

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA**

**Medidas experimentais e formulação de modelo para
grandezas em excesso de sistemas aquosos
com interações específicas.**

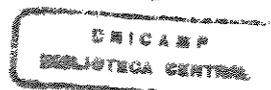
Autor : Márcio Yuji Nagamachi

Orientador: Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Agosto / 2001



**UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE**

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/ UNICAMP
	N131m
V.	Ex.
TOMBO BC/	46948
PROC.	16-392107
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PRECOS	R\$ 14,00
DATA	06/11/01
N.º CPD	

CM00161509-0

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

N131m Nagamachi, Márcio Yuji
Medidas experimentais e formulação de modelo para
grandezas em excesso de sistemas aquosos com interações
específicas / Márcio Yuji Nagamachi. --Campinas, SP:
[s.n.], 2001.

Orientador: Artur Zaghini Francesconi.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Química.

1. Termodinâmica. 2. Solução (Química). 3. Calorimetria.
4. Hidratos. 5. Compostos complexos. I. Francesconi,
Artur Zaghini. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

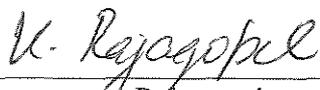
“Medidas experimentais e formulação de modelo para
grandezas em excesso de sistemas aquosos com interações específicas”

Autor: Márcio Yuji Nagamachi

Tese defendida e aprovada em 03 de agosto de 2001, pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:



Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi – Orientador
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)



Prof. Dr. Krishnaswamy Rajagopal
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)



Prof. Dr. Aécio Pereira Chagas
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

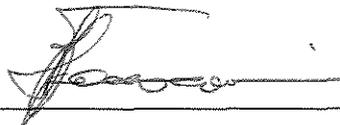


Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)



Prof. Dr. Roger Josef Zemp
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Esta versão corresponde à redação final da tese de doutorado defendida por Márcio Yuji Nagamachi e aprovada pela comissão julgadora em 03 de Agosto de 2001.



Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi

Agradecimentos

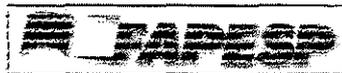
Agradeço a todos os colegas, funcionários, técnicos e professores que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço ao amigo Ricardo Belchior Tôrres por toda sua colaboração e amizade ao longo desses anos.

Agradeço ao Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi pelas orientações, correções, paciência, tolerância e por toda a atenção dispensada.

Agradeço à FAPESP por todo o apoio financeiro

Apoio:



À minha mãe
AIKO

Abstract

The aim of this work was to obtain experimental data of g^E at 323.15 K and h^E at 298.15, 323.15 and 343.15 K for binary aqueous solutions of 1,2-propanediol, 1,3-propanediol and 1,4-butanediol, and also to propose a model for correlating these data which takes into account for hydrophobic effects. The data of g^E were obtained using a recirculating ebulliometer and show positive values over the whole composition range. The curves of h^E plotted against mole fraction show negative values and are asymmetric with a minimum shifted to dilute composition range of diol, this latter behaviour is typical of aqueous solutions and it is related to hydrophobic effects. The proposed model for correlating the data combines the UNIFAC model with a term for hydrophobic effects in which the hydrates formed by these effects are treated as chemical species in equilibrium in solution. The agreement between experimental and calculated values is good and the model is able to represent the complex behaviour of the curves of h^E that arise from the hydrophobicity of solute.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi o de levantar dados experimentais de g^E a 323,15 K e h^E a 298,15, 323,15 e 343,15 K de soluções aquosas binárias de 1,2-propandiol, 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol, e propor um modelo para correlacionar esses dados levando em conta o chamado efeito hidrofóbico. Os dados de g^E foram obtidos através de um ebuliômetro de recirculação e apresentam valores positivos em toda a faixa de composição. Os dados de h^E foram obtidos à pressão atmosférica por meio de um calorímetro adiabático. As curvas de h^E em função da fração molar apresentam valores negativos e são assimétricos, com o mínimo deslocado para a faixa de composições mais diluída do glicol. Esse comportamento é típico das soluções aquosas e está relacionado com os efeitos hidrofóbicos. O modelo proposto para correlacionar esses dados combina o modelo UNIFAC com um termo que leva em conta os efeitos hidrofóbicos, os quais supõem a formação de hidratos, considerados como espécies químicas em equilíbrio na solução. A concordância entre os dados experimentais e os valores calculados é muito boa, e o modelo é capaz de representar bem o comportamento complexo das curvas de h^E decorrente da hidrofobicidade do soluto.

Nomenclatura

a	Atividade.
A	Energia livre de Helmholtz.
C	Hidrato-clatrato.
g	Energia livre de Gibbs molar.
\bar{g}	Energia livre de Gibbs parcial molar.
G	Energia livre de Gibbs.
h	Entalpia molar.
\bar{h}	Entalpia parcial molar.
H	Entalpia.
k	Constante de Boltzman.
K	Constante de equilíbrio químico.
n	Quantidade verdadeira de substância (mol).
n_D	Índice de refração.
N	Quantidade de substância (mol).
$N_i^{(k)}$	Número de subgrupos do tipo k na molécula i.
p	Pressão.
p^s	pressão de vapor saturado.
P	Potência.
q	Parâmetro de superfície do segmento.
Q	Parâmetro de superfície.
r	Parâmetro de tamanho do segmento.
R	Parâmetro de tamanho, Constante universal dos gases.
s	Entropia molar.
\bar{s}	Entropia parcial molar.
S	Entropia, Soluto.
T	Temperatura.
U	Energia interna.
v	volume molar.

V	Volume.
W	Água.
x	Fração molar verdadeira.
X	Fração molar ou molar aparente.
z	Número de coordenação
Z	Função partição.

Letras Gregas.

Δ	Varição ou desvio.
ϕ	Fração volumétrica verdadeira.
Φ	Fração volumétrica aparente.
γ	Coefficiente de atividade.
Γ_k	Coefficiente de atividade de um subgrupo k.
λ	Parâmetro do efeito hidrofóbico.
μ	Potencial químico.
$\nu_i^{(k)}$	número de subgrupos do tipo k na molécula i.
θ	Fração de área superficial.
τ	Fator não aleatório.
Ω	número de estados degenerados.

Índice superior

E	Grandeza em excesso.
<i>ideal</i>	Solução ideal.
M	Grandeza de mistura.
o	Estado padrão ou de referência ou componente puro.
s	Grandeza de solução.
t	Função de transferência.

Índice inferior

CH_3, CH_2	grupos alquila.
<i>comb.</i>	Contribuição combinatorial.
<i>confg.</i>	Contribuição configuracional.
<i>dim.</i>	Dímero.
<i>H</i>	Hidratação hidrofóbica.
<i>i</i>	componente.
<i>I</i>	Interação hidrofóbica.
<i>mon.</i>	Monômero.
<i>resid.</i>	Contribuição residual.
<i>S</i>	Soluto.
<i>UNIFAC</i>	Contribuição do modelo UNIFAC.
<i>U</i>	Energia Interna.
<i>W</i>	Água.

Sumário

	página
1 – Introdução	1
2 – Revisão bibliográfica	3
2.1 – Efeito hidrofóbico	3
2.1.1 – Hidratação hidrofóbica	3
2.1.2 – Interação hidrofóbica	4
2.1.3 – O efeito hidrofóbico com solutos polares	5
2.1.4 – Aspectos quantitativos sobre o efeito hidrofóbico em hidrocarbonetos e álcoois	6
2.2 – Teorias de soluções	8
2.2.1 – As grandezas em excesso e as equações de estado	8
2.2.2 – Teoria da perturbação	8
2.2.3 – Teoria reticular	9
2.2.3.1 – Efeito da geometria das moléculas nos arranjos ..	10
2.2.3.2 – Efeito térmico sobre os arranjos	10
2.2.4 – Modelo preditivo	11
2.2.5 – Modelo UNIFAC	11
3 – Parte teórica	15
3.1 – Dissolução de solutos apolares em água	15
3.1.1 – Potencial químico à diluição infinita	15
3.1.2 – Grandezas de solução	16
3.1.3 – Funções de transferência	16
3.1.4 – Hidratação hidrofóbica	18
3.1.5 – Interação hidrofóbica	22
3.2 – Dissolução de compostos polares em água	26
3.2.1 – Grandezas em excesso	26
3.2.2 – Contribuição do efeito hidrofóbico nas soluções aquosas de álcoois	28
3.3 – Grandezas de mistura e a Termodinâmica Estatística	30

3.3.1 – Grandezas de mistura	30
3.3.2 – Termodinâmica Estatística	32
3.4 – Teoria reticular e as contribuições combinatorial e residual	35
3.4.1 – Contribuição combinatorial	35
3.4.2 – Contribuição residual	36
4 – Modelagem	39
4.1 – Extensão do efeito hidrofóbico	39
4.2 – Influência do efeito hidrofóbico nas grandezas em excesso	44
4.3 – Proposta de modificação do modelo UNIFAC para soluções aquosas levando-se em conta o efeito hidrofóbico	49
4.4 – Otimização dos parâmetros	53
5 – Metodologia experimental	61
5.1 – Descrição do ebuliômetro	61
5.1.1 – Determinação de g^E	63
5.2 – Descrição do Calorímetro	66
5.2.1 – Determinação de h^E	67
6 – Resultados e Discussão	71
6.1 – Reagentes	71
6.2 – Grandezas fisico-químicas dos reagentes	72
6.2.1 – Constantes das equações da pressão de vapor dos compo- nentes puros	72
6.2.2 – Capacidade calorífica dos reagentes	74
6.3 – Determinação de g^E com o ebuliômetro	75
6.3.1 – Pressão	75
6.3.2 – Curvas de calibração para a determinação da composição.	76
6.3.3 – Propagação de incertezas na determinação de g^E	77
6.3.4 – Dados de equilíbrio líquido-vapor	77
6.3.5 – Constantes da equação de Redlich-Kister e os coeficientes de atividade à diluição infinita	81
6.3.6 – Resultados obtido de g^E	82

6.4 – Determinação de h^E com o ebuliômetro	85
6.4.1 – Propagação de incertezas na determinação de h^E	85
6.4.2 - Calibração do calorímetro	86
6.4.3 – Volume dos reagentes	87
6.4.4 - Resultados obtidos no calorímetro para o sistema água/1,2- propanodiol	88
6.4.5 – Resultados obtidos de h^E para o sistema água / 1,2-propa- nodiol	91
6.4.6 – Resultados obtidos no calorímetro para o sistema água/1,3- propanodiol	93
6.4.7 – Resultados obtidos de h^E para o sistema água / 1,3-propa- nodiol	96
6.4.8 – Resultados obtidos no calorímetro para o sistema água/1,4- butanodiol	98
6.4.9 - Resultados obtidos de h^E para o sistema água / 1,4-butano- diol	101
6.5 – Otimização dos parâmetros do modelo proposto para soluções aquo- sas contendo di-álcoois	103
6.5.1 – Esquema de utilização dos dados para a otimização dos pa- râmetros	103
6.5.2 – Parâmetros do modelo na temperatura de referência 298,15 K	104
6.5.3 – Resultados dos ajustes do modelo	106
6.6 – Discussão dos resultados	108
7 – Conclusão	117
Referências Bibliográficas	119
Anexo	125

Sumário das figuras

Figura	página
3.1-1 – Representação esquemática de uma molécula de metano envolvida por um hidrato-clatrato de água	19
3.1-2 – Representação esquemática de formação de dímero por interação hidrofóbica	22
3.2-1 – Grandezas em excesso do sistema água/etanol a 298,15 K	28
3.2-2 – Entalpia em excesso de soluções aquosas de quatro álcoois totalmente miscíveis a 298,15 K	29
4.4-1 – Ajuste do modelo comparado com o dados da literatura para o sistema água/etanol a várias temperaturas	58
4.4-2 – Ajuste do modelo comparado com o dados da literatura para o sistema água/1-propanol a várias temperaturas	58
4.4-1 – Ajuste do modelo comparado com o dados da literatura para o sistema água/2-propanol a várias temperaturas	59
4.4-1 – Ajuste do modelo comparado com o dados da literatura para o sistema água/terc-butanol a várias temperaturas	59
5.1-1 – Esquema do ebulliômetro	61
5.2-1 – Esquema do calorímetro	66

6.3-1 – g^E a 323,15 K dos sistemas aquosos de 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol	84
6.4-1 – h^E em função da fração molar de 1,2-propanodiol do sistema água/1,2-propanodiol a 298,15, 323,15 e 343,15 K	92
6.4-2 – h^E em função da fração molar de 1,3-propanodiol do sistema água/1,3-propanodiol a 298,15, 323,15 e 343,15 K	97
6.4-2 – h^E em função da fração molar de 1,4-butanodiol do sistema água/1,4-butanodiol a 298,15, 323,15 e 343,15 K	102
6.5-1 – Ajuste do modelo aos pontos experimentais do sistema água/1,2-propanodiol	106
6.5-2 – Ajuste do modelo aos pontos experimentais do sistema água/1,3-propanodiol	107
6.5-1 – Ajuste do modelo aos pontos experimentais do sistema água/1,2-propanodiol	107
6.6-1 – Contribuição das interações físicas para h^E a 298,15 K nas soluções aquosas de mono-álcoois e di-álcoois	108
6.6-2 – Energia Livre de Gibbs em excesso g^E a 298,15 K para as soluções de mono-álcoois e di-álcoois	109
6.6-3 – Curvas relacionadas com a entropia em excesso resultante de $(h^E_{config.} - g^E)$	110
6.6-4 – Contribuição do efeito hidrofóbico para h^E a 298,15 K	110
6.6-5 – Composição dos hidratos formados pelo efeito hidrofóbico a 298,15 K	111

6.6-6 – Curvas de H^E dos sistemas água/1,2-propanodiol, água/1,3-propanodiol, água/1,4-butanodiol e água/1,2-butanodiol a 298,15 K.....	113
--	-----

Sumário das tabelas

Tabela	página
3.1-1 – Potencial químico de transferência $\Delta\mu^t = \mu_{2,\infty}^o - \mu_{1,\infty}^o$ do metano em metanol, etanol e em solução aquosa 1M de NaCl como solvente 1 a 298,15 K ...	18
3.1-2 – Valores das funções de transferência do metano em metanol e etanol como solvente 1 a 298,15 K	19
4.4-1 – Esquema indicando as funções termodinâmicas, temperatura e solutos usados no procedimento de otimização para sistemas aquosos contendo monoálcoois	53
4.4-2 – Parâmetros de forma e tamanho dos grupos e subgrupos	54
4.4-3 – Parâmetros de interação física não otimizáveis utilizados no modelo	55
4.4-4 – Parâmetros otimizados do modelo UNIFAC para os sistemas aquosos de etanol, 1-propanol, 2-propanol e terc-butanol	56
4.4-5 – Parâmetros otimizados do efeito hidrofóbico para os sistemas aquosos de etanol, 1-propanol, 2-propanol e terc-butanol	57
6.1-1 – Fornecedor e grau de pureza nominal dos reagentes usados neste trabalho ...	71
6.1-2 – Grandezas físico-químicas dos reagentes obtidas da literatura e a comparação dos índices de refração com os da literatura	72
6.2-1 – Constantes da equação de Riedel-Plank-Miller para o 1,2-propanodiol e o 1,3-propanodiol	73

6.2-2 – Constantes da equação de Antoine para o 1,4-butanodiol e a água	73
6.2-3 – Pressão de vapor a 323,15 K do 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol e água	74
6.2-4 – Determinação de g^E com o ebuliômetro	75
6.3-1 – Constantes do polinômio de correlação dos índices de refração para a determinação da composição	76
6.3-2 – Dados de pressão, composição das fases líquida e vapor e da constante ξ a 323,15 K do sistema água / 1,2-propanodiol	78
6.3-3 – Valores médio do dados da Tabela 6.3-2.....	78
6.3-4 – Dados de pressão, composição das fases líquida e vapor e da constante ξ a 323,15 K do sistema água / 1,3-propanodiol	79
6.3-5 – Valores médio do dados da Tabela 6.3-4.....	79
6.3-6 – Dados de pressão, composição das fases líquida e vapor e da constante ξ a 323,15 K do sistema água / 1,4-butanodiol	80
6.3-7 – Valores médio do dados da Tabela 6.3-6.....	80
6.3-8 – Constantes B, C e D da equação de Redlich-Kister e valor médio da constante ξ	81
6.3-9 – Coeficientes de atividade à diluição infinita γ_i^∞ calculados a partir da equação de Redlich-Kister	82
6.3-10- Valores de g^E a 323,15 K calculados a partir da equação de Redlich-kister	

para os sistema aquosos de 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e 1,4-butano- diol	83
6.4-1 – Parâmetros de calibração do calorímetro obtidos a 298,15, 323,15 e 343,15 K	86
6.4-2 – Volume dos reagentes utilizados no vaso de Dewar e na célula de vidro para todos os sistemas	87
6.4-3 – Leitura dos termogramas $\Delta T_{rever.}$ e $\Delta T_{calor.}$ e capacidade calorífica molar das soluções do sistema água / 1,2-propanodiol a 298,15 K em função da fração molar de 1,2-propanodiol x_2	88
6.4-4 – Leitura dos termogramas $\Delta T_{rever.}$ e $\Delta T_{calor.}$ e capacidade calorífica molar das soluções do sistema água / 1,2-propanodiol a 323,15 K em função da fração molar de 1,2-propanodiol x_2	89
6.4-5 – Leitura dos termogramas $\Delta T_{rever.}$ e $\Delta T_{calor.}$ e capacidade calorífica molar das soluções do sistema água / 1,2-propanodiol a 343,15 K em função da fração molar de 1,2-propanodiol x_2	90
6.4-6 – Valores de h^E para diversos valores da fração molar x_2 para o sistema água / 1,2-propanodiol a 298,15, 323,15 e 343,15 K	91
6.4-7 – Leitura dos termogramas $\Delta T_{rever.}$ e $\Delta T_{calor.}$ e capacidade calorífica molar das soluções do sistema água / 1,3-propanodiol a 298,15 K em função da fração molar de 1,3-propanodiol x_2	93
6.4-8 – Leitura dos termogramas $\Delta T_{rever.}$ e $\Delta T_{calor.}$ e capacidade calorífica molar das soluções do sistema água / 1,3-propanodiol a 323,15 K em função da fração molar de 1,3-propanodiol x_2	94

6.4-9 – Leitura dos termogramas $\Delta T_{rever.}$ e $\Delta T_{calor.}$ e capacidade calorífica molar das soluções do sistema água / 1,3-propanodiol a 343,15 K em função da fração molar de 1,3-propanodiol x_2	95
6.4-10– Valores de h^E para diversos valores da fração molar x_2 para o sistema água / 1,3-propanodiol a 298,15, 323,15 e 343,15 K	96
6.4-11– Leitura dos termogramas $\Delta T_{rever.}$ e $\Delta T_{calor.}$ e capacidade calorífica molar das soluções do sistema água / 1,4-butanodiol a 298,15 K em função da fração molar de 1,4-butanodiol x_2	98
6.4-12– Leitura dos termogramas $\Delta T_{rever.}$ e $\Delta T_{calor.}$ e capacidade calorífica molar das soluções do sistema água / 1,4-butanodiol a 323,15 K em função da fração molar de 1,4-butanodiol x_2	99
6.4-13– Leitura dos termogramas $\Delta T_{rever.}$ e $\Delta T_{calor.}$ e capacidade calorífica molar das soluções do sistema água / 1,4-butanodiol a 343,15 K em função da fração molar de 1,4-butanodiol x_2	100
6.4-14– Valores de h^E para diversos valores da fração molar x_2 para o sistema água / 1,4-butanodiol a 298,15, 323,15 e 343,15 K	101
6.4-15- Esquema de utilização dos dados de g^E e h^E para a otimização dos parâmetros do modelo	103
6.4-16- Parâmetros de interação otimizados do modelo UNIFAC para os sistemas aquosos contendo 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol	104
6.4-17- Parâmetros otimizados do efeito hidrofóbico para os sistemas aquosos contendo 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol	105

1 – Introdução

A água está sempre presente na indústria química, e suas propriedades especiais fazem com que ela tenha uma função, especialmente nos processos bioquímicos, que vai além daquela de um simples solvente. Essas propriedades incomuns podem ser observadas na dissolução de gases nobres e hidrocarbonetos em água, e estão relacionadas com o aumento da estruturação da água em torno das superfícies apolares, denominado de efeito hidrofóbico. Franks e Ives (1966) observaram que esse efeito está presente nos álcoois, apesar desses compostos possuírem um grupo hidroxila que interage fortemente com a água através da solvatação ou efeito hidrofílico. Recentemente, Takahashi e Nishi (1995) observaram que o efeito hidrofóbico também está presente nos di-álcoois ou glicóis, e que a posição relativa dos dois grupos hidroxila na molécula exerce uma forte influência sobre os efeitos hidrofóbico e hidrofílico.

Tanto o efeito hidrofóbico quanto o efeito hidrofílico afetam significativamente as grandezas termodinâmicas das soluções aquosas, especialmente a entalpia molar em excesso H^E , que é uma grandeza que se relaciona diretamente com as interações entre as moléculas. Por outro lado, a energia livre de Gibbs molar em excesso g^E tem grande emprego na engenharia devido à sua estreita relação com o equilíbrio de fases. As duas grandezas são as mais estudadas no âmbito das teorias de soluções, e vários modelos tem sido propostos para representá-las. O modelo UNIFAC, por exemplo, é um modelo que opera com as duas grandezas conjuntamente, o que lhe confere maior abrangência termodinâmica. Porém, a exemplo de outros modelos, ele não consegue representar com sucesso as soluções aquosas devido aos efeitos hidrofóbicos. Este trabalho busca introduzir esses efeitos no modelo UNIFAC, a fim de torná-lo mais apropriado às soluções aquosas. Para tanto, admitir-se-á a formação de hidratos-clatratos que serão tratados como espécies químicas em equilíbrio na solução. O modelo a ser proposto será ajustado a dados de g^E a

Introdução

298,15 K e h^E a várias temperaturas de soluções aquosas binárias de etanol, 1-propanol, 2-propanol e terc-butanol obtidos da literatura.

O modelo a ser proposto será ainda ajustado a dados de g^E a 323,15 K e h^E a 298,15, 323,15 e 343,15 K de soluções aquosas binárias de 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol a serem determinados experimentalmente. Os dados de g^E serão obtidos através de um ebuliômetro de recirculação com as análises de composição feitas com o emprego de um refratômetro. Os dados de h^E , por sua vez, serão obtidos por meio de um calorímetro adiabático. O estudo sistemático dos glicóis é importante não apenas para conhecer a influência da posição dos grupos hidroxila na molécula sobre efeito hidrofóbico e sobre efeito hidrofílico, mas, também, porque esses compostos vem sendo cada vez mais empregados nas indústrias químicas, farmacêuticas e de alimentos, e cujo emprego vai de conservantes até emulsificantes.

2 – Revisão bibliográfica

Esta revisão faz uma descrição histórica e cronológica do efeito hidrofóbico e das principais teorias de soluções.

2.1 – Efeito hidrofóbico.

2.1.1 – Hidratação hidrofóbica.

A complexidade da água na fase líquida é normalmente atribuída à capacidade de sua molécula de se associar a outras moléculas de água, formando agregados “quasi-cristalinos” ou “clusters” cujas estruturas se assemelham às do gelo. Num dos modelos mais simples, Hall (1948) admite apenas dois estados para as moléculas de água na fase líquida coexistindo em equilíbrio: um estado no qual as moléculas estão associadas nos “clusters”, e o outro no qual as moléculas são monoméricas. Némethy e Scheraga (1962) ressaltaram a importância das superfícies dos “clusters”, onde ocorrem moléculas parcialmente ligadas à estrutura, e propuseram a existência de mais três estados para as moléculas nessa superfície: moléculas associadas à estrutura por uma, duas ou três ligações de hidrogênio. Samoilov (1965), baseando-se nas curvas de distribuição radial feitas com raios-X, observou que algumas cavidades desses “clusters” estavam preenchidas com moléculas monoméricas. Esta constatação levou à formulação do modelo intersticial que confere uma estrutura “quasi-cristalina” para a água líquida, e cuja importância está na formulação de modelos para as soluções aquosas.

A água dissolve apenas pequenas quantidades de moléculas apolares, como gases nobres e hidrocarbonetos, com a redução da entropia e, em muitos casos, da entalpia do sistema. Tal fato é uma constatação incomum, e não deve ser atribuído a interações

específicas entre a água e o soluto, mas à capacidade das moléculas de água de se estruturarem. Frank e Evans (1945) sugeriram que as moléculas de água próximas à superfície do soluto se tornavam mais ordenadas e estruturadas, ou seja, mais semelhantes ao gelo, o que levou à denominação do fenômeno de “formação de iceberg”. Uma analogia dessas estruturas com as dos hidratos-clatratos, que se formam no resfriamento das soluções aquosas de gases inertes, é inevitável. Assim, Glew (1962) sugeriu que estruturas semelhantes a dos hidratos-clatratos se formavam em torno das moléculas do soluto, preferencialmente em relação a estruturas semelhantes às do gelo-I. Franks (1973) atribuiu a esse fenômeno a denominação hidratação hidrofóbica ou efeito hidrofóbico.

2.1.2 – Interação hidrofóbica.

Quando dois hidratos-clatratos estão suficientemente próximos para interagirem devido a um aumento na composição do soluto, pode ocorrer a dimerização das duas moléculas no interior dos hidratos através do contato das suas superfícies apolares. Esse fenômeno levou à denominação de ligação hidrofóbica, posteriormente retificada por Hildebrand (1968) para interação hidrofóbica, devido às características não específicas dessa interação. Atualmente, ele tem sido interpretado como uma substituição de interações desfavoráveis entre as superfícies água-soluto por interações mais favoráveis entre as superfícies soluto-soluto. Tal fenômeno é visto por alguns autores como um fato comum a qualquer solvente, e tem recebido a denominação geral de interação solvofóbica. No entanto, a interação hidrofóbica ocorre com o aumento da entropia e da entalpia do sistema, sendo portanto, um processo reverso ao da hidratação hidrofóbica. Kauzmann (1959), propôs que na interação hidrofóbica também ocorressem mudanças estruturais na água, tendo em vista a natureza entropicamente favorável desse fenômeno. Nemethy e Scheraga (1962) estimaram a contribuição das substituições das interações água-soluto por soluto-soluto e seus efeitos estruturais nas moléculas de água próximas das superfícies dos solutos. Franks (1973) também sugeriu que tanto a hidratação hidrofóbica quanto a interação hidrofóbica refletissem mudanças estruturais na água induzidas pelas moléculas apolares ou grupos apolares.

2.1.3 – O efeito hidrofóbico com solutos polares.

A introdução de um grupo funcional polar nos hidrocarbonetos pode aumentar significativamente a sua solubilidade em água, podendo-se estender por toda a faixa de composição, como é o caso das aminas e dos álcoois. Esses compostos possuem alta miscibilidade devido às fortes interações de seus grupos funcionais com as moléculas de água. Essas interações ocorrem através de ligações de hidrogênio, fato que levou à denominação efeito hidrofílico, e a esses grupos de grupos hidrofílicos. Frank e Ives (1966) elaboraram um detalhado estudo sobre o comportamento de soluções aquosas de álcoois, constatando que na série de álcoois miscíveis, a entropia e a entalpia do sistema apresentam acentuados decréscimos nas faixas mais diluídas do álcool. Esse fato pode, em parte, ser atribuído ao efeito hidrofílico, mas nessa faixa de composições ele foi atribuído pelos autores a efeitos estruturais induzidos nas moléculas de água pelas cadeias carbônicas desses compostos, tal como ocorre com as moléculas apolares, e que são genericamente denominados efeitos hidrofóbicos. Por outro lado, nas demais faixas de composição, o comportamento é próximo daquele esperado para sistemas que sofrem solvatação, pois o grupo hidroxila “OH” presente nos álcoois pode-se ligar a outras moléculas de água através do efeito hidrofílico. A presença de um grupo hidrofóbico (cadeia carbônica) e um grupo hidrofílico (OH) na mesma molécula confere essa dupla característica anfipática ou anfifílica. Franks (1973) sugere que o grupo hidrofóbico dos álcoois induza a estruturação das moléculas de água através da hidratação hidrofóbica e da interação hidrofóbica, mas que essa estrutura tenha uma formação incompleta devido à sua forte interação com grupo OH, ou seja, que o número de moléculas de água envolvidas seja menor que aquela esperada com base na extensão da superfície hidrofóbica.

2.1.4 – Aspectos quantitativos sobre o efeito hidrofóbico em hidrocarbonetos e álcoois.

Tanford (1973) deduziu uma expressão para o efeito hidrofóbico que é muito útil para a sua determinação experimental. Ela relaciona o fenômeno com a composição de saturação dos hidrocarbonetos ou dos álcoois parcialmente miscíveis em água que é de fácil determinação. Nesse caso, admite-se que a extensão do efeito hidrofóbico possa ser considerada a própria composição dos hidrocarbonetos. Entretanto, no caso dos álcoois parcialmente miscíveis, há uma dificuldade muito grande em se admitir a extensão do efeito hidrofóbico como sendo a composição do álcool, pois, nesses sistemas, ocorre ainda a dissolução do álcool através do efeito hidrofílico, que acaba lhes conferindo uma solubilidade maior que a dos hidrocarbonetos. Assim, é natural pensar que a dissolução, na presença de um grupo hidrofílico, deva ocorrer preferencialmente por efeito hidrofílico, assim como ocorre com os álcoois miscíveis, e que a participação do efeito hidrofóbico deva ser muito pequena, embora ela possa influenciar significativamente as grandezas termodinâmicas do sistema.

Algumas evidências que confirmam o efeito hidrofóbico tem sido obtidas das curvas de distribuição radial obtidas pelas técnicas de difração com raios-X ou com nêutrons. Mas essas curvas também tem sido obtidas através de simuladores. Pangali (1979a,b) e outros realizaram simulações com o método Monte Carlo para estudar a interação hidrofóbica e a hidratação hidrofóbica em espécies apolares admitindo o soluto como esferas rígidas. Além disso, vários pesquisadores tem realizado simulações com o metano como soluto e todos os resultados confirmam o efeito hidrofóbico. Okazaki (1983) e outros utilizaram o esquema Monte Carlo para realizar simulações da hidratação hidrofóbica com metanol e da interação hidrofóbica com 5% de metanol, e obtiveram resultados que confirmam o efeito hidrofóbico na cadeia carbônica, mas que demonstram que o efeito hidrofílico sobre os grupos OH são predominantes no sistema. O efeito hidrofóbico tem sido observado nas curvas de distribuição como um aumento no número de ligações de hidrogênio (grau de associação) das moléculas de água na solução em relação à água pura. Ben-Naim (1980) descreveu o efeito hidrofóbico através de um modelo intersticial, como um aumento da estrutura reticular formada pelas moléculas de água com a introdução de moléculas de soluto em suas cavidades intersticiais. Outras técnicas, além da difração, são utilizadas,

Revisão bibliográfica

como o método de relaxação dielétrica ou por RMN (ressonância magnética nuclear). Bagno (1993) e outros determinaram os tempos de relaxação por RMN do O^{17} da água nas soluções aquosas de mono-álcoois que confirmam o efeito hidrofóbico, e Ishihara (1997) e outros determinaram esse tempo para os di-álcoois, e obtiveram resultados que demonstram que a presença de um grupo OH a mais prejudica esse efeito.

2.2 - Teorias de soluções.

2.2.1 – As grandezas em excesso e as equações de estado.

