UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Estudo Experimental da Solubilidade do Hidrogênio em Álcoois, de 298,15 a 523,15 K e de 4 a 10 MPa, em Sistemas com e sem Eletrólitos e Modelagem da Fase Líquida

Autor: José Vicente Hallak d'Angelo
Orientador: Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi

Tese de Doutorado

Campinas – São Paulo
Brasil
1998

UNIC
BIBLIOTEC

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

Estudo Experimental da Solubilidade do Hidrogênio em Álcoois, de 298,15 a 523,15 K e de 4 a 10 MPa, em Sistemas com e sem Eletrólitos e Modelagem da Fase Líquida

Aluno: **José Vicente Hallak d'Angelo**

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.
Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática.

Campinas - São Paulo
Brasil
Outubro/1998

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

D212e

d'Angelo, José Vicente Hallak
Estudo experimental da solubilidade do hidrogênio em álcoois, de 298,15 a 523,15 K e de 4 a 10 MPa, em sistemas com e sem eletrólitos e modelagem da fase líquida. / José Vicente Hallak d'Angelo.--Campinas, SP: [s.n.], 1998.

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

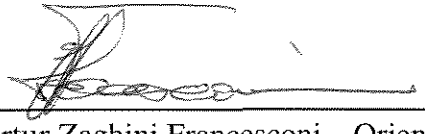
1. Termodinâmica. 2. Solubilidade – Métodos experimentais. 3. Álcoois. 4. Hidrogênio. 5. Pressão alta (Tecnologia). 6. Eletrólitos. 7. Modelos químicos. I. Francesconi, Artur Zaghini. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

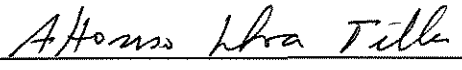
"Estudo Experimental da Solubilidade do Hidrogênio em Álcoois, de 298,15 a 523,15 K e de 4 a 10 MPa, em Sistemas com e sem Eletrólitos e Modelagem da Fase Líquida"

Autor: José Vicente Hallak d'Angelo

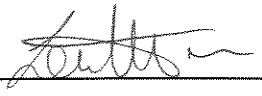
Tese de Doutorado defendida e aprovada, em 09 de outubro de 1998, pela Banca Examinadora constituída pelos professores doutores:



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

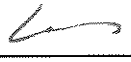


Prof. Dr. Affonso Carlos Seabra da Silva Telles
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)



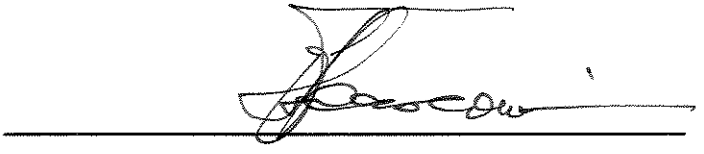
Prof. Dr. Luiz Roberto Terron
Universidade de São Paulo (USP)

Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani
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 em Engenharia Química, defendida pelo Engº José Vicente Hallak d'Angelo e aprovada pela Comissão Julgadora em 09/10/98.



Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi
Orientador

Aos meus queridos pais, Heleny e João Bosco, dedico com muito carinho este trabalho. Vocês são minha principal fonte de força e inspiração. Seu amor, incentivo, apoio e fé foram essenciais para que eu pudesse vencer esta importante etapa da minha vida!

Agradecimentos

Seria impossível chegar ao final deste trabalho sem contar com a ajuda de várias pessoas. Desejo dividir os méritos com todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para que ele pudesse ser concluído. Através dos meus sinceros agradecimentos, gostaria de prestar uma homenagem a todos que participaram comigo desta caminhada.

- A DEUS, pela sáude, força de espírito e de vontade e pela fé, que me permitiram vencer diversos obstáculos para chegar ao final deste trabalho.
- Aos meus pais, João Bosco e Heleny, por todo o amor que recebi de vocês, em todas as etapas da minha vida e por entenderem e apoiarem os meus ideais.
- Às minhas queridas irmãs, Raquel e Fernanda, pelo carinho e preocupação que sempre tiveram comigo. Seu apoio, suas orações, sua torcida e seu amor foram indispensáveis para vencer este desafio.
- Aos meus avós e padrinhos, Acíbio e Dalila, pelo amor e carinho, pelo exemplo de vida e também pela mesada da Vovó que deu a maior força no final do mês!
- Ao meu orientador, Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi, pela orientação e respeito e pela liberdade concedida, que me proporcionou um crescimento profissional.
- A todos os meus familiares e amigos, sempre presentes através de suas orações, e também pela torcida e pelo carinho.
- Aos amigos Roger e Ana Cristina, Rogélio e Susicler, que sempre me acolheram com muito carinho, fazendo com que eu me sentisse parte da família. A amizade de vocês é um tesouro sem comparação!
- Aos companheiros do Laboratório de Termodinâmica: Simone Ribeiro Morrone, que desde os tempos de mestrado tem sido uma grande amiga, meus agradecimentos e os votos de sucesso em sua carreira; Ricardo Belchior Tôrres, pela amizade sincera e pelo auxílio com os dados de densidade e Márcio Nagamachi; pelas informações e discussões.
- Ao amigo Marcone Lopes da Silva, pela valiosa amizade e pelo auxílio na parte computacional.
- Aos professores doutores do DESQ/FEQ, Roger Josef Zemp e João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira, pela ajuda e sugestões que foram fundamentais e tornaram possível a execução deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Luiz Mário Nelson de Góes, por todo apoio, encorajamento e por ter sido sempre um grande e fiel amigo. Mesmo à distância soubemos preservar nossa amizade, nos fazendo próximos e presentes! Que possamos continuar sempre assim!
- Aos integrantes da Turma do Porcão e suas respectivas esposas, namoradas e filhos, pelo carinho e pela amizade sincera que sempre tiveram por mim, durante todos esses anos, apesar da distância.

- Aos amigos do Coral Zíper na Boca, pelos momentos únicos e insubstituíveis durante todos esses anos, que através da música trouxeram mais vida aos meus dias! A amizade de vocês será para sempre. Meu agradecimento especial à regente Vívian Nogueira.

- Aos ex-integrantes e agregados da maravilhosa, única e animadíssima República Buba, que em suas várias gerações sempre foi o lugar mais fino e de mais bom gosto de Campinas! Impossível colocar em palavras tudo que vivemos e o quanto vocês foram importantes para mim. Valeu !!!

- Aos ex-integrantes do Grêmio: Luizão, Rodrigo, Adriana, Rodinei, Cabral, Peter, Lurdinha, Maria Alice, Inês, Mariza e Vera, pelos momentos inesquecíveis e pelas amizades sinceras que tornaram minha vida em Campinas muito mais feliz! Rodrigão, onde estiver, você continua sendo o melhor dos amigos que alguém pode ter!

- A todos os amigos da FEQ que conheci desde os meus tempos de mestrado até hoje. A amizade de vocês contribuiu para o meu amadurecimento e será sempre lembrada, pois é para mim, motivo de muita alegria.

- Ao Prof. Ernest Paulini, meu eterno mestre, por ter me mostrado o caminho a ser seguido, através do seu exemplo de força e coragem.

- Ao funcionário Sandro Pioli Zela, do DESQ/FEQ pelas análises cromatográficas.

- Aos funcionários da oficina da FEQ, pelos serviços prestados.

- Ao CNPq, pela bolsa de estudos, que representa antes de tudo, segurança para a realização das pesquisas com qualidade e dedicação.

"Ainda que eu tivesse o dom da profecia, o conhecimento de todos os mistérios e de toda a ciência; ainda que eu tivesse toda a fé, a ponto de transportar montanhas, se não tivesse o amor, eu nada seria."

1Coríntios, 13, 2.

SUMÁRIO

Lista de figuras iii
Lista de tabelas viii
Nomenclatura xii
Resumo xv
Abstract xvi
Capítulo 1 – Introdução 1

1.1 – Introdução 3
1.2 – Objetivos 4
1.3 – Sistemas e metodologia 5

Capítulo 2 – Solubilidade de gases em líquidos 7

2.1 – Introdução 9
2.2 – Modos de se expressar a solubilidade gás-líquido (SGL) 10
2.3 – Lei de Henry e efeitos da pressão e temperatura sobre a solubilidade gás-líquido 14
2.4 – Solubilidade de gases em líquidos 24
2.4.1 – Solubilidade gás-líquido de sistemas diversos a altas pressões 24
2.4.2 – Solubilidade gás-líquido dos sistemas hidrogênio-álcool 28
2.4.3 – Solubilidade de gases em líquidos em sistemas contendo eletrólitos 31
2.5 – Considerações finais sobre a SGL 34

Capítulo 3 – Métodos experimentais para medir a solubilidade de gases em líquidos 37

3.1 – Introdução 39
3.2 – Métodos Químicos 40
3.3 – Métodos Físicos 41
3.3.1 – Métodos de extração 41
3.3.2 – Métodos de saturação 42
3.4 – Outros métodos 59

Capítulo 4 – Equações do método experimental 63

4.1 – Equilíbrio de fases 65
4.2 – Hipóteses do método termodinâmico adotado 67
4.3 – Procedimento de cálculo 70
4.4 – Algoritmo do programa da pressão total 83

Capítulo 5 – Materiais e metodologia experimental 85

5.1 – Reagentes químicos 87
5.2 – Equipamentos e acessórios 90
5.3 – Autoclave Barnes 91
5.4 – Descrição da metodologia experimental 97

Capítulo 6 – Resultados: análise e discussões 103
6.1 – Teste da metodologia adotada 106
6.1.1 – Teste do programa de cálculos 106
6.1.2 – Teste da metodologia e do equipamento utilizado 113
6.2 – Resultados experimentais: sistemas sem eletrólito 118
6.2.1 – Sistema metanol-hidrogênio 119
6.2.2 – Sistema etanol-hidrogênio 127
6.2.3 – Sistema propanol-hidrogênio 134
6.2.4 – Sistema butanol-hidrogênio 141
6.3 – Resultados experimentais: sistemas com eletrólito 152
6.3.1 – Sistema metanol-hidrogênio-cloreto de lítio 154
6.3.2 – Sistema etanol-hidrogênio-cloreto de lítio 161
6.3.3 – Sistema metanol-hidrogênio-acetato de potássio 162
6.3.4 – Sistema etanol-hidrogênio-acetato de potássio 171
6.4 – Análise e discussão dos resultados 179

Capítulo 7 – Modelagem da fase líquida: efeito da solvatação 193
7.1 – Introdução 195
7.2 – Solvatação e número de solvatação 196
7.3 – Modelo de solvatação 198
7.4 – Equações do modelo 199
7.5 – Procedimento de cálculo 206
7.5.1 – Algoritmo do modelo 207
7.5.2 – Simplificações utilizadas nos parâmetros do modelo 209
7.5.3 – Estimativas iniciais dos parâmetros 210
7.6 – Resultados: análise e discussões 214
7.6.1 – Parâmetros da equação de Wilson: sistemas binários 214
7.6.2 – Parâmetros da equação de Wilson: sistemas ternários 221
7.6.3 – Parâmetros para os sistemas contendo complexos de solvatação 227

Capítulo 8 – Conclusões 245

Referências bibliográficas 251

Apêndices 263

Lista de figuras

Figura 3.1 – Aparelho de Van Slyke. 42

Figura 3.2 – Esquema simplificado de diferentes tipos de métodos experimentais para medir a solubilidade de gases em líquidos a altas pressões. 44

Figura 3.3 – Equipamento para medir a solubilidade de gases em líquidos, combinando os métodos sintético e analítico. 49

Figura 3.4 – Esquema da aparelhagem utilizada por *Rowley e Hoffman (1990).* 52

Figura 3.5 – Esquema da aparelhagem utilizada por *Gillespie et al. (1987)* para medir dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema água/amônia, utilizando um mecanismo de rotação para agitar o sistema. 53

Figura 3.6 – Esquema da aparelhagem utilizada por *Mentzer et al. (1982)* para medir dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários constituídos de hidrocarbonetos. 54

Figura 3.7 – Esquema do equipamento utilizado por *Graaf et al. (1992)* para medir a solubilidade gás-líquido a altas temperaturas e altas pressões dos componentes da síntese do metanol em vários solventes. 55

Figura 3.8 – Arranjo experimental do equipamento utilizado por *Breman et al. (1994),* para medir a solubilidade de gases em líquidos de 60 sistemas diferentes. 56

Figura 3.9 – Classificação dos diferentes métodos experimentais para medir a solubilidade de gases em líquidos. 60

Figura 4.1 – Diagrama de blocos do algoritmo do Programa da Pressão Total. 84

Figura 5.1 – Vaso de pressão, LECO CORPORATION – Modelo HRA-1100P 93

Figura 5.2 – Vista lateral explodida da célula de alta pressão LECO: Modelo HRA-1100P (valores em centímetros). 94

Figura 5.3 – Esquema geral da Autoclave Barnes. 95

Figura 6.1 – Valores do pseudo-coeficiente de Henry (*HPS*) em função da temperatura absoluta, para os sistemas H_2O-$C_{14}H_{10}$ e H_2O-$C_{16}H_{34}$. 108

Figura 6.2 – Valores da fração molar do soluto na fase líquida (x_2) em função da temperatura absoluta, para os sistemas H_2O-$C_{14}H_{10}$ e H_2O-$C_{16}H_{34}$. 108

Figura 6.3 – Valores do pseudo-coeficiente de Henry (*HPS*) em função da temperatura absoluta, para os sistemas MetOH-$C_{14}H_{10}$ e MetOH-$C_{16}H_{34}$. 110

Figura 6.4 – Valores da fração molar do soluto na fase líquida (x_2) em função da temperatura absoluta, para os sistemas MetOH-$C_{14}H_{10}$ e MetOH-$C_{16}H_{34}$. 110

Figura 6.5 – Valores do pseudo-coeficiente de Henry (*HPS*) em função da temperatura absoluta, para os sistemas CO_2-$C_{14}H_{10}$ e CO_2-C16H34. 112

Figura 6.6 – Valores da fração molar do soluto na fase líquida (x_2) em função da temperatura absoluta, para os sistemas CO_2-$C_{14}H_{10}$ e CO_2-C16H34. 112

Figura 6.7 – Gráfico da pressão experimental em função da temperatura experimental para o sistema metanol-hidrogênio. 122

Figura 6.8 – Valores do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry em função da temperatura, para o sistema metanol-hidrogênio. 122

Figura 6.9 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para o sistema metanol-hidrogênio. 125

Figura 6.10 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para o sistema metanol-hidrogênio. 125

Figura 6.11 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para o sistema metanol-hidrogênio. 126

Figura 6.12 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para o sistema metanol-hidrogênio. 126

Figura 6.13 – Gráfico da pressão experimental em função da temperatura experimental para o sistema etanol-hidrogênio. 129

Figura 6.14 – Valores do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry em função da temperatura, para o sistema etanol-hidrogênio. 129

Figura 6.15 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para o sistema etanol-hidrogênio. 132

Figura 6.16 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para o sistema etanol-hidrogênio. 132

Figura 6.17 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para o sistema etanol-hidrogênio. 133

Figura 6.18 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para o sistema etanol-hidrogênio. 133

Figura 6.19 – Gráfico da pressão experimental em função da temperatura experimental para o sistema propanol-hidrogênio. 135

Figura 6.20 – Valores do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry em função da temperatura, para o sistema propanol-hidrogênio. 138

Figura 6.21 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para o sistema propanol-hidrogênio. 139

Figura 6.22 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para o sistema propanol-hidrogênio. 139

Figura 6.23 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para o sistema propanol-hidrogênio. 140

Figura 6.24 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para o sistema propanol-hidrogênio. 140

Figura 6.25 – Gráfico da pressão experimental em função da temperatura experimental para o sistema butanol-hidrogênio. 143

Figura 6.26 – Gráfico da pressão experimental em função da temperatura experimental para o sistema butanol-hidrogênio (experimento #2) 143

Figura 6.27 – Valores do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry em função da temperatura, para o sistema butanol-hidrogênio. 145

Figura 6.28 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para o sistema butanol-hidrogênio. 146

Figura 6.29 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para o sistema butanol-hidrogênio. 146

Figura 6.30 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para o sistema butanol-hidrogênio. 147

Figura 6.31 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para o sistema butanol-hidrogênio. 147

Figura 6.32 – Valores do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry em função da temperatura, para os quatro sistemas álcool-hidrogênio estudados 148

Figura 6.33 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para os sistemas álcool-hidrogênio. 150

Figura 6.34 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para os sistemas álcool-hidrogênio. 150

Figura 6.35 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para os sistemas álcool-hidrogênio. 151

Figura 6.36 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para os sistemas álcool-hidrogênio. 151

Figura 6.37 – Gráfico da pressão experimental em função da temperatura experimental, para o sistema metanol-hidrogênio-cloreto de lítio. 156

Figura 6.38 – Valores do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry em função da temperatura, para o sistema metanol-hidrogênio-cloreto de lítio 156

Figura 6.39 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para o sistema metanol-hidrogênio-cloreto de lítio. 159

Figura 6.40 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para o sistema metanol-hidrogênio-cloreto de lítio. 159

Figura 6.41 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para o sistema metanol-hidrogênio-cloreto de lítio. 160

Figura 6.42 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para o sistema metanol-hidrogênio-cloreto de lítio. 160

Figura 6.43 – Gráfico da pressão experimental em função da temperatura experimental, para o sistema metanol-hidrogênio-acetato de potássio. 165

Figura 6.44 – Valores do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry em função da temperatura, para o sistema metanol-hidrogênio-acetato de potássio. 165

Figura 6.45 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para o sistema metanol-hidrogênio-acetato de potássio. 169

Figura 6.46 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para o sistema metanol-hidrogênio-acetato de potássio. 169

Figura 6.47 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para o sistema metanol-hidrogênio-acetato de potássio. 170

Figura 6.48 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para o sistema metanol-hidrogênio-acetato de potássio. 170

Figura 6.49 – Gráfico da pressão experimental em função da temperatura experimental, para o sistema etanol-hidrogênio-sal. 172

Figura 6.50 – Valores do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry em função da temperatura, para o sistema etanol-hidrogênio-sal. 173

Figura 6.51 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para o sistema etanol-hidrogênio-sal. 176

Figura 6.52 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para o sistema etanol-hidrogênio-sal. 176

Figura 6.53 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para o sistema etanol-hidrogênio-sal. 177

Figura 6.54 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para o sistema etanol-hidrogênio-sal. 177

Figura 6.55 – Valores do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry em função da temperatura, para os sistemas metanol-hidrogênio, com e sem eletrólito. 178

Figura 6.56 – Valores do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry em função da temperatura, para os sistemas etanol-hidrogênio, com e sem eletrólito. 178

Figura 6.57 – Gráfico tridimensional (x_2 *vs.* T *vs.* P) para os sistemas MetOH-H_2 e EtOH-H_2. 181

Figura 6.58 – Gráfico tridimensional (x_2 *vs.* T *vs.* P) para os sistemas PropOH-H_2 e ButOH-H_2. 181

Figura 6.59 – Gráfico tridimensional (x_2 *vs.* T *vs.* P) para os sistemas PropOH-H_2 e EtOH-H_2. 183

Figura 6.60 – Gráfico tridimensional (x_2 *vs.* T *vs.* P) para os sistemas PropOH-H_2 e EtOH-H_2. 183

Figura 6.61 – Gráfico tridimensional (x_2 *vs.* T *vs.* P) para os sistemas MetOH-H_2 e MetOH-H_2-LiCl (10% em massa). 184

Figura 6.62 – Gráfico tridimensional (x_2 *vs.* T *vs.* P) para os sistemas MetOH-H_2 e MetOH-H_2-KAc: 8%, 10%, 15% (% em massa). 184

Figura 6.63 – Gráfico tridimensional (x_2 *vs.* T *vs.* P) para os sistemas EtOH-H_2 e EtOH-H_2-LiCl (5% em massa). 185

Figura 6.64 – Gráfico tridimensional (x_2 *vs.* T *vs.* P) para os sistemas EtOH-H_2 e EtOH-H_2-KAc: 5%, 9,5% (% em massa). 185

Figura 7.1 – Diagrama de blocos do algoritmo utilizado no modelo de solvatação. 208

Figura D.1 – Gráfico de calibração do reservatório de líquidos: posição da escala em função do volume do parâmetro utilizado no método 1. 273

Figura D.2 – Gráfico de calibração do reservatório de líquidos: volume do parâmetro utilizado no método 1 em função da posição da escala. 273

Figura D.3 – Gráfico de calibração do reservatório de líquidos: posição da escala em função do volume do parâmetro utilizado no método 2. 274

Figura D.4 – Gráfico de calibração do reservatório de líquidos: volume do parâmetro utilizado no método 2 em função da posição da escala. 274

Figura E.1 – Curva de calibração para o termopar tipo J, com indicador Shimaden. 276

Figura E.2 – Curva de calibração para o termopar tipo K, com controlador Eurotherm. 276

Figura F.1 – Curva de calibração para o manômetro Heise, com base nos dados retirados da tabela de vapor saturado de *Smith e Van Ness (1987).* 279

Figura F.2 – Curva de calibração para o manômetro Heise, com base na equação de *Saul e Wagner (1987).* 279

Figura F.3 – Curva de calibração para o manômetro Heise, com base nos dados calculados pelo programa de computador baseado nas equações apresentadas em *Kestin et al. (1984).* 280

Lista de tabelas

Tabela 2.1 – Resumo das diferentes formas da Lei de Henry. 20

Tabela 2.2 – Levantamento bibliográfico sobre a solubilidade do hidrogênio em álcoois. 30

Tabela 3.1 – Principais vantagens e desvantagens dos diferentes métodos experimentais para medir a solubilidade de gases em líquidos. 61

Tabela 4.1 – Grandezas físico-químicas dos componentes, utilizadas no cálculo da solubilidade pelo método da pressão total. 70

Tabela 4.2 – Valores do fator de compressibilidade crítica de algumas equações de estado cúbicas e das substâncias utilizadas neste trabalho. 73

Tabela 4.3 – Valores das constantes da equação de Wagner para cálculo da pressão de saturação. 75

Tabela 5.1 – Dados dos gases utilizados nos ensaios experimentais. 88

Tabela 5.2 – Valores experimentais da massa específica os álcoois a 293,15 K, medida por densitometria e valores obtidos da literatura. 89

Tabela 5.3 – Valores experimentais do índice de refração dos álcoois a 293,15 K e valores obtidos da literatura. 89

Tabela 6.1 – Fração molar da fase líquida, pseudo-coeficiente de Henry e fator de correção de Poynting para os sistemas H_2O-$C_{14}H_{10}$ e H_2O-$C_{16}H_{34}$. 107

Tabela 6.2 – Fração molar da fase líquida, pseudo-coeficiente de Henry e fator de correção de Poynting para os sistemas MetOH-$C_{14}H_{10}$ e MetOH-$C_{16}H_{34}$. 109

Tabela 6.3 – Fração molar da fase líquida, pseudo-coeficiente de Henry e fator de correção de Poynting para os sistemas CO_2-$C_{14}H_{10}$ e CO_2-C16H34. 111

Tabela 6.4 – Referências bibliográficas de dados da solubilidade do nitrogênio em água. 114

Tabela 6.5 – Valores da solubilidade do nitrogênio em água: comparação entre dados publicados e obtidos experimentalmente neste trabalho. 117

Tabela 6.6 – Valores dos volumes utilizados nos cálculos do método da pressão total. 118

Tabela 6.7 – Equações de calibração utilizadas nos cálculos do método da pressão total. 119

Tabela 6.8 – Resultados do sistema metanol-hidrogênio. 120

Tabela 6.9 – Coeficientes do polinômio ($y = ax^3 + bx^2 + cx + d$) obtido pela correlação entre os dados experimentais de temperatura (x) em kelvin e pressão (y) em bar. Sistema: MetOH-H_2. 120

Tabela 6.10 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema MetOH-H_2 (experimento #1). 123

Tabela 6.11 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema MetOH-H_2 (experimento #2). 124

Tabela 6.12 – Resultados do sistema etanol-hidrogênio. 127

Tabela 6.13 – Coeficientes do polinômio ($y = ax^3 + bx^2 + cx + d$) obtido pela correlação entre os dados experimentais de temperatura (x) em kelvin e pressão (y) em bar. Sistema: EtOH-H_2. 128

Tabela 6.14 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema EtOH-H_2 (experimento #1). 130

Tabela 6.15 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema EtOH-H_2 (experimento #2). 131

Tabela 6.16 – Resultados do sistema propanol-hidrogênio. 134

Tabela 6.17 – Coeficientes do polinômio ($y = ax^3 + bx^2 + cx + d$) obtido pela correlação entre os dados experimentais de temperatura (x) em kelvin e pressão (y) em bar. Sistema: PropOH-H_2. 135

Tabela 6.18 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema PropOH-H_2 (experimento #1). 136

Tabela 6.19 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema PropOH-H_2 (experimento #2). 137

Tabela 6.20 – Resultados do sistema butanol-hidrogênio 142

Tabela 6.21 – Coeficientes do polinômio ($y = ax^3 + bx^2 + cx + d$) obtido pela correlação entre os dados experimentais de temperatura (x) em kelvin e pressão (y) em bar. Sistema: ButOH-H_2. 142

Tabela 6.22 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema ButOH-H_2 (experimento #2). 144

Tabela 6.23 – Coeficientes do polinômio ($y = ax^4 + bx^3 + cx^2 + dx + e$) obtido pela correlação entre os dados do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry à $P_{ref.}$ (y) em bar e temperatura (x) do sistema, em kelvin. 149

Tabela 6.24 – Resultados do sistema metanol-hidrogênio-cloreto de lítio 155

Tabela 6.25 – Coeficientes do polinômio ($y = ax^3 + bx^2 + cx + d$) obtido pela correlação entre os dados experimentais de temperatura (x) em kelvin e pressão (y) em bar. Sistema: MetOH-H_2-LiCl. 155

Tabela 6.26 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema MetOH-H_2-LiCl (experimento #1). 157

Tabela 6.27 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema MetOH-H_2-LiCl (experimento #2). 158

Tabela 6.28 – Coeficientes do polinômio ($y = ax^3 + bx^2 + cx + d$) obtido pela correlação entre os dados experimentais de temperatura (x) em kelvin e pressão (y) em bar. Sistema: EtOH-H_2-LiCl. 161

Tabela 6.29 – Resultados do sistema etanol-hidrogênio-cloreto de lítio. 162

Tabela 6.30 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema EtOH-H_2-LiCl (experimento #1). 163

Tabela 6.31 – Resultados do sistema metanol-hidrogênio-acetato de potássio. 164

Tabela 6.32 – Coeficientes do polinômio ($y = ax^3 + bx^2 + cx + d$) obtido pela correlação entre os dados experimentais de temperatura (x) em kelvin e pressão (y) em bar. Sistema: MetOH-H_2-KAc. 164

Tabela 6.33 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema MetOH-H_2-KAc (experimento #1). 166

Tabela 6.34 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema MetOH-H_2-KAc (experimento #2). 167

Tabela 6.35 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema MetOH-H_2-KAc (experimento #3). 168

Tabela 6.36 – Resultados do sistema etanol-hidrogênio-acetato de potássio 171

Tabela 6.37 – Coeficientes do polinômio ($y = ax^3 + bx^2 + cx + d$) obtido pela correlação entre os dados experimentais de temperatura (x) em kelvin e pressão (y) em bar. Sistema: EtOH-H_2-KAc. 172

Tabela 6.38 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema EtOH-H_2-KAc (experimento #1). 174

Tabela 6.39 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema EtOH-H_2-KAc (experimento #2). 175

Tabela 6.40 – Faixas de temperatura e pressão dos experimentos realizados. 179

Tabela 6.41 – Efeito salino sobre a solubilidade do hidrogênio em metanol. 187

Tabela 6.42 – Efeito salino sobre a solubilidade do hidrogênio em etanol. 187

Tabela 6.43 – Incertezas nas variáveis medidas experimentalmente. 189

Tabela 6.44 – Comparação entre dados de solubilidade do hidrogênio em 1-propanol, obtidos neste trabalho e publicados por *Brunner (1979)*. 191

Tabela 7.1 – Dados sobre trabalhos com aplicação do modelo de solvatação. 198

Tabela 7.2 – Número de moles na fase líquida antes e após a solvatação. 201

Tabela 7.3 – Grandezas termodinâmicas do sistema metanol-hidrogênio. 216

Tabela 7.4 – Grandezas termodinâmicas do sistema etanol-hidrogênio. 217

Tabela 7.5 – Grandezas termodinâmicas do sistema propanol-hidrogênio. 218

Tabela 7.6 – Grandezas termodinâmicas do sistema butanol-hidrogênio. 219

Tabela 7.7 – Comparação entre a pressão calculada e a pressão experimental para os sistemas binários estudados. 220

Tabela 7.8 – Parâmetros ajustados da equação de Wilson para os sistemas binários álcool-hidrogênio. 221

Tabela 7.9 – Grandezas termodinâmicas do sistema MetOH-H_2-LiCl. 222

Tabela 7.10 – Grandezas termodinâmicas do sistema MetOH-H_2-KAc. 223

Tabela 7.11 – Grandezas termodinâmicas do sistema EtOH-H_2-KAc. 224

Tabela 7.12 – Grandezas termodinâmicas do sistema EtOH-H_2-LiCl. 225

Tabela 7.13 – Comparação entre a pressão calculada e a pressão experimental para os sistemas ternários estudados. 226

Tabela 7.14 – Parâmetros ajustados da equação de Wilson para os sistemas ternários álcool-hidrogênio-sal. 227

Tabela 7.15 – Grandezas termodinâmicas do sistema EtOH-H_2-LiCl-CS. 228

Tabela 7.16 – Grandezas termodinâmicas do sistema EtOH-H_2-KAc-CS. 229

Tabela 7.17 – Grandezas termodinâmicas do sistema MetOH-H_2-LiCl-CS. 230

Tabela 7.18 – Grandezas termodinâmicas do sistema MetOH-H_2-KAc-CS. 231

Tabela 7.19 – Comparação entre a pressão calculada e a pressão experimental para os sistemas contendo complexos de solvatação (CS). 232

Tabela 7.20 – Composição da fase líquida, em termos do número de moles dos componentes, antes (n_i^o) e após (n_i) a solvatação. Sistema: MetOH-H_2-LiCl-CS. 233

Tabela 7.21 – Composição da fase líquida, em termos do número de moles dos componentes, antes (n_i^o) e após (n_i) a solvatação. Sistema: MetOH-H_2-KAc-CS. 234

Tabela 7.22 – Composição da fase líquida, em termos do número de moles dos componentes, antes (n_i^o) e após (n_i) a solvatação. Sistema: EtOH-H_2-KAc-CS. 235

Tabela 7.23 – Composição da fase líquida, em termos do número de moles dos componentes, antes (n_i^o) e após (n_i) a solvatação. Sistema: EtOH-H_2-LiCl-CS. 236

Tabela 7.24 – Composição da fase líquida, em termos da fração molar dos componentes, antes (x_i^o) e após (x_i) a solvatação. Sistema: EtOH-H_2-LiCl-CS. 236

Tabela 7.25 – Composição da fase líquida, em termos da fração molar dos componentes, antes (x_i^o) e após (x_i) a solvatação. Sistema: EtOH-H_2-KAc-CS. 237

Tabela 7.26 – Composição da fase líquida, em termos da fração molar dos componentes, antes (x_i^o) e após (x_i) a solvatação. Sistema: MetOH-H_2-LiCl-CS. 238

Tabela 7.27 – Composição da fase líquida, em termos da fração molar dos componentes, antes (x_i^o) e após (x_i) a solvatação. Sistema: MetOH-H_2-KAc-CS. 239

Tabela 7.28 – Parâmetros ajustados da equação de Wilson, da relação de van't Hoff e número de solvatação, para os sistemas contendo complexos de solvatação (CS). 240

Tabela A.1 – Resultados dos testes de medida do volume da autoclave. 267

Tabela B.1 – Medida do volume da tubulação do sistema de válvulas. 269

Tabela B.2 – Medida do volume do tudo de amostragem. 269

Tabela B.3 – Valores dos volumes dos componentes da tubulação do conjunto de válvulas. 269

Tabela C.1 – Resultado dos testes de medida do volume das esferas de vidro. 271

Tabela C.2 – Resultado dos testes de medida do volume das esferas metálicas. 271

Tabela E.1 – Resultados do teste de medida da temperatura de ebulição de compostos químicos, com o termopar tipo J. 277

Nomenclatura

Letras latinas

A = constante da equação para cálculo da pressão de saturação do solvente.
A = parâmetro da equação de Margules.
a, A = parâmetro da equação de estado de Peng-Robinson.
$\hat{a}_i$ = atividade da espécie **i** em solução.
a_{ij} = parâmetro relacionado com a energia de interação entre as moléculas **i** e **j**.
B = constante da equação para cálculo da pressão de saturação do solvente.
b, B = parâmetro da equação de estado de Peng-Robinson.
C^- = *"cluster"* formado pelo ânion do sal e moléculas do solvente.
C = *"cluster"*.
C = constante da equação para cálculo da pressão de saturação do solvente.
$C(\%)$ = percentual em massa do soluto na fase líquida.
C^+ = *"cluster"* formado pelo cátion do sal e moléculas do solvente.
C_W = número de moles de gás dissolvido por grama de solvente.
D = constante da equação para cálculo da pressão de saturação do solvente.
$d(\%)$ = desvio relativo.
F = função objetivo.
f_C = fator de correção.
f_i^o = fugacidade do componente **i** puro em um estado padrão de referência.
$\hat{f}_i$ = fugacidade do componente **i** em solução.
$\overline{h}_i$ = entalpia parcial molar do componente **i**.
h_i = entalpia molar do componente **i**.
K = constante de equilíbrio.
k = constante de proporcionalidade.
K_∞ = constante de equilíbrio da reação quando a temperatura tende ao infinito.
k_{ij} = parâmetro de interação binário da equação de Peng-Robinson.
L = coeficiente de Ostwald.
m = massa.
M = número de dados experimentais disponíveis.
m^- = número de moléculas do solvente que solvatam o ânion do sal.
m = número de solvatação.
m^+ = número de moléculas do solvente que solvatam o cátion do sal.
m_i = massa do componente **i**.
N = número de espécies presentes no sistema.
n_i = número de moles do componente **i**.
n_i^o = número de moles iniciais do componente **i** na fase líquida, antes da solvatação.
P = pressão.
P_C = pressão crítica.
p_i = pressão parcial do componente **i**.
PM_i = massa molar do componente **i**.
P^o = pressão padrão de referência.
P_R = pressão reduzida.
R = constante universal dos gases ideais.
R^2 = coeficiente de determinação.
s_i = entropia molar do componente **i**.
$\overline{s}_i$ = entropia parcial molar do componente **i**.
T_C = temperatura crítica.

T_{eb} = temperatura de ebulição.
T_o = temperatura de referência em que mediu-se o volume da autoclave (298,15 K).
T_R = temperatura reduzida.
T_{ref} = temperatura de referência para cálculo da massa específica do solvente.
T_R^r = temperatura de referência reduzida.
V = volume.
V_A = volume da autoclave.
v_i = volume molar do componente **i**.
V_S = volume molar do líquido saturado.
V_s^r = volume molar do líquido saturado a uma temperatura de referência.
$v_{i\,PR}^{oL}$ = volume molar do componente **i** puro calculado pela equação de Peng-Robinson.
$\overline{v}_{i\,PR}^{L}$ = volume parcial molar do componente **i** calculado pela equação de Peng-Robinson.
$\overline{v}_i$ = volume parcial molar do componente **i**.
$\overline{v}_i^{EL}$ = volume parcial molar em excesso do componente **i** na fase líquida.
w = $1 - T/T_C$.
x_i = fração molar do componente **i** na fase líquida.
x_i^o = fração molar inicial do componente **i** na fase líquida, antes da solvatação.
y_i = fração molar do componente **i** na fase vapor.
Z = fator de compressibilidade.
Z_C = fator de compressibilidade crítica.
Z_{RA} = constante da equação de Rackett.

Letras gregas

α = coeficiente de expansão volumétrica do material da autoclave ($5{,}2.10^{-5}$ K^{-1}).
α_{ij} = relação entre os volumes molares dos líquidos puros **i** e **j**.
β = fator de relaxação.
γ_i = coeficiente de atividade do componente **i**.
Δ = incerteza no valor da variável medida experimentalmente.
ΔH^o = entalpia padrão de formação, calor de solvatação.
η = índice de refração do solvente.
Λ_{ij} = parâmetro de interação da equação de Wilson.
μ_i = potencial químico do componente **i**.
ν_i = coeficiente estequiométrico da espécie **i**.
ρ = massa específica do líquido.
$\hat{\phi}_i$ = coeficiente de fugacidade do componente **i** em solução.
ϕ_i = coeficiente de fugacidade do componente **i** puro.
ω = fator acêntrico.

Sobrescritos

L = quando se refere a uma grandeza da fase líquida.
PS = quando se refere ao pseudo-coeficiente de Henry.
sat = indica que a grandeza está na condição de saturação.
T = indica número total de moles de um determinado componente.
V, G = quando se refere a uma grandeza da fase vapor.
o = indica condição de componente puro.
∞ = indica diluição infinita.

Subscritos

C^- = *"cluster"* negativo.
C = *"cluster"*.
C^+ = *"cluster"* positivo.
$calc$ = indica grandeza calculada.
exp = indica grandeza medida experimentalmente.
L = quando se refere a uma grandeza da fase líquida.
m = indica grandeza de mistura.
ref = indica um valor de referência.
S = quando se refere a uma grandeza do solvente.
sat = indica condição de saturação.
T = indica número total de moles.
V, G = quando se refere a uma grandeza da fase vapor.
1 = solvente.
2 = soluto.
3 = sal.
4 = complexo de solvatação.

Abreviações

\# = número do experimento.
% p/p = porcentagem em massa.
abs = valor absoluto.
ButOH = 1-butanol.
CS = complexo de solvatação.
ELV = equilíbrio líquido-vapor.
Eq. = equação.
EtOH = etanol.
FCP = fator de correção de Poynting.
Fig. = figura.
HPS = pseudo-coeficiente de Henry à pressão de saturação do solvente.
KA = sal formado por um cátion (K) e um ânion (A).
KAc = acetato de potássio.
MetOH = metanol.
ppm = partes por milhão.
PR = Peng-Robinson.
PropOH = 1-propanol.
ROH = álcool.
SGL = solubilidade gás-líquido.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a solubilidade do hidrogênio em álcoois de cadeia normal (metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol), em sistemas com e sem eletrólitos (sais), na faixa de temperatura de 298,15 a 523,15 K e pressões de 4 a 10 MPa.

O método experimental utilizado foi o *Método da Pressão Total*, que se caracteriza principalmente por não ser necessária a retirada de amostras das fases em equilíbrio, a fim de determinar sua composição. As frações molares de cada fase (líquido e vapor) são determinadas a partir dos seguintes dados experimentais: número de moles do soluto e do solvente no sistema, pressão, temperatura e volume do sistema em equilíbrio, utilizando para isso o formalismo da Termodinâmica. O equipamento utilizado nos experimentos é uma autoclave da empresa LECO® Corporation, modelo RA-1A-1.

A análise dos dados obtidos mostrou que nos sistemas binários (álcool-hidrogênio), a solubilidade do hidrogênio aumenta com o aumento da temperatura e da pressão e que ela é maior à medida que aumenta a cadeia carbônica do álcool. O etanol se mostrou uma exceção a esta regra, apresentando valores para a solubilidade do hidrogênio um pouco maiores que os obtidos para o 1-propanol.

Os sais usados nos sistemas com eletrólitos foram o cloreto de lítio (LiCl) e o acetato de potássio (KAc). Os álcoois utilizados nestes experimentos foram metanol e etanol. Também nestes sistemas ternários observou-se o aumento da solubilidade do hidrogênio à medida que a temperatura e a pressão aumentavam. Nestes sistemas salinos observou-se uma redução na solubilidade do hidrogênio na fase líquida, caracterizando um efeito de *"salting-out"*. Esta redução foi maior em condições de temperatura e pressão mais baixas, sendo observado um efeito mais pronunciado quando se utilizou o acetato de potássio.

Foi realizada também uma modelagem da fase líquida, considerando a hipótese da formação de complexos de solvatação entre as moléculas de solvente e íons do sal dissociado.

Os dados experimentais obtidos são satisfatórios, quando comparados com alguns poucos existentes na literatura e considerando também a incerteza do método experimental. Também o modelo utilizado pôde ser bem ajustado, possibilitando a reprodução dos dados experimentais com uma pequena margem de erro.

Estes dados podem ser utilizados no projeto de equipamentos e processos de aplicação em engenharia, bem como no desenvolvimento de modelos para predição de grandezas termodinâmicas.

ABSTRACT

In this work the solubility of hydrogen in n-alcohols (methanol, ethanol, 1-propanol and 1-butanol), in systems with or without electrolytes (salts), in the temperature range from 298.15 to 523.15 K and pressures from 4 to 10 MPa, was studied.

The experimental method used was the *Total Pressure Method*, which eliminates sampling and analysis of the phases, determining the composition of the phases at equilibrium using the following experimental data: number of moles of solute and solvent in the system, pressure, temperature and volume of the system at equilibrium, together with thermodynamic equations for fluid-phase equilibria. The equipment used in the experiments is a high pressure apparatus from LECO® Corporation, model RA-1A-1.

Experimental data for binary systems (alcohol-hydrogen) have showed that the solubility of hydrogen increases with increasing temperature and pressure and that it is as greater as the carbonic chain length of the alcohol. Ethanol is an exception for this rule, showing values for the solubility of hydrogen which are a little bit greater than the ones presented for 1-propanol.

The salts used in the systems containing electrolytes were lithium chloride (LiCl) and potassium acetate (KAc). The alcohols used in these experiments were methanol and ethanol. Once again in these systems it was observed that the solubility of hydrogen increases with increasing temperature and pressure. In these ternary systems the presence of salts caused a decrease in the solubility of hydrogen in the liquid phase, characterizing a "salting-out" effect. This effect is greater in conditions of lower temperature and pressure, specially for potassium acetate.

A modelling of liquid phase was done, considering the hypothesis of formation of solvation complexes between solvent molecules and ions from the dissociated salt.

The experimental data obtained are reasonable, when compared with some few results existing in literature and also considering the uncertainty of the experimental method. Also the model used could be well fitted, making data reproduction possible, within a narrow range of error.

These data can be used in the design of equipments and engineering processes as well in the development of models for predicting thermodynamics properties.

Capítulo 1

Introdução

1.1 – Introdução

Os álcoois α,β-insaturados são produtos importantes, de alto valor agregado, que ocupam lugar de destaque no campo da química fina. Eles estão relacionados com a produção de diversas indústrias, entre as quais se destacam: as indústrias de aromatizantes; de bebidas; de produtos medicinais e farmacêuticos; perfumes; cosméticos; detergentes; indústrias de polímeros fotossensíveis; de revestimento químico; etc.

Estes álcoois são obtidos geralmente através de reações de hidrogenação dos aldeídos correspondentes, de duas formas distintas: uso de um redutor químico ou através de reações em que se utiliza um catalisador sólido (catálise heterogênea).

Recentes trabalhos de pesquisa ***(Silva, 1995)*** desenvolveram catalisadores à base de platina suportados em carvão e óxido de titânio, promovidos com ferro e estanho, para uso em reações de hidrogenação do aldeído cinâmico a álcool cinâmico (aplicado em indústrias de perfumes). O desenvolvimento de catalisadores que permitem a hidrogenação seletiva do aldeído, com o objetivo de se hidrogenar a função carbonila e não a dupla ligação etilênica, é muito importante para o aprimoramento da seletividade e rendimento da reação de hidrogenação. Entretanto, sob o ponto de vista da Termodinâmica, um outro enfoque sobre estes sistemas, também de grande importância, merece ser estudado.

As reações de hidrogenação dos aldeídos são realizadas em reatores trifásicos, também denominados reatores de lama (*"slurry"*). As condições típicas dessas reações são: temperatura de 333,15 K e pressões da ordem de 4 MPa. As fases presentes são:

- líquida: reagentes (aldeídos), solventes e produtos (álcoois);
- sólida: catalisador;
- gasosa: hidrogênio;

que são mantidas em contato, sob constante agitação.

Como solventes podem ser utilizados álcoois de cadeia normal (C1 a C4), preparados em um solução contendo também: água, álcool isopropílico e solução de acetato de sódio (que tem a função de manter o meio levemente alcalino, a fim de evitar reações de polimerização). Os solventes também possuem as seguintes funções: absorver a exotermicidade da reação, reprimir a velocidade de reações quando elas são altamente exotérmicas e manter a superfície do catalisador limpa. Eles exercem um efeito sobre a velocidade e seletividade da reação e também sobre a atividade do catalisador e das espécies reagentes. Este efeito está associado à solubilidade do hidrogênio no solvente. Portanto, sob o ponto de vista da Termodinâmica,

torna-se importante estudar a solubilidade do hidrogênio, a fim de se determinar as condições mais adequadas para a reação e também o melhor solvente.

1.2 – Objetivos

Tendo em vista a relevância do tema apresentado, foi proposto um trabalho de tese que tem por objetivo principal a determinação experimental da solubilidade do hidrogênio em álcoois, que podem ser usados como solventes nas reações de hidrogenação de aldeídos, em reatores trifásicos.

Os álcoois também são importantes intermediários na produção de um grande número de produtos químicos; sendo assim, os dados de solubilidade do hidrogênio nesses solventes também podem ser utilizados no desenvolvimento de equipamentos e processos.

Os sistemas hidrogênio-álcool são pouco estudados, principalmente em faixas de temperatura e pressão altas. Sendo assim, um outro objetivo deste trabalho é preencher as lacunas existentes quanto aos dados de solubilidade do hidrogênio em álcoois a altas pressões e altas temperaturas. A partir dos dados obtidos, pode-se realizar uma análise da influência da temperatura e da pressão sobre a solubilidade.

No caso da reação de hidrogenação seletiva de aldeídos em reatores trifásicos, conforme mencionado anteriormente, sais estão presentes na preparação dos solventes, juntamente com água e álcool isopropílico Torna-se importante determinar a solubilidade do hidrogênio no solvente contendo sal, de modo a operar o reator nas condições que otimizam a reação de hidrogenação, sob o ponto de vista da concentração do hidrogênio no meio reativo, visando o melhor rendimento e seletividade possíveis.

Além disso, em alguns processos de engenharia sais podem ser substâncias indesejáveis, encaradas como contaminantes de uma determinada corrente (matérias-primas ou produtos). Portanto, também é importante conhecer como a presença de um eletrólito afeta a solubilidade do hidrogênio nos álcoois, a fim de se determinar a necessidade ou não de alguma operação de purificação dessas correntes, para reduzir o teor de sal, de modo que etapas sucessivas, envolvendo outras operações unitárias, não sejam afetadas pela presença do sal. Sistemas contendo eletrólitos também são muito pouco estudados, principalmente em condições de alta pressão.

Neste trabalho, foram testados alguns sistemas salinos. A influência de um sal pode ser muito significativa na questão do equilíbrio de fases e consequentemente na solubilidade de um gás em um líquido, pois o sal interage com uma ou mais espécies presentes no sistema,

alterando por exemplo a atividade dessa espécie e, portanto, a distribuição dos componentes nas fases. Para complementar esta avaliação, objetivou-se o desenvolvimento de um modelo de solvatação, considerando a formação de complexos entre as moléculas de sal e de solvente. Através deste modelo, pode-se verificar se a hipótese da ocorrência de formação de complexos de solvatação é viável, comparando dados experimentais com os obtidos pelo modelo.

O equipamento disponível para realizar os estudos experimentais é uma autoclave, a qual se encontra detalhada no Capítulo 5. Esta autoclave é um equipamento comercial de produção da firma americana LECO® Corporation.

Os dados experimentais, além de serem necessários nos projetos de equipamentos utilizados em processos de produção, também são importantes para melhorar os parâmetros disponíveis para o uso de equações de estado ou métodos de contribuição de grupos; utilizados na predição de grandezas físicas e do comportamento do equilíbrio de fases de sistemas multicomponentes.

1.3 – Sistemas e metodologia

Neste trabalho estudou-se a solubilidade do hidrogênio em quatro álcoois: metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol. Procurou-se escolher álcoois de cadeia normal, com número crescente de átomos de carbono, a fim de se avaliar também a influência do tamanho da cadeia carbônica sobre a solubilidade do hidrogênio.

Os sais utilizados nas medidas em sistemas com eletrólitos foram: cloreto de lítio (LiCl) e acetato de potássio (CH_3COOK). Foram testados sais de natureza diferente (um inorgânico e outro orgânico), porque sais inorgânicos apresentam uma solubilidade muito baixa em álcoois e assim, sua concentração máxima poderia não ter um efeito muito significativo sobre a solubilidade. No caso dos sistemas salinos, apenas metanol e etanol foram utilizados, já que o 1-propanol e 1-butanol apresentaram baixíssima solubilidade para ambos os sais selecionados.

O método experimental utilizado foi o método da pressão total, também conhecido como método do balanço material. Baseia-se em balanços materiais, medindo-se as quantidades dos componentes (solvente e soluto) colocados na autoclave, bem como os valores da temperatura, pressão e o volume do sistema no estado de equilíbrio. As equações que permitem calcular o valor da solubilidade são desenvolvidas a partir da relação de equilíbrio de fases entre a fase líquida e a fase gasosa. A escolha deste método experimental

baseia-se principalmente na praticidade de se poder realizar diversas medidas, em diferentes condições, com uma única carga de material, sem a necessidade de retirada de amostras das fases para análise. Procedimentos de retirada de amostras, principalmente em sistemas a altas pressões, são quase sempre críticos, pois podem perturbar o equilíbrio do sistema. A eliminação da etapa de amostragem facilita a realização de um número maior de experimentos em um tempo menor. Outra vantagem desse método é para uso em sistemas que envolvem substâncias tóxicas ou perigosas, além também, de sua rapidez.

O método do balanço material tem sido usado por diversos pesquisadores ***(Cukor e Prausnitz, 1972-a; Olson, 1977; Graaf et al., 1992 e Breman et al., 1994)***, apresentando excelentes resultados e uma crescente melhora nos métodos de cálculos, principalmente no que se refere às considerações sobre o efeito da pressão na fase líquida (fator de correção de Poynting) e nos modelos de equação de estado adotados. Essas melhorias, facilitadas pelos recursos computacionais atuais, permitem cálculos mais rápidos e uma análise mais aprofundada dos dados, permitindo obter valores confiáveis.

Capítulo 2

Solubilidade de gases em líquidos

2.1 – Introdução

A solubilidade de gases em líquidos tem sido constantemente estudada desde o início do século XIX, com o trabalho pioneiro de ***Henry (1803)*** sobre a solubilidade de gases em água a diferentes temperaturas e pressões. Desde então a quantidade de dados disponíveis sobre um grande número de sistemas aumentou consideravelmente, e também evoluíram os métodos experimentais e recursos analíticos e computacionais, que contribuíram para a melhoria da qualidade dos dados. Tudo isso permitiu o desenvolvimento de modelos para predição dos dados de solubilidade.

Entretanto ainda existem grandes lacunas a serem preenchidas, com relação a diversos sistemas, principalmente quando se trata de dados a altas temperaturas e altas pressões e outros solventes que não a água.

Existem nas indústrias químicas muitos processos a altas pressões que contêm gases supercríticos e líquidos apolares ou polares. No projeto de tais processos e dimensionamento dos equipamentos envolvidos, são necessários dados de solubilidade de gases na fase líquida. Exemplos desses processos são: recuperação de H_2 e N_2 do gás de refugo das plantas de amoníaco usando colunas de absorção a altas pressões ***(Lu et al., 1994)***, síntese do metanol em fase líquida a dois estágios ***(Liu et al., 1996)*** e processos envolvendo combustíveis fósseis pesados ***(Bender et al., 1984)***, entre outros.

Os dados experimentais da solubilidade gás-líquido ***(SGL)*** também são úteis no aprimoramento de modelos para predição da solubilidade, através do ajuste dos parâmetros dos modelos, a partir desses dados.

A fim de avaliar o atual estado da arte dos estudos sobre a solubilidade de hidrogênio em álcoois, procurando identificar assim, as lacunas existentes em relação às faixas de pressão e temperatura ainda não estudadas, foi feita uma revisão bibliográfica sobre este assunto.

Nesta revisão foram selecionados também trabalhos sobre a solubilidade de gases em líquidos a altas pressões, que não necessariamente envolvessem hidrogênio e álcoois, a fim de avaliar os métodos e técnicas experimentais mais utilizados na determinação da ***SGL*** (apresentados no Capítulo 3) e também o método termodinâmico aplicado aos estudos a altas pressões.

Neste capítulo são apresentados os resultados dessa revisão, contendo informações sobre trabalhos de pesquisa, divididos em três classes: sistemas a altas pressões, sistemas hidrogênio-álcool e sistemas salinos. São abordados também os diferentes modos de se

expressar a ***SGL***, bem como as equações termodinâmicas utilizadas na descrição e cálculo da solubilidade através da ***Lei de Henry***.

Conforme mencionado anteriormente, a solubilidade de gases em líquidos é um assunto constantemente estudado e como conseqüência disso, a literatura da área é muito vasta. Não foi objetivo dessa revisão bibliográfica realizar um compêndio abordando trabalhos clássicos da área. Para tal recomenda-se uma consulta às revisões realizadas por ***Markham e Kobe (1941), Battino e Clever (1966), Wilhelm et al. (1977) e Battino et al. (1984).***

2.2 – Modos de se expressar a solubilidade gás-líquido (SGL)

Antes de apresentar as diferentes maneiras pelas quais a ***SGL*** pode ser expressada, torna-se necessário definir o que se entende por solubilidade neste trabalho.

Segundo ***Treybal (1988)***, a solubilidade de um gás em um líquido é a concentração do gás, resultante do seu processo de dissolução na fase líquida, que ocorre quando uma certa quantidade desse gás é colocada em contato com o líquido e o sistema atinge o equilíbrio, a uma determinada pressão e temperatura. A solubilidade, em outras palavras, é então a medida da capacidade que uma substância (soluto) tem de se dissolver em outra (solvente), expressa pela concentração da solução saturada (em equilíbrio) da primeira na segunda, em condições determinadas de temperatura e pressão.

Freqüentemente ocorre uma dificuldade em se distinguir entre ***SGL*** e equilíbrio líquido-vapor ***(ELV)***. É geralmente aceito que a ***SGL*** trata do equilíbrio entre uma substância que é tipicamente um gás e outra que é tipicamente um líquido, tais como argônio e água respectivamente ***(Wilhelm, 1982)***. Neste trabalho, por se tratar das substâncias hidrogênio e álcoois, considera-se que é um caso de estudo da solubilidade gás-líquido.

Os diferentes modos de se expressar a ***SGL*** surgem da grande variedade de áreas científicas e tecnológicas com interesse nessa grandeza e que procuram apresentar seus resultados da maneira que melhor lhes convém. De um modo geral, as formas mais encontradas na literatura são apresentadas a seguir.

2.2.1 – Fração molar

A solubilidade em termos da fração molar do soluto na fase líquida, para um sistema binário por exemplo, é dada por:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad , \tag{2.1}$$

em que

n_i = número de moles do componente **i** ($n_i = m_i/PM_i$) na fase líquida,

m_i = massa do componente **i** na fase líquida,

PM_i = massa molar do componente **i**,

1 = solvente,

2 = soluto,

x_2 = fração molar do soluto.

Para evitar ambigüidades, especifica-se juntamente com a fração molar, a temperatura e a pressão (total do sistema ou parcial do gás), nas quais foi medida essa fração molar.

2.2.2 – Percentual em massa

Para um sistema binário, por exemplo, a solubilidade dada pelo percentual em massa em definida como:

$$C(\%) = 100\left(\frac{m_G}{m_G + m_L}\right) \quad , \tag{2.2}$$

em que

$C(\%)$ = percentual em massa do soluto na fase líquida,

m_G, m_L = massa do gás (G) e do líquido (L) na fase líquida, respectivamente.

Também nesse caso é imperativo que a pressão e temperatura consideradas na medida dos dados sejam especificadas.

2.2.3 – Solubilidade em massa

É o número de moles de gás dissolvido por grama de solvente quando a pressão parcial do gás é igual a 760 mmHg. Esse modo de se expressar a solubilidade, denotado por C_W, se relaciona com a fração molar do soluto através da seguinte equação:

$$x_2\ (pressão\ parcial\ de\ 1\ atm) = \frac{C_w PM_1}{1 + C_w PM_1} \quad . \tag{2.3}$$

2.2.4 – Solubilidade em moles por unidade de volume

Esse modo de se expressar a solubilidade é mais comum quando se trata de sistemas com soluções multicomponentes, pois nesses casos, a densidade da solução líquida às vezes não é conhecida e então a solubilidade é tomada como sendo o número de moles de gás por unidade de volume da solução líquida.

2.2.5 – Coeficiente de Ostwald

O coeficiente de Ostwald foi muito utilizado para expressar a solubilidade de gases em líquidos, mas atualmente há uma preferência geral dos pesquisadores para expressar a ***SGL*** na forma de fração molar do soluto na fase líquida; numa tentativa também de padronizar a forma de divulgação dos resultados.

Battino (1984) em uma revisão sobre esse coeficiente, faz uma discussão sob o ponto de vista histórico, em que são apresentadas quatro definições. Aqui será apresentada apenas a definição original, dada por Ostwald, que o descreveu como a razão entre o volume de gás absorvido e o volume do líquido absorvente puro a uma determinada temperatura e pressão total do sistema:

$$L = \left(\frac{V_G}{V_L} \right)_{equilíbrio} \quad , \tag{2.4}$$

em que

L = coeficiente de Ostwald,

V_G, V_L = volume do gás absorvido (G) e do líquido absorvente puro (L), respectivamente.

2.2.6 – Coeficiente de Bunsen

É definido como o volume de gás, em centímetros cúbicos, reduzido a 273,15 K e 1 atm de pressão, que é absorvido por unidade de volume de solvente, à temperatura do experimento, sob uma pressão parcial do gás de 1 atm.

Se for possível considerar o gás como sendo ideal e se a Lei de Henry for obedecida, então o coeficiente de Bunsen (α) é dado por:

$$\alpha = \frac{273,15}{T}\frac{V_G}{V_S} \quad , \tag{2.5}$$

em que

V_S = volume do solvente,

V_G = volume do gás absorvido (à temperatura e pressão total do sistema),

T = temperatura absoluta.

2.2.7 – Coeficiente de Kuenen

É conhecido como o volume de um gás, em centímetros cúbicos, reduzido a 273,15 K e 1 atm, dissolvido em 1 grama de solvente, à pressão parcial do gás de 1 atm. Difere do coeficiente de Bunsen apenas por se referir à quantidade de gás dissolvido por unidade de massa do solvente e não por unidade de volume. O coeficiente de Kuenen é proporcional à molalidade do gás e é designado pela letra *S*.

2.2.8 – Coeficiente de Raoult

É expresso em gramas de gás dissolvido em 100 cm^3 de solvente à temperatura do sistema e pressão parcial do gás a 760 mmHg. Alguns autores ***(Pray et al., 1952)*** utilizam uma variante desse coeficiente, considerando seu inverso, tomando o volume do gás em centímetros cúbicos, dissolvido por grama de solvente, à temperatura do sistema e pressão parcial do gás.

Após terem sido abordadas as diferentes maneiras de se expressar a solubilidade gás-liquido, são apresentadas no próximo item as equações termodinâmicas utilizadas para calcular essa solubilidade, utilizando a Lei de Henry, para soluções diluídas.

2.3 – Lei de Henry e efeitos da pressão e temperatura sobre a solubilidade gás-liquido

Em seu trabalho sobre a solubilidade de gases em água a diferentes temperaturas e pressões, ***Henry (1803)*** observou que essa solubilidade é geralmente proporcional à pressão parcial do gás na fase vapor, desde que essa pressão não seja muito grande. A equação que descreve essa observação é comumente conhecida como ***Lei de Henry (Prausnitz et al., 1986)***, dada por:

$$p_i = y_i P = k x_i \quad , \tag{2.6}$$

em que

p_i = pressão parcial do componente **i**,

y_i = fração molar do componente **i** na fase vapor,

P = pressão total do sistema,

x_i = fração molar do componente **i** na fase líquida,

k = constante de proporcionalidade.

A Eq. (2.6) é sempre uma boa aproximação quando a solubilidade e a pressão parcial do soluto são pequenas e quando a temperatura do sistema está bem abaixo da temperatura crítica do solvente. Observa-se então que essa definição da Lei de Henry tem aplicações bem restritas. Há casos em que mesmo a pressões parciais convenientemente baixas, alguns sistemas desviam significativamente dessa definição.

Devido às restrições da Eq. (2.6) é necessário modificar a Lei de Henry de modo a torná-la mais abrangente, a fim de utilizá-la nos cálculos do equilíbrio de fases a altas pressões e altas temperaturas, para se obter a solubilidade de gases em líquidos nestas condições. Essa modificação é feita utilizando-se a Termodinâmica Clássica. À medida em que a pressão aumenta, deve-se considerar as não-idealidades da fase vapor, acrescentando os coeficientes de fugacidade. Se a concentração do soluto também aumenta, então os coeficientes de atividade são inseridos, a fim de considerar a não idealidade da fase líquida. A

pressões altas, é preciso acrescentar também o fator de correção de Poynting, para considerar o efeito da pressão sobre a fase líquida.

A definição atual do coeficiente de Henry, que substitui a constante de proporcionalidade na Eq. (2.6) é dada por ***(Prausnitz et al., 1986; Wilhelm et al., 1977)***:

$$H_{2,1} = \lim_{x_2 \to 0} \frac{\hat{f}_2^L}{x_2} \quad , \tag{2.7}$$

em que

$H_{2,1}$ = coeficiente de Henry de um soluto (2) em um solvente (1),

$\hat{f}_2^L$ = fugacidade do componente 2 na fase líquida.

Toma-se a definição do coeficiente de Henry no limite da solubilidade do gás tendendo a zero (diluição infinita), pois nessas condições a Lei de Henry é válida. A Eq. (2.7) demonstra a suposição essencial da Lei de Henry, que a fugacidade do soluto é proporcional à sua fração molar na fase líquida. O coeficiente de Henry, que é a constante de proporcionalidade, não é uma função da composição, mas depende da temperatura e da pressão e também do par soluto-solvente.

Nos casos em que a pressão do sistema é alta, os efeitos sobre o coeficiente de Henry começam a ser mais significativos e por isso deve-se considerar como esse coeficiente depende da pressão.

Segundo ***Prausnitz et al. (1986)***, nos estudos de ***SGL*** e ***ELV***, entende-se por alta pressão, qualquer valor suficientemente grande de modo a ter um efeito apreciável sobre as grandezas termodinâmicas de todas as fases do sistema. Dependendo do sistema e da faixa de temperatura estudada, considera-se alta pressão valores na faixa de 2 a 100 MPa.

A dependência do coeficiente de Henry com a pressão é obtida a partir da seguinte equação ***(Smith e Van Ness, 1987)***:

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\overline{v}_i}{RT} \quad , \tag{2.8}$$

em que

R = constante universal dos gases ideais,

$\overline{v_i}$ = volume parcial molar do componente **i**,

$\hat{f}_i$ = fugacidade do componente **i**.

Considerando um sistema binário, composto de um soluto (2) e um solvente (1), no qual o primeiro pode ser considerado infinitamente diluído no segundo, sendo válida a Lei de Henry, aplicando-se a Eq. (2.7) na Eq. (2.8) chega-se a:

$$\left(\frac{\partial \ln H_{2,1}}{\partial P}\right)_T = \frac{\bar{v}_2^{\infty}}{RT} \quad , \tag{2.9}$$

em que

$\bar{v}_2^{\infty}$ = volume parcial molar do soluto, à diluição infinita.

Integrando a Eq. (2.9) entre um estado de referência tomado como a pressão de saturação do solvente (P_1^{sat}) e um estado à pressão real do sistema, tem-se a seguinte equação:

$$H_{2,1}(P,T) = H_{2,1}(P_1^{sat},T)\, exp \int_{P_1^{sat}}^{P} \frac{\bar{v}_2^{\infty}}{RT} dP \quad . \tag{2.9-a}$$

Combinando esta equação com as equações da fugacidade do soluto, em cada uma das fases (líquida e vapor) do sistema, pode-se escrever a seguinte equação que representa a igualdade das fugacidades do soluto nas duas fases consideradas:

$$y_2 \hat{\phi}_2 P = \gamma_2 x_2 H_{2,1}^{(P_1^{sat},T)}\, exp\left(\int_{P_1^{sat}}^{P} \frac{\bar{v}_2^{\infty}}{RT} dP\right) \quad , \tag{2.10}$$

em que

$\hat{\phi}_2$ = coeficiente de fugacidade do componente 2,

γ_2 = coeficiente de atividade do componente 2.

O termo exponencial na Eq. (2.10) é definido como ***Fator de Correção de Poynting.*** A Eq. (2.10) é chamada por ***Carroll (1991)*** de *"Lei de Henry completa"*. Para sistemas binários não reativos ela é aplicável para toda a faixa de composição. Essa forma não inclui simplificações e é válida também em regiões próximas ao ponto crítico do solvente. Entretanto ela é raramente usada nessa forma completa, sendo necessárias algumas simplificações a fim de reduzir a equação a uma forma mais fácil de se manipular. Estas

simplificações devem ser justificadas em relação à situação física do sistema sob consideração. Para o solvente, por analogia, pode-se escrever a seguinte equação:

$$y_1\hat{\phi}_1 P = \gamma_1 x_1 P_1^{sat}\phi_1^{sat}\, exp\left(\int_{P_1^{sat}}^{P}\frac{v_1^o}{RT}\,dP\right) \quad , \qquad (2.11)$$

em que o índice *sat* se refere à condição de saturação do solvente e v_1^o é o volume molar do solvente puro à P e T do sistema. Na Eq. (2.11) o estado de referência é o do componente puro a P *e* T do sistema.

Quando a pressão total é aproximadamente igual à pressão de vapor do solvente ou então quando o sistema se encontra na faixa de pressões baixas, o fator de correção de Poynting é aproximadamente igual a 1. Nesse caso, a Eq. (2.10) se reduz à chamada *"Lei de Henry Estendida"*, dada pela seguinte equação:

$$y_2\hat{\phi}_2 P = \gamma_2 x_2 H_{2,1} \qquad (2.12)$$

Esta forma da equação é mais útil para gases que exibem uma solubilidade maior, mesmo a baixas pressões, tal como o sistema amoníaco-água.

