(1)} + u_2^{(1)} + u_{10}^{(1)} + u_{15}^{(1)} + u_{17}^{(1)})x_1 + (u_1^{(2)} + u_2^{(2)} + u_{10}^{(2)} + u_{15}^{(2)} + u_{17}^{(2)})x_2 + (u_1^{(3)} + u_2^{(3)} + u_{10}^{(3)} + u_{15}^{(3)} + u_{17}^{(3)})x_3}$$

$$X_{10}^{(1)} = \frac{6 \times 1 + 0 \times 0 + 0 \times 0}{(0+0+6+0+0)1 + (1+1+0+1+0)0 + (0+0+0+0+1)0} = 1$$

$$X_{15}^{(1)} = 0$$

$$X_{17}^{(1)} = 0$$

P/ o etanol puro

$$X_1^{(2)} = \frac{u_1^{(1)}x_1 + u_1^{(2)}x_2 + u_1^{(3)}x_3}{(u_1^{(1)} + u_2^{(1)} + u_{10}^{(1)} + u_{15}^{(1)} + u_{17}^{(1)})x_1 + (u_1^{(2)} + u_2^{(2)} + u_{10}^{(2)} + u_{15}^{(2)} + u_{17}^{(2)})x_2 + (u_1^{(3)} + u_2^{(3)} + u_{10}^{(3)} + u_{15}^{(3)} + u_{17}^{(3)})x_3}$$

$$X_1^{(2)} = \frac{0 \times 0 + 1 \times 1 + 0 \times 0}{(0+0+6+0+0)0 + (1+1+0+1+0)1 + (0+0+0+0+1)0} = \frac{1}{3}$$

$$X_2^{(2)} = 1/3$$

$$X_{10}^{(2)} = 0$$

$$X_{15}^{(2)} = 1/3$$

$$X_{17}^{(2)} = 0$$

P/ água pura

$$X_1^{(3)} = X_2^{(3)} = X_{10}^{(3)} = X_{15}^{(3)} = 0$$

$$X_{17}^{(3)} = 1$$

como $x_1 = 0,0197$, $x_2 = 0,0073$ e $x_3 = 0,9731$, então:

$$X_1 = \frac{u_1^{(1)}x_1 + u_1^{(2)}x_2 + u_1^{(3)}x_3}{(u_1^{(1)} + u_2^{(1)} + u_{10}^{(1)} + u_{15}^{(1)} + u_{17}^{(1)})x_1 + (u_1^{(2)} + u_2^{(2)} + u_{10}^{(2)} + u_{15}^{(2)} + u_{17}^{(2)})x_2 + (u_1^{(3)} + u_2^{(3)} + u_{10}^{(3)} + u_{15}^{(3)} + u_{17}^{(3)})x_3}$$

$$X_1 = \frac{0 \times 0,0197 + 1 \times 0,0073 + 0 \times 0,9731}{6 \times 0,0197 + 3 \times 0,0073 + 1 \times 0,9731}$$

$$= 0,0065573$$

$$X_2 = \frac{0 \times 0,0197 + 1 \times 0,0073 + 0 \times 0,9731}{6 \times 0,0197 + 3 \times 0,0073 + 1 \times 0,9731}$$

$$= 0,0065573$$

$$X_{10} = \frac{6 \times 0,0197 + 0 \times 0,0073 + 0 \times 0,9731}{6 \times 0,0197 + 3 \times 0,0073 + 1 \times 0,9731}$$

$$= 0,1061803$$

$$X_{15} = \frac{0 \times 0,0197 + 1 \times 0,0073 + 0 \times 0,9731}{6 \times 0,0197 + 3 \times 0,0073 + 1 \times 0,9731}$$

$$= 0,0065576$$

$$X_{17} = \frac{0 \times 0,0197 + 0 \times 0,0073 + 1 \times 0,9731}{6 \times 0,0197 + 3 \times 0,0073 + 1 \times 0,9731}$$

$$= 0,8741466$$

então, $X_1 + X_2 + X_{10} + X_{15} + X_{17} = 1$

P/ o benzeno puro.