As grandezas em excesso representam o desvio do comportamento termodinâmico de uma solução em relação ao comportamento da solução ideal. Essas grandezas foram inicialmente utilizadas por Scatchard e Hamer (1934) e redefinidas por Missen (1969), podendo ser calculadas através do formalismo termodinâmico e de uma equação de estado. Nesta última, a dependência com o volume, a pressão e a temperatura estão explícitos na equação, mas, para as soluções líquidas, a dependência com a composição não é conhecida, e a sua utilização se condiciona às regras de mistura. Van der Waals (1873) foi o pioneiro na elaboração de uma equação de estado para fluidos, cuja principal característica era o comportamento cúbico na zona de coexistência das fases líquida e vapor, dando origem às equações de estado cúbicas.

2.2.2 – Teoria da perturbação.

Boa parte das equações de estado utilizam algumas das idéias propostas por van der Waals (1873), as mais recentes recaem numa das teorias mais importantes da mecânica estatística para os líquidos, a teoria da perturbação. Zwanzig (1954) utilizou essa teoria e propôs que a microestrutura do fluido em torno das moléculas seja predominantemente determinada pelas forças de repulsão, e que o sistema formado apenas por essas forças seja tomado como referência. Nessa proposta, as forças de atração são responsáveis apenas por alterações nas microestruturas e tratadas como perturbações. Sua introdução na função partição canônica do sistema é feita por um termo na forma de série de potências. É comum a adoção de perturbações de ordem um, como é o caso da equação de van der Waals (McQuarrie (1976)), mas em trabalhos mais elaborados, como o de Barker e Henderson (1967), são utilizados termos de ordem dois, e nos de Alder e outros (1972) são deduzidos termos de ordem até quatro.

Se um sistema formado por esferas rígidas é adotado como referência na teoria da perturbação, ela passa a se denominar teoria da esfera rígida perturbada “PHST” (perturbed

hard-sphere theory). Carnahan e Starling (1969) deduziram uma expressão para esse sistema de referência, admitindo um forte potencial de repulsão delimitando as superfícies das esferas. Wertheim (1984 a,b) e (1986 a,b) utilizou a teoria da perturbação para sistemas associantes, adotando esferas rígidas unidas por ligações de hidrogênio como sistema de referência. A grande parte das moléculas não são esféricas, e assim, o sistema de referência formado por esferas rígidas é pouco apropriado. Porém, as moléculas podem ser pensadas como aglomerados ou cadeias de esferas rígidas unidas por ligações covalentes. Chapman e outros (1989) aproveitaram as equações de Wertheim para as ligações de hidrogênio e as adaptaram para as ligações covalentes, deduzindo um sistema de referência formado por aglomerados de esferas rígidas unidas por esse tipo de ligação. Esses aglomerados, ainda, podiam associar entre si através de ligações de hidrogênio, dando lugar à teoria denominada como SAFT (statistical associating fluid theory). Huang e Radosz (1990) utilizaram o sistema de referência da teoria SAFT e incluíram as perturbações atrativas deduzidas por Alder e outros (1972). Chiew (1990) também formulou um sistema de referência para moléculas de diferentes formas e tamanhos, e Hino, Song e Prausnitz (1994) utilizaram-no juntamente com a perturbação de primeira ordem, deduzida a partir da teoria do campo médio de van der Waals, para formular a teoria da cadeia de esferas rígidas perturbadas PH SCT (perturbed hard sphere chain theory).

2.2.3 – Teoria reticular.

As equações de estado necessitam de algum tipo de regra de mistura para estabelecer a sua dependência com a composição. Porém, apesar da abordagem molecular da teoria da perturbação e das suas regras de mistura, estas ainda constituem um grande problema para essas equações de estado, e a busca por regras de mistura passa a ser uma tarefa contínua. Conhecer a dependência com a composição é fundamental nos cálculos das grandezas em excesso, e a sua abordagem “microscópica” pode ser melhor realizada através dos modelos “quase-reticulares”. Nesses modelos, os líquidos são tratados de forma semelhante aos sólidos, em que cada molécula se arranja em sítios numa estrutura reticular. Esses modelos se baseiam em resultados obtidos com difrações de raios-X sobre os líquidos, que mostram a tendência das moléculas de vibrarem dentro de pequenas regiões delimitadas. Os efeitos relacionados com a composição são divididos em dois grupos: o

efeito da geometria (causados pela diferença na forma e no tamanho das moléculas), e o efeito térmico (causados pela diferença nas interações entre as moléculas).

2.2.3.1 - Efeito da geometria das moléculas nos arranjos.

Flory (1941) e Huggins (1941) introduziram o efeito da diferença do tamanho das moléculas nas grandezas em excesso de sistemas atérmicos (sem o efeito térmico). Eles admitiram que os segmentos das moléculas se arrandassem aleatoriamente nos sítios do retículo, e que a diferença no tamanho das moléculas estivesse relacionado com a diferença no número de sítios ocupados por cada componente. Staverman (1950) formulou uma equação semelhante à de Flory e Huggins, porém, considerando tanto o efeito do tamanho quanto da forma, introduzindo um parâmetro para a área superficial da molécula para representar essa última. Essas duas equações são aplicáveis a sistemas apolares, tal como uma mistura de hidrocarbonetos. Porém, a existência de diferentes grupos funcionais nos componentes pode produzir um efeito térmico devido à diferença nas interações entre as moléculas. Nesse caso, os arranjos não podem ser considerados aleatórios, tornando-se necessário introduzir uma correção para os arranjos.

2.2.3.2 – Efeito térmico sobre os arranjos.

Guggenheim (1952) abordou o efeito térmico causado pelas diferenças nas interações entre as moléculas introduzindo o conceito de aproximação quase-química. Nela, apenas as interações entre os segmentos das moléculas em sítios vizinhos são consideradas, e cada interação é tratada como uma espécie química numa reação cuja constante de equilíbrio se relaciona com a extensão do efeito térmico. Numa outra abordagem, Wilson (1964) introduziu o efeito das diferenças nas interações entre os segmentos das moléculas nos arranjos definindo o conceito de composição local, cuja principal vantagem está no tratamento matemático bem mais simples. Abrams e Prausnitz (1975) utilizaram as expressões de Staverman e o conceito de composição local de Wilson para formular o modelo correlativo UNIQUAC, cuja maior importância está em ser o precursor de um dos modelos preditivos mais bem sucedidos, o modelo UNIFAC.

2.2.4 – Modelo preditivo.

A teoria quase-reticular permitiu uma descrição “microscópica” da dependência com a composição, porém, diferentemente das equações de estado, a dependência do modelo reticular com o volume é desprezada, a dependência com a pressão é omitida e dependência com a temperatura é introduzida através de um polinômio. Além disso, nas regiões críticas e supercríticas, e para sistemas polares, ocorre uma considerável ação de forças de longa distância (long-range forces), e a simples consideração de forças de curta distância (short-range forces) ou entre sítios vizinhos não é suficiente, embora essa não seja uma característica exclusiva dos modelos reticulares. As regras de mistura davam um certo caráter preditivo às equações de estado, uma vez que os parâmetros dessas equações para as soluções podiam ser obtidos a partir dos parâmetros dos componentes puros, mas, na realidade, é o teorema de contribuição de grupos que confere esse caráter aos modelos. Langmuir (1925) foi o pioneiro em sugerir a contribuição dos grupos das moléculas nos líquidos, e Derr e Deal (1969) baseados nessas idéias formularam um dos modelos preditivos mais conhecidos, o ASOG. O método de contribuição de grupos tem a vantagem de trabalhar com os grupos das moléculas, que são em menor número do que as diferentes espécies de moléculas, e cujas interações podem ser melhor representadas. Porém, algumas desvantagens já são bem conhecidas, como o efeito de grupo vizinho, o efeito estereoquímico, entre outros. Fredenslund e Prausnitz (1975) utilizaram o conceito de contribuição de grupos e o modelo UNQUAC para formular um modelo preditivo inspirado no modelo ASOG, que é denominado UNIFAC.

2.2.5 – Modelo UNIFAC.

Algumas versões modificadas do modelo UNIFAC foram apresentadas ao longo da década de oitenta. Nessa mesma década, houve uma preocupação em se introduzir nos modelos uma contribuição química, que levava em conta as associações e solvatações. A contribuição química era deduzida através de modelos químicos clássicos utilizando parâmetros macroscópicos como a composição e a constante de equilíbrio. Stathis e Tassios (1985) obtiveram algum sucesso na predição da entalpia em excesso de sistemas associantes, com exceção dos sistemas aquosos, ao adicionar uma contribuição química ao

Revisão bibliográfica

modelo UNIFAC. Porém, esse tipo de tratamento para os sistemas associantes não se mostrou promissor por não ser possível conhecer as espécies químicas, e não se poder assim definir as reações para cada sistema. Dessa forma, os modelos químicos clássicos para sistemas associantes tem sido abandonados e substituídos por modelos químicos moleculares. Weidlich e Gmehling (1987) (Dortmund) propuseram algumas modificações no modelo UNIFAC e utilizaram um polinômio para introduzir o efeito da temperatura sobre os parâmetros de interação do modelo. Larsen, Rasmussen e Fredenslund (1987) (Lingby) também fizeram um trabalho semelhante, utilizando uma função diferente para o efeito da temperatura. Os resultados obtidos para a entalpia em excesso de sistemas polares e associantes foram bons nos dois casos, mesmo quando comparado com o modelo UNIFAC combinado com a contribuição química. Gmehling, Tiegs e Knipp (1990) compararam os principais modelos preditivos ASOG, UNIFAC, UNIFAC (Dortmund) e UNIFAC (Lingby), e concluíram que os dois últimos apresentavam os melhores resultados, além deles serem preditivos em relação à entalpia em excesso.

As mais recentes tentativas de descrever sistemas associantes adotam conceitos mecânico-estatísticos dentro de uma visão “microscópica” das ligações de hidrogênio: são os modelos químicos moleculares. Wertheim (1984 a,b) e (1986 a,b) deduziu um modelo para sistemas associantes que é utilizado numa equação de estado, o chamado modelo SAFT, Veystman (1990) elaborou um modelo reticular para as associações e Egner (1997) e outros propuseram um modelo para sistemas associantes em que delimitam superfícies para interação e para a associação nas moléculas, o qual denominou GEQUAC. Fu (1995) e outros, bem como Mengarelli (1999) combinaram o modelo de associação de Wertheim com o modelo UNIQUAC e o modelo UNIFAC respectivamente.

Apesar dos resultados promissores das diversas versões do modelo UNIFAC, elas tem tido pouco sucesso em descrever sistemas aquosos, devido aos fortes desvios provocados pelo efeito hidrofóbico em certas grandezas em excesso, tais como, a entalpia em excesso e a entropia em excesso. Os gráficos dessas grandezas em função da composição apresentam uma forte assimetria a temperaturas moderadas. Uma das mais recentes tentativas de incluir a contribuição do efeito hidrofóbico no modelo UNIFAC se deve a Zhang (1998) e outros. Nela, um grupo adicional denominado grupo tipo mistura é

Revisão bibliográfica

introduzido, mostrando resultados satisfatórios, porém, restritos a uma faixa muito diluídas de composições.

3 – Parte teórica

O efeito hidrofóbico foi inicialmente observado na dissolução de moléculas apolares, como gases nobres e hidrocarbonetos, em água, e, a partir daí, várias teorias tem sido propostas para explicar os fortes desvios nas grandezas termodinâmicas das soluções aquosas. Neste capítulo serão apresentados aspectos quantitativos dos dois fenômenos responsáveis pelos efeitos hidrofóbicos, a saber, a hidratação hidrofóbica e a interação hidrofóbica.

3.1 – Dissolução de solutos apolares em água.

3.1.1 – Potencial químico à diluição infinita.

O potencial químico de um soluto numa solução binária pode ser dado pela expressão:

$$3.1-1 \quad \mu = \mu^\circ + R \cdot T \cdot \ln a, \text{ em que}$$

a : atividade do soluto,

μ° : potencial químico do soluto no estado padrão.

R, T : constante universal dos gases e a temperatura do sistema, respectivamente.

O estado padrão normalmente adotado é o do soluto puro nas mesmas condições de pressão e temperatura da solução, mas quando a solubilidade é muito baixa, o estado padrão a ser adotado pode ser o do soluto à diluição infinita na solução. Assim, o potencial químico do soluto numa solução muito diluída será dado por:

$$3.1-2 \quad \mu = \mu_\infty^\circ + R \cdot T \cdot \ln X, \text{ em que}$$

X : fração molar do soluto,

μ_{∞}° : potencial químico do soluto no estado padrão, à diluição infinita.

3.1.2 – Grandezas de solução.

A transferência de um mol do soluto puro para um solvente puro ou para uma solução muito diluída é acompanhada pela variação do potencial químico dada por:

$$3.1-3 \quad \Delta\mu^s = \mu_{\infty}^{\circ} - \mu^{\circ}, \text{ em que}$$

μ_{∞}° : potencial químico do soluto no estado padrão à diluição infinita.

μ° : potencial químico do soluto puro a p e T da solução (portanto, no estado padrão!).

As demais grandezas termodinâmicas podem ser igualmente definidas e são denominadas grandezas de solução. A grandeza de solução acima tem sido determinada através da saturação da solução com o soluto até o estabelecimento do equilíbrio. Assim, o potencial químico do soluto na solução será igual ao potencial químico do soluto puro.

$$3.1-4 \quad \mu = \mu^{\circ}.$$

Substituindo a expressão 3.1-4 na expressão 3.1-2, tem-se:

$$3.1-5 \quad \mu^{\circ} = \mu_{\infty}^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln X^{sat}, \text{ ou}$$

$$3.1-6 \quad \mu^{\circ} - \mu_{\infty}^{\circ} = R \cdot T \cdot \ln X^{sat}, \text{ em que}$$

X^{sat} : fração molar de saturação do soluto obtida experimentalmente.

3.1.3 – Funções de transferência.

A transferência de uma molécula de soluto de uma solução contendo um solvente 1 para uma solução contendo um solvente 2, ambas soluções contendo soluto muito diluído, provoca uma variação no potencial químico do soluto, a qual pode ser representada pela função de transferência:

$$3.1-7 \quad \Delta\mu^t = \mu_{2,\infty}^o - \mu_{1,\infty}^o, \text{ em que}$$

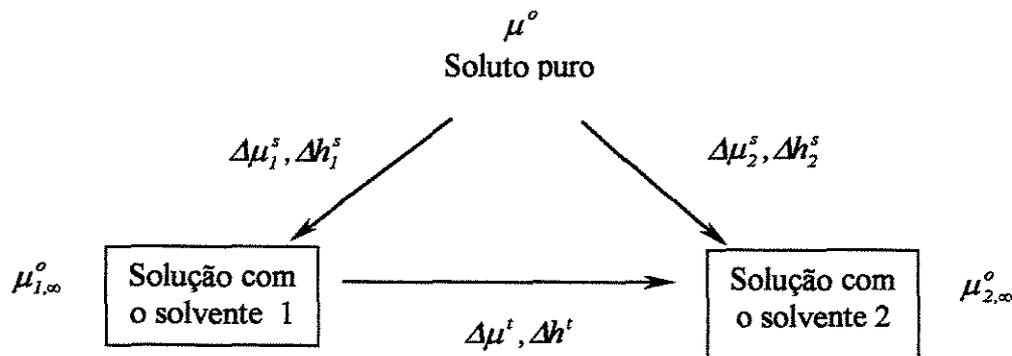
$\mu_{1,\infty}^o, \mu_{2,\infty}^o$: potenciais químicos padrão do soluto à diluição infinita nos solventes 1 e 2, respectivamente.

Com base na expressão 3.1-3, a expressão acima pode ser reescrita de forma equivalente por:

$$3.1-8 \quad \Delta\mu^t = \Delta\mu_2^s - \Delta\mu_1^s, \text{ em que}$$

$\Delta\mu_1^s, \Delta\mu_2^s$: potenciais químicos de solução nos solventes 1 e 2, respectivamente.

Essas grandezas podem ser melhor visualizadas no esquema abaixo, em que as setas inclinadas indicam grandezas de solução e a seta horizontal a grandeza de transferência.



Outras funções de transferência podem ser igualmente definidas, como, exemplo, a entalpia de transferência, cuja importância é maior por se relacionar diretamente com as interações entre o soluto e o solvente, permitindo com isso comparar as interações nos dois solventes. Por outro lado, a entalpia de solução pode ser medida diretamente através da calorimetria. O potencial químico de solução pode ser relacionado com a entalpia de solução e a entropia de solução por:

$$3.1-9 \quad \Delta\mu_1^s = \Delta h_1^s - T \cdot \Delta s_1^s,$$

$$3.1-10 \quad \Delta\mu_2^s = \Delta h_2^s - T \cdot \Delta s_2^s,$$

e, analogamente,

$$3.1-11 \quad \Delta\mu^t = \Delta h^t - T \cdot \Delta s^t,$$

em que:

$$3.1-12 \quad \Delta h^t = h_{2,\infty}^o - h_{1,\infty}^o, \quad e,$$

$$3.1-13 \quad \Delta s^t = s_{2,\infty}^o - s_{1,\infty}^o.$$

3.1.4 – Hidratação hidrofóbica.

A solubilidade de hidrocarbonetos em água é muito baixa, e, nesse caso, é comum a utilização das grandezas de solução e das funções termodinâmicas de transferência. Para esses sistemas, o solvente 2 será sempre a água, e o estado padrão do soluto será o hidrocarboneto puro ou à diluição infinita na solução. Para efeito comparativo, alguns dados com o metano como soluto, e metanol, etanol e uma solução aquosa 1M de NaCl como solventes 1, são fornecidos por Franks (1973) e estão descritos na tabela abaixo:

Tabela 3.1-1 Potencial químico de transferência $\Delta\mu^t = \mu_{2,\infty}^o - \mu_{1,\infty}^o$ do metano em metanol, etanol e em solução aquosa 1M de NaCl como solvente 1 e água como solvente 2 a 298,15 K.

Solvente	Metanol	Etanol	1M, NaCl (aq)
$\Delta\mu^t$ (kJ.mol ⁻¹)	6,680	6,720	-0,850

Os valores positivos de $\Delta\mu^t > 0$ indicam que o metano se dissolve preferencialmente no metanol e no etanol do que na água (isto é, $\mu_{2,\infty}^o > \mu_{1,\infty}^o$), mas, os valores negativos de $\Delta\mu^t < 0$ para a solução aquosa 1M de NaCl (isto é, $\mu_{2,\infty}^o < \mu_{1,\infty}^o$), mostram que a dissolução nesse caso se dá preferencialmente na água pura como decorrência do efeito “salting out”. Tanford (1973) fornece alguns valores a 298,15 K para a dissolução de hidrocarbonetos leves em solução aquosa 1M de NaCl, LiCl e KI cujos valores também são negativos:

$$3.1-14 \quad \Delta\mu^t / 4,184 = -231 \cdot n_{CH_3} - 38 \cdot n_{CH_2} \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}, \text{ para NaCl,}$$

$$3.1-15 \quad \Delta\mu^t / 4,184 = -181 \cdot n_{CH_3} - 31 \cdot n_{CH_2} \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}, \text{ para LiCl,}$$

$$3.1-16 \quad \Delta\mu^f / 4,184 = -149 \cdot n_{CH_3} + 4 \cdot n_{CH_2} \text{ (J.mol}^{-1}\text{) , para KI,}$$

em que:

n_{CH_3}, n_{CH_2} : número de grupos CH_3 e CH_2 na cadeia linear do hidrocarboneto, respectivamente.

Como a entalpia de transferência e a entropia de transferência operam com as grandezas parciais molares, é possível observar o efeito das interações e efeitos estruturais nessas dissoluções. A tabela abaixo mostra os valores de $\Delta\mu^f$, Δh^f e Δs^f com o metano como soluto, e metanol e o etanol como solventes 1.

Tabela 3.1-2 Valores das funções de transferência do metano em metanol e etanol como solvente 1 e água como solvente 2 a 298,15 K.

Solvente	$\Delta\mu^f$ (kJ.mol ⁻¹)	Δh^f (kJ.mol ⁻¹)	$T \cdot \Delta s^f$ (kJ.mol ⁻¹)
Metanol	6,680	-7,970	-14,650
Etanol	6,720	-8,180	-14,900

A maior dificuldade em dissolver o metano em água do que nos álcoois, conforme observado pelos valores positivos de $\Delta\mu^f > 0$, isto é, $\mu_{2,\infty}^o > \mu_{1,\infty}^o$, em que o estado mais estável corresponde à solução com solvente 1, deve-se à característica entropicamente desfavorável dessa dissolução, pois, conforme a tabela acima:

$$3.1-17 \quad |T \cdot \Delta s^f| > |\Delta h^f|.$$

Tanto a entropia quanto a entalpia de transferência são muito negativas, o que tem levado diversos autores, como Franks (1973), a admitir a formação de uma estrutura semelhante à do hidrato, representado na figura ao lado. As arestas do poliedro representam ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os vértices representam os átomos de oxigênio dessas moléculas. A molécula central no interior do poliedro representa a molécula do

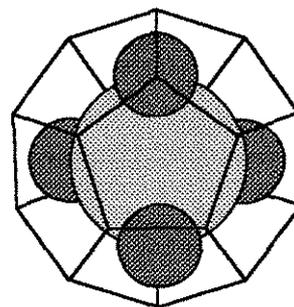


Figura 3.1-1. Representação esquemática de uma molécula de metano envolvida por um hidrato-clatrato de água

soluto, cuja superfície apolar induz as moléculas de água a se unirem. As ligações de hidrogênio entre as moléculas de água justificam tanto os valores negativos da entalpia quanto os da entropia de transferência, este último devido à perda da mobilidade ou dos graus de liberdade das moléculas de água no poliedro. Esse fenômeno passou a ser denominado como hidratação hidrofóbica.

A água é um composto tipicamente polar cujo comportamento como solvente deveria ser semelhante ao de outros solventes polares, tais como os álcoois. Porém, as entalpias de solução mostram que:

$$3.1-18 \quad \Delta h_1^s > 0 \text{ (solvente polar: álcool),}$$

$$3.1-19 \quad \Delta h_2^s < 0 \text{ (solvente: água pura ou solução aquosa muito diluída).}$$

O fato da entalpia de solução nos álcoois ser positiva é um fato bem conhecido, e se deve às rupturas nas interações entre dipolos e ligações de hidrogênio entre as moléculas do álcool, promovidas pela inserção da molécula apolar no álcool, o que requer energia, de modo que o processo é endotérmico. A água também deveria apresentar valores positivos, no entanto, seus valores são negativos devido à hidratação hidrofóbica, isto é, efeitos específicos levando à formação de agregados na solução. Para entender melhor esse efeito, propõe-se um estado hipotético em que a água dissolve o soluto apolar sem a ocorrência de qualquer efeito hidrofóbico. Esse estado será representado por “*”. Assim, para a entalpia de transferência tem-se:

$$3.1-20 \quad \Delta h_*^t = \Delta h_2^s - \Delta h_*^s, \text{ em que}$$

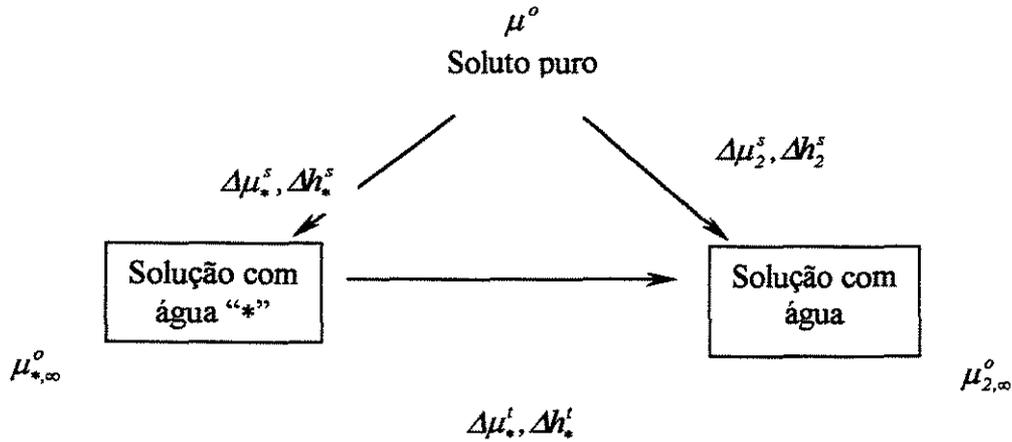
Δh_*^s : entalpia de solução do soluto apolar em água na ausência do efeito hidrofóbico (estado hipotético).

O valor de Δh_*^s deve ser bem mais positivo do que o dos álcoois devido à maior interação entre as moléculas de água, e conseqüentemente Δh_*^t deve ser bem mais negativo. O potencial químico de transferência pode ser expresso por:

$$3.1-21 \quad \Delta \mu_*^t = \Delta \mu_2^s - \Delta \mu_*^s, \text{ em que}$$

$\Delta \mu_*^s$: variação do potencial químico do soluto na dissolução em água na ausência da hidratação hidrofóbica.

O esquema abaixo ilustra as grandezas de solução e transferência envolvendo a solução aquosa no estado “*”.



O soluto apolar será dissolvido preferencialmente na água com efeito hidrofóbico do que na ausência desse efeito, e tal como ocorre com o efeito “salting out”,

$$3.1-22 \quad \Delta\mu_*^t < 0.$$

Essa grandeza pode ainda ser escrita como:

$$3.1-23 \quad \Delta\mu_*^t = \mu_{2,\infty}^\circ - \mu_{*,\infty}^\circ, \text{ resultando:}$$

$$3.1-24 \quad \mu_{*,\infty}^\circ > \mu_{2,\infty}^\circ, \text{ ou seja,}$$

o estado padrão da solução contendo água é mais estável do que o estado da solução contendo água no estado hipotético (*). Conseqüentemente:

$$3.1-25 \quad |T \cdot \Delta s_*^t| < |\Delta h_*^t|.$$

Tanford (1973) sugere uma expressão para potencial químico de solução para hidrocarbonetos de baixa cadeia carbônica em água, dada aproximadamente por:

$$3.1-26 \quad \Delta\mu_2^s / 4,184 = 2102 \cdot n_{CH_3} + 884 \cdot n_{CH_2} \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}, \text{ em que}$$

n_{CH_3}, n_{CH_2} : representam o número de grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente, na cadeia linear do hidrocarboneto, assim:

$$3.1-27 \quad \Delta\mu_2^s > 0, \text{ e}$$

$$3.1-28 \quad |T \cdot \Delta s_2^s| > |\Delta h_2^s|.$$

A dissolução de hidrocarbonetos em água é um fenômeno entropicamente controlado ($|T.\Delta s^t| > |\Delta h^t|$), mas, o efeito hidrofóbico representado pelas funções de transferência acima é um fenômeno entalpicamente dirigido ($|T.\Delta s^t| < |\Delta h^t|$). Note que, como $\Delta\mu_2^s = \mu_{2,\infty}^o - \mu_2^o > 0$, a tendência é do soluto migrar para a fase pura, isto é, o estado puro é mais estável. Devido à forma direta com que esse efeito se relaciona com as funções de transferência, elas passarão a ser identificadas como as contribuições da hidratação hidrofóbica (H), e as grandezas termodinâmicas de solução poderão ser escritas como a soma de duas contribuições:

$$3.1-29 \quad \Delta h_2^s = \Delta h_*^s + \Delta h_H^s, \text{ em que}$$

$$3.1-30 \quad \Delta h_*^s = \Delta h_H^s.$$

Note que a expressão 3.1-29 é análoga à expressão 3.1-21. Esta forma de representar a dissolução assemelha-se àquela proposta por Eley (1939 a,b), na qual ela ocorreria em duas etapas: a primeira, que envolve a acomodação do soluto em uma cavidade própria, formada pela ruptura das interações entre as moléculas de água, e a segunda, na qual o soluto interage com as moléculas vizinhas de água através da hidratação hidrofóbica. A primeira etapa corresponde ao primeiro termo do lado direito da equação 3.1-29 e a segunda etapa, corresponde ao segundo termo do lado direito da mesma equação.

3.1.5 – Interação hidrofóbica.

Um outro importante fenômeno ocorre quando dois hidratos estão suficientemente próximos para interagirem, devido ao aumento da composição do soluto. As moléculas de soluto no interior dos dois hidratos se juntam através do contato de suas superfícies apolares formando um dímero, conforme a figura ao lado. Essa união ocorre por interações

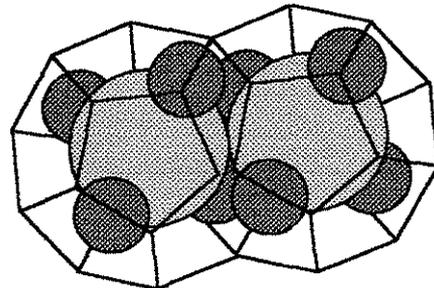
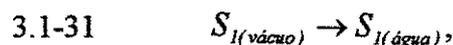


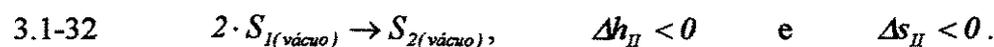
Figura 3.1-2 Representação esquemática de formação de dímero por interação hidrofóbica.

específicas entre as suas superfícies apolares, o que levou à denominação desse fenômeno de interação hidrofóbica.

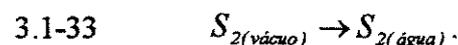
Para compreender a interação hidrofóbica é necessário compará-la com a interação solvofóbica e observar as suas características incomuns. A transferência de um soluto apolar S_1 do vácuo para a água ocorre com entalpia de solução $\Delta h_{s_1}^s$ e entropia de solução $\Delta s_{s_1}^s$.



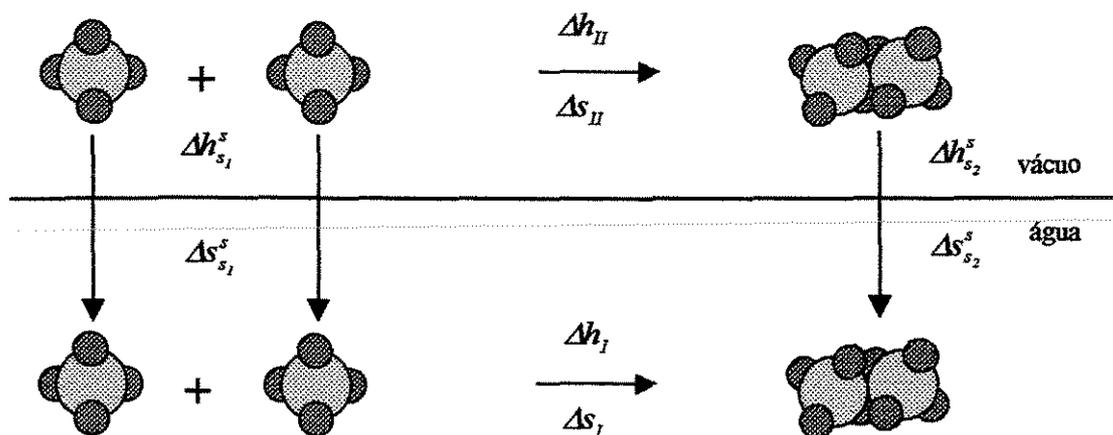
e a dimerização de dois solutos S_1 no vácuo forma o dímero S_2 com variações negativas da entalpia Δh_{II} e da entropia Δs_{II} .



A transferência do dímero S_2 do vácuo para a água ocorre com entalpia de solução $\Delta h_{s_2}^s$ e entropia de solução $\Delta s_{s_2}^s$.