Se o soluto apresenta solubilidade bem baixa, então seu coeficiente de atividade aproxima-se de 1 (considerando a convenção assimétrica na normalização dos coeficientes de atividade – ***Prausnitz et al., 1986***), mesmo a altas pressões. Além disso, se for considerado que o volume parcial molar do soluto à diluição infinita independe da pressão, então a Eq. (2.10) se reduz à seguinte forma:

$$y_2\hat{\phi}_2 P = x_2 H_{2,1}\, exp\left(\frac{\bar{v}_2^{\infty}\left(P - P_1^{sat}\right)}{RT}\right) \qquad (2.13)$$

A Eq. (2.13) é conhecida como *"Lei de Krichevsky-Henry"*. Ela é útil para sistemas tais como nitrogênio-água, no qual a solubilidade permanece baixa, mesmo a altas pressões. Rearranjando a Eq. (2.13), chega-se à seguinte expressão:

$$ln\left(\frac{\hat{f}_2^V}{x_2}\right) = ln\,H_{2,1} + \frac{\bar{v}_2^{\infty}\left(P - P_1^{sat}\right)}{RT} \quad , \tag{2.14}$$

conhecida como *"Equação de Krichevsky-Kasarnovsky"*. Esta equação tem sido usada por diversos autores em trabalhos de pesquisa de solubilidade de gases em líquidos (***Darwish et al., 1994; Jan et al., 1994; Brunner, 1979; O'Sullivan e Smith, 1970 e Prausnitz, 1963,*** entre outros), principalmente pela sua facilidade em se obter graficamente o valor do coeficiente de Henry, através da interseção das retas representando isotermas em um gráfico de $ln\left(\frac{\hat{f}_2^V}{x_2}\right)$ *vs.* $\left(P - P_1^{sat}\right)$, através das quais se obtém o valor de $lnH_{2,1}$. A inclinação da reta fornece o valor de $\bar{v}_2^{\infty}/RT$.

Basset e Dodé (1936) por exemplo, realizaram estudos da solubilidade do nitrogênio em água a 18°C e pressões até 4320 atm e utilizaram a equação de *Krichevsky-Kasarnovsky*. Mesmo a essa pressão, a solubilidade foi pequena e esta equação pôde ser aplicada.

Segundo ***Prausnitz (1963)***, essa equação foi usada também com sucesso para representar dados de solubilidade do hidrogênio em hidrocarbonetos, de hidrocarbonetos leves em água e de hélio em nitrogênio liquefeito e metano.

Existem duas simplificações principais na equação de *Krichevsky-Kasarnovsky*. A primeira é a de que o volume parcial molar do soluto à diluição infinita é constante e a segunda, que o coeficiente de atividade é igual à unidade.

Líquidos são bem incompressíveis, de modo que o volume específico de um líquido é pouco afetado pela pressão. Assim, a suposição de que o volume parcial molar à diluição infinita também não é muito afetado pela pressão também é aceitável. Supondo então ser ele um valor constante, não acarreta em erros muito grandes, mesmo sobre uma faixa grande de pressão. Por outro lado, os coeficientes de atividade tornam-se importantes, mesmo a baixas concentrações. Deve-se então atentar para esta simplificação, de modo a evitar erros muito significativos.

Nos casos em que há desvios significativos do coeficiente de atividade, em relação à unidade, então eles devem ser incorporados à equação de *Krichevsky-Kasarnovsky*. Para tal é necessário o uso de um modelo de coeficientes de atividade. Um modelo simples, porém adequado e bastante utilizado, é a equação de **Margules a dois sufixos**. Aplicando-se este

modelo e utilizando a convenção assimétrica para normalização dos coeficientes de atividade, a Eq. (2.14) pode ser modificada, fornecendo a seguinte expressão ***(Carroll, 1991)***:

$$ln\left(\frac{\hat{f}_2^V}{x_2}\right) = ln\,H_{2,1} + \frac{A\left(x_1^2 - 1\right)}{RT} + \frac{\bar{v}_2^{\infty}\left(P - P_1^{sat}\right)}{RT} \tag{2.15}$$

A Eq. (2.15) é conhecida como *"Equação de Krichevsky-Ilinskaya"*, sendo A o parâmetro da equação de Margules. Sua aplicação é mais difícil que a Eq. (2.14), porém ela se estende a uma faixa maior de solubilidade. Utilizando-se modelos mais avançados para o coeficiente de atividade, essa faixa pode se estender ainda mais.

Um método de se aplicar a Eq. (2.15) é obter o valor do volume parcial molar à diluição infinita a partir de medidas volumétricas e então construir um gráfico de $ln\left(\frac{\hat{f}_2^V}{x_2}\right) - \frac{\bar{v}_2^{\infty}\left(P - P_1^{sat}\right)}{RT}$ *vs.* $\left(x_1^2 - 1\right)$. A partir da inclinação e da interseção deste gráfico, obtém-se A e $H_{2,1}$, respectivamente.

A equação de *Krichevsky-Ilinskaya* é especialmente útil para soluções de gases leves, tais como hélio e hidrogênio, em solventes líquidos nos quais a solubilidade é apreciável. ***Orentlicher e Prausnitz (1964)*** utilizaram essa equação para correlacionar dados de solubilidade do hidrogênio em solventes criogênicos a altas pressões (aproximadamente até 100 bar). ***Gibbs e Van Ness (1971)*** demonstraram que para o sistema dióxido de carbono-água, a equação de *Krichevsky-Ilinskaya* fornece resultados melhores que os obtidos com a equação de *Krichevsky-Kasarnovsky*. ***Bender et al. (1984)*** apresentam um estudo da termodinâmica da solubilidade de gases em líquidos, no qual se estabelece uma relação entre uma equação de estado e um modelo de coeficientes de atividade. Utilizando-se a equação de *Krichevsky-Ilinskaya*, foram obtidas expressões do parâmetro A e do volume parcial molar do soluto à diluição infinita, em função dos parâmetros das equações de estado testadas (Redlich-Kwong e Peng-Robinson).

Uma outra forma da Lei de Henry é obtida considerando-se ambas as fases ideais. Isso implica dizer que os coeficientes de atividade e fugacidade do soluto são iguais a um. Então chega-se à seguinte equação:

$$y_2 P = x_2 H_{2,1} \tag{2.16}$$

A Eq. (2.16) é uma expressão matemática para a denominada *"Lei de Henry tradicional"*. Esta é a forma que se associa quando se menciona a Lei de Henry. Ela se aplica a pressões totais de até 200 kPa e a concentrações de líquido em torno de 1% em mol ($x_2 = 0{,}01$). A pressões mais altas é necessário incluir o coeficiente de fugacidade do soluto na fase vapor e a concentrações mais altas na fase líquida, torna-se importante considerar o coeficiente de atividade, conforme mencionado anteriormente.

Para um único soluto, quando se considera que o solvente não é volátil, a forma tradicional da Lei de Henry pode ser reduzida à chamada *"Lei de Henry simplificada"*, dada por:

$$P = x_2 H_{2,1} \tag{2.17}$$

A Tabela 2.1 apresenta um resumo das diferentes formas da Lei de Henry apresentadas neste item, contendo também suas restrições aproximadas.

Tabela 2.1 – Resumo das diferentes formas da Lei de Henry.

Denominação	Expressão	Restrições de aplicação
Lei de Henry completa	$y_2\hat{\phi}_2 P = \gamma_2 x_2 H_{2,1}\, exp\left(\int_{P_1^{sat}}^{P} \frac{\bar{v}_2^{\infty}}{RT} dP\right)$	nenhuma
Lei de Henry Estendida	$y_2\hat{\phi}_2 P = \gamma_2 x_2 H_{2,1}$	$P < 1000$ kPa
Lei de Krichevsky-Henry	$y_2\hat{\phi}_2 P = x_2 H_{2,1}\, exp\left(\frac{\bar{v}_2^{\infty}\left(P - P_1^{sat}\right)}{RT}\right)$	$x_2 < 0{,}01$
Krichevsky-Kasarnovsky	$ln\left(\frac{\hat{f}_2^V}{x_2}\right) = ln H_{2,1} + \frac{\bar{v}_2^{\infty}\left(P - P_1^{sat}\right)}{RT}$	$x_2 < 0{,}01$
Krichevsky-Ilinskaya	$ln\left(\frac{\hat{f}_2^V}{x_2}\right) = ln H_{2,1} + \frac{A\left(x_1^2 - 1\right)}{RT} + \frac{\bar{v}_2^{\infty}\left(P - P_1^{sat}\right)}{RT}$	$x_2 < 0{,}10$
Lei de Henry tradicional	$y_2 P = x_2 H_{2,1}$	$x_2 < 0{,}01$ e $P < 200$ kPa
Lei de Henry simplificada	$P = x_2 H_{2,1}$	$x_2 < 0{,}01$; $y_1 \approx 0$ e $P < 200$ kPa

Fonte: *Carroll (1991).*

Os efeitos da temperatura sobre a solubilidade de um gás não podem ser generalizados. Há casos em que aumentando-se a temperatura a solubilidade também aumenta e há outros em que ocorre o inverso. Esses efeitos podem ser esclarecidos através de grandezas termodinâmicas do sistema em questão.

O conhecimento do comportamento da solubilidade em relação à temperatura do sistema é importante para se determinar a entalpia e entropia parcial molar do soluto gasoso na fase líquida. Assim, o efeito da temperatura sobre a solubilidade pode fornecer informações quanto à variação da entropia e entalpia de solução.

Para casos simples nos quais o solvente é essencialmente não volátil e a solubilidade é suficientemente pequena de modo a tornar o coeficiente de atividade do soluto independente da fração molar, ***Prausnitz et al. (1986)*** apresentam equações que permitem avaliar o efeito da temperatura sobre a solubilidade, associado à variação de entalpia e entropia da solução. Estas equações são dadas por:

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial 1/T}\right)_P = -\frac{\Delta\bar{h}_2}{R} \quad , \tag{2.18}$$

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial \ln T}\right)_P = \frac{\Delta\bar{s}_2}{R} \quad , \tag{2.19}$$

em que

$\Delta\bar{h}_2 = \bar{h}_2^L - h_2^G$ = entalpia de solução do soluto (2),

$\Delta\bar{s}_2 = \bar{s}_2^L - s_2^G$ = entropia de solução do soluto (2),

$\bar{h}_2^L, \bar{s}_2^L$ = entalpia parcial molar e entropia parcial molar do componente 2, respectivamente, na fase líquida à temperatura do sistema,

h_2^G, s_2^G = entalpia molar e entropia molar do soluto na fase gasosa, à temperatura do sistema.

Para o caso em que o soluto (gás) se encontra infinitamente diluído na fase líquida, pode-se escrever:

$$\left(\frac{\partial H_{2,1}}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta\bar{h}_2^{\infty}}{RT^2} \quad , \tag{2.20}$$

em que

$\Delta\bar{h}_2^{\infty} = \bar{h}_2^{L\infty} - h_2^G$ = entalpia de solução com o soluto infinitamente diluído.

As Eqs. (2.18) a (2.20) são bastante úteis quando se dispõe de dados experimentais tomados a pressão constante, a várias temperaturas.

Alguns exemplos de trabalhos experimentais que utilizaram as equações acima para correlacionar os dados de modo a obter as grandezas termodinâmicas de solução são:

- ***Himmelblau (1960)*** que determinou o calor de solução de gases (N_2, H_2, O_2, He, CH_4 e Xe) em água, de 273,15 K a temperaturas próximas do ponto crítico da água e a baixas pressões.
- ***Orentlicher e Prausnitz (1964)*** que levantaram dados do calor de solução, através de medidas da variação da entalpia parcial molar do hidrogênio na solução líquida à diluição infinita, para sistemas contendo hidrogênio como soluto e solventes criogênicos, entre os quais estavam: Ar, CO, N_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, C_3H_6 e C_6H_{14}.
- ***Cukor e Prausnitz (1972-a)*** realizaram estudos sobre a solubilidade do hidrogênio, metano e etano nos seguintes solventes: hexadecano, bicicIohexil e difenilmetano. Levantaram dados do calor de solução a 325, 400 e 450 K.
- ***Lee et al. (1973)*** desenvolveram expressões analíticas para calcular a entalpia e entropia de mistura de sistemas contendo hidrocarbonetos e gases inorgânicos dissolvidos.
- ***Katayama e Nitta (1976)*** calcularam a entropia de solução, para sistemas contendo hidrogênio e nitrogênio dissolvidos em álcoois e n-hexano, de 213,15 a 298,15 K.
- ***Wilhelm et al. (1977)*** apresentam valores da variação de entropia e entalpia molar de solução e também da variação de energia livre de Gibbs parcial molar e da capacidade calorífica parcial molar, de diversos solutos gasosos em água, a 283,15; 298,15; 313,15 e 328,15 K à pressão parcial do gás igual a 1 atm. Essas grandezas termodinâmicas puderam ser obtidas a partir da relação entre a solubilidade do gás e a temperatura à pressão constante.

Encerrando este item, será abordado superficialmente um método para se calcular a solubilidade de gases em líquidos, conhecido como *"Teoria da Partícula Escalonada"* (***"Scaled Particle Theory"***), que está relacionado com o trabalho reversível necessário para introduzir uma partícula esférica de uma espécie 2 em um fluido denso contendo partículas esféricas da espécie 1.

Segundo essa teoria, a energia livre de Gibbs parcial molar para dissolver um soluto em um líquido, pode ser dividida em duas partes: a primeira é o trabalho necessário para criar uma cavidade no solvente, a fim de introduzir uma molécula de soluto; a segunda é a energia de interação entre o soluto dissolvido e o solvente que o envolve. A entropia de interação é desprezada ***(Schaffer e Prausnitz, 1981)***.

A *Teoria da Partícula Escalonada* é uma forma particular da teoria da perturbação ***(Gmehling et al., 1979 e Cukor e Prausnitz, 1972-b)*** que utiliza resultados de sistemas constituídos de esferas rígidas (sem forças atrativas) como ponto de partida. Supõe-se que todas as moléculas são rígidas e que os graus de liberdade internos da molécula (rotação e vibração) não se alteram no processo de diluição. Esta suposição é razoável apenas para moléculas esféricas pequenas ***(Prausnitz et al., 1986)***. Devido a este fato esta teoria não foi aplicada nos cálculos de solubilidade deste trabalho, por considerar-se que as moléculas de álcool eram grandes o suficiente para contrariar a suposição básica adotada.

A expressão obtida a partir dessa teoria, que correlaciona as duas partes da energia livre de Gibbs parcial molar com o coeficiente de Henry é dada pela seguinte equação:

$$ln\frac{H_{2,1}v_1}{RT} = \frac{\overline{g}_c}{RT} + \frac{\overline{g}_i}{RT} \quad , \tag{2.21}$$

em que

$\overline{g}_c$ = energia livre de Gibbs parcial molar (trabalho) requerida para formar um mol de cavidade no solvente,

$\overline{g}_i$ = energia livre de Gibbs parcial molar de interação entre o soluto contido na cavidade e as moléculas de solvente que o circundam,

v_1 = volume molar do solvente líquido.

Os valores das componentes da energia livre de Gibbs parcial molar são obtidos a partir de equações que contêm parâmetros relacionados às propriedades das moléculas do solvente e do soluto, tais como: momento dipolar (μ), polarizabilidade (α), parâmetro de interação característico do par soluto-solvente (ε), diâmetro da molécula (σ). Além dessas grandezas, as equações também são dadas em função do número de Avogadro (N_A), da constante de Boltzmann (κ) e do número de densidade do solvente (ρ), definido pelo número de moléculas por unidade de volume.

Schulze e Prausnitz (1981) aplicaram a *Teoria da Partícula Escalonada* para calcular a solubilidade de gases (Ar, CO_2, He, H_2, CH_4, Ne, N_2, O_2 e Xe) em água, de 273,15 a 573,15 K. Para utilizar a Eq. (2.21) eles necessitaram inicialmente de dados volumétricos e de pressão de vapor precisos para a água e também de dados conhecidos de solubilidade dos sistemas a serem estudados. Esses dados são necessários para estimar os parâmetros e a partir deles poder calcular a solubilidade em faixas de temperatura ainda não cobertas experimentalmente. Este também foi um outro fator limitante para uso nos sistemas estudados neste trabalho, pois os dados de solubilidade de hidrogênio em álcoois são ainda muito restritos.

A *Teoria da Partícula Escalonada* é necessariamente limitada a gases que não reagem com o solvente. Quando ocorre algum tipo de reação os valores calculados para o coeficiente de Henry apresentam desvios muito altos. Apesar de ser um base útil para se correlacionar dados de solubilidade é preciso cuidado ao se utilizar essa teoria, pois há uma grande diferença entre as suposições da teoria e a realidade física. Essa diferença é parcialmente reduzida, sendo absorvida nos parâmetros ajustáveis, ao custo de uma realidade física menos plausível ***(Schulze e Prausnitz, 1981).***

2.4 – Solubilidade de gases em líquidos

Conforme mencionado na introdução deste capítulo, durante a revisão bibliográfica realizada para este trabalho, procurou-se por artigos relativos às seguintes áreas: solubilidade gás-líquido a altas pressões, solubilidade do hidrogênio em álcoois e estudos envolvendo sistemas contendo eletrólitos. Em alguns trabalhos é possível encontrar essas áreas combinadas entre si.

Neste item são apresentados alguns trabalhos selecionados a partir dessa revisão, separados nas três áreas mencionadas, fornecendo informações sobre faixa de temperatura e pressão estudadas e também sobre os componentes do sistema.

2.4.1 – Solubilidade gás-líquido de sistemas diversos a altas pressões

Muitos trabalhos relacionados ao estudo da solubilidade de gases em líquidos em sistemas a altas pressões surgiram da preocupação com o uso racional da energia global, que foi responsável por esforços no sentido de se desenvolver processos para produzir combustíveis líquidos alternativos, tais como os derivados do carvão mineral. Em tais

processos, múltiplas fases fluidas estão presentes em quase todos os estágios de preparo da matéria-prima para alimentação, reações de conversão e separação dos produtos.

Por exemplo, no processo de gaseificação do carvão mineral, durante os estágios iniciais da dissolução do carvão em um solvente reciclado, derivado do próprio carvão, muitos gases leves são produzidos. O reator no qual ocorre esta gaseificação opera a altas pressões. O estudo da solubilidade desses gases no solvente é necessário para o projeto e operação desses reatores.

Estudos da solubilidade de gases leves em hidrocarbonetos pesados também são interessantes para as indústrias de processamento de produtos derivados do petróleo, processos utilizando fluidos supercríticos, recuperação de solventes e também estudo de processos para aumentar a recuperação de petróleo em depósitos subterrâneos. Neste campo petroquímico e da química do carvão, destacam-se os seguintes trabalhos aplicados a processos a altas pressões:

- ***Orentlicher e Prausnitz (1964):*** dados sobre a solubilidade de hidrogênio em solventes criogenados , de 68 a 445 K e de 1 a 110 bar.
- ***Brunner et al. (1974):*** realizaram determinações experimentais da composição das fases em equilíbrio (líquido e vapor), do sistemas n-heptano – nitrogênio, metilciclohexano – nitrogênio e metilciclohexano – n-heptano – nitrogênio, cobrindo pressões na faixa de 50-400 bar e temperaturas de 453,15 a 498,15 K.
- ***Olson (1977):*** realizou estudos da solubilidade do nitrogênio, argônio, metano e etano em óxido de etileno, que é um importante componente inicial na produção de derivados químicos; na faixa de 2 a 20 bar e a temperaturas de 273,15; 298,15 e 323,15 K.
- ***Sebastian et al. (1980):*** apresentaram dados da solubilidade do hidrogênio em n-decano em temperaturas na faixa de 463 a 583 K e pressões entre 20 e 250 bar.
- ***Barclay et al. (1982):*** foram realizados estudos sobre o equilíbrio de fases do sistema etano-etileno, a baixas temperaturas (198,15 a 278,15 K) e pressões até 70 bar.
- ***Bender et al. (1984):*** estudos sobre a solubilidade do hidrogênio em etilenodiamina de 10 a 100 bar e 305,15 a 438,15 K e do metano em hexano (2 a 40 bar e 305,15 a 473,15 K).
- ***Weber et al. (1984):*** levantaram dados sobre a solubilidade de sistemas ternários compostos de nitrogênio, dióxido de carbono e metanol, para temperaturas na faixa de 223,15 a 300,15 K e pressões de 3 a 180 bar.

- ***Myers e Myers (1988):*** apresentaram um estudo para a predição de solubilidade de gases formados pela mistura de dois solutos em um solvente líquido a altas pressões (20 a 250 bar), a diferentes temperaturas, dependendo do sistema. Os solutos estudados foram: hidrogênio, metano, dióxido de carbono e monóxido de carbono. Os solventes foram: 1-metilnaftaleno; eteno e propano.

- ***Suzuki et al.* (1990):** estudaram o equilíbrio líquido-vapor de um sistema de 10 componentes – H_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH e n-C_3H_7OH – com a finalidade de projetar um sistema de processo de separação, visando aplicação no processo de produção de álcoois (C1 a C6) a partir do gás de síntese. Foram levantados dados a 313,4 e 333,4 K, na faixa de pressão de 80 a 170 bar.

- ***Staby e Mollerup (1993):*** apresentaram uma revisão sobre trabalhos relativos à solubilidade de dióxido de carbono em álcoois diversos, envolvendo faixas variadas de temperatura e pressão.

- ***Darwish et al. (1994):*** estudo da solubilidade do metano em benzeno, naftaleno, fenantreno e pireno a temperaturas de 323 a 433 K e pressões até 113 bar.

- ***Lentz e Weber (1994):*** realizaram estudos das grandezas *P, V, T, x* do equilíbrio de fases do sistema metano-amoníaco, medindo cinco isotermas de 273,15 a 373,15 K a pressões de 75 a 2000 bar.

- ***Gainar e Anitescu (1995):*** estudaram a solubilidade de dióxido de carbono, nitrogênio e hidrogênio em uma solução de dimetiléter polietileno glicóis, cobrindo a faixa de 4-42 bar e 298,15-333,15 K.

Estudos recentes envolvendo reatores trifásicos (*"slurry reactors"*) contribuíram muito para a formação de um banco de dados sobre a solubilidade de gases em líquidos a altas pressões. Dois exemplos importantes de processos nos quais são aplicados reatores trifásicos são: **síntese Fischer-Tropsch** e **síntese do metanol.** Alguns trabalhos envolvendo sistemas relacionados com estes processos são responsáveis por um grande número de dados de solubilidade de gases em líquidos a altas pressões e são apresentados a seguir:

- ***Wainwright et al. (1987):*** realizaram estudos da solubilidade do hidrogênio em diversos álcoois e ésteres, a 291 K e pressões até 50 bar.

- ***Chou e Chao (1989):*** apresentaram uma correlação para a solubilidade dos gases constituintes do gás de síntese em n-parafinas e cêras, de 373,15 a 573,15 K e de 10 a 50 bar.

- ***Chou e Chao (1992):*** pesquisaram a solubilidade dos componentes do gás de síntese (H_2 e CO) e dos produtos gasosos (CO_2, CH_4, C_2H_6 e C_2H_4) em parafinas SASOL (South Africa Synthetic Oil), utilizados em um reator de síntese Fischer-Tropsch, na faixa de 10 a 50 bar e de 473 a 573 K.

- ***Graaf et al. (1992):*** estudaram a solubilidade de CO, CO_2, H_2, CH_3OH e H_2O em hexadecano, octadecano, esqualeno e benzofenona, na faixa de 293 a 573 K e de 1 a 90 bar.

- ***Breman et al. (1994):*** levantaram a solubilidade gás-líquido dos solutos CO, CO_2, H_2, H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH, 1-C_3H_7OH, 1-C_4H_9OH, 1-$C_5H_{11}OH$ e 1-$C_6H_{13}OH$ nos solventes tetraetileno glicol, fenantreno, hexadecano, 1-hexadecanol e octacosano na faixa de temperatura de 293 a 553 K e pressões até 55 bar.

- ***Liu et al. (1996):*** mediram a solubilidade do hidrogênio em metanol e formiato de metila, utilizado no processo de síntese do metanol em fase líquida a dois estágios. O primeiro estágio é a carbonilação do metanol a formiato de metila, utilizando monóxido de carbono e o segundo estágio consiste da hidrogenólise do formiato com hidrogênio para produzir metanol. O conhecimento da solubilidade do CO e do H_2 no metanol e no formiato de metila é importante para avaliar o efeito do processo de transferência de massa na reação do processo, pois este pode ser responsável pelo controle da reação. Os estudos foram realizados na faixa de 293,15 a 313,15 K e pressões até 17 bar.

2.4.2 – Solubilidade gás-líquido dos sistemas hidrogênio-álcool

Os sistemas constituídos por hidrogênio e álcool são estudados neste trabalho, em que se procurou avaliar a solubilidade do gás no solvente líquido. Foi realizada uma pesquisa bibliográfica buscando informações sobre esses sistemas, a fim de verificar as faixas de temperatura e pressão já estudadas para os sistemas binários propostos, não restringindo a pesquisa apenas a trabalhos a altas pressões.

Neste item são apresentadas as referências encontradas e as condições estudadas. A partir das informações aqui apresentadas é possível inferir sobre o papel dos dados experimentais levantados neste trabalho, no sentido de ampliar as informações disponíveis atualmente sobre a solubilidade do hidrogênio em álcoois.

- ***Lannung (1930):*** obteve dados da solubilidade do hidrogênio em metanol e etanol, à pressão de 1bar, na faixa de 288 a 310 K.

- ***Frolich et al. (1931):*** apresentaram resultados experimentais para a solubilidade de gases (H_2, N_2, O_2 e CH_4) em diversos solventes, sempre a 298 K. Especificamente para os sistemas H_2-CH_3OH e H_2-isopropanol foram levantados dados a pressões até 185 bar. Os resultados são apresentados num gráfico do coeficiente de Ostwald em função da pressão.

- ***Michels et al. (1953):*** realizaram medidas do equilíbrio de fases do sistema metanol-hidrogênio a 298, 323, 348 e 373 K, de 80 a 800 bar.

- ***Katayama e Nitta (1976):*** realizaram estudos da solubilidade do hidrogênio e nitrogênio em metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol e n-hexano; à pressão atmosférica e em temperaturas de 213,15 a 298,15 K, para uso em colunas de absorção e dessorção.

- ***Brunner (1979):*** este trabalho é um dos mais completos sobre a solubilidade de hidrogênio em álcoois, envolvendo dados a altas pressões. Foram realizados estudos com os seguinte álcoois, 1-2-etanodiol; 1-propanol; 2-propanol; 2-metoxietanol; 1-butanol; 2-metil-1-propanol; 2-butanol; 2-etoxietanol, 1-pentanol; 1-hexanol; 2-butoxietanol e 2-etil-1-hexanol. Os dados experimentais foram obtidos em três temperaturas diferentes: 298,15; 323,15 e 373,15 K, a pressões até 100 bar.

- ***Radhakrishnan et al. (1983):*** estudaram a solubilidade do hidrogênio em nitrobenzeno e em metanol e também em soluções desses componentes, na faixa de temperatura de 298 a 343 K a pressões parciais de hidrogênio até 60 bar. Foi obtido também o calor de solução.

- ***Choudhary et al. (1986):*** apresentaram dados sobre a solubilidade do hidrogênio em metanol e em soluções contendo metanol e espécies presentes no processo de hidrogenação do o-nitrofenol. Os estudos experimentais cobriram a faixa de 293,15 a 328,15 K e pressões de 4 a 21 bar.

- ***Wainwright et al. (1987):*** estudaram a solubilidade do H_2 em álcoois (metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol) e ésteres, à temperatura de 291,15 K e pressões até 50 bar.

- ***Lu et al. (1994):*** levantaram dados de solubilidade do nitrogênio e hidrogênio em 1-octanol na faixa de temperatura de 273,15 a 318,15 K e pressões até 85 bar. Esses dados de solubilidade são úteis no processo de recuperação dos gases mencionados, oriundos do gás de refugo das plantas de amoníaco, por adsorção a altas pressões.

- ***Koneripalli et al.(1994):*** obtiveram dados sobre a solubilidade de gases (CO_2, CH_4, CO, N_2 e H_2) em metanol e etanol em três temperaturas diferentes, 328, 378 e 428 K, em pressões até 50 bar. Apresentam também uma equação para correlação da solubilidade em função da pressão parcial do gás no equilíbrio. Esta equação utiliza coeficientes específicos para cada temperatura na qual foram realizados os experimentos.

- ***Gainar e Anitescu (1995):*** apresentam dados da solubidade do nitrogênio, dióxido de carbono e hidrogênio em dimetiléter polietileno glicóis de 298,15 a 333,15 K e pressões na faixa de 4 a 42 bar.

- ***Liu et al. (1996):*** dados da solubilidade do hidrogênio em metanol e em formiato de metila, de 293,15 a 413,15 K e pressões até 15 bar.

- ***Purwanto et al. (1996):*** mediram a solubilidade do hidrogênio em água, etanol, acetona, acetonitrila, 1-octeno e solução de etanol-água na faixa de 298 a 323 K e pressões de 3 a 20 bar. Neste artigo os autores ressaltam que existem alguns dados de solubilidade do H_2 em água e etanol nas condições ambientais, mas que dados a altas pressões e altas temperaturas ainda são muito limitados.

- ***Pardo et al. (1995):*** estudos sobre a solubilidade de 15 gases apolares, sendo eles He, Ne, Ar, Kr, Xe, H_2, D_2, N_2, O_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, CF_4, SF_6 e CO_2 em 1-butanol de 263,15 a 303,15 K à pressão parcial do gás igual a 1 bar.

- ***Pardo et al. (1996):*** dados sobre a solubilidade de gases apolares, inclusive o hidrogênio, em 2-metil-1-propanol, de 263,15 a 303,15 K à pressão parcial do gás igual a 1 bar.

- ***Pardo et al. (1997):*** realizaram estudos da solubilidade de diversos gases apolares (entre os quais o hidrogênio) em 2-butanol de 263,15 a 303,15 K a pressão parcial do gás de 1bar.

A Tabela 2.2 apresenta um resumo do levantamento bibliográfico realizado sobre a solubilidade do hidrogênio nos álcoois estudados neste trabalho (metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol), incluindo as faixas de temperatura e pressão estudadas pelos diversos autores.

Tabela 2.2 – Levantamento bibliográfico sobre a solubilidade do hidrogênio em álcoois.

Referência	Álcoois	Faixa de temperatura (Kelvin)	Faixa de Pressão (bar)
Lannung (1931)	C1, C2	288 – 310	1
Frolich et al. (1931)	C1	298	1 – 185
Michels et al. (1953)	C1	298 – 373	80 – 800
Katayama e Nitta (1976)	C1, C2, C3, C4	213 – 298	1
Brunner (1979)	C3, C4	298 – 373	1 – 100
Radhakrishnan et al. (1983)	C1	298 – 343	1 – 60
Choudary et al. (1986)	C1	293 – 328	4 – 21
Wainwright et al. (1987)	C1, C2, C3, C4	291	1 – 50
Koneripalli (1994)	C1, C2	328 – 428	1 – 50
Pardo et al. (1995)	C4	263 – 303	1
Liu et al. (1996)	C1	293 – 413	1 – 15
Purwanto et al. (1996)	C2	298 – 323	3 – 20

C1 = metanol, C2 = etanol, C3 = 1-propanol e C4 = 1-butanol.

2.4.3 – Solubilidade de gases em líquidos em sistemas contendo eletrólitos

O terceiro campo para o qual se direcionou a revisão bibliográfica, conforme mencionado anteriormente, foi o de trabalhos sobre a solubilidade de gases em líquidos, em sistemas contendo eletrólitos.

Sistemas salinos têm um estudo ainda muito restrito, mesmo a baixas pressões, tendo suas maiores aplicações nos processos de destilação extrativa e/ou azeotrópica, nos processos de extração líquido-líquido, nos quais o sal melhora o desempenho do extratante e em processos de cristalização para recuperação de sais de correntes aquosas.

No campo de pressões elevadas, os estudos envolvendo sistemas que contêm eletrólitos estão voltados principalmente para a área geológica e de extração de gás natural de reservas minerais. A solubilidade do gás natural em soluções de salmoura é um dado importante para estimar o tamanho da reserva de gás, bem como as condições de formação/dissociação de hidratos de metano *in situ* e também a tensão interfacial do sistema hidrocarboneto-salmoura. Segundo ***Gao et al. (1997)***, dados de solubilidade a altas pressões e temperaturas elevadas para sistemas aquosos contendo eletrólitos, são raros. Para sistemas não aquosos, estes dados são ainda mais raros.

Foram selecionados trabalhos sobre sistemas contendo eletrólitos que apresentassem algum ponto em comum com os sistemas aqui estudados, ou seja, que fossem a altas pressões e/ou que contivessem alguns dos componentes utilizados nos experimentos (hidrogênio e/ou álcool). Dessa forma, pôde-se avaliar melhor os sistemas já estudados, que possuem alguma semelhança com os que se pretende estudar.

Os artigos selecionados são apresentados a seguir:

- ***O'Sullivan e Smith (1970):*** publicaram dados sobre a solubilidade e volume parcial molar do nitrogênio e metano em água e em soluções aquosas de cloreto de sódio, de 323,15 a 398,15 K e pressões de 100 a 600 bar. Estes dados são importantes no campo físico-químico e geoquímico pois ambos os gases ocorrem naturalmente associados à soluções de salmoura na crosta terrestre e são transportados na forma de solução em lençóis subterrâneos, de regiões de alta para baixa pressões.
- ***Galan et al. (1980):*** levantaram dados sobre os sistemas etanol-água, saturados com brometo de estrôncio, nitrato de bário e nitrato de estrôncio, visando a quebra do azeótropo existente neste sistema. Foi medido o ponto de ebulição da solução a aproximadamente 0,93 bar para diferentes composições da solução saturada com o sal.

- ***Natarajan e Srinivasan (1980):*** avaliaram o efeito do nitrato de sódio sobre o equilíbrio líquido-vapor do sistema metanol-água, à pressão atmosférica, utilizando diferentes concentrações de sal.
- ***Hála (1983):*** desenvolveu um método para caracterizar quantitativamente o equilíbrio líquido-vapor em sistemas contendo eletrólitos (incluindo sistemas com solução de solventes não-eletrolíticos), através de dados para os sistemas LiCl-CH_3OH, LiCl-H_2O e LiCl-CH_3OH-H_2O, a 333 K em pressões abaixo da atmosférica.
- ***Gehrig et al. (1986):*** são relatados resultados experimentais para o equilíbrio de fases do sistema ternário H_2O-CO_2-NaCl com dados até 773 K e pressões até 3000 bar.
- ***Krader e Franck (1987):*** construíram isopletas a partir de dados experimentais, para os sistemas H_2O-CH_4-NaCl e H_2O-CH_4-$CaCl_2$ na faixa de 673,15 a 793,15 K e pressões de 400 a 2500 bar.
- ***Harvey e Prausnitz (1989):*** apresentaram um estudo de um novo método termodinâmico para cálculo do equilíbrio de fases de sistemas aquosos contendo sais e gases a altas pressões. O método foi testado para sistemas contendo os seguintes solutos gasosos: CO_2, N_2, CH_4, gás natural. Os sais utilizados foram: cloreto de sódio e cloreto de cálcio. São apresentados resultados na faixa de 373,15 a 443,15 K com pressões até 1500 bar.
- ***Morrison et al. (1990):*** realizaram medidas experimentais do equilíbrio líquido-vapor em sistemas ternários compostos de água-álcool-sal. Os álcoois estudados foram: metanol, 1-propanol e 2-propanol com os seguintes sais, NaCl, NaBr, KCl e KBr. Os testes foram realizados à pressão atmosférica, utilizando concentrações de sal variando desde diluição infinita até a saturação.
- ***Zimmermann e Keller (1990):*** estudaram o equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário amoníaco-água-brometo de lítio, visando aplicações em processos de refrigeração, bombas de calor e absorção de calor em transformadores. A faixa de dados pesquisada foi de 303 a 423 K e pressões até 15 bar.
- ***Oh e Campbell (1992):*** examinaram procedimentos para o tratamento de dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor de sistemas compreendendo eletrólitos não voláteis em solventes mistos. Foram estudados dados dos seguintes sistemas: cloreto de lítio-etanol-água a 298,15 K, brometo de sódio-metanol-água a 298,15 K e cloreto de lítio-metanol-água a 333,15 K.

- ***Peters et al. (1995):*** estudaram o equilíbrio líquido-vapor de sistemas ternários compostos de NH_3-H_2O-LiBr, realizando medidas experimentais de 303,15 a 423,15 K em pressões de 1 a 15 bar.

- ***Engel et al. (1996):*** obtiveram dados da solubilidade do hidrogênio em soluções aquosas de bicarbonato de sódio e potássio, de 293,15 a 333,15 K a várias concentrações de sal. Mediu-se a solubilidade através do consumo molar de gás após se aplicar uma diferença de pressão em torno de 20 bar, em relação à pressão inicial do estado de equilíbrio (à pressão atmosférica), através da injeção de hidrogênio no sistema.

- ***Kurz et al. (1996):*** levantaram dados da solubilidade simultânea de amoníaco e dióxido de carbono emm soluções aquosas de sulfato de amônio e (sulfato de amônio + sulfato de sódio), cobrindo a faixa de 313 a 393 K e pressões até 100 bar, visando aplicações em processos de indústrias de produção de fertilizantes, indústrias de derivados do petróleo e também no campo de proteção ambiental.

- ***Gao et al. (1997):*** obtiveram dados sobre a solubilidade de metano, dióxido de carbono, nitrogênio e gás natural sintético, em uma solução aquosa de bicarbonato de sódio a 323, 373 e 403 K e pressões até 580 bar. Utilizando três concentrações diferentes de sal: 2, 5 e 7% em massa.

- ***Oh (1997):*** realizou medidas da pressão total de sistemas constituídos por cloreto de lítio e um álcool (metanol ou etanol) ou uma solução destes, a 303,15 K. Neste artigo o autor afirma que dados para sistemas não aquosos contendo sais ainda são muito poucos.

- ***Rumpf et al. (1997):*** obtiveram dados experimentais para a solubilidade do dióxido de carbono em soluções aquosas contendo nitrato de sódio ou nitrato de amônio na faixa de temperatura de 313 a 433 K e pressões até 100 bar.

A título de informação, citam-se algumas referências recentes da área de extração líquido-líquido, envolvendo sistemas contendo eletrólitos: ***Brenner et al. (1992), Cheluget et al. (1994), Malinowski e Daugulis (1994), Gomis et al. (1998).***

2.5 – Considerações finais sobre a SGL

Neste capítulo foram apresentadas algumas formas de se expressar a solubilidade de gases em líquidos, bem como equações termodinâmicas que permitem calcular o valor dessa solubilidade, inclusive para sistemas a altas pressões. Também foi apresentada uma relação de trabalhos sobre a solubilidade, a partir dos quais podem ser feitas algumas considerações:

- A solubilidade de gases em líquidos é um campo muito pesquisado e possui importantes aplicações, em diversos processos químicos, tais como: absorção (para recuperação de componentes gasosos de uma corrente ou para tratamento de purificação de correntes efluentes), processos catalíticos em reatores trifásicos (síntese Fischer-Tropsch e síntese do metanol), gaseificação do carvão, processos com combustíveis fósseis pesados, etc.

- Na área de solubilidade gás-líquido a altas pressões, ainda existem muitos sistemas não explorados e dados experimentais nessas condições são necessários para o projeto de processos. Além disso, esses dados também são necessários no desenvolvimento de modelos a serem usados na predição da solubilidade de gases em líquidos.

- Especificamente falando de sistemas envolvendo hidrogênio-álcoois, muito pouco foi explorado até agora. Apenas alguns trabalhos trazem dados a altas pressões, porém se restringem a temperaturas abaixo de 373,15 K. São muito pouco ainda os dados a altas temperaturas e altas pressões combinadas.

- Com relação ao sistema ternário hidrogênio–álcool–sal (eletrólito), não foram encontrados trabalhos contendo dados experimentais. Na literatura dispõe-se de alguns trabalhos com sistemas hidrogênio-álcool com alguns sais, porém estão sempre presentes outros solventes, dentre os quais a água é mais usada; ou então são trabalhos envolvendo apenas o equilíbrio de fases de sistemas álcool-álcool-sal, álcool-sal ou água-álcool-sal, sem a presença de um componente que é um gás típico. Mesmo estes sistemas ainda não foram estudados na faixa de altas temperaturas e pressões.

- Os estudos de solubilidade de gases a altas pressões em sistemas contendo eletrólitos, ainda são muito poucos para solventes não aquosos. Os componentes geralmente mais estudados nesses casos são água (como solvente) e dióxido de carbono ou metano (como soluto na fase líquida) e um sal.

- Dentre os sais utilizados em sistemas contendo álcoois, observou-se que o cloreto de lítio é bastante utilizado, sendo este um dos motivos que levaram à sua escolha para avaliar o efeito da solubilidade do hidrogênio nos álcoois em sistemas a altas pressões e altas temperaturas.

Tendo em vista estas considerações, conclui-se que a necessidade de novos dados experimentais de sistemas hidrogênio-álcool a altas pressões e altas temperaturas, em faixas ainda não estudadas e também dados desses sistemas contendo eletrólitos, justifica este trabalho de tese. Além dessa necessidade, a aplicação prática desses dados, para o caso dos processos de hidrogenação dos aldeídos α,β-insaturados, conforme exposto no capítulo anterior, também foi um fator de motivação e justificativa para este trabalho.

No capítulo seguinte são apresentados os diferentes métodos experimentais para a determinação da solubilidade de gases em líquidos. São feitas considerações sobre os diferentes métodos existentes e apresenta-se o método escolhido e os fatores que levaram a essa escolha.

Capítulo 3

Métodos experimentais para medir a solubilidade de gases em líquidos

3.1 – Introdução

No capítulo anterior foi apresentada uma revisão sobre a solubilidade de gases em líquidos, englobando diferentes maneiras de expressá-la, aspectos teóricos, equações, e referências bibliográficas. Agora serão abordados os métodos e técnicas mais utilizados na determinação experimental dessa solubilidade, descrevendo as principais características de cada um, voltando uma atenção especial ao método da pressão total, que foi utilizado neste trabalho.

Muitos são os métodos experimentais e também os tipos de equipamentos existentes para se medir a solubilidade de gases em líquidos. Eles variam em complexidade e custo, desde espectômetros de massa a simples equipamentos de extração por evacuação (aparelho de Van Slyke); em tempo de operação, de minutos a horas e em precisão, de puramente qualitativos aos mais precisos.

Entretanto, apesar de sua diversidade, pode-se afirmar de uma maneira geral, que todos combinam, de um modo apropriado, as seguintes partes essenciais: célula de equilíbrio (que contém as substâncias estudadas), equipamentos para medida de pressão e temperatura, sistema de agitação e de análise de amostras das fases.

Os métodos experimentais são normalmente divididos em dois grupos:

- métodos físicos, e
- métodos químicos.

Os métodos químicos dependem de propriedades químicas específicas do gás e portanto só se aplicam a um número limitado de substâncias. A determinação da solubilidade do oxigênio em água pura e em soluções aquosas é um exemplo clássico em que eles são utilizados.

Os métodos físicos em geral não dependem das propriedades químicas das substâncias envolvidas. São em sua maioria métodos de saturação, nos quais mede-se a quantidade de gás necessária para saturar uma determinada quantidade de solvente, inicialmente livre de gás. Existem também os chamados métodos de extração, cujo princípio é o inverso dos métodos de saturação, consistindo em medir o volume de gás que pode se extraído de uma certa quantidade de solução saturada.

A seguir são apresentadas algumas características fundamentais de cada um dos métodos citados.

3.2 – Métodos químicos

Conforme mencionado anteriormente, os métodos químicos têm um uso mais limitado, por dependerem de propriedades específicas dos componentes envolvidos. Por este motivo são aqui abordados mais superficialmente, deixando um estudo mais abrangente direcionado aos métodos físicos.

De uma maneira geral, o procedimento adotado nos métodos químicos consiste em adicionar um ou mais compostos à fase líquida, os quais reagem com o gás dissolvido, gerando produtos que são mais facilmente quantificados, por métodos analíticos e/ou instrumentais e que possuem um relação direta com a quantidade de gás presente na fase.

Para o sistema oxigênio/água por exemplo, utiliza-se o método de Winkler ***(Battino e Clever, 1966)***: forma-se hidróxido manganoso na fase líquida, o qual precipita e é oxidado a hidróxido mangânico, pelo oxigênio dissolvido na solução. Este passo é favorecido em meio de pH alto. A solução é então acidificada, em condições tais que o íon mangânico oxida o iodeto. Na presença de iodeto em excesso o iodo está presente na forma do complexo triiodeto. O iodo é então titulado com tiosulfato, o qual é oxidado a tetrationato. O excesso de tiosulfato é novamente titulado amperimetricamente com iodato de potássio. A quantidade de oxigênio inicialmente dissolvido é obtida a partir das relações estequiométricas das reações das etapas do método citado, descritas a seguir:

1) $Mn^{+2} + 2OH^- \Leftrightarrow Mn(OH)_2$

2) $2Mn(OH)_2 + 1/2O_2 + H_2O \Leftrightarrow 2Mn(OH)_3$

3) $2Mn(OH)_3 + 6H^+ + 3I^- \Leftrightarrow 2Mn^{+2} + I_3^- + 6H_2O$

4) $I_2 + I^- \Leftrightarrow I_3^-$

5) $I_2 + 2S_2O_3^{-2} \Leftrightarrow 2I^- + S_4O_6^{-2}$.

Alguns exemplos de outras técnicas que fazem uso de métodos químicos são:

- determinação de cianeto de hidrogênio precipitando-o como um sal de prata;
- cloreto de hidrogênio analisado como um ácido, por titulação;
- determinação de acetileno por absorção em solução de nitrato de prata, seguida por titulação do ácido liberado;
- medida da solubilidade do ozônio em água por borbulhamento da água com ar contendo ozônio e posterior análise do ozônio em cada fase, usando iodeto de potássio e tiosulfato.

A seguir são apresentados os métodos físicos e suas características.

3.3 – Métodos físicos

Os métodos físicos correspondem à maior parte dos métodos adotados nos estudos de solubilidade de gases em líquidos. Conforme mencionado no item 3.1, são geralmente subdivididos em dois grupos:

1 – métodos de extração, e

2 – métodos de saturação.

Os métodos que compõem o primeiro grupo são menos usados e menos diversificados que os que fazem parte do segundo, ao qual pertence o método da pressão total. Assim, maior enfoque será dado aos métodos de saturação.

3.3.1 – Métodos de extração

Estes métodos envolvem, como o próprio nome diz, a extração por algum meio, do gás contido em uma certa quantidade de solução saturada e em seguida a medida do volume extraído. A principal desvantagem destes métodos reside na dificuldade da extração completa de todo o gás dissolvido. Foram inicialmente utilizados na análise de soluções saturadas que ocorrem naturalmente, tais como a água do mar ***(Markham e Kobe, 1941)***.

Um equipamento bastante simples, porém que fornece bons resultados e que utiliza o método de extração é o aparelho de Van Slyke (Fig. 3.1), que foi usado primeiramente para determinar a quantidade de gases dissolvidos no sangue. Segue-se uma descrição sucinta das etapas de um experimento utilizando este aparelho: a pipeta (**1**) contém um volume conhecido e diversas graduações. Ela está conectada a um manômetro (**2**) e a um bulbo controlador do nível de mercúrio (**3**). Uma amostra da solução contendo o gás é introduzida na pipeta pela torneira **A**, de tal modo que esta solução não entra em contato com o ar, e em seguida fecha-se a torneira. Assim, abaixando o nível de mercúrio, faz-se vácuo dentro da pipeta e depois ela é agitada, por 2 a 3 minutos, para facilitar a liberação do gás. O gás liberado é então comprimido no bulbo da porção superior da pipeta, cujo volume também é conhecido e a pressão é lida no manômetro. Uma correção é feita a fim de calcular a quantidade de gás novamente solubilizado, durante a compressão. Os gases coletados podem ser analisados, introduzindo-se uma solução apropriada para absorção, através da torneira **A** e determinando a pressão após um componente particular ter sido removido.

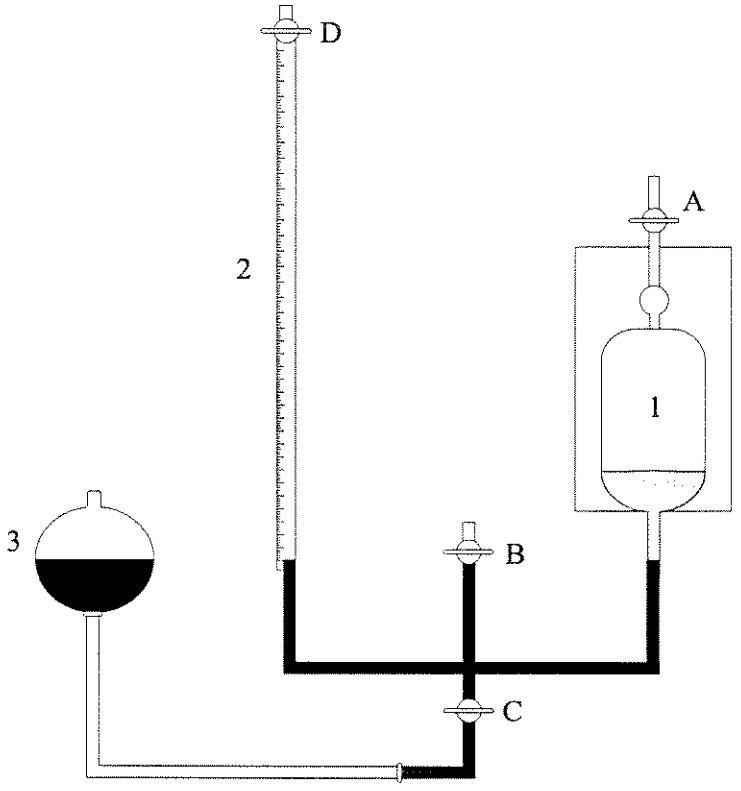


Figura 3.1 – Aparelho de Van Slyke (fonte: *Markhan e Kobe, 1941*).

3.3.2 – Métodos de saturação

O princípio geral mais frequentemente empregado nos métodos de saturação consiste em medir o volume de um gás antes de colocá-lo em contato com um solvente livre de gás, e medi-lo novamente, após ter sido estabelecido o equilíbrio. O volume dissolvido é encontrado por diferença. Este foi o método usado por ***Henry (1803)*** em seu trabalho pioneiro de medida de solubilidade de gases em água, a diferentes temperaturas e pressões.

Desde então têm surgido diversos equipamentos diferentes para este mesmo fim, sempre combinando as partes essenciais mencionadas no item 3.1. Dentre elas, a célula de equilíbrio é a responsável pela principal diferença entre os diversos métodos.

As células de equilíbrio são classificadas por ***Wichterle (1979)*** em quatro grupos distintos, de acordo com o método em que o equilíbrio é estabelecido. São elas:

1) Recipientes estáticos: são simplesmente vasos consistindo um equipamento fechado.
2) Recipientes com circulação: equipamentos com circulação de fases.
3) Recipientes de ponto de bolha e ponto de orvalho: são vasos em que não há circulação das fases presentes, utilizados na determinação da existência de uma região limite entre as fases.
4) Outros recipientes: normalmente obtidos a partir de uma combinação dos outros citados anteriormente.

Especificamente falando dos métodos experimentais a altas pressões, utilizados para medir dados de equilíbrio, entre eles a solubilidade de gases em líquidos, pode ser feita a seguinte divisão, de acordo com o tipo de célula empregado:

- métodos dinâmicos: que podem ser de passo simples ou com recirculação de vapor e também métodos de fluxo;
- métodos estáticos: divididos entre métodos óticos (nos quais se incluem os recipientes de ponto de bolha e ponto de orvalho) e métodos não-óticos;
- métodos de pressão total.

A Fig. 3.2 apresenta esquemas simplificados dos métodos citados.

Trabalhos recentes ***(Nagahama, 1996; Richon, 1996 e Richon et al., 1997)*** procuraram estabelecer uma classificação para os diferentes métodos experimentais usados para medir a solubilidade de gases em líquidos a altas pressões. A seguir, são apresentadas as principais características desses métodos, de acordo com os critérios adotados pelos autores citados.

- ***Métodos dinâmicos:***

Dentre os métodos dinâmicos, o de passo simples, é aquele no qual uma amostra de um componente gasoso puro a uma pressão específica passa através de uma fase líquida a uma dada temperatura. Uma parte do componente gasoso se dissolve na fase líquida e após um certo período de tempo, o efluente gasoso e a fase líquida estão essencialmente em equilíbrio. Após o equilíbrio ser atingido retiram-se amostras das fases líquida e vapor para análise. Em geral, a pressão é mantida constante durante a amostragem.

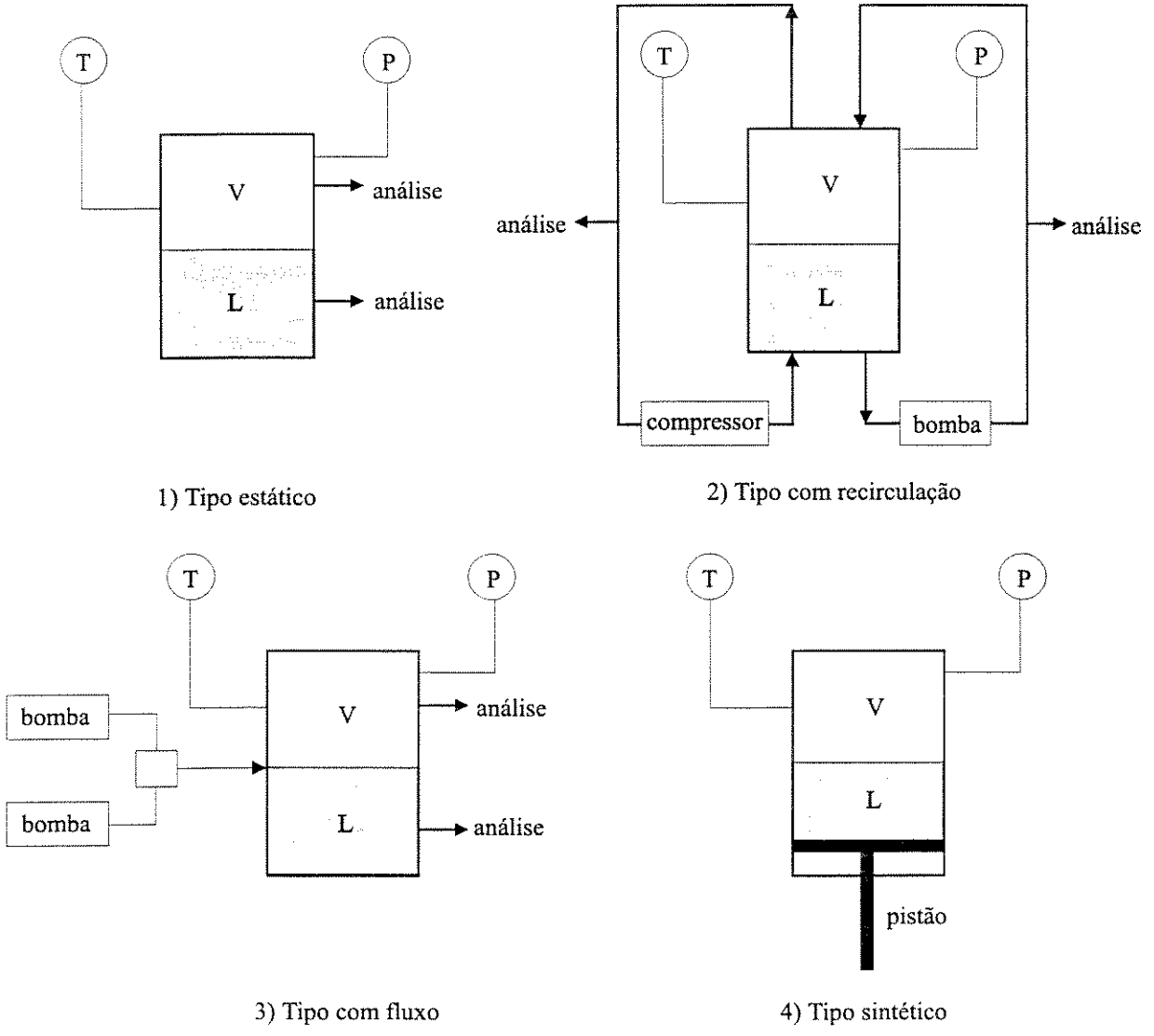


Figura 3.2 – Esquema simplificados de diferentes tipos de métodos experimentais para medir a solubilidade de gases em líquidos a altas pressões (fonte: *Nagahama, 1996*).

As maiores desvantagens desta técnica são a dificuldade de se garantir que o equilíbrio tenha sido atingido e o fato de que amostras da fase líquida são constantemente removidas.

O segundo tipo de sistema dinâmico é o método da recirculação de vapor. Nesse método uma mistura de duas fases é colocada em um recipiente a uma determinada temperatura. A fase vapor é drenada da célula e recirculada através do líquido. Esse contato entre o vapor e o líquido favorece que o equilíbrio seja atingido rapidamente. Uma vez mais, após o equilíbrio ter sido atingido, são retiradas amostras das fases para análise. Deve-se tomar o cuidado de manter a pressão constante durante a amostragem.

Na prática, o sistema de passo simples é ligeiramente mais fácil de operar do que o sistema com recirculação de vapor, mas possui algumas desvantagens. Primeiramente, é difícil estabelecer se o equilíbrio foi alcançado com um único passo. Em segundo lugar, a técnica pode requerer grandes quantidades do componente gasoso. Finalmente, há uma restrição aos sistemas que podem ser estudados por este método, que são aqueles nos quais a pressão parcial do líquido deve ser baixa (em geral, menor que 0,01 MPa). Consequentemente, este método não é adequado para determinar dados em condições próximas do ponto crítico da mistura.

Alguns dos métodos de análise mais utilizados são: cromatografia gasosa, medidas de condutividade térmica e espectrometria de massa. Em geral, as células de equilíbrio utilizadas nestes métodos não apresentam um volume muito grande.

O diagrama **2** da Fig. 3.2 apresenta um esquema de um método de recirculação das fases, que possui uma bomba para cada uma das fases. Através da recirculação o equilíbrio pode ser alcançado mais rapidamente e a perturbação no equilíbrio, inerente ao processo de amostragem pode ser amenizada, utilizando dispositivos especiais de amostragem.

Alguns cuidados principais quando se utiliza equipamentos que operam por este método dizem respeito à bomba de recirculação, que deve ter um desempenho satisfatório em uma ampla faixa de temperatura e pressão; e também em relação à termostatização de todo o aparato, que deve, de preferência, estar contido em um banho de temperatura uniforme, evitando condensação ou vaporização parcial nas linhas de recirculação.

A categoria dos **métodos de fluxo**, representada pelo diagrama **3** da Fig. 3.2, trata de um conjunto aberto, para o qual fluem dois ou mais componentes continuamente forçados, até que a condição de equilíbrio seja atingida em regime permanente. As principais vantagens dessa técnica são: tempo de residência reduzido para o caso de uso de componentes sensíveis à temperatura e fácil operação. As desvantagens residem na necessidade de um controle preciso da taxa de alimentação e do nível de líquido na célula e dificuldade em se desenvolver uma técnica de amostragem capaz de coletar amostras completas, especialmente de misturas multicomponentes.

- ***Métodos estáticos***

Existe uma gama enorme de métodos estáticos utilizados para estudos do equilíbrio líquido-vapor a altas pressões. Uma forma amplamente utilizada consiste em se colocar uma mistura de duas fases em um recipiente, no qual a temperatura seja controlada, agitando a mistura de uma forma adequada, como por exemplo, balançando-se o recipiente ou usando-se um agitador magnético. Após estabelecido o equilíbrio, são retiradas amostras das fases para análise. Este procedimento está ilustrado pelo diagrama **1** da Fig. 3.2.

Novamente, deve-se tomar o cuidado de manter a pressão constante dentro do recipiente enquanto se retiram as amostras, pois uma queda de pressão perturba o equilíbrio e pode levar a erros consideráveis. Deve-se estar atento também a problemas de vaporização ou condensação parcial durante a amostragem, principalmente no caso de misturas muito voláteis.

Outro tipo importante de equipamento estático é o equipamento de ponto de bolha e ponto de orvalho. Nele parte-se de uma situação em que existe apenas uma fase e mantendo-se a temperatura constante, varia-se a pressão. Quando se parte da existência da fase gasosa, aumentando-se gradativamente a pressão, ao ser observada a formação de uma fase líquida, interrompe-se o experimento e anota-se o ponto correspondente às condições do experimento num gráfico *P versus T*, que corresponde ao ponto de orvalho. Procedimento semelhante é realizado, partindo-se de uma fase líquida a T constante e diminuindo-se gradativamente a pressão até que se observe o aparecimento de uma fase vapor, anotando então o ponto no diagrama.

Os métodos estáticos podem ser subdivididos em dois grupos: aqueles nos quais as fases líquida e vapor são analisadas e não há um dispositivo ótico através do qual se possa observar o conteúdo da célula (**métodos não-óticos**) e aqueles nos quais se estuda a passagem do sistema homogêneo para heterogêneo ou vice-versa através de técnicas óticas (**métodos óticos**), que em geral consistem da simples observação do aparecimento de uma turbidez ou de um menisco no sistema.

Os métodos não-óticos, também são conhecidos como **métodos analíticos** e são responsáveis pela maior parte dos dados experimentais obtidos pelo uso de métodos estáticos, uma vez que os métodos óticos em geral não realizam a análise da composição das fases em equilíbrio.

Estes métodos , em sua maioria, utilizam um sistema de pás com formato de hélices ou então um agitador magnético ou ainda uma combinação de ambos, como mecanismo de

agitação das fases dentro da célula. Uma alternativa para evitar a queda de pressão no sistema em conseqüência da retirada de amostras é usar uma célula com volume muito maior que o volume da amostra e reduzir o tempo do processo de amostragem. Podem ser usadas microcélulas para recolher as amostras, as quais são posteriormente injetadas em um equipamento para análise, ou então amostras de ambas as fases podem ser recolhidas em frascos especiais, previamente evacuados, para posterior análise da composição. Em função do tipo de célula e do sistema de amostragem, pode-se trabalhar até 100 MPa e 623 K ***(Richon, 1996)***.

Os equipamentos de análise mais utilizados na faixa de pressões elevadas são a cromatografia gasosa, em geral com o cromatógrafo acoplado diretamente à célula de equilíbrio, ou então um espectrômetro de massa.

Os métodos óticos, chamados também de **métodos sintéticos**, consistem em se preparar uma solução de composição conhecida e então se observar o comportamento que resulta da "síntese" de soluções fluidas, em uma célula que possui janelas de observação e, conforme já mencionado, não requerem amostragem das fases. Após transferir as quantidades desejadas das substâncias envolvidas no estudo para o interior da célula, a pressão e a temperatura são ajustadas até que o conteúdo da célula se torne uma fase homogênea (fluida), cuja fração molar pode ser obtida a partir da composição da alimentação inicial. Nova alimentação de um ou mais componentes pode ser realizada, alterando a composição do sistema, seguindo-se novo ajuste de temperatura e pressão, até a observação uma vez mais, da formação de uma região fluida, com o desaparecimento do menisco que separava as duas fases (líquido e vapor). A nova composição, a temperatura e a pressão definem um ponto da região de transição do sistema heterogêneo para homogêneo. Nestes casos, utiliza-se uma célula de volume variável.

As vantagens desse método são que as dificuldades inerentes ao processo de amostragem são evitadas, os equipamentos utilizados não são muito complexos e a região de transição e o comportamento *PVT* da solução, podem ser determinados mesmo próximo a condições críticas.

Porém existem algumas desvantagens, que são: dificuldades na detecção precisa da formação da fase incipiente, principalmente na observação do ponto de orvalho, que podem causar incertezas nos valores de pressão e temperatura, e a composição das fases coexistentes só pode ser determinada indiretamente em misturas binárias e em geral não podem ser obtidas para soluções multicomponentes.

Os métodos de medida de ponto de bolha e ponto de orvalho também são classificados como métodos sintéticos. O diagrama **4** da Fig. 3.2 apresenta um esquema simplificado de um equipamento operando pelo método sintético.

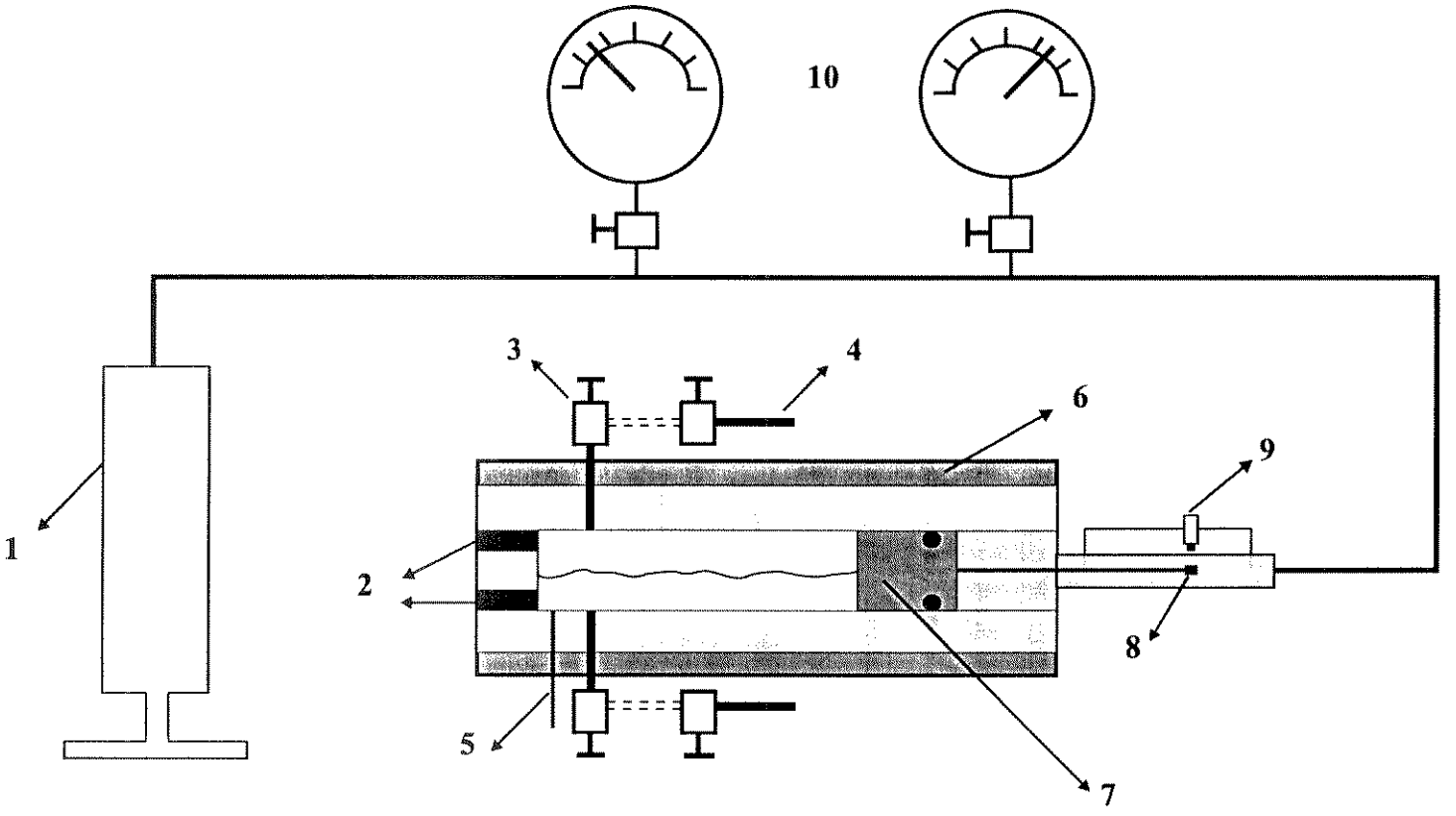
Uma combinação entre os métodos sintético e analítico é uma alternativa que apresenta bons resultados, pois evita as desvantagens de ambos, uma vez que suas vantagens se completam, no sentido de precisar melhor os dados medidos. A Fig. 3.3 apresenta um esquema da aparelhagem utilizada por ***Lentz e Weber (1991)*** que faz a combinação entre estes métodos.