$$\Theta_1^{(1)} = \frac{Q_1 X_1^{(1)}}{Q_1 X_1^{(1)} + Q_2 X_2^{(1)} + Q_{10} X_{10}^{(1)} + Q_{15} X_{15}^{(1)} + Q_{17} X_{17}^{(1)}}$$

$$\Theta_1^{(1)} = \frac{0,848 \times 0}{0,848 \times 0 + 0,540 \times 0 + 0,400 \times 1 + 1,2 \times 0 + 1,4 \times 0} = 0$$

$$\Theta_2^{(1)} = 0$$

$$\Theta_{10}^{(1)} = \frac{0,400 \times 1}{0,848 \times 0 + 0,540 \times 0 + 0,400 \times 1 + 1,2 \times 0 + 1,4 \times 0} = 1$$

$$\Theta_{15}^{(1)} = 0$$

$$\Theta_{17}^{(1)} = 0$$

P/ o etanol puro

$$\Theta_1^{(2)} = \frac{Q_1 X_1^{(2)}}{Q_1 X_1^{(2)} + Q_2 X_2^{(2)} + Q_{10} X_{10}^{(2)} + Q_{15} X_{15}^{(2)} + Q_{17} X_{17}^{(2)}}$$

$$\Theta_1^{(2)} = \frac{0,848 \times 1/3}{0,848 \times 1/3 + 0,540 \times 1/3 + 0,400 \times 0 + 1,2 \times 1/3 + 1,4 \times 0} = 0,3276661$$

$$\Theta_2^{(2)} = 0,2086553$$

$$\Theta_{10}^{(2)} = 0$$

$$\Theta_{15}^{(2)} = 0,4636785$$

$$\Theta_{17}^{(2)} = 0$$

P/ $x_1 = 0,0197$

$$\Theta_1 = \frac{Q_1 X_1}{Q_1 X_1 + Q_2 X_2 + Q_{10} X_{10} + Q_{15} X_{15} + Q_{17} X_{17}}$$

$$\Theta_1 = \frac{0,848 \times 0,0065573}{0,848 \times 0,0065573 + 0,540 \times 0,0065573 + 0,4 \times 0,1061803 + 1,2 \times 0,0065573 + 1,4 \times 0,87414661}$$

$$= 0,0043332$$

$$\Theta_2 = 0,0027593$$

$$\Theta_{10} = 0,0330973$$

$$\Theta_{15} = 0,0061319$$

$$\Theta_{17} = 0,9536781$$

(8) a partir da tabela 2 e equação 12, temos:

$$a_{1,3} = a_{2,3} \Rightarrow 61,13 \qquad a_{17,1} = a_{17,2} \Rightarrow 300$$

$$a_{3,1} = a_{3,2} \Rightarrow -11,12 \qquad a_{3,15} \Rightarrow 636,1$$

$$a_{1,15} = a_{2,15} \Rightarrow 986,5 \qquad a_{3,17} \Rightarrow 903,8$$

$$a_{15,1} = a_{15,2} \Rightarrow 156,4 \qquad a_{15,17} \Rightarrow 353,5$$

$$a_{1,17} = a_{2,17} \Rightarrow 1318 \qquad a_{17,15} \Rightarrow -229,1$$

$$\psi_{1,3} = \psi_{2,3} = \exp(-61,13/298) = 0,81454$$

$$\psi_{3,1} = \psi_{3,2} = 1,03802$$

$$\psi_{1,15} = \psi_{2,15} = 0,0365$$

$$\psi_{15,1} = \psi_{15,2} = 0,59165$$

$$\psi_{1,17} = \psi_{2,17} = 0,012$$

$$\psi_{17,1} = \psi_{17,2} = 0,3654187$$

$$\psi_{3,15} = 0,118296$$

$$\psi_{3,17} = 0,048176$$

$$\psi_{15,17} = 0,305367$$

$$\psi_{17,15} = 2,1571587$$

$$\psi_{15,3} = 0,7403211$$

$$\psi_{17,3} = 0,2964811$$

$$\psi_{1,1} = \psi_{1,2} = \psi_{2,1} = \psi_{2,2} = \psi_{3,3} = \psi_{15,15} = \psi_{17,17} = 1$$

(9) como os coeficientes $v_1^{(1)}$, $v_2^{(1)}$, $v_{15}^{(1)}$, $v_{17}^{(1)}$, $v_{10}^{(2)}$, $v_{17}^{(2)}$, $v_1^{(3)}$, $v_2^{(3)}$, $v_{10}^{(3)}$ e $v_{15}^{(3)}$ são todos iguais a zero, então $\ln\tau_2$, $\ln\tau_3$, $\ln\tau_1^{(1)}$, $\ln\tau_2^{(1)}$, $\ln\tau_{15}^{(1)}$, $\ln\tau_{17}^{(1)}$ para o componente 1 e $\ln\tau_{10}^{(2)}$, $\ln\tau_{11}^{(2)}$ para o componente 2 e $\ln\tau_1^{(3)}$, $\ln\tau_2^{(3)}$, $\ln\tau_{10}^{(3)}$, $\ln\tau_{15}^{(3)}$ para o componente 3, não são necessários calculá-los.