O esquema abaixo mostra os três processos anteriormente citados:



O esquema também mostra que as variações da entalpia Δh_1 e da entropia Δs_1 na dimerização dos dois solutos em água podem ser calculadas por:

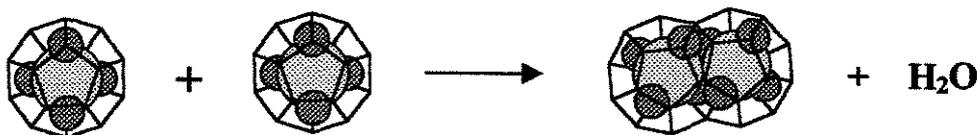
$$3.1-34 \quad \Delta h_1 = -2 \cdot \Delta h_{s_1}^s + \Delta h_{II} + \Delta h_{s_2}^s,$$

$$3.1-35 \quad \Delta s_1 = -2 \cdot \Delta s_{s_1}^s + \Delta s_{II} + \Delta s_{s_2}^s.$$

Quando a natureza “química” do soluto é bem diferente da do solvente, a dimerização é vista como um processo de substituição de interações desfavoráveis do tipo soluto-solvente por interações mais favoráveis do tipo soluto-soluto e solvente-solvente. A esse fenômeno dá-se a denominação de interação solvofóbica, e, nesse caso, a dimerização ocorre com variações negativas da entalpia Δh_I e da entropia Δs_I , tal como acontece com a dimerização no vácuo. Mas, essas variações são positivas quando o solvente é a água, conforme observam Némethy e Scheraga (1962), fato que levou-os a considera-lo um processo reverso ao da hidratação hidrofóbica:



Essas variações positivas ocorrem apenas quando o solvente é a água, sendo portanto denominada como interação hidrofóbica. Essas variações podem ser explicadas considerando as mudanças estruturais no sistema provocadas pela hidratação hidrofóbica do dímero. Assim, a dimerização em água não deve ser vista apenas como uma interação física entre superfícies apolares, sendo melhor representada pelo esquema abaixo:



A interação hidrofóbica pode ser melhor descrita como a conversão de dois hidratos monoméricos em um hidrato dimérico com a liberação de moléculas de água. É essa liberação que produz variações positivas para a entalpia Δh_I e para a entropia Δs_I nesse processo. Como essas variações são muito maiores do que as que ocorrem na dimerização no vácuo, tem-se:

$$3.1-37 \quad |\Delta h_I| \gg \gg |\Delta h_{II}|,$$

$$3.1-38 \quad |\Delta s_I| \gg \gg |\Delta s_{II}|.$$

As expressões acima mostram que a interação hidrofóbica é um processo muito mais pronunciado do que a interação entre as superfícies apolares. Assim, a denominação interação hidrofóbica é muito pouco apropriada, pois ela leva a pensar que é a interação hidrofóbica decorre da interação entre as superfícies apolares, quando na realidade ela

Parte teórica

ocorre devido a efeitos estruturais provocados pela liberação de moléculas de água na dimerização. As variações podem então ser calculadas aproximadamente por:

$$3.1-39 \quad \Delta h_1 \cong -2 \cdot \Delta h_{s_1}^s + \Delta h_{s_2}^s,$$

$$3.1-40 \quad \Delta s_1 \cong -2 \cdot \Delta s_{s_1}^s + \Delta s_{s_2}^s.$$

Como essas variações são positivas na interação hidrofóbica:

$$3.1-41 \quad \Delta h_{s_2}^s > 2 \cdot \Delta h_{s_1}^s,$$

$$3.1-42 \quad \Delta s_{s_2}^s > 2 \cdot \Delta s_{s_1}^s.$$

As variações positivas da entalpia Δh_1 e para a entropia Δs_1 no processo de dimerização em água podem ser justificadas por:

$\Delta h_1 > 0$: decorre da substituição de algumas ligações de hidrogênio entre moléculas de água nos dois hidratos monoméricos, por fracas interações de dispersão das superfícies apolares dos dois solutos no hidrato dimérico.

$\Delta s_1 > 0$: ocorre devido à liberação de moléculas de água que estavam ligados aos hidratos monoméricos, passando a ter maior mobilidade.

3.2 – Dissolução de compostos polares em água.

3.2.1 – Grandezas em excesso.

As grandezas em excesso representam o desvio do comportamento de uma grandeza termodinâmica numa solução em relação à solução ideal, e são normalmente empregadas para soluções de líquidos ou de gases. Define-se, para uma grandeza extensiva $M=f(T,p,N_1,\dots,N_m)$ de uma solução com m componentes, a grandeza em excesso correspondente como:

$$3.2-1 \quad M^E(T, p, N_1, \dots, N_m) = M(T, p, N_1, \dots, N_m) - M^{ideal}(T, p, N_1, \dots, N_m),$$

em que:

M^E : grandeza em excesso,

M : grandeza extensiva correspondente à solução,

M^{ideal} : grandeza extensiva correspondente à solução ideal,

p, T : pressão e temperatura do sistema, respectivamente,

N_i : quantidade do componente i .

Para a entalpia em excesso H^E , tem-se:

$$3.2-2 \quad H^E(T, p, N_1, \dots, N_m) = H(T, p, N_1, \dots, N_m) - H^{ideal}(T, p, N_1, \dots, N_m).$$

A definição acima pode ser estendida a grandezas intensivas. Particularmente importante é a extensão para uma grandeza parcial molar $\bar{m}_i(T, p, x_1, \dots, x_{m-1})$:

$$3.2-3 \quad \bar{m}_i^E(T, p, x_1, \dots, x_{m-1}) = \bar{m}_i(T, p, x_1, \dots, x_{m-1}) - \bar{m}_i^{ideal}(T, p, x_1, \dots, x_{m-1})$$

em que:

\bar{m}_i^E : grandeza parcial molar em excesso do componente i ,

\bar{m}_i : grandeza parcial molar do componente i na solução,

\bar{m}_i^{ideal} : grandeza parcial molar do componente i na solução ideal,

p, T : pressão e temperatura do sistema, respectivamente,

x_i : fração molar do componente i .

Para a entalpia parcial molar em excesso, tem-se:

$$3.2-4 \quad \bar{h}_i^E(T, p, x_1, \dots, x_{m-1}) = \bar{h}_i(T, p, x_1, \dots, x_{m-1}) - \bar{h}_i^{ideal}(T, p, x_1, \dots, x_{m-1}), \quad e$$

$$3.2-5 \quad h^E(T, p, x_1, \dots, x_{m-1}) = \sum_i x_i \cdot (\bar{h}_i^E(T, p, x_1, \dots, x_{m-1})),$$

em que:

\bar{h}_i^E : entalpia parcial molar em excesso do componente i ,

\bar{h}_i : entalpia parcial molar do componente i na solução,

\bar{h}_i^{ideal} : entalpia parcial molar do componente i na solução ideal,

x_i : fração molar do componente i .

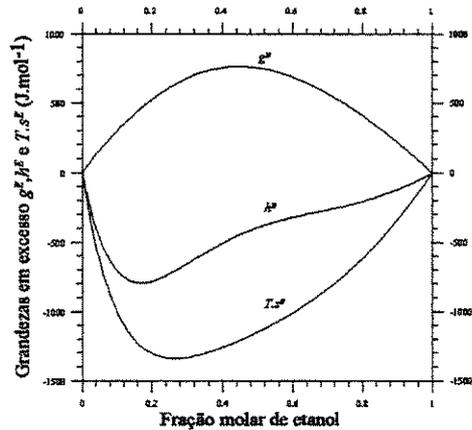
As demais grandezas termodinâmicas podem ser igualmente definidas, e as relações termodinâmicas são também válidas. A entalpia em excesso pode se relacionar com a energia livre de Gibbs em excesso e com a entropia em excesso por:

$$3.2-6 \quad g^E = h^E - T \cdot s^E$$

3.2.2 – Contribuição do efeito hidrofóbico nas soluções aquosas de álcoois.

O efeito hidrofóbico não é uma exclusividade dos hidrocarbonetos e dos compostos apolares, mas de todos os compostos dotados de grupos apolares (cadeia hidrocarbônica) em suas moléculas. Frank e Ives (1966) fizeram um extenso estudo acerca do comportamento das soluções aquosas de álcoois, nos quais foram observadas algumas características comuns com os hidrocarbonetos. A figura 3.2-1 representa o comportamento de algumas grandezas em excesso

Figura 3.2-1 Grandezas em excesso do sistema água / etanol a 298,15 K (Frank e Ives, 1966).



do sistema água – etanol a 298,15 K, e mostra que g^E é positivo em toda a faixa de composições devido aos valores mais negativos de $T.s^E$ em relação aos de h^E , tal como ocorre com os hidrocarbonetos. Essa dissolução também pode ser analisada em etapas: Na primeira, ocorrem rupturas nas interações entre dipolos e ligações de hidrogênio entre as moléculas do álcool e entre as moléculas da água, produzindo contribuições positivas para $h^E > 0$, e na segunda, surgem solvatações entre as moléculas do álcool e da água, gerando contribuições negativas para $h^E < 0$. As solvatações são ligações de hidrogênio entre os grupos OH da água e do álcool e são responsáveis pela alta miscibilidade entre água e etanol e pelos valores negativos da segunda contribuição, os quais predominam sobre a primeira e produzem valores negativos de h^E ao longo de toda faixa de composições. Esse é um dos principais fenômenos dessa dissolução, e por isso recebe um nome específico de hidratação hidrofílica ou efeito hidrofílico. Esse efeito, no entanto, não é suficiente para compensar o caráter entropicamente desfavorável dessa dissolução, pois:

$$3.2-7 \quad |h^E| < |T \cdot s^E|, \text{ e } s^E < 0$$

Na figura 3.2-2, que representa h^E de alguns sistemas aquosos contendo álcoois, nota-se que os valores de h^E são acentuadamente negativos nas faixas mais diluídas do álcool. Essa, porém, não é uma característica única desses compostos, estando presente em todas as

Parte teórica

soluções aquosas em que ocorre a presença de grupos apolares. Tal fato tem sido naturalmente atribuído ao efeito hidrofóbico.

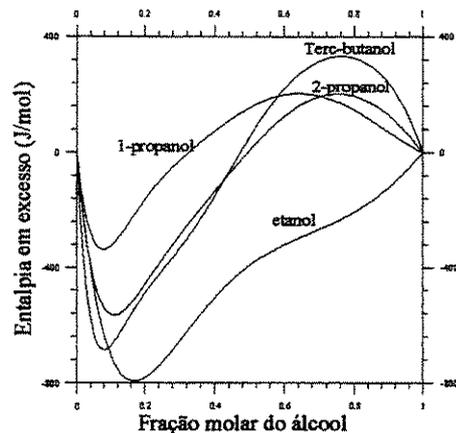
A exemplo dos sistemas com hidrocarbonetos, o efeito hidrofóbico, no caso de sistemas aquosos contendo álcoois, ocorre em pequena extensão devido ao caráter entropicamente desfavorável da dissolução. Assim, as soluções aquosas de álcoois formam sistemas nos quais predominam interações cruzadas e solvatações (ou efeito hidrofílico), possuindo, ainda, uma pequena quantidade de hidratos formados por efeito hidrofóbico. Este último, apesar da pequena extensão, provoca fortes desvios nas grandezas em excesso (vide a figura 3.2-2), pois, nesse fenômeno estão envolvidas várias ligações de hidrogênio entre moléculas de água, e daí a necessidade de incluí-lo nos modelos.

A dissolução dos álcoois pode ser interpretada de modo semelhante à dos hidrocarbonetos, ou seja, através de duas etapas: na primeira, ocorre a substituição das interações e ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e álcool devido à mistura, e na segunda, ocorre a dissolução através do efeito hidrofóbico. Para a primeira etapa, é necessário um modelo que represente bem um sistema que seja altamente polar e ainda associante/solvatante. Para tanto, existem diversos modelos teóricos, entre os mais bem sucedidos e completos estão os modelos UNIFAC de Lingby (Larsen(1987)) e de Dortmund (Weidlich (1987)). Ambos representam muito bem esse tipo de sistema, mas, principalmente, a sua dependência com a temperatura. A segunda etapa será a correção desse sistema hipotético para o sistema real, no qual existem algumas poucas moléculas de soluto que estão dissolvidas por efeito hidrofóbico. Para tanto, esses hidratos serão admitidos como espécies químicas em equilíbrio, e o tratamento matemático será através da teoria química clássica. Assim, da mesma forma que as funções de transferência para hidrocarbonetos, as grandezas em excesso terão um termo adicional ao modelo UNIFAC devido ao efeito hidrofóbico (hydr.):

$$3.2-8 \quad h^E = h_{hydr}^E + h_{UNIFAC}^E,$$

$$3.2-9 \quad g^E = g_{hydr}^E + g_{UNIFAC}^E.$$

Figura 3.2-2 Entalpia em excesso de soluções aquosas de quatro álcoois totalmente miscíveis a 298,15 K (Frank e Ives, 1966)



3.3 – Grandezas de mistura e a Termodinâmica Estatística.

3.3.1 – Grandezas de mistura.

Uma forma usual de conhecer o comportamento de um sistema é o uso do conceito de uma grandeza de desvio. As grandezas de mistura, por exemplo, medem o desvio do comportamento das grandezas do sistema em relação à aditividade dessas grandezas calculadas a partir dos componentes puros, à mesma pressão, temperatura e composições. Define-se, para uma grandeza extensiva $M=f(T,p,N_1,\dots,N_m)$ de uma solução com m componentes, a grandeza de mistura correspondente como:

$$3.3-1 \quad \Delta M^M(T,p,N_1,\dots,N_m) = M(T,p,N_1,\dots,N_m) - M^\circ(T,p,N_1,\dots,N_m),$$

em que:

ΔM^M : grandeza de mistura,

M : grandeza extensiva correspondente à solução,

M° : grandeza extensiva correspondente à soma das contribuições dos componentes puros,

p, T : pressão e temperatura do sistema, respectivamente,

N_i : quantidade do componente i .

Para a energia livre de Gibbs tem-se:

$$3.3-1 \quad \Delta G^M(T,p,N_1,\dots,N_m) = G(T,p,N_1,\dots,N_m) - G^\circ(T,p,N_1,\dots,N_m);$$

como

$$3.3-2 \quad G(T,p,N_1,\dots,N_m) = \sum_i N_i \cdot \bar{g}_i(T,p,N_1,\dots,N_m), \text{ e}$$

$$3.3-3 \quad G^\circ(T,p,N_1,\dots,N_m) = \sum_i N_i \cdot g_i^\circ(T,p,N_1,\dots,N_m),$$

tem-se:

$$3.3-4 \quad \Delta G^M(T,p,N_1,\dots,N_m) = \sum_i N_i \cdot (\bar{g}_i(T,p,N_1,\dots,N_m) - g_i^\circ(T,p,N_1,\dots,N_m));$$

como

$$3.3-5 \quad \bar{g}_i = g_i^\circ + R \cdot T \cdot \ln a_i, \text{ tem-se}$$

$$3.3-6 \quad \Delta G^M(T, p, N_1, \dots, N_m) = R \cdot T \cdot \sum_i N_i \cdot \ln a_i, \text{ em que}$$

$$3.3-7 \quad a_i = x_i \cdot \gamma_i$$

\bar{g}_i, g_i° : correspondem à energia livre de Gibbs parcial molar componente “i” na solução e molar do componente “i” puro, respectivamente,

a_i, γ_i : correspondem a atividade e ao coeficiente de atividade do componente i.

Para as soluções ideais:

$$3.3-8 \quad \Delta H_{ideal}^M = \Delta U_{ideal}^M = \Delta V_{ideal}^M = 0.$$

Porém, ΔS_{ideal}^M é diferente de zero, e as duas energias livres que possuem esse termo não são nulas. Assim:

$$3.3-9 \quad \Delta G_{ideal}^M = \Delta A_{ideal}^M = -T \cdot \Delta S_{ideal}^M = R \cdot T \cdot \sum_i N_i \cdot \ln X_i.$$

Outras relações envolvendo grandezas de mistura que aparecem no trabalho são:

$$3.3-10 \quad \Delta H^M = \Delta U^M + p \cdot \Delta V^M;$$

$$3.3-11 \quad \Delta G^M = \Delta H^M - T \cdot \Delta S^M;$$

$$3.3-12 \quad \Delta A^M = \Delta U^M - T \cdot \Delta S^M;$$

$$3.3-13 \quad \Delta H^M = -T^2 \cdot \left(\frac{\partial \Delta G^M / T}{\partial T} \right)_{p, N_i}.$$

3.3.2 - Termodinâmica Estatística

A cada instante o sistema se encontra em um microestado, e assim, a grandeza termodinâmica deve ser obtida por uma média no tempo:

$$3.3-14 \quad A = \frac{1}{\tau_{obs}} \cdot \int_{t=0}^{\tau_{obs}} A_{(t)} \cdot dt .$$

O valor médio de “A” deve ser obtido em um intervalo de tempo muito longo “ τ_{obs} ”. Além disso, essa integral é pouco conveniente, assim, Gibbs e Einstein formularam o conceito de conjunto. Nele, a médio no tempo é substituída pela média em um conjunto formado por infinito sistemas, todos nas mesmas condições termodinâmicas de estado (estado macroscópico). Uma das condições mais empregadas é, volume (V), temperatura (T) e número de partículas (N) constantes, conhecida como conjunto canônico. Assim:

$$3.3-15 \quad A = \frac{1}{Z} \cdot \sum_i A_{(i)} \cdot \Omega_{(i)} \cdot e^{-U_{(i)}/kT} ,$$

em que

$U_{(i)}$ e $\Omega_{(i)}$: correspondem a energia interna e aos arranjos das moléculas no microestado i respectivamente,

k e T : correspondem a constante de Boltzman e temperatura.

O produto dos dois últimos termos dentro do somatório representa a probabilidade do microestado i , ou seja, a proporção de elementos do conjunto canônico que estão nesse microestado. Ambas, ainda, são funções da energia interna $U_{(i)}$, conforme postulado da mecânica estatística. O denominador Z é um fator de normalização denominado função partição do conjunto canônico. Uma teoria muito útil para as soluções líquidas considera as mesmas formando uma estrutura reticular na qual as moléculas se arranjam em seus sítios formando uma certa configuração “ i ”. A movimentação das moléculas faz com que elas se reorganizem em novas configurações, cada uma delas associada a um valor de energia de configuração U_{config}^i . Essa energia está relacionada apenas com as interações físicas entre as moléculas, sendo a parte que realmente interessa neste trabalho. A fim de descrever a

distribuição de energia em diferentes níveis, define-se uma função denominada função partição:

$$3.3-16 \quad Z = \sum_i \Omega_i \cdot e^{-U_{conf.}^i/kT}, \text{ em que}$$

Ω_i : número de estados com o mesmo valor de energia $U_{conf.}^i$,

k, T : constante de Boltzmann e a temperatura do sistema,

i : configuração i .

Os somatórios nessas funções são feitos sobre todas as configurações “ i ” do conjunto. Da Termodinâmica estatística, o somatório dessa função pode ser substituído pelo seu maior termo, e do primeiro postulada da Termodinâmica estatística, o número de estados degenerados é uma função apenas da energia de configuração $U_{conf.}$, assim:

$$3.3-17 \quad Z = \Omega_{U_{conf.}} \cdot e^{-U_{conf.}/kT}, \text{ em que}$$

$U_{conf.}$: energia de configuração do estado de maior termo no somatório,

$\Omega_{U_{conf.}}$: número de estados degenerados do maior termo no somatório.

A função partição para os componentes puros pode ser escrita de forma semelhante à expressão 3.3-6 por:

$$3.3-18 \quad Z^o = \Omega_{U_{conf.}^o} \cdot e^{-U_{conf.}^o/kT}, \text{ em que}$$

$U_{conf.}^o$: energia de configuração de um componente puro.

$\Omega_{U_{conf.}^o}$: número de estados degenerados de um componente puro.

A importância da função partição está em relacionar as grandezas termodinâmicas com a energia $U_{conf.}$. Uma das relações mais simples é a da energia livre de Helmholtz:

$$3.3-19 \quad A = -k \cdot T \cdot \ln Z,$$

Para a energia livre de Helmholtz de mistura tem-se:

$$3.3-20 \quad \Delta A^M = A - A^o = -k \cdot T \cdot \ln \frac{\Omega_{U_{conf.}}}{\Omega_{U_{conf.}}^o} + U_{conf.} - U_{conf.}^o.$$

Da expressão acima tem-se:

$$3.3-21 \quad \Delta U_{\text{confg.}}^M = U_{\text{confg.}} - U_{\text{confg.}}^o .$$

$$3.3-22 \quad \Delta S^M = k \cdot \ln \frac{\Omega_{U_{\text{confg.}}}^M}{\Omega_{U_{\text{confg.}}}^o} ,$$

Segundo Prausnitz (1986), a entropia de mistura pode ser escrita como a soma de duas contribuições, a saber: a combinatorial (comb.), que decorre de arranjos aleatórios na ausência de efeitos térmicos ($\Delta U_{\text{confg.}}^M = 0$), e a residual, que decorre dos arranjos não-aleatórios.

$$3.3-23 \quad \Delta S^M = \Delta S_{\text{comb.}}^M + \Delta S_{\text{resid.}}^M .$$

A existência de duas contribuições para a entropia de mistura tem consequências diretas nas duas energias livres, a de Gibbs e a de Helmholtz. Assim, para a energia livre de Gibbs, tem-se:

$$3.3-24 \quad \Delta G^M = \Delta G_{\text{comb.}}^M + \Delta G_{\text{resid.}}^M , \quad \text{com:}$$

$$3.3-25 \quad \Delta G_{\text{comb.}}^M = -T \cdot \Delta S_{\text{comb.}}^M , \quad \text{e}$$

$$3.3-26 \quad \Delta G_{\text{resid.}}^M = \Delta H_{\text{confg.}}^M - T \cdot \Delta S_{\text{resid.}}^M .$$

E a energia livre de Gibbs em excesso pode ser escrita como:

$$3.3-27 \quad G^E = G_{\text{comb.}}^E + G_{\text{resid.}}^E , \quad \text{com:}$$

$$3.3-28 \quad G_{\text{comb.}}^E = \Delta G_{\text{comb.}}^M - \Delta G_{\text{ideal}}^M , \quad \text{e:}$$

$$3.3-29 \quad G_{\text{resid.}}^E = \Delta G_{\text{resid.}}^M .$$

Relações análogas podem ser obtidas para a energia livre de Helmholtz em excesso.

3.4 – Teoria reticular e as contribuições combinatorial e residual.

3.4.1 – Contribuição combinatorial.

Flory (1941)-Huggins (1941) utilizaram a teoria reticular para formular uma expressão para $\Delta S_{comb.}^M$, baseando-se apenas na influência do tamanho das moléculas do sistema. Para isso, consideraram que o sistema tivesse comportamento atérmico (arranjos aleatórios), e que os arranjos dependessem apenas da quantidade de sítios ocupados pelos segmentos das moléculas, sem se preocupar com a forma como estavam ligados esses segmentos. Assim, sugeriram a seguinte expressão para a entropia de mistura:

$$3.4-1 \quad \Delta S_{comb.}^M = -R \cdot \sum_i X_i \cdot \ln \Phi_i \quad \text{ou,}$$

$$3.4-2 \quad \Delta S_{comb.}^M = -R \cdot \sum_i N_i \cdot \left(\ln \Phi_i + 1 - \frac{\Phi_i}{X_i} \right), \text{ veja (Larsen (1987) e outros),}$$

R : constante universal dos gases,

N_i , Φ_i , X_i : quantidade de substância, fração volumétrica e fração molar do componente i respectivamente.

A parte combinatorial da energia livre de Gibbs de mistura é dado por;

$$3.4-3 \quad \Delta G_{comb.}^M = -T \cdot \Delta S_{comb.}^M, \text{ assim}$$

$$3.4-4 \quad \Delta G_{comb.}^M = R \cdot T \cdot \sum_i N_i \cdot \left(\ln \Phi_i + 1 - \frac{\Phi_i}{X_i} \right),$$

e a energia livre de Gibbs em excesso é expressa por:

$$3.4-5 \quad G^E = R \cdot T \cdot \sum_i N_i \cdot \left(\ln \frac{\Phi_i}{X_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{X_i} \right)$$

3.4.2 – Contribuição residual.

A entalpia do mistura surge da contribuição de diversos fatores: interações físicas, movimentos de translação, rotação, vibração, eletrônico, etc.. Conforme citado anteriormente, na teoria reticular apenas as interações físicas (energia de configuração) serão consideradas. Para a entalpia de mistura tem-se:

$$3.4-6 \quad \Delta H_{\text{config.}}^M = H_{\text{config.}} - H_{\text{config.}}^\circ$$

Com essa simplificação, ΔH^M decorre apenas das diferenças nas interações físicas entre as moléculas na solução e nos componentes puros. Essas interações são as responsáveis pela não-aleatoriedade dos arranjos e servem como base para os estudos da teoria Quase-química. Fredenslund e Prausnitz (1975) elaboraram um modelo de contribuição de grupos baseado na teoria Quase-química denominado UNIFAC, cuja expressão para a contribuição residual da energia livre de Gibbs de mistura é dada por:

$$3.4-7 \quad \Delta G_{\text{resid.}}^M = R \cdot T \cdot \sum_i N_i \cdot \sum_k N_k^{(i)} \cdot \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right), \text{ em que}$$

Γ_k , $\Gamma_k^{(i)}$: são os coeficientes de atividade dos grupos “k” na solução e no componente “i” puro, respectivamente e estão definidos no modelo UNIQUAC de Abrams e Prausnitz (1975);

$N_k^{(i)}$: número de subgrupos “k” na molécula i.

A entalpia de mistura configuracional $\Delta H_{\text{config.}}^M$ pode-se relacionar com $\Delta G_{\text{resid.}}^M$ através da relação de Gibbs-Helmholtz, assim:

$$3.4-8 \quad \Delta H_{\text{config.}}^M = -T^2 \cdot \frac{\partial \Delta G_{\text{resid.}}^M / T}{\partial T},$$

Dang e Tassios (1986) desenvolveram a expressão acima e rescreveram-na como:

$$3.4-9 \quad \Delta H_{\text{config.}}^M = \sum_i N_i \cdot \sum_k N_k^{(i)} \cdot \left(H_k - H_k^{(i)} \right), \text{ em que}$$

Parte teórica

$H_k, H_k^{(i)}$: são as entalpias de mistura do grupo “ k ” na solução e no componente “ i ” puro, respectivamente e estão definidas no modelo UNIFAC (modificado) de Dang e Tassios (1986).

A entropia em excesso residual pode então ser obtida pela relação:

$$3.4-10 \quad \Delta S_{resid.}^M = \frac{\Delta H_{conf.}^M - \Delta G_{resid.}^M}{T}$$

A energia livre de Gibbs em excesso residual e a entalpia em excesso configuracional podem ser dadas por:

$$3.4-11 \quad G_{resid.}^E = R \cdot T \cdot \sum_i N_i \cdot \sum_k N_k^{(i)} \cdot (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)})$$

$$3.4-12 \quad H_{conf.}^E = \sum_i N_i \cdot \sum_k N_k^{(i)} \cdot (H_k - H_k^{(i)})$$

4 – Modelagem

O modelo proposto neste trabalho consiste na inclusão do efeito hidrofóbico no modelo UNIFAC através da teoria química clássica. Esse modelo admite a ocorrência da hidratação hidrofóbica e da interação hidrofóbica e assume a formação de duas espécies de hidratos (H) e (I). Esses dois fenômenos (hidratação hidrofóbica e interação hidrofóbica) são denominados, neste trabalho, de efeito hidrofóbico.

4.1 – Extensão do efeito hidrofóbico

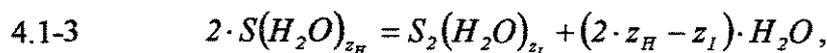
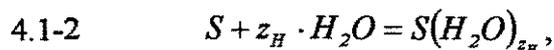
Para uma solução aquosa formada pela quantidade de substância N_w de água e pela quantidade de substância N_s de soluto (outro componente) definem-se fração molar e volumétrica “aparentes” ou globais como:

$$4.1-1 \quad X_i = \frac{N_i}{\sum_{k=w,s} N_k}, \quad \Phi_i = \frac{N_i \cdot v_i^o}{\sum_{k=w,s} N_k \cdot v_k^o}, \text{ em que}$$

v_i^o : volume molar do componente “i” puro. (água ou soluto),

w, s : índices representando a água ou o soluto, respectivamente.

Nas soluções aquosas líquidas diluídas cujo soluto é dotado de um grupo apolar, admite-se a existência de um equilíbrio químico envolvendo a formação de dois tipos de hidratos-clatratos, os quais estão representados nas reações abaixo:



ou representando de forma simplificada:

$$4.1-4 \quad S + z_H \cdot W = C_H,$$

$$4.1-5 \quad 2 \cdot C_H = C_I + (2 \cdot z_H - z_I) \cdot W, \text{ em que}$$

s, w : representam o soluto e a água, respectivamente,

C_H, C_I : representam os hidratos formados na hidratação hidrofóbica (eq. 4.1-4) e na interação hidrofóbica (eq.4.1-5), respectivamente,

z_H, z_I : representam o número de coordenação da água nos dois hidratos C_H e C_I , respectivamente.

A primeira equação representa a hidratação hidrofóbica e a segunda representa a interação hidrofóbica. Portanto, o sistema terá quatro espécies com as quantidades de substância: n_w, n_s, n_{c_H} e n_{c_I} , e com as seguintes frações molares e volumétricas “verdadeiras”:

$$4.1-6 \quad x_i = \frac{n_i}{\sum_{k=w,s,c_H,c_I} n_k}, \quad \phi_i = \frac{n_i \cdot v_i^o}{\sum_{k=w,s,c_H,c_I} n_k \cdot v_k^o}, \text{ em que}$$

v_i^o : volume molar do componente “i” puro. (água , soluto ou os hidratos (hipotético)),

w, s, C_H e C_I : índices representando a água, o soluto, e os dois tipos de hidratos, respectivamente.

Uma aproximação muito útil é adotada neste trabalho, sendo expressa por:

Aproximação

A quantidade de hidratos é desprezível diante da quantidade de moléculas de água e de soluto

Dessa aproximação resulta:

$$4.1-7 \quad \sum_{k=w,s,c_H,c_I} n_k \cong \sum_{k=w,s} N_k, \quad \sum_{k=w,s,c_H,c_I} n_k \cdot v_k^o \cong \sum_{k=w,s} N_k \cdot v_k^o.$$

Dividindo-se, respectivamente, as expressões em 4.1-6 pelas expressões em 4.1-1, definem-se o parâmetros de composição real para a água λ_w e para o soluto λ_s por:

$$4.1-8 \quad \frac{x_i}{X_i} = \frac{\phi_i}{\Phi_i} = \frac{n_i}{N_i} = \lambda_i, \text{ em que}$$

i : representa w (água) ou s (soluto).

Uma relação entre as quantidades “verdadeiras” e “aparentes” pode ser obtida do balanço material da água “ w ” e do soluto “ s ”, respectivamente, através das expressões:

$$4.1-9 \quad n_w = N_w - z_H \cdot n_{c_H} - z_I \cdot n_{c_I},$$

$$4.1-10 \quad n_s = N_s - n_{c_H} - 2 \cdot n_{c_I}.$$

Dividindo-se as expressões 4.1-9 por N_w e 4.1-10 por N_s , tem-se os parâmetros de composição real λ_w e λ_s .

$$4.1-11 \quad \lambda_w = \frac{n_w}{N_w} = 1 - \frac{z_H \cdot n_{c_H} + z_I \cdot n_{c_I}}{N_w},$$

$$4.1-12 \quad \lambda_s = \frac{n_s}{N_s} = 1 - \frac{n_{c_H} + 2 \cdot n_{c_I}}{N_s}.$$

As duas reações químicas estão em equilíbrio, e assim, as constantes de equilíbrio podem ser definidas por:

$$4.1-13 \quad K_{a_H} = \frac{a_{c_H}}{a_w^{z_H} \cdot a_s},$$

$$4.1-14 \quad K_{a_I} = \frac{a_w^{2 \cdot z_H - z_I} \cdot a_{c_I}}{a_{c_H}^2}.$$

Pode-se definir o quociente (razão) das frações molares, substituindo-se as atividades pelas frações molares na expressão acima

$$4.1-15 \quad K_H = \frac{x_{c_H}}{x_w^{z_H} \cdot x_s},$$

$$4.1-16 \quad K_I = \frac{x_w^{2 \cdot z_H - z_I} \cdot x_{c_I}}{x_{c_H}^2}.$$

Para simplificação das equações do modelo será feita a hipótese:

Hipótese

Serão admitidos valores médios e constantes de K_H e K_I em toda a faixa de composições.