As células utilizadas nesses métodos são, em geral, confeccionadas em aço inoxidável e os dispositivos para observação são janelas de vidro ou então de safira (que são mais utilizadas em estudos a pressões acima de 10 MPa). Porém , em alguns casos pode não se fazer uso do recurso de janelas, sendo que a pressão no ponto de bolha pode ser identificada graficamente através da observação de uma descontinuidade na compressibilidade da solução, no momento em que ela passa do estado de duas fases para o estado líquido ***(Darwish et al, 1994)***.

- ***Métodos da Pressão Total:***

Alguns autores ***(Nagahama, 1996)*** costumam classificar os métodos da pressão total como métodos sintéticos, nos quais o princípio utilizado seria a transferência de componentes para o interior da célula, variando sua quantidade, mantendo sua temperatura constante, até que fosse observada a formação de uma nova fase.

Entretanto, os métodos da pressão total podem representar um grupo distinto dentro da categoria dos métodos estáticos e são aqui tratados como tal. Sua classificação à parte é aplicada quando não estão presentes nem meios de observação da transição de regiões do sistema, nem sistema de retirada de amostras das fases para análise. A principal característica dos métodos da pressão total é o cálculo indireto da composição das fases em equilíbrio, através do Formalismo Termodinâmico do Equilíbrio de Fases, sendo conhecidas apenas as quantidades de cada componente, alimentado à célula de equilíbrio; o volume da célula, a temperatura e a pressão de equilíbrio do sistema. A partir dessas grandezas, utilizando o recurso das equações do formalismo da termodinâmica, é possível calcular a composição das fases do sistema. O método da pressão total também é conhecido como **método do balanço material**.



1 - bomba manual
2 - janelas de safira
3 - válvulas
4 - válvulas de amostragem
5 - termopar
6 - camisa térmica
7 - pistão com anel de vedação
8 - magneto
9 - sensor acoplado a escala
10 - manômetros

Figura 3.3 - Equipamento para medir a solubilidade de gases em líquidos, combinando os métodos sintético e analítico (fonte: *Lentz e Weber, 1991*).

Os métodos da pressão total, desenvolveram-se a partir do trabalho de ***Dymond e Hildebrand (1967)***, que criaram um novo equipamento para determinar a solubilidade de gases em líquidos, em que o equilíbrio era atingido rapidamente, através da circulação do solvente pelo gás. Este processo expõe repetitivamente uma grande quantidade de líquido fresco em contato com o gás e a taxa de diluição é muito maior do que a obtida pela maneira mais usual que é a de agitar o solvente rapidamente. A determinação da quantidade de gás dissolvido é feita a partir de medidas da pressão total do sistema, uma vez que se conhece o volume em que o gás está confinado, a partir de uma calibração previamente realizada. O ponto de equilíbrio é determinado quando se nota que a pressão do gás não-dissolvido está constante.

A partir desse trabalho, outros foram desenvolvidos, nos quais os equipamentos se aprimoraram e também o método termodinâmico utilizado para transformar os dados experimentais em dados de solubilidade, a partir do conhecimento prévio do volume da célula de equilíbrio (mantido constante) e da quantidade de cada material introduzido na mesma.

Dentre um grande número de trabalhos encontrados na literatura, que utilizaram o método da pressão total para medir dados de equilíbrio de fases e também de solubilidade de gases em líquidos, citam-se alguns:

- ***Olson (1977):*** dados da solubilidade de nitrogênio, argônio, metano e etano em óxido de etileno, cobrindo a faixa de 0,2 a 2,2 MPa e dados de três isotermas (273,15; 298,15 e 323,15 K).

- ***Mentzer et al. (1982):*** analisaram dados de *ELV* de quatro sistemas binários formados por soluções de hidrocarbonetos – ciclohexano/benzeno; metilciclopentano/benzeno, etilbenzeno/n-heptano e p-xileno/n-heptano – a 298,15; 313,15 e 328,15 K e pressões até 60 kPa.

- ***Gillespie et al. (1985):*** medidas do *ELV* do sistema óxido de etileno/água, a 283,15 e 298,15 K e pressões até 0,2 MPa.

- ***Gillespie et al. (1987):*** dados do sistema amônia-água, de 313 a 589 K e pressões até 22 MPa.

- ***Owens et al (1987):*** que estudaram dados de *ELV* de seis sistemas binários, contendo hidrocarbonetos halogenados, nitrilas e aminas, obtendo isotermas de 273 a 373 K, com pressões até 2 MPa.

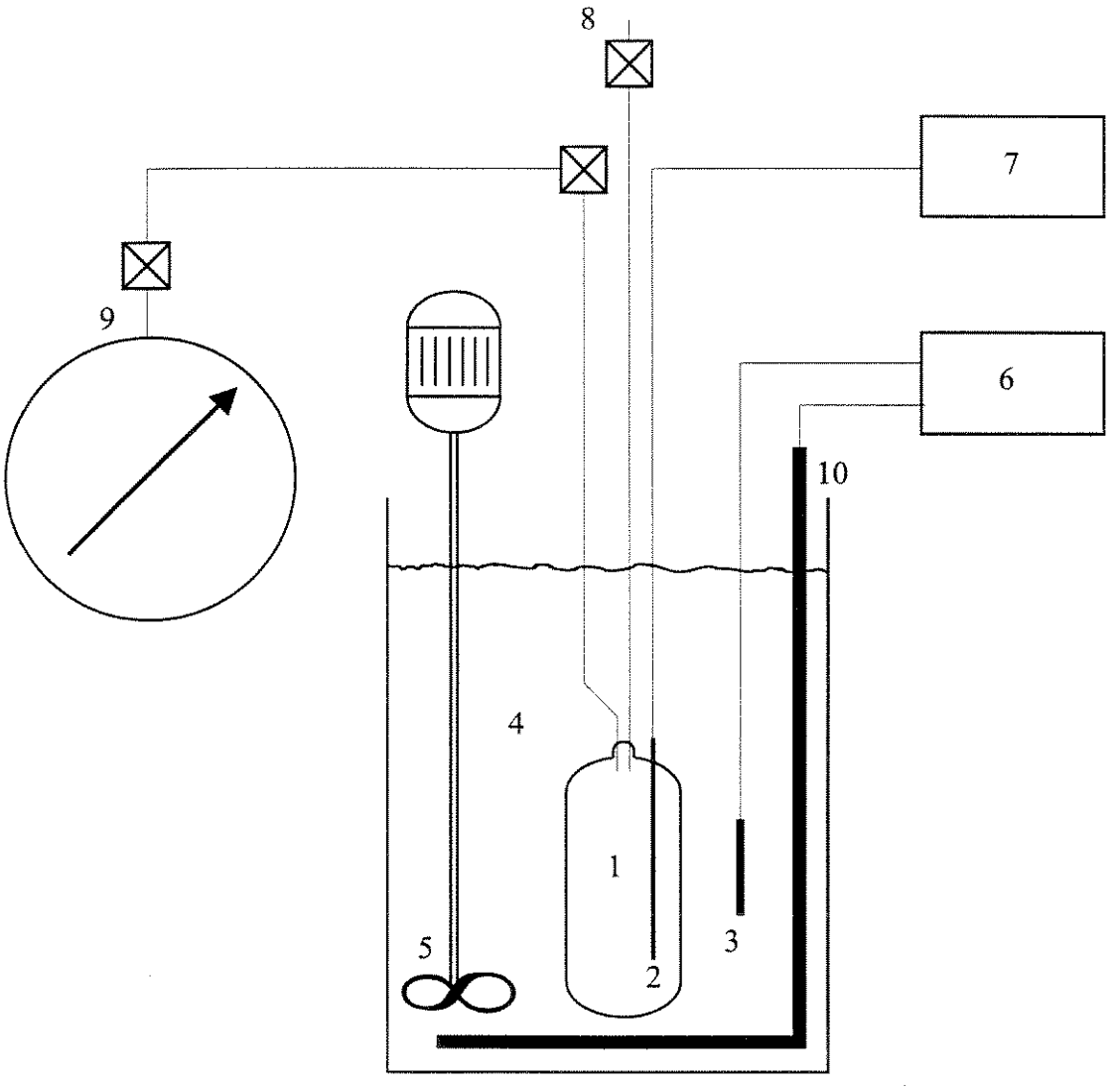
- ***Wilson et al. (1989):*** estudos do *ELV* de três sistemas binários (óxido de propileno / 1,2-propanodiol; butilmetacrilato / ácido metacrílico e tolueno / 1-feniletanol) e de solubilidade do metano em trietileno glicol; na faixa de 273 a 473 K e pressões até 0,1 MPa para os sistemas nos quais se estudou o *ELV* e de 273 e 298,15 K e pressões até 17 MPa para os estudos de solubilidade do metano.

- ***Rowley e Hoffman (1990):*** medida de dados de equilíbrio líquido-vapor (*ELV*) de soluções de trietileno glicol + n-hexano; trietileno glicol + ciclohexano e furfural + isopreno; obtendo dados isotérmicos a 273, 313, 343 e 473 K, com pressões até 1,7 MPa.

- ***Graaf et al. (1992):*** foi estudada a solubilidade de diversos componentes (CO, CO_2, H_2, CH_3OH e H_2O) em hexadecano, octadecano, esqualeno e benzofenona, na faixa de 293 a 573 K e de 0,1 a 9 MPa.

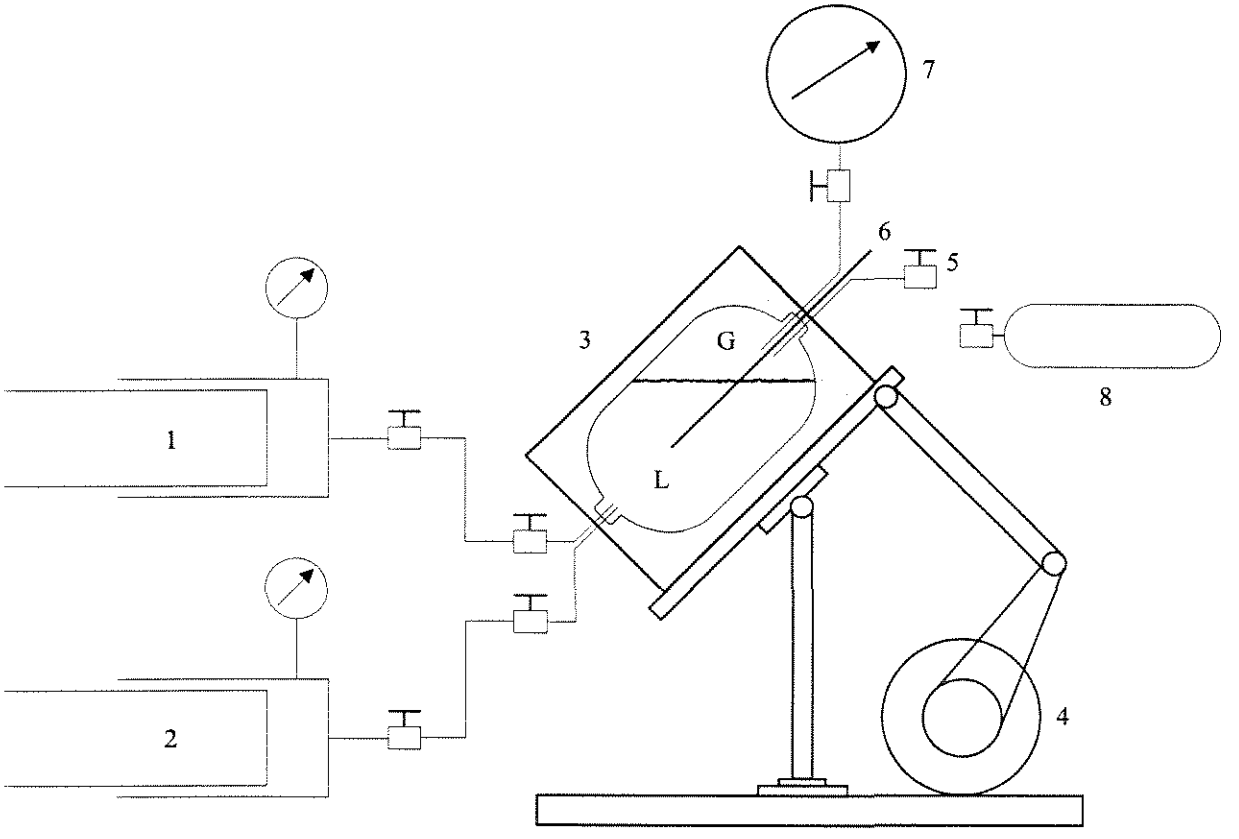
- ***Breman et al. (1994):*** estudaram a solubilidade gás-líquido tendo como solutos o monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, água, n-álcoois (C1 a C6) e hidrocarbonetos (C2 a C6); e como solventes o hexadecano, octacosano, 1-hexadecanol, fenantreno e tetraetileno glicol. A faixa de temperatura estudada foi de 293 a 553 K, com pressões até 5,5 MPa.

As Figuras 3.4 a 3.8 apresentam esquemas simplificados de montagens utilizadas por alguns dos pesquisadores citados acima, como forma de ilustrar os diferentes arranjos experimentais possíveis, na aplicação do método da pressão total.



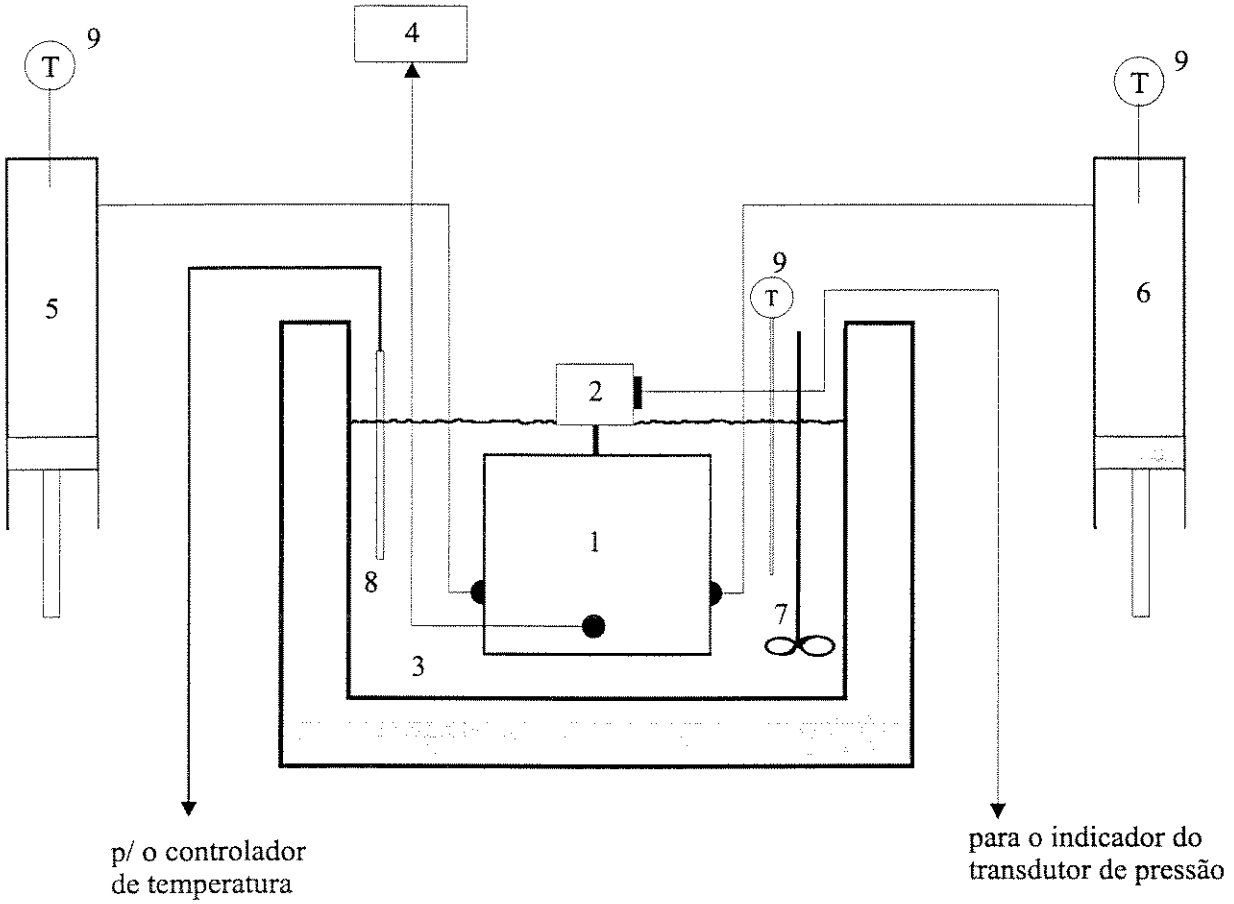
1 - célula de equilíbrio
2 - termopar
3 - sonda para medir temperatura
4 - banho de óleo termostatizado
5 - agitador
6 - controlador de temperatura
7 - indicador de temperatura
8 - linha de carga e desgaseificação
9 - manômetro
10- aquecedor

Figura 3.4 – Esquema da aparelhagem utilizada por *Rowley e Hoffman (1990).*



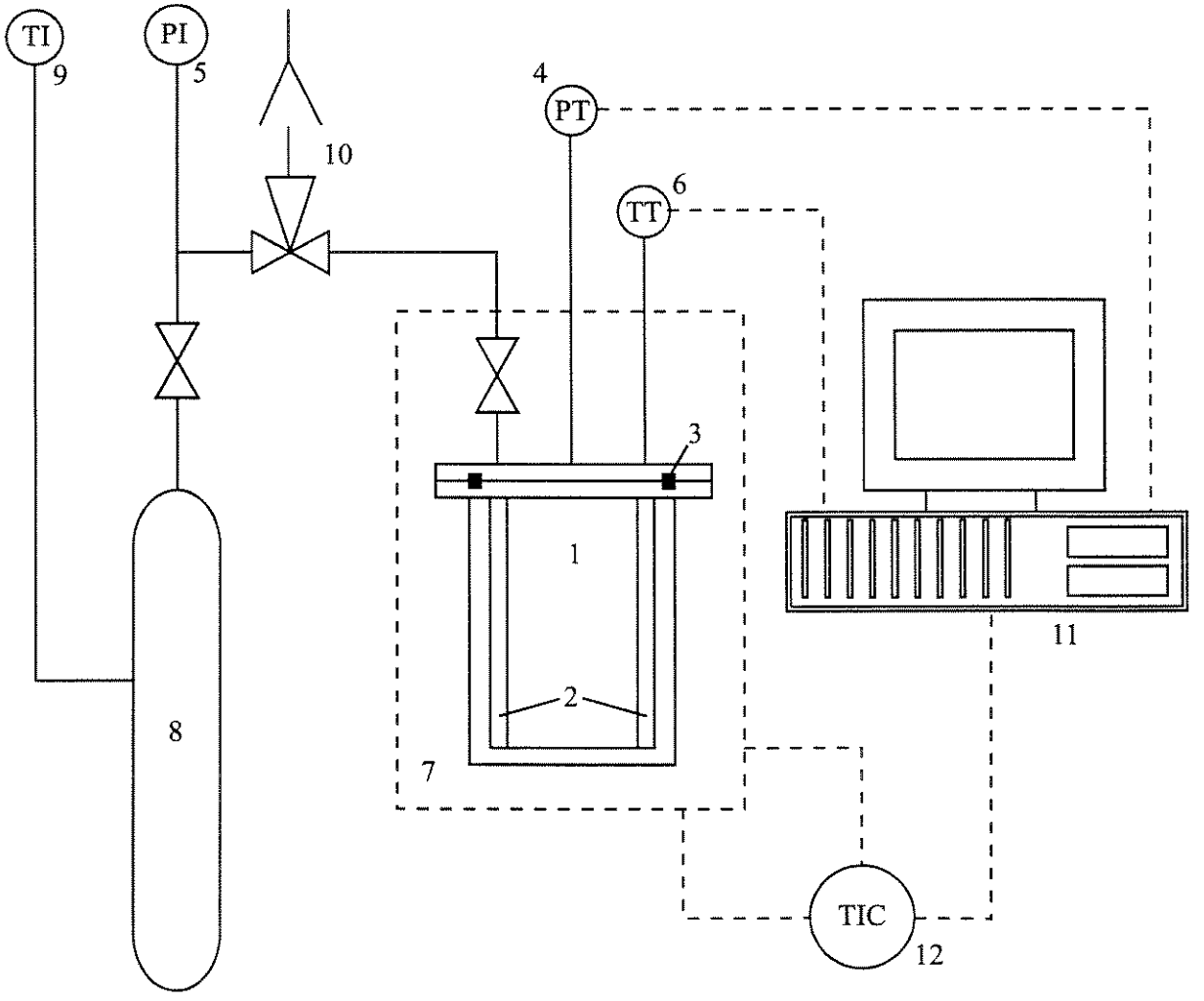
1 - bomba de deslocamento positivo para água
2 - bomba de deslocamento positivo para amônia
3 - celúla de equilíbrio em aço inoxidável (300 cm3)
4 - motor de agitação do sistema
5 - linha de desgaseificação
6 - sonda para medir a temperatura
7 - manômetro
8 - cilindro para desgaseificação

Figura 3.5 – Esquema da aparelhagem utilizada por *Gillespie et al. (1987)* para medir dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema água/amônia, utilizando um mecanismo de rotação para agitar o sistema.



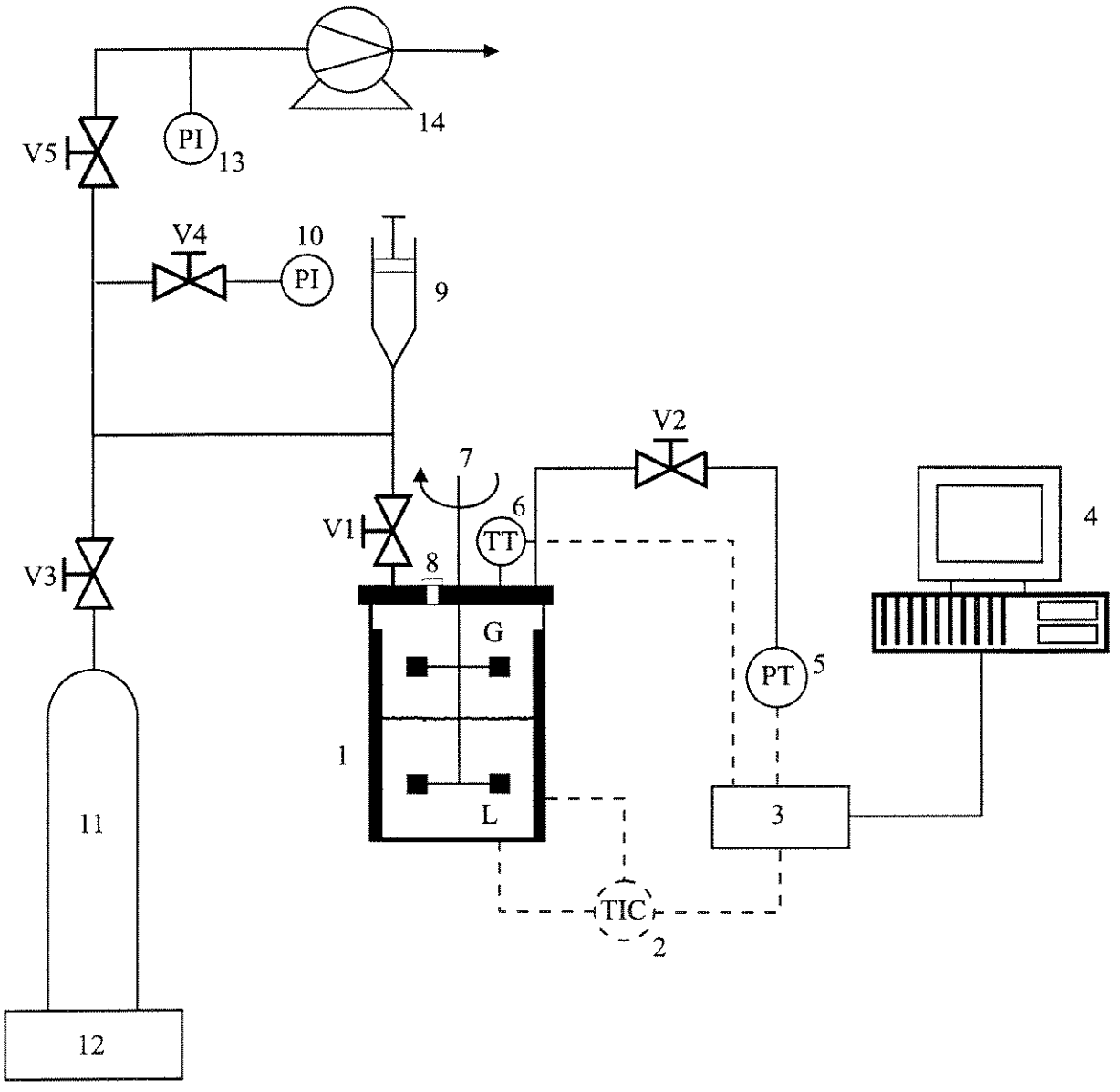
1 - célula de equilíbrio
2 - transdutor de pressão
3 - banho termostático
4 - sistema de vácuo
5 - injetor do componente 1
6 - injetor do componente 2
7 - agitador
8 - sonda de temperatura
9 - termômetro

Figura 3.6 – Esquema da aparelhagem utilizada por *Mentzer et al. (1982)* para medir dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários constituídos de hidrocarbonetos.



1 - célula de equilíbrio
2 - chicanas
3 - anel de cobre
4 - transdutor de pressão
5 - manômetro
6 - termômetro de resistência de platina
7 - leito de areia fluidizada
8 - cilindro de gás
9 - termômetro
10- válvula de três vias
11- microcomputador
12- controlador e indicador de temperatura

Figura 3.7 – Esquema do equipamento utilizado por *Graaf et al. (1992)* para medir a solubilidade gás-líquido a altas temperaturas e altas pressões de componentes da síntese do metanol em vários solventes.



1 - autoclave em aço inoxidável
2 - unidade de controle de temperatura
3 - cartão de interface
4 - microcomputador
5 - transmissor de alta ou baixa pressão
6 - termômetro de resistência de platina
7 - agitador magnético
8 - orifício
9 - seringa
10- manômetro
11- cilindro de gás em aço inoxidável
12- balança Mettler
13- indicador digital de pressão
14- bomba de vácuo
V - válvula

Figura 3.8 – Arranjo experimental do equipamento utilizado por *Breman et al. (1994)*, para medir a solubilidade de gases em líquidos de 60 sistemas diferentes.

A principal vantagem do método da pressão total é que não são requeridas amostras das fases, para determinar sua composição, de modo que se pode evitar os problemas associados à etapa de amostragem e análise. São também métodos rápidos e eficientes para determinar os dados de equilíbrio líquido-vapor. Especialmente quando se trata do estudo de substâncias tóxicas, essa técnica é bastante adequada. Outras vantagens desse método são:

- o conjunto é fechado, daí pode-se determinar de modo preciso a composição da carga, medindo-se a massa dos componentes alimentados;
- os dados experimentais básicos consistem apenas de temperatura, pressão, composição da carga e volume da autoclave.

Entretanto existem algumas desvantagens, tais como:

- necessidade de um bom processo de desgaseificação do solvente, uma vez que erros devidos à não realização completa desse processo são difíceis de serem detectados e podem causar desvios significativos nos resultados obtidos na redução dos dados;
- não é fácil verificar se o equilíbrio foi alcançado;
- a composição das fases depende do método termodinâmico adotado;
- método só pode ser usado para sistemas binários;
- a equação de estado usada deve ser capaz de calcular com precisão as grandezas da fase vapor, caso contrário, o balanço de massa poderá falhar na conversão da composição da carga para a composição da fase líquida.

A seguir está descrito apenas o princípio básico do método da pressão total. Uma descrição detalhada das etapas da metodologia experimental é apresentada no Capítulo 5.

Em uma célula de volume conhecido são alimentados o soluto e o solvente, cuja quantidade é determinada por métodos gravimétricos. Após a carga do material ter sido completada, aumenta-se a temperatura gradativamente até o valor desejado, enquanto que simultaneamente procede-se com a agitação do sistema, que pode ser feita por um dispositivo interno ou então pela agitação de todo o sistema através de um mecanismo externo. Esta agitação propicia um contato adequado entre as fases a fim de favorecer o estabelecimento do equilíbrio mais rapidamente. Quando o sistema estiver em equilíbrio, faz-se a leitura da pressão total. A partir desses valores e utilizando-se as equações termodinâmicas para o equilíbrio de fases, pode-se calcular as composições das fases em equilíbrio e consequentemente a solubilidade do gás no líquido. No Capítulo 4 são apresentadas as equações adotadas neste trabalho.

As células mais utilizadas nos métodos de pressão total a altas pressões são confeccionadas em aço inoxidável (autoclaves), os dispositivos internos de agitação mais

usados são agitadores com até três hélices e chicanas nas paredes, os externos são eixos acoplados excentricamente a um motor e ligados à autoclave, que permitem movimentá-la em um ângulo de até 120°. Em alguns casos, se necessário, são usadas esferas no interior da autoclave, a fim de aumentar o contato entre as fases quando da utilização de mecanismos externos de agitação.

Dentre os fatores que mais pesaram na opção pelo uso do método da pressão total no desenvolvimento deste trabalho, está a não necessidade da retirada de amostras para análise. O equipamento utilizado neste trabalho é um equipamento comercial e embora tenha sido desenvolvido para várias finalidades, dentre as quais o estudo da solubilidade de gases em líquidos, não possui um sistema de válvulas adequado para a retirada de amostras das fases, de tal modo que não ocorram grandes perturbações no equilíbrio das fases. Conforme será visto no Capítulo 6, algumas modificações no sentido de melhorar o desempenho do equipamento tiveram que ser realizadas, antes de iniciar a coleta dos dados experimentais.

O método mais adequado depende principalmente também da quantidade de gás que deve ser dissolvida no líquido ou na solução. Para casos em que a solubilidade é baixa, os métodos sintéticos podem ser uma melhor opção ***(Richon et al., 1997)***, uma vez que se consegue alimentar (ou retirar) da célula de equilíbrio pequenas quantidades de substâncias gasosas, facilmente quantificadas, através de processos de variação do volume a P e T constantes ou de variação da pressão a V e T constantes. Entretanto este não era o caso do equipamento disponível, pois ele não possui a janela de visualização utilizada nos métodos sintéticos.

Embora pudesse ter sido adotado o método aplicado por ***Darwish et al. (1994)***, descrito anteriormente neste capítulo, no qual a pressão no ponto de bolha pode ser identificada graficamente, através da observação de uma descontinuidade na compressibilidade da solução no momento em que ela passa do estado de duas fases para o estado líquido, ou seja, utilizar um processo de variação da pressão (através da alimentação de um dos componentes do sistema), a volume e temperatura constantes; também foram enfrentadas dificuldades. A alimentação do gás a um sistema que já está a altas pressões pode provocar perdas não quantificadas, no momento da abertura das válvulas para alimentação, causando erro nos cálculos da fração molar das fases. A outra opção, a de alimentar líquido ao sistema é mais viável e de execução mais fácil, porém alguns componentes do equipamento contaminaram os solventes utilizados neste trabalho, eliminando assim a possibilidade de se introduzir mais líquido (solvente) na célula de equilíbrio.

Os métodos analíticos são mais adequados para sistemas que apresentam alta solubilidade. Assim, observadas as vantagens e desvantagens de cada método, o equipamento disponível para o levantamento dos dados e os sistemas escolhidos para serem estudados, definiu-se pelo método da pressão total como a técnica experimental para ser utilizada na obtenção da solubilidade do hidrogênio em álcoois a altas pressões. Através da aplicação desse método, também será possível avaliar o desempenho do equipamento frente à metodologia aplicada, na intenção de alcançar os objetivos propostos.

3.4 – Outros métodos

Existem outros métodos para se medir a solubilidade de gases em líquidos que não pertencem à categoria dos métodos químicos nem dos físicos e por isso não são agrupados dentro de uma classe específica. Alguns exemplos desse métodos são:

- medida da solubilidade de gases reativos por condutividade elétrica, determinando a concentração na fase líquida e em um gás inerte;
- determinação da solubilidade de um gás por abaixamento do ponto de congelamento de um solvente, através da adição de um gás até a saturação;
- cálculo da solubilidade gás-líquido medindo-se a taxa de reação entre um gás e seu solvente;
- medida da solubilidade de gases em materiais fundidos.

Finalizando este capítulo, a Fig. 3.9 apresenta um esquema da classificação dos diferentes métodos experimentais aqui abordados e a Tabela 3.1 apresenta um resumo das principais vantagens e desvantagens de cada método. No capítulo seguinte serão apresentadas as equações utilizadas na aplicação do método da pressão total para este trabalho.

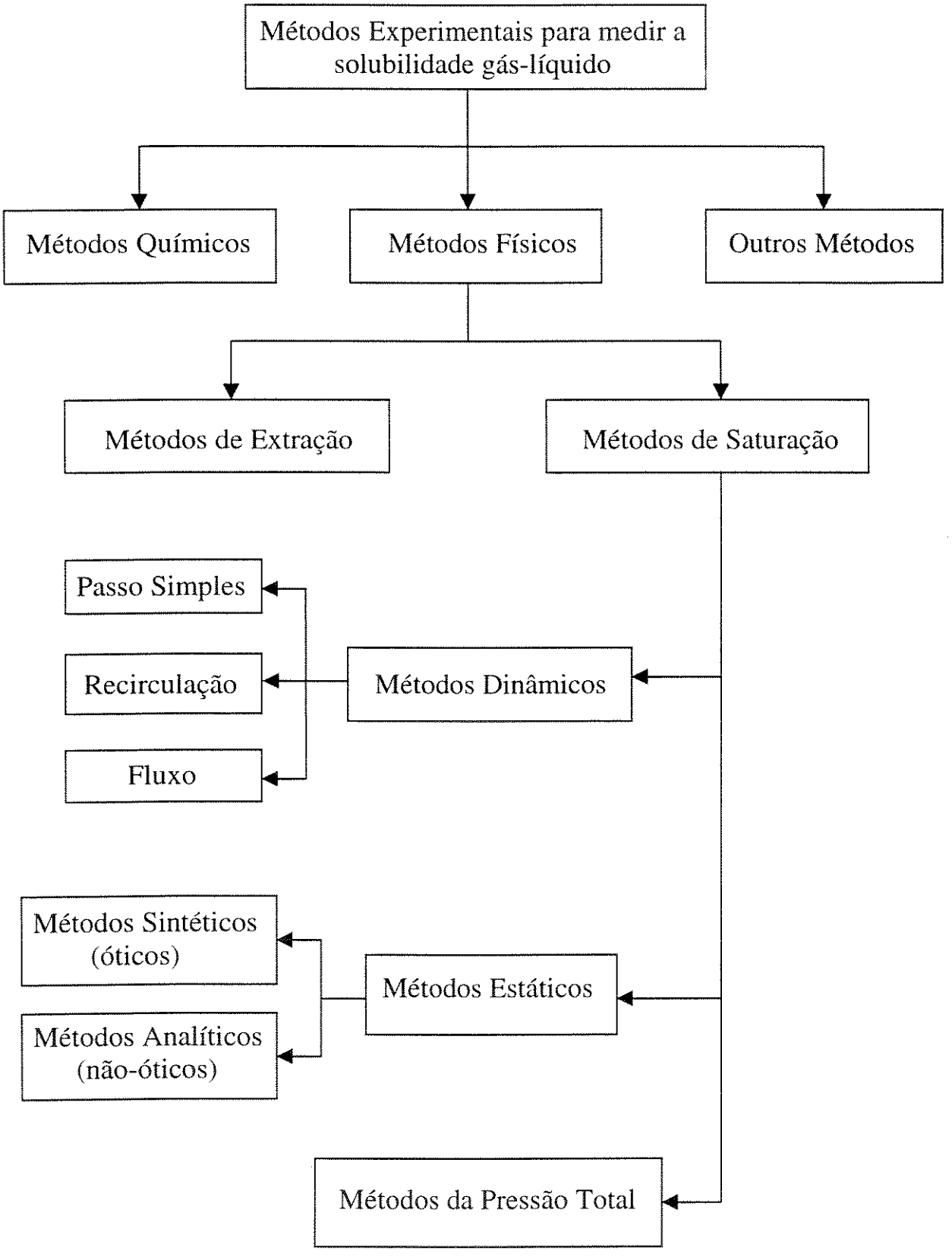


Figura 3.9 – Classificação dos diferentes métodos experimentais para medir a solubilidade de gases em líquidos.

Tabela 3.1 – Principais vantagens e desvantagens dos diferentes métodos experimentais para medir a solubilidade de gases em líquidos.

Método Experimental	Vantagens	Desvantagens
Métodos Químicos	determinação da solubilidade por técnicas simples, como por exemplo titulação	uso limitado por depender das propriedades químicas dos componentes do sistema
Métodos Físicos		
* *métodos de extração*	equipamentos simples que fornecem bons resultados	dificuldade da extração completa de todo o gás dissolvido
* *métodos de saturação*		
- métodos dinâmicos	- fácil operação - equipamentos de custo mais baixo	- dificuldade em assegurar que o equilíbrio tenha sido alcançado - constante remoção de amostras da fase líquida
- métodos estáticos		
* sintético	- etapa de amostragem é suprimida - equipamentos não são complexos - podem ser determinados dados próximos a condições críticas	- dificuldade na detecção precisa da formação de fase incipiente - determinação das fases determinada indiretamente - aplicação a sistemas binários, com dificuldade de extensão a sistemas multicomponentes
* analítico	- a composição das fases é determinada experimentalmente	- retirada de amostras é uma etapa delicada, podendo perturbar o equilíbrio do sistema
* pressão total	- não é necessária a retirada de amostras das fases - o sistema é fechado e permite determinar com precisão a composição da carga dos componentes - poucos dados experimentais básicos (P, T, volume da autoclave e composição da carga inicial) são necessários - adequado para estudar sistemas contendo substâncias tóxicas	- desgaseificação é uma etapa importante e pode acarretar erros significativos - não é fácil verificar se o equilíbrio foi atingido - composição das fases depende do modelo termodinâmico adotado - método restrito a sistemas binários - necessidade de uma boa equação de estado para descrever a fase vapor.

Capítulo 4

Equações do método experimental

Conforme mencionado no capítulo anterior, o método experimental escolhido para medir a solubilidade do hidrogênio em álcoois a altas pressões e temperaturas, foi o método da pressão total. Neste capítulo são apresentadas as equações do método termodinâmico utilizado para calcular as grandezas que descrevem o equilíbrio de fases do sistema, bem como as usadas no cálculo de grandezas físico-químicas dos componentes estudados. Também é apresentado um algoritmo do programa computacional desenvolvido neste trabalho para calcular a solubilidade do hidrogênio nos álcoois, através das equações mencionadas, utilizando as grandezas medidas experimentalmente.

4.1 – Equilíbrio de fases

A solubilidade de um gás em um líquido é determinada a partir das equações do equilíbrio de fases, envolvendo o líquido e o vapor presentes no sistema.

No equilíbrio de fases não são observadas alterações (processos) macroscópicas no sistema, em relação ao tempo, com respeito a três formas de energia: calor, de compressão e química. Assim, pode-se afirmar que um sistema fechado, heterogêneo, composto de duas fases (líquido e vapor) e **i** componentes, está em equilíbrio quando ***(Prausnitz et al., 1986)***:

$$T^L = T^V \tag{4.1-a}$$

$$P^L = P^V \tag{4.1-b}$$

$$\mu_i^L = \mu_i^V \tag{4.1-c}$$

em que T= temperatura, P = pressão, μ_i = potencial químico do componente **i**, L = líquido e V = vapor.

O objetivo da Termodinâmica do Equilíbrio de Fases é descrever quantitativamente a distribuição, no equilíbrio, de cada componente do sistema, em cada fase presente. A Eq. (4.1-c) pode ser substituída por:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad . \tag{4.2}$$

Entretanto, para que a Eq. (4.2) seja aplicada, é preciso expressar como a fugacidade de cada componente em solução, em cada fase, se relaciona com as grandezas mensuráveis: temperatura, pressão e composição. Assim será possível calcular a solubilidade de gases em líquidos, denotada pela fração molar do soluto (gás) na fase líquida.

Do formalismo da Termodinâmica, tem-se que a fugacidade de um componente na **fase vapor** é dada por ***(Smith e Van Ness, 1987)***:

$$\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V y_i P \quad , \tag{4.3}$$

em que

$\hat{f}_i^V$ = fugacidade do componente **i** na fase vapor,

$\hat{\phi}_i^V$ = coeficiente de fugacidade do componente **i** na fase vapor,

y_i = fração molar do componente **i** na fase vapor,

P = pressão do sistema.

Para um componente na **fase líquida**:

$$\hat{f}_i^L = \hat{\phi}_i^L x_i P = x_i \gamma_i f_i^o \,. \tag{4.4}$$

sendo:

$\hat{f}_i^L$ = fugacidade do componente **i** na fase líquida,

$\hat{\phi}_i^L$ = coeficiente de fugacidade do componente **i** na fase líquida,

x_i = fração molar do componente **i** na fase líquida,

γ_i = coeficiente de atividade do componente **i** na fase líquida,

f_i^o = fugacidade do componente **i** em um estado padrão de referência.

A Eq. (4.2) pode então ser reescrita, obtendo-se:

$$\hat{\phi}_i^V y_i P = x_i \gamma_i f_i^o \tag{4.5}$$

que é utilizada no cálculo da solubilidade do hidrogênio nos álcoois, através do método da pressão total, a partir dos dados experimentais de pressão, temperatura e volume do sistema em equilíbrio e número de moles dos componentes (carga molar) injetados no sistema.

4.2 – Hipóteses do método termodinâmico adotado

Na Eq. (4.5) aparece o termo f_i^o que é a fugacidade do componente **i** em um estado padrão de referência. A escolha deste estado padrão é arbitrária. Em soluções binárias, nas quais um dos componentes (soluto) está presente em pequenas quantidades, em condições em que sua diluição é muito grande, podem ser adotados dois estados padrão de referência, fazendo-se uma distinção entre o solvente e o soluto. Nesse caso, a abordagem mais comum utilizada é considerar para o solvente como estado padrão de referência o de componente puro, à temperatura e pressão do solvente **(Lei de Lewis-Randall)** e para o soluto o de diluição infinita, também nas condições do sistema **(Lei de Henry)**.

O coeficiente de Henry, $H_{2,1}$, de um soluto (2) em um solvente (1), é definido termodinamicamente por:

$$H_{2,1} \equiv \lim_{x_2 \to 0} \frac{\hat{f}_2^L}{x_2} \tag{4.6}$$

O efeito da pressão sob a fugacidade de um componente é dado por:

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^L}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{v}_2}{RT} \quad , \tag{4.7}$$

(em que $\bar{v}_2$ = volume parcial molar do componente 2).

Aplicando a Eq. (4.6) na Eq. (4.7), tem-se:

$$\left(\frac{\partial \ln H_{2,1}}{\partial P} \right)_T = \frac{\bar{v}_2^{\infty}}{RT} \quad , \tag{4.8}$$

em que o expoente ∞ indica diluição infinita.

O coeficiente de Henry não é a fugacidade de referência. Ele se iguala a esta apenas à diluição infinita. Como sua validade está condicionada a um limite da fração molar do soluto tendendo a zero, a pressão na qual ele tem algum significado é geralmente a pressão de saturação do solvente à temperatura do sistema.

Então, para se avaliar o efeito da pressão do sistema, é preciso integrar a equação (4.8) tendo como limite inferior de integração a pressão de referência (P_{ref}) à temperatura T do sistema e como limite superior, a pressão real do sistema (P) e sua temperatura (T). Assim, tem-se que:

$$f_2^o = H_{2,1}^{(P,T)} = H_{2,1}^{(Pref,T)} \exp\left(\int_{Pref}^{P} \frac{\overline{V}_2^{\infty}}{RT} dP \right) \tag{4.9}$$

O coeficiente de atividade do soluto pode ser escrito de uma maneira diferente, introduzindo-se o coeficiente de atividade do soluto normalizado pela convenção assimétrica: γ_2^* . Este nome se deve ao fato de que quando uma solução ideal é analisada sob o ponto de vista da **Lei de Henry**, para o soluto, tem-se ***(Prausnitz et al., 1986)***:

$$\gamma_1 \rightarrow 1 \quad \textit{quando} \quad x_1 \rightarrow 1 \quad \textit{(solvente)}$$
$$\gamma_2^* \rightarrow 1 \quad \textit{quando} \quad x_2 \rightarrow 0 \quad \textit{(soluto)} \quad .$$

O asterisco serve para diferenciar γ_2^*, do coeficiente de atividade normalizado pela convenção simétrica, que segue a **Lei de Raoult**. Uma vez que o coeficiente de atividade do soluto tende à unidade quando sua fração molar tende a zero (diluição infinita), ele pode ser agrupado com o coeficiente de Henry, formando um ***pseudo-coeficiente de Henry*** ($H_{2,1}^{PS} = \gamma_2^* H_{2,1}$), sendo que este valor não será muito diferente do verdadeiro valor do coeficiente. O método da pressão total utilizado neste trabalho fornece como resultados de saída os valores da fração molar do soluto na fase líquida (x_2) e do pseudo-coeficiente de Henry à pressão de referência (pressão de saturação do solvente à temperatura do sistema). Este pseudo-coeficiente, dependendo do sistema, pode apresentar desvios relativos de 5 a 15%, em relação ao seu verdadeiro valor, conforme relatado por ***Breman et al. (1994)***.

A equação final, utilizada no método da pressão total para o soluto, com base nas hipóteses do método termodinâmico adotado é então dada por ***(Prausnitz et al., 1986)***:

$$\hat{\phi}_2 y_2 P = x_2 H_{2,1}^{PS} \exp\left(\int_{P_1^{sat}}^{P} \frac{\overline{V}_2^{\infty}}{RT} dP \right) \quad , \tag{4.10}$$

e para o solvente, com base nas considerações realizadas, considerando a normalização do coeficiente de atividade pela convenção assimétrica e o estado padrão de referência como sendo o de componente puro, tem-se a seguinte equação para a igualdade das fugacidades do solvente em ambas as fases do sistema:

$$\hat{\phi}_1 y_1 P = x_1 \phi_1^{sat} P_1^{sat} \, exp\left(\int_{P_1^{sat}}^{P} \frac{v_1^o}{RT} dP \right) \quad , \tag{4.11}$$

em que

ϕ_1^{sat} = coeficiente de fugacidade do solvente puro na sua pressão de saturação,

P_1^{sat} = pressão de saturação do solvente à temperatura do sistema,

v_1^o = volume molar do solvente puro à pressão e temperatura do sistema.

O termo exponencial nas Eqs. (4.10) e (4.11) é denominado ***fator de correção de Poynting*** e o coeficiente de atividade foi suprimido da equação, considerando que seu valor é muito próximo de 1.

Através das grandezas medidas experimentalmente: número de moles de cada componente injetado no sistema (carga molar), volume e par *P-T* do sistema em equilíbrio, e fazendo uso de equações para cálculo da pressão de saturação do solvente, do volume molar do solvente (à pressão e temperatura do sistema), uma equação de estado e aplicando-se um balanço de massa, é possível obter as grandezas envolvidas na Eq. (4.10), dentre as quais se encontra a fração molar do soluto na fase líquida, que nada mais é que a solubilidade do gás no líquido.

O procedimento de cálculo e os passos seguidos para se obter o valor da solubilidade usando as equações mencionadas, se encontram detalhados no item a seguir.

4.3 – Procedimento de cálculo

4.3.1 – Grandezas físico-químicas dos componentes

O primeiro passo para se calcular a solubilidade do hidrogênio nos álcoois desejados foi o levantamento do valor numérico das grandezas físico-químicas das substâncias que compõem cada sistema. São elas: massa molar (PM), temperatura normal de ebulição (T_{eb}), temperatura crítica (T_C), pressão crítica (P_C), fator acêntrico (ω), constante da equação de Rackett (Z_{RA}), massa específica do líquido (ρ) a uma determinada temperatura de referência (T_{ref}) e fator de compressibilidade crítica (Z_C).

Como fonte de referência destas grandezas optou-se pelo banco de dados do Apêndice A do livro de ***Reid et al. (1987)***. Os valores fornecidos por estes autores são muito semelhantes aos encontrados em diversos trabalhos publicados, inclusive manuais de físico-química ***(CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1991; Lange's Handbook of Chemistry, 1985)***. O fato de se usar uma única fonte de dados facilita as observações sobre a influência de cada variável e permite inferir sobre o uso de outros solventes pertencentes ao mesmo banco de dados, visando futuros sistemas.

Os valores de cada grandeza, para cada um dos componentes utilizados nos ensaios experimentais deste trabalho, são apresentados na Tabela 4.1. Os valores do fator de compressibilidade crítica são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.1 – Grandezas físico-químicas dos componentes, utilizadas no cálculo da solubilidade pelo método da pressão total.

Substância	PM (g/gmol)	T_{eb} (K)	T_C (K)	P_C (bar)	ω	Z_{RA}	ρ à T_{ref} (g/cm^3)	T_{ref} (K)
Metanol	32,042	337,7	512,6	80,9	0,556	0,2334	0,791	293
Etanol	46,069	351,4	513,9	61,4	0,644	0,2502	0,789	293
1-Propanol	60,096	370,3	536,8	51,7	0,623	0,2541	0,804	293
1-Butanol	74,123	390,9	563,1	44,2	0,593	0,2538	0,810	293
Água	18,015	373,2	647,3	221,2	0,344	0,2338	0,998	293
Hidrogênio	2,016	20,3	33,0	12,9	-0,216	0,3060	0,071	20
Nitrogênio	28,013	77,4	126,2	33,9	0,039	0,2900	0,804	78

Fonte: ***Reid et al. (1987)***.

4.3.2 – Equação de estado

A principal diferença dentre as equações de estado existentes, para uso nos cálculos do equilíbrio de fases, diz respeito à simplicidade computacional e à qualidade dos resultados a altas pressões, para a fase líquida e para moléculas polares. É desejável que se utilize uma equação capaz de representar não só o comportamento da fase vapor, mas também o da líquida. É também necessário utilizar uma equação que possa ser estendida a soluções e que se mantenha ainda numa forma simples, sob o ponto de vista computacional ***(Reid et al, 1987)***.

As equações de estado cúbicas (van der Waals, Redlich-Kwong, Soave e Peng-Robinson) bem como a equação BWR (Benedict-Webb-Rubin) são capazes de representar o comportamento da fase líquida. A faixa de aplicação da equação BWR é mais ampla, porém as equações de estado cúbicas são menos complexas. Uma das vantagens em utilizar estas equações (que contêm duas constantes) é que não é necessário um processo iterativo para se calcular as densidades das fases coexistentes no equilíbrio líquido-vapor, como é o caso das equações de estado com múltiplas constantes como a BWR.

Dentre as equações de estado cúbicas, a de Peng-Robinson é amplamente utilizada em trabalhos que tratam do equilíbrio de fases e representa bem o equilíbrio de fases a altas pressões ***(Ohe, 1990)***. Ela representa muito bem o comportamento de hidrocarbonetos e gases inorgânicos, porém apresenta falhas quando se trata de sistemas com soluções contendo álcoois, bases, ácidos (orgânicos e inorgânicos) e eletrólitos ***(Sandler, 1989)***.

Embora exista esta limitação, diversos trabalhos tratando de sistemas envolvendo tais compostos, utilizaram a equação de estado de Peng-Robinson nos cálculos do equilíbrio líquido-vapor. Alguns entre os muitos existentes são:

- ***Weber et al. (1984):*** mediram a solubilidade de gases (N_2 e CO_2) em solventes líquidos (CH_3OH) na faixa de temperatura de 223 a 300 K e de 3 a 180 bar.

- ***Rowley e Hoffman (1990):*** levantaram dados de equilíbrio de sistemas contendo glicóis e hidrocarbonetos, de 273 a 473 K a baixas pressões.

- ***Prini e Crovetto (1989):*** que mediram dados de solubilidade de gases apolares simples em água e água pesada a altas temperaturas (até 623,15 K). Afirmam que a equação de Peng-Robinson descreve adequadamente o equilíbrio líquido-vapor em sistemas água-gás apolar.

- ***Graaf et al. (1992:)*** estudaram a solubilidade dos componentes da síntese do metanol (CO, CO_2, H_2, CH_3OH e H_2O) em hexadecano ($C_{16}H_{34}$), octadecano ($C_{18}H_{38}$), benzofenona ($C_{13}H_{10}O$) e esqualeno ($C_{30}H_{62}$) na faixa de 293-573 K e 1-90 bar.

- ***Jan et al. (1994):*** realizaram medidas da solubilidade de dióxido de carbono em álcoois pesados (C14, C16 e C18), em temperaturas até 573,15 K e pressões até 50,7 bar.

- ***Breman et al. (1994):*** levantaram dados da solubilidade de CO, CO_2, H_2, H_2O e álcoois (C1 a C6) em n-parafinas (C2 a C6), hexadecano, octacosano, 1-hexadecanol, fenantreno e tetraetileno glicol, na faixa de 293 a 553 K e até 55 bar.

Em seu artigo original, ***Peng e Robinson (1976)*** se propunham a apresentar uma equação que pudesse calcular com maior precisão o comportamento volumétrico das fases coexistentes no equilíbrio líquido-vapor, de modo a fornecer melhores resultados que as equações existentes até então, mesmo sabendo que uma equação de duas constantes não seria capaz de predizer de modo confiável todas as grandezas termodinâmicas das fases envolvidas.

Nas suas conclusões escrevem que tanto a equação de Soave como a desenvolvida por eles é capaz de reproduzir com precisão a pressão de vapor de substâncias apolares, embora a equação de Peng-Robinson apresente um desvio menor entre valores calculados e experimentais.

Na predição da densidade de líquidos saturados, a equação de Peng-Robinson apresenta valores mais altos a baixas temperaturas e valores mais baixos a altas temperaturas, em relação aos valores experimentais.

Eles concluem seu artigo afirmando que: "uma vez que as equações de duas constantes têm limitações inerentes, e a equação obtida neste estudo não é uma exceção, a justificativa para a nova equação é o compromisso com sua simplicidade e precisão".

Uma outra vantagem da equação de Peng-Robinson, sobre as demais equações cúbicas é que o seu fator de compressibilidade crítica está mais próximo do verdadeiro valor das substâncias utilizados neste trabalho, do que estão os valores das demais equações cúbicas mais simples, conforme pode ser observado na Tabela 4.2. Esta pode ser uma explicação para a equação de Peng-Robinson ser capaz de predizer o comportamento da fase líquida de modo mais preciso que a equação de Soave, Redlich-Kwong e van der Waals.

Baseando-se em todas as informações apresentadas, optou-se por escolher a equação de Peng-Robinson para ser utilizada no cálculo das grandezas do equilíbrio de fases, tanto para a fase líquida como para a fase vapor, apesar de suas conhecidas limitações.

Tabela 4.2 – Valores do fator de compressibilidade crítica de algumas equações de estado cúbicas e das substâncias utilizadas neste trabalho.

	Fator de Compressibilidade Crítica (Z_C)
Equação	
Ideal	1,000
van der Waals	0,375
Redlich-Kwong	0,333
Soave	0,333
Peng-Robinson	0,307
Substância	
Metanol	0,224
Etanol	0,240
1-Propanol	0,253
1-Butanol	0,259
Água	0,235
Hidrogênio	0,303
Nitrogênio	0,290

Fontes: *Walas (1985) e Reid et al. (1987.)*

A equação de Peng-Robinson é dada por:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad , \tag{4.12}$$

em que ***a*** e ***b*** são denominados "parâmetros da equação de estado", dados por:

$$a = \frac{0{,}45724 R^2 T_C^2}{P_C}\left[1 + f(\omega)\left(1 - T_R^{1/2}\right)\right]^2 \quad , \tag{4.13}$$

$$b = \frac{0{,}0778 R T_C}{P_C} \quad , \tag{4.14}$$

$$f(\omega) = 0{,}37464 + 1{,}54226\omega - 0{,}26992\omega^2 \quad , \tag{4.15}$$

ω = fator acêntrico,

T_C = temperatura crítica (kelvin),

P_C = pressão crítica (bar),

T_R = temperatura reduzida (= T/T_C),

v = volume molar (cm^3/mol),

R = constante universal dos gases ideais = 83,14 (cm^3.bar)/(gmol.K).

A Eq. (4.12) também pode ser escrita de outra forma, através de um polinômio para o fator de compressibilidade dado por **Z** *(= Pv/RT)*:

$$Z^3 + (B-1)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z + (B^2+B^3-AB) = 0 \quad , \qquad (4.16)$$

sendo

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad e \quad B = \frac{bP}{RT}.$$

As equações apresentadas até aqui, neste item, tratam apenas de substâncias puras. Quando se deseja calcular as grandezas de uma determinada fase, constituída de dois ou mais componentes, utilizando uma equação de estado, torna-se necessário o uso de regras de mistura. Estas regras buscam introduzir na equação de estado a fração molar, como uma variável adicional, através de uma expressão para os parâmetros da equação em função da composição. Não existe uma teoria para prever esta dependência dos parâmetros com a composição, sendo utilizadas regras de mistura empíricas. As mais utilizadas para equações de estado cúbicas são dadas por ***(Reid et al., 1987)***:

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad , \qquad (4.17)$$

$$b_m = \sum_i y_i b_i \quad , \qquad (4.18)$$

em que o índice ***m*** significa que a grandeza se aplica à mistura, os índices **i** e **j** envolvem todos os componentes existentes no sistema; k_{ij} é denominado **"parâmetro de interação binário"** (é igual a zero para **i = j**) e ***y*** é a fração molar do componente na fase em questão.

No programa computacional desenvolvido para o cálculo das grandezas do equilíbrio de fases pelo método da pressão total foram implementadas também as equações de Soave e Redlich-Kwong, para comparar os resultados obtidos entre estas equações e a de Peng-Robinson.

4.3.3 – Pressão de saturação

A pressão de saturação (P_{sat}) dos solventes usados nos ensaios experimentais deste trabalho, necessária nos cálculos do método da pressão total, é obtida da equação de Wagner apresentada no Apêndice A de ***Reid et al. (1987)***, dada por:

$$ln\left(\frac{P_{sat}}{P_C}\right) = (1-w)^{-1}\left(Aw + Bw^{1,5} + Cw^3 + Dw^6\right) \quad , \qquad (4.19)$$

em que

T e T_C são dadas em kelvin e P_{sat} e P_C em bar,

$w = 1 - T/T_C$,

A, B, C, D = constantes da equação de Wagner.

A Tabela 4.3 apresenta os valores das constantes da Eq. (4.19) para cada uma das substâncias utilizadas neste trabalho, bem como os limites mínimo e máximo de temperatura para os quais esta equação é válida.

Tabela 4.3 – Valores das constantes da equação de Wagner para cálculo da pressão de saturação.

Substância	Constantes				Limites de temperatura (K)	
	A	*B*	*C*	*D*	*T* mínima	*T* máxima
Metanol	-8,54796	0,7698200	-3,10850	1,54481	288	512,6
Etanol	-8,51838	0,3416300	-5,73683	8,32581	293	513,9
1-Propanol	-8,05594	0,0425183	-7,51296	6,89004	260	536,8
1-Butanol	-8,00756	0,5378300	-9,34240	6,68692	275	563,1
Água	-7,76451	1,4583800	-2,77580	-1,23303	275	647,3
Hidrogênio	-5,57929	2,6001200	-0,85506	1,70503	14	33,2
Nitrogênio	-6,09676	1,1367000	-1,04072	-1,93306	63	126,2

Fonte: ***Reid et al. (1987).***

4.3.4 – Volume molar do solvente

O volume molar do solvente é necessário para calcular o volume da fase líquida no sistema. A equação de Rackett modificada, apresentada por ***Spencer e Danner (1972)***, é usada para calcular o volume molar do solvente líquido saturado. Ela é dada por:

$$V_S = \frac{RT_C}{P_C} Z_{RA}^{[\,1+(1-T_R)^{2/7}\,]} \quad , \tag{4.20}$$

V_S = volume molar do líquido saturado ($cm^3/gmol$),

T_R = temperatura reduzida = T/T_C.

Se o valor da constante da equação de Rackett (Z_{RA}) não é conhecido, ele pode ser estimado a partir da seguinte equação ***(Reid et al., 1987)***:

$$Z_{RA} = 0{,}29056 - 0{,}08775\omega \quad . \tag{4.21}$$

Quando se dispõe de um valor para o volume molar saturado medido experimentalmente a uma determinada temperatura, pode-se utilizar uma outra equação para medir o volume molar do líquido saturado à temperatura de interesse, através da seguinte equação:

$$V_S = V_S^r Z_{RA}^{\theta} \quad , \tag{4.22}$$

em que

V_S^r = volume molar do líquido saturado à temperatura de referência, e

$$\theta = (1 - T_R)^{2/7} - (1 - T_R^r)^{2/7} \quad , \tag{4.23}$$

sendo

T_R^r = temperatura de referência reduzida.

A massa específica do líquido saturado é obtida da relação entre a massa molar e o volume molar do líquido saturado, através da equação:

$$\rho = \frac{PM}{V_S} \quad . \tag{4.24}$$

Este valor se refere à massa específica à uma pressão comumente tomada como sendo a pressão atmosférica (= 1,013 bar). Para quantificar o efeito da pressão elevada sobre a densidade do solvente líquido, utiliza-se a correlação apresentada por ***Breman et al. (1994)***:

$$\rho(P,T) = \rho(P^o,T)\left(1+\frac{9Z_C N(P-P^o)}{P_C}\right)^{1/9} \quad , \tag{4.25}$$

em que

P^o = pressão padrão de referência = 1,013 bar,

Z_C = fator de compressibilidade crítica.

$$N = \left(1-0{,}89\omega^{1/2}\right)exp\left(6{,}9547-76{,}2853T_R+191{,}306T_R^2-203{,}5472T_R^3+82{,}76T_R^4\right) \quad . \tag{4.26}$$

Através das Eq. (4.25) e (4.24) calcula-se o volume molar do solvente nas condições de temperatura e pressão do sistema. Nas Eqs. (4.25) e (4.26), todas as grandezas se referem ao solvente.

4.3.5 – Fator de compressibilidade

O fator de compressibilidade, Z, é calculado para ambas as fases, resolvendo-se a Eq. (4.16), utilizando-se o ***Método de Newton-Raphson***, para obter a raiz da equação. O fator de compressibilidade de cada fase é obtido em função da estimativa inicial da raiz da equação. Quando se deseja obter o valor do fator para a fase líquida, Z^L, atribui-se uma estimativa inicial igual a 0,0001 e quando se deseja o valor do fator para a fase vapor, Z^V, atribui-se o valor inicial igual a 0,9999.

4.3.6 – Coeficiente de fugacidade

A equação que relaciona o coeficiente de fugacidade de um componente **i** com as grandezas *P-V-T* do sistema é obtida do Formalismo da Termodinâmica, dada por:

$$ln\hat{\phi}_i = \frac{1}{RT}\int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} - \frac{RT}{P}\right] dP \quad , \tag{4.27}$$

ou também

$$ln\hat{\phi}_i = \frac{1}{RT}\int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V}\right] dV - ln\,Z \quad , \tag{4.28}$$

em que

n_i = número de moles do componente **i**.

Utilizando-se a equação de estado de Peng-Robinson para se obter a derivada parcial da pressão total do sistema em relação ao número de moles do componente **i** e aplicando-se o resultado obtido na Eq. (4.28), obtém-se a expressão que permite calcular o coeficiente de fugacidade do componente **i** em função do fator de compressibilidade, da pressão, temperatura e parâmetros da equação de estado (do componente puro e da solução, obtidos pelas regras de mistura). Esta expressão é dada por ***(Sandler, 1989)***:

$$ln\hat{\phi}_i^V = \frac{b_i}{b_m}\left(Z^V - 1\right) - ln\left(Z^V - \frac{b_m P}{RT}\right) - \frac{a_m}{2\sqrt{2}b_m RT}\left[\frac{2\sum_j y_j a_{ij}}{a_m} - \frac{b_i}{b_m}\right] ln\left[\frac{Z^V + \left(\sqrt{2}+1\right)\frac{b_m P}{RT}}{Z^V - \left(\sqrt{2}-1\right)\frac{b_m P}{RT}}\right] \tag{4.29}$$

ou

$$ln\hat{\phi}_i^V = \frac{B_i}{B_m}\left(Z^V - 1\right) - ln\left(Z^V - B_m\right) - \frac{A_m}{2\sqrt{2}B_m}\left[\frac{2\sum_j y_j A_{ij}}{A_m} - \frac{B_i}{B_m}\right] ln\left[\frac{Z^V + \left(\sqrt{2}+1\right)B_m}{Z^V - \left(\sqrt{2}-1\right)B_m}\right] \quad , \tag{4.30}$$

em que

$a_{ij} = (a_{ii}a_{jj})^{1/2}\,(1 - k_{ij}) = a_{ji}$, lembrando que $k_{ij} = 0$ para i = j.

B_i, b_i, A_i, a_i = parâmetros do componente **i** puro.

B_m, b_m, A_m, a_m = parâmetros da fase, obtidos pelas regras de mistura.