Assim a partir da equação 10, para o benzeno puro.

$$\ln \tau_{10} = Q_{10} [1 - \ln(\Theta_1 \Psi_{1,10} + \Theta_2 \Psi_{2,10} + \Theta_{10} \Psi_{10,10} + \Theta_{15} \Psi_{15,10} + \Theta_{17} \Psi_{17,10})]$$

$$\frac{\Theta_1 \times \Psi_{10,1}}{\Theta_1 \Psi_{1,1} + \Theta_2 \Psi_{2,1} + \Theta_{10} \Psi_{10,1} + \Theta_{15} \Psi_{15,1} + \Theta_{17} \Psi_{17,1}}$$

$$\frac{\Theta_2 \times \Psi_{10,2}}{\Theta_1 \Psi_{1,2} + \Theta_2 \Psi_{2,2} + \Theta_{10} \Psi_{10,2} + \Theta_{15} \Psi_{15,2} + \Theta_{17} \Psi_{17,2}}$$

$$\frac{\Theta_{10} \times \Psi_{10,10}}{\Theta_1 \Psi_{1,10} + \Theta_2 \Psi_{2,10} + \Theta_{10} \Psi_{10,10} + \Theta_{15} \Psi_{15,10} + \Theta_{17} \Psi_{17,10}}$$

$$\frac{\Theta_{15} \times \Psi_{10,15}}{\Theta_1 \Psi_{1,15} + \Theta_2 \Psi_{2,15} + \Theta_{10} \Psi_{10,15} + \Theta_{15} \Psi_{15,15} + \Theta_{17} \Psi_{17,15}}$$

$$\frac{\Theta_{17} \times \Psi_{10,17}}{\Theta_1 \Psi_{1,17} + \Theta_2 \Psi_{2,17} + \Theta_{10} \Psi_{10,17} + \Theta_{15} \Psi_{15,17} + \Theta_{17} \Psi_{17,17}}$$

$$= 0,400 [1 - \ln(0,0043332 \times 0,81454 + 0,0027593 \times 0,81454 + 0,0330973 \times 1 + 0,0061319 \times 0,7403211 + 0,9536781 \times 0,2964811)]$$

$$\frac{0,0043332 \times 1,03802}{0,0043332 \times 1 + 0,0027593 \times 1 + 0,0330973 \times 1,03802 + 0,0061319 \times 0,59165 + 0,9536781 \times 0,3654187}$$

$$\frac{0,0027593 \times 1,03802}{0,0043332 \times 1 + 0,0027593 \times 1 + 0,0330973 \times 1,03802 + 0,0061319 \times 0,59165 + 0,9536781 \times 0,3654187}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{0,0330973 \times 1}{0,0043332 \times 0,81454 + 0,0027593 \times 0,81454 + 0,0330973 \times 1 + 0,0061319 \times 0,7403211 + 0,9536781 \times 0,2964811} \\
& \frac{0,0061319 \times 0,118296}{0,0043332 \times 0,0365 + 0,0027593 \times 0,0365 + 0,0330973 \times 0,118296 + 0,0061319 \times 1 + 0,9536781 \times 2,1571587} \\
& \frac{0,9536781 \times 0,048176}{0,0043332 \times 0,012 + 0,0027593 \times 0,012 + 0,0330973 \times 0,048176 + 0,0061319 \times 0,3053668 + 0,9536781 \times 1} \\
& = 0,9020387
\end{aligned}$$

(10) a partir da equação 7, temos:

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_1^R &= 6 (0,9020387 - 0) \\
&= 5,4122323
\end{aligned}$$

(11) a partir da equação 1, então.

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_1 &= \ln \gamma_1^c + \ln \gamma_1^R \\
&= 2,2606326 + 5,4122323 \\
&= 7,6728649 \\
\gamma_1 &= 2149,23
\end{aligned}$$