Utilizando-se as relações da expressão 4.1-8 para escrever x_w e x_s em função das variáveis globais X_w e X_s nas expressões 4.1-15 e 4.1-16, juntamente a aproximação feita em 4.1-7, obtém-se as expressões:

$$4.1-17 \quad n_{c_H} = (N_w + N_s) \cdot K_H \cdot (X_w \cdot \lambda_w)^{z_H} \cdot (X_s \cdot \lambda_s),$$

$$4.1-18 \quad n_{c_I} = (N_w + N_s) \cdot K_I \cdot K_H^2 \cdot (X_w \cdot \lambda_w)^{z_I} \cdot (X_s \cdot \lambda_s)^2.$$

Uma segunda simplificação assumida no trabalho é expressa por:

Simplificação

Os valores de λ_w e λ_s serão substituídos por 1 com base na aproximação anterior.

Com isso as equações 4.1.17 e 4.1.18 resultam em:

$$4.1-19 \quad n_{c_H} = (N_w + N_s) \cdot K_H \cdot X_w^{z_H} \cdot X_s$$

$$4.1-20 \quad n_{c_I} = (N_w + N_s) \cdot K_I \cdot K_H^2 \cdot X_w^{z_I} \cdot X_s^2$$

Derivando-se as equações anteriores em relação à temperatura, tem-se:

$$4.1-21 \quad \frac{dn_{c_H}}{dT} = (N_w + N_s) \cdot X_w^{z_H} \cdot X_s \cdot \frac{dK_H}{dT},$$

$$4.1-22 \quad \frac{dn_{c_I}}{dT} = (N_w + N_s) \cdot X_w^{z_I} \cdot X_s^2 \cdot \left(2 \cdot K_H \cdot K_I \cdot \frac{dK_H}{dT} + K_H^2 \cdot \frac{dK_I}{dT} \right).$$

A dependência de K_H e K_I com a temperatura será assumida pela seguinte hipótese:

Hipótese

A dependência das constantes K_H e K_I com a temperatura segue a expressão de van't Hoff simplificada (Δh_H° e Δh_I° independem de T).

Assim:

$$4.1-23 \quad K_H \equiv K_H^\circ \cdot e^{-\frac{\Delta h_H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right)},$$

$$4.1-24 \quad K_I \equiv K_I^\circ \cdot e^{-\frac{\Delta h_I^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right)}, \text{ em que}$$

K_H°, K_I° : valores de K_H e K_I à temperatura T_o ,

$\Delta h_H^\circ, \Delta h_I^\circ$: entalpias padrão de reação da hidratação hidrofóbica e da interação hidrofóbica à temperatura T_o , respectivamente,

R, T : constante universal dos gases e a temperatura do sistema, respectivamente.

Derivando-se as expressões 4.1-23 e 4.1-24 em relação à temperatura, tem-se:

$$4.1-25 \quad \frac{dK_H}{dT} = K_H \cdot \frac{\Delta h_H^\circ}{R \cdot T^2},$$

$$4.1-26 \quad \frac{dK_I}{dT} = K_I \cdot \frac{\Delta h_I^\circ}{R \cdot T^2}.$$

Substituindo-se as expressões acima em 4.1-21 e 4.1-22, e juntamente com 4.1-19 e 4.1-20, tem-se:

$$4.1-27 \quad \frac{dn_{c_H}}{dT} = n_{c_H} \cdot \frac{\Delta h_H^\circ}{R \cdot T^2}$$

$$4.1-28 \quad \frac{dn_{c_I}}{dT} = n_{c_I} \cdot \left(2 \cdot \frac{\Delta h_H^\circ}{R \cdot T^2} + \frac{\Delta h_I^\circ}{R \cdot T^2} \right)$$

4.2 – Influência do efeito hidrofóbico nas grandezas em excesso.

A energia livre de Gibbs de mistura para um sistema formado por uma quantidade de substância n_w de água, por uma quantidade de substância n_s de soluto e por quantidades de substância n_{c_H} e n_{c_I} de hidratos é definida por:

$$4.2-1 \quad \Delta G^M = \sum_{i=w,s,c_H,c_I} n_i \cdot \bar{g}_i - \sum_{i=w,s,c_H,c_I} n_i \cdot g_i^o,$$

$$4.2-2 \quad \Delta G^M = \sum_{i=w,s,c_H,c_I} n_i \cdot (\bar{g}_i - g_i^o);$$

Admitindo-se que ΔG^M seja descrita pela expressão

$$4.2-3 \quad \Delta G^M = \Delta G_{comb}^M + \Delta G_{resid}^M,$$

em que os dois termos do lado direito da equação sejam fornecidos pela expressão de Flory-Huggins e pelo modelo UNIFAC, respectivamente, e utilizando-se as grandezas “verdadeiras” n_i , x_i e ϕ_i , tem-se:

$$4.2-4 \quad \sum_{i=w,s,c_H,c_I} n_i \cdot (\bar{g}_i - g_i^o) = \sum_{i=w,s,c_H,c_I} n_i \cdot R \cdot T \cdot \left(\ln \phi_i + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} + \sum_{k=1}^n N_k^{(i)} \cdot (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \right),$$

com:

$$4.2-5 \quad (\bar{g}_i - g_i^o) = R \cdot T \cdot \left(\ln \phi_i + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} + \sum_{k=1}^n N_k^{(i)} \cdot (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \right).$$

Nota

A utilização do modelo UNIFAC visa buscar uma melhor correlação das partes que não correspondem a contribuição hidrofóbica, a fim de que elas não prejudiquem na determinação dos parâmetros do modelo referentes aos efeitos hidrofóbicos. E a utilização da versão UNIFAC (Lingby) está relacionado com as equações desse modelo que são mais apropriadas para sistemas com grandes efeitos térmicos.

Reescrevendo-se o segundo termo do lado direito da expressão 4.2-1 em termos das quantidades “aparentes” ou globais, tem-se:

$$4.2-6 \quad \Delta G^M = \sum_{i=w,s,c_H,c_I} n_i \cdot \bar{g}_i - \sum_{i=w,s} N_i \cdot g_i^o.$$

Substituindo-se n_w e n_s pelas expressões 4.1-7 e 4.1-8 do balanço material resulta:

$$4.2-7 \quad \Delta G^M = \sum_{i=w,s} N_i \cdot (\bar{g}_i - g_i^o) + n_{c_H} \cdot \Delta \bar{g}_H + n_{c_I} \cdot (2 \cdot \Delta \bar{g}_H + \Delta \bar{g}_I),$$

em que:

$\Delta \bar{g}_H$: corresponde a energia livre de Gibbs parcial molar da reação de hidratação hidrofóbica,

$\Delta \bar{g}_I$: corresponde a energia livre de Gibbs parcial molar da reação de interação hidrofóbica.

Mas, estando o sistema em equilíbrio químico a p, T constantes:

$$4.2-8 \quad \Delta \bar{g}_H = 0,$$

$$4.2-9 \quad \Delta \bar{g}_I = 0.$$

Assim:

$$4.2-10 \quad \Delta G^M = \sum_{i=w,s} N_i \cdot (\bar{g}_i - g_i^o).$$

Substituindo-se a expressão 4.2-5 em 4.2-10 admitindo-se a aproximação feita anteriormente, resulta:

$$4.2-11 \quad \Delta G^M = R \cdot T \cdot \sum_{i=w,s} N_i \cdot \left(\ln \phi_i + I - \frac{\phi_i}{x_i} + \sum_{k=1}^n N_k^{(i)} \cdot (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \right).$$

Utilizando-se as relações da expressão 4.1-6 para a água e para o soluto, obtém-se as seguintes expressões:

$$4.2-12 \quad \phi_i = \Phi_i \cdot \lambda_i,$$

$$4.2-13 \quad \frac{\phi_i}{x_i} = \frac{\Phi_i}{X_i}, \text{ em que}$$

i : representa W (água) ou S (soluto).

Substituindo-se as expressões 4.2-12 e 4.2-13 em 4.2-11, tem-se

$$4.2-14 \quad \Delta G^M = R \cdot T \cdot \sum_{i=w,s} N_i \cdot \left(\ln \Phi_i + 1 - \frac{\Phi_i}{X_i} + \ln \lambda_i + \sum_{k=1}^n N_k^{(i)} \cdot (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \right),$$

Hipótese

A hipótese fundamental do modelo é de que a energia livre de Gibbs de mistura passa ser expressa como a soma de três contribuições; a combinatorial, a hidrofóbica e a residual.

$$4.2-15 \quad \Delta G^M = \Delta G_{comb.}^M + \Delta G_{hidr.}^M + \Delta G_{resid.}^M,$$

em que os termos

$$4.2-16 \quad \Delta G_{comb.}^M = R \cdot T \cdot \sum_{i=w,s} N_i \cdot \left(\ln \Phi_i + 1 - \frac{\Phi_i}{X_i} \right),$$

$$4.2-17 \quad \Delta G_{hidr.}^M = R \cdot T \cdot \sum_{i=w,s} N_i \cdot \ln \lambda_i,$$

$$4.2-18 \quad \Delta G_{resid.}^M = R \cdot T \cdot \sum_{i=w,s} N_i \cdot \sum_{k=1}^n N_k^{(i)} \cdot (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}).$$

Os termos $\Delta G_{comb.}^M$ e $\Delta G_{resid.}^M$ são oriundos do modelo UNIFAC e $\Delta G_{hidr.}^M$ é o termo adicional, o qual foi introduzido para levar em conta a especificidade de sistemas aquosos, isto é, o efeito hidrofóbico.

A entalpia de mistura ΔH^M é obtida derivando-se parcialmente $\Delta G^M/T$ em relação à temperatura, resultando:

$$4.2-19 \quad \Delta H^M = -T^2 \cdot \frac{\partial \Delta G^M/T}{\partial T},$$

substituindo-se ΔG^M na expressão acima pela expressão 4.2-15, tem-se:

$$4.2-20 \quad \Delta H^M = -T^2 \cdot \frac{\partial \Delta G_{hidr.}^M/T}{\partial T} - T^2 \cdot \frac{\partial \Delta G_{resid.}^M/T}{\partial T}, \text{ já que}$$

a parte combinatorial é independente da temperatura. O primeiro termo do lado direito da expressão 4.2-20

$$4.2-21 \quad \Delta H_{hidr.}^M = -T^2 \cdot \frac{\partial \Delta G_{hidr.}^M / T}{\partial T},$$

pode ser obtido substituindo-se $\Delta G_{hidr.}^M$ na expressão acima pela expressão 4.2-17:

$$4.2-22 \quad \Delta H_{hidr.}^M = -R \cdot T^2 \cdot \sum_{i=w,s} N_i \cdot \frac{\partial \ln \lambda_i}{\partial T}.$$

Utilizando-se as expressões 4.1-9 e 4.1-10 na expressão acima, obtém-se:

$$4.2-23 \quad \sum_{i=w,s} N_i \cdot \frac{\partial \ln \lambda_i}{\partial T} \cong -(z_H + 1) \cdot \frac{dn_{c_H}}{dT} - (z_I + 2) \cdot \frac{dn_{c_I}}{dT}.$$

Substituindo-se as expressões 4.1-25 e 4.1-26 na expressão acima tem-se:

$$4.2-24 \quad \Delta H_{hidr.}^M = \left((z_H + 1) \cdot n_{c_H} + 2 \cdot (z_I + 2) \cdot n_{c_I} \right) \cdot \Delta h_H^o + (z_I + 2) \cdot n_{c_I} \cdot \Delta h_I^o.$$

O segundo termo da expressão 4.2-20 corresponde à parte residual, que resulta da contribuição da energia de configuração (ou interações físicas), assim:

$$4.2-25 \quad \Delta H_{confg.}^M = -T^2 \cdot \frac{\partial \Delta G_{resid.}^M / T}{\partial T}, \text{ então}$$

$$4.2-26 \quad \Delta H_{confg.}^M = - \sum_{i=w,s} N_i \cdot \sum_{k=1}^n N_k^{(i)} \cdot \left(R \cdot T^2 \cdot \frac{\partial \ln \Gamma_k}{\partial T} - R \cdot T^2 \cdot \frac{\partial \ln \Gamma_k^{(i)}}{\partial T} \right),$$

A expressão acima pode ser reescrita conforme definida por Dang e Tassios (1986):

$$4.2-27 \quad \Delta H_{confg.}^M = \sum_{i=w,s} N_i \cdot \sum_{k=1}^n N_k^{(i)} \cdot (H_k - H_{ki}^{(i)}).$$

A entalpia de mistura é definida por:

$$4.2-28 \quad \boxed{\Delta H^M = \Delta H_{hidr.}^M + \Delta H_{confg.}^M}$$

assim:

$$4.2-29 \quad \boxed{\Delta H_{hidr.}^M = \left((z_H + 1) \cdot n_{c_H} + 2 \cdot (z_I + 2) \cdot n_{c_I} \right) \cdot \Delta h_H^o + (z_I + 2) \cdot n_{c_I} \cdot \Delta h_I^o}$$

$$4.2-30 \quad \boxed{\Delta H_{confg.}^M = \sum_{i=w,s} N_i \cdot \sum_{k=1}^n N_k^{(i)} \cdot (H_k - H_k^{(i)})}$$

Modelagem

A energia livre de Gibbs molar em excesso, g^E , pode ser calculada a partir da energia livre de Gibbs de mistura por:

$$4.2-31 \quad g^E = g_{comb.}^E + g_{hidr.}^E + g_{resid.}^E, \text{ em que}$$

$$4.2-32 \quad g_{comb.}^E = \frac{\Delta G_{comb.}^M - R \cdot T \cdot \sum_{i=w,s} N_i \cdot \ln X_i}{\sum_{i=w,s} N_i},$$

$$4.2-33 \quad g_{hidr.}^E = \frac{\Delta G_{hidr.}^M}{\sum_{i=w,s} N_i} \quad \text{e} \quad g_{resid.}^E = \frac{\Delta G_{resid.}^M}{\sum_{i=w,s} N_i},$$

já que

$$4.2-34 \quad \Delta G_{comb.,ideal}^M = R \cdot T \cdot \sum_{i=w,s} N_i \cdot \ln X_i,$$

$$4.2-35 \quad \Delta G_{hidr.,ideal}^M = 0 \quad \text{e} \quad \Delta G_{resid.,ideal}^M = 0,$$

e a entalpia molar em excesso, h^E , pode ser calculada através da entalpia de mistura por:

$$4.2-36 \quad h^E = h_{hidr.}^E + h_{confg.}^E, \text{ em que}$$

$$4.2-37 \quad h_{hidr.}^E = \frac{\Delta H_{hidr.}^M}{\sum_{i=w,s} N_i} \quad \text{e} \quad h_{confg.}^E = \frac{\Delta H_{confg.}^M}{\sum_{i=w,s} N_i}.$$

já que

$$4.2-38 \quad \Delta H_{hidr.,ideal}^M = 0 \quad \text{e} \quad \Delta H_{confg.,ideal}^M = 0.$$

4.3 – Proposta de modificação do modelo UNIFAC para soluções aquosas levando-se em conta o efeito hidrofóbico.

Os resultados dos itens anteriores serão utilizados assumindo-se $N_w + N_s = 1$ mol, e portanto, $N_w = X_w$ e $N_s = X_s$. As expressões que permitem calcular a quantidade de substância dos hidratos, n_{c_H} e n_{c_I} , em função das frações molares globais são:

$$4.3-1 \quad n_{c_H} = K_H \cdot X_w^{z_H} \cdot X_s,$$

$$4.3-2 \quad n_{c_I} = K_I \cdot K_H^2 \cdot X_w^{z_I} \cdot X_s^2, \text{ em que}$$

X_w, X_s : frações molares globais da água e do soluto, respectivamente,

K_H, K_I : constante de equilíbrio de hidratação hidrofóbica e interação hidrofóbica à temperatura T , respectivamente.

A dependência das constantes K_H e K_I para com a temperatura é dada por:

$$4.3-3 \quad K_H \equiv K_H^o \cdot e^{-\frac{\Delta h_H^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right)},$$

$$4.3-4 \quad K_I \equiv K_I^o \cdot e^{-\frac{\Delta h_I^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right)}, \text{ em que}$$

$\Delta h_H^o, \Delta h_I^o$: entalpias padrão de reação de hidratação hidrofóbica e interação hidrofóbica, respectivamente, ambos parâmetros a serem otimizados,

K_H^o, K_I^o : constante de equilíbrio de hidratação hidrofóbica e interação hidrofóbica à temperatura T_o , respectivamente, ambos parâmetros a serem otimizados,

R, T : constante universal do gases e a temperatura do sistema.

Foi visto anteriormente (eq.4.2-31) que a energia livre de Gibbs molar em excesso, g^E , pode ser expressa como a soma de três contribuições: a combinatorial (comb.), o efeito hidrofóbico (hydr.) e a residual (resid.):

$$4.3-5 \quad \boxed{g^E = g_{comb}^E + g_{hydr.}^E + g_{resid.}^E}$$

em que:

$$4.3-6 \quad g_{comb.}^E = R \cdot T \cdot \sum_{i=w,s} X_i \cdot \ln \frac{\Phi_i}{X_i}$$

$$4.3-7 \quad g_{hydr.}^E = R \cdot T \cdot \sum_{i=w,s} X_i \cdot \ln \lambda_i$$

$$4.3-8 \quad g_{resid.}^E = R \cdot T \cdot \sum_{i=w,s} X_i \cdot \sum_{k=1}^n N_k^{(i)} \cdot (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)})$$

com:

$$4.3-9 \quad \lambda_w = 1 - \frac{z_H \cdot n_{c_H} + z_I \cdot n_{c_I}}{X_w} \quad \text{e} \quad \lambda_s = 1 - \frac{n_{c_H} + 2 \cdot n_{c_I}}{X_s}, \quad \text{em que}$$

z_H e z_I : são parâmetros a serem otimizados, e representam o número de moléculas de água nos hidratos formados na hidratação hidrofóbica e na interação hidrofóbicas, respectivamente. Na parte residual, as grandezas $\ln \Gamma_k$ e $\ln \Gamma_k^{(i)}$ são dadas por:

$$4.3-10 \quad \ln \Gamma_k = \frac{z}{2} \cdot Q_k \cdot \left(1 - \ln \sum_{j=1}^n \theta_j \cdot \tau_{jk} - \frac{\sum_{j=1}^n \theta_j \cdot \tau_{kj}}{\sum_{i=1}^n \theta_i \cdot \tau_{ij}} \right), \quad \text{em que}$$

$\Gamma_k, \Gamma_k^{(i)}$: coeficientes de atividade do subgrupo k na solução e no componente i puro ($i = w, s$), respectivamente;

$(z/2) \cdot Q_k$: é o parâmetro de superfície de segmento do subgrupo k (tabelado) ;

z : é o número de coordenação do segmento (=10).

As frações volumétricas globais da água (w) e do soluto (s) já foram definidas anteriormente, mas, na versão modificada de Larsen do modelo UNIFAC, elas são redefinidas por:

$$4.3-11 \quad \Phi_k = \frac{X_k \cdot r_k^{2/3}}{\sum_{i=w,s} X_i \cdot r_i^{2/3}},$$

Modelagem

Os parâmetros de segmentos da água (*w*) e do soluto (*s*) são definidos por:

$$4.3-12 \quad r_i = \sum_{k=1}^n R_k \cdot N_k^{(i)}, \text{ em que}$$

n : número de subgrupos distintos no sistema,

R_k : parâmetro de segmentos do subgrupo *k* (tabelado),

$N_k^{(i)}$: número de subgrupos *k* no componente *i* (*i* = *w*, *s*).

A fração de área superficial do subgrupo *j* no sistema é dado por:

$$4.3-13 \quad \theta_i = \frac{\tilde{x}_i \cdot (z/2) \cdot Q_i}{\sum_{k=1}^n \tilde{x}_k \cdot (z/2) \cdot Q_k}.$$

A fração molar do subgrupo *j* no sistema é dado por:

$$4.3-14 \quad \tilde{x}_j = \frac{\sum_{i=w,s} X_i \cdot N_j^{(i)}}{\sum_{i=w,s} X_i \cdot \sum_{k=1}^n N_k^{(i)}}.$$

O fator não aleatório e o parâmetro de interação são definidos respectivamente por:

$$4.3-15 \quad \tau_{jk} = e^{-a_{jk}/T},$$

$$4.3-16 \quad a_{jk} = a_{jk,1} + a_{jk,2} \cdot (T - T_o) + a_{jk,3} \cdot (T \cdot \ln(T_o/T) + T - T_o), \text{ em que}$$

T_o : temperatura de referência, 298,15 K;

$a_{jk,i}$: são os parâmetros a serem otimizados (*j* e *k* são grupos e *i* = 1,2 ou 3).

A derivada do fator não aleatório com a temperatura é útil nos cálculo da entalpia em excesso, e assim:

$$4.3-17 \quad \frac{d\tau_{jk}}{dT} = \tau_{jk} \cdot \left(\frac{a_{jk} - a'_{jk} \cdot T}{T^2} \right),$$

com:

$$4.3-18 \quad a'_{jk} = a_{jk,2} + a_{jk,3} \cdot \ln(T_o/T).$$

Modelagem

Foi visto anteriormente (eq. 4.2-35) que a entalpia em excesso é expressa como a soma de duas contribuições: o efeito hidrofóbico (hydr.) e a configuracional (config.):

$$4.3-19 \quad h^E = h_{hydr.}^E + h_{config.}^E$$

em que:

$$4.3-20 \quad h_{hydr.}^E = \left((z_H + 1) \cdot n_{c_H} + 2 \cdot (z_I + 2) \cdot n_{c_I} \right) \cdot \Delta h_H^o + (z_I + 2) \cdot n_{c_I} \cdot \Delta h_I^o$$

$$4.3-21 \quad h_{config.}^E = \sum_{i=w,s} X_i \cdot \sum_{k=1}^n N_k^{(i)} \cdot (H_k - H_k^{(i)})$$

em que H_k e $H_k^{(i)}$ da parte configuracional são dados pela expressão:

$$4.3-22 \quad H_k = R \cdot T^2 \cdot \frac{z}{2} \cdot Q_k \cdot \left(\frac{\sum_{j=1}^n \theta_j \cdot \tau'_{jk}}{\sum_{j=1}^n \theta_j \cdot \tau_{jk}} + \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \cdot \tau'_{kj}}{\sum_{i=1}^n \theta_i \cdot \tau_{ij}} - \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \cdot \tau_{kj} \cdot \sum_{i=1}^n \theta_i \cdot \tau'_{ij}}{\left(\sum_{i=1}^n \theta_i \cdot \tau_{ij} \right)^2} \right)$$

com

H_k : entalpia em excesso do subgrupo k no sistema,

$H_k^{(i)}$: entalpia em excesso do subgrupo k no componente i puro ($i = w, s$).

Obs: Os parâmetros da contribuição residual $\ln \Gamma_k$ e H_k são calculados assumindo-se a ausência de efeitos hidrofóbicos.

4.4 – Otimização dos parâmetros.

Para a otimização dos parâmetros $\alpha_{ij,k}$ e dos parâmetros característicos do efeito hidrofóbico nas soluções aquosas de mono-álcoois e de di-álcoois foram utilizados o método dos mínimos quadrados conjuntamente com o método de Levenberg-Marquardt. A função objetivo utilizada foi o somatório do quadrado das diferenças entre os valores calculados (calc.) e os valores da literatura (liter.) de g^E e h^E (método dos mínimos quadrados), dada pela expressão:

$$4.4-1 \quad F = \frac{1}{2} \cdot \left[\sum_i (g_{i,calc.}^E - g_{i,liter.}^E)^2 + \sum_k (h_{k,calc.}^E - h_{k,liter.}^E)^2 \right].$$

A otimização foi realizada com dados de g^E a 298,15 K e dados de h^E a várias temperaturas para cada sistema com subespaço restrito para os parâmetros da contribuição hidrofóbica do modelo, conforme as colunas da tabela 4.4-1 abaixo :

Tabela 4.4-1 Esquema indicando as funções termodinâmicas, temperatura e solutos usados no procedimento de otimização para sistemas aquosos contendo mono-álcoois.

Temperatura (K)	etanol	1-propanol	2-propanol	terc-butanol
273,15	—	h^E	h^E	—
298,15	g^E e h^E	g^E e h^E	g^E e h^E	g^E e h^E
313,15	—	h^E	—	—
323,15	h^E	—	—	h^E
328,15	—	—	h^E	—
331,15	h^E	—	—	—
333,15	—	h^E	—	—
343,15	h^E	—	—	h^E
348,15	—	—	h^E	—
353,15	—	h^E	—	—
363,15	h^E	—	—	—
383,15	h^E	—	—	—

A Tabela 4.4-2 mostra os parâmetros de forma e tamanho dos grupos e subgrupos, e a Tabela 4.4-3 mostra os parâmetros de interação que não necessitam ser otimizados e que foram utilizados no modelo.

Tabela 4.4-2 Parâmetros de forma e tamanho dos grupos e subgrupos (Larsen (1987) e outros).

Parâmetro de tamanho	Número de segmentos	Parâmetro de forma	Número de superfícies
R_{H_2O}	0,9200	Q_{H_2O}	1,400
R_{CH_3}	0,9011	Q_{CH_3}	0,848
R_{CH_2}	0,6744	Q_{CH_2}	0,540
R_{CH}	0,4469	Q_{CH}	0,228
R_C	0,2195	Q_C	0,000
R_{OH}	1,0000	Q_{OH}	1,200

Tabela 4.4-3 Parâmetros de interação física não otimizáveis utilizados no modelo (Larsen (1987) e outros).

Parâmetros de interação física não otimizáveis	Valores dos parâmetros
$a_{11,1}$	0
$a_{11,2}$	0
$a_{11,3}$	0
$a_{22,1}$	0
$a_{22,2}$	0
$a_{22,3}$	0
$a_{33,1}$	0
$a_{33,2}$	0
$a_{33,3}$	0
$a_{32,1}$	972,8
$a_{32,2}$	0,2687
$a_{32,3}$	8,773
$a_{23,1}$	637,5
$a_{23,2}$	-5,832
$a_{23,3}$	-0,870

Obs: os dois primeiros índices inferiores dos parâmetros de interação se referem aos grupos:, 1: H_2O , 2: CH_2 e 3: OH , e o terceiro índice identifica o tipo de parâmetro.

A Tabela 4.4-4 mostra os parâmetros de interação física do modelo UNIFAC otimizados, e a Tabela 4.4-5 mostra os parâmetros otimizados do efeito hidrofóbico.

Tabela 4.4-4 Parâmetros otimizados do modelo UNIFAC para os sistemas aquosos de etanol, 1-propanol, 2-propanol e terc-butanol.

Parâmetros de interação	etanol	1-propanol	2-propanol	terc-butanol
$a_{12,1}$	668,7	592,8	725,8	475,0
$a_{12,2}$	2,232	1,690	2,062	1,226
$a_{12,3}$	14,84	11,26	10,91	5,179
$a_{13,1}$	1,326	-48,34	-22,04	-167,1
$a_{13,2}$	-1,474	-1,580	-0,119	-0,239
$a_{13,3}$	2,042	1,081	3,567	9,701
$a_{21,1}$	377,4	463,9	431,5	647,8
$a_{21,2}$	0,846	-0,070	1,145	0,224
$a_{21,3}$	0,978	-2,256	7,056	-32,31
$a_{31,1}$	156,7	421,8	341,9	578,5
$a_{31,2}$	3,289	6,529	0,211	0,093
$a_{31,3}$	-6,582	-19,33	-9,706	0,390

Obs: os dois primeiros índices inferiores dos parâmetros de interação se referem aos grupos:, 1: H_2O , 2: CH_2 e 3: OH , e o terceiro índice identifica o tipo de parâmetro.

Tabela 4.4-5 Parâmetros otimizados do efeito hidrofóbico para os sistemas aquosos de etanol, 1-propanol, 2-propanol e terc-butanol.

Parâmetros do efeito hidrofóbico	etanol	1-propanol	2-propanol	terc-butanol
K_H	0,179	0,072	0,166	0,074
K_I	0,031	41,12	9,844	81,36
ΔH_H^o (kJ.mol ⁻¹)	-8,257	-12,793	-8,013	-21,486
ΔH_I^o (kJ.mol ⁻¹)	16,621	16,046	6,511	33,040
z_H	5,7	12,1	9,7	14,7
z_I	5,4	4,4	4,0	5,1

As Figuras 4.4-1 , 4.4-2 , 4.4-3 e 4.4-4 mostram uma comparação entre dados calculados de g^E e H^E usando o modelo proposto e dados experimentais da literatura para soluções aquosas de etanol, 1-propanol, 2-propanol e terc-butanol.

Figura 4.4-1 Ajuste do modelo comparado com os dados da literatura para o sistema água / etanol a várias temperaturas.

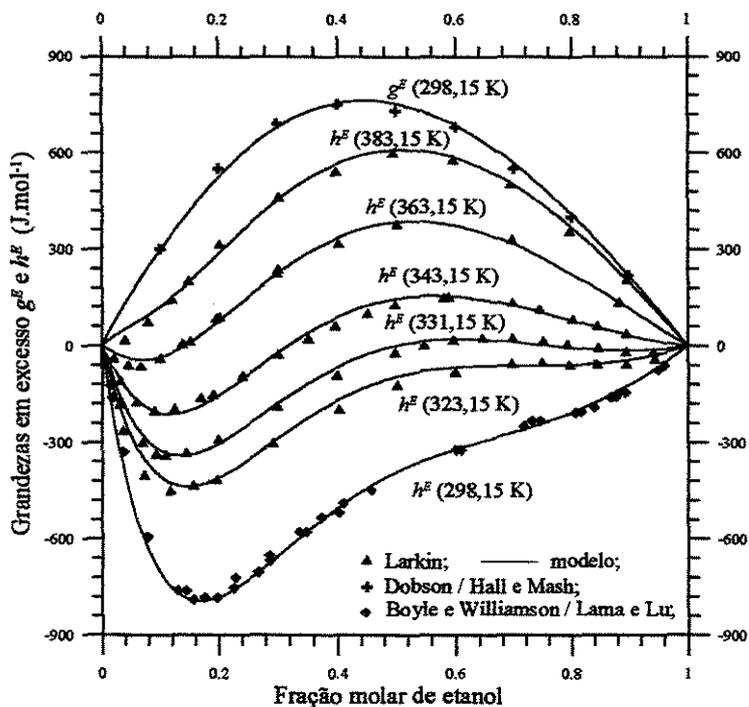


Figura 4.4-2 Ajuste do modelo comparado com os dados da literatura do sistema água / 1-propanol a várias temperaturas.