Para a fase líquida utilizam-se as mesmas equações acima, apenas substituindo Z^V por Z^L e y_i por x_i.

4.3.7 – Volume parcial molar

O volume parcial molar do componente **i** é calculado a partir da equação termodinâmica que define as grandezas parciais molares, dada por ***(Smith e Van Ness, 1987)***:

$$\overline{m}_i = \left(\frac{\partial (nm)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad , \tag{4.31}$$

sendo

$\overline{m}_i$ = grandeza parcial molar,
m = grandeza molar,
n = número de moles da fase,
j = demais componentes do sistema.

Para o volume parcial molar dos componentes de uma solução binária, utilizando a Eq. (4.31) e sabendo-se que a soma das frações molares dos componentes na fase deve ser igual a 1, pode-se chegar às seguintes expressões ***(Walas, 1985)***:

$$\overline{v}_1 = v - x_2 \left(\frac{\partial v}{\partial x_2} \right)_{T,P} = v + (1 - x_1) \left(\frac{\partial v}{\partial x_1} \right)_{T,P} \quad , \tag{4.32-a}$$

$$\overline{v}_2 = v - x_1 \left(\frac{\partial v}{\partial x_1} \right)_{T,P} \quad . \tag{4.32-b}$$

Sabendo que $v = ZRT/P$, pode-se escrever uma equação que forneça a derivada parcial do volume molar em relação à fração molar, dada por:

$$\frac{\partial v}{\partial x_1} = \frac{RT}{P} \left(\frac{\partial Z^L}{\partial x_1} \right) \quad . \tag{4.33}$$

Aplicando a Eq. (4.33) nas Eqs. (4.32-a) e (4.32-b), chega-se a:

$$\overline{v}_1 = \frac{RT}{P} \left[Z^L + (1 - x_1) \left(\frac{\partial Z^L}{\partial x_1} \right) \right] \quad , \tag{4.34-a}$$

$$\overline{v}_2 = \frac{RT}{P} \left[Z^L - x_1 \left(\frac{\partial Z^L}{\partial x_1} \right) \right] \quad . \tag{4.34-b}$$

Utilizando-se a Eq. (4.16) e as regras de mistura para os parâmetros A e B da equação de estado de Peng-Robinson, é possível obter-se uma expressão para a derivada parcial do fator de compressibilidade em relação à fração molar. Substituindo esta expressão nas Eqs. (4.34-a) e (4.34-b), calcula-se então os volumes parciais molares dos componentes na fase líquida. A expressão mencionada é dada por:

$$\left(\frac{\partial Z^L}{\partial x_I}\right)=\frac{\left(B_m-Z^L\right)\left(\frac{\partial A_m}{\partial x_I}\right)+\left[\left(6B_m+2\right)Z^L+A_m-Z_L^2-2B_m-3B_m^2\right]\left(\frac{\partial B_m}{\partial x_I}\right)}{\left[3Z_L^2-2\left(1-B_m\right)Z^L+\left(A_m-3B_m^2-2B\right)\right]} \quad . \quad (4.35)$$

O volume parcial molar dos componentes é utilizado no cálculo do volume da fase líquida. Para as equações de Soave e Redlich-Kwong, também foram desenvolvidas expressões semelhantes, seguindo os mesmos passos.

4.3.8 – Volume das fases

As equações que permitem calcular os volumes das fases líquida e vapor dentro do sistema são dadas pelas seguintes expressões ***(Breman et al., 1994)***:

$$\overline{v}_I^{EL}=\overline{v}_{I\ PR}^{L}-v_{I\ PR}^{oL} \quad , \quad (4.36)$$

em que

$\overline{v}_I^{EL}$ = volume parcial molar em excesso do solvente na fase líquida,

$v_{I\ PR}^{oL}$ = volume molar do solvente puro calculado pela equação de estado de Peng-Robinson ,

$\overline{v}_{I\ PR}^{L}$ = volume parcial molar do solvente calculado pela Eq. (4.34-a), aplicando a equação de estado de Peng-Robinson (PR).

Uma grandeza extensiva pode ser relacionada com sua correspondente parcial molar através do chamado Teorema de Euler ***(Prausnitz et al., 1986)***, dado pela seguinte equação:

$$M=\sum_i n_i\overline{m}_i \quad , \quad (4.37)$$

em que

M = grandeza termodinâmica,

$\overline{m}_i$ = grandeza parcial molar do componente **i**,

n_i = número de moles do componente **i**.

Aplicando então este teorema para o volume da fase líquida, pode-se escrever:

$$V^L = n_1^L \overline{v}_1^L + n_2^L \overline{v}_2^L \quad . \tag{4.38}$$

Levando a Eq. (4.36) na Eq. (4.38), pode-se escrever:

$$V^L = n_1^L v_1^{oL} + n_1^L \overline{v}_1^{EL} + n_2^L \overline{v}_2^L \quad , \tag{4.39}$$

em que o volume molar do solvente puro calculado pela equação de Peng-Robinson ($v_1{}^{oL}{}_{PR}$) foi substituído pelo volume molar do componente puro ($v_1{}^{oL}$) calculado pelas equações apresentadas no item 4.3.4, sendo n_i^L = número de moles do componente **i** na fase líquida (1 = solvente, 2 = soluto)..

O volume da fase vapor (V^V) é calculado por diferença, sabendo-se o valor do volume total da autoclave, dado por V_A e o coeficiente de expansão volumétrica do material da autoclave devido ao aumento de temperatura, dado por $\alpha = 5{,}2.10^{-5}$ ***kelvin***$^{-1}$ (relativo ao aço inoxidável). A expressão que permite calculá-lo é:

$$V^V + V^L = V_{A(To)}\left[1 + \alpha(T - T_o)\right] \quad , \tag{4.40}$$

em que T_o = temperatura padrão de referência na qual foi medida o volume da autoclave, tomada neste trabalho como 298,15 K.

4.3.9 – Frações molares

As frações molares das fases são calculadas utilizando as equações descritas nos itens anteriores e também um balanço de massa, partindo do princípio de que são conhecidos os números de moles totais de cada componente alimentado no interior da autoclave. As equações necessárias são:

$$y_1 = \frac{x_1 \phi_1^{sat} P_1^{sat}}{\hat{\phi}_1^V P} exp\left(\int_{P_1^{sat}}^{P} \frac{v_1^o}{RT} dP \right) \quad , \tag{4.41}$$

derivada da Eq. (4.11) fazendo $\gamma_1 = 1$ pela normalização do coeficiente de atividade do solvente pela convenção assimétrica. Na Eq. (4.41) $\frac{\phi_1^{sat}}{\hat{\phi}_1^V}$ é denominado ***"fator de correção"***, designado por ***fc***.

O seguinte conjunto de equações é utilizado nos cálculos das frações molares:

$$y_2 = 1 - y_1 \quad , \tag{4.42}$$

$$n_1^V = y_1 \left(\frac{PV^V}{RTZ^V} \right) \quad , \tag{4.43-a}$$

$$n_2^V = y_2 \left(\frac{PV^V}{RTZ^V} \right) \quad , \tag{4.43-b}$$

$$n_1^T = n_1^L + n_1^V \quad , \tag{4.44-a}$$

$$n_2^T = n_2^L + n_2^V \quad , \tag{4.44-b}$$

$$x_1 = \frac{n_1^L}{n_1^L + n_2^L} \quad , \tag{4.45}$$

$$x_2 = 1 - x_1 \quad . \tag{4.46}$$

Utilizando as Eqs. (4.12) a (4.46) obtém-se todas as grandezas da Eq. (4.10), sendo então possível calcular o valor do pseudo-coeficiente de Henry. O volume molar à diluição infinita do soluto é tomado como sendo igual ao volume parcial molar obtido pela Eq. (4.34-b).

A partir das equações apresentadas foi elaborado um programa de computador em código FORTRAN (vide Apêndice G) que calcula as composições das fases em equilíbrio e o pseudo-coeficiente de Henry, de cada um dos sistemas experimentais estudados, a partir das grandezas medidas experimentalmente: volume, pressão e temperatura de equilíbrio do sistema e número de moles do solvente e do soluto. O algoritmo deste programa é apresentado no item a seguir.

4.4 – Algoritmo do programa da pressão total

A Fig. 4.1 apresenta o diagrama de blocos do algoritmo do programa da pressão total, que utiliza as equações apresentadas neste capítulo para calcular a composição das fases em equilíbrio e o valor do pseudo-coeficiente de Henry.

Nos testes de convergência das frações molares nas fases vapor e líquida, mencionados no diagrama da Fig. 4.1, foi utilizado o seguinte critério de convergência: o valor do módulo da diferença entre a fração molar obtida na iteração ***n*** e o valor obtido na iteração ***n+1*** não deveria ser maior que 10^{-4} vezes o valor da última iteração. Assim, o critério de convergência é dado pela seguinte equação:

$$\left| x_2^{n+1} - x_2^n \right| \leq 10^{-4} x_2^n \quad , \tag{4.47}$$

A mesma equação acima é aplicada para o teste de convergência de y_2, substituindo x_2 por y_2.

Para a atualização do valor da fração molar foi utilizada a seguinte equação:

$$x_2^{n+1} = x_2^n + \beta\left(x_2^{n+1} - x_2^n\right) \quad , \tag{4.48}$$

onde β é denominado ***fator de relaxação***, usado para se obter a convergência. O valor deste fator é um dos dados de entrada do programa e seu intervalo válido é $(0 < \beta \leq 1)$.

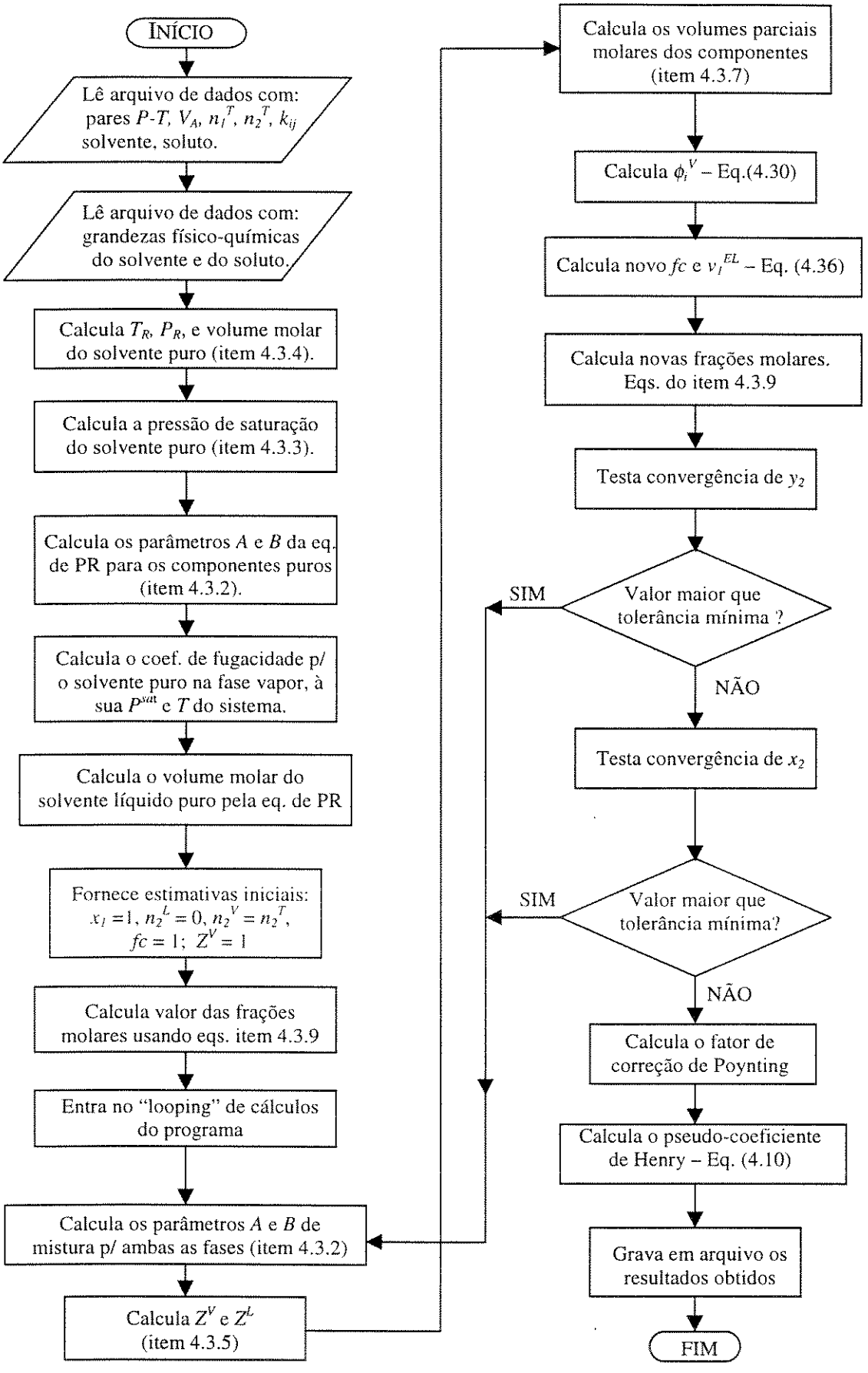


Figura 4.1 – Diagrama de blocos do algoritmo do Programa da Pressão Total.

Capítulo 5

Materiais e metodologia experimental

Este capítulo apresenta as informações relacionadas aos materiais (equipamentos e reagentes), utilizados nos ensaios de laboratório, bem como a descrição detalhada da metodologia experimental aplicada na obtenção dos dados de solubilidade do hidrogênio nos álcoois.

5.1 - Reagentes químicos

As seguintes substâncias e seus respectivos graus de pureza, foram utilizadas nos ensaios experimentais e nos procedimentos de calibração dos aparelhos (vide seção de Apêndices):

5.1.1 - Água destilada: obtida no próprio Laboratório de Termodinâmica, onde foram realizados os experimentos. Antes de sua utilização era desgaseificada, levando-a à ebulição por um período de 15 minutos, sendo posteriormente resfriada em um recipiente fechado, conforme procedimento descrito no manual de operação do fabricante do equipamento utilizado (vide item 5.3).

5.1.2 - Nitrogênio comercial: utilizado como gás de purga do sistema e também para acionar a bomba de líquidos. Disponível em cilindros de 200 bar. Fabricante: White Martins S.A.

5.1.3 - Nitrogênio ultra-puro (AP): este gás foi utilizado juntamente com água destilada, para compôr o sistema teste. As finalidades deste sistema eram: adquirir destreza na operação do equipamento e levantar dados de equilíbrio para testar o programa que calcula a composição das fases, pelo método da pressão total. Foi utilizado diretamente do cilindro, sem posteriores purificações. Disponível em cilindro de 200 bar. Fabricante: AGA S.A.

5.1.4 - Hidrogênio ultra-puro: gás utilizado como soluto, diretamente do cilindro do fabricante, sem procedimentos posteriores de purificação. Cilindro de 150 bar. Fabricante: White Martins S.A.

A Tabela 5.1 apresenta o teor mínimo de cada gás de alta pureza e também as impurezas mais comuns e sua concentração, de acordo com dados fornecidos pelos fabricantes.

Tabela 5.1 – Dados dos gases utilizados nos ensaios experimentais.

Gás	Teor Mínimo (% em volume)	Fabricante	Teor máximo de impurezas (ppm)
Nitrogênio Ultra Puro (AP)	99,995	AGA S.A.	O_2 = 5,0 H_2O = 5,0
Hidrogênio Ultra Puro	99,999	White Martins S.A.	O_2 = 1,0 H_2O = 3,0 HC's = 1,0

Fonte: Certificado de Qualidade dos respectivos fabricantes.
HC's = hidrocarbonetos.

5.1.5 - Sais: foram utilizados em sistemas nos quais foi estudada a influência de um eletrólito no equilíbrio de fases. Os sais antes de serem utilizados foram pré-aquecidos em estufa durante um mínimo de 15 horas, a uma temperatura em torno de 150°C, para eliminar a umidade e a água ligada; sendo em seguida resfriados em um dessecador. Foi usado um sal inorgânico e um orgânico, sendo eles: cloreto de lítio P.A. (LiCl) e acetato de potássio P.A (CH_3COOK), ambos fabricados pela MERCK e apresentando um teor mínimo de 99,0% em peso. A massa molar dos sais é igual a: 42,394 g/gmol (LiCl) e 98,143 g/gmol (CH_3COOK).

5.1.6 - Álcoois:. utilizados como solventes. Com os álcoois houve uma preocupação maior em caracterizá-los, a fim de decidir se um processo de purificação mais apurado se faria necessário. Foram empregadas três técnicas distintas na caracterização dos álcoois: cromatografia gasosa, medida da densidade e medida do índice de refração.

Os cromatogramas de todos os álcoois apresentaram um único pico, indicando alto grau de pureza. Mediu-se a massa específica de cada álcool a 293,15 K, utilizando-se um densímetro do tipo oscilador mecânico da Anton Paar (modelo DMA 55), comparando-se os dados obtidos com dados da literatura ***(Ullmann's, 1985; CRC Handbook of Data on Organinc Compounds, 1987 e Smith & Srivastava, 1986)***. O índice de refração foi medido, usando um refratômetro tipo Abbé, fabricado pela Carl Zeiss-Jena (modelo 32G110d), sendo os dados obtidos comparados com valores fornecidos pelo ***CRC Handbook of Data on Organic Compounds (1987).*** As Tabelas 5.2 e 5.3 apresentam os dados encontrados na caracterização dos álcoois.

Tabela 5.2 – Valores experimentais da massa específica dos álcoois a 293,15 K, medida por densitometria e valores obtidos da literatura.

Referências	Massa específica dos álcoois (g/cm^3)			
	Metanol	Etanol	1-Propanol	1-Butanol
Ullmann's (1985)	0,7866	0,7894	0,8038	0,8098
CRC Handbook (1987)	0,7914	0,7893	0,8035	0,8098
Smith e Srivastva (1986)	0,7922	0,7904	0,8040	0,8100
Este trabalho	0,7921	0,7907	0,8042	0,8101

Tabela 5.3 – Valores experimentais do índice de refração dos álcoois a 293,15 K e valores obtidos da literatura.

Referências	Índice de refração (η) dos álcoois			
	Metanol	Etanol	1-Propanol	1-Butanol
CRC Handbook (1987)	1,3288	1,3611	1,3850	1,3993
Este trabalho (#1)	1,3290	1,3619	1,3854	1,3995
Este trabalho (#2)	1,3291	1,3620	1,3856	1,3998
Δ% (#1)	0,0151	0,0588	0,0289	0,0143
Δ% (#2)	0,0226	0,0661	0,0433	0,0357

$\Delta\% = abs((\eta_{medido} - \eta_{ref})/\eta_{ref})100$

Uma vez que os procedimentos de caracterização demonstraram que os álcoois possuíam um alto teor de pureza, os mesmos foram usados nos experimentos sem posterior purificação. O único tratamento aplicado a eles foi um processo de desgaseificação, conforme descrito neste mesmo capítulo no item de preparação de reagentes.

5.2 - Equipamentos e acessórios

5.2.1 - Cilindro amostrador: é utilizado para retirar o hidrogênio do cilindro a alta pressão, para em seguida, alimentá-lo ao sistema da autoclave, através do conjunto de válvulas deste equipamento. É confeccionado em aço inoxidável, com capacidade para 300 cm^3, com pressão de operação máxima de 124 bar. Utiliza duas válvulas agulha, instaladas nas extremidades, cuja pressão de trabalho é condizente com a pressão de trabalho do cilindro.
Fabricante: White Martins S.A. Modelo: A 300-51-126.

5.2.2 - Balança semi-analítica digital: utilizada para medir a massa dos componentes introduzidos na autoclave (soluto e solvente).
Fabricante:Mettler-Toledo AG. Modelo: PB3002 (resolução de 0,01 g).

5.2.3 - Balança analítica digital: usada para medir a massa de sal (eletrólito) em testes para se estabelecer o limite de solubilidade dos sais nos álcoois.
Fabricante: Sartorius. Modelo: BA210S, linha BASIC (resolução de 0,0001 g).

5.2.4 - Chave de torque: aplicada para apertar os parafusos do cabeçote da autoclave, em intervalos definidos de torque.
Fabricante: Sears Craftsman®. Modelo: 944540.

5.2.5 - Bomba de vácuo: serve para fazer vácuo no cilindro amostrador, antes de se realizar a carga de hidrogênio. É uma bomba de palhetas rotativas, de duplo estágio, com carcaça em aço inoxidável, capacidade nominal de bombeamento de 1,75 m^3/h e faixa de trabalho até 10^{-3} mbar. Essa bomba faz parte de um conjunto (denominado PD 40 pelo fabricante) que conta ainda com uma bomba difusora (modelo LEYBODIFF 40), para atingir alto vácuo. No presente trabalho não se fez necessário seu uso, apenas o da bomba de palhetas rotativas.
Fabricante: Leybold AG. Modelo: Trivac D 1,6B.

5.2.6 - Vacuômetro: para medir o nível de vácuo no cilindro amostrador. Faixa de medida de 10^{-3} a 10^{3} mbar. Filamento sensor de tungstênio. É acoplado a um indicador de vácuo (modelo THERMOVAC TM 200), produzido pelo mesmo fabricante.
Fabricante: Leybold AG. Modelo: Thermovac TR 201.

5.2.7 - Termômetro de resistência de platina (Pt-100): tomado como padrão para calibração dos termopares que compõem o conjunto da autoclave. Resolução de 0,001 K.
Fabricante: Guildline. Modelo: 9540.

5.2.8 - Esferas: foram utilizados dois conjuntos de esferas no interior da autoclave, com o objetivo de proporcionar uma melhor agitação e mistura das fases do sistema. Inicialmente utilizou-se esferas confeccionadas em vidro pyrex, em diferentes diâmetros. Após alguns ensaios essas esferas apresentaram um desgaste significativo e foram então substituídas por esferas de aço polido, que foram utilizadas até o final dos testes experimentais.

5.2.9 - Vidraria e equipamentos de uso comum em laboratórios: foram utilizados nos procedimentos de calibração dos instrumentos, bem como no processo de carga e descarga de solutos e solventes na autoclave e também na preparação de reagentes. São vidrarias de diferentes graduações e volumes, tais como béqueres, pipetas, provetas e buretas. Incluem-se aqui também um ebulidor e uma estufa (Fanem, modelo 315 SE).

5.3 - Autoclave Barnes

O equipamento que contém a autoclave, é produzido pela empresa americana LECO® Corporation e será descrito a seguir.

Este equipamento, cujo nome comercial americano é *Barnes Volumetric Hydrothermal System*, foi desenvolvido por ***Barnes (1963),*** que o projetou inicialmente com a finalidade de realizar estudos de solubilidade de minerais em água. A partir de seu protótipo, foi desenvolvido um modelo para produção em escala industrial. Suas dimensões aproximadas são: 165 cm de altura, 132 cm de comprimento e 79 cm de largura. Suas características permitem que sejam introduzidas substâncias sólidas, líquidas e gasosas e retiradas amostras tanto da fase líquida, como da vapor, a altas pressões e temperaturas.

Para o presente trabalho de tese, foi adquirido o modelo RA-1A-1 da Autoclave Barnes. Sua faixa de operação de pressão é de até 40 MPa (a 298,15 K) ou até 28 MPa (a 723,15 K), combinando os limites máximos de pressão e temperatura. A autoclave em si (denominada vaso de reação) é confeccionada em aço inoxidável, possuindo um volume aproximado de 1100 cm^3. A Fig. 5.1 apresenta um esquema da autoclave e a Fig. 5.2 uma vista explodida deste esquema.

Na Fig. 5.3 é apresentado um diagrama da Autoclave Barnes, no qual se pode identificar seus principais componentes. Para o Modelo RA-1A-1, os componentes apresentam as seguintes características:

1 - Reservatório de líquidos: feito de vidro borossilicato, com capacidade para 1000 mL.

2 - Bomba de líquidos: com pressão máxima de saída do líquido de 110 MPa (a pressão de saída do líquido, varia em função da pressão de ar fornecido para acionar o pistão).
Fabricante: Sc Hydraulic Engineering Corporation. Modelo: 10-500-16.

3 - Coluna de resina de troca iônica: possui um volume de 100 cm^3 e suporta pressões da ordem de 28 MPa.

4 - Sistema de válvulas: para carga da autoclave, realização de vácuo no sistema, retirada de amostras e tomada de pressão. Estas válvulas suportam pressões de até 200 MPa.

5 - Vaso de reação: conforme dito anteriormente, é a autoclave em si. O vaso de reação é agitado por um motor que opera a 35 ciclos por minuto com inclinação de até 30° dentro de uma margem de segurança automática, podendo seu curso ter uma inclinação máxima de 120°. O volume aproximado é de 1100 cm^3.

6 - Manômetro Heise: com tubo de Bourdon, faixa de 0 a 6.000 psi e subdivisões de 10 psi.

7 - Bomba de vácuo: do tipo palhetas rotativas, com dois estágios. Utilizada para fazer vácuo no interior da autoclave.
Fabricante: Hyvac Products Inc. Modelo: HYVAC 2 (vácuo máximo: 10^{-2} Pa).

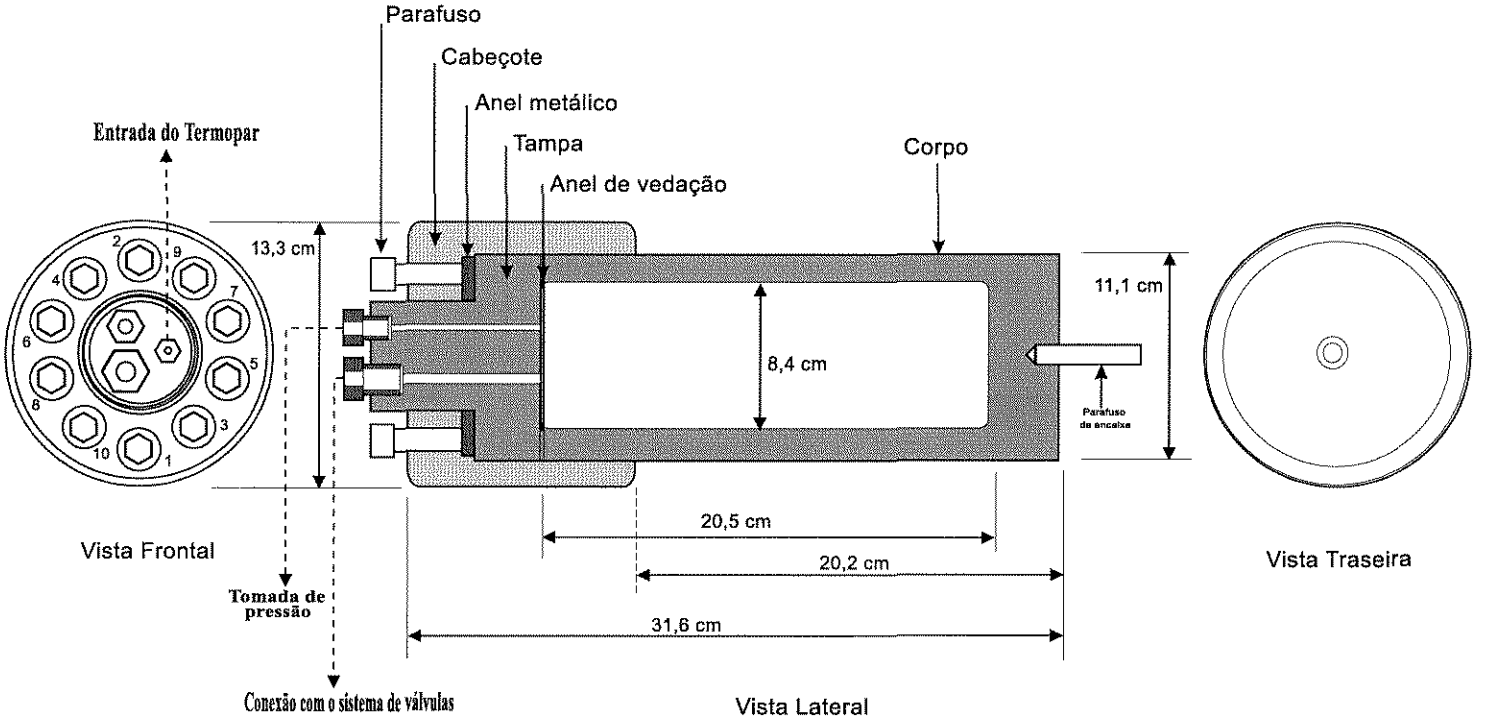


Figura 5.1 - Vaso de pressão, LECO CORPORATION - Modelo HRA-1100P

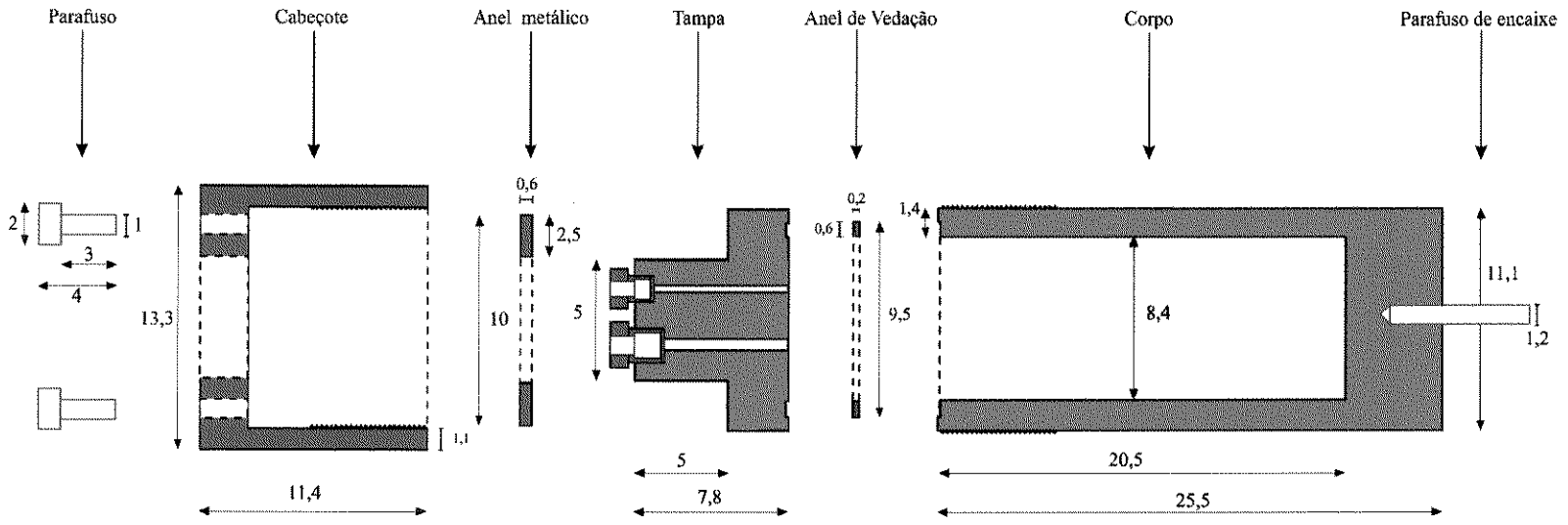


Figura 5.2 - Vista Lateral Explodida da Célula de Alta Pressão LECO: Modelo HRA-1100 P
(valores em centímetros)

LEGENDA:
1 - Reservatório de líquidos
2 - Bomba de líquidos
3 - Coluna de resina de troca iônica
4 - Sistema de válvulas
5 - Vaso de reação (autoclave)
6 - Manômetro Heise
7 - Bomba de vácuo
8 - Cilindros de nitrogênio
9 - Controlador de temperatura
10-Indicador de temperatura
11-Termopares
12-Forno
13-Vacuômetro
14-Manômetro Rexroth
15-Regulador de vazão
16-Tubo terminal
V - Válvulas

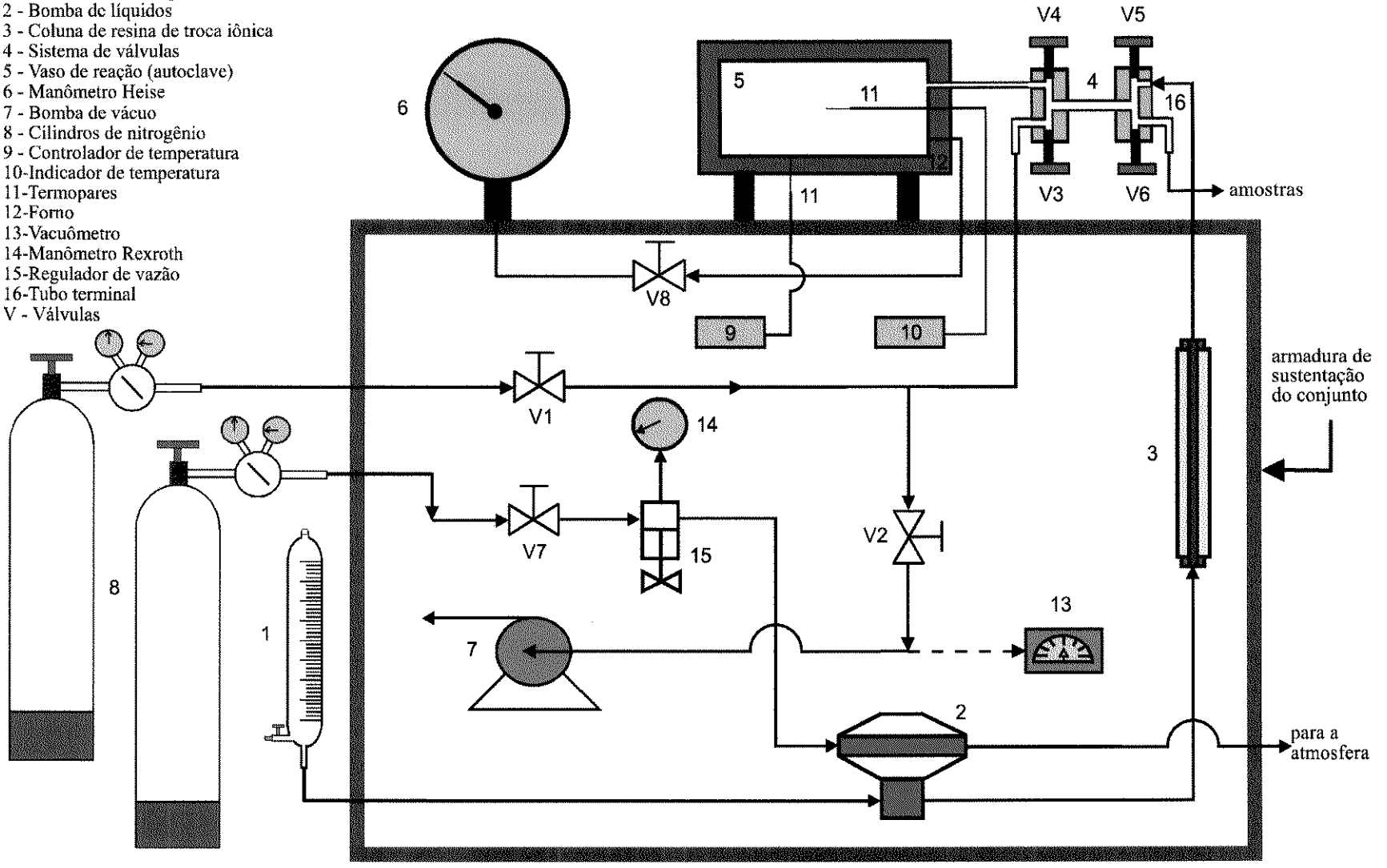


Figura 5.3 - Esquema geral da Autoclave Barnes.

8 - *Cilindros de nitrogênio comercial:* para operar a bomba de líquidos e realizar a purga do sistema, é necessário um sistema de ar comprimido ou um tanque de nitrogênio, com pressão entre 200 kPa (mínima) e 690 kPa (máxima).

9 - Controlador de temperatura: microprocessador acoplado a um controlador digital.
Fabricante: Eurotherm. Modelo: 847 (resolução de 0,1 K).

10 - Indicador de temperatura: utilizado para medir a temperatura no interior da autoclave.
Fabricante: Shimaden. Modelo: SD20 (resolução de 0,1 K).

11 - Termopares: são utilizados dois termopares. Um fica na parte externa da autoclave, em contato com sua parede e está acoplado ao controlador de temperatura. O outro fica no interior da autoclave e mede a temperatura interna do sistema.
Termopar externo: tipo K (cromel-alumel). Fabricante: Omega Engineering Inc.
Termopar interno: tipo J (ferro-constantan). Fabricante: Indústrias Real.

12 - Forno: aquecimento feito com resistência elétrica em duas zonas distintas.

13 - Vacuômetro: medidor de vácuo a base de termopares, mede o vácuo no interior da autoclave. Faixa de medida de 760 a 0,01 torr.
Fabricante: Varian. Modelo: 801.

14 - Manômetro Rexroth: do tipo tubo de Bourdon, para medir a pressão do ar que entra na bomba de líquidos. Faixa de medida de 1 a 11 bar.
Fabricante: Rexroth. Modelo: 9105-01.

15 - Regulador de vazão: para regular a quantidade de ar (ou nitrogênio) utilizado para acionar a bomba de líquidos.

16 - Tubo terminal: ligado à saída da válvula V6. Através dele se faz a alimentação do solvente (líquido) e do soluto (gás), para o interior da autoclave e também a retirada de amostras quando for o caso.

5.4 - Descrição da metodologia experimental

O sistema experimental pode ser decomposto em duas partes distintas: uma denominada fixa e outra móvel. A primeira é constituída dos manômetros (Heise e Rexroth), bomba de vácuo, bomba de líquidos, reservatório de líquidos, cilindros de nitrogênio, coluna de resina de troca iônica, forno, controlador de temperatura, indicador de temperatura, vacuômetro, regulador de vazão de gás e sistema de agitação. A segunda engloba o sistema de válvulas, o vaso de reação (autoclave) e os termopares. A cada novo ensaio experimental, toda a parte móvel do sistema é removida, desmontada, limpa, remontada e inserida novamente no sistema. Na descrição das etapas da metodologia experimental, apresentadas a seguir, os números entre parênteses se referem aos componentes da Fig. 5.3.

5.4.1 - Preparação dos reagentes

O hidrogênio gasoso não sofre nenhum tratamento prévio antes de ser carregado na autoclave. Um pequeno cilindro amostrador é conectado inicialmente a uma bomba de vácuo (bomba Leybold) e é feito um vácuo da ordem de 5 Pa. Em seguida ele é conectado ao cilindro de hidrogênio e carrega-se o gás através de um regulador de alta pressão.

A presença de gases dissolvidos nos álcoois a serem utilizados nos experimentos é a fonte mais comum de erros nas medidas da pressão do sistema. Diversos pesquisadores ***(Oscarson et al., 1987; Rowley e Hoffman, 1990; Rowley, 1996)*** têm salientado o importante papel do processo de desgaseificação para a retirada de gases dissolvidos nos solventes. Em geral, o procedimento adotado neste processo, pela maioria dos autores que utilizaram o método da pressão total, consiste em desgaseificar o solvente, utilizando uma bomba de vácuo, enquanto o sistema permanece sob constante agitação. O material retirado neste processo é recolhido em um recipiente previamente evacuado, de tal modo que se conheça a quantidade retirada. Assim, é possível calcular a massa restante no interior da autoclave.

Breman et al. (1994) adotam como critério para considerar a desgaseificação completa quando, após a interrupção da bomba de vácuo, o aumento da pressão com o tempo fosse menor que 4 kPa. Entretanto este procedimento de desgaseificação não é muito simples e pode acabar contribuindo com erros significativos caso as massas retiradas dos componentes não sejam medidas adequadamente.

Devido às condições do equipamento utilizado no trabalho experimental, o processo de desgaseificação, conforme descrito, não seria possível de ser realizado sem riscos de se incorrer em perdas de material. Por isso optou-se por um outro processo, em princípio não tão eficiente como o descrito anteriormente, porém, que evita perdas de material.

A metodologia de desgaseificação adotada consiste em aquecer os álcoois, antes de serem alimentados à autoclave, até a ebulição, dentro de um béquer, deixando transcorrer um pequeno intervalo de tempo após atingir este estado (até 5 minutos). Em seguida o béquer é vedado e colocado em um banho de gelo, para resfriar o álcool e evitar que ocorram perdas por volatilização, durante a alimentação no sistema.

Os sais utilizados, cloreto de lítio (LiCl) e acetato de potássio (CH_3COOK) antes de serem utilizados no preparo das soluções salinas com os álcoois, são pré-aquecidos por um período de 15 horas no mínimo, em temperaturas na faixa de 150°C, para eliminar a umidade e a água ligada. Em seguida são resfriados em um dessecador, antes de serem utilizados no preparo da solução salina.

A solução álcool-sal é preparada medindo-se a massa de álcool colocada em um recipiente e à ela adicionando-se uma determinada quantidade de sal, que é função da concentração que se deseja obter, em termos ponderais. Os valores das concentrações de sal apresentados nos gráficos e tabelas no capítulo de resultados experimentais correspondem à concentração da solução preparada antes da alimentação à autoclave, dadas em termos de % em massa, ou seja, (gramas de sal/gramas de solução) x 100.

5.4.2 - Montagem da parte móvel

No interior da autoclave, são colocadas esferas de metal, para proporcionar uma melhor agitação da fases. O volume dessas esferas foi previamente medido (Apêndice C). As peças que constituem a autoclave (vide Fig. 5.2) são acopladas e os parafusos do cabeçote apertados manualmente. A autoclave (5) é colocada no interior do forno (12) e presa pelo parafuso de encaixe. Prossegue-se com o aperto final dos parafusos do cabeçote, utilizando para isso uma chave especial, com graduação de torque. Aplica-se um torque inicial de 33,9 N.m (25 lbf.ft), em cada um dos dez parafusos, seguidos de dois incrementos com o mesmo valor do torque inicial, obtendo assim, um torque final de 101,7 N.m (75 lbf.ft).

Em seguida acopla-se o sistema de válvulas (4) à tampa da autoclave e finalmente o capilar da tomada de pressão do manômetro Heise (6). Após montado o conjunto, conecta-se a mangueira do sistema de vácuo e purga à válvula V3. Procede-se com uma purga, utilizando nitrogênio a uma pressão entre 250 e 400 kPa, durante um intervalo de aproximadamente 5 minutos. Em seguida, o sistema é pressurizado com nitrogênio, a uma pressão de 500 kPa, para verificação de vazamentos nas válvulas e conexões.

5.4.3 - Realização de vácuo no sistema

Uma vez verificada a inexistência de vazamentos no sistema experimental (item 5.4.2), faz-se vácuo em seu interior, utilizando a bomba de vácuo (7). As válvulas V1, V5 e V6 são fechadas e V2, V3 e V4 são abertas. O processo de vácuo prossegue até que se atinja um vácuo da ordem de 15 a 25 Pa (aproximadamente 100 a 200 militorr). Esse processo demanda em torno de 1 hora. Fecham-se as válvulas V3 e V2 e mantém-se a bomba de vácuo em funcionamento.

5.4.4 - Carga dos reagentes

O solvente líquido (álcool) é carregado primeiro. Retira-se o béquer do banho de gelo, seca-se seu exterior, sendo em seguida colocado na balança semi-analítica para medir a massa total inicial. Anota-se este valor, leva-se o béquer até o tubo de terminal (16), na saída da válvula V6 e mergulha-se o tubo até o fundo do béquer. Abre-se então V6 e como V4 havia permanecido aberta, o solvente contido no béquer é sugado para o interior do sistema (que se encontrava sob vácuo).

Após ter alimentado uma quantidade desejada de solvente, fecha-se V4 e gás de purga é introduzido no sistema, através das válvulas V1 e V3, que são abertas. O solvente retido na tubulação do sistema de válvulas é expulso, passando por V6, sendo recolhido no béquer que continha o restante do solvente não alimentado ao sistema. Leva-se então esse béquer novamente para a balança e a massa total de solvente alimentado ao sistema é calculada pela diferença entre as massas final e inicial do béquer. Mesmo depois de retirado o béquer para pesagem, o sistema permanece sob a ação do gás de purga (nitrogênio) por um período de 5 minutos aproximadamente, com o objetivo de secar toda a tubulação do sistema de válvulas e permitir a posterior carga do gás.

Nos casos em que se utilizam soluções álcool-sal, o procedimento de alimentação é idêntico ao descrito no parágrafo anterior.

Caso se deseje alimentar mais solvente, e não haja mais vácuo dentro da autoclave, para que essa alimentação possa ser feita via sucção, pode-se utilizar a bomba de líquidos (2), abrindo-se as válvulas V5 e V4 e mantendo fechadas as demais. Neste processo, a massa de solvente alimentado é calculada pela diferença do volume lido na escala do reservatório de líquidos (1), conhecendo-se a densidade do solvente na temperatura ambiente.

Após a carga do solvente (ou da solução), procede-se com a carga do gás. A válvula V1 é fechada. V3 permanece aberta e V6 é fechada. A bomba de vácuo permanece ligada. Abre-se então V2 e faz-se vácuo em todo o sistema de válvulas, novamente até uma pressão da ordem de 15 a 25 Pa. Atingido esse vácuo, V2 e V3 são fechadas.

A massa do cilindro amostrador contendo hidrogênio sob pressão é medida na balança e anotada. Adapta-se o cilindro ao tubo terminal (16). V6 e V4 são abertas e em seguida abre-se a válvula do cilindro amostrador. O hidrogênio se expande e preenche o sistema. Aguarda-se em torno de 5 minutos. A temperatura interna e a pressão absoluta, indicada no manômetro (6), são anotadas. Fecha-se V4, V6 e a válvula do cilindro amostrador. Retira-se o cilindro do tubo de amostragem, sendo em seguida levado para a balança. A massa de gás alimentado ao sistema é calculada pela diferença entre a massa inicial e final do cilindro.

O hidrogênio retido na tubulação do sistema de válvulas e que não pertence ao sistema da autoclave, é perdido para o ambiente. Essa quantidade é estimada calculando-se o número de moles de hidrogênio contido no volume dos tubos (volume este conhecido, vide Apêndice B), através de uma equação de estado, utilizando os valores de temperatura e pressão anotados anteriormente. Transformando-se esse número de moles em massa, subtrai-se o valor obtido da massa de hidrogênio calculada pela diferença entre a massa inicial e final do cilindro, tendo assim o verdadeiro valor da massa de hidrogênio no interior da autoclave.

Este procedimento de carga de hidrogênio era realizado mais de uma vez, conforme a necessidade de se ter uma determinada quantidade de gás no sistema. Para cada nova carga, seguem-se os mesmos passos citados no parágrafo anterior.

5.4.5 - Aquisição de dados de equilíbrio

Uma vez introduzida a carga na autoclave, parte-se para a obtenção dos dados de temperatura e pressão (*P-T*) representativos do equilíbrio de fases.

Ajusta-se o *"setpoint"* do controlador de temperatura para um valor pouco acima do valor inicial, apresentado pelo indicador de temperatura (10). Na maior parte dos ensaios experimentais, foram tomados intervalos de temperatura de 10 a 15°C, desde a temperatura ambiente até a temperatura máxima desejada. Em seguida aciona-se a agitação do sistema. O tempo necessário para se atingir o valor estipulado no *"setpoint"* depende do modo como o controlador está programado (rampa ou PID). Em geral, para intervalos de 15°C é necessário um mínimo de 1 hora. Este intervalo de tempo se deve ao fato da autoclave ter uma grande massa - aproximadamente 20 kg - e uma grande espessura (1,4 cm), o que impede que toda a massa de reagentes que compõem o sistema, seja aquecida rapidamente.

Uma vez alcançada a temperatura desejada [medida pelo termopar interno (11)], anota-se o par de dados *P-T* que representam o equilíbrio. Considera-se neste trabalho que o sistema se encontra em equilíbrio, se durante um intervalo mínimo de 40 minutos, a temperatura não variar mais do que **0,3 K** (sem apresentar tendências com o tempo) e a pressão, por sua vez, não variar mais do que a metade do intervalo mínimo da escala do manômetro (6), ou seja, aproximadamente **35 kPa (5 psia),** também sem apresentar tendências. Assim, o tempo decorrido entre um ponto experimental e outro era em torno de 2 horas. Ao se alcançar o equilíbrio, anota-se o par *P-T* obtido nos instrumentos e ajusta-se um novo *"setpoint"*.

Nos primeiros ensaios experimentais realizados, o tempo de espera para se considerar que o equilíbrio entre as fases tivesse sido atingido foi bem maior. Em alguns casos, anotou-se o par *P-T* num intervalo de até 12 horas. Entretanto, à medida em que os ensaios iniciais de testes do equipamento foram sendo realizados, pôde-se otimizar este intervalo de espera para os 40 minutos mencionados, observando que em num intervalo maior de tempo não havia uma variação significativa no valor da temperatura e da pressão, dentro da faixa de incerteza dos instrumentos usados para medi-las.

5.4.6 - Cálculo da composição das fases

Uma vez obtidos os pares experimentais *P-T*, que representam os dados de equilíbrio entre as fases e conhecendo-se:

- as massas dos reagentes (soluto e solvente), alimentados ao sistema;
- o volume da autoclave;

utiliza-se o programa *PTx* desenvolvido neste trabalho, apresentado no capítulo anterior, para calcular a composição das fases em equilíbrio e as demais grandezas termodinâmicas de interesse. Os resultados experimentais, sua análise e discussão, são apresentadas no próximo capítulo.

Capítulo 6

Resultados, análise e discussões

Utilizando a metodologia descrita no capítulo anterior, para o método da pressão total, juntamente com um programa desenvolvido a partir do algoritmo apresentado no Capítulo 4, para obter a composição das fases em equilíbrio, foram realizados experimentos para calcular a solubilidade do hidrogênio em álcoois, cujos resultados são apresentados neste capítulo.

Os sistemas estudados foram divididos em dois grupos:

1 – Sistemas sem eletrólitos (sais).

2 – Sistemas com eletrólitos.

No primeiro grupo os solventes utilizados foram: metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol, sendo o soluto o hidrogênio. No segundo grupo, foram realizados estudos apenas para sistemas contendo metanol e etanol, uma vez que a solubilidade dos sais selecionados é muito baixa nos outros solventes e consequentemente o efeito salino seria pouco pronunciado.

Os sais escolhidos para os testes foram cloreto de lítio (inorgânico) e acetato de potássio (orgânico). Na escolha destes sais procurou-se selecionar aqueles que continham cátions e ânions monovalentes e que já tivessem sido estudados em sistemas contendo algum dos solventes utilizados.

O primeiro passo antes de se obter os dados de solubilidade do hidrogênio nos solventes mencionados foi a realização de um teste da metodologia adotada *(Método da Pressão Total)*, avaliando-se o programa desenvolvido e comparando-se dados de um sistema teste, obtidos experimentalmente, com dados disponíveis na literatura.

Em seguida, uma vez considerada satisfatória a metodologia, partiu-se para o levantamento de dados dos sistemas de interesse deste trabalho. Para cada sistema foram realizados pelo menos dois ensaios, permitindo assim avaliar a reprodutibilidade do **comportamento** dos sistemas. Através dos dados experimentais foi possível obter um ajuste por um polinômio do terceiro grau para a pressão em função da temperatura.

Com os resultados experimentais pôde-se analisar e discutir o comportamento de cada sistema, avaliando principalmente a solubilidade do hidrogênio nos solventes e a influência da presença de um eletrólito na fase líquida, sobre essa solubilidade. Utilizando também estes dados foi possível calcular outras grandezas termodinâmicas de interesse para a engenharia, com respeito ao desenvolvimento de processos de separação, tais como: coeficientes de atividade e de fugacidade.

Este capítulo apresenta os resultados experimentais de todos os sistemas estudados e ao final dele são feitas análises e discussões sobre estes resultados. O Capítulo 7 utiliza dados dos sistemas contendo eletrólitos para testar um modelo de solvatação para a fase líquida.

6.1 – Teste da metodologia adotada

O teste do Método da Pressão Total foi dividido em duas etapas:

1 - Teste do programa de cálculos: neste teste procurou-se reproduzir os dados obtidos por ***Breman et al. (1994)***, que utilizaram o mesmo método, com a ressalva de terem usado algumas equações diferentes das apresentadas no Capítulo 4. Para tal, foi usado o programa desenvolvido neste trabalho.

2 – Teste da metodologia experimental e do equipamento: para testar a metodologia e o desempenho do equipamento (*Autoclave Barnes*) foi selecionado um sistema teste, composto de água e nitrogênio, comparando dados de solubilidade obtidos através da metodologia escolhida, com dados publicados na literatura.

6.1.1 – Teste do programa de cálculos

Breman et al. (1994) publicaram resultados da solubilidade de 14 diferentes solutos em 5 solventes, totalizando 60 sistemas estudados. Para testar o programa construído e as equações adotadas para o cálculo de grandezas termodinâmicas deste trabalho, foram selecionados sistemas contendo três solutos diferentes: água (H_2O), dióxido de carbono (CO_2) e metanol (CH_3OH) e dois solventes, fenantreno ($C_{14}H_{10}$) e hexadecano ($C_{16}H_{34}$).

Do artigo citado foram retiradas as seguintes informações que serviram como dados de entrada para o programa do método da pressão total: par *P-T* representativo do equilíbrio de fases, valor da carga molar de cada componente e volume da autoclave. Utilizando estes dados e o programa, foram obtidos os valores da composição de cada fase em equilíbrio e também os valores do pseudo-coeficiente de Henry. Estes por sua vez foram comparados com os publicados no artigo.

Algumas equações adotadas neste trabalho, especificamente as de: cálculo da pressão de vapor do solvente, volume molar saturado do solvente e volume parcial molar dos componentes da fase líquida; foram diferentes das descritas pelos autores aqui citados.

As Tabelas 6.1 a 6.3 e as Figs. 6.1 a 6.6 apresentam os resultados deste teste de comparação entre os dados publicados por ***Breman et al. (1994)*** e os obtidos com o programa desenvolvido neste trabalho.

Tabela 6.1 – Fração molar da fase líquida, pseudo-coeficiente de Henry e fator de correção de Poynting para os sistemas H_2O-$C_{14}H_{10}$ e H_20-$C_{16}H_{34}$.

Sistema: H_2O-$C_{14}H_{10}$

P	*T*	x_1		x_2		*HPS* (bar)		*FCP*	
(bar)	(K)	[1]	[2]	[1]	[2]	[1]	[2]	[1]	[2]
3,61	419,8	0,9273	0,9275	0,0727	0,0725	48,4	48,6	1,003	1,003
4,32	430,0	0,9291	0,9293	0,0709	0,0707	59,1	59,3	1,004	1,004
4,87	439,6	0,9303	0,9305	0,0697	0,0695	67,6	67,8	1,004	1,004
5,42	449,5	0,9315	0,9316	0,0685	0,0684	76,3	76,4	1,005	1,005
5,99	459,2	0,9327	0,9327	0,0673	0,0673	85,6	85,6	1,006	1,006
6,56	469,1	0,9338	0,9337	0,0662	0,0663	95,0	94,9	1,006	1,006
7,08	478,4	0,9347	0,9346	0,0653	0,0654	103,7	103,5	1,007	1,007
7,64	488,3	0,9356	0,9354	0,0644	0,0646	113,2	112,7	1,008	1,008
8,16	497,8	0,9364	0,9360	0,0636	0,0640	121,9	121,3	1,008	1,009
8,72	508,0	0,9371	0,9367	0,0629	0,0633	131,3	130,4	1,009	1,009
9,22	517,5	0,9377	0,9371	0,0623	0,0629	139,6	138,4	1,010	1,010
9,72	527,1	0,9382	0,9375	0,0618	0,0625	147,7	146,2	1,011	1,011
10,27	537,0	0,9388	0,9379	0,0612	0,0621	156,6	154,7	1,012	1,012

Sistema: H_2O-$C_{16}H_{34}$

P	*T*	x_1		x_2		*HPS* (bar)		*FCP*	
(bar)	(K)	[1]	[2]	[1]	[2]	[1]	[2]	[1]	[2]
2,68	413,5	0,9433	0,9427	0,0567	0,0573	46,2	45,7	1,003	1,003
3,25	423,3	0,9455	0,9447	0,0545	0,0553	58,2	57,1	1,004	1,004
3,47	433,3	0,9459	0,9450	0,0541	0,0550	62,4	61,1	1,005	1,005
3,73	443,2	0,9464	0,9453	0,0536	0,0547	67,6	65,9	1,005	1,005
4,02	452,7	0,9470	0,9458	0,0530	0,0542	73,6	71,2	1,006	1,006
4,29	462,7	0,9474	0,9460	0,0526	0,0540	79,1	75,9	1,007	1,007
4,52	472,4	0,9475	0,9460	0,0525	0,0540	83,5	79,5	1,007	1,008
4,78	482,1	0,9477	0,9460	0,0523	0,0540	88,3	83,4	1,008	1,008
5,08	491,9	0,9480	0,9460	0,0520	0,0540	94,2	87,9	1,009	1,009
5,68	501,6	0,9492	0,9469	0,0508	0,0531	107,4	98,8	1,011	1,011
5,96	511,2	0,9492	0,9466	0,0508	0,0534	112,4	101,8	1,012	1,012
6,26	521,2	0,9491	0,9462	0,0509	0,0538	117,4	104,5	1,014	1,014

[1] Breman et al. (1994).
[2] Este trabalho.
HPS = pseudo-coeficiente de Henry (bar).
FCP = fator de correção de Poynting para o soluto.
x_1, x_2 = fração molar do solvente (1) e do soluto (2) na fase líquida.

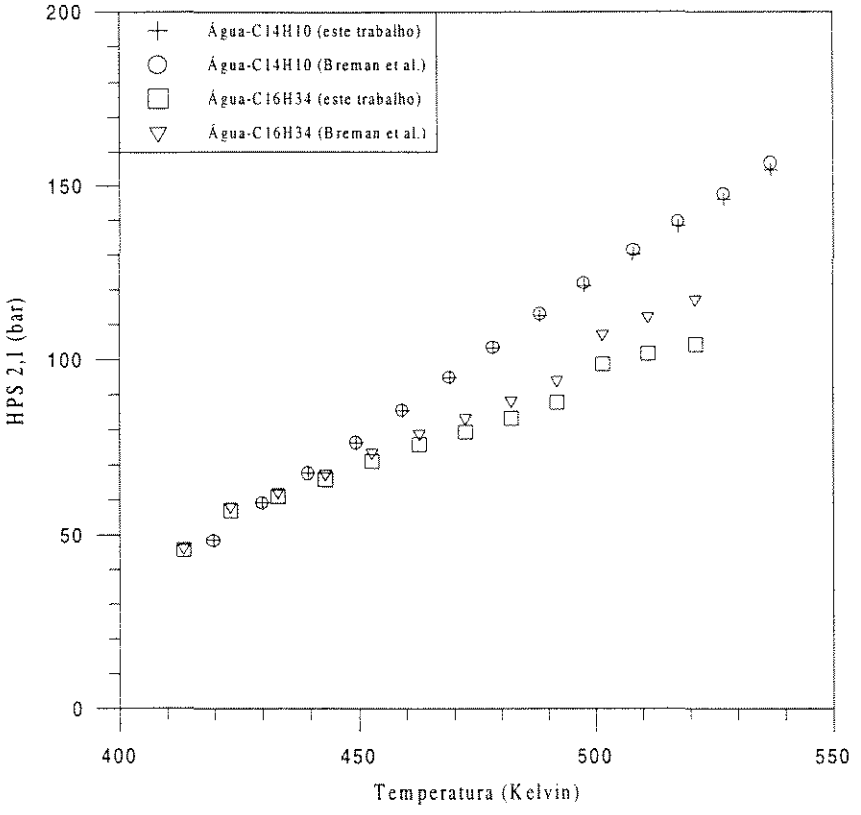


Figura 6.1 – Valores do pseudo-coeficiente de Henry (*HPS*) em função da temperatura absoluta, para os sistemas H_2O-$C_{14}H_{10}$ e H_2O-$C_{16}H_{34}$.

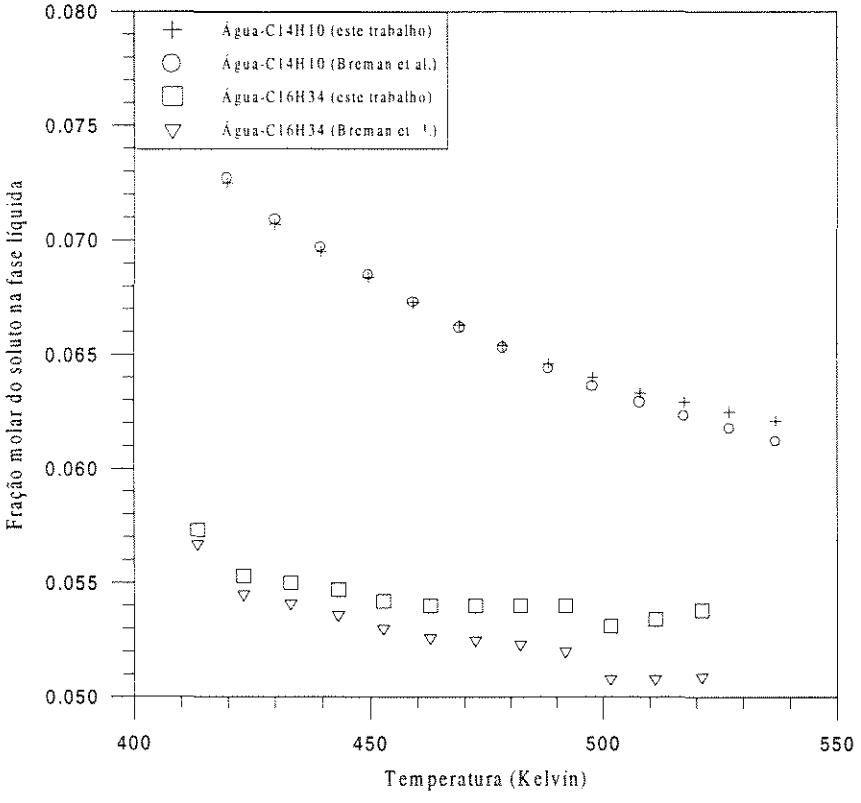


Figura 6.2 – Valores da fração molar do soluto na fase líquida (x_2) em função da temperatura absoluta, para os sistemas H_2O-$C_{14}H_{10}$ e H_2O-$C_{16}H_{34}$.

Tabela 6.2 – Fração molar da fase líquida, pseudo-coeficiente de Henry e fator de correção de Poynting para os sistemas MetOH-$C_{14}H_{10}$ e MetOH-$C_{16}H_{34}$.

Sistema: MetOH-$C_{14}H_{10}$

P	*T*	x_1		x_2		*HPS* (bar)		*FCP*	
(bar)	(K)	[1]	[2]	[1]	[2]	[1]	[2]	[1]	[2]
2,80	425,9	0,9359	0,9361	0,0641	0,0639	42,3	42,6	1,003	1,003
3,18	435,7	0,9365	0,9367	0,0635	0,0633	48,4	48,7	1,004	1,004
3,60	445,4	0,9371	0,9373	0,0629	0,0627	55,3	55,4	1,005	1,005
4,01	455,1	0,9377	0,9379	0,0623	0,0621	61,9	62,1	1,005	1,005
4,45	464,6	0,9383	0,9385	0,0617	0,0615	69,1	69,3	1,006	1,006
4,91	474,4	0,9389	0,9390	0,0611	0,0610	76,7	76,9	1,007	1,007
5,37	484,2	0,9394	0,9395	0,0606	0,0605	84,5	84,5	1,008	1,008
5,83	493,7	0,9399	0,9399	0,0601	0,0601	92,0	92,0	1,009	1,009
6,34	503,7	0,9404	0,9403	0,0596	0,0597	100,5	100,4	1,010	1,010
6,83	513,4	0,9409	0,9407	0,0591	0,0593	108,5	108,3	1,011	1,011
7,34	523,2	0,9413	0,9410	0,0587	0,0590	116,8	116,4	1,012	1,012
7,87	533,2	0,9417	0,9413	0,0583	0,0587	125,4	124,7	1,013	1,013

Sistema: MetOH-$C_{16}H_{34}$

P	*T*	x_1		x_2		*HPS* (bar)		*FCP*	
(bar)	(K)	[1]	[2]	[1]	[2]	[1]	[2]	[1]	[2]
2,59	420,6	0,9366	0,9361	0,0634	0,0639	39,7	39,2	1,004	1,004
2,72	425,7	0,9369	0,9363	0,0631	0,0637	41,9	41,2	1,004	1,004
2,84	430,3	0,9371	0,9365	0,0629	0,0635	43,8	43,1	1,005	1,005
2,98	435,5	0,9373	0,9367	0,0627	0,0633	46,0	45,3	1,005	1,005
3,11	440,6	0,9375	0,9368	0,0625	0,0632	48,2	47,2	1,005	1,005
3,23	445,5	0,9377	0,9369	0,0623	0,0631	50,1	49,0	1,006	1,006
3,35	450,2	0,9378	0,9370	0,0622	0,0630	52,1	50,8	1,006	1,006
3,49	455,5	0,9380	0,9371	0,0620	0,0629	54,4	52,9	1,007	1,007
3,60	460,0	0,9381	0,9371	0,0619	0,0629	56,2	54,4	1,007	1,007
3,72	464,5	0,9382	0,9372	0,0618	0,0628	58,0	56,1	1,007	1,007
3,83	469,4	0,9382	0,9372	0,0618	0,0628	59,6	57,5	1,008	1,008
3,94	474,4	0,9382	0,9371	0,0618	0,0629	61,5	58,9	1,008	1,008
4,07	479,5	0,9383	0,9371	0,0617	0,0629	63,4	60,5	1,009	1,009
4,19	484,6	0,9383	0,9370	0,0617	0,0630	65,3	61,9	1,009	1,009
4,29	488,8	0,9383	0,9369	0,0617	0,0631	66,7	63,1	1,010	1,010
4,35	492,9	0,9382	0,9368	0,0618	0,0632	67,4	63,5	1,010	1,010
4,40	496,8	0,9380	0,9366	0,0620	0,0634	68,1	63,7	1,010	1,010
4,48	500,9	0,9379	0,9364	0,0621	0,0636	69,1	64,3	1,010	1,011

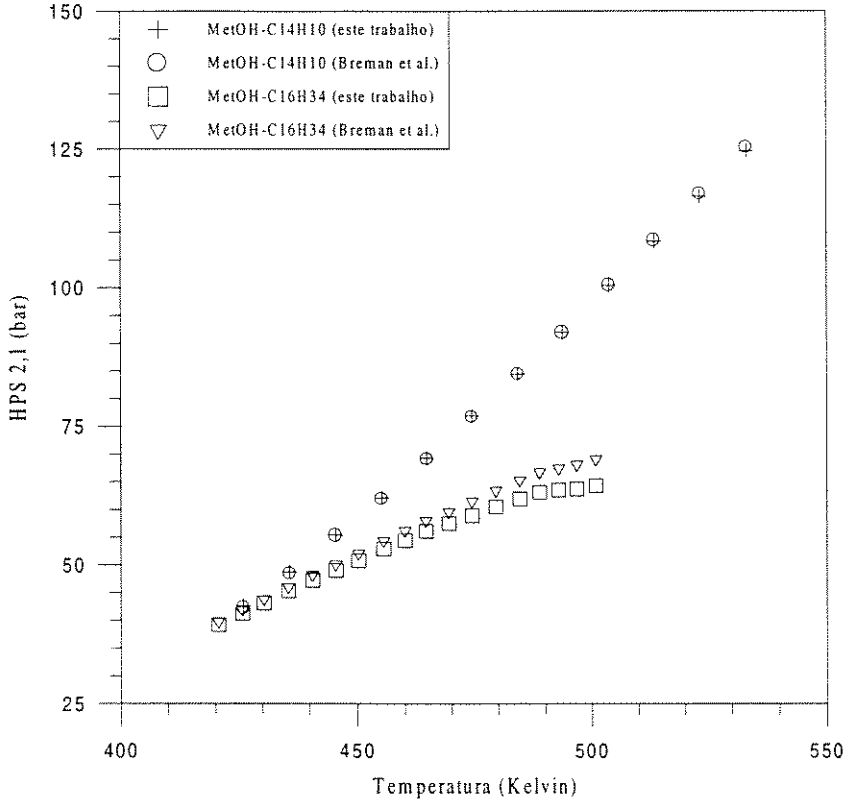


Figura 6.3 – Valores do pseudo-coeficiente de Henry (*HPS*) em função da temperatura absoluta, para os sistemas MetOH-$C_{14}H_{10}$ e MetOH-$C_{16}H_{34}$.