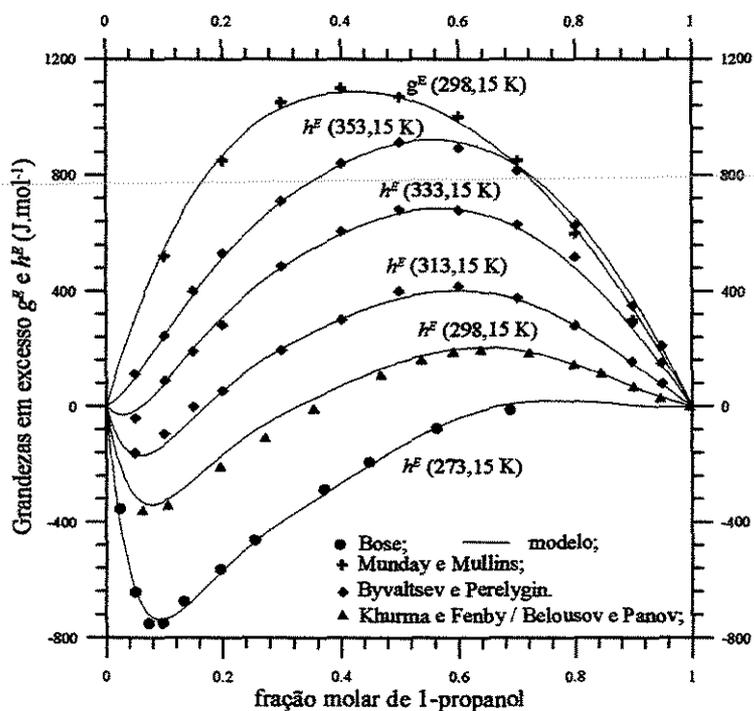


Figura 4.4-3 Ajuste do modelo comparado com os dados da literatura para o sistema água / 2-propanol a várias temperaturas.

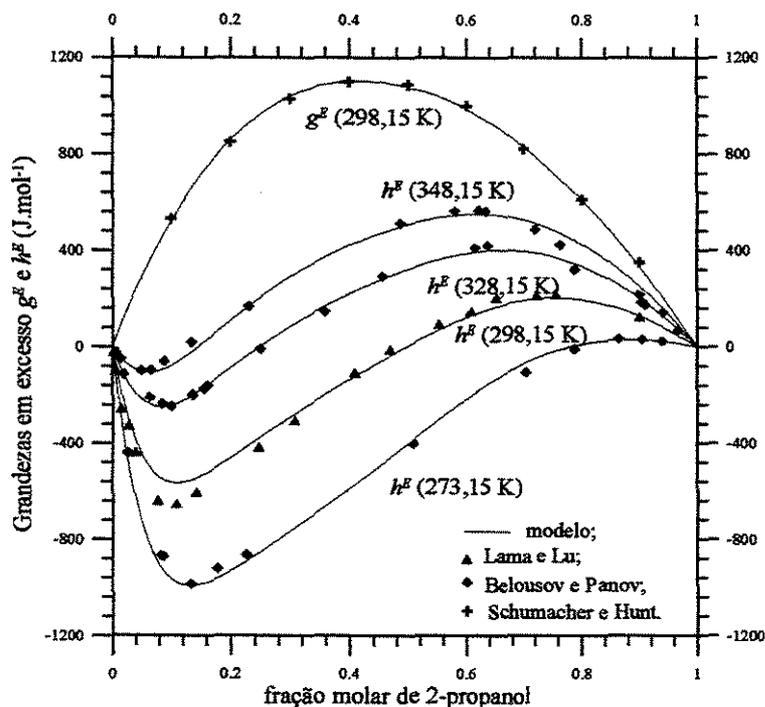
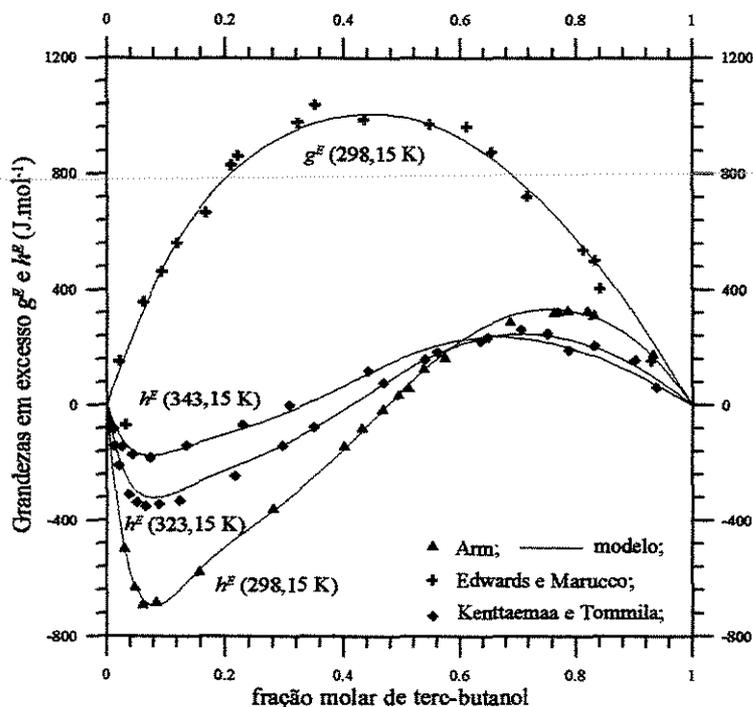


Figura 4.4-4 Ajuste do modelo comparado com os dados da literatura do sistema água / terc-butanol a várias temperaturas.



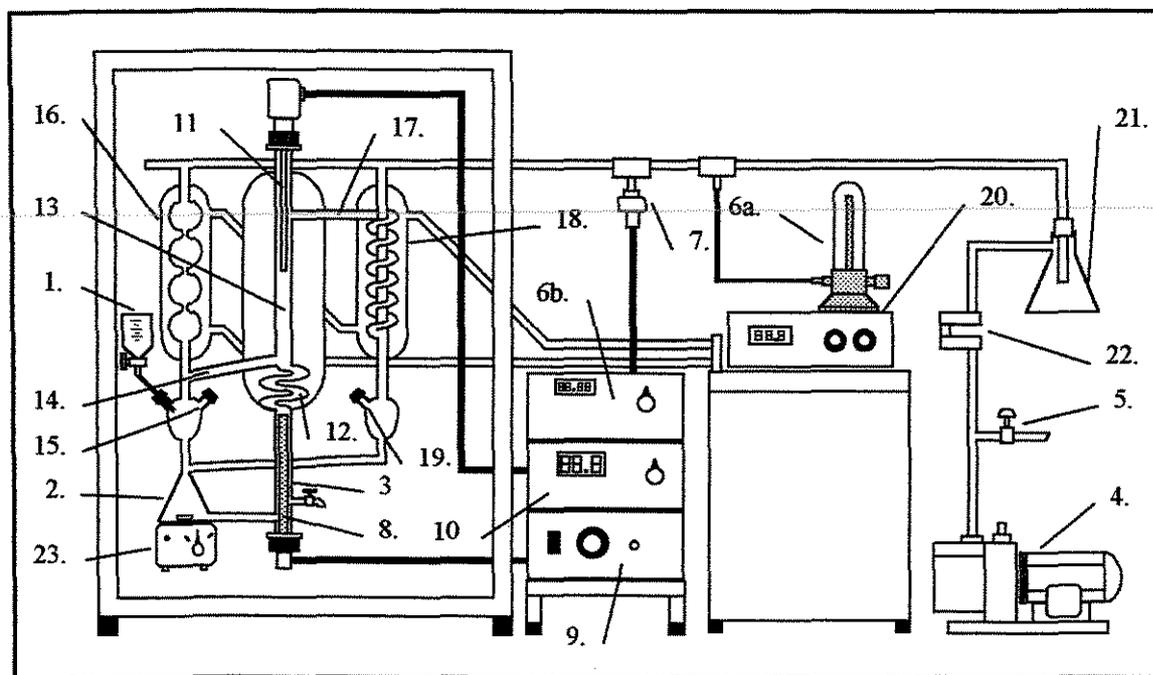
5 – Metodologia experimental

Para a determinação da energia livre de Gibbs molar em excesso g^E foi utilizado um ebuliômetro de recirculação, e para a determinação da entalpia molar em excesso h^E foi empregado um calorímetro adiabático.

5.1 – Descrição do ebuliômetro

O equipamento utilizado neste trabalho é um ebuliômetro de recirculação modelo 601, da Fischer Labor-und Verfahrenstechnik - Bonn – Alemanha, que opera na faixa de temperaturas de 273,15 a 373,15 K e de pressão na faixa de 0 a $2 \cdot 10^5$ Pa. A figura 5.1-1, abaixo, mostra esquematicamente o aparelho.

Figura 5.1-1 – Esquema do ebuliômetro



Parte experimental

1-Funil de alimentação, 2-frasco de mistura, 3-tubo de evaporação, 4-bomba de vácuo, 5-válvula, 6a-manômetro de mercúrio, 6b-manômetro digital, 7-sensor do manômetro digital, 8-resistência de cartucho, 9-unidade reguladora do evaporador, 10-indicador de temperatura, 11-termômetro tipo PT-100, 12-bomba de Cotrell, 13- câmara de separação, 14-tubo de escoamento da fase líquida, 15-ponto de amostragem da fase líquida, 16- condensador de refluxo, 17-tubo de escoamento da fase vapor, 18-condensador do vapor, 19-ponto de amostragem do vapor condensado, 20-banho termostático, 21-frasco de segurança / buffer, 22-tubo de absorção de vapores, 23-agitador magnético.

Uma quantidade aproximada de 100 ml de amostra, cuja composição é próxima àquela desejada para o ensaio, é introduzida no ebulliômetro por meio do funil (1), preenchendo tanto o frasco de mistura (2) quanto o tubo de evaporação (3). A pressão interna é ajustada por meio da bomba de vácuo rotativa (4) e da válvula (5), e lida pelo manômetro de mercúrio (6a) com uma resolução de 1.10^2 Pa. A solução no interior do tubo de evaporação é aquecida por meio da resistência (8) e controlada pela unidade reguladora (9) até atingir a temperatura de equilíbrio. A temperatura do sistema é lida no indicador (10) através do sensor (11) com uma resolução de 1.10^{-1} K. Nos casos isotérmicos, se essa temperatura não for igual à do ensaio, um novo ajuste da pressão deve ser feito, e todos os procedimentos restantes devem ser repetidos até que elas se igualem.

O aquecimento da solução produz bolhas de vapor na superfície da resistência que migram para cima e atravessam a bomba de Cotrell (12) atingindo a câmara de separação (13). No equilíbrio, as bolhas que se desprendem da fase líquida e preenchem essa câmara, devem estar em equilíbrio termodinâmico com essa fase. A partir desse ponto as duas fases são separadas. A fase líquida escorre pelo tubo (14), passa pelo ponto de amostragem (15), onde uma pequena quantidade de amostra pode ser retirada para análise, atingindo o frasco de mistura (2). Nesse estágio, a fase líquida pode produzir algum vapor indesejável, o qual é recondensado de volta para o frasco de mistura através do condensador de refluxo (16). A fase vapor escoar pelo tubo (17) e pelo condensador (18), deixando este último como um condensado que passa pelo ponto de amostragem (19) onde se pode retirar uma pequena amostra para análise. O condensado segue até atingir o frasco de mistura, onde ele se encontra com a fase líquida do sistema completando o escoamento. Os dois condensadores utilizados são resfriados com água proveniente do banho termostático (20), modelo 521.3 da Ética Equipamento Científicos S/A. Líquidos e vapores são retidos no frasco de segurança (21) e nos tubos de absorção (22), respectivamente, para que não prejudiquem o funcionamento da bomba de vácuo.

5.1.1 Determinação de g^E .

As amostras da fase líquida e vapor retiradas durante o ensaio são analisadas através de um refratômetro tipo Abbé, modelo 3T, da ATAGO – Japão, com resolução de $2 \cdot 10^{-4}$ e que opera na faixa de índice de refração de 1,30000 a 1,71000 e na faixa de temperaturas de 273,15 a 323,15 K, as composições das duas fases são determinadas por meio de curvas de calibração, previamente obtidas. Os coeficientes de atividade podem ser calculados por expressões simples, assumindo-se que a baixas pressões, a fase vapor se comporta como um gás ideal:

$$5.1-1 \quad \ln \gamma_1 = \ln \frac{y_1 \cdot p}{x_1 \cdot p_1^s},$$

$$5.1-2 \quad \ln \gamma_2 = \ln \frac{y_2 \cdot p}{x_2 \cdot p_2^s}, \quad \text{em que}$$

x_1, x_2 : frações molares da água e do di-álcool na fase líquida, respectivamente,

y_1, y_2 : frações molares da água e do di-álcool na fase vapor, respectivamente,

γ_1, γ_2 : coeficientes de atividade da água e do di-álcool, respectivamente,

p_1^s, p_2^s : pressão de vapor saturado da água e do di-álcool na temperatura de interesse (323,15 K), respectivamente,

p : pressão total do sistema.

Uma outra grandeza importante, independente da pressão total p , é obtida da subtração de 5.1-2 de 5.1-1:

$$5.1-3 \quad \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) = \ln \left(\frac{y_1 \cdot x_2 \cdot p_2^s}{y_2 \cdot x_1 \cdot p_1^s} \right),$$

Entretanto, os di-álcoois são compostos muito pouco voláteis em comparação com a água, e as curvas de equilíbrio líquido-vapor do tipo $(x-y)_T$ do sistema água / di-álcool são representados aproximadamente por uma reta na faixa de frações molares dos di-álcoois de 0 a 0,5. Assim, a seguinte simplificação pode ser feita:

$$5.1-4 \quad y_2 = \xi \cdot x_2, \quad \text{em que}$$

ξ é uma constante.

As frações molares da água podem ser relacionadas com x_2 através das relações:

$$5.1-5 \quad x_1 = 1 - x_2,$$

$$5.1-6 \quad y_1 = 1 - \xi \cdot x_2.$$

Os logaritmos naturais dos coeficientes de atividade da água e do di-álcool são, com as substituições, expressos por:

$$5.1-7 \quad \ln \gamma_1 = \ln \frac{(1 - \xi \cdot x_2) \cdot p}{x_1 \cdot p_1^s},$$

$$5.1-8 \quad \ln \gamma_2 = \ln \frac{\xi \cdot p}{p_2^s},$$

com:

$$5.1-9 \quad \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) = \ln \left[\frac{(1 - \xi \cdot x_2) \cdot p_2^s}{\xi \cdot x_1 \cdot p_1^s} \right],$$

$$5.1-10 \quad \frac{\partial \ln(\gamma_1/\gamma_2)}{\partial x_2} = \frac{1}{x_1} - \frac{\xi}{1 - \xi \cdot x_2}.$$

A equação de Gibbs-Duhem a pressão e temperatura constantes pode ser considerada válida nesses ensaios, porque eles são realizados em condições isotérmicas a 323,15 K e o volume em excesso pode ser assumido como zero. Assim, a seguinte correlação de Redlich-Kister com três parâmetros pode ser utilizada:

$$5.1-11 \quad \frac{g^E}{R \cdot T} = x_1 \cdot x_2 \cdot \left[B + C \cdot (x_1 - x_2) + D \cdot (x_1 - x_2)^2 \right].$$

Usando-se a equação de Redlich-Kister com três parâmetros e a relação

$$5.1-12 \quad R \cdot T \cdot \ln \gamma_i = \frac{\partial n_T \cdot g^E}{\partial n_i}(T, p, n_1, \dots),$$

para os componentes 1,2:

$$5.1-13 \quad \ln \gamma_1 = x_1 \cdot x_2 \cdot \left(B + C \cdot (x_1 - x_2) + D \cdot (x_1 - x_2)^2 \right) + x_2 \cdot \left(B(x_2 - x_1) + C \cdot (6 \cdot x_1 \cdot x_2 - 1) + D \cdot (x_1 - x_2) \cdot (8 \cdot x_1 \cdot x_2 - 1) \right),$$

$$5.1-14 \quad \ln \gamma_2 = x_1 \cdot x_2 \cdot \left(B + C \cdot (x_1 - x_2) + D \cdot (x_1 - x_2)^2 \right) - x_1 \cdot \left(B(x_2 - x_1) + C \cdot (6 \cdot x_1 \cdot x_2 - 1) + D \cdot (x_1 - x_2) \cdot (8 \cdot x_1 \cdot x_2 - 1) \right),$$

após algumas passagens algébricas, obtém-se:

Parte experimental

$$5.1-15 \quad \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) = B(x_2 - x_1) + C \cdot (6 \cdot x_1 \cdot x_2 - 1) + D \cdot (x_1 - x_2) \cdot (8 \cdot x_1 \cdot x_2 - 1),$$

e derivando parcialmente,

$$5.1-16 \quad \frac{\partial \ln(\gamma_1/\gamma_2)}{\partial x_2} = 2 \cdot B + 6 \cdot C \cdot (x_1 - x_2) - D \cdot [2 \cdot (8 \cdot x_1 \cdot x_2 - 1) - 8 \cdot (x_1 - x_2)^2].$$

As constantes B , C e D são calculadas a partir dos valores de ξ e das pressões de vapor da água pura p_1^s e do di-álcool puro p_2^s a 323,15 K.

$$5.1-17 \quad B = \ln\left(\frac{1}{(2-\xi)} \cdot \left(\frac{\xi \cdot p_1^s}{p_2^s}\right)^{\frac{9}{4}}\right) - \frac{1-\xi}{8},$$

$$5.1-18 \quad C = -\ln\left(\frac{1}{(2-\xi)} \cdot \left(\frac{\xi \cdot p_1^s}{p_2^s}\right)\right)^2,$$

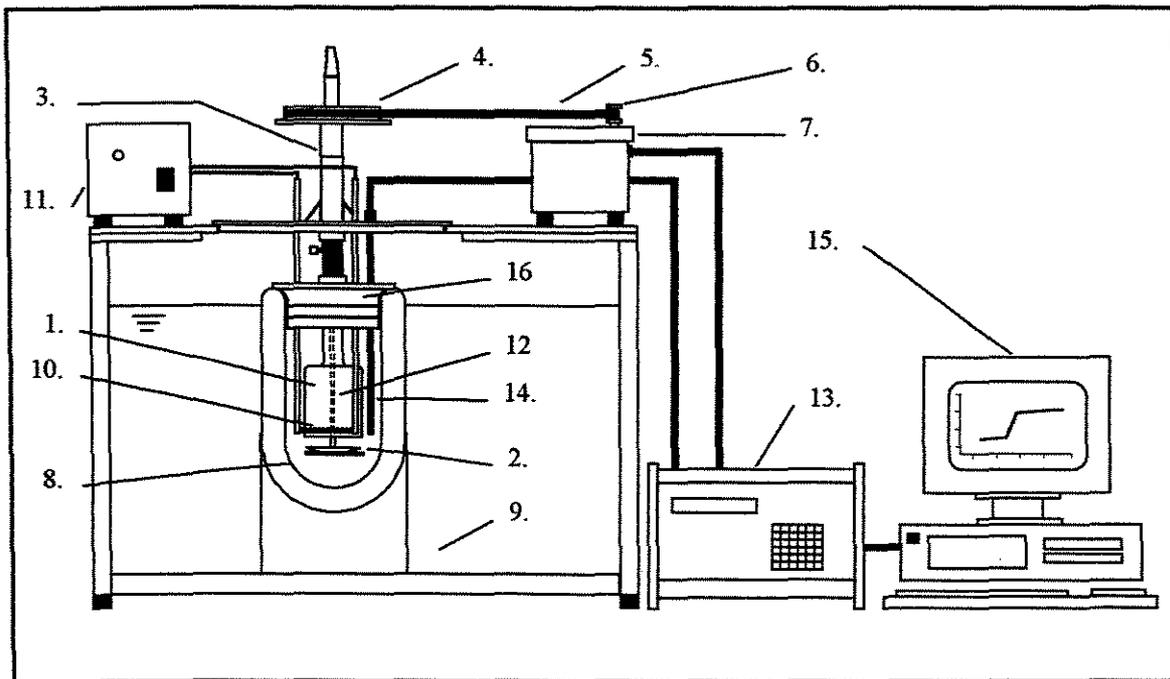
$$5.1-19 \quad D = \ln\left(\frac{1}{(2-\xi)} \cdot \left(\frac{\xi \cdot p_1^s}{p_2^s}\right)^{\frac{3}{4}}\right) + \frac{1-\xi}{8}.$$

Utilizando-se uma solução bem concentrada do di-álcool (aproximadamente 70% em mol), a fim de que a composição do di-álcool na fase vapor seja a mais alta possível, retiram-se dez amostras das fases líquida e vapor após o estabelecimento do equilíbrio, medem-se as pressões totais com o manômetro e as composições das duas fases com o refratômetro. Com as composições x_2 e y_2 e igualando as expressões 5.1-9 e 5.1-15 calculam-se os valores de $\xi_{(x,y)}$, e da mesma forma, com as composições x_2 , as pressões totais P , e igualando as expressões 5.1-8 e 5.1-14 calculam-se os valores $\xi_{(x,P)}$. O valor resultante ξ é uma média de todas as constantes calculadas. Os valores médios de ξ são utilizados para calcular B, C e D a partir das equações 5.1-17, 5.1-18 e 5.1-19, e g^E é calculado a partir da expressão 5.1-11.

5.2 – Descrição do Calorímetro

O equipamento utilizado neste trabalho é uma versão modificada do calorímetro de mistura modelo Parr 1455, da Parr Instrument Company - Illinois – E.U.A. A figura 5.2-1, abaixo, mostra esquematicamente o equipamento.

Figura 5.2-1 – Esquema do calorímetro.



1-célula de vidro, 2-disco de Teflon, 3-eixo, 4-polia, 5-correia, 6-polia motora, 7-motor elétrico, 8-vaso de Dewar, 9-banho termostático, 10-resistência, 11-fonte de tensão, 12-haste de vidro, 13-unidade microprocessadora, 14-haste do sensor do termistor, 15-computador, 16-tampa do vaso de Dewar.

Um dos reagentes fica confinado no interior da célula de vidro (1), que tem a forma de uma campânula, cuja abertura fica na parte inferior, que é ainda dotada de uma tampa em forma de disco feita de Teflon (2). Ambas, a célula e o disco, mantêm-se em rotação durante o ensaio por estarem acoplados ao eixo (3), que é movimentado pelo conjunto de polias (4) e (6) e pela correia (5) acionadas pelo motor elétrico (7). Dessa forma, a célula e o disco funcionam também como agitadores. O outro reagente é colocado no interior do vaso de Dewar (8) e mantido separado, porém, não isolado termicamente do reagente na célula. O vaso de Dewar fica parcialmente imerso no banho termostático (9), cuja

Parte experimental

temperatura é ajustada para a de ensaio. O líquido no interior do vaso de Dewar é aquecido através da resistência (10), alimentada pela fonte de tensão (11), até atingir a temperatura de ensaio. Mantendo-se agitação até o estabelecimento do equilíbrio térmico entre os reagentes e a parte interna do vaso, a haste (12), interna ao eixo (3), é empurrada para baixo levando consigo o disco de Teflon ligado a ele, destampando a célula e permitindo que os dois reagentes se misturem. Essa mistura pode ocorrer com algum efeito térmico, (aumento da temperatura nos sistemas exotérmicos, e diminuição da temperatura nos sistemas endotérmicos). Esses efeitos são medidos pelo termistor (14) cujo sinal elétrico é enviado à unidade microprocessadora (13), a qual converte o sinal recebido em temperatura. A temperatura é, então, reconvertida em sinal elétrico, o qual é transmitido a um registrador ou ao computador (15).

5.2.1 Determinação de h^E .

A variação térmica ΔT_{calor} , devido à dissolução dos dois reagentes é obtida graficamente, a partir da leitura da variação da temperatura registrada num termograma, durante a mistura dos reagentes. O seu valor pode ser relacionado com a entalpia de mistura ΔH^M e h^E através da expressão:

$$5.2-1 \quad h^E = \Delta H^M = \left(c_p + \frac{C_v}{n} \right) \cdot \Delta T_{calor}, \text{ em que}$$

n : é a quantidade de substância da solução ensaiante, expressa em mol,

c_p e C_v : capacidade calorífica molar da solução e a capacidade calorífica do vaso de ensaio. Ambas são determinadas por calorimetria reversa.

O volume total dos dois reagentes deve ser de 100 ml, a fim de manter um espaço reduzido entre parte inferior da tampa (16) e a superfície da solução dentro do vaso de Dewar, minimizando, dessa forma, o efeito da evaporação. Devido ao tamanho da célula, o volume do reagente na célula não pode exceder a 20 ml, tornando a determinação direta do calor de mistura através da dissolução dos reagentes puros só possível nas faixas extremas de composições. Para determinar o calor de mistura nas faixas intermediárias, faz-se o emprego do método da diluição. Este método consiste em se utilizar, no vaso calorimétrico, uma solução cuja entalpia em excesso possa ser previamente obtida, no lugar do reagente

Parte experimental

puro. O ensaio nessas condições fornece o calor de diluição, que juntamente com o calor de mistura (conhecido) da solução inicial no vaso, permitem calcular o calor de mistura da solução final (de composição intermediária) através da expressão:

$$5.2-2 \quad h^E = \Delta h^M = \left(c_p + \frac{C_v}{n} \right) \cdot \Delta T_{calor.} + \frac{n_o}{n} \cdot h_o^E,$$

em que:

n_o : quantidade de substância da solução inicial no vaso Dewar, expressa em mol,

h_o^E : entalpia em excesso da solução inicial no vaso de Dewar.

A quantidade de substância n e n_o são dados por:

$$5.2-3 \quad n = \frac{(V_{wo} + V_w) \cdot d_w}{M_w} + \frac{(V_{so} + V_s) \cdot d_s}{M_s},$$

$$5.2-4 \quad n_o = \frac{V_{wo} \cdot d_w}{M_w} + \frac{V_{so} \cdot d_s}{M_s},$$

em que:

V_w : volume de água na célula de vidro antes da mistura (ml),

V_{wo} : volume de água no vaso de Dewar antes da mistura (ml),

V_s : volume de soluto na célula de vidro antes da mistura (ml),

V_{so} : volume de soluto no vaso de Dewar antes da mistura (ml),

Ao contrário da calorimetria, mediante a qual a quantidade de calor é determinada a partir do efeito térmico e do conhecimento da capacidade calorífica do sistema, a calorimetria reversa determina a capacidade calorífica do sistema a partir de uma quantidade conhecida de calor introduzida no sistema e do efeito térmico provocado. No equipamento utilizado neste trabalho, o calor é fornecido pela resistência e pela fonte de tensão utilizadas anteriormente para ajustar a temperatura de ensaio dentro do vaso. A expressão que relaciona a quantidade de calor com o efeito térmico ($\Delta T_{rever.}$) é dada por:

$$5.2-5 \quad Q = \left(c_p + \frac{C_v}{n} \right) \cdot \Delta T_{rever.}$$

Parte experimental

A quantidade de calor Q poderia ser obtida através de medidas elétricas, mas, C_v é uma quantidade desconhecida, e necessitaria de uma calibração inicial utilizando um líquido de c_p conhecido. No lugar disso, a calibração (determinação de C_v e Q) é feita utilizando-se dois líquidos, água pura e etanol puro, cujos c_p 's são conhecidos numa ampla faixa de temperaturas. Assim:

$$5.2-6 \quad Q = \left(c_{p_w} + \frac{C_v}{n_w} \right) \cdot \Delta T_{wc}, \text{ e}$$

$$5.2-7 \quad Q = \left(c_{p_e} + \frac{C_v}{n_e} \right) \cdot \Delta T_{ec},$$

em que:

c_{p_w} e c_{p_e} : são as capacidades caloríficas molares da água e do etanol na temperatura de ensaio ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

n_w e n_e : quantidade de substância do componente água e do componente etanol, expressa em mol,

ΔT_{wc} e ΔT_{ec} : são os efeitos térmicos causados pela troca de uma quantidade de calor Q na água e no etanol puros, na temperatura de ensaio.

Resolvendo, tem-se:

$$5.2-8 \quad C_v = \frac{V}{(\Delta T_{ec} - \Delta T_{wc})} \cdot \left(\frac{d_w \cdot c_{p_w} \cdot \Delta T_{wc}}{M_w} - \frac{d_e \cdot c_{p_e} \cdot \Delta T_{ec}}{M_e} \right), \text{ em que:}$$

d_w e d_e : são as densidades da água e do etanol puros a 20°C (g/ml),

M_w e M_e : são as massas molares da água e do etanol puros.

A determinação de Q e C_v utilizando dois líquidos puros dispensa medidas elétricas, e devem ser realizadas para cada temperatura de ensaio. Apesar de Q não aparecer nas expressões de entalpia em excesso ou calor de mistura, ela está presente na determinação de c_p da solução ensaiante. Após levantado o termograma de mistura dos reagentes, aguarda-se um novo equilíbrio térmico, e em seguida, fornece-se a mesma quantidade Q igual ao da calibração, provocando no sistema um efeito térmico $\Delta T_{rever.}$, repetem-se as operações por pelo menos três vezes, e então, utiliza-se a expressão:

$$5.2-9 \quad c_p = \frac{Q}{n \cdot \Delta T_{\text{rever}}} - \frac{Cv}{n},$$

n é a quantidade de substância da solução ensaiante

O valores de c_p e Cv que aparecem na expressão 5.2-9 são os mesmos que aparecem na expressão da entalpia em excesso ou calor de mistura. Naturalmente, uma outra aproximação muito útil é admitir que a solução seja ideal com relação a c_p , ou seja $c_p^E \approx 0$.

Nesse caso ela seria dada por:

$$5.2-10 \quad c_p = x_w \cdot c_{pw}^\circ + x_s \cdot c_{ps}^\circ, \quad \text{em que}$$

c_{pw}° e c_{ps}° : capacidade calorífica molar da água pura e do di-álcool puro na temperatura de ensaio.

Essa aproximação é muito boa, porém, normalmente, c_{ps}° dificilmente está disponível na literatura, e portanto, torna-se necessário utilizar a calorimetria reversa para obter seu valor.

6 – Resultados e Discussão

Neste trabalho foram obtidos, experimentalmente, valores de g^E a 323,15 K e de h^E a 298,15, 323,15 e 343,15 K de soluções aquosas binárias de 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol através da metodologia experimental descrita no capítulo 5.

6.1 – Reagentes.

A água utilizada foi obtida no próprio laboratório através de bidestilação, e os reagentes 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol e etanol são de grau analítico e não sofreram purificação adicional. A tabela 6.1-1 abaixo apresenta a pureza nominal (fornecida pelo fabricante) de cada reagente e o seu fornecedor.

Tabela 6.1-1 Fornecedor e grau de pureza nominal dos reagentes usados neste trabalho.

Reagente	Fornecedor	Parâmetro de pureza nominal
Etanol	Merck (Alemanha)	99,8 %
1,2-propanodiol	Acros (Estados Unidos)	99 %
1,3-propanodiol	Aldrich (Estados Unidos)	98 %
1,4-butanodiol	Avocado (Estados Unidos)	99 %

A massa molar, a densidade e o índice de refração dos reagentes estão apresentados na tabela 6.1-2 abaixo, juntamente com os valores medidos.

Tabela 6.1-2 Grandezas físico-químicas dos reagentes obtidas da literatura e a comparação dos índices de refração medidos com os da literatura.

Reagente	Massa molar [†] (g.mol ⁻¹)	Densidade [†] d^{20° (g.ml ⁻¹)	Índice de refração [†] $n_D^{20^\circ}$	Índice de refração $n_D^{20^\circ}$ (medido)
água	18,015	0,99821	1,3334	1,3332
etanol	46,069	0,7893	1,3611	1,3613
1,2-propanodiol	76,095	1,0361	1,4324	1,4326
1,3-propanodiol	76,095	1,0597	1,4398	1,4394
1,4-butanodiol	90,122	1,0171	1,4460	1,4460

[†] Handbook of Chemistry and Physics, 73th edition, CRC-Press, 1992-1993.

6.2 – Grandezas físico-químicas dos reagentes.

Para os ensaios de equilíbrio líquido-vapor e de calorimetria, são necessários, respectivamente, os valores das pressões de vapor saturado e da capacidade calorífica molar dos reagentes puros.

6.2.1 – Constantes das equações da pressão de vapor dos componentes puros.

As pressões de vapor do 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol e da água foram obtidas da literatura através das equações de:

Equação de Riedel-Plank-Miller

$$6.2-1 \quad \ln p^s = A + \frac{B}{T} + C \cdot T + D \cdot T^2, \text{ para o 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol,}$$

em que:

p^s : pressão de vapor saturado em (kPa),

T : temperatura em (K).