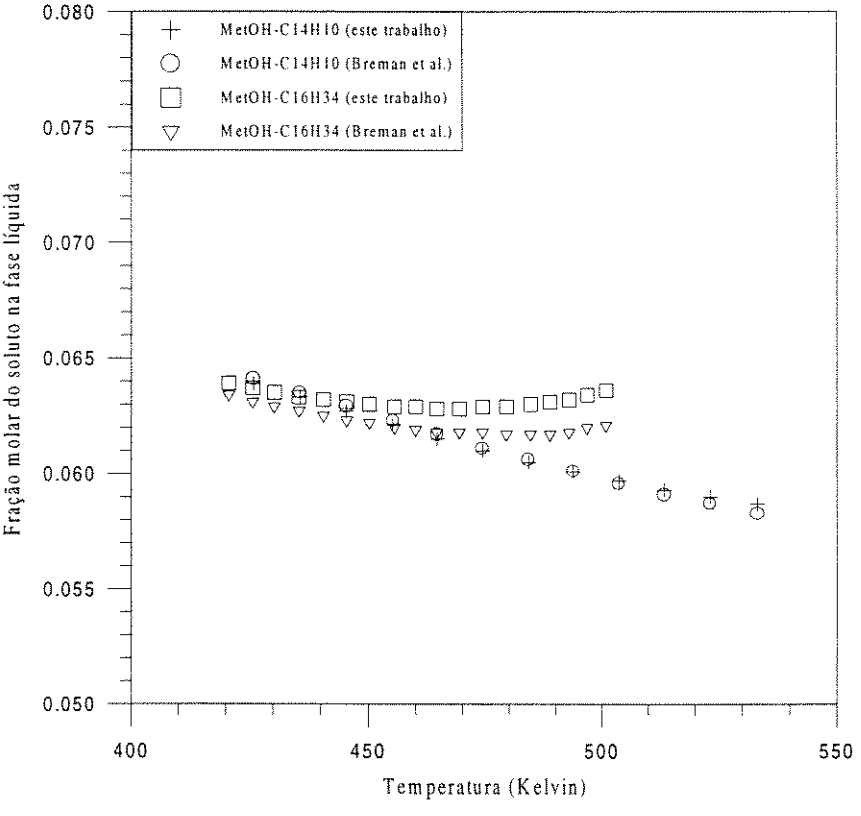


Figura 6.4 – Valores da fração molar do soluto na fase líquida (x_2) em função da temperatura absoluta, para os sistemas MetOH-$C_{14}H_{10}$ e MetOH-$C_{16}H_{34}$.

Tabela 6.3 – Fração molar da fase líquida, pseudo-coeficiente de Henry e fator de correção de Poynting para os sistemas CO_2-$C_{14}H_{10}$ e CO_2-$C_{16}H_{34}$.

Sistema: CO_2-$C_{14}H_{10}$

P	*T*	x_1		x_2		*HPS* (bar)		*FCP*	
(bar)	(K)	[1]	[2]	[1]	[2]	[1]	[2]	[1]	[2]
24,38	399,9	0,9509	0,9538	0,0491	0,0462	455,4	484,2	1,036	1,037
25,77	412,6	0,9516	0,9541	0,0484	0,0459	488,8	515,1	1,038	1,039
26,76	422,1	0,9519	0,9540	0,0481	0,0460	511,1	534,8	1,040	1,041
27,82	432,1	0,9522	0,9540	0,0478	0,0460	534,9	555,2	1,042	1,043
28,78	441,9	0,9522	0,9536	0,0478	0,0464	554,1	570,4	1,044	1,044
29,75	451,6	0,9523	0,9533	0,0477	0,0467	573,7	585,3	1,046	1,046
30,72	461,5	0,9523	0,9528	0,0477	0,0472	592,0	598,3	1,048	1,048
31,64	470,8	0,9522	0,9523	0,0478	0,0477	608,4	609,7	1,050	1,050
32,65	481,1	0,9520	0,9517	0,0480	0,0483	625,0	620,6	1,052	1,053
33,59	490,9	0,9517	0,9510	0,0483	0,0490	639,2	628,6	1,054	1,055
34,51	500,5	0,9514	0,9502	0,0486	0,0498	651,9	635,2	1,056	1,057
35,47	510,5	0,9511	0,9493	0,0489	0,0507	664,2	640,8	1,059	1,060
36,33	520,0	0,9506	0,9483	0,0494	0,0517	672,6	642,9	1,062	1,062
37,31	530,2	0,9501	0,9473	0,0499	0,0527	682,4	645,8	1,064	1,065

Sistema: CO_2-$C_{16}H_{34}$

P	*T*	x_1		x_2		*HPS* (bar)		*FCP*	
(bar)	(K)	[1]	[2]	[1]	[2]	[1]	[2]	[1]	[2]
25,67	434,3	0,8635	0,8576	0,1365	0,1424	170,1	162,8	1,063	1,064
26,14	439,2	0,8630	0,8569	0,1370	0,1431	172,5	164,7	1,065	1,066
26,63	444,3	0,8625	0,856	0,1375	0,1440	174,8	166,6	1,068	1,068
27,10	449,2	0,8619	0,8552	0,1381	0,1448	177,0	168,2	1,070	1,071
27,59	454,3	0,8613	0,8542	0,1387	0,1458	179,1	169,9	1,072	1,073
28,05	459,3	0,8651	0,8532	0,1349	0,1468	180,9	171,2	1,075	1,076
28,50	464,1	0,8599	0,8521	0,1401	0,1479	182,7	172,4	1,077	1,078
28,99	469,3	0,8591	0,8510	0,1409	0,1490	184,5	173,6	1,080	1,081
29,45	474,3	0,8583	0,8498	0,1417	0,1502	185,9	174,5	1,083	1,084
29,92	479,5	0,8573	0,8484	0,1427	0,1516	187,3	175,3	1,086	1,087
30,34	484,0	0,8565	0,8472	0,1435	0,1528	188,4	175,9	1,089	1,090
30,81	489,0	0,8556	0,8459	0,1444	0,1541	189,7	176,5	1,092	1,094
31,29	494,3	0,8545	0,8443	0,1455	0,1557	190,8	176,9	1,096	1,097
31,76	499,5	0,8534	0,8427	0,1466	0,1573	191,6	177,0	1,100	1,101
32,15	503,7	0,8525	0,8414	0,1475	0,1586	192,3	177,1	1,103	1,105
32,54	508,0	0,8515	0,8400	0,1485	0,1600	192,8	177,1	1,107	1,108
32,92	512,3	0,8505	0,8385	0,1495	0,1615	193,3	176,8	1,110	1,112

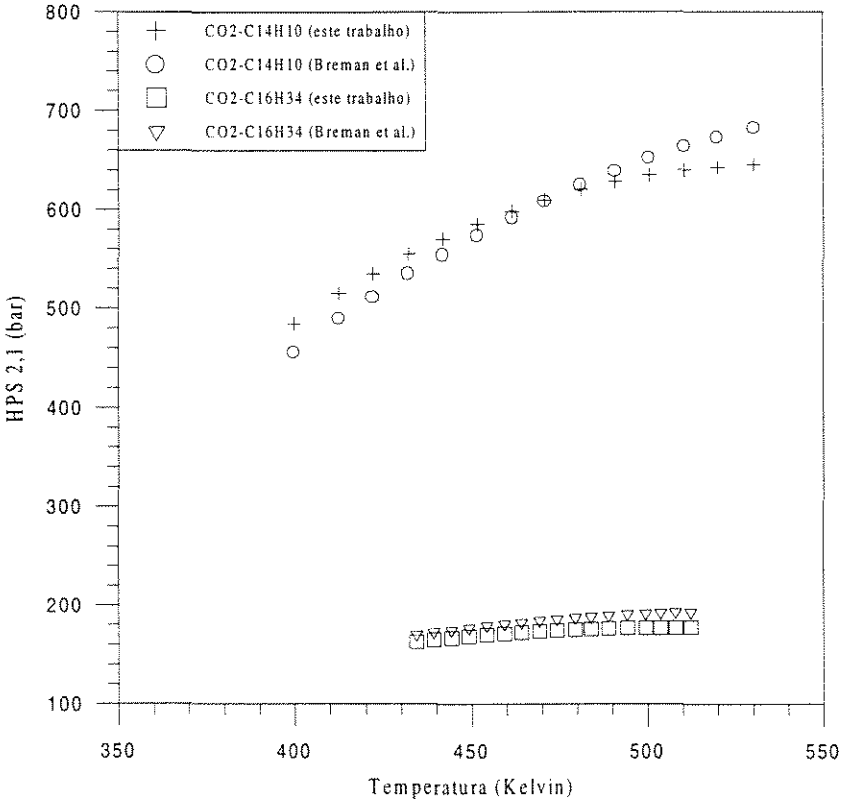


Figura 6.5 – Valores do pseudo-coeficiente de Henry (*HPS*) em função da temperatura absoluta, para os sistemas CO_2-$C_{14}H_{10}$ e CO_2-$C_{16}H_{34}$.

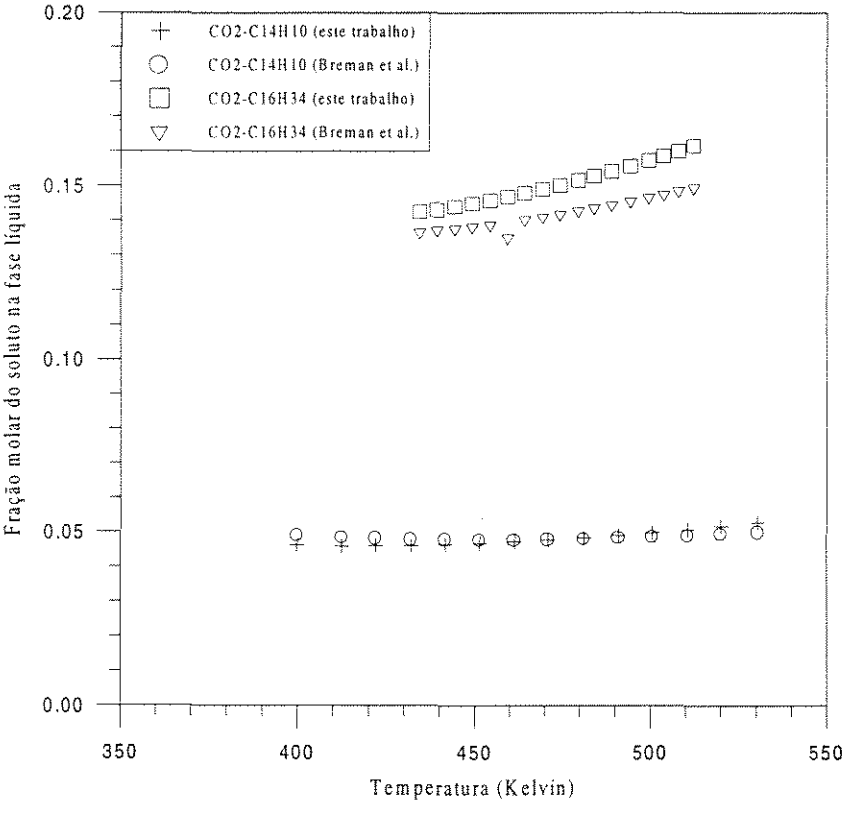


Figura 6.6 – Valores da fração molar do soluto na fase líquida (x_2) em função da temperatura absoluta, para os sistemas CO_2-$C_{14}H_{10}$ e CO_2-$C_{16}H_{34}$.

O teste do programa do método da pressão total, comparando-se os resultados obtidos com os publicados pela referência citada, foi considerado bastante satisfatório. Para o desvio relativo definido por:

$$d(\%) = abs\left(\frac{x_{2Breman} - x_{2calc.}}{x_{2calc.}}\right)100 \quad , \tag{6.1}$$

encontrou-se o valor máximo de 8,1% e o valor mínimo de 0,3%. Os desvios encontrados devem-se principalmente às diferentes equações utilizadas, tais como: equações para cálculo da pressão de vapor do solvente, volume molar saturado do solvente e volume parcial molar dos componentes da fase líquida (conforme mencionado). Entretanto, estes desvios são considerados aceitáveis, assim como o programa desenvolvido.

6.1.2 – Teste da metodologia e do equipamento utilizado

Uma vez testado o programa para o cálculo da composição das fases em equilíbrio pelo método da pressão total, partiu-se para o teste da metodologia experimental e do equipamento disponível para a obtenção dos dados de solubilidade do hidrogênio nos álcoois, optando-se por levantar dados referentes ao sistema água-nitrogênio, tomado como sistema teste. As principais razões da escolha deste sistema foram:

- disponibilidade de dados de solubilidade do nitrogênio em água, em ampla faixa de temperatura e pressão;
- baixo custo e fácil disponibilidade dos reagentes;
- gás quimicamente inerte;
- reagentes não tóxicos.

Este teste também foi útil no sentido de adquirir um melhor desempenho na operação do equipamento e nas diversas etapas da metodologia, antes de partir para os sistemas de interesse propriamente ditos. Este passo foi importante uma vez que esta era a primeira vez que o equipamento estava sendo utilizado no laboratório. Assim, foi possível familiarizar-se com a metodologia, tornando os resultados mais confiáveis.

Dados de solubilidade do nitrogênio em água têm sido levantados por diversos autores através de diferentes métodos. A Tabela 6.4 apresenta trabalhos clássicos nesta área (os cinco primeiros citados) e também alguns um pouco mais atuais e que são boas fontes de referência de dados de solubilidade do nitrogênio em água. Outras referências importantes sobre a solubilidade do nitrogênio em água são as compilações publicadas por ***Baranenko et al. (1990)***, ***Battino et al. (1984)*** e ***Wilhelm (1982).***

Utilizando os dados das referências citadas, procurou-se compará-los com os obtidos experimentalmente pelo método da pressão total, a fim de verificar a confiabilidade da metodologia e do equipamento utilizados e a faixa de erro dos dados experimentais.

Tabela 6.4 – Referências bibliográficas de dados da solubilidade do nitrogênio em água.

Referência	Faixa de Pressão (MPa)	Faixa de Temperatura (K)
Goodman e Krase (1931)	10 – 30	273 – 442
Wiebe et al. (1932)	2,5 – 100	298
Wiebe et al. (1933)	2,5 – 100	298 – 373
Saddington e Krase (1934)	10 – 30	323 – 513
Pray et al. (1952)	0,7 – 3,5	298 – 589
O'Sullivan e Smith (1970)	10 – 60	325 – 398
Alvarez et al. (1988)	1,7 – 25,6	336 – 636
Prini e Crovetto (1989)	1 – 20	323 – 623

Ao todo foram realizados 8 (oito) experimentos com o sistema teste. Somente os resultados obtidos nos dois últimos foram considerados para efeito de comparação com os dados da literatura. Os seis primeiros ensaios serviram para aprimorar a operação do equipamento, tornando-a familiar, permitindo um maior adestramento de modo a diminuir prováveis fontes de erros. Estes ensaios também levaram à conclusão de que algumas modificações no equipamento original deveriam ser feitas, de modo a obter melhores resultados.

Foram duas as principais modificações realizadas no equipamento:

1 – introdução de um termopar no interior da autoclave,

2 – melhoria no sistema de agitação das fases.

No projeto original do equipamento está previsto o uso de dois termopares em posições diferentes do vaso de alta pressão, de modo a medir a temperatura interna. Entretanto, estes termopares estão situados na **parte externa** da autoclave. Conforme dito anteriormente, o vaso de pressão em si pesa aproximadamente 20 kg e tem uma parede com espessura em torno de 1,4 cm. Não se pode afirmar com certeza, que a temperatura indicada pelo termopar no exterior da autoclave seja a mesma no interior. Mesmo que se aguardasse um longo intervalo de tempo, o que implicaria em ensaios experimentais extremamente demorados, ainda assim não se teria segurança de que ambas as fases presentes no interior do sistema estivessem à mesma temperatura, condição necessária para considerá-las em equilíbrio.

Em geral, sistemas que medem dados de equilíbrio de fases usam até dois termopares no interior da célula, em diferentes posições, um para cada fase do sistema. Esta solução não seria possível, dadas as condições do equipamento, no sentido de possuir difícil usinagem e também falta de espaço para introduzir dois termopares.

No intuito de contornar este problema, optou-se por realizar a adaptação de um termopar, utilizando um sistema de anilhas, a um orifício presente no cabeçote da autoclave, projetado inicialmente para se introduzir um condutivímetro no interior do vaso de pressão. Por se tratar de experimentos a altas pressões e devido ao fato da adaptação realizada não ser própria para o equipamento, foram observados vazamentos nos primeiros testes. A solução final encontrada para sanar o problema foi o uso de arruelas de cobre em conjunto com o sistema de anilha usado no termopar. Com esta combinação foi possível evitar vazamentos e colocar um termopar no interior da autoclave, para medir a temperatura interna do sistema. O termopar externo também foi usado, sendo ligado ao controlador de temperatura do sistema; porém o valor indicado por ele servia apenas para referência do *"setpoint"* do controlador.

Quanto ao sistema de agitação da autoclave, o mesmo é feito por uma alavanca acionada por um motor que agita todo o sistema, operando a 35 ciclos por minuto, inclinando-o de um ângulo de até 30°. Equipamentos convencionais para medida de solubilidade de gases em líquidos utilizam um sistema de agitadores de pás e também chicanas nas paredes da célula. Em alguns casos usam-se dois conjuntos de pás no eixo do agitador, um para a fase líquida e outro para a fase vapor.

Pelos testes preliminares, observou-se que a agitação do sistema não era intensa o suficiente para que o equilíbrio entre as fases fosse atingido mais rapidamente e também para que não houvessem gradientes de temperatura e concentração nas fases. Para melhorar esta agitação optou-se por colocar esferas no interior da autoclave.

Inicialmente foram utilizadas esferas de vidro pyrex. À medida que foram sendo realizados ensaios experimentais estas esferas se desgastaram, até o ponto em que ocorreu a contaminação da fase líquida do sistema por partículas provenientes do atrito entre as esferas. Daí em diante passaram a ser usadas então esferas de aço polido, em todos os ensaios experimentais que restavam, dentre aqueles planejados neste trabalho.

Embora as adaptações realizadas não representem condições ideais, observadas em outros equipamentos, elas contribuíram significativamente na melhora do desempenho do equipamento, aumentando a confiabilidade dos dados obtidos.

Uma vez concretizadas as adaptações e tendo-se adquirido familiarização com o equipamento e a metodologia, foram obtidos os dados de solubilidade do nitrogênio em água. Nos cálculos desse sistema utilizou-se o valor do parâmetro de interação binária, dado por k_{12} igual a **0,53**, obtido do trabalho publicado por ***Alvarez et al. (1988)***. O fator de relaxação β também é um dado de entrada do programa do método da pressão total, mas seu valor não influi nos resultados finais.

Embora sejam muitas as fontes de referência para os dados de solubilidade N_2-H_2O, não foi possível repetir, de modo idêntico, o par pressão-temperatura das referências, nos dados experimentais. Outro problema encontrado na comparação dos dados são as diferentes formas de se expressar a solubilidade do gás no líquido, que variam muito de pesquisador para pesquisador. ***Wilhelm (1982)*** apresenta uma compilação dos dados do sistema N_2-H_2O na qual a solubilidade do gás foi expressa na forma padrão de fração molar do soluto na fase líquida, convertendo os dados publicados originalmente pelos autores, em diferentes unidades, nos seus respectivos trabalhos.

A Tabela 6.5 apresenta alguns pares de dados *P-T* bastante próximos, comparando valores selecionados de alguns trabalhos com valores obtidos experimentalmente pela metodologia adotada.

Os valores apresentados na Tabela 6.5 apresentam desvios relativos, calculados pela Eq. (6.1) de até 25%. Analisando sob o ponto de vista de desvios absolutos, obtém-se erros apenas na quarta casa decimal. Entretanto não se pode afirmar que a incerteza do valor está nesta casa decimal, uma vez que a fração molar do soluto é medida indiretamente. Para se calcular a incerteza da fração molar é preciso considerar as incertezas das grandezas medidas

experimentalmente, pois é através delas que se chega ao valor da solubilidade. Portanto, é mais correto comparar os valores considerando o desvio relativo entre eles, pois as incertezas experimentais refletem diferenças da mesma ordem desses desvios.

Espera-se portanto, no cálculo da solubilidade do hidrogênio nos álcoois, desvios relativos da mesma ordem de grandeza. Em se tratando de solubilidade, com valores pequenos da fração molar, desvios relativos em torno de 20-30 % são aceitáveis, diferentemente de dados envolvendo equilíbrio de fases. Valores dessa ordem de grandeza são relatados em algumas das referências consultadas.

Sendo assim, considerou-se satisfatório o teste da metodologia, usando o sistema nitrogênio-água e partiu-se então para o levantamento dos dados de solubilidade dos sistemas hidrogênio-álcoois, que constituem o principal objetivo deste trabalho.

Tabela 6.5 – Valores da solubilidade do nitrogênio em água: comparação entre dados publicados e obtidos experimentalmente neste trabalho.

Fonte	T (K)	P total (bar)	Fração molar do N_2 ($x_2.10^3$)
1	298,15	25,33	0,249
4	296,45	26,72	0,334
2	303,15	27,04*	0,290*
4	307,65	27,04	0,342
1	323,15	32,06*	0,244*
4	326,15	32,06	0,305
1	373,15	37,23*	0,274*
4	377,15	37,23	0,354
3	565,50	119,20	2,125
4	566,85	119,20	2,454
3	613,20	194,70	5,597
4	613,15	194,49	5,981

1 – Wiebe et al. (1933). *2 – Wilhelm (1982).*
3 – Alvarez e Prini (1988). *4 – Este trabalho.*
* dados interpolados

6.2 – Resultados experimentais: sistemas sem eletrólito

Em todos os ensaios realizados procurou-se evitar que a temperatura do sistema se aproximasse muito da temperatura crítica do solvente (vide valores na Tabela 4.1). Quando isso acontece, as suposições da Lei de Henry deixam de ser válidas e, além disso, o sistema pode se tornar homogêneo, pois o ponto crítico da solução pode ser ultrapassado. Foi observado, em alguns ensaios, que pares *P-T* cuja temperatura estava próxima da temperatura crítica do solvente, acarretavam um *"looping"* interno no programa do método da pressão total. Estes pontos foram então desconsiderados. Como limite de segurança procurou-se limitar a temperatura máxima do sistema nos experimentos sem eletrólitos em torno de 30 a 40°C abaixo da temperatura crítica do solvente.

Conforme mencionado no Capítulo 4, as grandezas medidas experimentalmente, utilizadas no método da pressão total são: volume da autoclave, carga molar dos componentes (soluto e solvente), pressão e temperatura do sistema em equilíbrio. Antes mesmo dos ensaios com o sistema teste (N_2-H_2O) foram realizados procedimentos de calibração dos instrumentos utilizados no método (manômetro e termopares) e foi medido o volume da autoclave e das esferas de vidro e de aço usadas para melhorar a agitação do sistema. Também foi medido o volume da tubulação do sistema de válvulas (tubo terminal e tubo de amostragem) e foi feita uma calibração do reservatório de líquidos. Todos estes procedimentos estão descritos detalhadamente nos Apêndices A até F e os valores obtidos para os volumes medidos e as equações de calibração, que constam nestes apêndices, são apresentados nas Tabelas 6.6 e 6.7, respectivamente.

Tabela 6.6 – Valores dos volumes utilizados nos cálculos do método da pressão total.

Objeto	Volume (mL)
Autoclave	1128,17
Tubulação do sistema de válvulas	10,66
Tubo terminal	5,64
Tubo de amostragem	5,02
Esferas de vidro	13,20
Esferas de aço polido	6,20

Tabela 6.7 – Equações de calibração utilizadas nos cálculos do método da pressão total.

Objeto	Equação de calibração	x	y	Faixa válida para a equação
Reservatório de líquidos	$y = 4x + 0,1$	posição da escala (mm)	volume do reservatório (mL)	0 – 230 mm
Manômetro	$y = 1,007x + 12$	pressão experimental (psia)	pressão corrigida (psia)	0 – 3000 psia
Termopar	$y = 1,002x + 0,3$	temperatura experimental (°C)	temperatura corrigida (°C)	25 – 250 °C

A partir dos valores dos volumes e das equações de calibração apresentados nas tabelas acima, foram obtidos os dados necessários para calcular as frações molares das fases em equilíbrio, e assim a solubilidade do hidrogênio nos álcoois, através do método da pressão total. O valor de T_o adotado para uso na Eq. (4.40) foi de 298,15 K. Os resultados são apresentados nas tabelas e gráficos dos itens a seguir.

Os valores do parâmetro de interação binário e do fator de relaxação também são dados de entrada do programa da pressão total. No item 6.4 é feita uma análise da influência do parâmetro de interação, bem como uma análise e discussão dos resultados de todos os sistemas estudados (inclusive os que contêm eletrólitos). O fator de relaxação, respeitado o limite descrito no Capítulo 4, não influencia nos resultados finais. Nesse mesmo item 6.4, que encerra o presente capítulo, é feita uma análise sobre a propagação dos erros e estimativa das incertezas das grandezas medidas e calculadas.

6.2.1 – Sistema metanol-hidrogênio

Os dois experimentos realizados para este sistema, cobriram a faixa de 310 a 480 K e de 44 a 110 bar. A Tabela 6.8 apresenta os valores da carga molar de cada experimento, o valor do volume do sistema (descontado o volume das esferas) e os valores do par pressão-temperatura, medidos experimental, já corrigidos pelas equações de calibração da Tabela 6.7.

Os resultados da Tabela 6.8 foram representados em um gráfico (Fig. 6.7) que fornece a pressão experimental corrigida, em bar, como uma função da temperatura experimental

corrigida, em kelvin. Foi possível correlacionar os resultados dos dois ensaios, obtendo polinômios que fornecem o valor da pressão (y) em função da temperatura (x). Os coeficientes desses polinômios e o coeficiente de determinação (R^2) se encontram na Tabela 6.9.

Tabela 6.8 – Resultados do sistema metanol-hidrogênio.

Experimento #1		**Experimento #2**	
Volume do sistema (mL):	1122	Volume do sistema (mL):	1122
Metanol (gmol):	19,0266	Metanol (gmol)	18,6215
Hidrogênio (gmol):	0,7574	Hidrogênio (gmol)	0,7612
T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)
323,75	47,8	314,34	44,9
347,55	50,0	324,61	45,6
372,45	54,3	348,18	47,8
373,95	55,0	358,45	50,0
385,35	58,3	374,16	53,9
400,65	64,4	395,71	60,0
415,15	68,6	414,44	67,3
424,55	74,5	425,21	72,0
437,45	80,3	438,81	78,1
450,75	88,9	448,58	83,8
460,65	96,8	458,95	91,1
476,55	109,8	475,26	104,4

Tabela 6.9 – Coeficientes do polinômio ($y = ax^3 + bx^2 + cx + d$) obtido pela correlação entre os dados experimentais de temperatura (x) em kelvin e pressão (y) em bar. Sistema: MetOH-H_2.

Experimento	Coeficientes				R^2
	$a.10^6$	$b.10^3$	c	d	
#1	6,3331	- 4,93866	1,27911	-63,741	0,999287
#2	6,6345	- 5,56065	1,61324	-119,089	0,999353

Utilizando os polinômios obtidos na correlação entre os dados experimentais de pressão e temperatura, foram gerados pares *P-T* separados em intervalos fixos de 10 kelvin, dentro dos limites da faixa de temperatura experimental. Estes novos pares *P-T*, bem como os dados experimentais constituíram um arquivo de dados, o qual foi usado no programa do método da pressão total para se calcular a solubilidade do hidrogênio e também a composição da fase vapor, o pseudo-coeficiente de Henry e o fator de correção de Poynting. Os resultados de cada experimento são apresentados nas Tabelas 6.10 e 6.11. As linhas tracejadas, apresentadas nas tabelas de resultados dos diferentes sistemas estudados, separam os dados experimentais dos obtidos através do polinômio de terceiro grau que correlaciona a pressão e a temperatura.

Com os resultados destas tabelas foi construído um gráfico do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry à pressão de referência, tomada como sendo a pressão de saturação do solvente (ln $HPS_{2,1}$ *à* P_{ref}), em função da temperatura. Reduzindo os dados para uma mesma pressão de referência, espera-se que apesar da carga molar do soluto e do solvente serem diferentes nos dois ensaios realizados, o mesmo par P_{ref} -*T* deva fornecer o mesmo valor do pseudo-coeficiente de Henry. Esta é uma forma de observar a reprodutibilidade dos dados, mesmo usando cargas diferentes. O gráfico mencionado se encontra representado na Fig. 6.8.

Nas Figs. 6.9 e 6.10 são apresentados os gráficos que relacionam a pressão total do sistema com a fração molar do hidrogênio nas fases líquida e vapor e nas Figs. 6.11 e 6.12 são apresentados os gráficos que relacionam a temperatura com a fração molar do hidrogênio, também em ambas as fases.

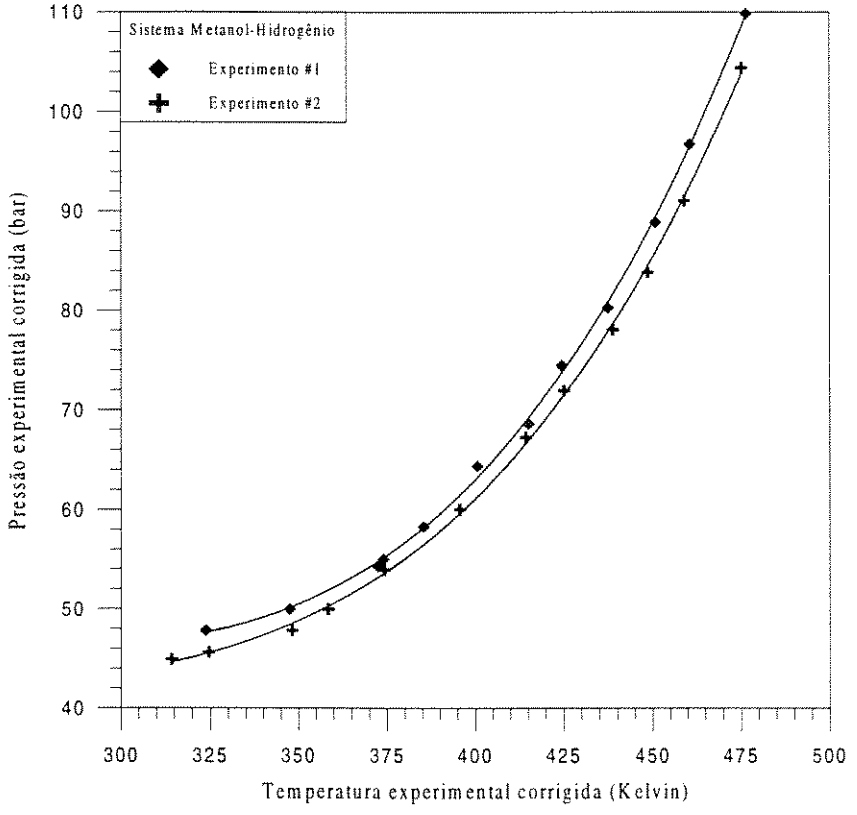


Figura 6.7 – Gráfico da pressão experimental em função da temperatura experimental, para o sistema metanol-hidrogênio.

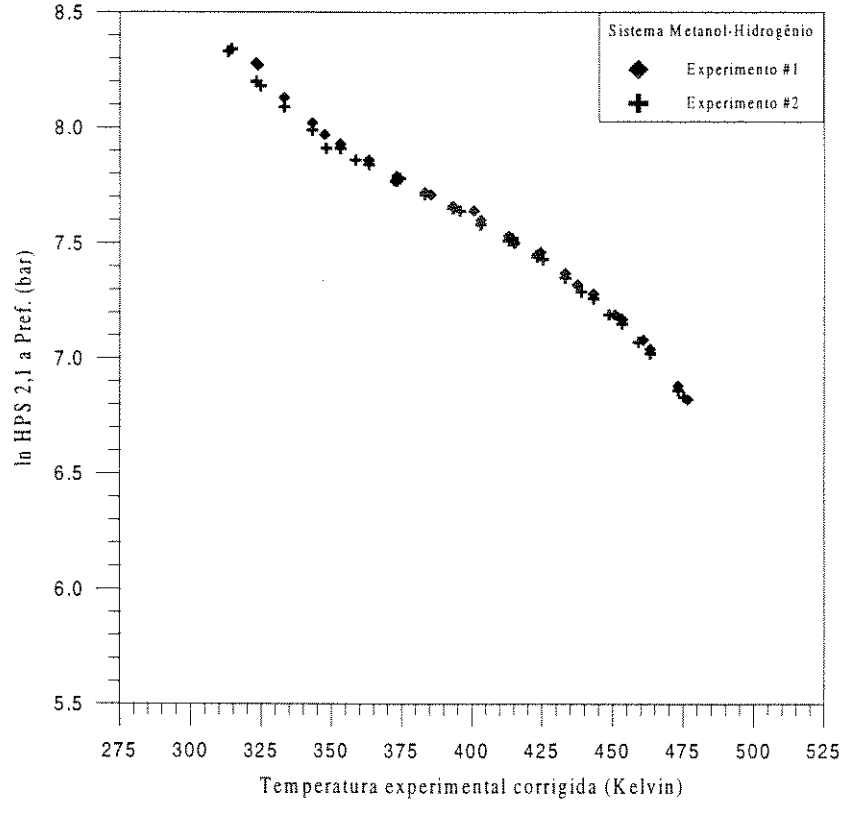


Figura 6.8 – Valores do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry em função da temperatura, para o sistema metanol-hidrogênio.

Tabela 6.10 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema MetOH-H_2 (experimento #1).

T (K)	P (bar)	x_1	x_2	y_1	y_2	HPS (bar)	FCP
323,75	47,8	0,9884	0,0116	0,0150	0,9850	3887	1,060
347,55	50,0	0,9842	0,0158	0,0365	0,9635	2896	1,066
372,45	54,3	0,9800	0,0200	0,0786	0,9214	2373	1,076
373,95	55,0	0,9799	0,0201	0,0814	0,9186	2383	1,077
385,35	58,3	0,9781	0,0219	0,1092	0,8908	2237	1,085
400,65	64,4	0,9755	0,0245	0,1543	0,8457	2086	1,099
415,15	68,6	0,9719	0,0281	0,2124	0,7876	1808	1,113
424,55	74,5	0,9698	0,0302	0,2499	0,7501	1735	1,129
437,45	80,3	0,9659	0,0341	0,3152	0,6848	1516	1,151
450,75	88,9	0,9612	0,0388	0,3860	0,6140	1327	1,188
460,65	96,8	0,9569	0,0431	0,4406	0,5594	1186	1,228
476,55	109,8	0,9475	0,0525	0,5357	0,4643	917	1,329
323,15	47,8	0,9885	0,0115	0,0147	0,9853	3935	1,060
333,15	48,4	0,9866	0,0134	0,0218	0,9782	3391	1,062
343,15	49,5	0,9850	0,0150	0,0313	0,9687	3045	1,065
353,15	51,0	0,9833	0,0167	0,0438	0,9562	2785	1,068
363,15	52,8	0,9817	0,0183	0,0598	0,9402	2579	1,072
373,15	54,9	0,9801	0,0199	0,0795	0,9205	2408	1,077
383,15	57,6	0,9784	0,0216	0,1035	0,8965	2258	1,083
393,15	60,6	0,9766	0,0234	0,1320	0,8680	2121	1,091
403,15	64,2	0,9747	0,0253	0,1651	0,8349	1990	1,100
413,15	68,4	0,9725	0,0275	0,2029	0,7971	1861	1,111
423,15	73,1	0,9700	0,0300	0,2453	0,7547	1728	1,125
433,15	78,4	0,9673	0,0327	0,2922	0,7078	1592	1,143
443,15	84,4	0,9640	0,0360	0,3433	0,6567	1449	1,166
453,15	91,1	0,9602	0,0398	0,3980	0,6020	1300	1,197
463,15	98,5	0,9556	0,0444	0,4559	0,5441	1142	1,240
473,15	106,7	0,9499	0,0501	0,5157	0,4843	975	1,301

Tabela 6.11 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema MetOH-H_2 (experimento #2).

T (K)	P (bar)	x_1	x_2	y_1	y_2	HPS (bar)	FCP
314,35	44,9	0,9898	0,0102	0,0105	0,9895	4180	1,056
324,65	45,6	0,9880	0,0120	0,0162	0,9838	3578	1,058
348,15	47,8	0,9839	0,0161	0,0387	0,9613	2731	1,063
358,45	50,0	0,9826	0,0174	0,0534	0,9466	2590	1,067
374,15	53,9	0,9805	0,0195	0,0833	0,9167	2399	1,076
395,75	60,0	0,9767	0,0233	0,1429	0,8571	2086	1,090
414,45	67,3	0,9729	0,0271	0,2122	0,7878	1841	1,109
425,25	72,0	0,9702	0,0298	0,2607	0,7393	1682	1,124
438,85	78,1	0,9661	0,0339	0,3317	0,6683	1460	1,147
448,55	83,8	0,9629	0,0371	0,3850	0,6150	1322	1,171
458,95	91,1	0,9588	0,0412	0,4446	0,5554	1173	1,208
475,25	104,4	0,9502	0,0498	0,5410	0,4590	921	1,303
313,15	44,5	0,9898	0,0102	0,0100	0,9900	4152	1,055
323,15	45,4	0,9882	0,0118	0,0153	0,9847	3631	1,057
333,15	46,5	0,9866	0,0134	0,0225	0,9775	3252	1,060
343,15	47,8	0,9851	0,0149	0,0323	0,9677	2963	1,062
353,15	49,3	0,9836	0,0164	0,0450	0,9550	2733	1,066
363,15	51,2	0,9820	0,0180	0,0613	0,9387	2544	1,070
373,15	53,3	0,9805	0,0195	0,0815	0,9185	2380	1,075
383,15	55,9	0,9788	0,0212	0,1061	0,8939	2233	1,080
393,15	58,8	0,9771	0,0229	0,1353	0,8647	2095	1,088
403,15	62,2	0,9751	0,0249	0,1693	0,8307	1962	1,096
413,15	66,1	0,9730	0,0270	0,2082	0,7918	1830	1,107
423,15	70,6	0,9706	0,0294	0,2520	0,7480	1696	1,120
433,15	75,6	0,9679	0,0321	0,3004	0,6996	1558	1,137
443,15	81,2	0,9648	0,0352	0,3530	0,6470	1416	1,158
453,15	87,5	0,9612	0,0388	0,4094	0,5906	1268	1,187
463,15	94,4	0,9569	0,0431	0,4688	0,5312	1113	1,227
473,15	102,1	0,9515	0,0485	0,5299	0,4701	951	1,285

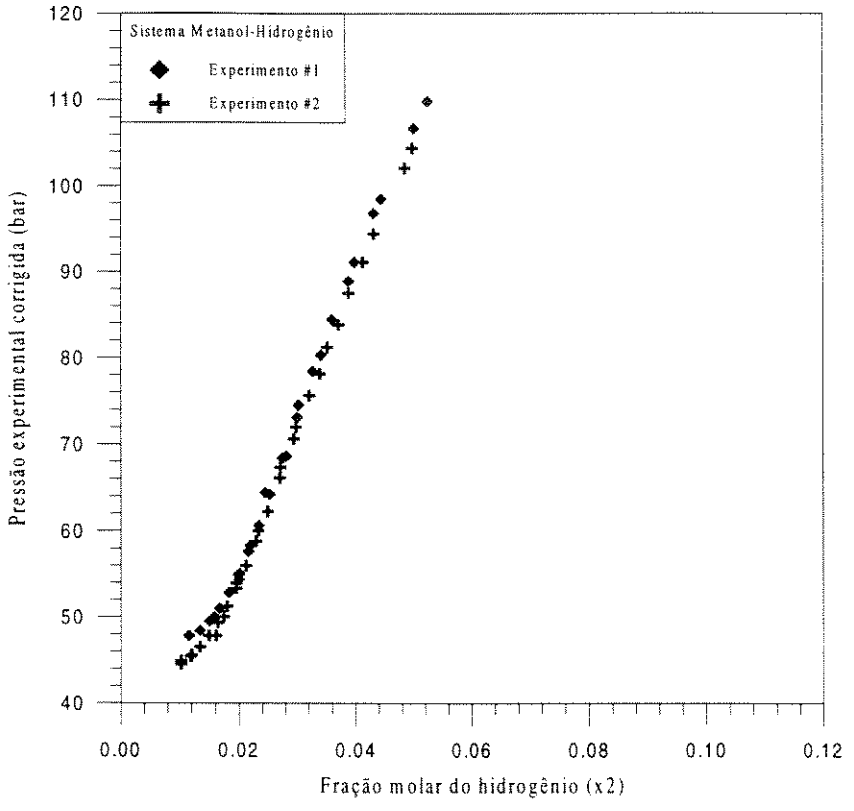


Figura 6.9 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para o sistema metanol-hidrogênio.

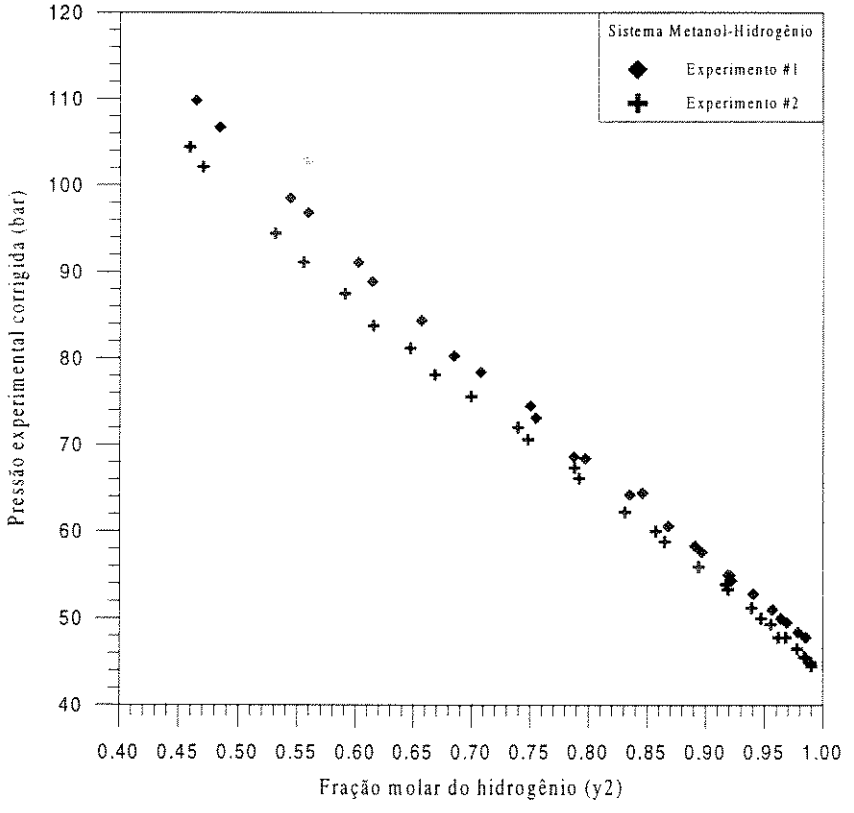


Figura 6.10 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para o sistema metanol-hidrogênio.

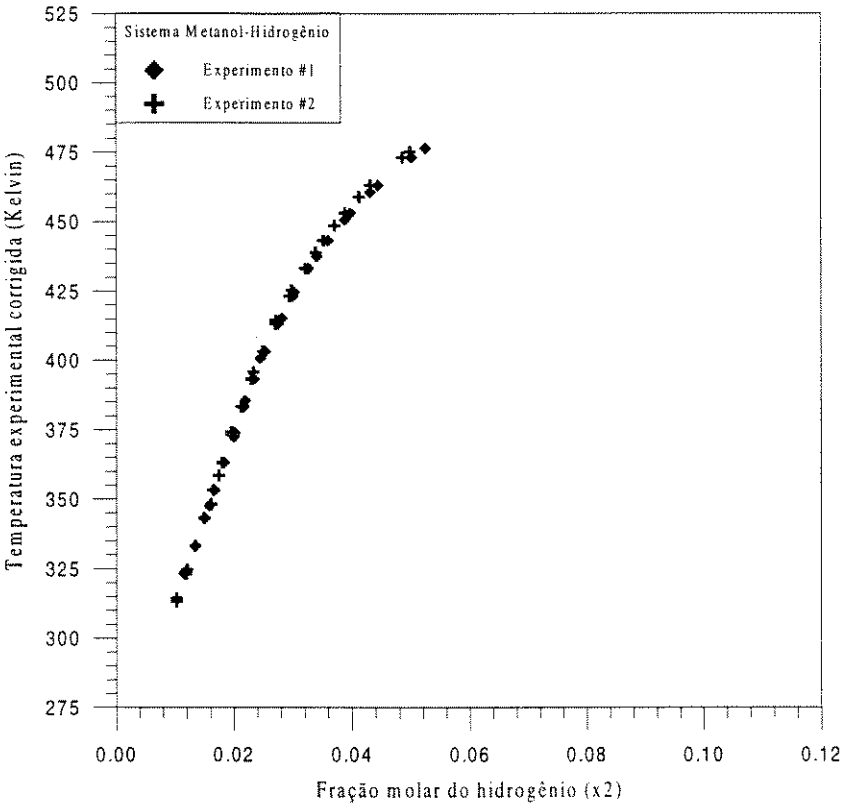


Figura 6.11 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para o sistema metanol-hidrogênio.

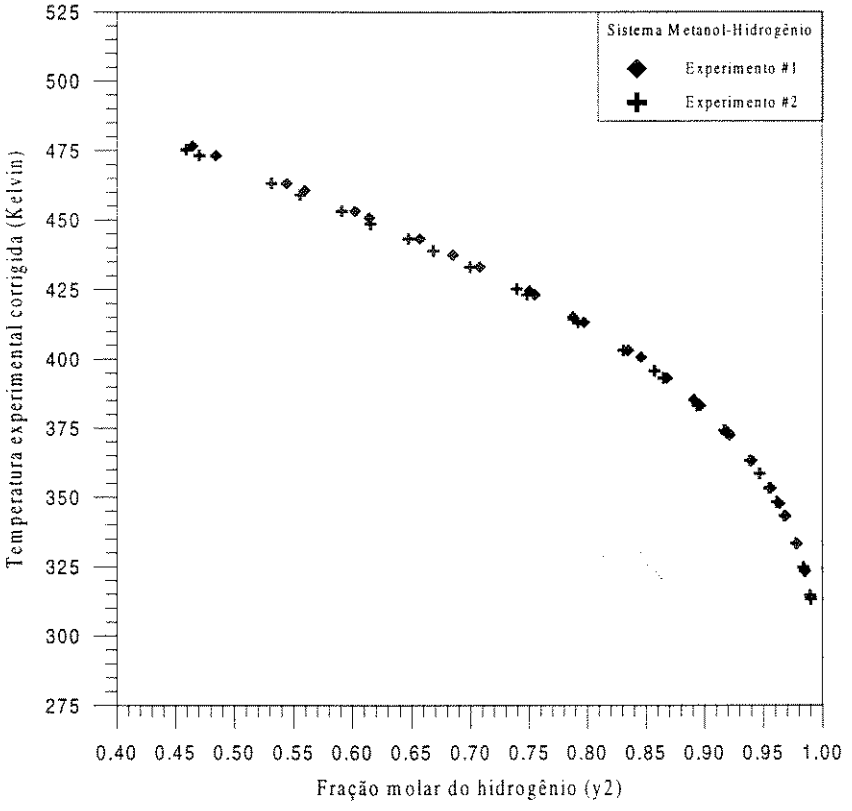


Figura 6.12 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para o sistema metanol-hidrogênio.

6.2.2 – Sistema etanol-hidrogênio

A faixa de temperatura e pressão coberta pelos experimentos realizados para o sistema etanol-hidrogênio foi de 300 a 480 K e de 36 a 90 bar. Na Tabela 6.12 são apresentados os valores da carga molar, do volume do sistema (descontado o volume das esferas utilizadas) e os valores do par pressão-temperatura, de equilíbrio, medidos experimentalmente, também já consideradas as respectivas correções; para os dois experimentos realizados.

Tabela 6.12 – Resultados do sistema etanol-hidrogênio.

Experimento #1		**Experimento #2**	
Volume do sistema (mL):	1115	Volume do sistema (mL):	1122
Etanol (gmol):	7,9435	Etanol (gmol)	12,7704
Hidrogênio (gmol):	0,9863	Hidrogênio (gmol)	0,8024
T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)
324,15	37,0	299,84	43,8
347,65	39,1	326,73	44,9
375,25	42,8	352,51	46,4
395,75	47,1	373,75	47,8
411,15	51,0	400,14	53,2
426,45	55,7	415,40	59,4
438,15	61,0	432,66	67,6
449,85	66,9	449,38	74,5
463,35	74,0	463,57	82,6
476,45	82,4	475,76	90,3

Os resultados da Tabelas 6.12, de maneira análoga ao item anterior, foram representados em um gráfico que fornece a pressão experimental corrigida, em bar, como uma função da temperatura experimental corrigida, em kelvin. Também foi possível correlacionar os resultados dos dois ensaios, obtendo polinômios do terceiro grau, que fornecem o valor da pressão (y) em função da temperatura (x). A Fig. 6.13 mostra este gráfico e suas respectivas curvas. A Tabela 6.13 apresenta os coeficientes dos polinômios obtidos e também os coeficientes de determinação (R^2) para os dois ensaios realizados.

Tabela 6.13 – Coeficientes do polinômio ($y = ax^3 + bx^2 + cx + d$) obtido pela correlação entre os dados experimentais de temperatura (x) em kelvin e pressão (y) em bar. Sistema: EtOH-H_2.

Experimento	Coeficientes				R^2
	$a.10^6$	$b.10^3$	c	d	
#1	7,68585	- 7,20347	2,326620	-222,05700	0,999810
#2	4,58457	- 3,24815	0,679282	9,04762	0.997805

De maneira análoga ao item anterior, utilizando os polinômios obtidos na correlação entre os dados experimentais de pressão e temperatura, foram gerados pares *P-T* a partir de valores para a temperatura, acrescidos de 10 kelvin, numa faixa contida dentro dos valores experimentais de temperatura. Juntamente com os dados experimentais, estes novos pares *P-T* formaram um arquivo de dados que foi introduzido no programa do método da pressão total, calculando-se então a solubilidade do hidrogênio, a composição da fase vapor, o pseudo-coeficiente de Henry e o fator de correção de Poynting. Os resultados de cada experimento são apresentados nas Tabelas 6.14 e 6.15.

A partir dos resultados obtidos no programa, foi construído um gráfico relacionando o logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry à pressão de referência (pressão de saturação do solvente à temperatura do sistema), como uma função da temperatura, para os dois experimentos realizados. Este gráfico está representado pela Fig. 6.14

Nas Figs. 6.15 e 6.16 são apresentados os gráficos que relacionam a pressão total do sistema com a fração molar do hidrogênio nas fases líquida e vapor e nas Figs. 6.17 e 6.18 os que relacionam a temperatura do sistema com a fração molar do hidrogênio, também em ambas as fases.

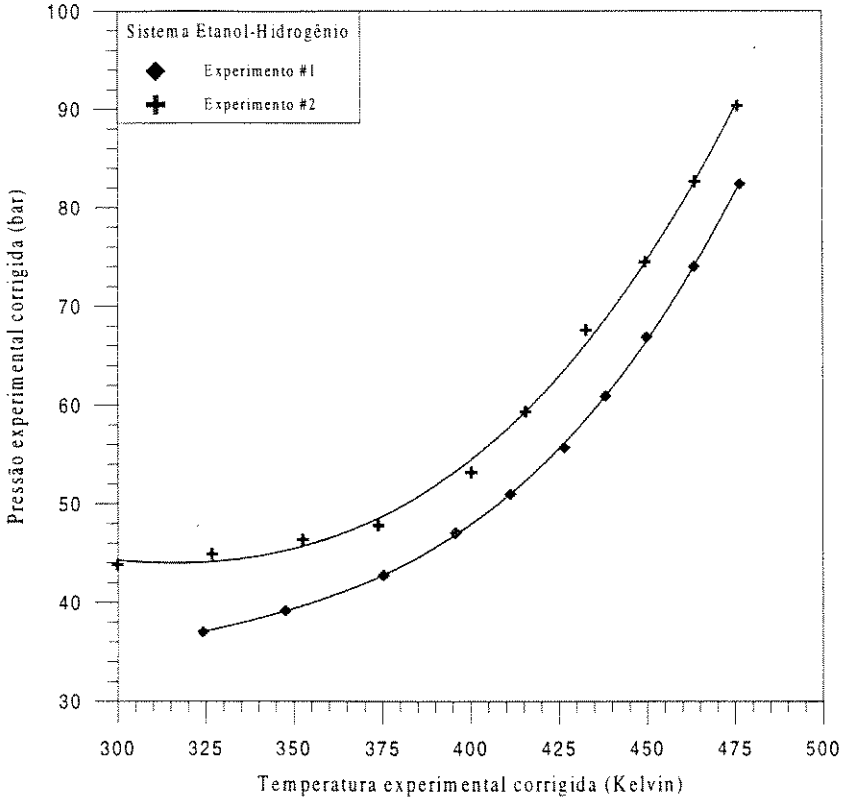


Figura 6.13 – Gráfico da pressão experimental em função da temperatura experimental, para o sistema etanol-hidrogênio.

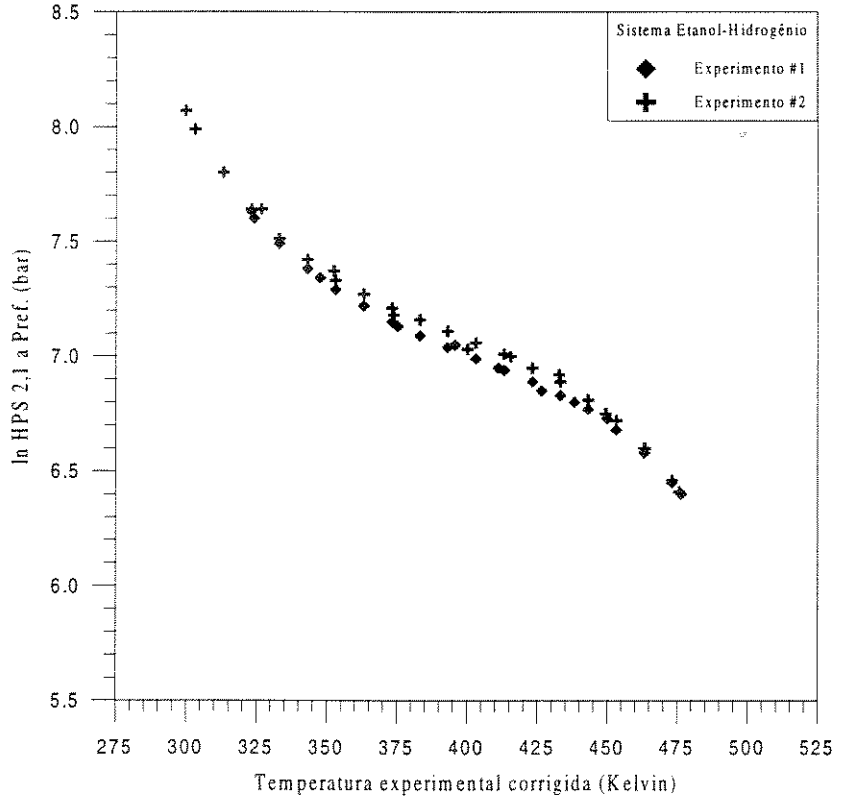


Figura 6.14 – Valores do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry em função da temperatura, para o sistema etanol-hidrogênio.

Tabela 6.14 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema EtOH-H_2 (experimento #1).

T (K)	P (bar)	x_1	x_2	y_1	y_2	HPS (bar)	FCP
324,15	37,0	0,9823	0,0177	0,0103	0,9897	1991	1,050
347,65	39,1	0,9763	0,0237	0,0271	0,9729	1543	1,055
375,25	42,8	0,9698	0,0302	0,0687	0,9313	1255	1,066
395,75	47,1	0,9658	0,0342	0,1208	0,8792	1148	1,079
411,15	51,0	0,9620	0,0380	0,1747	0,8253	1048	1,092
426,45	55,7	0,9574	0,0426	0,2413	0,7587	939	1,111
438,15	61,0	0,9548	0,0452	0,2977	0,7023	898	1,132
449,85	66,9	0,9515	0,0485	0,3600	0,6400	839	1,161
463,35	74,0	0,9450	0,0550	0,4397	0,5603	720	1,211
476,45	82,4	0,9371	0,0629	0,5192	0,4808	601	1,295
323,15	37,0	0,9828	0,0172	0,0099	0,9901	2050	1,050
333,15	37,7	0,9800	0,0200	0,0153	0,9847	1785	1,052
343,15	38,7	0,9774	0,0226	0,0228	0,9772	1604	1,054
353,15	39,7	0,9749	0,0251	0,0331	0,9669	1467	1,057
363,15	41,0	0,9726	0,0274	0,0468	0,9532	1361	1,061
373,15	42,4	0,9703	0,0297	0,0644	0,9356	1276	1,065
383,15	44,2	0,9681	0,0319	0,0864	0,9136	1205	1,070
393,15	46,3	0,9660	0,0340	0,1133	0,8867	1145	1,077
403,15	48,7	0,9638	0,0362	0,1453	0,8547	1090	1,085
413,15	51,6	0,9615	0,0385	0,1826	0,8174	1038	1,094
423,15	55,0	0,9591	0,0409	0,2250	0,7750	985	1,107
433,15	58,8	0,9563	0,0437	0,2723	0,7277	928	1,122
443,15	63,2	0,9532	0,0468	0,3242	0,6758	867	1,143
453,15	68,2	0,9496	0,0504	0,3798	0,6202	799	1,171
463,15	73,9	0,9451	0,0549	0,4385	0,5615	722	1,210
473,15	80,3	0,9394	0,0606	0,4990	0,5010	635	1,269

Tabela 6.15 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema EtOH-H_2 (experimento #2).

T (K)	P (bar)	x_1	x_2	y_1	y_2	HPS (bar)	FCP
299,85	43,8	0,9868	0,0132	0,0027	0,9973	3184	1,057
326,75	44,9	0,9796	0,0204	0,0100	0,9900	2087	1,061
352,55	46,4	0,9731	0,0269	0,0286	0,9714	1589	1,067
373,75	47,8	0,9674	0,0326	0,0596	0,9404	1308	1,074
400,15	53,2	0,9614	0,0386	0,1242	0,8758	1134	1,092
415,45	59,4	0,9581	0,0419	0,1738	0,8262	1091	1,112
432,65	67,6	0,9531	0,0469	0,2423	0,7577	1013	1,144
449,35	74,5	0,9460	0,0540	0,3290	0,6710	858	1,185
463,55	82,6	0,9384	0,0616	0,4089	0,5911	734	1,246
475,75	90,3	0,9296	0,0704	0,4824	0,5176	609	1,331
303,15	43,8	0,9858	0,0142	0,0032	0,9968	2947	1,057
313,15	44,0	0,9829	0,0171	0,0053	0,9947	2451	1,058
323,15	44,1	0,9799	0,0201	0,0086	0,9914	2081	1,059
333,15	44,4	0,9772	0,0228	0,0134	0,9866	1835	1,061
343,15	44,9	0,9747	0,0253	0,0202	0,9798	1661	1,063
353,15	45,8	0,9724	0,0276	0,0295	0,9705	1532	1,066
363,15	46,9	0,9702	0,0298	0,0419	0,9581	1433	1,070
373,15	48,5	0,9681	0,0319	0,0578	0,9422	1353	1,075
383,15	50,3	0,9659	0,0341	0,0778	0,9222	1284	1,081
393,15	52,6	0,9637	0,0363	0,1021	0,8979	1223	1,088
403,15	55,4	0,9613	0,0387	0,1312	0,8688	1165	1,098
413,15	58,6	0,9587	0,0413	0,1652	0,8348	1106	1,109
423,15	62,2	0,9558	0,0442	0,2042	0,7958	1044	1,123
433,15	66,4	0,9525	0,0475	0,2481	0,7519	978	1,142
443,15	71,2	0,9487	0,0513	0,2968	0,7032	905	1,166
453,15	76,5	0,9442	0,0558	0,3498	0,6502	826	1,198
463,15	82,4	0,9387	0,0613	0,4066	0,5934	738	1,243
473,15	88,9	0,9317	0,0683	0,4659	0,5341	639	1,310

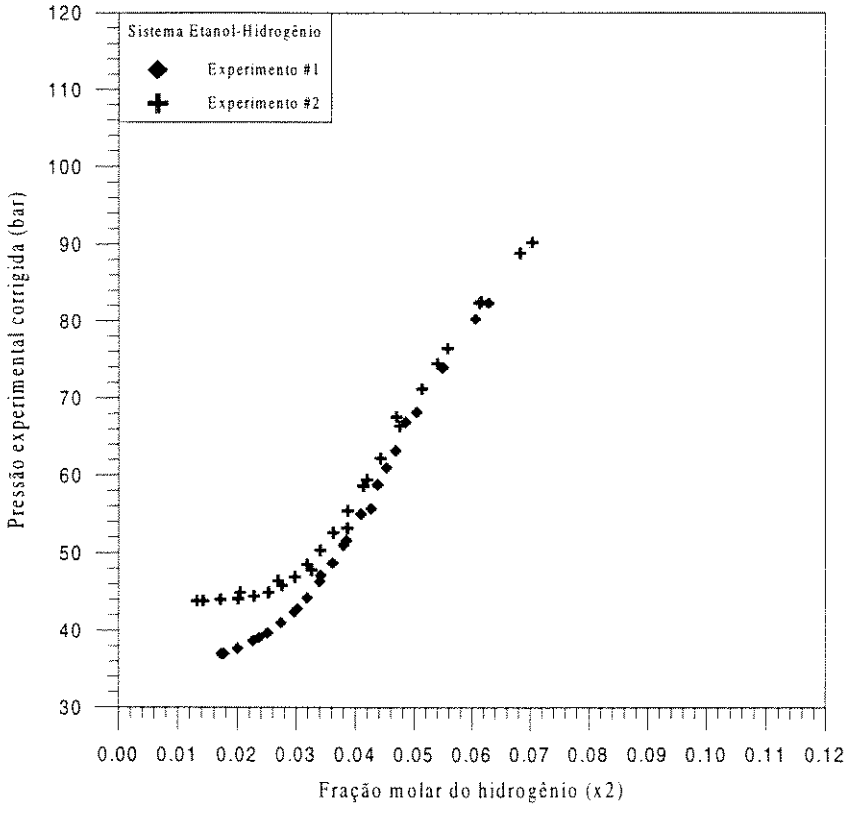


Figura 6.15 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para o sistema etanol-hidrogênio.

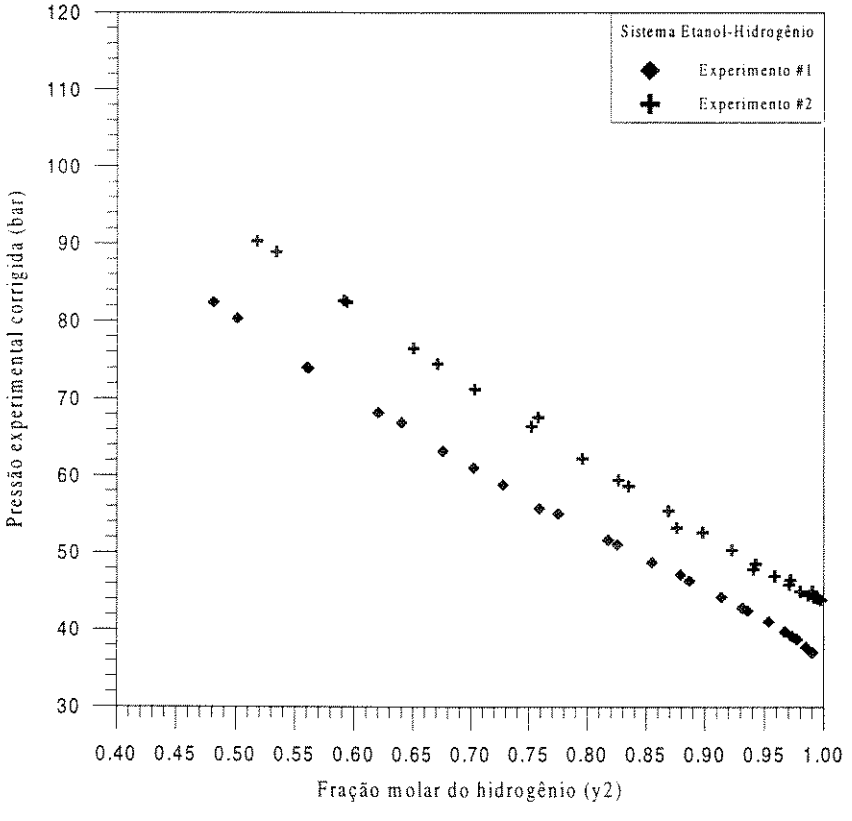


Figura 6.16 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para o sistema etanol-hidrogênio.