As constantes desta equação para os dois compostos estão na tabela 6.2-1 abaixo:

Tabela 6.2-1 Constantes da equação de Riedel-Plank-Miller para o 1,2-propanodiol e o 1,3-propanodiol.

	A	B (K)	C (K ⁻¹)	D (K ⁻²)	Faixa recomendada
1,2-propanodiol [†]	0,35583068.10 ²	-0,91000251.10 ⁴	-0,37823410.10 ⁻¹	0,29205443.10 ⁻⁴	354 – 464 K
1,3-propanodiol [†]	0,18923869.10 ²	-0,69544912.10 ⁴	-0,11678290.10 ⁻³	0,99408537.10 ⁻⁷	375 – 488 K

[†] Smith, B.D., Srivastava, R., "Thermodynamic Data for Pure Compounds. Part B", Physical Sciences Data 25, Elsevier, 1986.

Equação de Antoine

6.2-2
$$\log p^s = A - \frac{B}{T + C},$$
 para o 1,4-butanodiol e água,

em que:

p^s : pressão de vapor em (mmHg),

T : temperatura em (°C).

As constantes desta equação para os dois compostos estão na tabela 6.2-2, abaixo:

Tabela 6.2.2 Constantes da equação de Antoine para o 1,4-butanodiol e a água.

	A	B (°C)	C (°C)	Faixa recomendada
Água [†]	8,07131	1,730630.10 ³	2,33426.10 ²	1° – 100° C
1,4-butanodiol [†]	9,83220	3,4826.10 ³	2,73.10 ²	122° – 250° C

† Gmehling, J., "Vapour-Liquid Equilibrium Data Collection", Chemical Data Series (aqueous – organic systems), 1986.

As pressões de vapor saturado do 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol são muito baixas a 323,15 K, e seus valores foram obtidos por extrapolação além da faixa recomendada na literatura devido à impossibilidade de medi-las diretamente no aparelho (pressões de vapor extremamente baixas). Os resultados estão descritos na tabela 6.2.3 abaixo:

Tabela 6.2-3 Pressão de vapor a 323,15 K do 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol e água.

Composto	Pressão de vapor saturado (10 ² .Pa)
1.Água	123
1,2-propanodiol	1,74
1,3-propanodiol	0,725
1,4-butanodiol	0,150

6.2.2 – Capacidade calorífica dos reagentes.

Na calorimetria são necessárias as capacidade caloríficas dos reagentes puros nas temperaturas dos ensaios. Mas, devido à escassez desses dados, foram utilizados apenas os dados da literatura da água e do etanol para a calibração do calorímetro, e os demais valores de capacidade calorífica foram obtidos neste trabalho por calorimetria reversa.

Tabela 6.2-4 Capacidade calorífica específica da água e do etanol a 298,15, 323,15 e 343,15 K.

Temperatura (K)	Capacidade calorífica específica (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)	
	água*	etanol†
298,15	4,1796	2,4602
323,15	4,1807	2,7991
343,15	4,1896	3,1506

* Handbook of Chemistry and Physics, 66th edition, CRC-Press, 1985-1986.

† Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, IUPAC, Elsevier Publishing Co. Inc., 1950.

6.3 - Determinação de g^E com o ebuliômetro.

Os valores de g^E dos sistemas aquosos contendo 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol a 323,15 K foram determinados conforme o método descrito na parte experimental. Nos ensaios é medida a pressão total do sistema com um manômetro, e as composições das fases líquida e vapor são determinadas através dos índices de refração com o auxílio de curvas de calibração.

6.3.1 – Pressão.

As pressões (p_m) são medidas num manômetro de mercúrio, e seus valores foram corrigidos de acordo com a temperatura do fluido manométrico (T_m) pela equação deduzida por Zemp e Francesconi (1989):

$$6.3-1 \quad p = \frac{0,99978 \cdot p_m}{1 + 1,818 \cdot 10^{-4} \cdot T_m} + \frac{1 + 1,818 \cdot 10^{-4} \cdot T_m}{41,4170}$$

6.3.2 – Curvas de calibração para a determinação da composição.

As composições das fases líquida e vapor são determinadas através de correlações polinomiais dos índices de refração medidos em função da composição do di-álcool nos sistemas aquosos contendo 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol à temperatura de 293,15 K (20°C).

$$6.3-2 \quad x_2 = A \cdot n_D^2 + B \cdot n_D + C, \text{ em que}$$

x_2 : fração molar do di-álcool,

A, B e C : são constantes do polinômio a serem determinadas por otimização,

n_D : índice de refração.

Tabela 6.3-1 Constantes do polinômio de correlação dos índices de refração para a determinação da composição.

Solução	Constantes do polinômio			Faixa de composições
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	
Água / 1,2-propanodiol	42,17865418	-111,289501	73,40251326	0,0000 ↔ 0,2861
	360,3031386	-1002,834763	698,0458244	0,2861 ↔ 0,5874
	1596,540483	-4518,145659	3197,043366	0,5874 ↔ 1,0000
Água / 1,3-propanodiol	36,37621746	-95,44235371	62,58848258	0,0000 ↔ 0,2922
	235,4815225	-653,7334484	453,9529166	0,2922 ↔ 0,5828
	985,7811878	-2794,859029	1981,488168	0,5828 ↔ 1,0000
Água / 1,4-butanodiol	35,7334755	-94,55646476	62,54984201	0,0000 ↔ 0,2998
	356,5565878	-1002,303466	704,6567688	0,2998 ↔ 0,6009
	1924,331244	-5506,39401	3939,631302	0,6009 ↔ 1,0000

6.3.3 – Propagação de incertezas na determinação de g^E .

As incertezas das medidas são estimadas nos aparelhos a partir de sua resolução, com exceção da incerteza de ξ que foi determinada através da média do valor dos desvios entre os valores dessa constante obtidos experimentalmente em relação ao seu valor médio.

As grandezas calculadas ' M ' a partir de grandezas experimentais A, B, \dots , ou seja $M=M(A, B, \dots)$, terão suas incertezas calculadas por propagação através da fórmula.

$$6.3-3 \quad \delta M = \sqrt{\left(\frac{\partial M}{\partial A} \cdot \delta A\right)^2 + \left(\frac{\partial M}{\partial B} \cdot \delta B\right)^2 + \dots},$$

em que:

δM : corresponde a incerteza da medida a ser calculada,

δA e δB : correspondem as incertezas das medidas lidas nos experimentos.

Assim, utilizando a equação 6.3-1 na equação 5.1-11 tem-se:

$$6.3-4 \quad \delta g^E = \sqrt{\left(\frac{\partial g^E}{\partial B} \cdot \delta B\right)^2 + \left(\frac{\partial g^E}{\partial C} \cdot \delta C\right)^2 + \left(\frac{\partial g^E}{\partial D} \cdot \delta D\right)^2},$$

e, derivando as equações 5.1-15, 5.1-16 e 5.1-17 tem-se:

$$6.3-5 \quad \delta B = \left(\frac{\partial B}{\partial \xi}\right) \cdot \delta \xi,$$

$$6.3-6 \quad \delta C = \left(\frac{\partial C}{\partial \xi}\right) \cdot \delta \xi,$$

$$6.3-7 \quad \delta D = \left(\frac{\partial D}{\partial \xi}\right) \cdot \delta \xi$$

6.3.4 – Dados de equilíbrio líquido-vapor.

Os dados de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas aquosos contendo 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol estão contidos nas tabelas 6.3-2, 6.3-4 e 6.3-6, juntamente com a constante $\xi(x_2, y_2)$ obtida a partir dos pares x_2 e y_2 , e $\xi(x_2, p)$, obtida a partir dos pares x_2 e p . As Tabelas 6.3-3, 6.3-5 e 6.3-7 contêm os valores médios das tabelas anteriores.

Resultados e Discussões

Tabela 6.3-2 Dados de pressão, composição das fases líquida e vapor e da constante ξ a 323,15 K do sistema água / 1,2-propanodiol.

Fração molar de 1,2-propanodiol na fase líquida (x_2)	Fração molar de 1,2-propanodiol na fase vapor (y_2)	Pressão total do sistema p (10^2 .Pa)	Constante $\xi(x_2, y_2)$	Constante $\xi(x_2, p)$
0,7492	0,0292	49,7	0,0265	0,0287
0,7505	0,0280	47,9	0,0284	0,0279
0,7511	0,0285	49,1	0,0278	0,0285
0,7493	0,0290	49,1	0,0268	0,0284
0,7489	0,0275	49,0	0,0290	0,0283
0,7504	0,0271	50,1	0,0298	0,0290
0,7512	0,0285	47,5	0,0278	0,0277
0,7485	0,0288	47,4	0,0269	0,0275
0,7498	0,0278	49,0	0,0286	0,0284
0,7510	0,0273	48,5	0,0295	0,0282

Tabela 6.3-3 Valores médios dos dados da Tabela 6.3-2.

Fração molar média de 1,2-propanodiol na fase líquida (\bar{x}_2)	Fração molar média de 1,2-propanodiol na fase vapor (\bar{y}_2)	Pressão total média do sistema \bar{p} (10^2 .Pa)	Constante média $\bar{\xi}$
0,7500±0,0009	0,0282±0,0006	48,7±0,7	0,0282±0,0007

Resultados e Discussões

Tabela 6.3-4 Dados de pressão, composição das fases líquida e vapor e da constante ξ a 323,15 K do sistema água / 1,3-propanodiol.

Fração molar de 1,3-propanodiol na fase líquida (x_2)	Fração molar de 1,3-propanodiol na fase vapor (y_2)	Pressão total do sistema p (10^2 .Pa)	Constante $\xi(x_2, y_2)$	Constante $\xi(x_2, p)$
0,7705	0,0130	46,0	0,0117	0,0120
0,7712	0,0145	44,9	0,0104	0,0118
0,7708	0,0124	47,0	0,0123	0,0122
0,7689	0,0125	44,7	0,0121	0,0117
0,7687	0,0121	45,7	0,0125	0,0119
0,7695	0,0131	46,6	0,0115	0,0121
0,7707	0,0129	44,4	0,0118	0,0117
0,7702	0,0130	45,0	0,0117	0,0118
0,7713	0,0125	45,4	0,0122	0,0119
0,7698	0,0124	43,6	0,0123	0,0115

Tabela 6.3-5 Valores médios dos dados da Tabela 6.3-4.

Fração molar média de 1,3-propanodiol na fase líquida (\bar{x}_2)	Fração molar média de 1,3-propanodiol na fase Vapor (\bar{y}_2)	Pressão total média do sistema \bar{p} (10^2 .Pa)	Constante média $\bar{\xi}$
0,7702±0,0007	0,0129±0,0005	45,3±0,8	0,0119±0,0003

Tabela 6.3-6 Dados de pressão, composição das fases líquida e vapor e da constante ξ a 323,15 K do sistema água / 1,4-butanodiol.

Fração molar de 1,4-butanodiol na fase líquida (x_2)	Fração molar de 1,4-butanodiol na fase vapor (y_2)	Pressão total do sistema p (10^2 .Pa)	Constante $\xi(x_2, y_2)$	Constante $\xi(x_2, p)$
0,8385	0,0029	33,4	0,00282	0,00243
0,8415	0,0041	34,0	0,00238	0,00247
0,8407	0,0040	33,6	0,00239	0,00245
0,8398	0,0031	35,5	0,00271	0,00251
0,8395	0,0035	34,1	0,00257	0,00246
0,8404	0,0037	34,8	0,00249	0,0249
0,8416	0,0029	34,3	0,00283	0,0248
0,8393	0,0032	35,9	0,00268	0,0252
0,8400	0,0034	33,4	0,00258	0,0244
0,8412	0,0042	33,5	0,00232	0,0245

Tabela 6.3-7 Valores médios dos dados da Tabela 6.3-6.

Fração molar média de 1,4-butanodiol na fase líquida (\bar{x}_2)	Fração molar média de 1,4-butanodiol na fase Vapor (\bar{y}_2)	Pressão total média do sistema \bar{p} (10^2 .Pa)	Constante média $\bar{\xi}$
0,8403±0,0008	0,0035±0,0004	34,3±0,7	0,0025±0,0001

6.3.5 – Constantes da equação de Redlich-Kister e os coeficientes de atividade à diluição infinita.

As constantes B , C e D da equação de Redlich-Kister são calculadas a partir das equações fornecidas no capítulo anterior em função do parâmetro médio $\bar{\xi}$, e suas incertezas são calculadas por propagação a partir da incerteza de $\bar{\xi}$. A tabela abaixo mostra os valores das constantes.

Tabela 6.3-8 Constantes B, C e D da equação de Redlich-Kister e valor médio da constante ξ

Sistema	$\bar{\xi}$	B	C	D
Água +				
1,2-propanodiol	0,0282±0,0007	0,75±0,05	-0,02±0,05	-0,04±0,02
1,3-propanodiol	0,0119±0,0003	0,76±0,06	-0,02±0,05	-0,04±0,02
1,4-butanodiol	0,0025±0,0001	0,82±0,09	-0,07±0,08	-0,02±0,03

Com a equação de Redlich-Kister, $g^E = g^E(B, C, D, T, p, x_i)$, são calculados os coeficientes de atividade à diluição infinita através das equações

$$6.3-8 \quad \ln \gamma_1^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 1} \left[\frac{g^E(B, C, D, T, p, x_2)}{R \cdot T} + x_2 \cdot \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) \right], \text{ e}$$

$$6.3-9 \quad \ln \gamma_2^\infty = \lim_{x_1 \rightarrow 1} \left[\frac{g^E(B, C, D, T, p, x_1)}{R \cdot T} + x_1 \cdot \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) \right], \text{ em que}$$

$\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ é obtido da expressão 5.1-13. A Tabela 6.3-9 mostra esses coeficientes.

Tabela 6.3-9 Coeficientes de atividade à diluição infinita γ_i^∞ calculados a partir da equação de Redlich-Kister.

i	Sistema	γ_i^∞
1	água /	2,087
2	1,2-propanodiol	1,994
1	água /	2,151
2	1,3-propanodiol	2,202
1	água /	2,279
2	1,4-butanodiol	2,051

6.3.6 – Resultados obtidos de g^E .

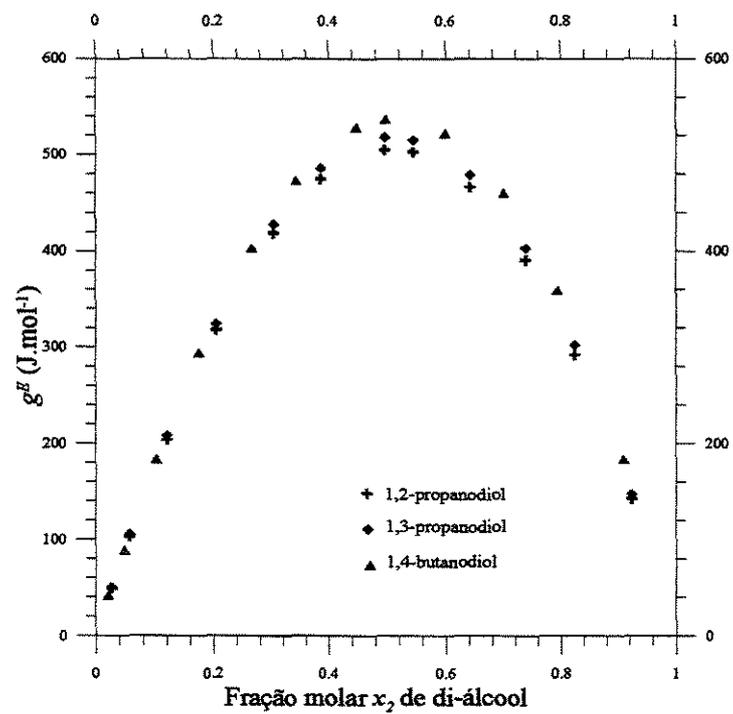
Os valores de g^E foram calculados a partir da equação de Redlich-Kister para doze composições arbitrariamente escolhidas, e estão contidas na Tabela 6.3-10 abaixo.

Resultados e Discussões

Tabela 6.3-10 Valores de g^E a 323,15 K calculados a partir da equação de Redlich-Kister para os sistemas aquosos de 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol.

Fração molar do 1,2- propanodiol	g^E (J.mol ⁻¹)	Fração molar do 1,3- propanodiol	g^E (J.mol ⁻¹)	Fração molar do 1,4- butanodiol	g^E (J.mol ⁻¹)
0,027	49±9	0,027	50±9	0,022	42±14
0,058	103±17	0,058	105±17	0,048	89±27
0,121	204±30	0,121	208±30	0,103	184±48
0,205	318±41	0,205	324±41	0,176	294±65
0,304	419±45	0,304	428±45	0,266	403±72
0,387	475±44	0,387	486±44	0,344	473±70
0,496	505±38	0,496	518±39	0,449	528±61
0,545	503±41	0,545	515±41	0,499	537±65
0,643	466±45	0,643	479±45	0,599	522±71
0,739	391±44	0,739	403±44	0,701	460±70
0,824	292±38	0,824	302±38	0,795	359±60
0,923	142±21	0,923	147±22	0,909	183±34

Figura 6.3-1 g^E a 323,15 K dos sistemas aquosos de 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol.



6.4 - Determinação de h^E com o calorímetro.

Os valores de h^E dos sistemas aquosos contendo 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol a 298,15, 323,15 e 343,15 K foram determinados conforme o método descrito na parte experimental. Nos ensaios foram medidas as variações de temperatura através de termogramas gerados pelo registrador.

6.4.1 – Propagação de incertezas na determinação de h^E .

As incertezas das medidas são estimadas nos aparelhos a partir de sua resolução, e as grandezas calculadas ' M ' a partir de grandezas experimentais A, B, \dots , ou seja $M=M(A, B, \dots)$, terão suas incertezas calculadas por propagação através da fórmula.

$$6.4-1 \quad \delta M = \sqrt{\left(\frac{\partial M}{\partial A} \cdot \delta A\right)^2 + \left(\frac{\partial M}{\partial B} \cdot \delta B\right)^2 + \dots},$$

em que:

δM : corresponde a incerteza da medida a ser calculada,

δA e δB : correspondem as incertezas das medidas lidas nos experimentos.

Assim, utilizando a equação 6.4-1 na equação 5.2-2 tem-se:

$$6.4-2 \quad \delta h^E = \sqrt{\left(\frac{\partial h^E}{\partial C_v} \cdot \delta C_v\right)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial c_p} \cdot \delta c_p\right)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial n} \cdot \delta n\right)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial \Delta T_{calor.}} \cdot \delta \Delta T_{calor.}\right)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial n_o} \cdot \delta n_o\right)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial h_o^E} \cdot \delta h_o^E\right)^2},$$

e, derivando as equações 5.2-8, 5.2-9, 5.2-3 e 5.2-4 tem-se:

$$6.4-3 \quad \delta C_v = \sqrt{\left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \cdot \delta V\right)^2 + \left(\frac{\partial C_v}{\partial \Delta T_{wc}} \cdot \delta \Delta T_{wc}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_v}{\partial \Delta T_{ec}} \cdot \delta \Delta T_{ec}\right)^2},$$

$$6.4-4 \quad \delta c_p = \sqrt{\left(\frac{\partial c_p}{\partial Q} \cdot \delta Q\right)^2 + \left(\frac{\partial c_p}{\partial n} \cdot \delta n\right)^2 + \left(\frac{\partial c_p}{\partial \Delta T_{rever.}} \cdot \delta \Delta T_{rever.}\right)^2 + \left(\frac{\partial c_p}{\partial C_v} \cdot \delta C_v\right)^2},$$

$$6.4-5 \quad \delta n = \sqrt{\left(\frac{\partial n}{\partial V_{wo}} \cdot \delta V_{wo}\right)^2 + \left(\frac{\partial n}{\partial V_w} \cdot \delta V_w\right)^2 + \left(\frac{\partial n}{\partial V_{so}} \cdot \delta V_{so}\right)^2 + \left(\frac{\partial n}{\partial V_s} \cdot \delta V_s\right)^2},$$

$$6.4-6 \quad \delta n_o = \sqrt{\left(\frac{\partial n_o}{\partial V_{wo}} \cdot \delta V_{wo}\right)^2 + \left(\frac{\partial n_o}{\partial V_{so}} \cdot \delta V_{so}\right)^2},$$

em que $\delta V = 0,1$ (ml) e δQ é obtida da expressão 5.2-6 por:

$$6.4-7 \quad \delta Q = \sqrt{\left(\frac{\partial Q}{\partial C_v} \cdot \delta C_v\right)^2 + \left(\frac{\partial Q}{\partial n_w} \cdot \delta n_w\right)^2 + \left(\frac{\partial Q}{\partial \Delta T_{wc}} \cdot \delta \Delta T_{wc}\right)^2},$$

ou

$$6.4-8 \quad \delta Q = \sqrt{\left(\frac{\partial Q}{\partial C_v} \cdot \delta C_v\right)^2 + \left(\frac{\partial Q}{\partial V_w} \cdot \delta V_w\right)^2 + \left(\frac{\partial Q}{\partial \Delta T_{wc}} \cdot \delta \Delta T_{wc}\right)^2}$$

6.4-2 Calibração do calorímetro.

A calibração do calorímetro consiste em se determinar os valores da capacidade calorífica do vaso calorimétrico, C_v , e da energia fornecida pela resistência de aquecimento em 30 segundos, Q , nas temperaturas de interesse, a partir das variações de temperatura da água pura ΔT_{wc} e do etanol puro ΔT_{ec} , conforme descrito na parte experimental. A Tabela 6.4-1 mostra os resultados obtidos.

Tabela 6.4-1 – Parâmetros de calibração do calorímetro obtidos a 298,15, 323,15 e 343,15 K.

Temperatura (K)	ΔT_{wc} (K)	ΔT_{ec} (K)	C_v (J.K ⁻¹)	Q (J)	P (W)
298,15	0,380±0,001	0,669±0,001	99±2	196±1	6,54±0,03
323,15	0,356±0,001	0,563±0,001	117±3	190±1	6,34±0,03
343,15	0,360±0,001	0,556±0,001	63±3	173±1	5,77±0,04

6.4.3 – Volume dos reagentes.

Neste trabalho apenas os componentes puros são colocados na célula de vidro, mas o vaso de Dewar pode conter o reagente puro, nos casos de calor de mistura, ou uma solução de composição e calor de mistura previamente conhecidos, nos casos de calor de diluição, conforme detalhado na parte experimental. A Tabela 6.4-2 mostra os volumes de reagentes utilizados nos ensaios.

Tabela 6.4-2 – Volume de reagentes utilizados no vaso de Dewar e na célula de vidro para todos os sistemas.

Ensaio	Volume de água (V_{wo}) e di-álcool (V_{so}) no vaso de Dewar		Volume de água (V_w) ou di-álcool (V_s) na célula de vidro	
	V_{wo} (ml)	V_{so} (ml)	V_w (ml)	V_s (ml)
1	90,0±0,1	0,0±0,0	0,0±0,0	10,0±0,1
2	80,0±0,1	0,0±0,0	0,0±0,0	20,0±0,1
3	64,0±0,1	16,0±0,1	0,0±0,0	20,0±0,1
4	28,8±0,1	51,2±0,1	20,0±0,1	0,0±0,0
5	16,0±0,1	64,0±0,1	20,0±0,1	0,0±0,0
6	18,0±0,1	72,0±0,1	10,0±0,1	0,0±0,0
7	0,0±0,0	80,0±0,1	20,0±0,1	0,0±0,0
8	0,0±0,0	83,0±0,1	17,0±0,1	0,0±0,0
9	0,0±0,0	88,0±0,1	12,0±0,1	0,0±0,0
10	0,0±0,0	92,0±0,1	8,0±0,1	0,0±0,0
11	0,0±0,0	95,0±0,1	5,0±0,1	0,0±0,0
12	0,0±0,0	98,0±0,1	2,0±0,1	0,0±0,0

6.4.4 – Resultados obtidos no calorímetro para o sistema água / 1,2-propanodiol.

As Tabelas 6.4.3, 6.4.4 e 6.4.5 mostram os resultados obtidos no calorímetro com o sistema água / 1,2-propanodiol, respectivamente, a 298,15, 323,15, e 343,15 K.

Tabela 6.4.3 – Leitura dos termogramas $\Delta T_{rever.}$ e $\Delta T_{calor.}$ e capacidade calorífica molar das soluções do sistema água / 1,2-propanodiol a 298,15 K em função da fração molar de 1,2-propanodiol x_2 .

Ensaio	x_2	$\Delta T_{rever.}$ (K)	$\Delta T_{calor.}$ (K)	c_p (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
1	0,027±0,001	0,366±0,001	2,665±0,001	85±1
2	0,058±0,001	0,348±0,001	4,690±0,001	99±1
3	0,121±0,001	0,362±0,001	2,640±0,001	110±1
4	0,205±0,001	0,384±0,001	2,358±0,001	121±1
5	0,304±0,001	0,415±0,001	2,925±0,001	130±1
6	0,387±0,001	0,437±0,001	1,624±0,001	138±1
7	0,496±0,002	0,488±0,001	3,840±0,001	138±1
8	0,545±0,002	0,495±0,001	3,325±0,001	144±2
9	0,643±0,003	0,507±0,001	2,610±0,001	155±2
10	0,739±0,004	0,511±0,001	1,925±0,001	168±2
11	0,824±0,005	0,499±0,001	1,300±0,001	187±2
12	0,923±0,006	0,519±0,001	0,573±0,001	193±2

Resultados e Discussões

Tabela 6.4.4 – Leitura dos termogramas $\Delta T_{revers.}$ e $\Delta T_{calor.}$ e capacidade calorífica molar das soluções do sistema água / 1,2-propanodiol a 323,15 K em função da fração molar de 1,2-propanodiol x_2 .

Ensaio	x_2	$\Delta T_{revers.}$ (K)	$\Delta T_{calor.}$ (K)	c_p (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
1	0,027±0,001	0,327±0,001	2,000±0,001	91±1
2	0,058±0,001	0,360±0,001	3,500±0,001	87±1
3	0,121±0,001	0,360±0,001	2,000±0,001	102±1
4	0,205±0,001	0,410±0,001	1,836±0,001	102±1
5	0,304±0,001	0,415±0,001	2,200±0,001	119±2
6	0,387±0,001	0,415±0,001	1,232±0,001	135±2
7	0,496±0,002	0,440±0,001	3,270±0,001	144±2
8	0,545±0,002	0,440±0,001	2,885±0,001	152±2
9	0,643±0,003	0,450±0,001	2,240±0,001	164±2
10	0,739±0,004	0,477±0,001	1,684±0,001	166±3
11	0,824±0,005	0,472±0,001	1,088±0,001	182±3
12	0,923±0,006	0,500±0,001	0,495±0,001	182±3

Resultados e Discussões

Tabela 6.4.5 – Leitura dos termogramas $\Delta T_{rever.}$ e $\Delta T_{calor.}$ e capacidade calorífica molar das soluções do sistema água / 1,2-propanodiol a 343,15 K em função da fração molar de 1,2-propanodiol x_2

Ensaio	x_2	$\Delta T_{rever.}$ (K)	$\Delta T_{calor.}$ (K)	c_p (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
1	0,027±0,001	0,356±0,001	1,520±0,001	83±1
2	0,058±0,001	0,371±0,001	2,850±0,001	86±1
3	0,121±0,001	0,380±0,001	1,527±0,001	114±1
4	0,205±0,001	0,383±0,001	1,176±0,001	115±1
5	0,304±0,001	0,406±0,001	1,590±0,001	127±2
6	0,387±0,001	0,416±0,001	0,884±0,001	140±2
7	0,496±0,002	0,440±0,001	2,530±0,001	151±2
8	0,545±0,002	0,434±0,001	2,208±0,001	162±2
9	0,643±0,003	0,444±0,001	1,760±0,001	176±2
10	0,739±0,004	0,454±0,001	1,304±0,001	188±3
11	0,824±0,005	0,474±0,001	0,930±0,001	193±3
12	0,923±0,006	0,488±0,001	0,486±0,001	202±3

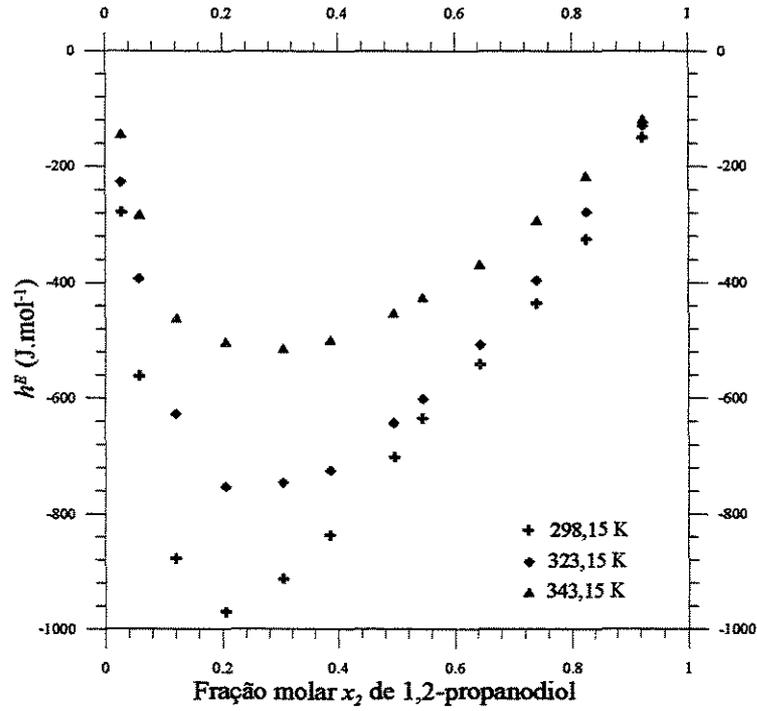
6.4.5 – Resultados obtidos de h^E para o sistema água – 1,2 propanodiol.

A Tabela 6.4-6 e a Figura 6.4-1 mostram os resultados de h^E para diversos valores da fração molar x_2 do 1,2-propanodiol para o sistema água / 1,2-propanodiol a 298,15, 323,15 e 343,15 K.

Tabela 6.4-6 Valores de h^E para diversos valores da fração molar x_2 para o sistema água / 1,2-propanodiol a 298,15, 323,15 e 343,15 K.

x_2	h^E (298,15 K) (J.mol ⁻¹)	h^E (323,15 K) (J.mol ⁻¹)	h^E (343,15 K) (J.mol ⁻¹)
0,027±0,001	-279±5	-227±4	-144±3
0,058±0,001	-562±5	-393±5	-283±4
0,121±0,001	-878±3	-628±3	-462±2
0,205±0,001	-970±4	-753±4	-503±2
0,304±0,001	-913±6	-746±6	-514±4
0,387±0,001	-837±5	-725±5	-499±4
0,496±0,002	-702±7	-643±8	-453±6
0,545±0,002	-635±7	-602±8	-425±6
0,643±0,003	-542±6	-508±7	-368±5
0,739±0,004	-436±6	-396±7	-293±5
0,824±0,005	-325±8	-279±7	-216±5
0,923±0,006	-150±10	-130±9	-119±7

Figura 6.4-1 h^E em função da fração molar do 1,2- propanodiol do sistema água / 1,2- propanodiol a 298,15, 323,15 e 343,15 K



6.4.6 – Resultados obtidos no calorímetro para o sistema água / 1,3-propanodiol.

As Tabelas 6.4.7, 6.4.8 e 6.4.9 mostram os resultados obtidos no calorímetro com o sistema água / 1,3-propanodiol, respectivamente, a 298,15, 323,15, e 343,15 K.

Tabela 6.4.7 – Leitura dos termogramas $\Delta T_{rever.}$ e $\Delta T_{calor.}$ e capacidade calorífica molar das soluções do sistema água / 1,3-propanodiol a 298,15 K em função da fração molar de 1,3-propanodiol x_2 .

Ensaio	x_2	$\Delta T_{rever.}$ (K)	$\Delta T_{calor.}$ (K)	c_p (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
1	0,027±0,001	0,360±0,001	2,220±0,001	87±1
2	0,058±0,001	0,372±0,001	4,050±0,001	91±1
3	0,121±0,001	0,380±0,001	2,520±0,001	103±1
4	0,209±0,001	0,392±0,001	1,644±0,001	118±1
5	0,309±0,001	0,429±0,001	2,520±0,001	124±1
6	0,393±0,001	0,440±0,001	1,472±0,001	136±1
7	0,501±0,002	0,443±0,001	4,980±0,001	155±2
8	0,551±0,002	0,480±0,001	4,640±0,001	148±2
9	0,648±0,003	0,467±0,001	3,552±0,001	170±2
10	0,739±0,004	0,487±0,001	2,710±0,001	176±2
11	0,824±0,005	0,495±0,001	1,851±0,001	186±3
12	0,925±0,006	0,437±0,001	0,840±0,001	237±3

Resultados e Discussões

Tabela 6.4.8 – Leitura dos termogramas $\Delta T_{revers.}$ e $\Delta T_{calor.}$ e capacidade calorífica molar das soluções do sistema água / 1,3-propanodiol a 323,15 K em função da fração molar de 1,3-propanodiol x_2 .

Ensaio	x_2	$\Delta T_{revers.}$ (K)	$\Delta T_{calor.}$ (K)	c_p (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
1	0,027±0,001	0,349±0,001	1,575±0,001	84±1
2	0,058±0,001	0,360±0,001	2,856±0,001	87±1
3	0,121±0,001	0,380±0,001	1,900±0,001	95±1
4	0,209±0,001	0,373±0,001	1,130±0,001	115±1
5	0,309±0,001	0,393±0,001	1,940±0,001	127±2
6	0,393±0,001	0,452±0,001	1,150±0,001	119±2
7	0,501±0,002	0,447±0,001	4,290±0,001	139±2
8	0,551±0,002	0,441±0,001	3,954±0,001	150±2
9	0,648±0,003	0,446±0,001	3,258±0,001	164±2
10	0,739±0,004	0,463±0,001	2,454±0,001	170±3
11	0,824±0,005	0,475±0,001	1,668±0,001	177±3
12	0,925±0,006	0,499±0,001	0,755±0,001	179±3

Resultados e Discussões

Tabela 6.4.9 – Leitura dos termogramas $\Delta T_{revers.}$ e $\Delta T_{calor.}$ e capacidade calorífica molar das soluções do sistema água / 1,3-propanodiol a 343,15 K em função da fração molar de 1,3-propanodiol x_2 .

Ensaio	x_2	$\Delta T_{revers.}$ (K)	$\Delta T_{calor.}$ (K)	c_p (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
1	0,027±0,001	0,317±0,001	1,170±0,001	94±1
2	0,058±0,001	0,345±0,001	2,154±0,001	93±1
3	0,121±0,001	0,353±0,001	1,480±0,001	106±1
4	0,209±0,001	0,385±0,001	0,680±0,001	113±1
5	0,309±0,001	0,391±0,001	1,348±0,001	132±2
6	0,393±0,001	0,400±0,001	0,835±0,001	145±2
7	0,501±0,002	0,418±0,001	3,180±0,001	158±2
8	0,551±0,002	0,425±0,001	2,980±0,001	164±2
9	0,648±0,003	0,465±0,001	2,565±0,001	164±2
10	0,739±0,004	0,466±0,001	2,010±0,001	179±3
11	0,824±0,005	0,484±0,001	1,380±0,001	184±3
12	0,925±0,006	0,499±0,001	0,650±0,001	193±3

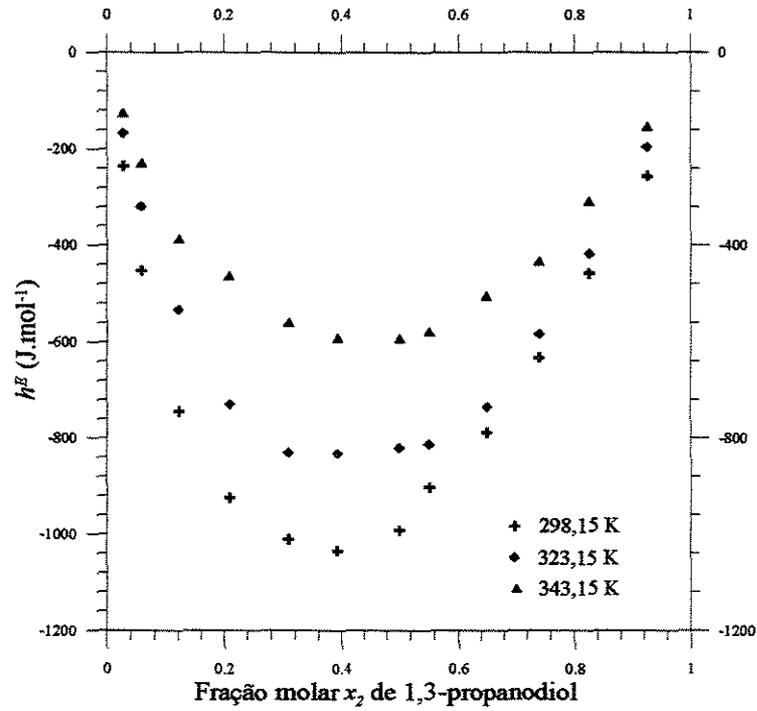
6.4.7 – Resultados obtidos de h^E para o sistema água / 1,3-propanodiol.

A Tabela 6.4-10 e a Figura 6.4-2 mostram os resultados de h^E para diversos valores da fração molar x_2 do 1,3-propanodiol para o sistema água / 1,3-propanodiol a 298,15, 323,15 e 343,15 K.

Tabela 6.4-10 Valores de h^E para diversos valores da fração molar x_2 para o sistema água / 1,3-propanodiol a 298,15, 323,15 e 343,15 K.

x_2	h^E (298,15 K) (J.mol ⁻¹)	h^E (323,15 K) (J.mol ⁻¹)	h^E (343,15 K) (J.mol ⁻¹)
0,027±0,001	-236±4	-167±3	-125±2
0,058±0,001	-453±4	-320±4	-229±3
0,121±0,001	-744±3	-533±3	-386±2
0,209±0,001	-924±3	-730±3	-464±2
0,309±0,001	-1011±6	-831±7	-560±5
0,393±0,001	-1034±5	-832±6	-591±4
0,501±0,002	-992±9	-821±10	-593±8
0,551±0,002	-904±9	-813±10	-579±8
0,648±0,003	-789±9	-735±10	-505±7
0,739±0,004	-633±9	-584±10	-433±7
0,824±0,005	-458±10	-417±11	-308±8
0,925±0,006	-256±14	-195±13	-153±9

Figura 6.4-2 h^E em função da fração molar do 1,3-propanodiol do sistema água / 1,3-propanodiol a 298,15, 323,15 e 343,15 K.



6.4.8 – Resultados obtidos no calorímetro para o sistema água / 1,4-butanodiol.

As Tabelas 6.4.11, 6.4.12 e 6.4.13 mostram os resultados obtidos no calorímetro com o sistema água / 1,4-butanodiol, respectivamente, a 298,15, 323,15, e 343,15 K.

Tabela 6.4.11 – Leitura dos termogramas $\Delta T_{rever.}$ e $\Delta T_{calor.}$ e capacidade calorífica molar das soluções do sistema água / 1,4-butanodiol a 298,15 K em função da fração molar de 1,4-butanodiol x_2

Ensaio	x_2	$\Delta T_{rever.}$ (K)	$\Delta T_{calor.}$ (K)	c_p (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
1	0,022±0,001	0,357±0,001	2,125±0,001	88±1
2	0,048±0,001	0,371±0,001	3,726±0,001	92±1
3	0,103±0,001	0,396±0,001	2,212±0,001	100±1
4	0,176±0,001	0,431±0,001	1,524±0,001	109±1
5	0,266±0,001	0,460±0,001	2,308±0,001	121±1
6	0,344±0,001	0,487±0,001	1,325±0,001	129±1
7	0,449±0,002	0,505±0,001	4,665±0,001	144±2
8	0,499±0,002	0,512±0,001	4,326±0,001	151±2
9	0,599±0,003	0,537±0,001	3,564±0,001	161±2
10	0,701±0,004	0,569±0,001	2,820±0,001	166±2
11	0,795±0,005	0,585±0,001	2,064±0,001	175±2
12	0,909±0,006	0,656±0,001	1,025±0,001	164±2

Resultados e Discussões

Tabela 6.4.12 – Leitura dos termogramas $\Delta T_{revers.}$ e $\Delta T_{calor.}$ e capacidade calorífica molar das soluções do sistema água / 1,4-butanodiol a 323,15 K em função da fração molar de 1,4-butanodiol x_2

Ensaio	x_2	$\Delta T_{revers.}$ (K)	$\Delta T_{calor.}$ (K)	c_p (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
1	0,022±0,001	0,356±0,001	1,368±0,001	82±1
2	0,048±0,001	0,366±0,001	2,520±0,001	86±1
3	0,103±0,001	0,370±0,001	1,250±0,001	100±1
4	0,176±0,001	0,419±0,001	0,996±0,001	103±1
5	0,266±0,001	0,440±0,001	1,440±0,001	116±1
6	0,344±0,001	0,441±0,001	0,872±0,001	133±2
7	0,449±0,002	0,478±0,001	3,210±0,001	140±2
8	0,499±0,002	0,500±0,001	3,040±0,001	140±2
9	0,599±0,003	0,510±0,001	2,568±0,001	155±3
10	0,701±0,004	0,548±0,001	2,092±0,001	155±3
11	0,795±0,005	0,564±0,001	1,584±0,001	163±3
12	0,909±0,006	0,590±0,001	0,740±0,001	169±3

Resultados e Discussões

Tabela 6.4.13 – Leitura dos termogramas $\Delta T_{\text{rever.}}$ e $\Delta T_{\text{calor.}}$ e capacidade calorífica molar das soluções do sistema água / 1,4-butanodiol a 343,15 K em função da fração molar de 1,4-butanodiol x_2

Ensaio	x_2	$\Delta T_{\text{rever.}}$ (K)	$\Delta T_{\text{calor.}}$ (K)	c_p (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
1	0,022±0,001	0,359±0,001	0,820±0,001	82±1
2	0,048±0,001	0,364±0,001	1,490±0,001	89±1
3	0,103±0,001	0,372±0,001	0,837±0,001	102±1
4	0,176±0,001	0,396±0,001	0,486±0,001	114±1
5	0,266±0,001	0,421±0,001	0,790±0,001	128±2
6	0,344±0,001	0,445±0,001	0,448±0,001	138±2
7	0,449±0,002	0,435±0,001	1,908±0,001	167±2
8	0,499±0,002	0,450±0,001	1,820±0,001	171±2
9	0,599±0,003	0,475±0,001	1,641±0,001	182±3
10	0,701±0,004	0,493±0,001	1,368±0,001	195±3
11	0,795±0,005	0,524±0,001	1,084±0,001	198±3
12	0,909±0,006	0,539±0,001	0,531±0,001	213±3

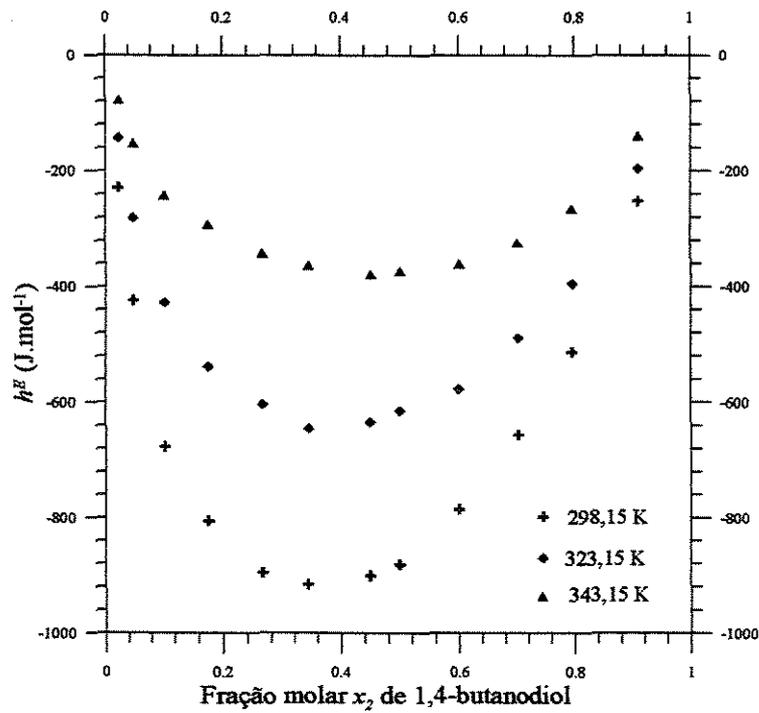
6.4.9— Resultados obtidos de h^E para o sistema água / 1,4-butanodiol.

A Tabela 6.4-14 e a Figura 6.4-3 mostram os resultados de h^E para o sistema água / 1,4-butanodiol, a 298,15, 323,15 e 343,15 K.

Tabela 6.4-14 Valores de h^E para diversos valores da fração molar x_2 para o sistema água / 1,4-butanodiol a 298,15, 323,15 e 343,15 K.

x_2	h^E (298,15 K) (J.mol ⁻¹)	h^E (323,15 K) (J.mol ⁻¹)	h^E (343,15 K) (J.mol ⁻¹)
0,022±0,001	-229±4	-143±3	-78±1
0,048±0,001	-423±4	-281±3	-152±2
0,103±0,001	-676±3	-427±2	-242±1
0,176±0,001	-805±3	-538±2	-292±1
0,266±0,001	-896±5	-604±5	-343±3
0,344±0,001	-916±5	-645±4	-363±3
0,449±0,002	-901±9	-634±8	-378±5
0,499±0,002	-882±9	-615±8	-373±5
0,599±0,003	-785±9	-577±8	-361±5
0,701±0,004	-656±9	-489±8	-324±5
0,795±0,005	-513±11	-395±9	-265±6
0,909±0,006	-252±16	-196±12	-140±8

Figura 6.4-3 h^E do sistema água / 1,4 butanodiol a 298,15, 323,15 e 343,15 K



6.5 - Otimização dos parâmetros do modelo proposto para soluções aquosas contendo di-álcoois.

A otimização dos parâmetros do modelo proposto para os sistemas aquosos com os di-álcoois segue a mesma metodologia anteriormente empregada no capítulo da Modelagem. São otimizados 18 parâmetros para cada sistema sendo 12 provenientes do modelo UNIFAC e 6 da contribuição hidrofóbica proposta neste trabalho. Os dados de g^E e h^E obtidos experimentalmente para os três di-álcoois serão utilizados nessas otimizações.

6.5.1 – Esquema de utilização dos dados para a otimização dos parâmetros.

Cada coluna na Tabela 6.4-15 mostra o conjunto de dados utilizados nas otimizações, para cada sistema são utilizados dados de g^E a 323,15 K e dados de h^E a 298,15, 323,15 e 343,15 K.

6.4-15 – Esquema de utilização dos dados de g^E e h^E para otimização dos parâmetros do modelo

	água / 1,2-propanodiol	água / 1,3-propanodiol	água / 1,4-butanodiol
g^E	323,15 K	323,15 K	323,15 K
h^E	298,15 K	298,15 K	298,15 K
h^E	323,15 K	323,15 K	323,15 K
h^E	343,15 K	343,15 K	343,15 K

6.5.2 – Parâmetros do modelo na temperatura de referência de 298,15 K.

Os parâmetros foram otimizados para a temperatura de referência de 298,15 K. A Tabela 6.4-16 mostra os resultados com os parâmetro de interação do modelo UNIFAC, e a Tabela 6.4-17 mostra os resultados com os parâmetros do efeito hidrofóbico. Todos os parâmetros foram previamente definidos no texto do capítulo Modelagem.

Tabela 6.4-16 Parâmetros de interação otimizados do modelo UNIFAC para os sistemas aquosos contendo 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol.

Parâmetros de interação	1,2-propanodiol	1,3-propanodiol	1,4-butanodiol
$a_{12,1}$	471,6	363,2	323,5
$a_{12,2}$	0,884	0,303	0,785
$a_{12,3}$	15,99	14,11	14,40
$a_{13,1}$	-162,0	-82,45	-125,3
$a_{13,2}$	-0,173	-0,242	-0,589
$a_{13,3}$	-0,098	-0,088	-0,302
$a_{21,1}$	457,3	466,9	549,6
$a_{21,2}$	-1,698	-2,583	8,869
$a_{21,3}$	-0,015	-3,698	88,05
$a_{31,1}$	491,9	326,9	433,9
$a_{31,2}$	3,599	3,888	-1,490
$a_{31,3}$	-16,95	-16,68	-49,43

Obs: os dois primeiros índices inferiores dos parâmetros de interação se referem aos grupos:, 1: H_2O , 2: CH_2 e 3: OH , e o terceiro índice identifica o tipo de parâmetro.

Tabela 6.4-17 Parâmetros otimizados do efeito hidrofóbico para os sistemas aquosos contendo 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol.

Parâmetros do efeito hidrofóbico	1,2-propanodiol	1,3-propanodiol	1,4-butanodiol
K_H	0,141	0,108	0,122
K_I	2,703	4,747	4,688
Δh_H^o (kJ.mol ⁻¹)	-9,082	-8,127	-6,349
Δh_I^o (kJ.mol ⁻¹)	12,124	7,657	6,025
z_h	6,0	5,2	6,2
z_i	4,3	2,8	2,7

6.5.3 – Resultados dos ajustes do modelo.

As Figuras 6.5-1, 6.5-2 e 6.5-3 mostram o ajuste do modelo aos pontos experimentais das soluções aquosas binárias de 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol.

Figura 6.5-1 Ajuste do modelo aos pontos experimentais do sistema água / 1,2-propanodiol

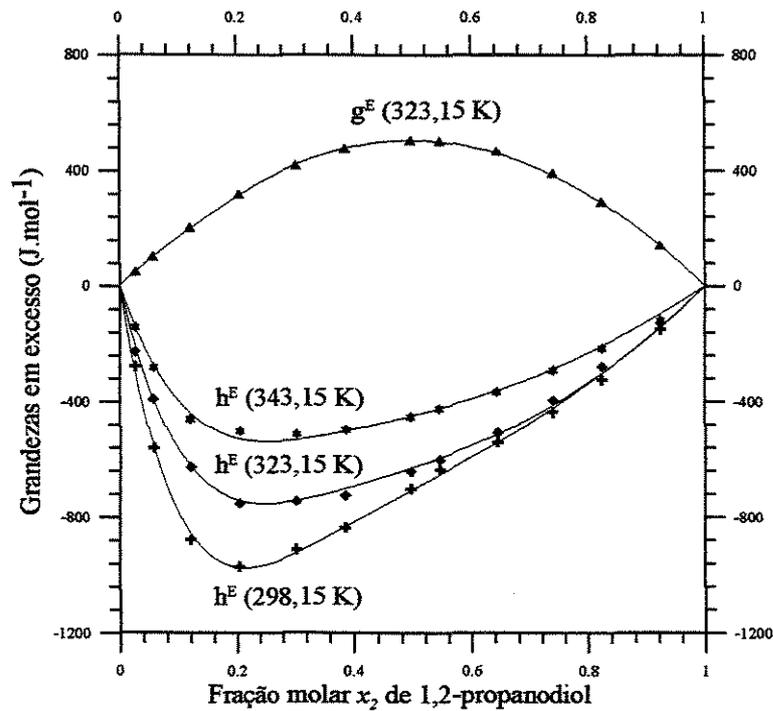


Figura 6.5-2 Ajuste do modelo aos pontos experimentais do sistema água / 1,3-propanodiol

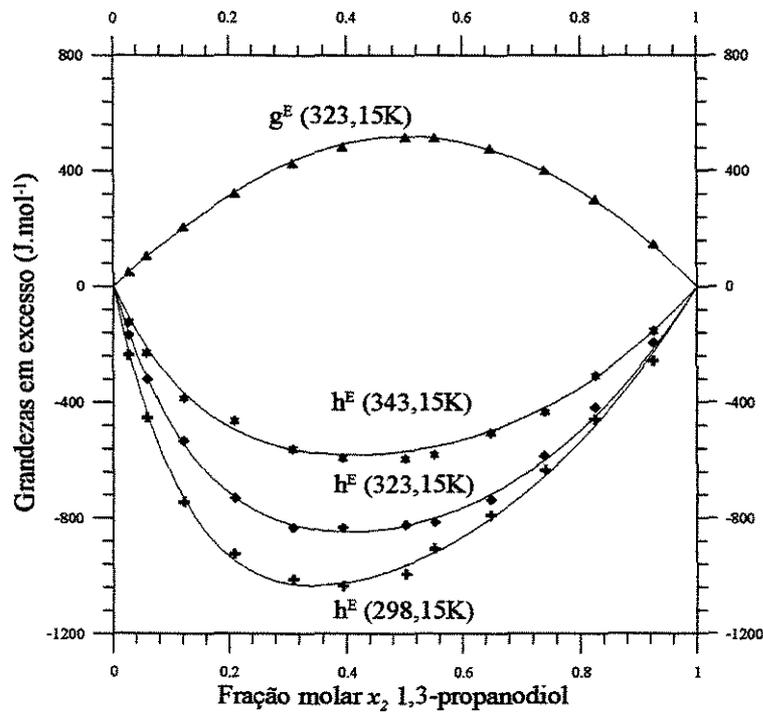
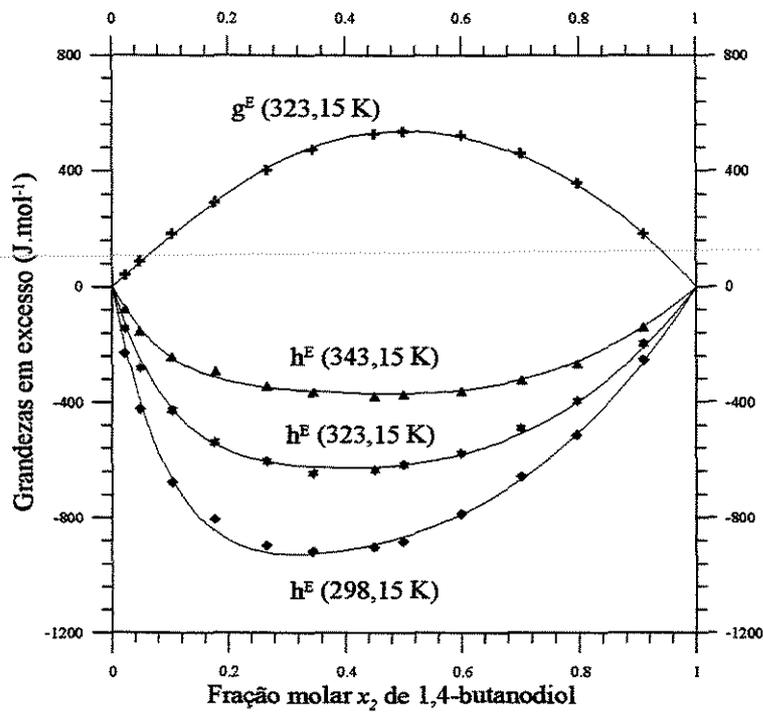


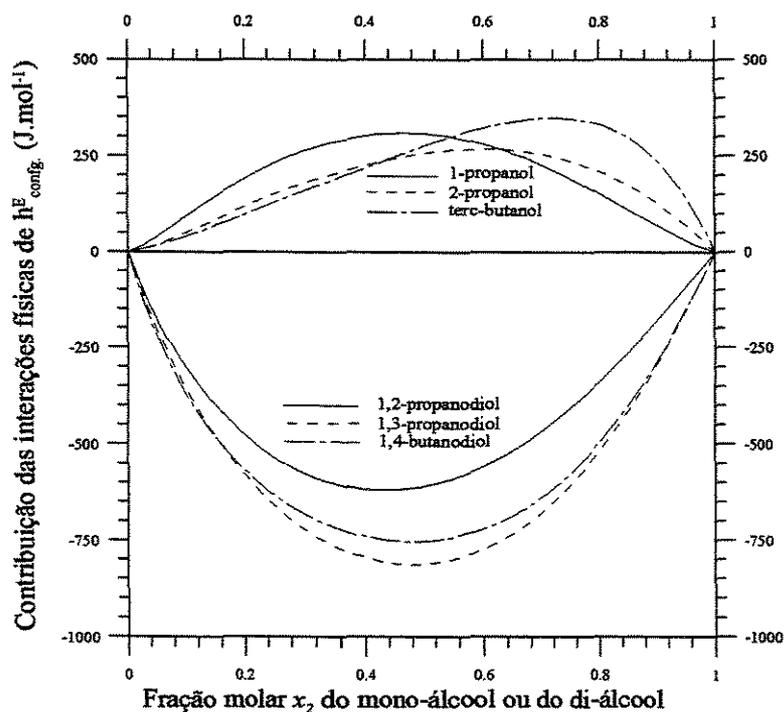
Figura 6.5-3 Ajuste do modelo aos pontos experimentais do sistema água / 1,4-butanodiol



6.6 Discussão dos resultados.

Conforme o modelo proposto neste trabalho, a entalpia em excesso é composta de duas contribuições, a do efeito hidrofóbico e das interações físicas. A figura 6.6-1 mostra as contribuições das interações físicas (ausência do efeito hidrofóbico) para o 1-propanol, 2-propanol, terc-butanol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol.

Figura 6.6-1 Contribuição das interações físicas para h^E a 298,15 K nas soluções aquosas de mono-álcoois e di-álcoois.

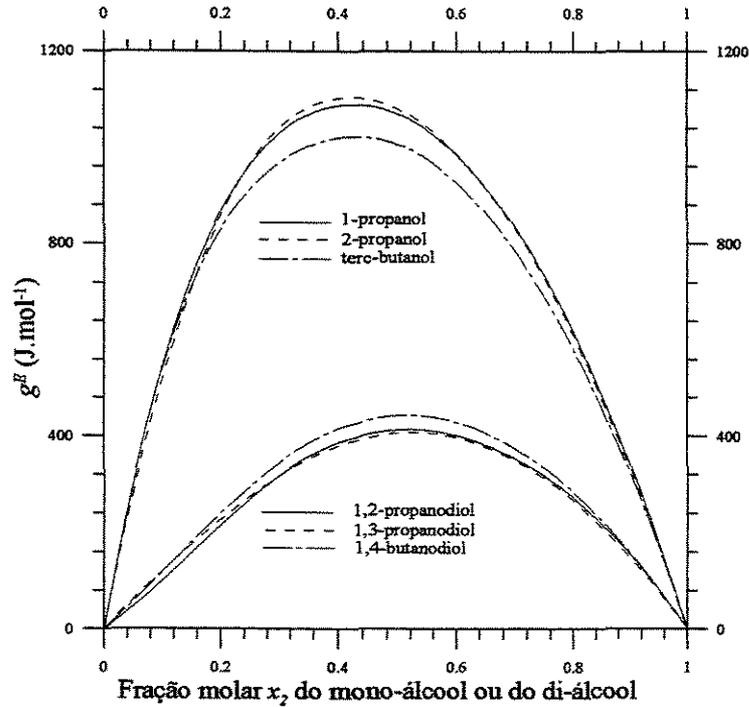


Pode-se observar na Figura 6.6-1 que as contribuições das interações físicas na entalpia em excesso são positivas para os mono-álcoois; 1-propanol, 2-propanol e terc-butanol, e negativas para os di-álcoois; 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol. Tal fato deve ser naturalmente atribuído a um aumento na hidratação hidrofílica, causada pelo aumento do número de grupos "OH" nas moléculas dos di-álcoois, além disso, essas curvas são bem mais simétricas do que as observadas nas curvas da entalpia em excesso desses sistemas. Essa simetria ocorre quando a contribuição hidrofóbica nas curvas de entalpia em excesso é removida, o que demonstra que os fortes deslocamentos dos pontos de mínimos das curvas de h^E se devem principalmente aos efeitos hidrofóbicos. Os valores

Resultados e Discussões

mais negativos da entalpia em excesso também produzem contribuições negativas para a energia livre de Gibbs em excesso, tendendo a torná-lo menos positivos, conforme pode ser observado na Figura 6.6-2.

Figura 6.6-2 Energia Livre de Gibbs em excesso g^E a 298,15 K para as soluções de mono-álcoois e di-álcoois.



Subtraindo os valores de g^E dos valores correspondentes de h_{conf}^E , obtém-se as curvas relacionadas com as entropias em excesso, conforme a Figura 6.6-3. Nela, os valores da entropia em excesso são negativos para todos os sistemas, porém, ainda mais negativos para os di-álcoois. Tal fato pode ser explicado pelo maior número de grupos “OH” presentes nas moléculas dos di-álcoois, que são as responsáveis pelo aumento na orientação das moléculas do solvente (efeito de polarização) e pela formação de um maior número ligações de hidrogênio com as moléculas de água, fenômenos que estão associados a um aumento da ordenação das moléculas e conseqüentemente de uma redução da entropia.

Figura 6.6-3 Curvas relacionadas com a entropia em excesso resultante de $(h^E_{\text{config}} - g^E)$.