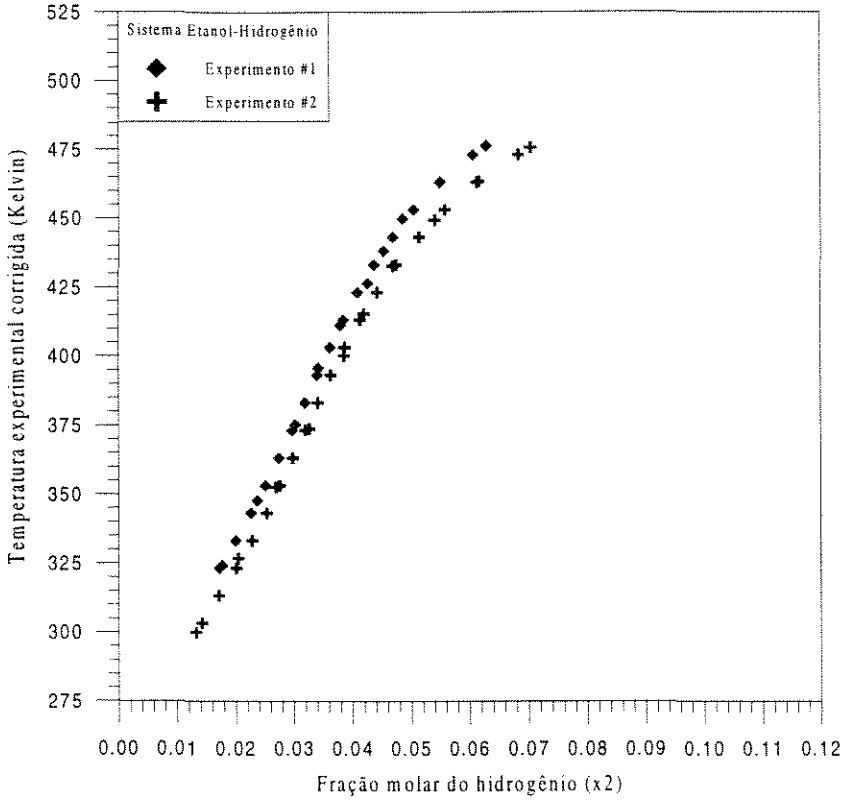


Figura 6.17 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para o sistema etanol-hidrogênio

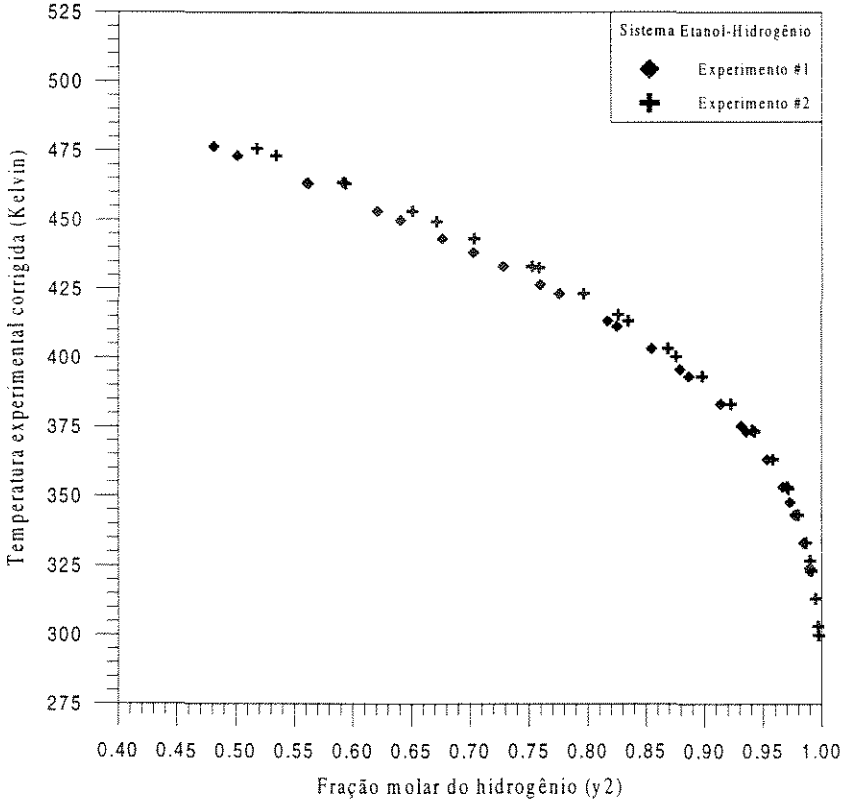


Figura 6.18 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para o sistema etanol-hidrogênio.

6.2.3 – Sistema propanol-hidrogênio

Para este sistema também foram realizados dois experimentos, cobrindo a faixa de temperatura de 298 a 515 K e pressões de 36 a 102 bar. A seqüência das tabelas e figuras apresentadas neste item segue a mesma ordem das apresentadas nos itens anteriores para os sistemas MetOH-H_2 e EtOH-H_2, neste sentido serão dispensados os comentários de como foram obtidas as tabelas e figuras, uma vez que o procedimento foi idêntico ao já descrito. Sendo assim, seguem então diretamente os dados obtidos para o sistema propanol-hidrogênio.

Tabela 6.16 – Resultados do sistema propanol-hidrogênio.

Experimento #1		**Experimento #2**	
Volume do sistema (mL):	1115	Volume do sistema (mL):	1122
1-Propanol (gmol):	7,0000	1-Propanol (gmol):	9,1991
Hidrogênio (gmol):	0,9186	Hidrogênio (gmol):	0,8068
T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)
300,95	36,4	299,95	41,3
328,15	38,4	326,05	43,5
353,65	42,5	338,35	44,9
377,15	47,1	348,35	47,1
401,95	50,0	363,65	49,2
425,35	55,0	374,35	51,4
439,45	59,4	387,85	54,3
451,65	63,3	402,65	57,5
462,25	67,7	412,45	59,7
474,55	73,4	423,45	62,9
488,65	79,3	433,15	65,8
500,15	86,0	452,75	73,0
		463,45	76,6
		475,05	81,3
		486,55	86,7
		494,75	90,3
		504,15	96,1
		513,55	101,9

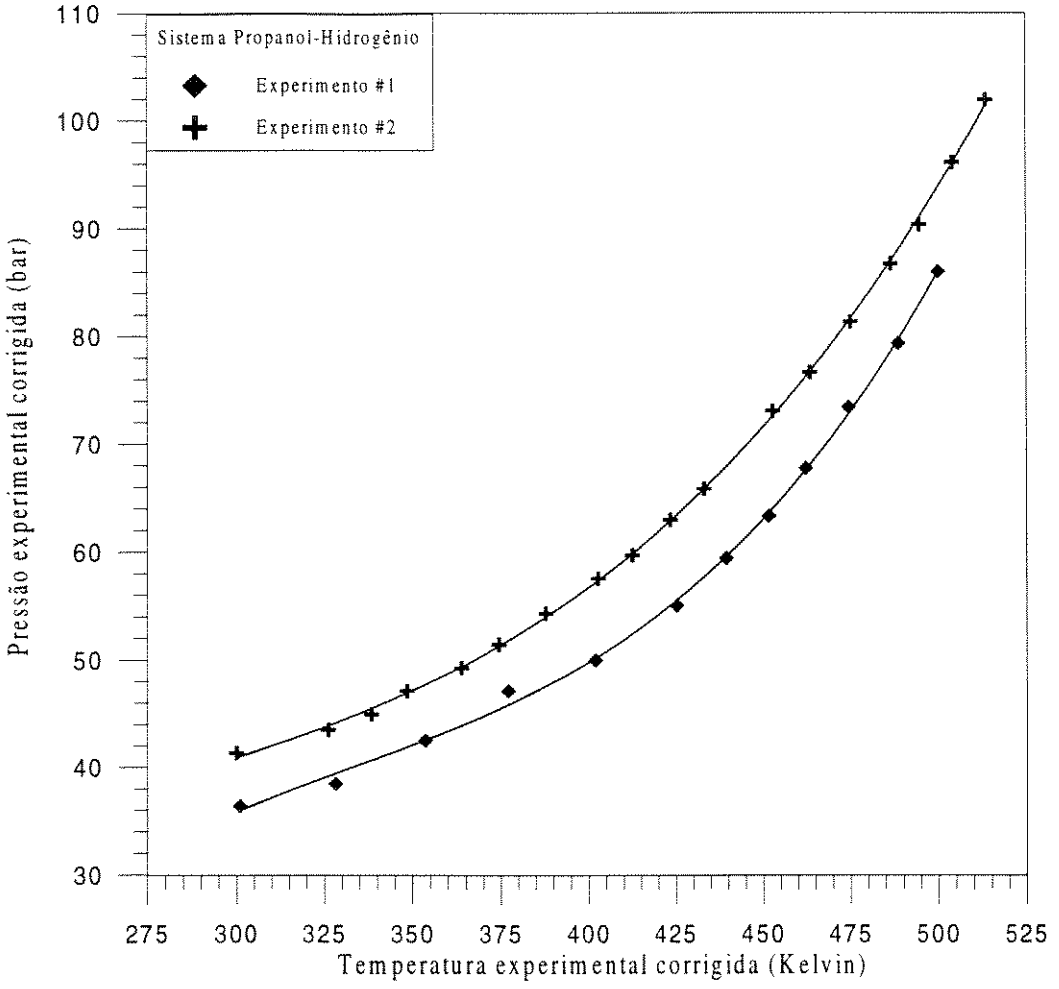


Figura 6.19 – Gráfico da pressão experimental em função da temperatura experimental, para o sistema propanol-hidrogênio.

Tabela 6.17 – Coeficientes do polinômio ($y = ax^3 + bx^2 + cx + d$) obtido pela correlação entre os dados experimentais de temperatura (x) em kelvin e pressão (y) em bar. Sistema: PropOH-H_2.

Experimento	Coeficientes				R^2
	$a.10^6$	$b.10^3$	c	d	
#1	5,48282	- 5,46993	1,939780	-201,8560	0,998739
#2	2,71276	- 2,18962	0,686758	- 41,2942	0,999676

Tabela 6.18 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema PropOH-H_2 (experimento #1).

T (K)	*P* (bar)	x_1	x_2	y_1	y_2	*HPS* (bar)	*FCP*
300,95	36,4	0,9889	0,0111	0,0012	0,9988	3147	1,048
328,15	38,4	0,9809	0,0191	0,0053	0,9947	1920	1,053
353,65	42,5	0,9787	0,0213	0,0156	0,9844	1871	1,062
377,15	47,1	0,9766	0,0234	0,0356	0,9644	1838	1,074
401,95	50,0	0,9672	0,0328	0,0764	0,9236	1319	1,087
425,35	55,0	0,9601	0,0399	0,1373	0,8627	1106	1,108
439,45	59,4	0,9562	0,0438	0,1854	0,8146	1024	1,127
451,65	63,3	0,9514	0,0486	0,2355	0,7645	922	1,148
462,25	67,7	0,9476	0,0524	0,2835	0,7165	856	1,173
474,55	73,4	0,9422	0,0578	0,3454	0,6546	768	1,212
488,65	79,3	0,9321	0,0679	0,4256	0,5744	622	1,278
500,15	86,0	0,9233	0,0767	0,4922	0,5078	525	1,365
303,15	36,3	0,9873	0,0127	0,0014	0,9986	2750	1,048
313,15	37,6	0,9861	0,0139	0,0025	0,9975	2603	1,051
323,15	38,8	0,9846	0,0154	0,0041	0,9959	2417	1,053
333,15	40,0	0,9829	0,0171	0,0066	0,9934	2228	1,056
343,15	41,2	0,9810	0,0190	0,0102	0,9898	2051	1,059
353,15	42,5	0,9789	0,021[illegible]	0,0153	0,9847	1892	1,062
363,15	43,8	0,9768	0,0232	0,0224	0,9776	1753	1,066
373,15	45,2	0,9745	0,0255	0,0318	0,9682	1630	1,070
383,15	46,8	0,9722	0,0278	0,0440	0,9560	1521	1,075
393,15	48,5	0,9698	0,0302	0,0595	0,9405	1422	1,081
403,15	50,4	0,9673	0,0327	0,0787	0,9213	1331	1,088
413,15	52,5	0,9646	0,0354	0,1020	0,8980	1245	1,096
423,15	55,0	0,9617	0,0383	0,1298	0,8702	1163	1,106
433,15	57,7	0,9586	0,0414	0,1623	0,8377	1082	1,118
443,15	60,7	0,9551	0,0449	0,1995	0,8005	1003	1,133
453,15	64,1	0,9513	0,0487	0,2415	0,7585	923	1,151
463,15	67,9	0,9470	0,0530	0,2882	0,7118	843	1,175
473,15	72,2	0,9420	0,0580	0,3391	0,6609	761	1,206
483,15	76,9	0,9362	0,0638	0,3938	0,6062	677	1,249
493,15	82,0	0,9293	0,0707	0,4513	0,5487	589	1,308

Tabela 6.19 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema PropOH-H_2 (experimento #2).

T (K)	P (bar)	x_1	x_2	y_1	y_2	HPS (bar)	FCP
299,95	41,3	0,9881	0,0119	0,0011	0,9989	3340	1,055
326,05	43,5	0,9813	0,0187	0,0044	0,9956	2208	1,060
338,35	44,9	0,9786	0,0214	0,0077	0,9923	1986	1,063
348,35	47,1	0,9777	0,0223	0,0116	0,9884	1984	1,068
363,65	49,2	0,9743	0,0257	0,0208	0,9792	1770	1,074
374,35	51,4	0,9723	0,0277	0,0301	0,9699	1694	1,081
387,85	54,3	0,9695	0,0305	0,0459	0,9541	1587	1,089
402,65	57,5	0,9656	0,0344	0,0701	0,9299	1445	1,101
412,45	59,7	0,9626	0,0374	0,0908	0,9092	1340	1,110
423,45	62,9	0,9593	0,0407	0,1183	0,8817	1253	1,123
433,15	65,8	0,9559	0,0441	0,1473	0,8527	1163	1,136
452,75	73,0	0,9481	0,0519	0,2186	0,7814	995	1,174
463,45	76,6	0,9423	0,0577	0,2671	0,7329	881	1,201
475,05	81,3	0,9354	0,0646	0,3253	0,6747	766	1,242
486,55	86,7	0,9273	0,0727	0,3881	0,6119	656	1,299
494,75	90,3	0,9200	0,0800	0,4362	0,5638	570	1,356
504,15	96,1	0,9099	0,0901	0,4891	0,5109	481	1,451
513,55	101,9	0,8948	0,1052	0,5350	0,4650	379	1,602
303,15	41,2	0,9867	0,0133	0,0013	0,9987	2971	1,055
313,15	42,3	0,9846	0,0154	0,0022	0,9978	2623	1,057
323,15	43,5	0,9825	0,0175	0,0038	0,9962	2370	1,060
333,15	44,8	0,9805	0,0195	0,0060	0,9940	2177	1,063
343,15	46,1	0,9785	0,0215	0,0094	0,9906	2024	1,066
353,15	47,6	0,9765	0,0235	0,0140	0,9860	1897	1,070
363,15	49,3	0,9745	0,0255	0,0204	0,9796	1788	1,074
373,15	51,0	0,9724	0,0276	0,0289	0,9711	1691	1,080
383,15	53,0	0,9702	0,0298	0,0399	0,9601	1600	1,086
393,15	55,1	0,9678	0,0322	0,0539	0,9461	1513	1,093
403,15	57,4	0,9653	0,0347	0,0712	0,9288	1427	1,101
413,15	60,0	0,9625	0,0375	0,0923	0,9077	1340	1,111
423,15	62,8	0,9594	0,0406	0,1176	0,8824	1253	1,122
433,15	65,8	0,9559	0,0441	0,1473	0,8527	1163	1,136
443,15	69,1	0,9520	0,0480	0,1817	0,8183	1072	1,153
453,15	72,7	0,9476	0,0524	0,2211	0,7789	979	1,174
463,15	76,6	0,9425	0,0575	0,2655	0,7345	885	1,201
473,15	80,8	0,9368	0,0632	0,3148	0,6852	790	1,235
483,15	85,3	0,9300	0,0700	0,3686	0,6314	692	1,281
493,15	90,2	0,9218	0,0782	0,4258	0,5742	593	1,344
503,15	95,5	0,9112	0,0888	0,4836	0,5164	491	1,439
513,15	101,1	0,8955	0,1045	0,5336	0,4664	380	1,595

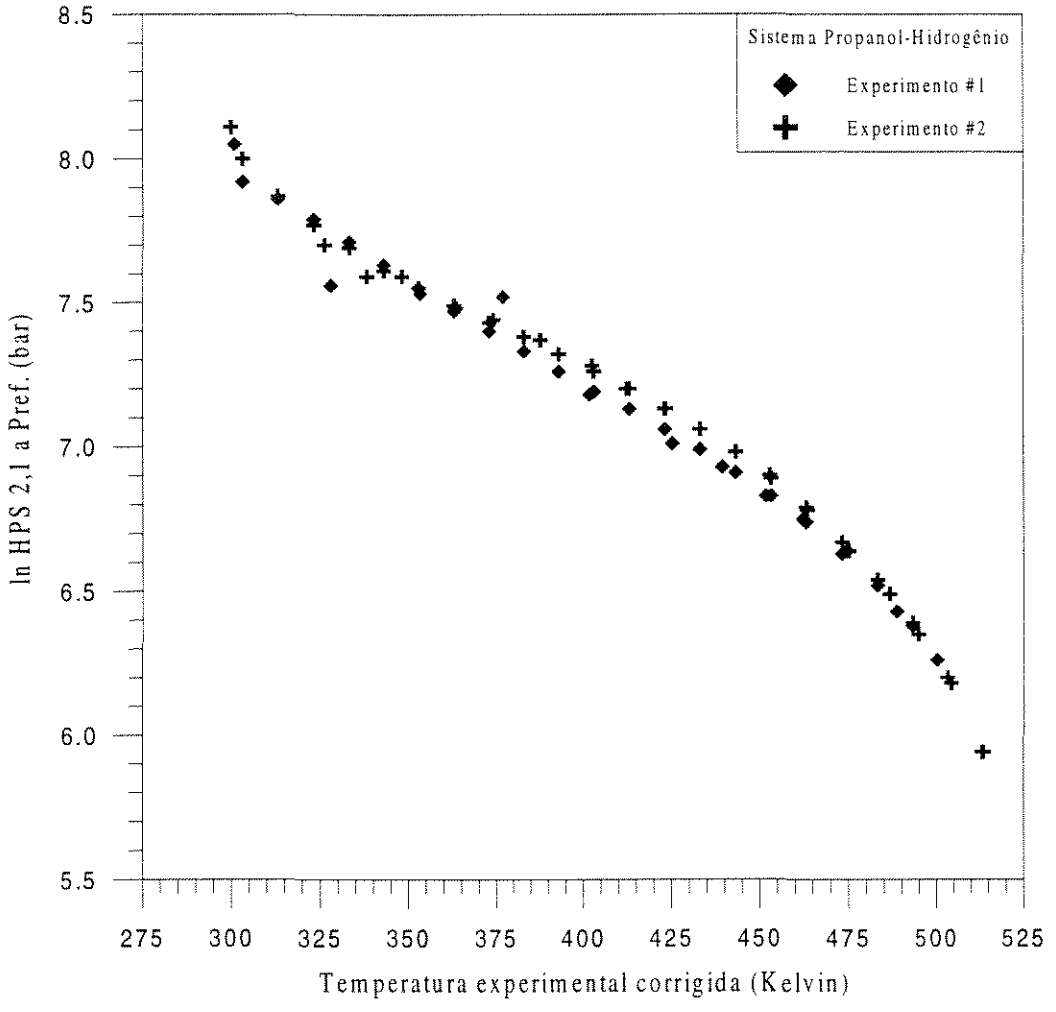


Figura 6.20 – Valores do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry em função da temperatura, para o sistema propanol-hidrogênio.

Na Fig. 6.20 observam-se dois pontos referentes ao primeiro experimento, que estão bem fora da curva. Estes dois pontos correspondem ao segundo e quarto pontos experimentais observados no gráfico *P vs, T*, da Fig. 6.19. Daí, pode-se concluir que pontos experimentais, posicionados um pouco fora da curva *P-T*, indicando um provável, porém pequeno erro experimental, são mais evidenciados quando se representa estes dados no gráfico do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry. Estes pontos podem ser desprezados em relação aos demais que apresentam um comportamento mais uniforme.

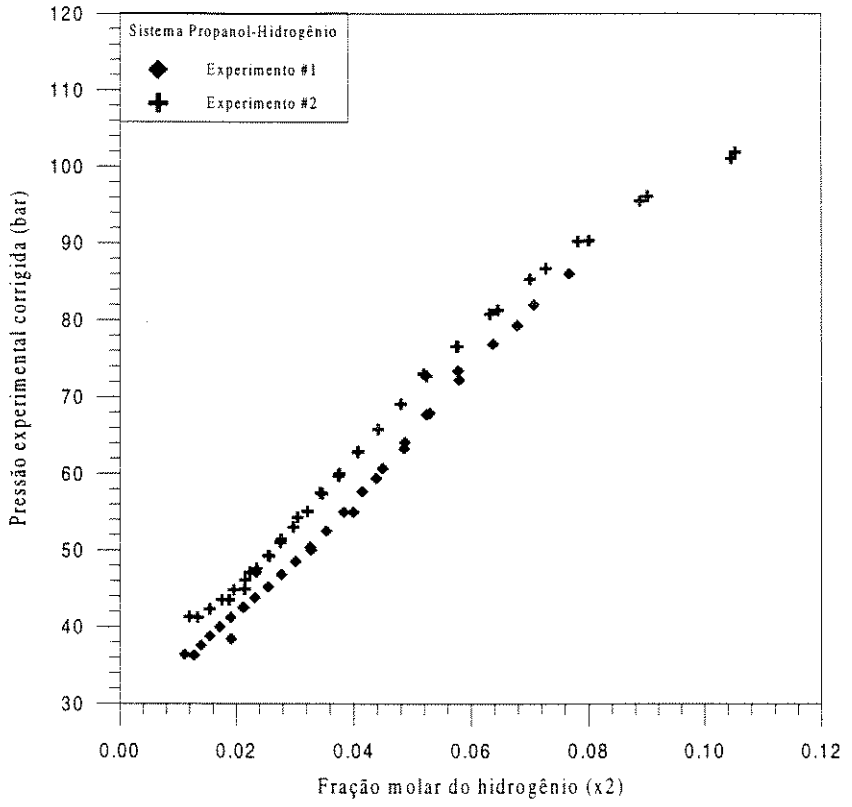


Figura 6.21 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para o sistema propanol-hidrogênio.

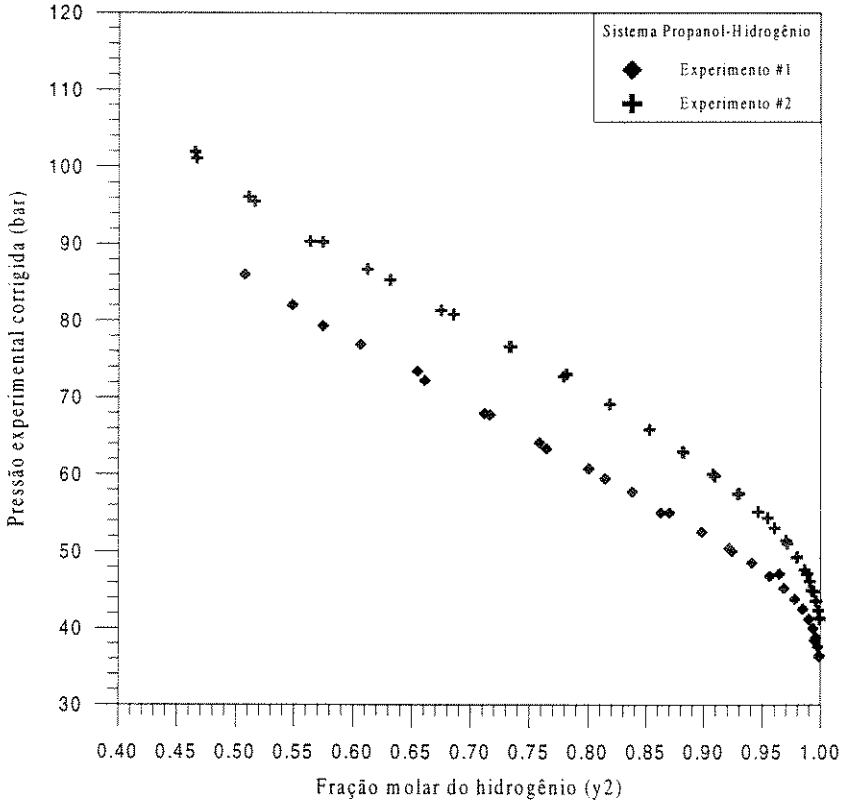


Figura 6.22 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para o sistema propanol-hidrogênio.

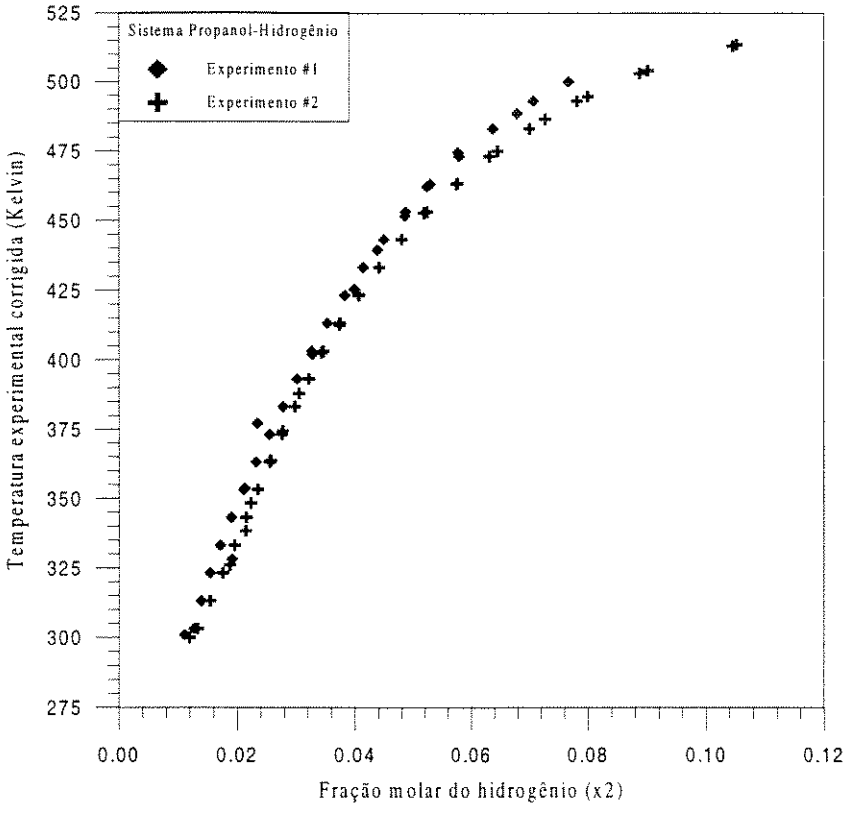


Figura 6.23 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para o sistema propanol-hidrogênio.

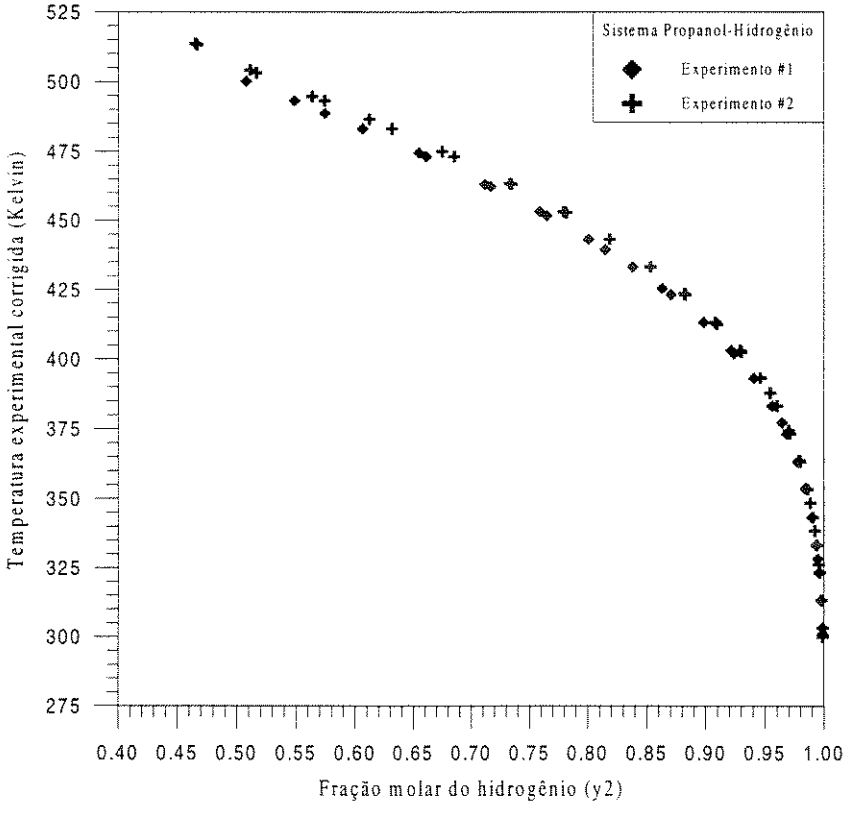


Figura 6.24 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para o sistema propanol-hidrogênio.

6.2.4 – Sistema butanol-hidrogênio

Também para o sistema butanol-hidrogênio foram realizados dois experimentos, porém um incidente ocorrido no primeiro experimento fez com que os resultados nele obtidos fossem desprezados, restando apenas os que dizem respeito ao segundo experimento. Sendo assim, a faixa coberta para este sistema foi de 298 a 525 K e de 40 a 88 bar.

O incidente mencionado está associado às esferas de vidro utilizadas no interior da autoclave para melhorar a agitação da fase líquida e de todo o sistema. Conforme mencionado anteriormente, à medida em que alguns ensaios experimentais foram sendo realizados com as esferas de vidro, elas foram se desgastando. No primeiro ensaio com o sistema butanol-hidrogênio, notou-se uma descontinuidade nos dados *P-T* que eram obtidos à medida em que o experimento se desenrolava. Optou-se por levar o ensaio até o ponto programado, apesar dessa descontinuidade ter sido observada.

Ao final do ensaio, abriu-se a autoclave e verificou-se que toda a fase líquida tinha um aspecto leitoso, bastante diferente dos demais sistemas que haviam utilizado as esferas anteriormente, nos quais se observou que a fase líquida, após o término do experimento, mantinha seu aspecto límpido original. As pequenas partículas liberadas pelo atrito entre as esferas, contaminaram a fase líquida, causando o aspecto leitoso e provavelmente são as responsáveis pelo comportamento inesperado do sistema.

Embora os dados do primeiro experimento tenham sido desprezados, eles também são apresentados neste item, como uma forma de observar o fenômeno que ocorreu. Em outros sistemas nos quais estas esferas haviam sido usadas anteriormente, conforme foi dito, a fase líquida ao final do experimento não apresentava um aspecto diferente do esperado; tão pouco foi observado um comportamento anormal dos pontos *P-T*.

Face a este incidente optou-se então pelo uso de esferas de aço, que foram então aplicadas aos demais sistemas estudados posteriormente. Apesar do fato da troca das esferas ter sido relatado neste item, não implica que os experimentos mencionados anteriormente só tenham utilizado esferas de vidro. A ordem de apresentação dos resultados não segue a ordem cronológica da realização dos testes.

Para saber quais as esferas utilizadas nos experimentos, basta observar o valor do volume do sistema usado no cálculo das grandezas pelo método da pressão total e os valores apresentados na Tabela 6.6. No item 6.2, que trata dos sistemas contendo eletrólitos, todos os sistemas utilizaram esferas de aço.

Tabela 6.20 – Resultados do sistema butanol-hidrogênio.

Experimento #1		**Experimento #2**	
Volume do sistema (mL):	1115	Volume do sistema (mL):	1122
1-Butanol (gmol):	5,7595	1-Butanol (gmol)	7,1207
Hidrogênio (gmol):	0,9514	Hidrogênio (gmol)	0,8339
T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)
294,55	34,1	295,25	39,1
323,75	35,5	322,55	40,6
349,65	38,4	349,35	42,0
373,75	48,1	368,75	44,9
400,85	52,6	373,15	45,6
423,75	57,2	399,65	51,4
475,75	70,5	421,55	54,3
499,95	78,1	452,15	61,5
525,25	89,3	472,55	66,5
548,75	104,0	497,95	76,3
		512,55	81,7
		524,85	88,2

Conforme pode ser observado na Fig. 6.25, que relaciona os dados de pressão e temperatura dos dois experimentos realizados neste item, a descontinuidade dos pontos obtidos no primeiro ensaio foi realmente bastante significativa. Tendo sido detectada uma alteração no aspecto da fase líquida ao final do ensaio, optou-se então por descartar os dados deste experimento, que provavelmente não representam o comportamento do sistema binário.

A Tabela 6.21 apresenta os coeficientes do polinômio obtido correlacionando os dados de pressão e temperatura para o segundo experimento do sistema butanol-hidrogênio e também o coeficiente de determinação (R^2).

Tabela 6.21 – Coeficientes do polinômio ($y = ax^3 + bx^2 + cx + d$) obtido pela correlação entre os dados experimentais de temperatura (x) em kelvin e pressão (y) em bar. Sistema: ButOH-H_2.

Experimento	Coeficientes				R^2
	$a.10^6$	$b.10^3$	c	d	
#2	1,65195	- 1,16344	0,31138	5,78359	0,99839

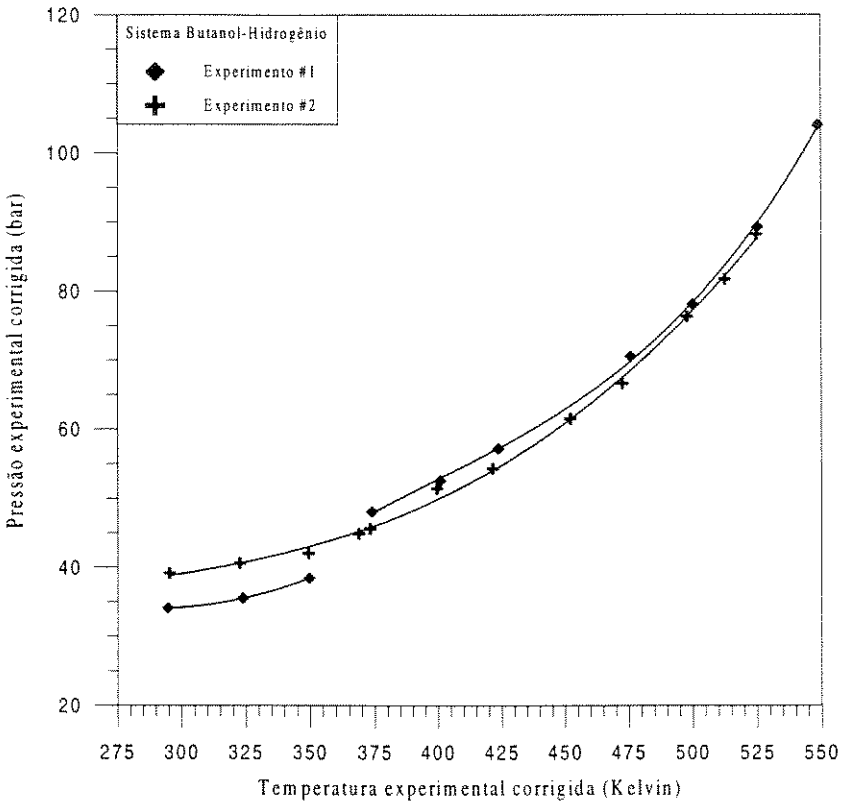


Figura 6.25 – Gráfico da pressão experimental em função da temperatura experimental, para o sistema butanol-hidrogênio.

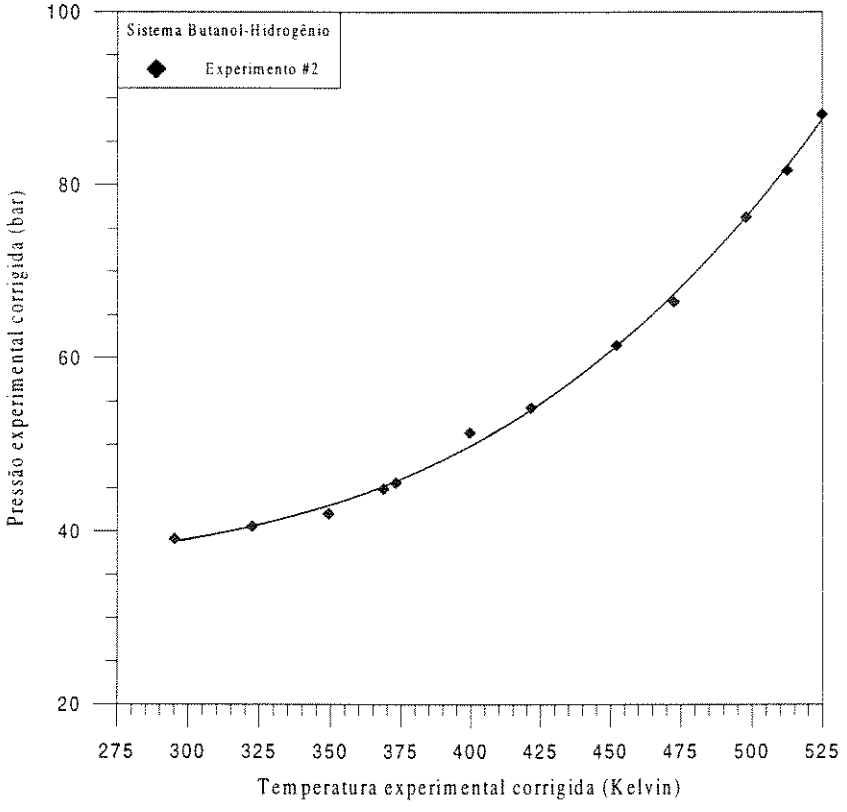


Figura 6.26 – Gráfico da pressão experimental em função da temperatura experimental, para o sistema butanol-hidrogênio (experimento #2).

Tabela 6.22 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema ButOH-H_2 (experimento #2).

T (K)	P (bar)	x_1	x_2	y_1	y_2	HPS (bar)	FCP
295,25	39,1	0,9863	0,0137	0,0003	0,9997	2744	1,053
322,55	40,6	0,9764	0,0236	0,0015	0,9985	1646	1,057
349,35	42,0	0,9673	0,0327	0,0057	0,9943	1219	1,062
368,75	44,9	0,9640	0,0360	0,0125	0,9875	1168	1,070
373,15	45,6	0,9633	0,0367	0,0147	0,9853	1158	1,072
399,65	51,4	0,9597	0,0403	0,0349	0,9651	1148	1,090
421,55	54,3	0,9519	0,0481	0,0653	0,9347	975	1,105
452,15	61,5	0,9416	0,0584	0,1331	0,8669	828	1,142
472,55	66,5	0,9320	0,0680	0,1994	0,8006	702	1,179
497,95	76,3	0,9180	0,0820	0,3021	0,6979	571	1,265
512,55	81,7	0,9062	0,0938	0,3725	0,6275	472	1,349
524,85	88,2	0,8936	0,1064	0,4314	0,5686	395	1,464
298,15	39,1	0,9848	0,0152	0,0003	0,9997	2472	1,053
303,15	39,3	0,9826	0,0174	0,0005	0,9995	2170	1,054
313,15	39,9	0,9793	0,0207	0,0009	0,9991	1851	1,055
323,15	40,7	0,9763	0,0237	0,0015	0,9985	1639	1,057
333,15	41,5	0,9735	0,0265	0,0026	0,9974	1490	1,059
343,15	42,4	0,9708	0,0292	0,0042	0,9958	1380	1,062
353,15	43,4	0,9683	0,0317	0,0066	0,9934	1295	1,065
363,15	44,5	0,9659	0,0341	0,0100	0,9900	1228	1,069
373,15	45,8	0,9636	0,0364	0,0147	0,9853	1172	1,073
383,15	47,2	0,9613	0,0387	0,0209	0,9791	1124	1,078
393,15	48,8	0,9589	0,0411	0,0291	0,9709	1080	1,083
403,15	50,5	0,9565	0,0435	0,0395	0,9605	1039	1,090
413,15	52,3	0,9539	0,0461	0,0524	0,9476	998	1,097
423,15	54,4	0,9511	0,0489	0,0683	0,9317	957	1,106
433,15	56,6	0,9481	0,0519	0,0873	0,9127	914	1,116
443,15	59,1	0,9448	0,0552	0,1098	0,8902	869	1,128
453,15	61,7	0,9412	0,0588	0,1359	0,8641	821	1,143
463,15	64,6	0,9371	0,0629	0,1660	0,8340	771	1,161
473,15	67,6	0,9325	0,0675	0,2001	0,7999	717	1,183
483,15	71,0	0,9273	0,0727	0,2383	0,7617	661	1,210
493,15	74,5	0,9213	0,0787	0,2805	0,7195	601	1,245
503,15	78,3	0,9143	0,0857	0,3262	0,6738	539	1,291
513,15	82,4	0,9059	0,0941	0,3747	0,6253	473	1,354
523,15	86,8	0,8954	0,1046	0,4238	0,5762	403	1,444

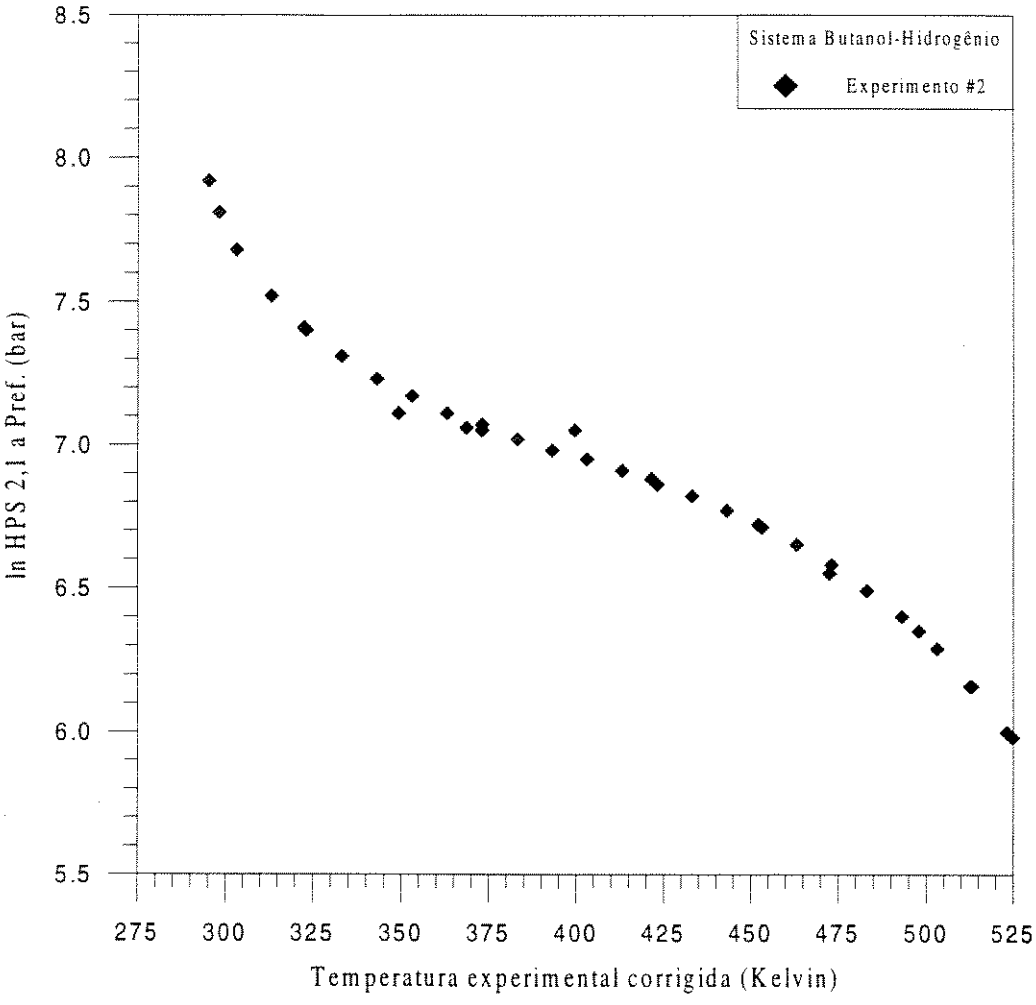


Figura 6.27 – Valores do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry em função da temperatura, para o sistema butanol-hidrogênio.

Do mesmo modo, como ocorreu no primeiro experimento do sistema propanol-hidrogênio, também neste caso observam-se dois pontos que se situam um pouco fora da curva na Fig. 6.27. No gráfico da Fig. 6.26 eles correspondem ao terceiro e sexto pontos da curva obtida pelo ajuste por um polinômio do terceiro grau. Novamente, um erro experimental é mais evidenciado na curva do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry.

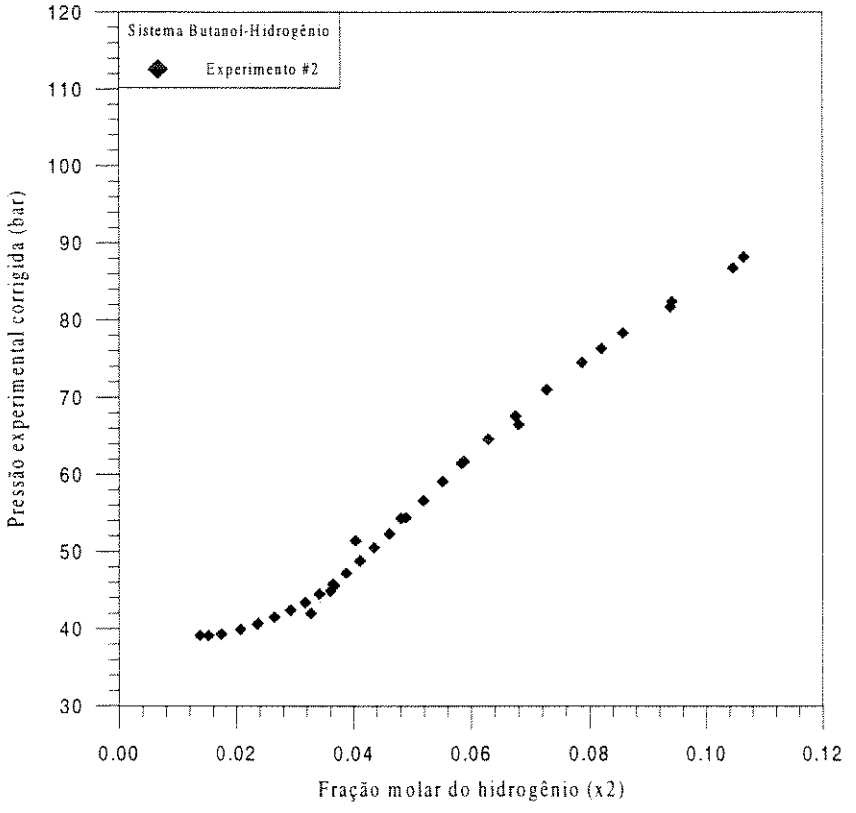


Figura 6.28 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para o sistema butanol-hidrogênio.

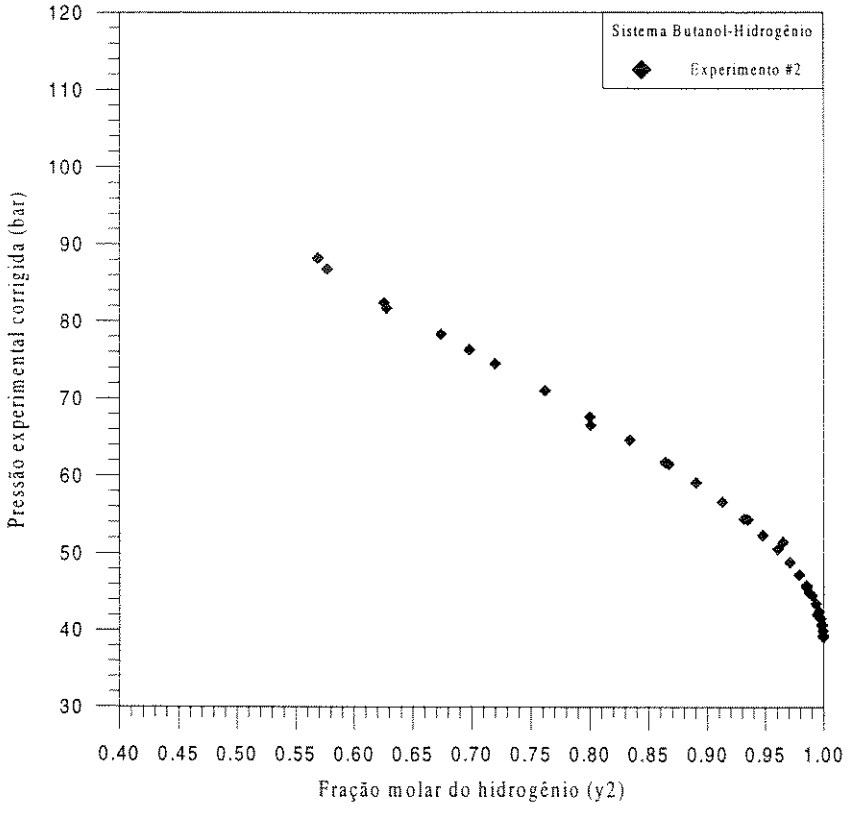


Figura 6.29 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para o sistema butanol-hidrogênio.

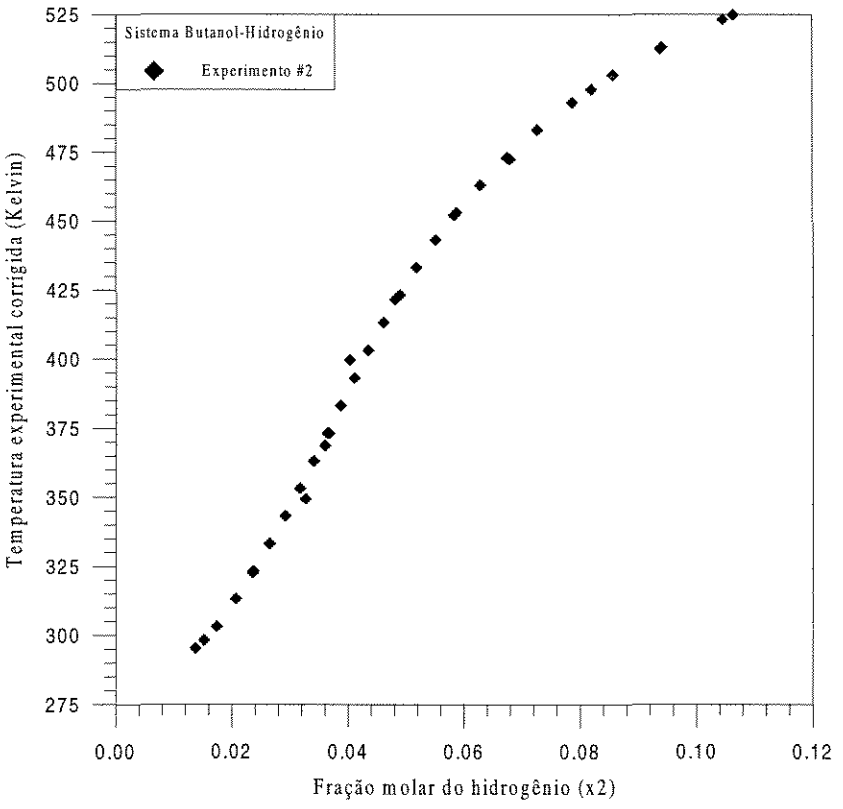


Figura 6.30 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para o sistema butanol-hidrogênio.

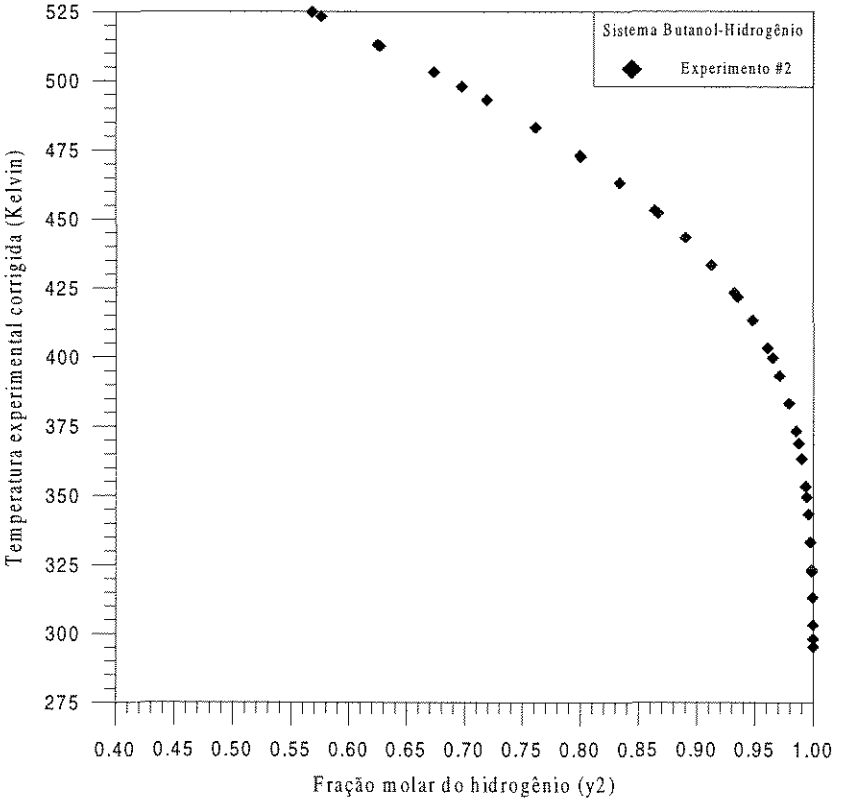


Figura 6.31 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para o sistema butanol-hidrogênio.

Para se ter uma comparação da solubilidade do hidrogênio nos quatro álcoois pesquisados, uniu-se as curvas do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry em função da temperatura de cada sistema, num único gráfico. O resultado é apresentado na Fig. 6.32.

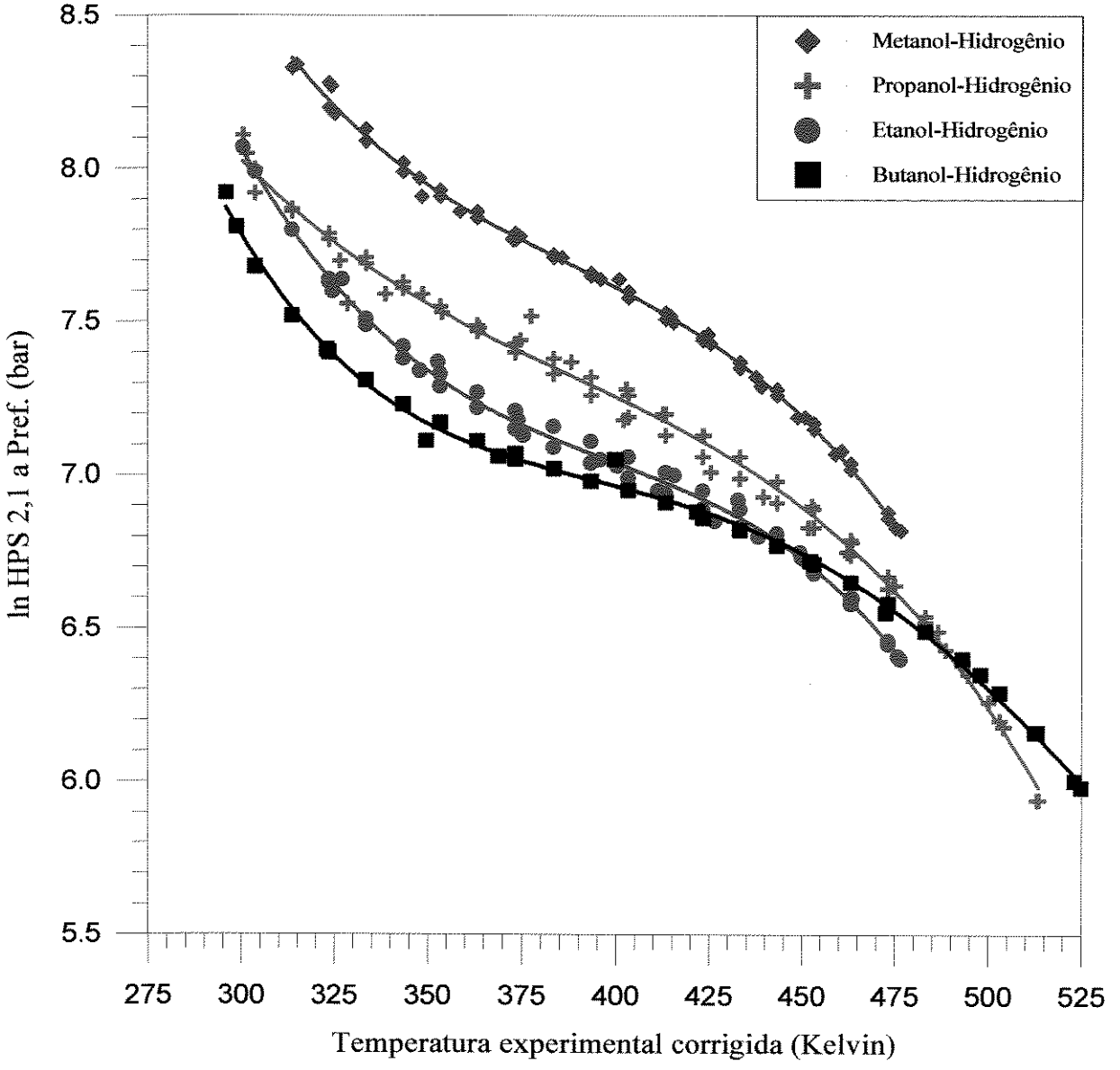


Figura 6.32 – Valores do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry em função da temperatura, para os quatro sistemas álcool-hidrogênio estudados.

Foi possível correlacionar os pontos obtidos para em cada um dos sistemas estudados na forma de um polinômio de 4º grau, denotado pelas curvas contínuas na Fig. 6.32. Estes polinômios fornecem o valor do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry (y) à pressao de referência (pressão de saturação do solvente), em função da temperatura (x). Os coeficientes dos polinômios relativos a cada um dos sistemas e os coeficientes de determinação (R^2) destes polinômios, encontram-se na Tabela 6.23.

Tabela 6.23 – Coeficientes do polinômio ($y = ax^4 + bx^3 + cx^2 + dx + e$) obtido pela correlação entre os dados do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry à P_{ref} (y) e temperatura (x) do sistema, em kelvin.

Sistema	Coeficientes					R^2
	$a.10^{10}$	$b.10^{8}$	$c.10^{4}$	$d.10^{2}$	e	
MetOH-H_2	3,51560	-104,628	8,99974	- 31,4092	47,2145	0,99797
EtOH-H_2	- 1,40947	- 35,989	5,65231	- 24,7999	42,4427	0,99527
PropOH-H_2	- 1,60579	- 4,732	2,00398	- 10,2346	23,2688	0,99363
ButOH-H_2	14,35080	-271,401	18,72400	- 56,5747	70,6362	0,99742

A seguir são apresentados os gráficos *Px, Py, Tx* e *Ty* para os quatro sistemas em conjunto, incluindo dados experimentais e correlacionados pelos polinômios gerados a partir das curvas *P-T* de cada sistema . É feita, no final do capítulo, uma análise e discussão dos resultados obtidos até aqui.

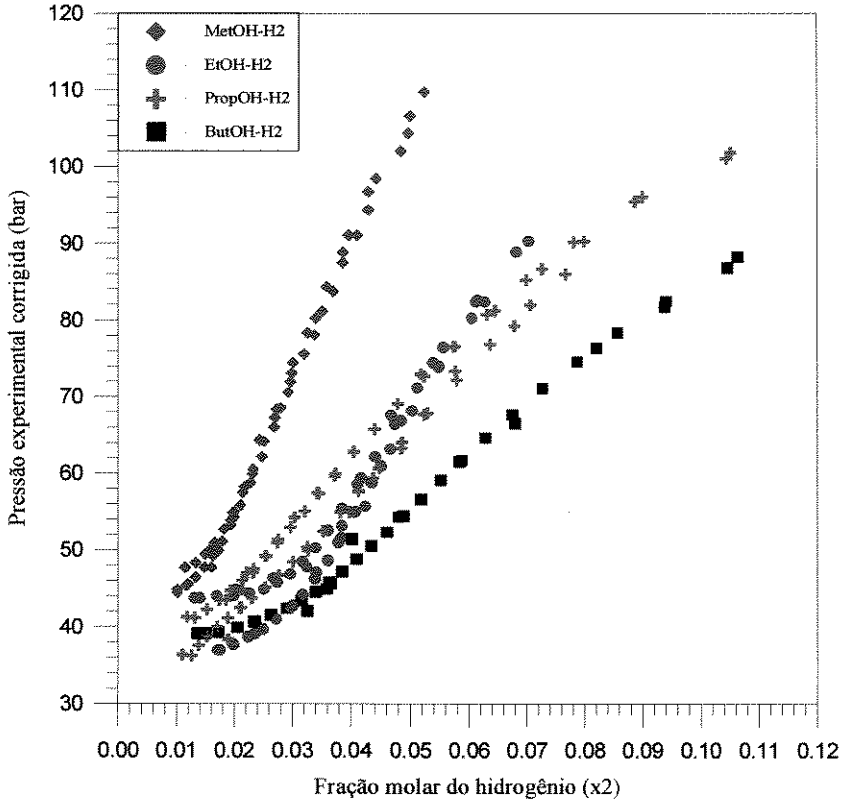


Figura 6.33 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para os sistemas álcool-hidrogênio.

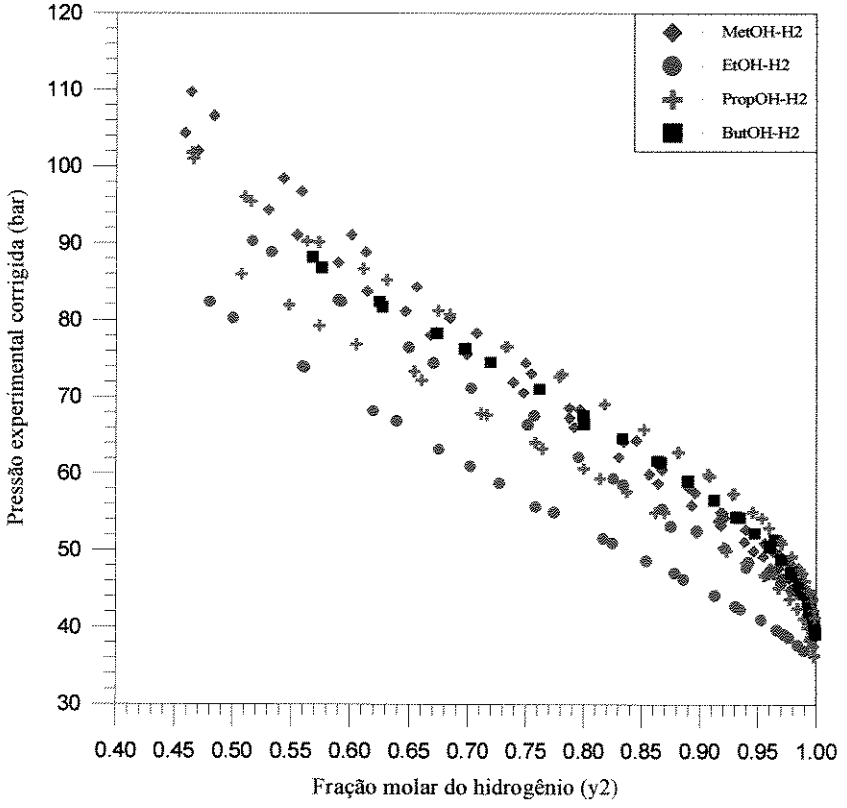


Figura 6.34 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para os sistemas álcool-hidrogênio.

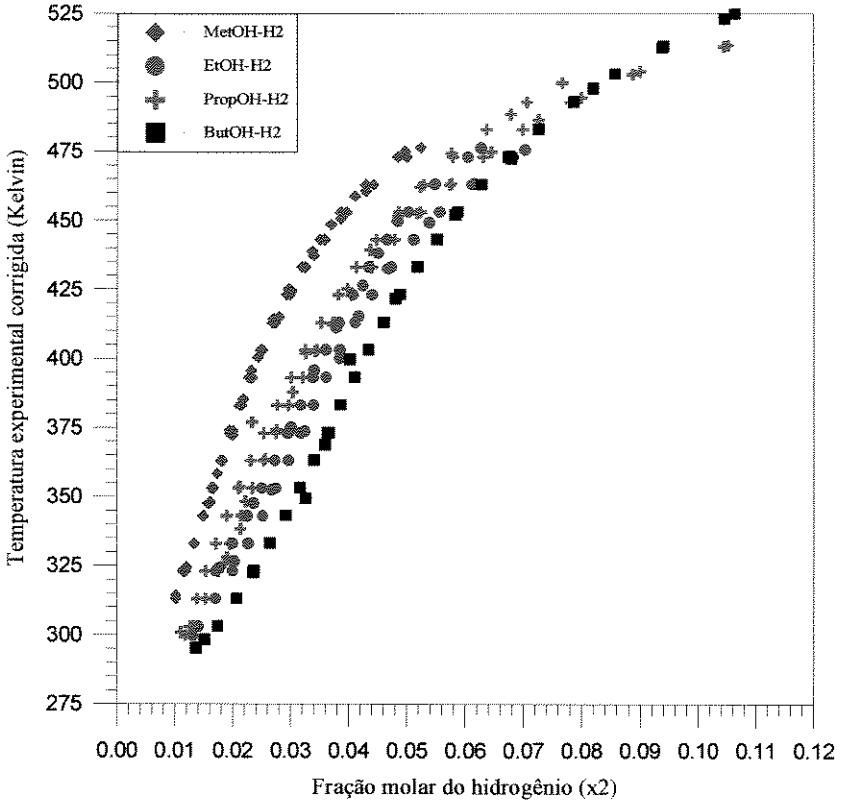


Figura 6.35 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para os sistemas álcool-hidrogênio.