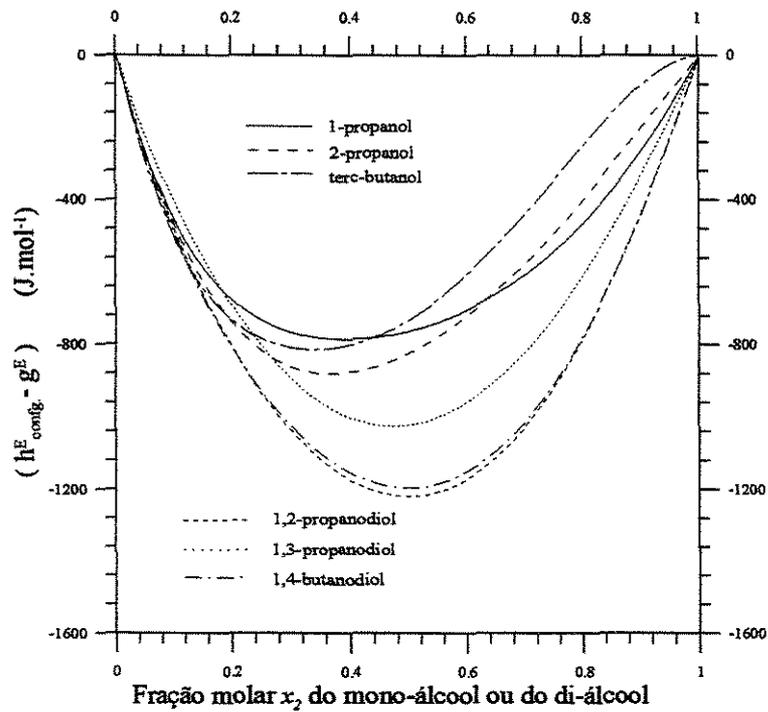
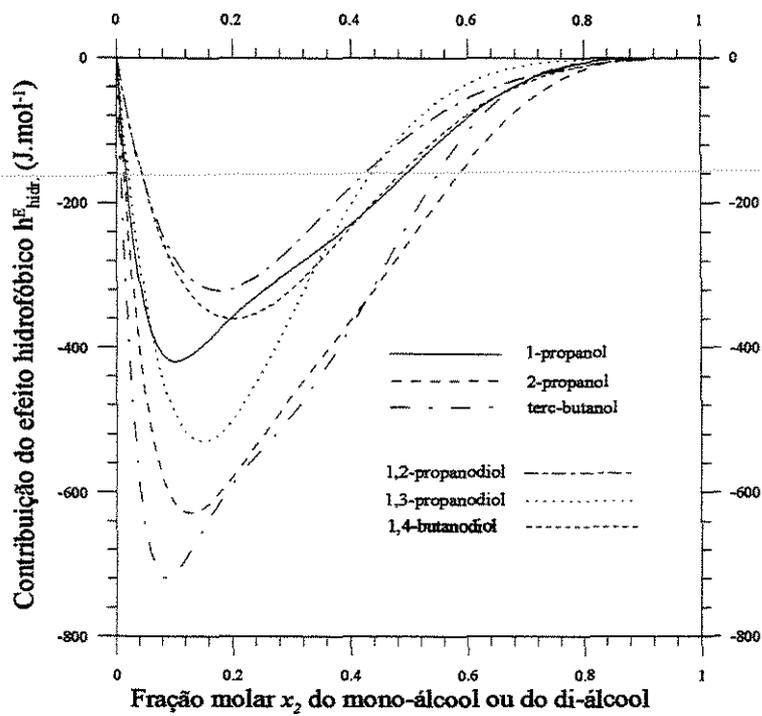


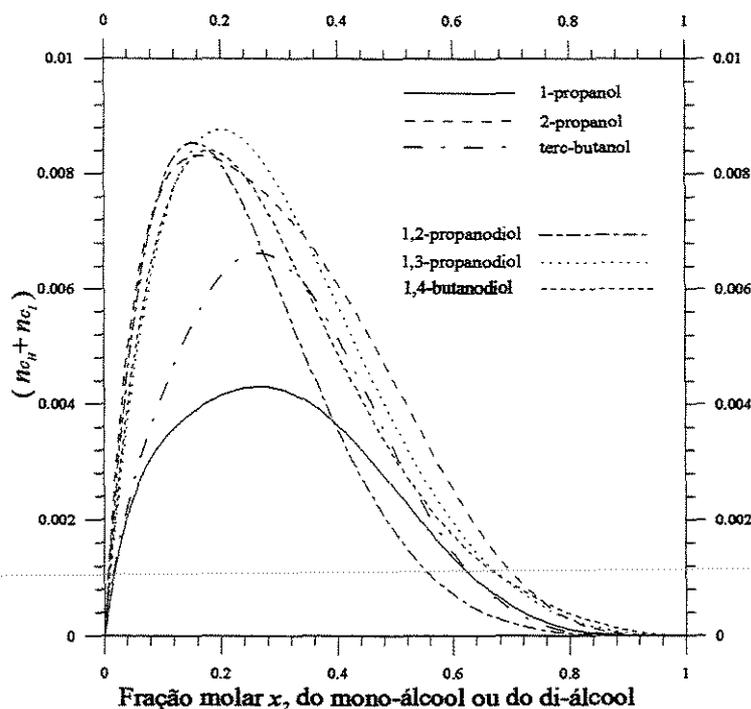
Figura 6.6-4 Contribuição do efeito hidrofóbico para h^E a 298,15 K



Resultados e Discussões

Na Figura 6.6-4, que mostra a contribuição do efeito hidrofóbico na entalpia em excesso a 298,15 K, ao se remover as curvas do 1-propanol e 1,3-propanodiol, observa-se uma tendência da contribuição do efeito hidrofóbico ser maior nos mono-álcoois do que no di-álcoois. Esta constatação está relacionada com o número de coordenação de hidratação, pois, os grupos "OH" reduzem significativamente a superfícies apolares nos di-álcoois. A Figura 6.6-5 mostra as quantidades de substância de hidratos nas soluções a 298,15 K. Essas composições estão numa ordem de grandeza semelhante à da saturação dos hidrocarbonetos, fato que leva a concluir que o efeito hidrofóbico é um fenômeno que ocorre em muito pequena extensão, mas que influi fortemente nas grandezas termodinâmicas do sistema.

Figura 6.6-5 Composição dos hidratos formados pelo efeito hidrofóbico a 298,15 K.

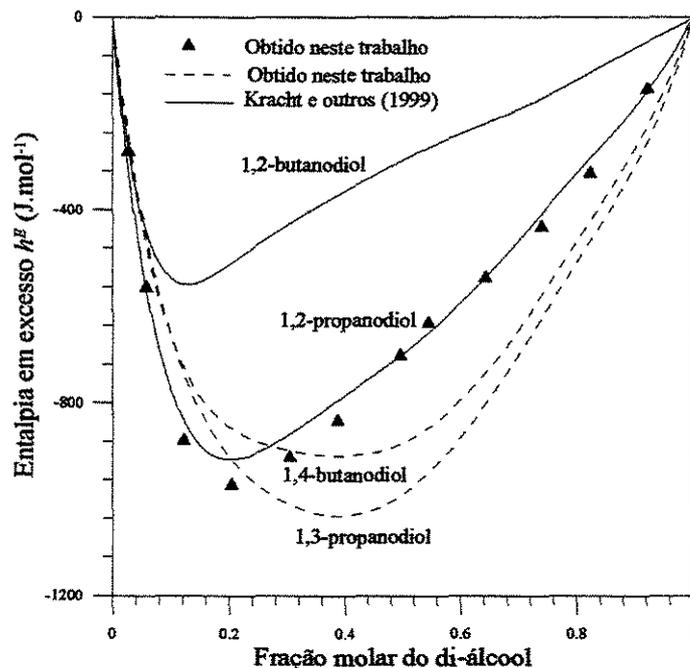


As duas curvas das Figuras 6.6-4 e 6.6-5 possuem formatos semelhantes com pontos de mínimo e máximo, respectivamente, deslocados para as faixas mais diluídas do álcool. Essa tendência mostra, claramente, que o efeito hidrofóbico ocorre predominantemente nessa faixa de composições e que é o responsável pelas curvas altamente assimétricas da entalpia em excesso e da entropia em excesso. Além disso, as quantidades de hidratos formados por efeitos hidrofóbicos são muito pequenas, mesmo nessa faixa de composições, devido à característica extremamente desfavorável desses efeitos com relação a entropia.

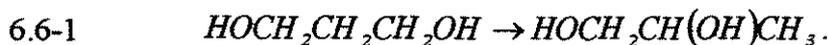
Tal fato também explica a capacidade da água de dissolver apenas pequenas quantidades de moléculas apolares.

A figura 6.6-6 mostra dados de h^E de soluções aquosas binárias de 1,2-propanodiol e 1,2-butanodiol a 298,15 K, obtidos por Kracht (1999) e outros, e de 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol determinados experimentalmente. Há boa concordância entre os dados obtidos nos dois trabalhos para as soluções aquosas de 1,2-propanodiol, o que é relevante nesse caso devido à alta viscosidade do sistema que confere comportamentos fluidodinâmicos próprios em cada um dos calorímetros empregados. Os valores menos negativos de h^E das soluções aquosas de 1,2-propanodiol e 1,2-butanodiol indicam que a hidratação hidrofílica é menos intensa nesses sistemas, em que os dois grupos OH se encontram em carbonos vizinhos, do que nas soluções aquosas de 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol em que os dois grupos se encontram em carbonos mais afastados na molécula. Por outro lado, o desvio mais acentuado do ponto de mínimo das curvas de h^E , para a faixa de concentrações mais diluídas do di-álcool, indica que a hidratação hidrofóbica é mais pronunciada nas soluções aquosas de 1,2-propanodiol e 1,2-butanodiol, com pontos de mínimo em $x_2 \cong 0,20$ e $x_2 \cong 0,12$, do que nas soluções aquosas de seus respectivos isômeros 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol com pontos de mínimo em $x_2 \cong 0,40$ e $x_2 \cong 0,32$.

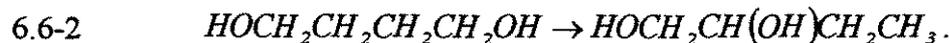
Figura 6.6-6 Curvas de h^E dos sistemas água / 1,2-propanodiol, água / 1,3-propanodiol, água / 1,4-butanodiol e água / 1,2-butanodiol a 298,15 K.



A influência do grupo metila $-CH_2-$ na hidratação hidrofóbica dos di-álcoois pode ser observada pela sua mudança de posição na molécula ou pela sua inserção. Segundo Takahashi e Nishi, os grupos metila promovem mais hidratação hidrofóbica quando se situam como cadeias laterais, em relação aos dois grupos OH, do que como cadeias centrais entre esses dois grupos. Assim, o deslocamento do grupo metila $-CH_2-$ da posição central do 1,3-propanodiol para a sua posição lateral, produz o 1,2-propanodiol que apresenta um desvio ainda maior do ponto de mínimo do que o próprio 1,3-propanodiol.



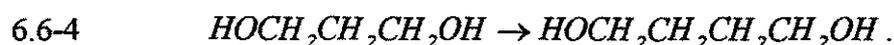
Da mesma forma, o deslocamento de dois grupos metila $-CH_2-$ da posição central do 1,4-butanodiol para a sua posição lateral, produz o 1,2-butanodiol que também apresenta um desvio maior do ponto de mínimo do que o 1,4-butanodiol.



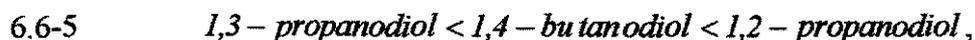
Além da posição dos grupos metila nos di-álcoois, o efeito sobre a hidratação hidrofóbica também pode ser observada pela inserção de um grupo metila na molécula. Assim, a introdução de um grupo metila $-\text{CH}_2-$ no 1,2-propanodiol produz o 1,2-butanodiol que apresenta um desvio do ponto de mínimo maior do que o próprio 1,2-propanodiol.



E a introdução do grupo metila $-\text{CH}_2-$ no 1,3-propanodiol produz o 1,4-butanodiol que também apresenta um desvio maior do ponto de mínimo do que o 1,3-propanodiol.

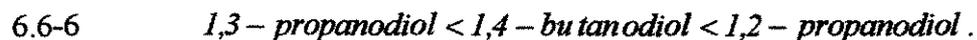


O efeito da inserção e da posição do grupo metila $-\text{CH}_2-$ na hidratação hidrofóbica dos di-álcoois pode ser observada através dos pontos de mínimo das curvas de h^E . A inserção do grupo metila no 1,3-propanodiol produz o 1,4-butanodiol com ponto de mínimo em $x_2 \cong 0,32$, e o deslocamento do grupo metila da posição central para a posição lateral no 1,3-propanodiol produz o 1,2-propanodiol com ponto de mínimo em $x_2 \cong 0,20$. Ambos com desvios mais acentuados do que o 1,3-propanodiol que possui ponto de mínimo em $x_2 \cong 0,40$. A ordem crescente dos desvios no ponto de mínimo é dado por:



que confirma a forte influência da posição do grupo metila na molécula.

Os valores das constantes de hidratação hidrofóbica K_H , obtidos através do modelo, mostram que essa hidratação é menor no 1,4-butanodiol com $K_H = 0,122$ do que no 1,2-propanodiol com $K_H = 0,141$. Além disso, ambas possuem constantes de hidratação maiores do que o 1,3-propanodiol com $K_H = 0,108$.



Resultados e Discussões

A ordem crescente dos desvios no ponto de mínimo e do valor de K_H coincidem entre si e se relacionam com a extensão da hidratação hidrofóbica. Elas também concordam com as observações de Takahashi e Nishi (1995) de que o grupo metila na posição lateral promove mais hidratação hidrofóbica do que na posição central.

O modelo proposto é capaz de representar as duas grandezas termodinâmicas de maior aplicabilidade na engenharia, g^E e H^E , ambas em amplas faixas de temperaturas e em todas as composições, utilizando-se apenas de um conjunto único de parâmetros. Ele ainda tem a vantagem de fornecer uma abordagem teórica do efeito hidrofóbico através da teoria química. Tal método é necessário, no atual estágio das teorias de soluções, devido às simplificações que são normalmente impostas para as forças de interação na formulação dos modelos, tal como ocorre com o UNIFAC. Assim, apesar de não ser necessária uma nova teoria para explicar os efeitos hidrofóbicos, a sua representação nos modelos ainda tem de ser feita através da introdução da teoria química.

7 – Conclusão

Neste trabalho, os efeitos hidrofóbicos foram introduzidos no modelo UNIFAC através da teoria química, tendo sido assumida a formação de hidratos-clatratos os quais foram tratados como espécies químicas em equilíbrio na solução. Um termo relativo aos efeitos hidrofóbicos foi deduzido e combinado com a versão do UNIFAC de Larsen (1987) e outros. O uso da teoria química, normalmente, apresenta dificuldade devido à forma como as constantes de equilíbrio são definidas. No modelo proposto foram necessárias algumas simplificações que resultaram em equações muito simples, envolvendo apenas as frações molares e alguns parâmetros de interação física do modelo UNIFAC e alguns parâmetros químicos do efeito hidrofóbico. Foram obtidos ótimos ajustes do modelo a dados de g^E e h^E de soluções aquosas binárias de etanol, 1-propanol, 2-propanol e terc-butanol obtidos da literatura, e de 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol determinados experimentalmente. Os parâmetros otimizados nesses ajustes (12 parâmetros do modelo UNIFAC e seis parâmetros representando o efeito hidrofóbico) recaíram numa faixa coerente com valores fisicamente aceitáveis. O modelo proposto permitiu analisar as grandezas em excesso e conhecer a contribuição do efeito hidrofóbico no comportamento incomum dos parâmetros termodinâmicos nas faixas mais diluídas dos álcoois.

Valores de h^E foram calculados pelo modelo sem a contribuição do efeito hidrofóbico, para os di-álcoois e para os três mono-álcoois, e mostraram que os valores são positivos para os mono-álcoois indicando que apenas a hidratação de um grupo OH não compensa as dissociações da água promovidas pela cadeia carbônica, e que os valores são negativos para os di-álcoois indicando que a introdução de mais um grupo OH na molécula, além de compensar, torna esses valores negativos. Os valores da contribuição de efeito hidrofóbico para h^E também foram calculados em separado, e mostraram que esse efeito é maior nos mono-álcoois do que nos di-álcoois, fato que pode ser explicado pela redução da superfície hidrofóbica nos di-álcoois pelo acréscimo de um grupo hidrofílico. Algumas

Conclusão

aproximações, simplificações e hipóteses adotadas não prejudicaram o modelo, cujos resultados se mostram fisicamente consistentes e reforçam a idéia de tratar os hidratos-clatratos como espécies químicas, participantes de efeitos químicos específicos (efeito hidrofóbico), representados por reações químicas em equilíbrio.

O atual estágio das teorias de soluções mostra que será muito difícil que os efeitos hidrofóbicos venham a ser introduzidos, com boa fundamentação teórica, nos modelos preditivos de contribuição de grupos, assim como através de teorias químicas moleculares que são mais apropriadas para os sistemas associantes (e solvatantes). Isso se deve ao fato de que os efeitos hidrofóbicos não podem ser visto apenas sob um posto vista microscópico (ou molecular), mas também, é necessário verificar o conjunto de interações entre moléculas de água que ocorrem em volta da superfície apolar do soluto. Portanto, esse fenômeno deve considerar todo o conjunto de interações que envolvem o soluto e as moléculas de água mais próximas. Essa abordagem é denominada visão “mesoscópica” ou “meso-termodinâmica” e faz necessário o emprego de uma função potencial. Dessa forma, a utilização da teoria química clássica foi fundamental para a modelagem desse fenômeno porque ele observa o sistema num todo, ou seja através de um visão macroscópica, sem se restringir demais à superfície apolar do soluto como ocorreria com a teoria química molecular.

Referências bibliográficas

Abrams, D.S., Prausnitz, J.M., "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures", AICHE Journal, vol.21, pág.116, (1975).

Alder, B.J., Young, D.A., Mark, M.A., "Studies in Molecular Dynamics. X. Corrections to the augmented van der Waals Theory for the Square-Well fluid", J. Chem. Phys., vol. 56, pág. 3013 (1972).

Bagno, A., Lovato, G., Scorrano, G., Wijinen, J.W., "Solvation of Nonelectrolytes in Water Probed by O-17 NMR Relaxation of the Solvent", J. Phys. Chem., vol. 97, pág. 4601 (1993).

Barker, J.A., Henderson, D., "Perturbation Theory and Equation of State for Fluids: The Square-Well Potential", J. Chem. Phys., vol. 47, pág. 2856 (1967).

Ben-Naim, A., "Hydrophobic Interaction", Plenum Press, New York (1980).

Carnahan, N.F., Starling, K.E., "Equation of State for Nonattracting Rigid Sphere", J. Chem. Phys., vol. 51, pág. 635 (1969).

Chapman, W.G., Gubbins, K.E., Jackson, G., Radosz, M., "SAFT: Equation-of-State Solution Model for Associating Fluids", Fluid Phase Equilibria, vol. 52, pág 31. (1989).

Chiew, Y.C., "Percus-Yevick Integral-Equation Theory for Athermal Hard-Sphere Chains. I. Equations of State", Molecular Physics., vol.70, pág.129, (1990).

Dang, D., Tassios, D.P., "Prediction of Enthalpies of Mixing with a UNIFAC Model", Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., vol.25, pág.22, (1986).

Derr, E.L., Deal, C.H., "Analytical Solutions of Groups: Correlation of Activity Coefficients Through Structural Group Parameters", Ind. Chem. Eng. Symp. Ser., 3:40, núm.32, (1969).

Egner, K., Gaube, J., Pfennig, A., "GEQUAC, an excess Gibbs energy model for simultaneous description of associating and non-associating liquid mixtures", Ber. Bunsen. Phys Chem., vol.101, pág. 209, (1997).

Eley, D.D., "On the Solubility of Gases. Part I – The Inert Gases in Water", Trans. Faraday Soc., vol.35, pág.1281, (1939a).

Eley, D.D., "On the Solubility of Gases. Part II – A Comparison of Organic Solvents with Water", Trans. Faraday Soc., vol.35, pág.1281, (1939b).

Flory, P.J., "Thermodynamics of High Polymer Solutions", J. Chem. Phys., vol.9, pág.660, (1941).

Frank, H.S., Evans, M.W., "Free Volume and Entropy in Condensed Systems. III. Entropy in Binary Liquid Mixtures: Partial Molal Entropy in Dilute Solutions: Structure and Thermodynamics in Aqueous Electrolytes", J. Chem. Phys., vol.13, pág.507, (1945).

Franks, F., Ives, D.J.G., "The Structural Properties of Alcohol-Water mixtures", Quarterly Reviews, vol.20, pág.1, (1966).

Franks, F., "Water", Royal Society of Chemistry, Oxford, (1973).

Fredenslund, A., Jones, R.L., Prausnitz, J.M., "Group Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures", AIChE Journal, vol.21, pág.1086, (1975).

Fu, Y.H., Sandler, S.L., Orbey, H., “A Modified UNIQUAC Model that Includes Hydrogen-Bonding”, Ind. Eng. Chem. Res., vol.34, pág.4351, (1995).

Glew, D.N., “Aqueous Solubility and Gas-Hydrates-Methane-Water Systems”, J. Phys. Chem., vol.66, pág.605, (1962).

Gmehling J., Tiegs, D., Knipp, U., “A Comparison of the Predictive Capability of Different Group Contribution Methods”, Fluid Phase Equilibria, vol.54, pág.147, (1990).

Guggenheim, E.A., “Mixtures”, Clarendon Press, Oxford (1952).

Hall, L., “The origin of Ultrasonic Absorption in Water”, Phys. Review, vol.73, pág.775, (1948).

Hildebrand, J.H., Némethy, G., Scheraga, H.A, Kauzmann, W., “A Criticism of Term Hydrophobic Bond”, J. Phys. Chem., vol.72, pág.1841, (1968).

Hino, T., Song, Y., Prausnitz J.M., “Liquid-Liquid Equilibria for Copolymer Mixtures from a Perturbed Hard-Sphere-Chain Equation of State”, Macromolecules, vol.27, pág.5681, (1994).

Huang, S.H., Radosz, M., “Equation of State for Small, Large, Polydisperse and Associating Molecules”, Ind. Eng. Chem. Res., vol.29, pág.2284, (1990).

Huggins, M.L., “Solutions of Long -Chain Compounds”, J. Chem. Phys., vol.9, pág.440, (1941).

Ishihara, Y., Okouchi, S., Uedaira, H., “Dynamics of Hydration of Alcohols and Diols in Aqueous Solutions”, J. Chem. Soc., Faraday Trans., vol.93, pág.3337 (1997)

Jerie, K., Baranowski, A., Glinski, J., Orzechowski, K., “Investigation of the structure of aqueous solutions of 1,2- and 1,4-butanediol by positron annihilation and ultrasonic methods”, J. Radioanal. Nucl. Chem., vol. 241, pág. 265, (1999).

Kauzmann, W., "Some Factors in the Interpretations of Protein Denaturation", Advan. Protein. Chem., vol.14, pág.1, (1959).

Langmuir, I., "The Distribution and Orientation of Molecules, Third Colloid Symposium Monograph", The Chemical Catalog Co. Inc., New York, (1925).

Larsen, B.L., Rasmussen, P., Fredenslund, A., "A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing", Ind. Eng. Chem. Res., vol.26, pág.2274, (1987).

McQuarrie D.A., "Statistical Mechanics", Haper & Row, pág. 301, (1976).

Mengarelli, A.C., Brignole E.A., Bottini S.B., "Activity Coefficients of Associating Mixtures by Group Contribution", Fluid Phase Equilibria, vol.163, pág.195, (1999).

Missen, R.W., "Use of the Term "Excess Function", I.& E.C. Fundamentals, vol. 8, pág. 81, (1969).

Némethy, G., Scheraga, H.A., "Structure of Water and Hydrophobic Bonding in Proteins. II Model for the Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Hydrocarbons", J. Chem. Phys., vol.36, pág.3401, (1962).

Okazaki, S., Nakanishi, K., Touhara, H., "Computer Experiments on Aqueous Solution. I. Monte Carlo Calculation on the Hydration of Methanol in an Infinitely Dilute Aqueous Solution with a New Water-Methanol Pair Potential", J. Chem. Phys., vol.78, pág.454 (1983).

Okazaki, S., Touhara, H., Nakanishi, K., "Computer Experiments on Aqueous Solution. V. Monte Carlo Calculation on the Hydrophobic Interaction in 5 Mol % Methanol Solution", J. Chem. Phys., vol.81, pág.890 (1984).

Pangali, C., Rao, M., Berne, B.J., "A Monte Carlo Simulation of the Hydrophobic Interaction", J. Chem. Phys., vol.71, pág.2975 (1979a).

Pangali, C., Rao, M., Berne, B.J., "Hydrophobic Hydration around a pair of apolar species in water", J. Chem. Phys., vol.71, pág.2982 (1979b).

Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., Azevedo, E.G., "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", Prentice-Hall, New York, pág.307 (1986).

Samoilov, O. Ya., "Structure of Aqueous Electrolyte Solutions and Hydration of Ions", Consultants Bureau, New York, (1965).

Scatchard, G., Hamer, W.J., "The Application of Equation for the Chemical Potentials to Partially Miscible Solutions", J. Am. Chem. Soc., vol.57, pág.1805, (1934).

Stathis, P., Tassios, D., "Prediction of Enthalpies of Mixing for Systems Containing Alcohol with a UNIFAC / Association Model", Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., vol.24, pág.701, (1985).

Staverman, A.J., "The Entropy of high Polymer Solutions – Generalization of Formulae", Rec. Trav. Chim. Pay-bas, vol.69, pág.163, (1950).

Takahashi, S., Nishi, N., "Hydrate Cluster Formation of Diol Compounds", Bull. Chem. Soc. Jpn., vol.68, pág.539, (1995).

Tanford, C., "The Hydrophobic Effect", John Wiley and Sons, New York, (1973).

Van der Waals, J.D., "Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeïstoftoestand", thesis, Leiden, (1873).

Veystmam, B.A., "Are Lattice Models Valid for Fluids with Hydrogen Bonds?", J. Phys. Chem., vol.94, pág.8499, (1990).

Weidlich, U., Gmehling, J., “A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, h^E and γ^∞ ”, Ind. Eng. Chem. Res., vol.26, pág.1372, (1987).

Wertheim, M.S., “Fluids with Highly Directional Attractive Forces. 1. Statistical Thermodynamics”, J. Stat. Phys., vol.35, pág.19 (1984a).

Wertheim, M.S., “Fluids with Highly Directional Attractive Forces. 2. Thermodynamic Perturbation-Theory and Integral Equations”, J. Stat. Phys., vol.35, pág.35 (1984b).

Wertheim, M.S., “Fluids with Highly Directional Attractive Forces. 3. Multiple Attractions Sites”, J. Stat. Phys., vol.42, pág.459 (1986a).

Wertheim, M.S., “Fluids with Highly Directional Attractive Forces. 4. Equilibrium Polymerization”, J. Stat. Phys., vol.42, pág.477 (1986b).

Wilson, G.M., “Vapor-Liquid Equilibrium XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing”. J. Am. Chem. Soc., vol.86, pág.127, (1964).

Zemp, R.J., Francesconi, A.Z., “Desenvolvimento de um ebuliômetro com recirculação de ambas as fases para o estudo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas salinas”, Tese de mestrado, (1989).

Zhang, S.J., Hiaki, T., Kojima, K., “Prediction of Infinite Dilution Activity Coefficients for Systems Including Water Based on the Group Contribution Model with Mixture-Type Groups – 1. Alkane-H₂O and Alkanol-H₂O Mixtures”, Fluid Phase Equilibria, vol.149, pág.27, (1998).

Zwanzig, R.W., “High Temperature Equation of State by a Perturbation Method. I. Nonpolar Gases”, J. Chem. Phys., vol.22, pág.1420, (1954).

Anexo

Na propagação de incertezas, da parte experimental, foram utilizadas as derivadas parciais descritas abaixo.

Ebuliômetro:

A expressão de g^E em função de B, C e D e as respectivas derivadas parciais são dadas por:

$$5.1-11 \quad \boxed{\frac{g^E}{R \cdot T} = x_1 \cdot x_2 \cdot [B + C \cdot (x_1 - x_2) + D \cdot (x_1 - x_2)^2]}$$

$$A-1) \quad \frac{\partial g^E}{\partial B} = R \cdot T \cdot x_1 \cdot x_2,$$

$$A-2) \quad \frac{\partial g^E}{\partial C} = R \cdot T \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - x_2),$$

$$A-3) \quad \frac{\partial g^E}{\partial D} = R \cdot T \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - x_2)^2.$$

As expressões de B, C e D em função de ξ e as respectivas derivadas parciais são dadas por:

$$5.1-15 \quad \boxed{B = \ln \left(\frac{1}{(2-\xi)} \cdot \left(\frac{\xi \cdot p_1^s}{p_2^s} \right)^{\frac{9}{4}} \right) - \frac{1-\xi}{8}}$$

$$A-4) \quad \frac{\partial B}{\partial \xi} = \frac{1}{2-\xi} + \frac{9}{4 \cdot \xi} + \frac{1}{8},$$

$$5.1-16 \quad \boxed{C = -\ln \left(\frac{1}{(2-\xi)} \cdot \left(\frac{\xi \cdot p_1^s}{p_2^s} \right) \right)^2}$$

$$A-5) \quad \frac{\partial C}{\partial \xi} = -\frac{2}{2-\xi} - \frac{2}{\xi},$$

5.1-17

$$D = \ln \left(\frac{1}{(2-\xi)} \cdot \left(\frac{\xi \cdot p_1^s}{p_2^s} \right)^{\frac{3}{4}} \right) + \frac{1-\xi}{8}$$

$$A-6) \quad \frac{\partial D}{\partial \xi} = \frac{1}{2-\xi} + \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{\xi} - \frac{1}{8}$$

Calorímetro:

As expressões de Q em função de C_v , n_w e ΔT_{wc} e as respectivas derivadas parciais são dadas por:

5.2-6

$$Q = \left(c_{p_w} + \frac{C_v}{n_w} \right) \cdot \Delta T_{wc}$$

$$A-7) \quad \frac{\partial Q}{\partial C_v} = \frac{\Delta T_{wc}}{n_w},$$

$$A-8) \quad \frac{\partial Q}{\partial n_w} = -\frac{C_v \cdot \Delta T_{wc}}{n_w^2},$$

$$A-9) \quad \frac{\partial Q}{\partial \Delta T_{wc}} = \frac{C_v}{n_w}.$$

As expressões de e e C_v em função de V , ΔT_{wc} e ΔT_{ec} e as respectivas derivadas parciais são dadas por:

5.2-8

$$C_v = \frac{V}{\Delta T_{ec} - \Delta T_{wc}} \cdot \left(\frac{d_w \cdot c_{p_w} \cdot \Delta T_{wc}}{M_w} - \frac{d_e \cdot c_{p_e} \cdot \Delta T_{ec}}{M_e} \right)$$

$$A-10) \quad \frac{\partial C_v}{\partial V} = \frac{1}{\Delta T_{ec} - \Delta T_{wc}} \cdot \left(\frac{d_w \cdot c_{p_w} \cdot \Delta T_{wc}}{M_w} - \frac{d_e \cdot c_{p_e} \cdot \Delta T_{ec}}{M_e} \right),$$

$$A-11) \quad \frac{\partial C_v}{\partial \Delta T_{wc}} = \frac{V \cdot d_w \cdot c_{p_w}}{M_w \cdot (\Delta T_{ec} - \Delta T_{wc})},$$

$$A-12) \quad \frac{\partial C_v}{\partial \Delta T_{ec}} = -\frac{V \cdot d_e \cdot c_{p_e}}{M_e \cdot (\Delta T_{ec} - \Delta T_{wc})}.$$

As expressões de e e c_p em função de Q , n , $\Delta T_{rever.}$ e C_v e as respectivas derivadas parciais são dadas por:

$$5.2-9 \quad c_p = \frac{Q}{n \cdot \Delta T_{\text{rever.}}} - \frac{Cv}{n}$$

$$A-13) \quad \frac{\partial c_p}{\partial Q} = \frac{1}{n \cdot \Delta T_{\text{rever.}}},$$

$$A-14) \quad \frac{\partial c_p}{\partial n} = -\frac{1}{n^2} \cdot \left(\frac{Q}{\Delta T_{\text{rever.}}} - Cv \right),$$

$$A-15) \quad \frac{\partial c_p}{\partial \Delta T_{\text{rever.}}} = -\frac{Q}{n \cdot \Delta T_{\text{rever.}}^2},$$

$$A-16) \quad \frac{\partial c_p}{\partial Cv} = -\frac{1}{n}.$$

As expressões de n em função de V_{wo} , V_w , V_{so} e V_s e as respectivas derivadas parciais são dadas por:

$$5.2-3 \quad n = \frac{(V_{wo} + V_w) \cdot d_w}{M_w} + \frac{(V_{so} + V_s) \cdot d_s}{M_s}$$

$$A-17) \quad \frac{\partial n}{\partial V_{wo}} = \frac{d_w}{M_w},$$

$$A-18) \quad \frac{\partial n}{\partial V_w} = \frac{d_w}{M_w},$$

$$A-19) \quad \frac{\partial n}{\partial V_{so}} = \frac{d_s}{M_s},$$

$$A-20) \quad \frac{\partial n}{\partial V_s} = \frac{d_s}{M_s}.$$

As expressões de n_o em função de V_{wo} e V_{so} e as respectivas derivadas parciais são dadas por:

$$5.2-4 \quad n_o = \frac{V_{wo} \cdot d_w}{M_w} + \frac{V_{so} \cdot d_s}{M_s}$$

$$A-21) \quad \frac{\partial n_o}{\partial V_{wo}} = \frac{d_w}{M_w},$$

$$A-22) \quad \frac{\partial n_o}{\partial V_{so}} = \frac{d_s}{M_s}.$$