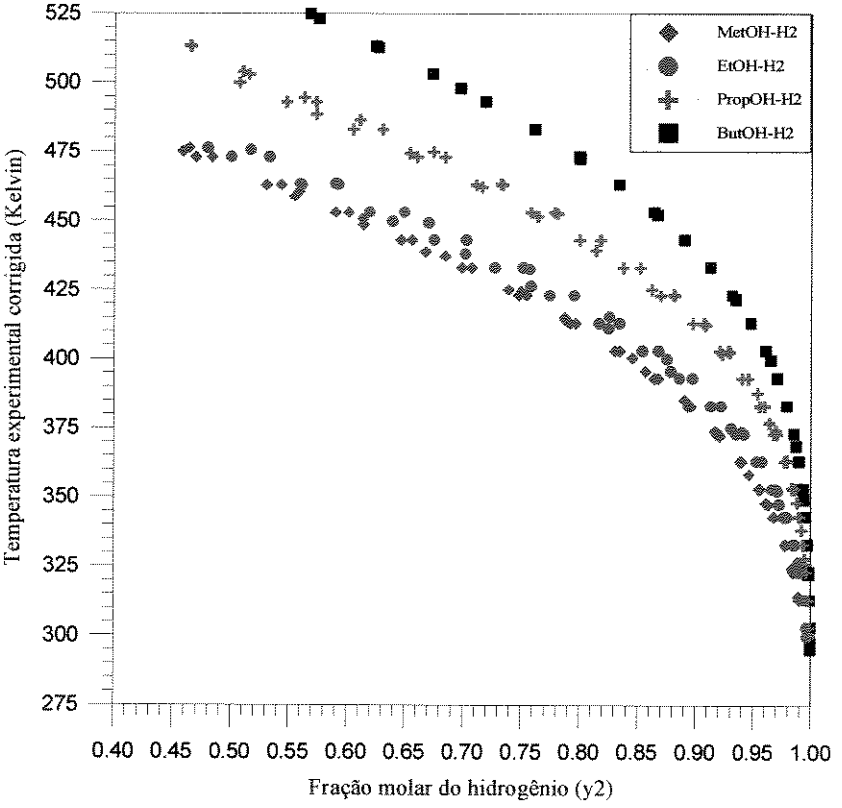


Figura 6.36 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para os sistemas álcool-hidrogênio.

6.3 – Resultados experimentais: sistemas com eletrólito

Após ter sido estudada a solubilidade do hidrogênio em álcoois, a altas temperaturas e pressões, pelo método da pressão total, pesquisou-se a influência de um eletrólito (sal) sobre essa solubilidade, realizando testes com dois tipos de sais diferentes, um orgânico (acetato de potássio) e um inorgânico (cloreto de lítio) e dois solventes distintos (metanol e etanol).

Neste trabalho optou-se por testar sais de cátions e ânions monovalentes, que já tivessem sido usados em outros trabalhos, envolvendo até mesmo solventes mistos, nos quais um deles fosse algum dos álcoois estudados neste trabalho. Após uma revisão da literatura sobre trabalhos contendo álcoois e eletrólitos, apresentada no item 2.4.3 do Capítulo 2, verificou-se que o cloreto de lítio é um sal que tem sido utilizado em vários trabalhos.

Foram levantados dados de solubilidade de alguns sais (orgânicos e inorgânicos), utilizando como fonte de referência o livro editado por ***Linke e Seidell (1965)*** e em seguida foram feitos alguns testes práticos de solubilidade, à pressão e temperatura ambientes. Os sais inorgânicos apresentam uma solubilidade muito baixa nos álcoois de C1 a C4, diminuindo cada vez mais, à medida em que a cadeia carbônica aumenta. Os sais orgânicos são mais tolerados pelos álcoois.

Usando sais disponíveis no laboratório e que se encaixavam no primeiro critério de seleção, foram testados: cloreto de lítio, cloreto de sódio, acetato de potássio e acetato de sódio. Ambos os sais orgânicos apresentaram limites de solubilidade próximos, com uma ligeira vantagem para o acetato de potássio. Em 1-propanol e 1-butanol esses sais apresentaram uma solubilidade menor que 4% em massa, considerada baixa o suficiente para não produzir efeitos significativos no equilíbrio das fases. Em metanol e etanol essa solubilidade foi maior, chegando até a 17% em massa no primeiro e a 9% em massa no segundo. Os sais inorgânicos apresentaram solubilidade muito baixa nos quatro álcoois, principalmente em 1-propanol e 1-butanol, em que a tolerância era mínima. Nos demais chegou a 10% em massa para o metanol e a 5% em massa para o etanol, apenas para o cloreto de lítio. No caso do cloreto de sódio essa solubilidade foi menor ainda.

Sendo assim foram selecionados o cloreto de lítio, que conforme mencionado já fora utilizado em outros trabalhos e o acetato de potássio e como solventes foram descartados o 1-propanol e o 1-butanol, sendo estudados apenas os outros dois (metanol e etanol). Procurou-se preparar soluções saturadas, no limite da solubilidade observada. Foram usadas também soluções com concentrações intermediárias.

O método da pressão total é utilizado apenas para sistemas binários. Nos estudos dos sistemas contendo eletrólitos, considerou-se um *"falso binário"*, formado apenas pelo álcool e pelo gás. Esta suposição não é tão drástica uma vez considerando-se que o sal não está presente na fase vapor e que a fase líquida contém um teor muito alto de álcool. Em nenhum dos experimentos a fração molar do álcool na fase líquida foi menor que **0,88**. Sendo assim, dada a pequena quantidade de sal na fase líquida e sua ausência na fase vapor, considerou-se viável a hipótese do *"falso binário"* para utilizar o programa da pressão total para um sistema ternário.

Outro ponto que reforça a validade dessa hipótese são os dados experimentais de pressão e temperatura, cuja curva *P-T* apresentou o mesmo comportamento observado nos sistemas binários, indicando que embora o sal tenha algum efeito sobre o equilíbrio de fases, ele não é grande o suficiente para causar alguma descontinuidade na curva *P-T*. Sendo assim, nos dados de entrada do programa utiliza-se na carga molar apenas os valor do número de moles do álcool e do hidrogênio. Após a convergência do programa, tem-se os valores do número de moles do álcool e do hidrogênio na fase líquida (n_1^L e n_2^L respectivamente). A estes valores, acrescenta-se o número de moles do sal adicionado ao sistema (n_3^L), que de acordo com as considerações feitas, está presente apenas na fase líquida. Com estes valores do número de moles, n_1^L e n_2^L (obtidos do programa) e n_3^L (calculado a partir da quantidade de solução solvente-sal alimentada ao sistema, cuja concentração é conhecida), tem-se o número total de moles da fase líquida no equilíbrio, para um determinado par *P-T*. A partir desses valores, são calculadas as frações molares da fase líquida para o sistema ternário. Em outras palavras, o programa da pressão total realiza cálculos em uma base livre de sal e depois recalcula as frações molares considerando a presença do sal.

Os resultados alcançados são apresentados de maneira análoga aos do item anterior. Primeiramente uma tabela com os pares *P-T* obtidos experimentalmente, bem como as quantidades de soluto e solvente alimentados no sistema e o volume da autoclave. Em seguida é apresentada a curva dos pontos experimentais num gráfico *P-T*, uma tabela com os coeficientes do polinômio para a correlação desses dados e o coeficiente de determinação, as curvas do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry e logo após vêm as tabelas com os dados da composição de cada fase, os valores do pseudo-coeficiente de Henry e o fator de correção de Poynting para o soluto. Finalmente são apresentados os gráficos *Px, Py, Tx* e *Ty*; e gráficos comparando dados de sistemas com e sem eletrólitos.

6.3.1 – Sistema metanol-hidrogênio-cloreto de lítio

Foram realizados dois experimentos para este sistema. As faixas de temperatura e pressão cobertas pelos dados são, respectivamente, 323 a 488 K e 47 a 108 bar. Em ambos os casos foram preparadas soluções de sal em álcool contendo 10% em massa de sal. Esta solução, conforme descrita no Capítulo 5 era alimentada à autoclave e a carga molar de solvente e sal era calculada sabendo-se a massa de solução injetada na autoclave. Nos gráficos apresentados neste item 6.3, as legendas apresentam o número da corrida e também a concentração inicial de sal na solução com o solvente. A tabelas e gráficos a seguir usam o mesmo padrão das apresentadas no item 6.2, cuja ordem foi reapresentada no parágrafo final do item 6.3.

Ao final desse primeiro experimento com cloreto de lítio, notou-se que a fase líquida apresentava uma coloração marrom avermelhada. Foram recolhidas amostras da fase em tubos de ensaio e estes por sua vez foram centrifugados, precipitando as partículas responsáveis pela coloração da fase líquida. O sobrenadante límpido e cristalino foi analisado em um cromatógrafo e o resultado da análise apresentou um único pico, correspondente ao metanol. A hipótese mais viável para explicar a presença dessas partículas é a formação de complexos sal-álcool, conhecidos como **alcoolatos**. Diagramas de fase de sistemas álcool-sal ***(Linke e Seidell, 1965)*** indicam a presença desses complexos. Nas condições experimentais de altas temperaturas e altas pressões, é provável que a formação desses complexos seja ainda mais favorecida. Entretanto, conforme mencionado, o comportamento dos dados *P-T* não apresentou algum tipo de desvio que pudesse ser interpretado como um efeito da presença dos complexos formados.

No segundo experimento com cloreto de lítio, repetiu-se a mesma concentração de sal do primeiro (10% em massa), porém procurou-se trabalhar numa faixa menor de temperatura, reduzindo também o tempo de duração do experimento. A intenção dessa medida era verificar se a formação de complexos havia ocorrido devido às altas temperaturas e pressões e também devido à degradação do solvente, quando exposto por muito tempo a condições drásticas.

Entretanto, ao final desse segundo experimento, foi observada novamente a formação do complexo. Repetindo o mesmo procedimento para análise da fase límpida, obteve-se novamente apenas um pico no cromatograma. Assim, apesar da constatação da formação de complexos, devido à sua pequena quantidade, foram mantidos os cálculos considerando o *"falso binário"* e as posteriores correções para o sistema ternário.

Tabela 6.24 – Resultados do sistema metanol-hidrogênio-cloreto de lítio.

Experimento #1		**Experimento #2**	
Volume do sistema (mL):	1122	Volume do sistema (mL):	1122
Metanol (gmol):	17,6503	Metanol (gmol):	18,0986
Hidrogênio (gmol):	0,9186	Hidrogênio (gmol):	0,7509
Cloreto de lítio (gmol):	1,4823	Cloreto de lítio (gmol):	1,5199
T (K)	*P* (bar)	*T* (K)	*P* (bar)
323,05	47,1	335,15	48,7
333,75	47,1	348,35	49,9
345,45	47,8	360,65	51,4
358,35	50,0	375,75	55,7
375,65	53,6	388,95	58,6
384,45	55,7	399,45	61,5
398,35	59,7	409,35	64,4
407,75	62,2	426,65	71,6
424,25	68,3		
434,15	73,0		
443,55	77,1		
454,95	84,6		
460,25	88,0		
469,55	93,9		
470,45	95,0		
479,85	102,4		
487,85	108,4		

Tabela 6.25 – Coeficientes do polinômio ($y = ax^3 + bx^2 + cx + d$) obtido pela correlação entre os dados experimentais de temperatura (x) em kelvin e pressão (y) em bar. Sistema: MetOH-H_2-LiCl.

Experimento	Coeficientes				R^2
	$a.10^6$	$b.10^3$	c	d	
#1	6,220480	- 5,18251	1,46910	-96,9502	0,99961
#2	- 0,547786	2,38468	-1,32706	246,0700	0,99757

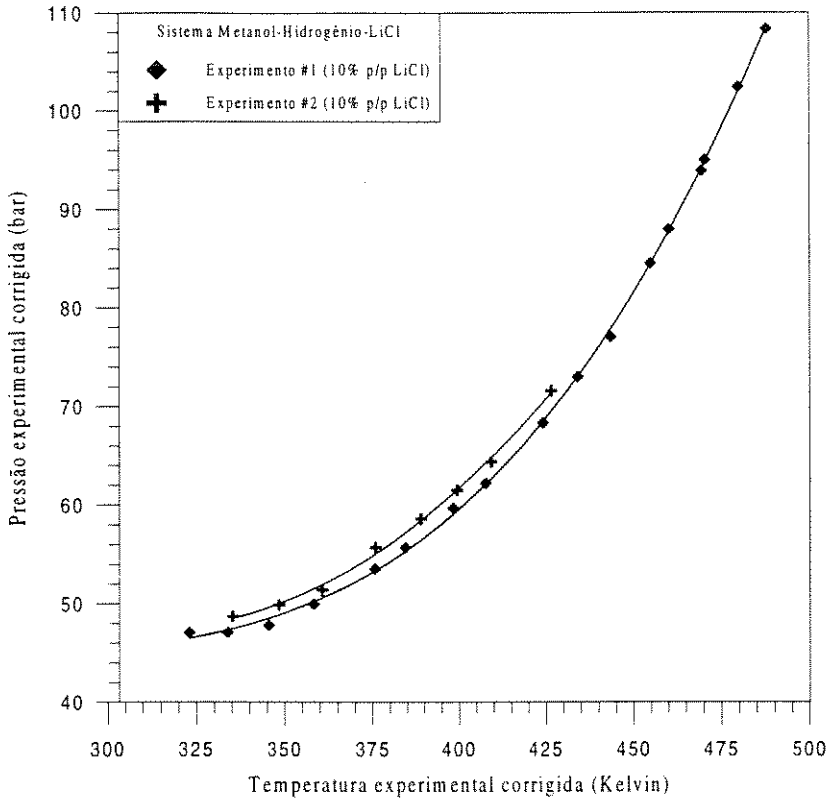


Figura 6.37 – Gráfico da pressão experimental em função da temperatura experimental, para o sistema metanol-hidrogênio-cloreto de lítio.

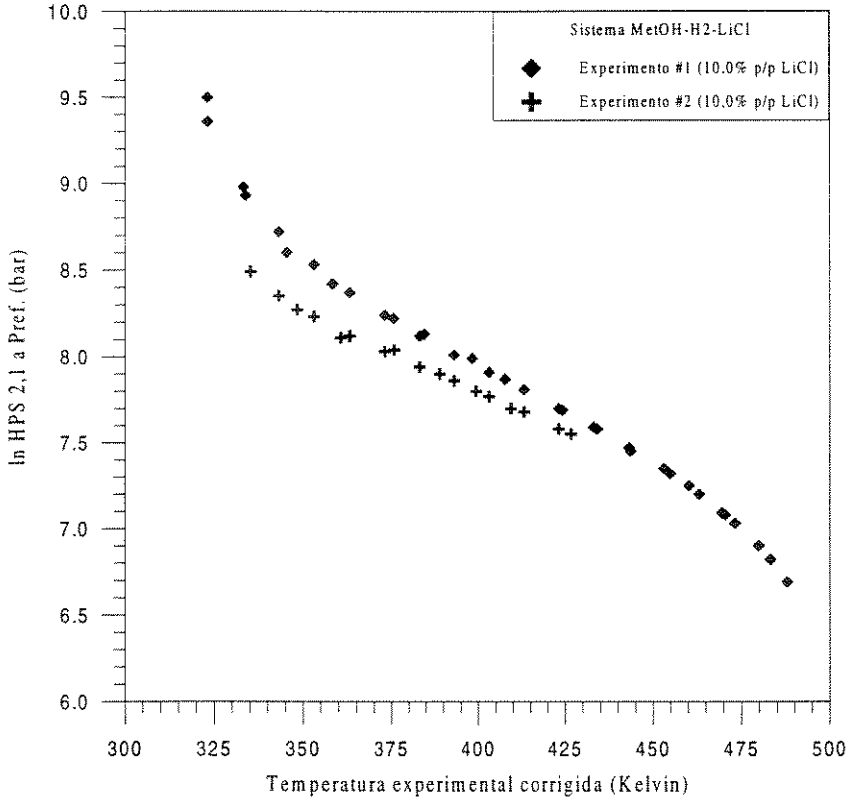


Figura 6.38 – Valores do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry em função da temperatura, para o sistema metanol-hidrogênio-cloreto de lítio.

Tabela 6.26 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema MetOH-H_2-LiCl (experimento #1).

T (K)	P (bar)	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	HPS (bar)	FCP
323,05	47,1	0,9194	0,0033	0,0773	0,0149	0,9851	13326	1,059
333,75	47,1	0,9171	0,0058	0,0771	0,0230	0,9770	7534	1,060
345,45	47,8	0,9150	0,0081	0,0769	0,0353	0,9647	5434	1,062
358,35	50,0	0,9133	0,0099	0,0768	0,0536	0,9464	4542	1,067
375,65	53,6	0,9108	0,0125	0,0767	0,0883	0,9117	3721	1,075
384,45	55,7	0,9095	0,0139	0,0766	0,1112	0,8888	3391	1,080
398,35	59,7	0,9072	0,0162	0,0765	0,1552	0,8448	2937	1,089
407,75	62,2	0,9054	0,0183	0,0764	0,1921	0,8079	2608	1,096
424,25	68,3	0,9019	0,0219	0,0762	0,2669	0,7331	2177	1,114
434,15	73,0	0,8997	0,0243	0,0760	0,3174	0,6826	1960	1,129
443,55	77,1	0,8972	0,0270	0,0758	0,3725	0,6275	1720	1,146
454,95	84,6	0,8941	0,0305	0,0754	0,4375	0,5625	1513	1,177
460,25	88,0	0,8924	0,0324	0,0752	0,4702	0,5298	1403	1,195
469,55	93,9	0,8891	0,0363	0,0746	0,5308	0,4692	1198	1,235
470,45	95,0	0,8888	0,0367	0,0745	0,5351	0,4649	1188	1,241
479,85	102,4	0,8848	0,0417	0,0735	0,5944	0,4056	991	1,305
487,85	108,4	0,8806	0,0475	0,0719	0,6455	0,3545	804	1,389
323,15	46,5	0,9190	0,0038	0,0772	0,0151	0,9849	11615	1,058
333,15	47,3	0,9173	0,0056	0,0771	0,0224	0,9776	7958	1,060
343,15	48,3	0,9157	0,0073	0,0770	0,0322	0,9678	6146	1,062
353,15	49,5	0,9142	0,0089	0,0769	0,0452	0,9548	5057	1,065
363,15	51,0	0,9127	0,0105	0,0768	0,0619	0,9381	4324	1,069
373,15	52,8	0,9111	0,0122	0,0767	0,0827	0,9173	3787	1,073
383,15	55,0	0,9096	0,0138	0,0766	0,1081	0,8919	3368	1,078
393,15	57,6	0,9079	0,0156	0,0765	0,1386	0,8614	3023	1,085
403,15	60,6	0,9062	0,0174	0,0764	0,1742	0,8258	2725	1,092
413,15	64,1	0,9043	0,0194	0,0763	0,2150	0,7850	2459	1,102
423,15	68,1	0,9022	0,0216	0,0762	0,2610	0,7390	2215	1,113
433,15	72,6	0,9000	0,0240	0,0760	0,3120	0,6880	1984	1,128
443,15	77,7	0,8974	0,0267	0,0758	0,3674	0,6326	1763	1,147
453,15	83,4	0,8946	0,0299	0,0755	0,4268	0,5732	1549	1,172
463,15	89,8	0,8914	0,0336	0,0750	0,4890	0,5110	1338	1,206
473,15	96,8	0,8877	0,0380	0,0743	0,5530	0,4470	1128	1,256
483,15	104,6	0,8832	0,0439	0,0729	0,6165	0,3835	912	1,334

Tabela 6.27 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema MetOH-H_2-LiCl (experimento #2).

T (K)	P (bar)	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	HPS (bar)	FCP
335,15	48,7	0,9139	0,0093	0,0768	0,0235	0,9765	4884	1,062
348,35	49,9	0,9117	0,0117	0,0766	0,0378	0,9622	3919	1,065
360,65	51,4	0,9097	0,0138	0,0765	0,0564	0,9436	3344	1,069
375,75	55,7	0,9080	0,0156	0,0764	0,0855	0,9145	3099	1,078
388,95	58,6	0,9057	0,0180	0,0763	0,1210	0,8790	2704	1,086
399,45	61,5	0,9038	0,0200	0,0762	0,1554	0,8446	2450	1,093
409,35	64,4	0,9018	0,0221	0,0760	0,1939	0,8061	2214	1,102
426,65	71,6	0,8982	0,0260	0,0758	0,2710	0,7290	1899	1,123
343,15	49,4	0,9125	0,0108	0,0767	0,0315	0,9685	4238	1,064
353,15	50,7	0,9110	0,0124	0,0766	0,0442	0,9558	3734	1,067
363,15	52,4	0,9096	0,0139	0,0765	0,0603	0,9397	3364	1,071
373,15	54,5	0,9081	0,0155	0,0764	0,0804	0,9196	3071	1,076
383,15	56,9	0,9066	0,0171	0,0763	0,1049	0,8951	2819	1,082
393,15	59,6	0,9049	0,0188	0,0762	0,1342	0,8658	2592	1,088
403,15	62,8	0,9032	0,0207	0,0761	0,1687	0,8313	2377	1,097
413,15	66,2	0,9012	0,0228	0,0760	0,2086	0,7914	2168	1,106
423,15	70,0	0,8990	0,0251	0,0759	0,2542	0,7458	1962	1,118

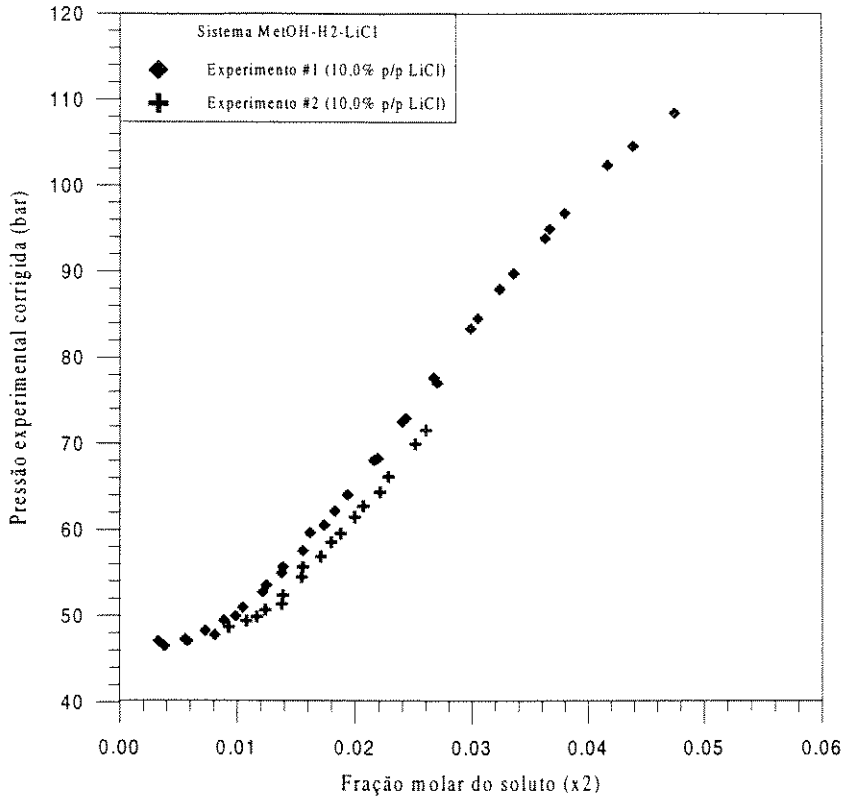


Figura 6.39 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para o sistema metanol-hidrogênio-cloreto de lítio.

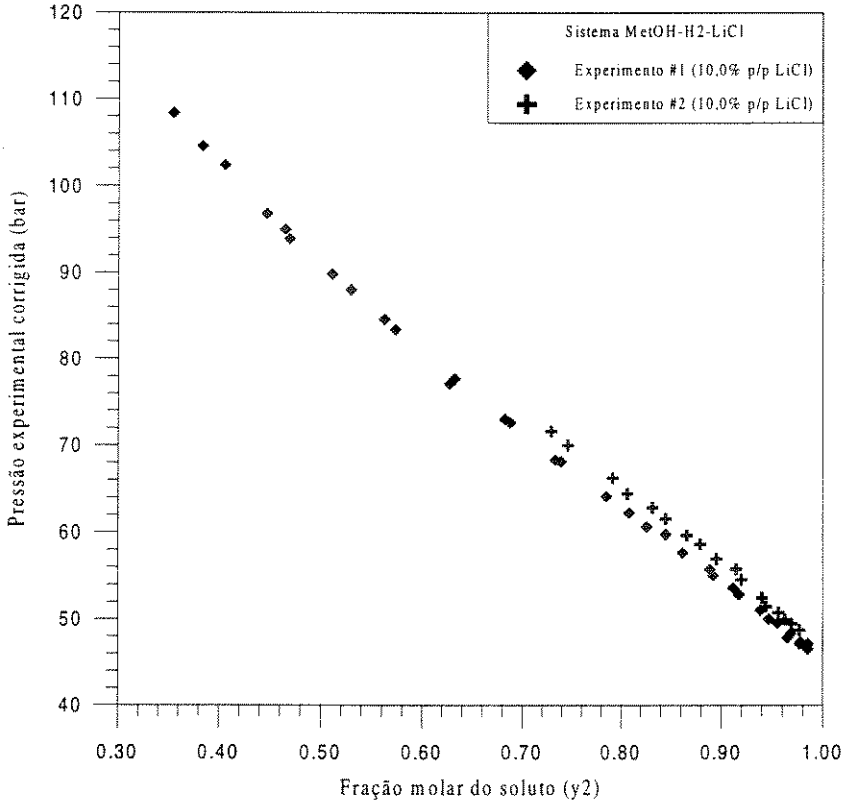


Figura 6.40 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para o sistema metanol-hidrogênio-cloreto de lítio.

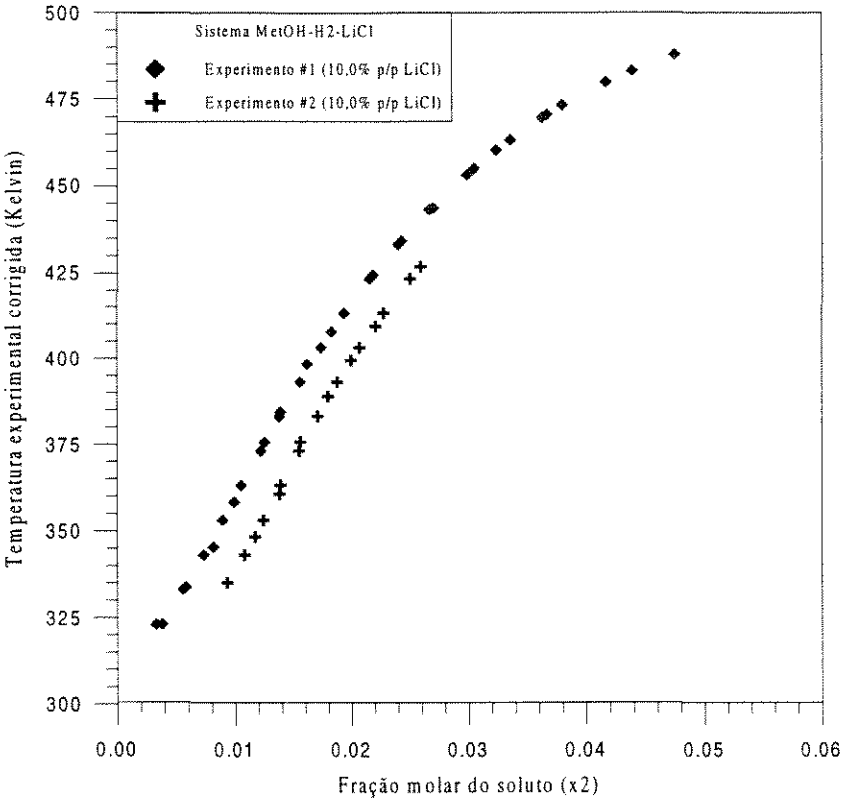


Figura 6.41 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para o sistema metanol-hidrogênio-cloreto de lítio.

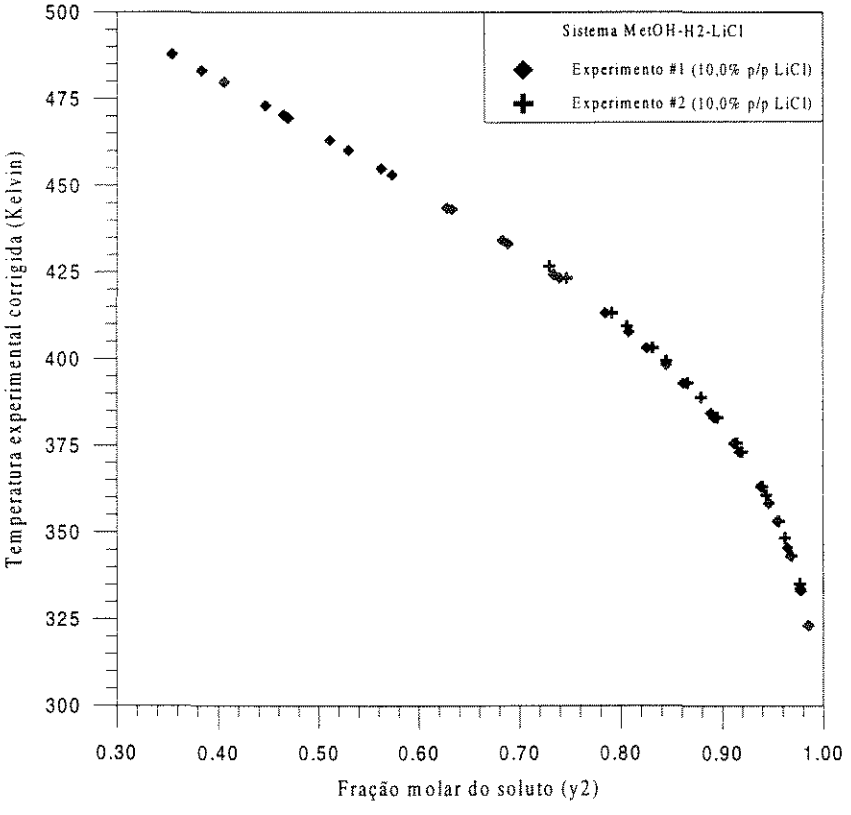


Figura 6.42 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para o sistema metanol-hidrogênio-cloreto de lítio.

6.3.2 – Sistema etanol-hidrogênio-cloreto de lítio

Neste sistema foram levantados dados cobrindo a faixa de 310 a 470 K e 45 a 95 bar. A solubilidade do cloreto de lítio em etanol é bem menor que em metanol. Foi utilizada uma solução saturada contendo 5% em massa de sal. Ao final do primeiro experimento também foi feita a mesma observação do item anterior, com a fase líquida apresentando coloração marrom avermelhada. Novamente foram coletadas amostras em tubos de ensaio, que foram então centrifugadas e o sobrenadante foi analisado por cromatografia. Uma vez mais também só foi observado um pico no cromatograma, correspondente ao etanol.

Embora as análises, tanto neste sistema, como no anterior, tenham apresentado um único pico, optou-se por não fazer mais testes com o cloreto de lítio, restringindo os experimentos apenas às soluções saturadas de 5% em massa para o etanol e 10% em massa para o metanol. Com o outro sal escolhido, acetato de potássio, foram realizados mais experimentos, com concentrações diferentes.

A seguir são apresentadas as tabelas com:

- dados experimentais do sistema estudado neste item (Tabela 6.29),
- valores dos coeficientes do polinômio obtido na correlação dos dados experimentais (Tabela 6.28), e
- dados gerados no programa da pressão total (Tabela 6.30).

Os gráficos dos dados *P-T, Px, Py, Tx, Ty* e do pseudo-coeficiente de Henry em função da temperatura são apresentados no item 6.3.4 (Figs. 6.49 a 6.54), junto com os resultados do sistema etanol-hidrogênio-acetato de potássio.

Tabela 6.28 – Coeficientes do polinômio ($y = ax^3 + bx^2 + cx + d$) obtido pela correlação entre os dados experimentais de temperatura (x) em kelvin e pressão (y) em bar. Sistema: EtOH-H_2-LiCl.

Experimento	Coeficientes				R^2
	$a.10^6$	$b.10^3$	c	d	
#1	5,06671	- 4,47881	1,45604	-127,416	0,99965

Tabela 6.29 – Resultados do sistema etanol-hidrogênio-cloreto de lítio.

Experimento #1	
Volume do sistema (mL):	1122
Etanol (gmol):	12,1234
Hidrogênio (gmol):	0,8443
Cloreto de lítio (gmol):	0,6934
T (K)	*P* (bar)
310,15	44,9
323,55	46,0
335,05	48,2
346,85	50,0
363,45	53,2
375,35	56,5
386,75	59,3
400,55	62,9
414,25	67,3
425,05	71,2
439,85	77,4
449,85	82,4
472,05	95,0

6.3.3 – Sistema metanol-hidrogênio-acetato de potássio

Após os testes com o sal inorgânico (cloreto de lítio), foram realizados experimentos com acetato de potássio (sal orgânico), cuja solubilidade é bem maior nos dois álcoois estudados (metanol e etanol). Para o sistema metanol-hidrogênio-acetato de potássio, foram realizados três testes com concentrações diferentes de sal – 8, 10 e 15% em massa – cobrindo a faixa de 305 a 477 K e de 42 a 103 bar.

Ao final de todos os experimentos não foram observadas alterações na fase líquida, que continuou apresentando aspecto límpido e cristalino, como o da solução preparada antes da alimentação à autoclave. Os resultados obtidos para este sistema são apresentados seguindo a ordem padronizada dos resultados dos demais itens desse capítulo.

Tabela 6.30 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema EtOH-H_2-LiCl (experimento #1).

T (K)	P (bar)	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	*HPS* (bar)	*FCP*
310,15	44,9	0,9334	0,0132	0,0534	0,0045	0,9955	3234	1,059
323,55	46,0	0,9304	0,0163	0,0532	0,0085	0,9915	2666	1,062
335,05	48,2	0,9290	0,0178	0,0532	0,0138	0,9862	2541	1,066
346,85	50,0	0,9269	0,0200	0,0531	0,0218	0,9782	2319	1,071
363,45	53,2	0,9241	0,0229	0,0530	0,0387	0,9613	2102	1,079
375,35	56,5	0,9223	0,0248	0,0529	0,0557	0,9443	2014	1,088
386,75	59,3	0,9199	0,0273	0,0528	0,0773	0,9227	1871	1,096
400,55	62,9	0,9164	0,0309	0,0527	0,1114	0,8886	1678	1,109
414,25	67,3	0,9126	0,0349	0,0525	0,1545	0,8455	1502	1,126
425,05	71,2	0,9092	0,0385	0,0524	0,1955	0,8045	1368	1,143
439,85	77,4	0,9036	0,0443	0,0521	0,2621	0,7379	1180	1,174
449,85	82,4	0,8993	0,0488	0,0518	0,3131	0,6869	1059	1,205
472,05	95,0	0,8867	0,0626	0,0507	0,4435	0,5565	768	1,317
313,15	44,9	0,9325	0,0142	0,0533	0,0053	0,9947	3015	1,059
323,15	46,4	0,9310	0,0158	0,0533	0,0083	0,9917	2783	1,062
333,15	47,9	0,9294	0,0174	0,0532	0,0127	0,9873	2586	1,066
343,15	49,6	0,9278	0,0191	0,0531	0,0189	0,9811	2416	1,070
353,15	51,4	0,9261	0,0209	0,0530	0,0272	0,9728	2266	1,074
363,15	53,3	0,9243	0,0227	0,0530	0,0382	0,9618	2130	1,079
373,15	55,5	0,9224	0,0247	0,0529	0,0524	0,9476	2002	1,086
383,15	58,0	0,9204	0,0268	0,0528	0,0703	0,9297	1879	1,093
393,15	60,6	0,9182	0,0291	0,0527	0,0923	0,9077	1759	1,102
403,15	63,6	0,9157	0,0317	0,0526	0,1190	0,8810	1640	1,112
413,15	67,0	0,9129	0,0345	0,0525	0,1506	0,8494	1519	1,124
423,15	70,6	0,9099	0,0378	0,0524	0,1876	0,8124	1397	1,140
433,15	74,7	0,9064	0,0414	0,0522	0,2300	0,7700	1273	1,159
443,15	79,2	0,9024	0,0456	0,0520	0,2779	0,7221	1146	1,184
453,15	84,2	0,8978	0,0505	0,0517	0,3311	0,6689	1018	1,216
463,15	89,6	0,8924	0,0563	0,0513	0,3892	0,6108	886	1,261
473,15	95,5	0,8859	0,0635	0,0506	0,4508	0,5492	751	1,325

Tabela 6.31 – Resultados do sistema metanol-hidrogênio-acetato de potássio.

Experimento #1		**Experimento #2**		**Experimento #3**	
		Volume do sistema: 1122 mL			
MetOH:	18,1812 gmol	MetOH:	17,8135 gmol	MetOH:	17,5640 gmol
H_2:	0,8436 gmol	H_2:	0,6621 gmol	H_2:	0,6207 gmol
KAc:	0,5162 gmol	KAc:	0,6462 gmol	KAc:	1,0119 gmol
T (K)	*P* (bar)	*T* (K)	*P* (bar)	*T* (K)	*P* (bar)
305,35	49,2	310,35	44,2	322,75	42,4
323,25	49,2	322,95	44,5	339,45	43,5
339,15	50,7	338,25	44,9	346,85	44,9
347,65	52,1	352,75	48,2	357,95	47,1
363,35	53,6	362,85	50,3	373,05	50,7
374,65	57,9	376,05	53,6	383,65	53,6
386,05	61,5	388,75	56,5	401,25	58,6
397,05	64,4	402,95	61,1	409,05	62,2
410,75	69,1	412,95	65,1	427,05	68
426,35	75,6	424,05	69,1	435,75	72,3
436,15	78,8	438,55	76,6	441,65	75,9
		450,65	83,8	451,65	81,3
		458,25	88,5	458,95	86,4
		466,55	94,7	474,55	97,9
		476,75	103,3		

Tabela 6.32 – Coeficientes do polinômio ($y = ax^3 + bx^2 + cx + d$) obtido pela correlação entre os dados experimentais de temperatura (x) em kelvin e pressão (y) em bar. Sistema: MetOH-H_2-KAc.

Experimento	Coeficientes				R^2
	$a.10^6$	$b.10^3$	c	d	
# 1	- 7,33467	9,92952	- 4,08010	578,2320	0,99782
# 2	6,16722	- 5,04970	1,42167	- 95,5755	0,99933
# 3	7,74002	- 7,15985	2,34144	- 228,3680	0,99912

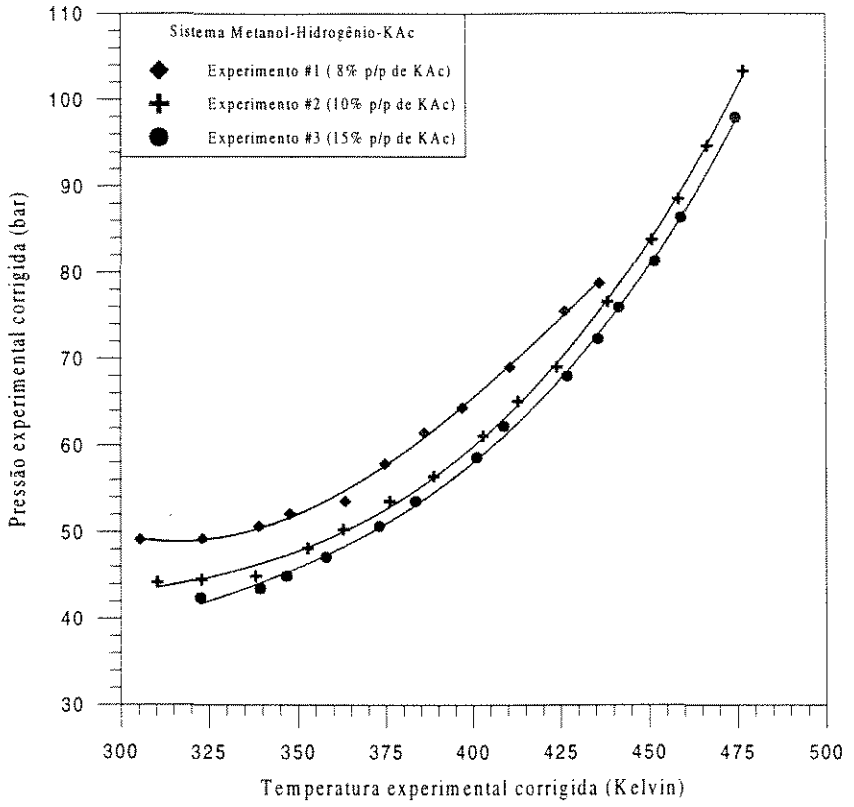


Figura 6.43 – Gráfico da pressão experimental em função da temperatura experimental para o sistema metanol-hidrogênio-acetato de potássio.

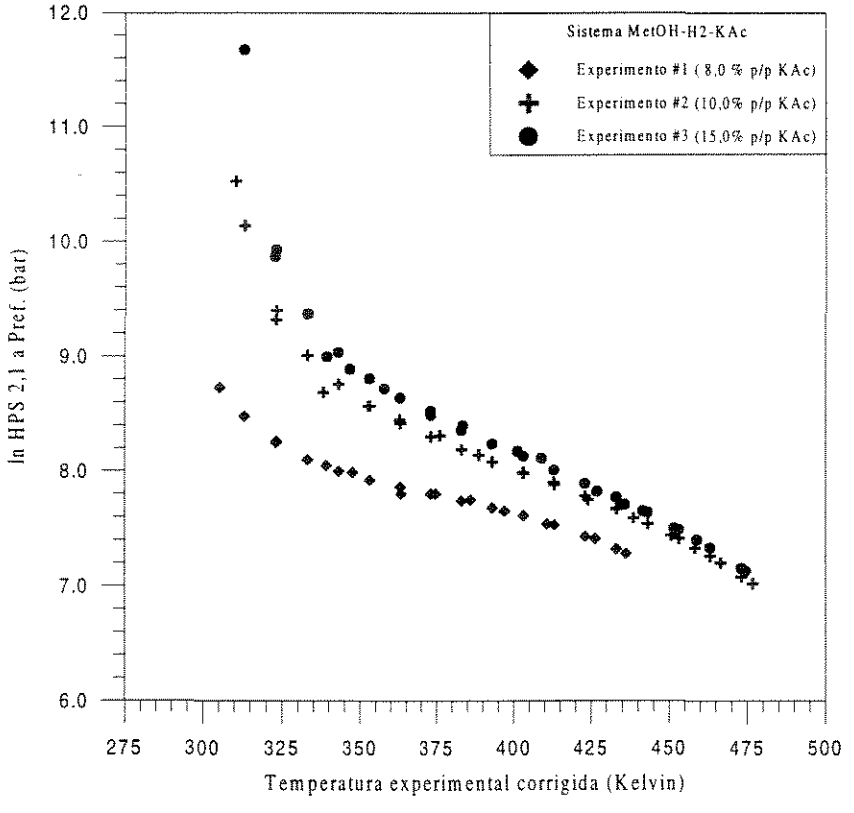


Figura 6.44 – Valores do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry em função da tempearatura, para o sistema metanol-hidrogênio-acetato de potássio.

Tabela 6.33 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema MetOH-H_2-KAc (experimento #1).

T (K)	P (bar)	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	HPS (bar)	FCP
305,35	49,2	0,9650	0,0076	0,0274	0,0065	0,9935	6198	1,061
323,25	49,2	0,9607	0,0120	0,0273	0,0144	0,9856	3860	1,062
339,15	50,7	0,9578	0,0150	0,0272	0,0265	0,9735	3140	1,066
347,65	52,1	0,9566	0,0162	0,0272	0,0354	0,9646	2944	1,069
363,35	53,6	0,9534	0,0195	0,0271	0,0593	0,9407	2448	1,073
374,65	57,9	0,9524	0,0205	0,0271	0,0798	0,9202	2449	1,082
386,05	61,5	0,9506	0,0224	0,0271	0,1068	0,8932	2312	1,090
397,05	64,4	0,9483	0,0247	0,0270	0,1399	0,8601	2103	1,098
410,75	69,1	0,9452	0,0278	0,0269	0,1892	0,8108	1886	1,112
426,35	75,6	0,9413	0,0319	0,0268	0,2570	0,7430	1650	1,133
436,15	78,8	0,9382	0,0351	0,0267	0,3097	0,6903	1458	1,148
313,15	49,0	0,9630	0,0097	0,0274	0,0093	0,9907	4801	1,061
323,15	49,1	0,9606	0,0121	0,0273	0,0143	0,9857	3838	1,062
333,15	49,8	0,9587	0,0141	0,0272	0,0213	0,9787	3311	1,064
343,15	51,0	0,9570	0,0158	0,0272	0,0306	0,9694	2985	1,067
353,15	52,7	0,9555	0,0173	0,0272	0,0427	0,9573	2762	1,070
363,15	54,8	0,9540	0,0189	0,0271	0,0580	0,9420	2592	1,075
373,15	57,2	0,9525	0,0204	0,0271	0,0769	0,9231	2447	1,080
383,15	60,1	0,9509	0,0221	0,0271	0,1000	0,9000	2309	1,087
393,15	63,2	0,9491	0,0239	0,0270	0,1276	0,8724	2167	1,095
403,15	66,6	0,9470	0,0260	0,0270	0,1602	0,8398	2018	1,104
413,15	70,2	0,9447	0,0283	0,0269	0,1984	0,8016	1859	1,115
423,15	73,9	0,9421	0,0310	0,0269	0,2425	0,7575	1691	1,128
433,15	77,8	0,9391	0,0341	0,0268	0,2928	0,7072	1517	1,143

Tabela 6.34 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema MetOH-H_2-KAc (experimento #2).

T (K)	P (bar)	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	HPS (bar)	FCP
310,35	44,2	0,9639	0,0011	0,0350	0,0090	0,9910	37583	1,055
322,95	44,5	0,9613	0,0038	0,0349	0,0155	0,9845	11181	1,056
338,25	44,9	0,9582	0,0070	0,0348	0,0284	0,9716	5958	1,057
352,75	48,2	0,9569	0,0084	0,0348	0,0456	0,9544	5246	1,063
362,85	50,3	0,9556	0,0096	0,0347	0,0620	0,9380	4663	1,068
376,05	53,6	0,9539	0,0115	0,0347	0,0896	0,9104	4046	1,074
388,75	56,5	0,9516	0,0137	0,0346	0,1247	0,8753	3414	1,081
402,95	61,1	0,9492	0,0162	0,0346	0,1724	0,8276	2961	1,093
412,95	65,1	0,9474	0,0181	0,0345	0,2119	0,7881	2685	1,103
424,05	69,1	0,9447	0,0208	0,0345	0,2643	0,7357	2319	1,115
438,55	76,6	0,9412	0,0245	0,0343	0,3380	0,6620	1980	1,139
450,65	83,8	0,9376	0,0282	0,0342	0,4065	0,5935	1700	1,168
458,25	88,5	0,9350	0,0310	0,0340	0,4532	0,5468	1518	1,191
466,55	94,7	0,9318	0,0344	0,0338	0,5042	0,4958	1337	1,225
476,75	103,3	0,9270	0,0396	0,0334	0,5671	0,4329	1119	1,286
313,15	44,3	0,9634	0,0017	0,0350	0,0102	0,9898	25298	1,055
323,15	44,9	0,9616	0,0035	0,0349	0,0155	0,9845	12064	1,056
333,15	45,8	0,9599	0,0052	0,0348	0,0230	0,9770	8198	1,058
343,15	46,9	0,9584	0,0068	0,0348	0,0330	0,9670	6354	1,061
353,15	48,3	0,9569	0,0084	0,0348	0,0461	0,9539	5267	1,064
363,15	50,1	0,9554	0,0099	0,0347	0,0629	0,9371	4542	1,067
373,15	52,2	0,9540	0,0113	0,0347	0,0836	0,9164	4010	1,072
383,15	54,7	0,9525	0,0129	0,0347	0,1088	0,8912	3592	1,078
393,15	57,6	0,9509	0,0145	0,0346	0,1387	0,8613	3241	1,084
403,15	61,0	0,9491	0,0163	0,0346	0,1736	0,8264	2933	1,093
413,15	64,9	0,9472	0,0182	0,0345	0,2134	0,7866	2652	1,103
423,15	69,3	0,9451	0,0204	0,0345	0,2583	0,7417	2387	1,115
433,15	74,2	0,9427	0,0229	0,0344	0,3079	0,6921	2135	1,130
443,15	79,7	0,9400	0,0257	0,0343	0,3621	0,6379	1891	1,150
453,15	85,8	0,9368	0,0290	0,0341	0,4203	0,5797	1654	1,176
463,15	92,5	0,9332	0,0329	0,0339	0,4818	0,5182	1422	1,211
473,15	99,9	0,9288	0,0376	0,0336	0,5456	0,4544	1193	1,261

Tabela 6.35 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema MetOH-H_2-KAc (experimento #3).

T (K)	P (bar)	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	HPS (bar)	FCP
322,75	42,4	0,9435	0,0021	0,0544	0,0160	0,9840	19386	1,053
339,45	43,5	0,9408	0,0050	0,0543	0,0306	0,9694	8117	1,056
346,85	44,9	0,9401	0,0057	0,0542	0,0392	0,9608	7264	1,058
357,95	47,1	0,9389	0,0070	0,0542	0,0557	0,9443	6114	1,062
373,05	50,7	0,9371	0,0087	0,0541	0,0856	0,9144	5060	1,070
383,65	53,6	0,9358	0,0102	0,0541	0,1127	0,8873	4453	1,076
401,25	58,6	0,9329	0,0131	0,0540	0,1710	0,8290	3516	1,087
409,05	62,2	0,9318	0,0142	0,0540	0,1998	0,8002	3324	1,096
427,05	68,0	0,9276	0,0186	0,0538	0,2876	0,7124	2491	1,113
435,75	72,3	0,9256	0,0207	0,0537	0,3333	0,6667	2240	1,127
441,65	75,9	0,9243	0,0221	0,0536	0,3647	0,6353	2102	1,139
451,65	81,3	0,9214	0,0252	0,0534	0,4250	0,5750	1810	1,161
458,95	86,4	0,9192	0,0276	0,0532	0,4688	0,5312	1634	1,183
474,55	97,9	0,9134	0,0341	0,0525	0,5678	0,4322	1248	1,253
323,15	42,6	0,9436	0,0020	0,0544	0,0162	0,9838	20511	1,053
333,15	43,6	0,9422	0,0035	0,0543	0,0239	0,9761	11750	1,055
343,15	44,8	0,9408	0,0049	0,0543	0,0343	0,9657	8463	1,058
353,15	46,3	0,9395	0,0063	0,0542	0,0479	0,9521	6727	1,061
363,15	48,1	0,9382	0,0076	0,0542	0,0651	0,9349	5635	1,064
373,15	50,2	0,9369	0,0090	0,0541	0,0865	0,9135	4867	1,069
383,15	52,7	0,9355	0,0104	0,0541	0,1124	0,8876	4279	1,074
393,15	55,6	0,9340	0,0119	0,0540	0,1431	0,8569	3798	1,081
403,15	58,9	0,9324	0,0136	0,0540	0,1790	0,8210	3384	1,089
413,15	62,7	0,9307	0,0154	0,0539	0,2199	0,7801	3015	1,098
423,15	66,9	0,9287	0,0175	0,0538	0,2660	0,7340	2678	1,109
433,15	71,7	0,9264	0,0198	0,0537	0,3170	0,6830	2365	1,124
443,15	76,9	0,9239	0,0225	0,0536	0,3727	0,6273	2070	1,142
453,15	82,8	0,9210	0,0256	0,0534	0,4324	0,5676	1791	1,166
463,15	89,2	0,9178	0,0292	0,0531	0,4954	0,5046	1526	1,198
473,15	96,5	0,9140	0,0335	0,0526	0,5607	0,4393	1270	1,244

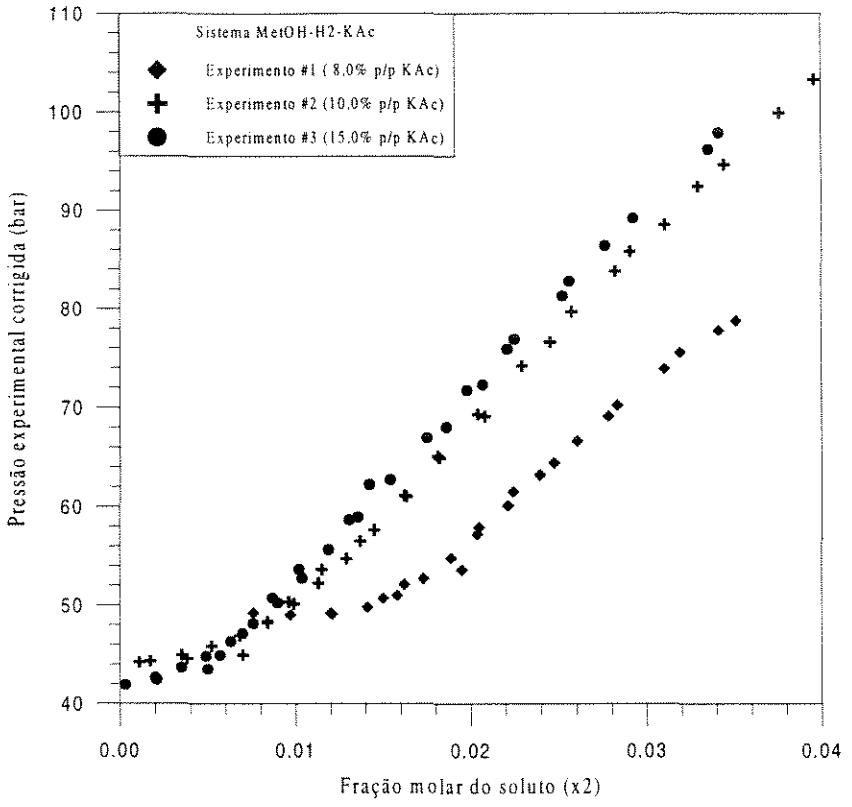


Figura 6.45 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para o sistema metanol-hidrogênio-acetato de potássio.

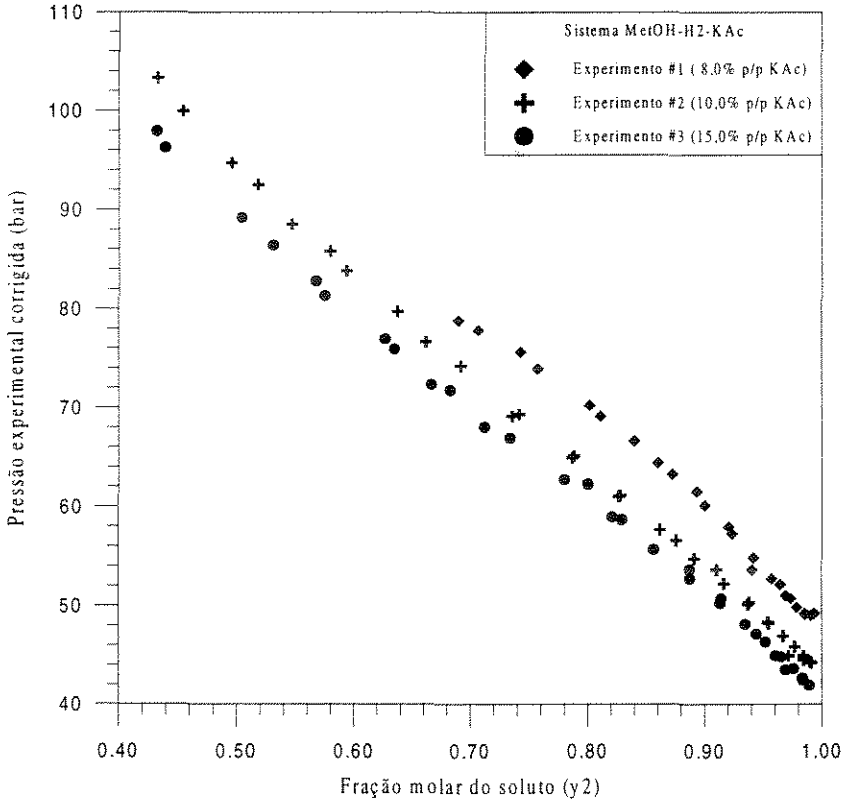


Figura 6.46 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para o sistema metanol-hidrogênio-acetato de potássio.

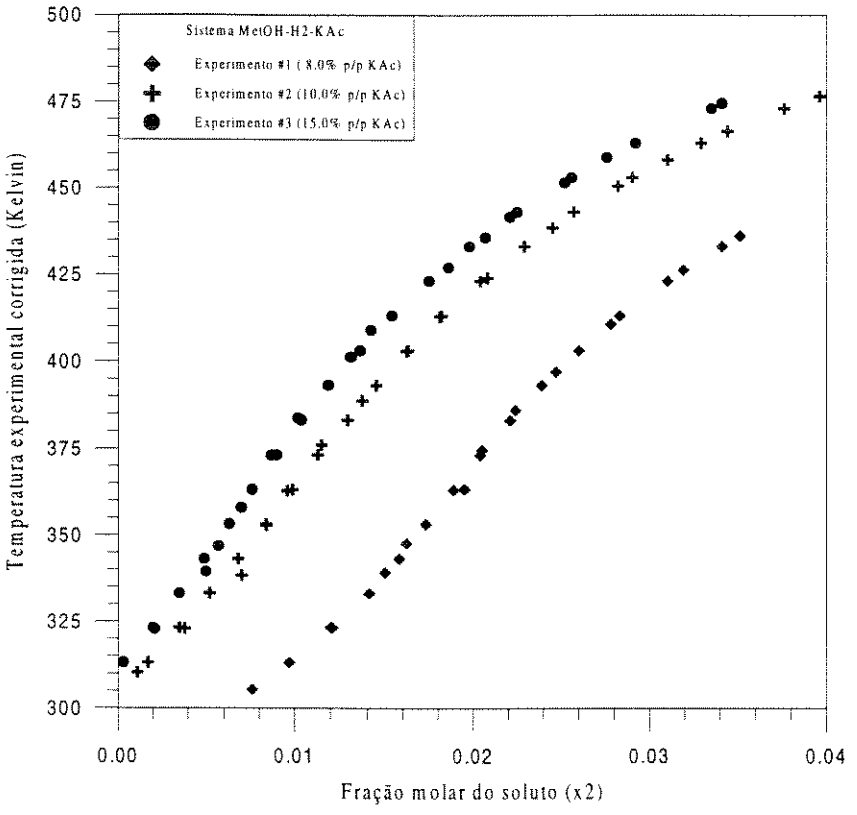


Figura 6.47 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para o sistema metanol-hidrogênio-acetato de potássio.

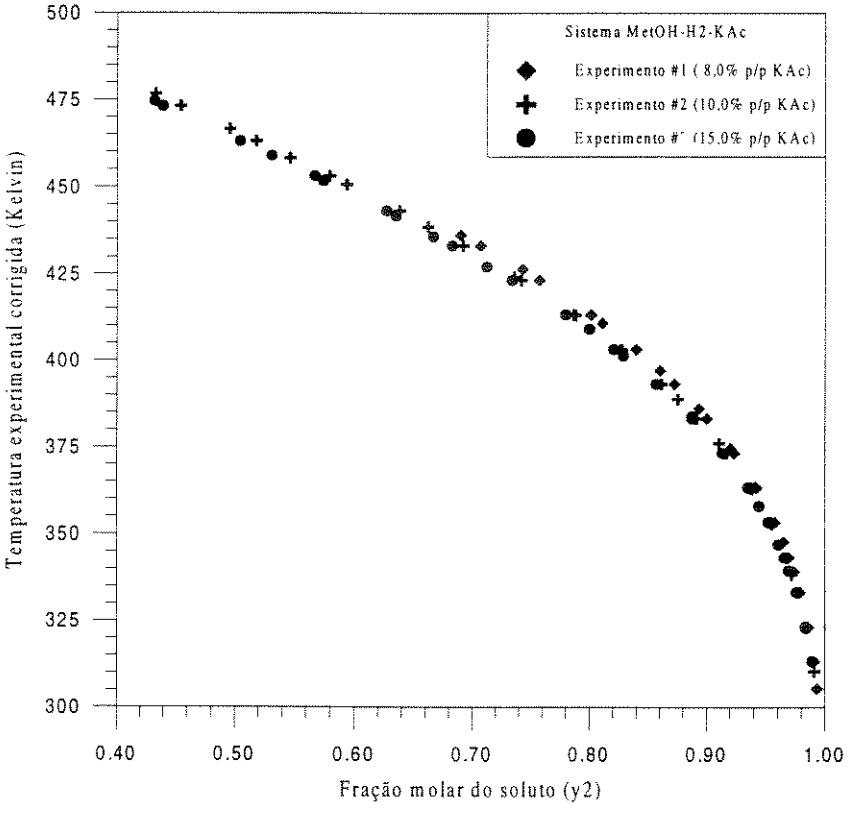


Figura 6.48 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para o sistema metanol-hidrogênio-acetato de potássio.

6.3.4 – Sistema etanol-hidrogênio-acetato de potássio

Para este sistema foram realizados dois experimentos, utilizando soluções de sal em álcool com as seguintes concentrações: 9,5 e 5,0 % em massa. A faixa de temperatura e pressão se estende de 336 a 498 K e 41 a 109 bar, respectivamente. Também nesses sistemas não foi observada qualquer espécie de coloração na fase líquida após o término dos experimentos. Os dados experimentais e os resultados obtidos utilizando o programa da pressão total são apresentados na ordem padronizada como nos demais itens. Ao final desse item são apresentados gráficos (Figs. 6.55 a 6.59) comparando os resultados dos sistemas binários e ternários.

Tabela 6.36 – Resultados do sistema etanol-hidrogênio-acetato de potássio.

Experimento #1		**Experimento #2**	
	Volume do sistema: 1122 mL		
EtOH:	12,2713 gmol	EtOH:	12,3152 gmol
H_2:	0,6438 gmol	H_2:	0,6621 gmol
KAc:	0,6047 gmol	KAc:	0,3043 gmol
T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)
336,25	44,9	339,25	41,0
346,95	45,3	349,55	42,0
357,35	47,1	358,15	43,8
375,25	51,0	368,05	45,3
383,25	53,2	382,05	48,5
397,05	56,1	388,55	50,3
405,05	58,6	401,65	53,6
433,95	69,1	414,65	57,5
450,15	76,3	424,85	60,8
458,65	80,6	438,05	65,8
474,25	90,3	445,05	68,7
489,25	101,5	455,95	74,5
498,25	109,1	464,45	79,2
		473,85	85,3
		490,55	96,8
		497,25	105,5

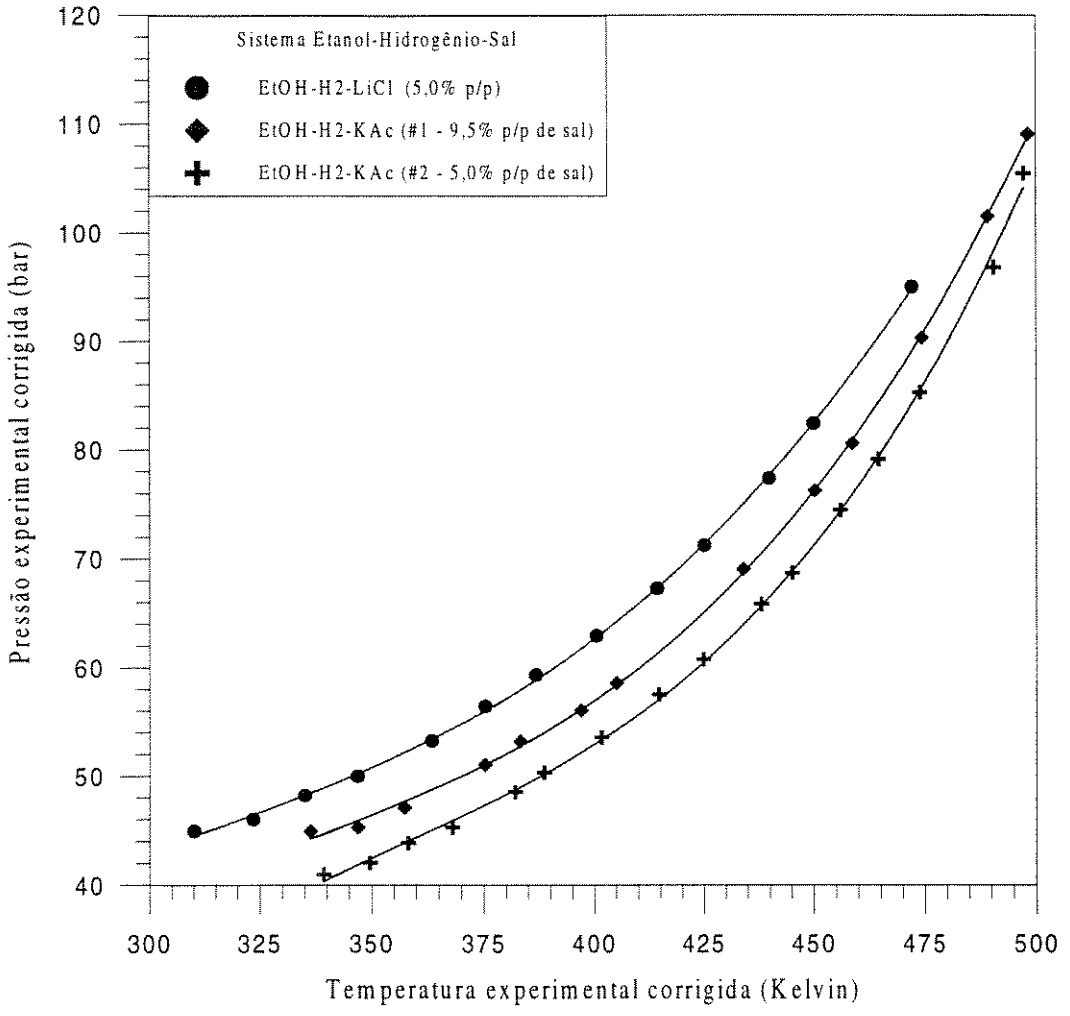


Figura 6.49 – Gráfico da pressão experimental em função da temperatura experimental , para o sistema etanol-hidrogênio-sal.

Tabela 6.37 – Coeficientes do polinômio ($y = ax^3 + bx^2 + cx + d$) obtido pela correlação entre os dados experimentais de temperatura (x) em kelvin e pressão (y) em bar. Sistema: EtOH-H_2-KAc.

Experimento	Coeficientes				R^2
	$a.10^6$	$b.10^3$	c	d	
# 1	8,24807	- 8,15405	2,84193	-303,037	0,99969
# 2	12,22280	- 13,09100	4,86360	-580,224	0,99909

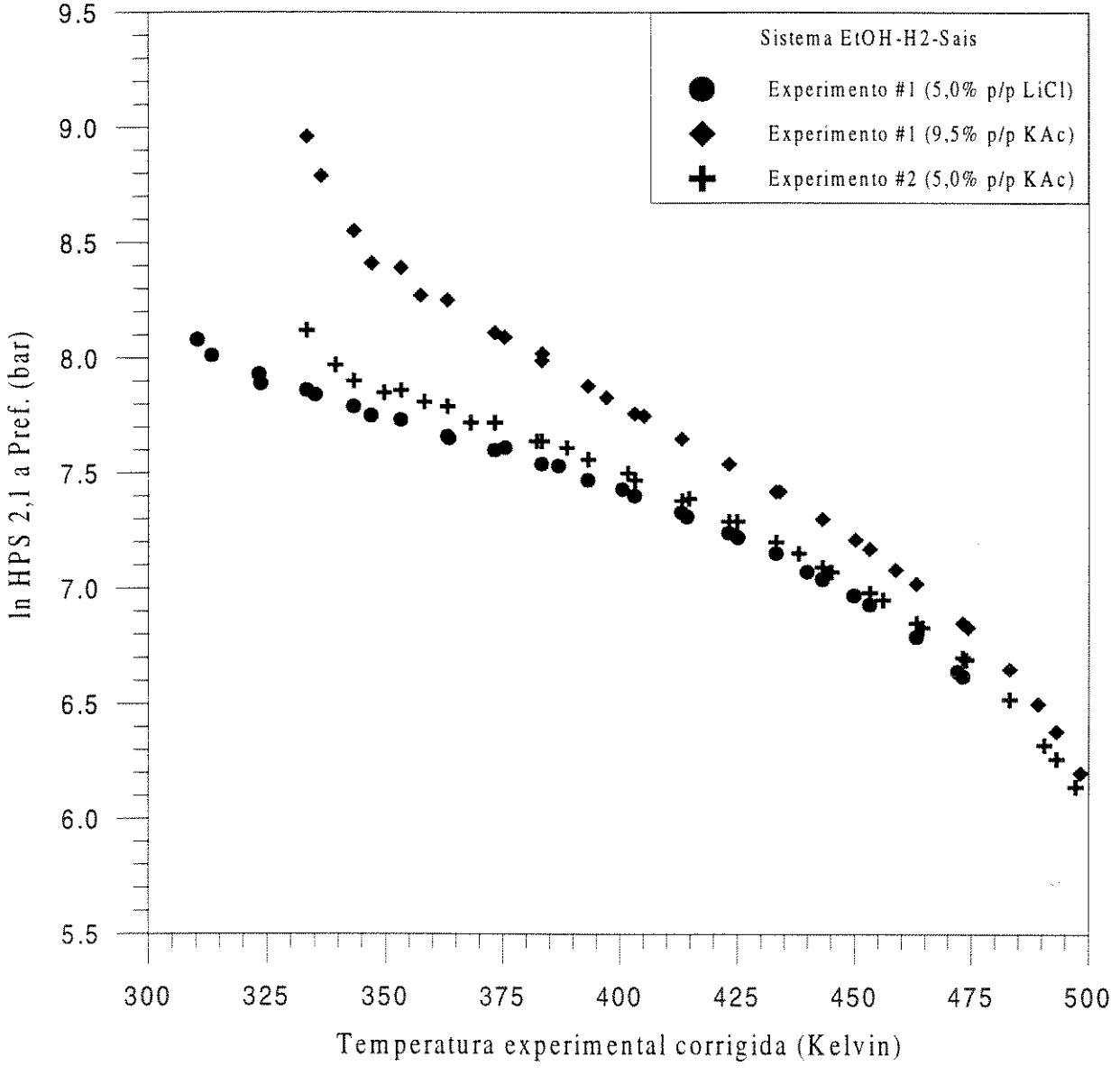


Figura 6.50 – Valores do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry em função da temperatura, para o sistema etanol-hidrogênio-sal.

Tabela 6.38 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema EtOH-H_2-KAc (experimento #1).

T (K)	P (bar)	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	HPS (bar)	FCP
336,25	44,9	0,9469	0,0064	0,0467	0,0155	0,9845	6571	1,061
346,95	45,3	0,9440	0,0094	0,0466	0,0238	0,9762	4481	1,063
357,35	47,1	0,9424	0,0111	0,0465	0,0345	0,9655	3907	1,068
375,25	51,0	0,9397	0,0139	0,0464	0,0608	0,9392	3262	1,078
383,25	53,2	0,9384	0,0152	0,0464	0,0763	0,9237	3045	1,083
397,05	56,1	0,9351	0,0186	0,0463	0,1114	0,8886	2513	1,093
405,05	58,6	0,9334	0,0204	0,0462	0,1355	0,8645	2327	1,101
433,95	69,1	0,9253	0,0288	0,0459	0,2523	0,7477	1676	1,141
450,15	76,3	0,9193	0,0351	0,0456	0,3388	0,6612	1349	1,179
458,65	80,6	0,9155	0,0390	0,0454	0,3896	0,6104	1190	1,206
474,25	90,3	0,9074	0,0479	0,0447	0,4891	0,5109	923	1,285
489,25	101,5	0,8959	0,0611	0,0431	0,5885	0,4115	664	1,424
498,25	109,1	0,8839	0,0753	0,0408	0,6382	0,3618	494	1,582
333,15	44,9	0,9478	0,0055	0,0467	0,0135	0,9865	7753	1,061
343,15	45,3	0,9452	0,0082	0,0466	0,0205	0,9795	5155	1,063
353,15	46,9	0,9436	0,0098	0,0466	0,0295	0,9705	4400	1,067
363,15	48,7	0,9419	0,0116	0,0465	0,0415	0,9585	3813	1,071
373,15	50,6	0,9401	0,0135	0,0464	0,0570	0,9430	3344	1,077
383,15	52,7	0,9381	0,0155	0,0464	0,0766	0,9234	2959	1,083
393,15	55,1	0,9360	0,0177	0,0463	0,1007	0,8993	2634	1,090
403,15	57,8	0,9337	0,0200	0,0462	0,1297	0,8703	2353	1,099
413,15	60,9	0,9312	0,0226	0,0461	0,1641	0,8359	2105	1,109
423,15	64,4	0,9285	0,0255	0,0461	0,2039	0,7961	1880	1,123
433,15	68,4	0,9254	0,0287	0,0459	0,2493	0,7507	1673	1,139
443,15	72,8	0,9220	0,0323	0,0458	0,3001	0,6999	1479	1,160
453,15	77,9	0,9180	0,0364	0,0456	0,3560	0,6440	1295	1,188
463,15	83,5	0,9135	0,0413	0,0453	0,4167	0,5833	1118	1,226
473,15	89,8	0,9081	0,0472	0,0448	0,4813	0,5187	945	1,278
483,15	96,8	0,9012	0,0548	0,0439	0,5482	0,4518	772	1,356
493,15	104,6	0,8915	0,0662	0,0423	0,6126	0,3874	592	1,480

Tabela 6.39 – Resultados obtidos pelo método da pressão total para o sistema EtOH-H_2-KAc (experimento #2).

T (K)	P (bar)	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	HPS (bar)	FCP
339,25	41,0	0,9629	0,0133	0,0238	0,0187	0,9813	2892	1,056
349,55	42,0	0,9610	0,0153	0,0238	0,0278	0,9722	2558	1,059
358,15	43,8	0,9600	0,0163	0,0238	0,0373	0,9627	2476	1,063
368,05	45,3	0,9581	0,0182	0,0237	0,0519	0,9481	2249	1,068
382,05	48,5	0,9559	0,0204	0,0237	0,0784	0,9216	2079	1,076
388,55	50,3	0,9549	0,0214	0,0237	0,0935	0,9065	2011	1,081
401,65	53,6	0,9520	0,0243	0,0236	0,1311	0,8689	1800	1,091
414,65	57,5	0,9489	0,0275	0,0236	0,1772	0,8228	1617	1,105
424,85	60,8	0,9460	0,0305	0,0235	0,2207	0,7793	1461	1,117
438,05	65,8	0,9418	0,0348	0,0234	0,2852	0,7148	1275	1,140
445,05	68,7	0,9392	0,0374	0,0234	0,3235	0,6765	1175	1,154
455,95	74,5	0,9350	0,0418	0,0232	0,3853	0,6147	1040	1,187
464,45	79,2	0,9309	0,0460	0,0231	0,4378	0,5622	926	1,220
473,85	85,3	0,9257	0,0515	0,0228	0,4969	0,5031	802	1,273
490,55	96,8	0,9118	0,0664	0,0218	0,6036	0,3964	554	1,441
497,25	105,5	0,9017	0,0774	0,0209	0,6321	0,3679	464	1,576
333,15	41,0	0,9646	0,0116	0,0238	0,0144	0,9856	3346	1,056
343,15	41,1	0,9619	0,0143	0,0238	0,0219	0,9781	2697	1,057
353,15	43,0	0,9608	0,0154	0,0238	0,0314	0,9686	2581	1,061
363,15	44,9	0,9594	0,0169	0,0237	0,0439	0,9561	2426	1,066
373,15	46,9	0,9577	0,0185	0,0237	0,0602	0,9398	2256	1,071
383,15	49,0	0,9559	0,0204	0,0237	0,0807	0,9193	2084	1,077
393,15	51,2	0,9538	0,0225	0,0237	0,1060	0,8940	1918	1,084
403,15	53,7	0,9516	0,0248	0,0236	0,1364	0,8636	1760	1,092
413,15	56,6	0,9491	0,0273	0,0236	0,1724	0,8276	1611	1,102
423,15	59,9	0,9464	0,0301	0,0235	0,2139	0,7861	1469	1,114
433,15	63,6	0,9433	0,0332	0,0235	0,2608	0,7392	1334	1,130
443,15	68,0	0,9400	0,0366	0,0234	0,3127	0,6873	1203	1,150
453,15	72,9	0,9361	0,0406	0,0233	0,3691	0,6309	1075	1,177
463,15	78,6	0,9316	0,0453	0,0231	0,4292	0,5708	946	1,215
473,15	85,0	0,9261	0,0510	0,0229	0,4920	0,5080	814	1,269
483,15	92,3	0,9190	0,0586	0,0224	0,5556	0,4444	676	1,351
493,15	100,5	0,9084	0,0701	0,0215	0,6150	0,3850	525	1,487

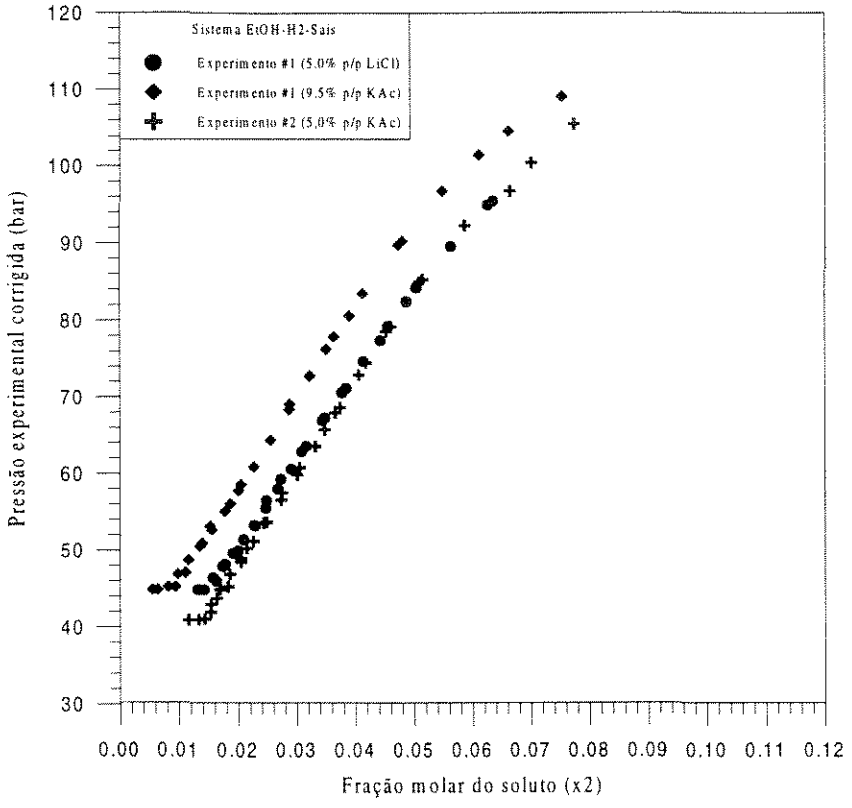


Figura 6.51 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para o sistema etanol-hidrogênio-sal.

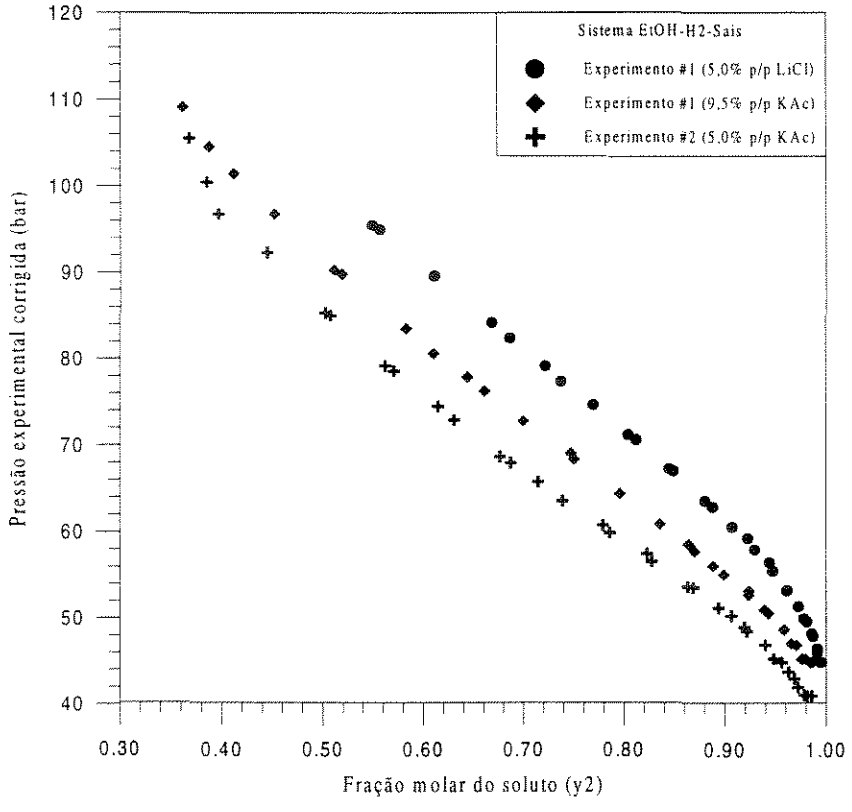


Figura 6.52 – Pressão total do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para o sistema etanol-hidrogênio-sal.

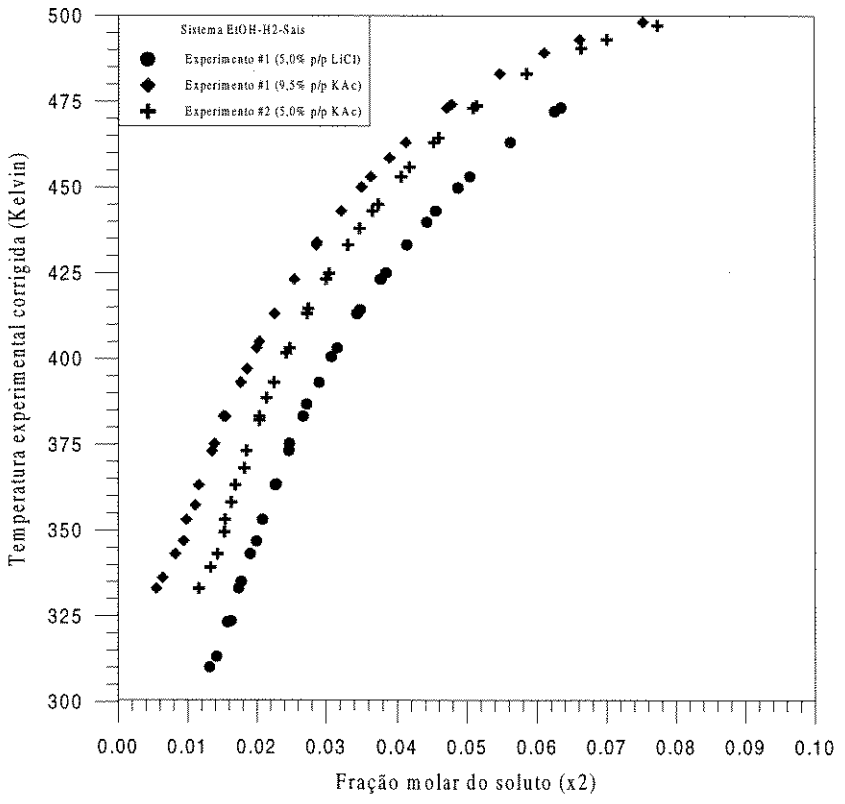


Figura 6.53 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase líquida, para o sistema etanol-hidrogênio-sal.

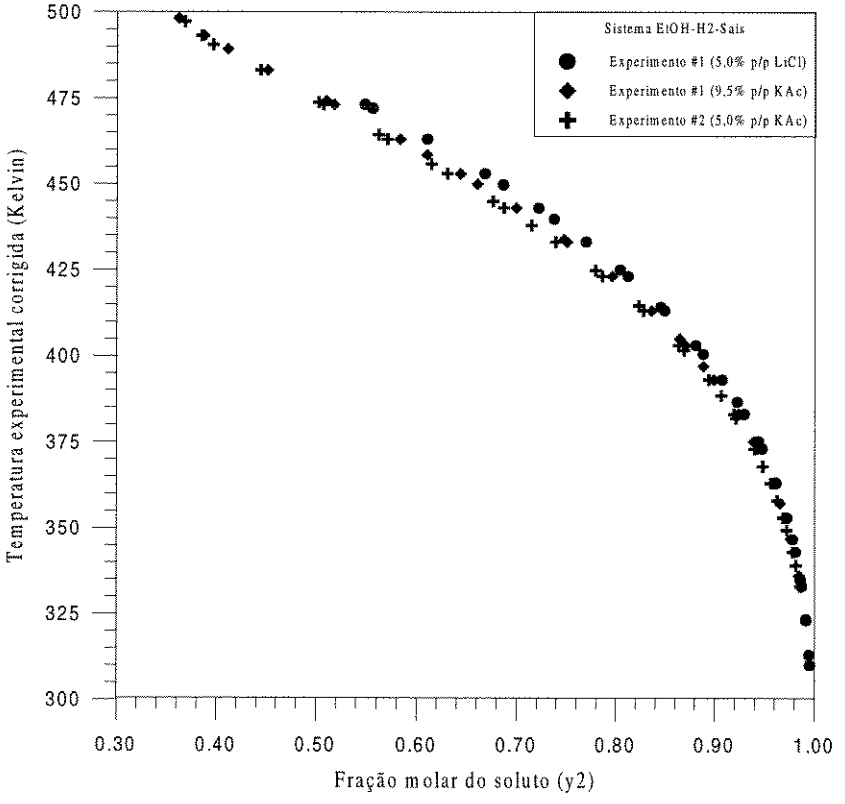


Figura 6.54 – Temperatura do sistema em função da fração molar do hidrogênio na fase vapor, para o sistema etanol-hidrogênio-sal.

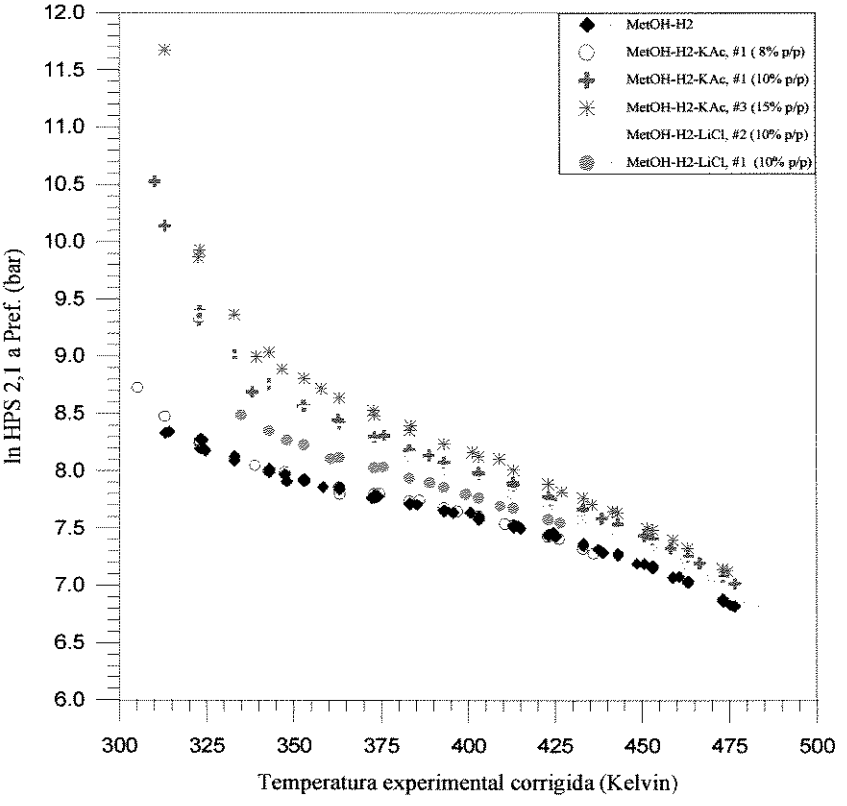


Figura 6.55 – Valores do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry em função da temperatura, para os sistemas metanol-hidrogênio, com e sem eletrólito.

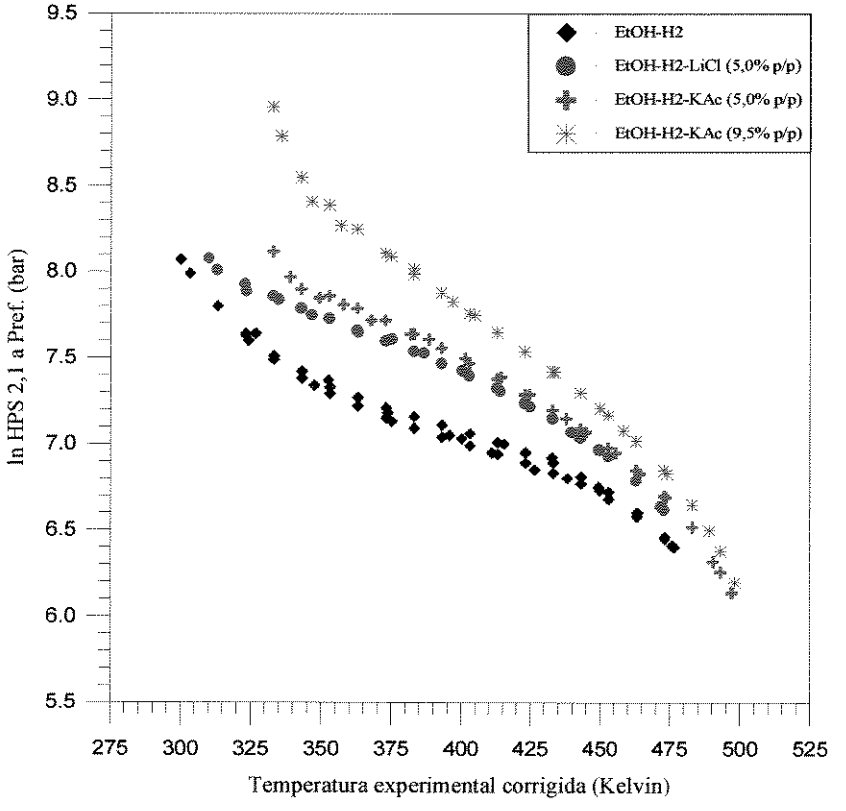


Figura 6.56 – Valores do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry em função da temperatura, para os sistemas etanol-hidrogênio, com e sem eletrólito.

6.4 – Análise e discussão dos resultados

Após testar o programa do método da pressão total, comparando os resultados obtidos com os publicados por ***Breman et al. (1994)*** e em seguida realizar um teste da metodologia experimental usando o sistema água-nitrogênio para medir dados de solubilidade, foram levantados dados de solubilidade do hidrogênio em álcoois, em sistemas com e sem eletrólitos. A Tabela 6.40 apresenta um resumo das faixas de temperatura e pressão cobertas nos experimentos realizados neste trabalho. Em seguida são apresentadas algumas discussões e uma análise dos resultados apresentados neste capítulo.

Tabela 6.40 – Faixas de temperatura e pressão dos experimentos realizados.

Sistema	Faixa de temperatura (K)	Faixa de pressão (bar)
MetOH-H_2	310 - 480	44 - 110
EtOH-H_2	300 - 480	36 - 90
PropOH-H_2	298 - 515	36 - 102
ButOH-H_2	298 - 525	40 - 88
MetOH-H_2-LiCl	323 - 488	47 - 108
MetOH-H_2-KAc	305 - 477	42 - 103
EtOH-H_2-LiCl	310 - 470	45 - 95
EtOH-H_2-KAc	336 - 498	41 - 109

• Para todos os sistemas estudados observou-se um aumento da solubilidade do hidrogênio à medida que a temperatura e a pressão do sistema aumentavam. ***Prausnitz et al. (1986)*** afirmam que como uma regra geral, sempre que a solubilidade em termos da fração molar do soluto, é um valor pequeno, ela aumenta com o aumento da temperatura e vice-versa. Há casos em que, especialmente a altas temperaturas, a solubilidade cresce ainda mais. Sistemas cujas moléculas do soluto são pequenas, tais como o hidrogênio no caso, são bons exemplos desse comportamento.

Conforme pode ser observado implicitamente nas Fig. 6.32, 6.55 e 6.56 e também mais claramente na Fig. 6.35; este comportamento de aumento da solubilidade com aumento da temperatura foi verificado nos dados obtidos. Na Fig. 6.32 através dos valores do

logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry, observa-se melhor o aumento mais incisivo da solubilidade, quando a temperatura do sistema se aproxima da temperatura crítica do solvente. Há uma ligeira inflexão a partir de um certo ponto, nas curvas de todos os sistemas, denotando uma taxa maior de aumento da solubilidade com o respectivo aumento da pressão e da temperatura. Antes desse ponto, observa-se que a queda do pseudo-coeficiente de Henry e consequentemente o aumento da solubilidade, segue um comportamento quase linear.

Não foram obtidos dados experimentais isotérmicos ou isobáricos, porém, uma análise desses dados, através de uma série de interpolações, permitiu concluir que tanto para dados isotérmicos, elevando-se a pressão, como para dados isobáricos, elevando-se a temperatura; sempre se obtinha um aumento da solubilidade. Uma análise do efeito da pressão, aumentando a solubilidade do hidrogênio nos álcoois estudados, pode ser feita através da Fig. 6.33, para os sistemas binários.

Em relação à composição da fase vapor nota-se uma pequena redução da fração molar do hidrogênio, até a temperaturas próximas de 400 K (Fig. 6.36). A partir daí, aumentando-se ainda mais a temperatura, a diminuição da fração molar do hidrogênio (y_2) apresenta uma comportamento muito próximo do linear. A temperatura na qual se inicia esse comportamento depende do par álcool-hidrogênio, sendo tanto maior quanto maior a temperatura crítica do solvente.

Quanto ao efeito da pressão sobre a composição da fase vapor, percebe-se um decrescimento linear de y_2 à medida em que a pressão do sistema aumenta (Fig. 6.34). Há uma pequena faixa nos casos em que o solvente é o 1-propanol ou o 1-butanol, em que y_2 cai muito pouco com o aumento da pressão. Essa faixa corresponde aos pontos de temperatura mais baixa, nos quais ainda há pequena quantidade de solvente na fase vapor.

Na Fig. 6.36 pode-se observar que para um mesmo valor de y_2, os diferentes sistemas se encontram em temperaturas distintas, tanto maiores quanto maior sua temperatura crítica.

• Nos sistemas sem eletrólitos, os resultados apontam para uma maior solubilidade do hidrogênio, à medida que aumenta a cadeia carbônica do álcool. Isso está de acordo com o que se esperava, uma vez que aumentando a parte apolar da molécula de álcool, o hidrogênio, que também é apolar, se solubilizaria em maiores quantidades. A única exceção, conforme pode ser observado na Fig. 6.32, é quanto ao etanol. Analisando-se apenas a curva do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry `a pressão de saturação do solvente em função da temperatura do sistema, a solubilidade do hidrogênio no etanol aparenta um valor intermediário entre a solubilidade no 1-propanol e no 1-butanol.

Para verificar melhor a solubilidade em função do tamanho da cadeia carbônica do álcool foram construídos gráficos tridimensionais, nos quais pode-se avaliar conjuntamente a influência da temperatura e da pressão, sobre a fração molar do hidrogênio. Na Fig. 6.57 encontram-se os dados relativos aos sistemas metanol-hidrogênio e etanol-hidrogênio e na Fig. 6.58 os dados para propanol-hidrogênio e butanol-hidrogênio.

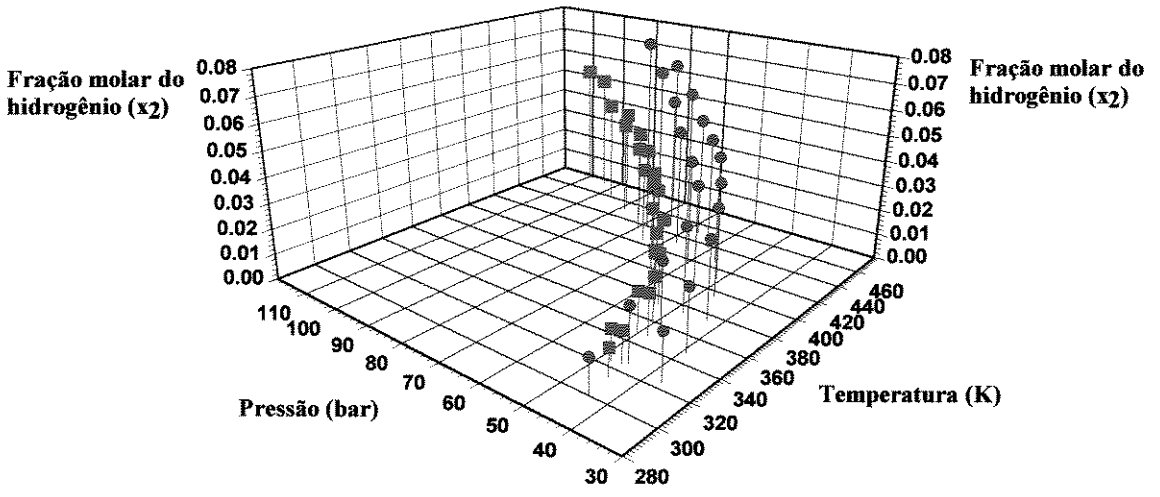


Figura 6.57 – Gráfico tridimensional (x_2 *vs.* T *vs.* P) para os sistemas ■ MetOH-H_2 e ● EtOH-H_2.

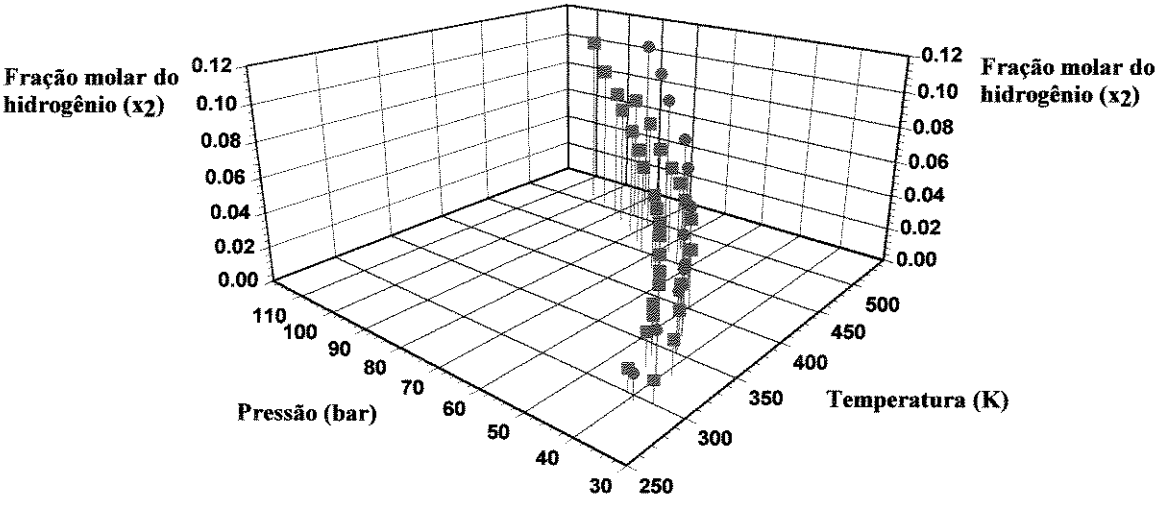


Figura 6.58 – Gráfico tridimensional (x_2 *vs.* T *vs.* P) para os sistemas ■ PropOH-H_2 e ● ButOH-H_2.

Através das figuras apresentadas anteriormente, fica claro o aumento da solubilidade com o aumento da cadeia carbônica do solvente. Entretanto, conforme mencionado anteriormente, pela Fig. 6.32 o etanol parece ser uma exceção dentro da série homóloga dos álcoois normais, no que se refere à solubilidade do hidrogênio, apresentando um comportamento intermediário entre o 1-propanol e o 1-butanol.

Casos em que séries homólogas de componentes apresentam exceções de comportamento quanto a uma determinada grandeza são conhecidos. ***Prausnitz et al. (1986)*** apresentam um caso em que medidas da entalpia e volume de solução para o tetrahidrofurano com benzeno, tolueno e xileno a 25°C, em função da composição, mostraram um comportamento diferente do esperado. À essa diferença de comportamento foi atribuído o efeito conjunto de forças físicas e químicas. Sendo assim, não é surpreendente que algum dos álcoois apresente um comportamento inesperado, especialmente porque são moléculas que se associam facilmente; efeito esse que é ainda mais acentuado em condições de altas temperaturas e pressões. ***Maurer (1998)*** afirmou que o fato de um álcool não seguir o comportamento de uma série homóloga não é um fato totalmente inesperado e sim até provável.

Kowalska (1984) apresenta um estudo no qual procura dar uma interpretação termodinâmica para a diferença de solubilidade de substâncias pertencentes a séries homólogas, associando essa diferença com o fato da cadeia carbônica das substâncias estudadas (ácidos n-dicarboxilícos e álcoois fenil-alquílicos) possuir número de carbonos par ou ímpar.

Breman et al. (1994) afirmam que a solubilidade gás-líquido em hexadecano e octacosano pode diferir substancialmente, em relação aos solutos estudados, apesar da sua natureza química similar. Isto indica uma influência significativa do tamanho e/ou forma da molécula do solvente, sobre a solubilidade gás-líquido. Especialmente para moléculas pequenas de solutos apolares, como é o caso do hidrogênio, eles observaram que a solubilidade era maior no hexacosano que no octacosano, ao passo que, para outros solutos estudados, essa diferença não foi tão significativa.

A fim de melhor analisar se ocorre mesmo uma diferença muito grande na solubilidade do hidrogênio em etanol e 1-propanol, construiu-se um gráfico tridimensional com os dados obtidos nos dois experimentos realizados com cada solvente. Este gráfico se encontra representado na Fig. 6.59. A Fig 6.60 apresenta este mesmo gráfico, de um ângulo diferente, a fim de observar melhor a diferença entre a solubilidade do hidrogênio nos dois sistemas.

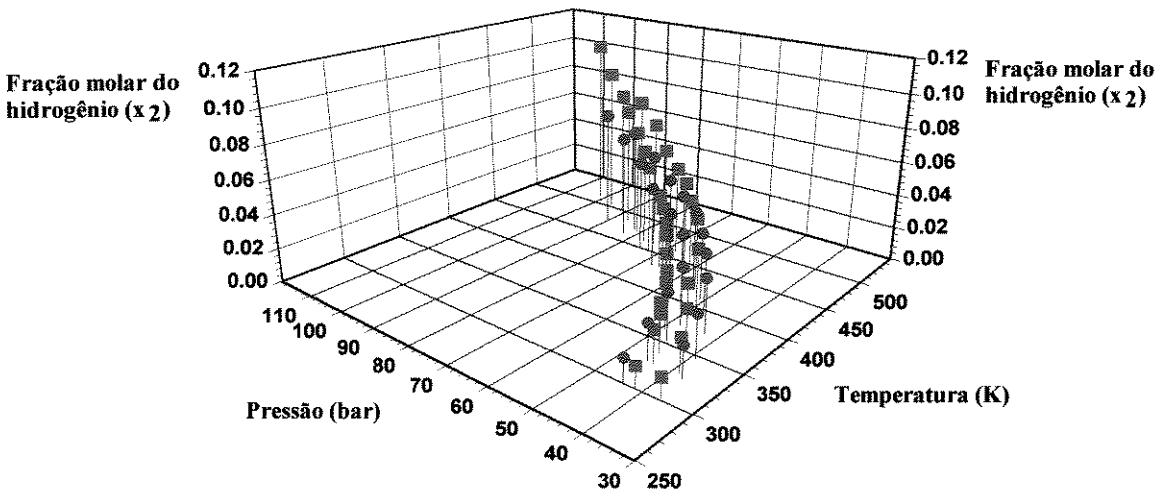


Figura 6.59 – Gráfico tridimensional (x_2 *vs.* T *vs.* P) para os sistemas ■ PropOH-H_2 e ● EtOH-H_2.

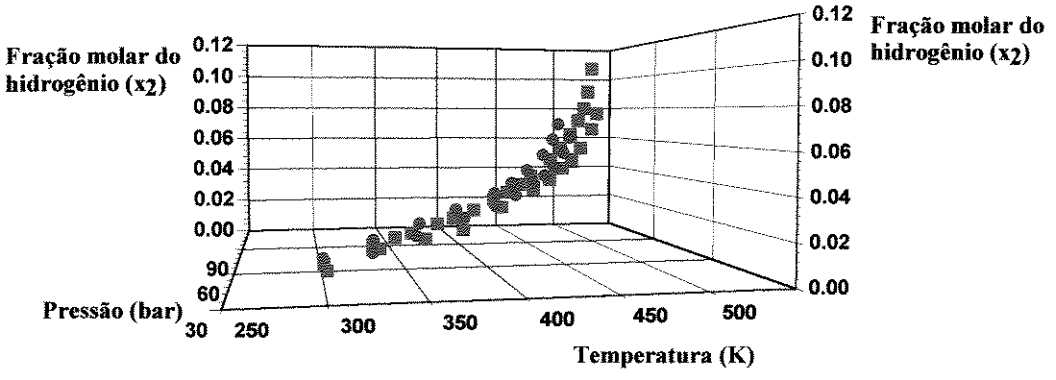


Figura 6.60 – Gráfico tridimensional (x_2 *vs.* T *vs.* P) para os sistemas ■ PropOH-H_2 e ● EtOH-H_2.

Conforme pode ser observado nas figuras anteriores, realmente a solubilidade do hidrogênio no etanol é maior que em 1-propanol, porém não é tão diferente assim como aparentemente sugeria a Fig. 6.32. Este efeito entretanto, conforme exposto anteriormente nos comentários sobre os trabalhos envolvendo exceções em algumas grandezas de séries homólogas, pode ser possível principalmente por se tratar de álcoois, que são solventes que se associam facilmente.

• Para os sistemas contendo eletrólitos, esperava-se uma redução na solubilidade do hidrogênio, devido à adição do sal. A presença desse componente introduz forças iônicas que alteram a estrutura dos componentes da fase líquida. As moléculas de solvente acabam interagindo com o sal, que concorrendo com o hidrogênio, provocam uma redução no número de moléculas de solvente "disponíveis" para solubilizar o hidrogênio. Essa expectativa da redução da solubilidade foi verificada nos dados obtidos para os sistemas contendo eletrólitos.

O efeito da redução da solubilidade do hidrogênio devido à adição de sal pode ser melhor visualizado nas Figs. 6.55 e 6.56. Percebe-se pelos valores do logaritmo natural do pseudo-coeficiente de Henry que quanto maior a concentração de sal, maior a redução da solubilidade do hidrogênio. As Figs. 6.61 a 6.64 apresentam os gráficos tridimensionais comparando dados dos sistemas com e sem eletrólitos, a fim de observar melhor a redução no valor da solubilidade do hidrogênio, vistos do mesmo ângulo apresentado na Fig. 6.60.

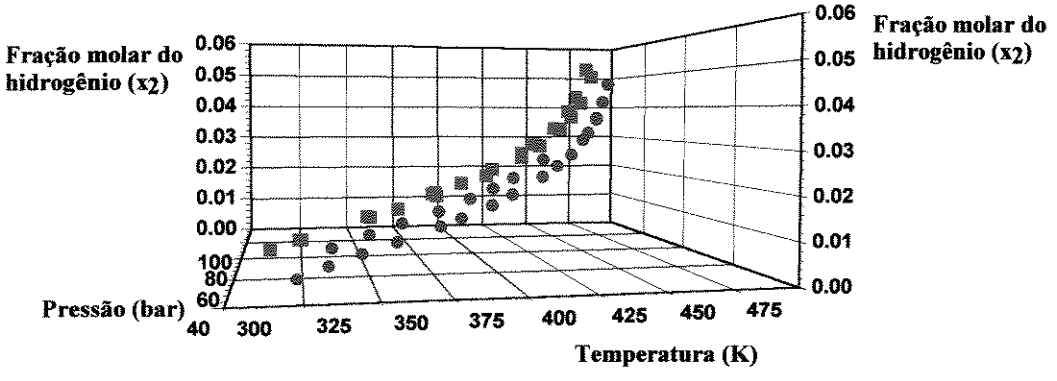


Figura 6.61 – Gráfico tridimensional (x_2 *vs.* T *vs.* P) para os sistemas ■ MetOH-H_2 e ● MetOH-H_2-LiCl (10% em massa).

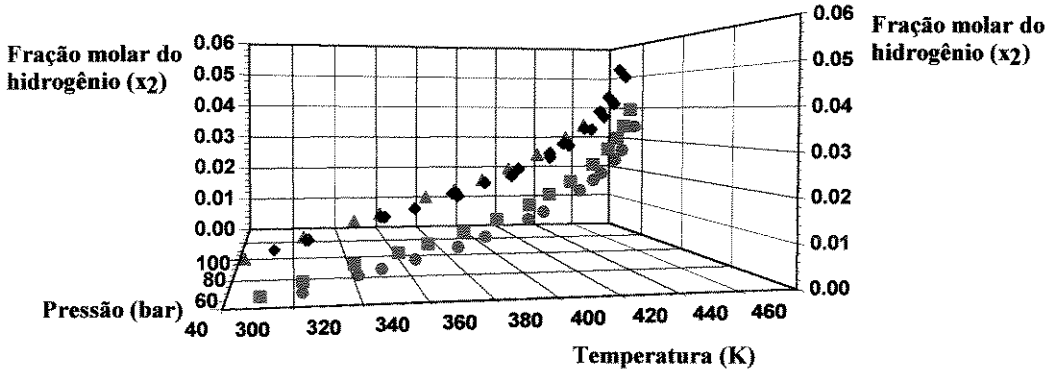


Figura 6.62 – Gráfico tridimensional (x_2 *vs.* T *vs.* P) para os sistemas ◆ MetOH-H_2 e MetOH-H_2-KAc: ▲ 8%, ■ 10% , ● 15% (% em massa).

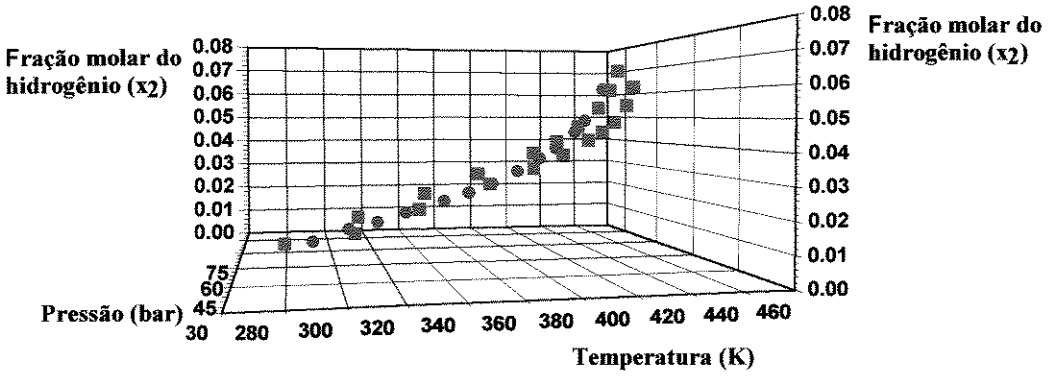


Figura 6.63 – Gráfico tridimensional (x_2 *vs.* T *vs.* P) para os sistemas ■ EtOH-H_2 e ● EtOH-H_2-LiCl (5% em massa).

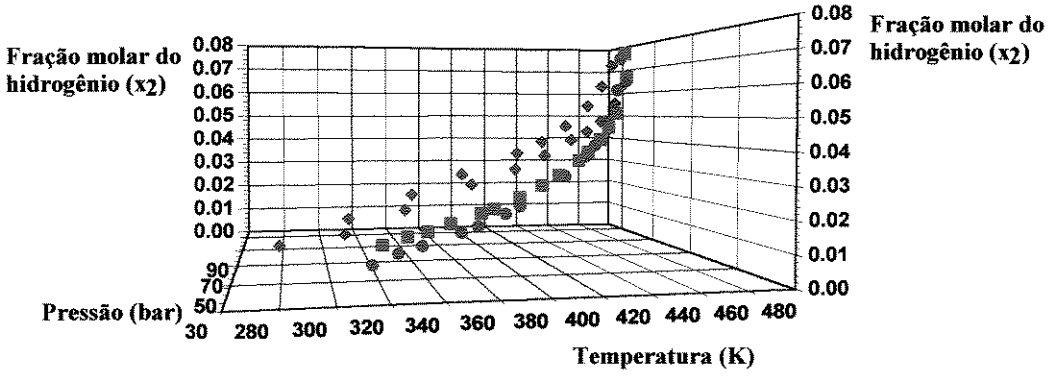


Figura 6.64 – Gráfico tridimensional (x_2 *vs.* T *vs.* P) para os sistemas ◆ EtOH-H_2 e EtOH-H_2-KAc: ■ 5 %, ● 9,5% (% em massa).

Aparentemente, no caso do sistema MetOH-H_2-KAc, à concentração de 8% em massa de sal na solução inicial, o efeito salino não é suficiente para alterar significativamente a solubilidade do hidrogênio (Fig. 6.62). As soluções de 10 e 15% em massa apresentam um efeito bastante pronunciado sobre a solubilidade do hidrogênio. Para os sistemas com metanol foi observado um efeito de *"salting-out"* para o soluto na fase líquida. Esse fenômeno é observado em soluções de solventes polares ***(Al-Sahhaf e Kapetanovic, 1997)***. Nos sistemas contendo etanol este efeito também foi observado, porém de uma maneira menos pronunciada. As observações quanto ao efeito da temperatura e pressão, feitas para os sistemas binários, também são válidas para os sistemas ternários.

Analisando as Figs. 6.48 e 6.54, pode-se concluir que a composição da fase vapor não é muito sensível à variação da concentração de sal na fase líquida, uma vez que as curvas de T *vs.* y_2 não diferem significativamente, mesmo para sais diferentes.

Comparando-se os dados apresentados nas tabelas do item 6.2 (sistemas sem eletrólito) com os das tabelas do item 6.3 (sistemas com eletrólito) e observando as Figs. 6.61 a 6.64, foi possível concluir que:

- a redução da solubilidade do hidrogênio nos álcoois, devido ao efeito da adição de um eletrólito é mais pronunciada nas regiões de temperatura e pressão mais baixas. Isto se deve provavelmente ao fato de que temperatura e pressão altas favorecem a solubilidade e à medida em que elas aumentam, seu efeito se torna mais significativo que o efeito de *"salting-out"*. Para alguns sistemas foi observada uma redução de até 83% em condições de pressão e temperatura semelhantes ao do sistema binário;
- a redução na solubilidade é proporcional à concentração de sal na fase líquida;
- os sistemas utilizando acetato de potássio, quando comparados com os sistemas contendo cloreto de lítio, a uma mesma concentração de sal, apresentaram uma redução maior na solubilidade do hidrogênio, em condições semelhantes de temperatura e pressão. Este fato pode ser explicado pelo tamanho da molécula do sal, que no primeiro caso é maior e portanto necessitaria de mais moléculas de água para solubilizá-la, diminuindo assim a "disponibilidade" de moléculas de solvente para solubilizar o hidrogênio;
- a faixa de redução na solubilidade, de uma maneira geral, situa-se de 80 a 25% e de 70 a 7% respectivamente para o acetato de potássio e o cloreto de lítio, à medida em que as condições de temperatura e pressão aumentam.

Estas conclusões sobre o efeito salino podem ser melhor ilustradas através dos dados contidos nas Tabelas 6.41 e 6.42. Nelas são apresentados alguns valores para a solubilidade do hidrogênio em metanol e etanol em sistemas sem e com eletrólitos e valores da redução dessa solubilidade, em termos percentuais, que ocorre nos sistemas contendo sais. Para isso foram selecionados alguns pares de dados P-T dos sistemas binários (sem sal). Estes dados foram então comparados com os obtidos nos sistemas salinos estudados, à mesma temperatura do par escolhido e a pressões tão próximas quanto possível da pressão correspondente ao par selecionado. Não foi possível comparar os dados em condições idênticas de pressão e temperatura, devido às condições diferenciadas de cada experimento.

Tabela 6.41 – Efeito salino sobre a solubilidade do hidrogênio em metanol.

T (K)	P (bar)	sem sal x_2	LiCl (10%) x_2	↓	KAc (8%) x_2	↓	KAc (10%) x_2	↓	KAc (15%) x_2	↓
323,15	45,4	0,0118	0,0038	**67,8**	0,0121	**-2,5**	0,0035	**70,3**	0,0020	**83,1**
373,15	53,3	0,0195	0,0122	**37,4**	0,0204	**-4,6**	0,0113	**42,1**	0,0090	**53,8**
423,15	70,6	0,0294	0,0251	**14,6**	0,0310	**-5,4**	0,0204	**30,6**	0,0175	**40,5**
473,15	102,1	0,0485	0,0380	**21,6**	-	-	0,0376	**22,5**	0,0335	**30,9**

x_2 = fração molar de hidrogênio, ↓ = redução da solubilidade, em %.

Tabela 6.42 – Efeito salino sobre a solubilidade do hidrogênio em etanol.

T (K)	P (bar)	sem sal x_2	LiCl (5%) x_2	↓	KAc (5%) x_2	↓	KAc (9,5%) x_2	↓
373,15	48,5	0,0319	0,0247	**22,6**	0,0185	**42,0**	0,0135	**57,7**
423,15	62,2	0,0442	0,0378	**14,5**	0,0301	**31,9**	0,0255	**42,3**
473,15	88,9	0,0683	0,0635	**7,0**	0,0510	**25,3**	0,0472	**30,9**

x_2 = fração molar de hidrogênio, ↓ = redução da solubilidade, em %.

• O programa do método da pressão total requer, além dos dados experimentais, outros dois parâmetros de entrada: o fator de relaxação e o parâmetro de interação binário (k_{ij}). ***Koneripalli et al. (1994)*** apresentam alguns valores para o k_{ij} dos sistemas metanol-hidrogênio e etanol-hidrogênio, obtidos a partir de um ajuste a diferentes temperaturas e pressões. Eles observaram que este parâmetro não dependia da pressão. Nesta referência são apresentados três valores distintos de k_{ij} para cada um dos sistema binários, nas temperaturas de 328, 378 e 428 K. Para os demais pares (PropOH-H_2 e ButOH$_2$) não foram encontrados valores de k_{ij} na literatura pesquisada.

Nishiumi e Gotoh (1990) apresentam uma correlação para o parâmetro de interação binário da equação de estado de Peng-Robinson, para sistemas contendo hidrogênio. Porém os desvios absolutos relatados por eles, em relação às frações molares dos componentes nas fases em equilíbrio são grandes demais, face aos valores calculados para a solubilidade do hidrogênio nos álcoois e por isso esta correlação foi descartada.

Normalmente o k_{ij} é obtido a partir de dados experimentais das frações molares, tomando-o como um parâmetro a ser ajustado dentro das equações das regras de mistura usadas em uma determinada equação de estado. Como neste trabalho não foram feitas análises da composição das fases, não foi possível calcular o valor de k_{ij} para os respectivos pares álcool-hidrogênio.

Optou-se então por tomar este parâmetro como sendo um dado de entrada do programa da pressão total , avaliando sua influência sobre o valor final da solubilidade do hidrogênio. Fazendo k_{ij} variar de – 0,5 a + 0,5, só foram observadas alterações significativas nos valores da solubilidade em temperaturas acima de 450 K e pressões maiores que 60 bar. Porém, mesmo em condições além desses valores, o desvio relativo máximo entre os dados calculados usando $k_{ij} = 0$ e $k_{ij} = + 0{,}5$ ou $- 0{,}5$, não ultrapassaram a média de 7%.

A composição da fase vapor é muito mais sensível à variação desse parâmetro. Isto se deve ao fato de que na faixa de pressão e temperatura dos experimentos, em todos os casos estudados, a fase líquida sempre contém em torno de 90% de álcool. Já na fase vapor, a fração molar do álcool varia de 0,005 a 0,60 em função das condições do sistema. Com isso, ao se aplicar as regras de mistura, que contêm o parâmetro k_{ij}, é fácil observar que ele terá uma influência muito maior sobre a fase vapor. Entretanto, como o objetivo principal deste trabalho é medir a solubilidade do hidrogênio em álcoois (ou seja, na fase líquida), optou-se então por adotar $k_{ij} = 0$ para todos os sistemas estudados, considerando que sua influência sobre a solubilidade (composição da fase líquida) pode ser desprezada.

Em relação ao fator de relaxação, este não tem nenhuma influência direta sobre o valor final calculado para a solubilidade. Ele afeta apenas a velocidade para convergência do processo iterativo de cálculo, devido ao número maior ou menor de iterações realizadas.

• Foi feita uma análise das incertezas e propagação de erros dos dados medidos experimentalmente, verificando sua influência sobre o valor final da solubilidade. A Tabela 6.43 apresenta as incertezas dos dados experimentais, tomadas como a metade da menor divisão da escala do instrumento utilizado. No caso da temperatura utilizou-se como incerteza o mesmo valor adotado como referência para considerar o sistema em equilíbrio, quando da

aquisição de dados experimentais, que corresponde também ao coeficiente linear da equação de calibração do termopar (Apêndice E). Para o volume considerou-se o desvio relativo máximo entre os valores medidos experimentalmente (vide Apêndice A). A partir daí, foram gerados arquivos de dados experimentais nos quais as incertezas eram somadas e também diminuídas dos valores medidos experimentalmente. Com esses arquivos utilizava-se o programa da pressão total, calculando novos valores da solubilidade. Esses valores eram comparados com os resultados apresentados neste capítulo, sendo possível então estimar a incerteza e o desvio relativo que se pode esperar desses dados.

Tabela 6.43 – Incertezas nas variáveis medidas experimentalmente.

Variável	Incerteza (Δ)
Pressão	± 0,34 bar (= 5 psia)
Temperatura	± 0,3 K
Volume	± 2 mL
Massa	± 0,005 g

Através desse procedimento chegou-se à conclusão que a incerteza na estimativa da solubilidade do hidrogênio nos álcoois, dada pela sua fração molar, utilizando o método da pressão total e a metodologia adotada neste trabalho, é de: **± 0,002.** Essa incerteza é responsável por desvios relativos de até 15% entre os dados calculados.

Entretanto verificou-se que a medida do número de moles de cada componente alimentado na autoclave não só é responsável pela maior parte da incerteza estimada, como também é a etapa mais delicada da metodologia experimental. Perdas não quantificadas de algum dos componentes durante a etapa de alimentação podem gerar erros consideráveis. Isso é tanto mais verdadeiro para o caso do hidrogênio, pois a perda de gás é mais difícil de ser detectada, tanto na alimentação como durante o procedimento experimental. Devido à pequena quantidade de hidrogênio utilizada nos experimentos, perdas de até 0,05 g (= 0,0248 gmol) podem representar desvios em relação aos resultados apresentados neste capítulo, da ordem de 20 a 30%, para menos. Para a faixa de altas temperaturas e pressões essa porcentagem é menor.

Quanto ao solvente, devido à grande quantidade utilizada e por estar na fase líquida, é mais fácil controlar a alimentação e quantificar e observar as perdas decorrentes do processo. Assim, a medida do número de moles do solvente não traz grande contribuição aos erros contidos nos valores calculados para a solubilidade.

A maior preocupação que se deve ter com relação ao solvente é quanto à sua desgaseificação, a fim de retirar a maior quantidade possível de gases previamente dissolvidos, para minimizar os erros gerados no cálculo da solubilidade. Quanto às perdas de solvente por volatilização durante a alimentação, essas são minimizadas reduzindo-se a temperatura do solvente e utilizando-se recipientes fechados.

• Não foram encontrados na literatura muitos dados envolvendo os sistemas estudados, nas mesmas faixas de temperatura e pressão, conforme pode ser observado na Tabela 2.2 do Capítulo 2. Normalmente os trabalhos encontrados apresentavam dados a altas temperaturas porém a baixas pressões e vice-versa. Uma outra dificuldade em comparar os dados aqui obtidos com alguns já publicados deve-se à forma como alguns autores exprimem os valores de solubilidade, tornando difícil calculá-los em termos de fração molar ou mesmo ler valores em gráficos com uma boa precisão. Um dos poucos trabalhos que apresentam dados em condições semelhantes às estudadas e apresentados na forma direta de fração molar foi publicado por ***Brunner (1979)***. Ele traz um estudo da solubilidade do hidrogênio em vários álcoois, a três temperaturas distintas (298,15; 323,15 e 373,15 K) e várias pressões.

Dentre esses álcoois estudados encontram-se o 1-propanol e 1-butanol, porém não foram apresentados dados para o metanol e o etanol. Comparando dados deste trabalho de tese com dados interpolados do artigo de ***Brunner (1979)***, foram obtidos desvios relativos de até 40% , conforme pode ser observado na Tabela 6.44.

Entretanto é importante ressaltar que além dos dados aqui obtidos terem sido comparados com dados interpolados, o que por si só já acarreta um certo desvio, foram utilizadas equações diferentes para cálculo da pressão de saturação e densidade do solvente nesses trabalhos. Além de terem sido utilizadas equações diferentes para cálculo da densidade do solvente, ***Brunner (1979)*** não usou uma correção para o efeito da pressão sobre a densidade e conforme ele mesmo afirmou em seu artigo, alguns dos dados foram retirados de diagramas e por isso não são muito precisos.

A densidade é utilizada no método da pressão total para calcular o volume molar do solvente e a partir dele chega-se ao volume parcial molar na fase líquida. Segundo ***Prausnitz et al. (1986)*** esse volume parcial molar tem um importante papel no equilíbrio de fases a altas

Tabela 6.44 – Comparação entre dados de solubilidade do hidrogênio em 1-propanol, obtidos neste trabalho e publicados por *Brunner (1979)*.

T (K)	P_{exp} (bar)	Fração molar do H_2 (x_2) Este trabalho	Brunner (1979)	Desvio relativo (%)
323,15	38,8	0,0154	0,0102	33,8
323,15	43,5	0,0175	0,0114	34,8
373,15	45,2	0,0255	0,0153	40,0
373,15	51,0	0,0276	0,0173	37,3

desvio relativo = $abs((x_{2Brunner} - x_{2ET})/x_{2ET})100$

pressões, conforme pode ser verificado pela Eq. (4.7). Sua influência pode ser amenizada trabalhando-se em circunstâncias distantes das condições críticas do sistema.

Dadas essas circunstâncias, a comparação entre os dados deve ser feita com bastante prudência. Observa-se que os dados de solubilidade apresentados neste trabalho, quando comparados com os de ***Brunner (1979)***, são sempre maiores. Caso haja realmente alguma perda de gás não quantificada, durante a alimentação ou durante o desenrolar do experimento, se elas pudessem ser calculadas, os valores obtidos para a solubilidade do hidrogênio diminuiriam, aproximando-se dos valores publicados pelo autor citado.

Não se pode afirmar com certeza se isso realmente ocorre. Entretanto, a grande maioria dos dados calculados apresentou uma solubilidade, dada por x_2, menor que 0,05. Nesta faixa, desvios relativos em torno de 40% são aceitáveis, principalmente quando se trata de um método que não realiza análise das fases em equilíbrio. Métodos que realizam análise de amostras possuem outras fontes de erro, inerentes ao procedimento de amostragem e do equipamento analisador, que também podem ser significativos em se tratando de faixas pequenas de fração molar.

Todo o conjunto de equações utilizadas nos cálculos pelo método da pressão total contribui com pequenas incertezas, as quais acumuladas também podem ser responsáveis por esse desvio relativo na faixa de 40%, juntamente com a contribuição das incertezas dos dados experimentais.

• Concluindo este capítulo pode-se afirmar que o método da pressão total aplicado ao equipamento disponível, *Autoclave Barnes*, seguindo a metodologia experimental descrita no Capítulo 5, permite calcular satisfatoriamente a solubilidade de gases em líquidos, para sistemas a altas pressões e altas temperaturas.

Para os casos estudados, em que se mediu a solubilidade do hidrogênio em álcoois, os dados obtidos podem apresentar desvios relativos de até 40%. Entretanto para dados de solubilidade, tratando-se de valores baixos, como é o caso desses sistemas, desvios desta ordem são aceitáveis.

No capítulo seguinte apresenta-se um modelo de solvatação, aplicado aos sistemas contendo eletrólitos, no qual se considera que uma parte do sal dissolvido se dissocia no álcool, liberando íons que são solvatados pelas moléculas do solvente, formando complexos na fase líquida.

Capítulo 7

Modelagem da fase líquida: efeito da solvatação

7.1 – Introdução

Em alguns experimentos realizados neste trabalho foram utilizados sais, a fim de avaliar seu efeito sobre a solubilidade do hidrogênio em álcoois (metanol e etanol). Os resultados apresentados no capítulo anterior permitiram esta avaliação. Utilizando estes resultados, é feita neste capítulo uma modelagem considerando a hipótese da ocorrência da formação de complexos na fase líquida.

Nos cálculos realizados para obter a solubilidade do hidrogênio nos álcoois e nas soluções destes com sais, foram empregadas equações que tratavam do equilíbrio de fases. Entretanto, o método da pressão total, que utiliza tais equações, é aplicado a um *falso sistema binário*, constituído apenas de hidrogênio e álcool (tal qual nos sistemas binários) e após terem sido obtidos os números de moles de cada componente na fase líquida, soma-se a eles o número de moles de sal, alimentado inicialmente junto com o álcool, a fim de obter as frações molares desta fase e consequentemente a solubilidade do hidrogênio (considera-se que todo o sal permanece apenas na fase líquida).

Entretanto, sabe-se que quando um sal (eletrólito) é dissolvido em um solvente, pode ocorrer sua dissociação completa ou parcial. Os íons provenientes dessa dissociação podem então interagir com as moléculas do solvente no qual foram introduzidos. ***Gurney (1962)*** chama de ***solvatação*** a esta interação entre as espécies, na qual o íon é envolvido por moléculas de solvente.

Como resultado desta interação entre o soluto e o solvente, as moléculas de solvente tornam-se "ligadas" às moléculas dissolvidas, ou, no caso específico do sal, aos íons presentes na solução. As espécies resultantes desta interação são denominadas ***solvatos*** ou ***complexos de solvatação***. Quando o solvente é a água, o solvato recebe o nome especial de ***hidrato.***

Dependendo dos reagentes envolvidos, a ligação entre o solvente e o soluto pode ser de diferentes tipos (eletrostática, formação de ligações de hidrogênio, etc.) e consequentemente de intensidades diferentes, o que implica na ocorrência de solvatos de formações variadas. Solventes polares tais como: água, álcoois e ácido acético, interagem consideravelmente com íons do soluto. Neste grupo de solventes a dissolução do soluto com a conseqüente formação de complexos (solvatos) contendo moléculas de solvente é constantemente observada ***(Burger, 1983).***

Segundo ***Marcus (1985)***, o mero fato que uma solução existe e que nela está presente um eletrólito que se dissocia em uma certa extensão, indica que ocorreu a solvatação do íon.

Tendo em vista as observações dos autores citados, torna-se importante considerar a presença de solvatos na fase líquida dos sistemas álcool-hidrogênio-sal. É possível então que as frações molares obtidas para esta fase, resultantes da aplicação do método da pressão total, sejam *frações molares aparentes*, em que a presença de um quarto componente – ***o complexo de solvatação*** – resultante da interação íon-solvente, venha alterar a composição final da fase.

A solubilidade do hidrogênio, já foi determinada pelo método da pressão total, considerando as equações do equilíbrio de fases e o balanço material dos componentes. Agora, o objetivo deste capítulo é verificar se a hipótese da existência do complexo de solvatação é viável, através de uma comparação entre dados calculados utilizando um modelo que possui parâmetros ajustáveis e dados medidos experimentalmente. Caso o modelo seja bem ajustado, pode-se considerar válida a hipótese da ocorrência do fenômeno da solvatação e a conseqüente formação de uma nova espécie na fase líquida: o complexo de solvatação.

Para considerar a presença destes complexos de solvatação (solvatos) na fase líquida, propõe-se o uso de um modelo denominado ***"modelo de solvatação"***. Ele fornece as equações que permitem calcular as novas frações molares da fase líquida, contendo os complexos de solvatação e assim os coeficientes de atividade dos componentes na fase líquida. Com estas grandezas é possível realizar uma comparação com dados obtidos experimentalmente, especificamente a pressão total do sistema, a fim de validar a hipótese da ocorrência da reação de solvatação. Assim, obtém-se uma nova composição para a fase líquida, avaliando o efeito sobre a solubilidade do hidrogênio em sistemas contendo eletrólitos.

7.2 – Solvatação e número de solvatação

O conceito de solvatação na literatura moderna é muito amplo, principalmente porque as definições atribuídas por diferentes pesquisadores são diversificadas. ***Ben-Naim (1987)*** afirma que não existe um acordo universal sobre a definição do processo de solvatação. Segundo ele, tem-se assumido um processo termodinâmico padrão como definição do processo de solvatação, que forneceria assim as bases para definir todas as grandezas termodinâmicas correspondentes.

De acordo com ***Krestov (1991)***, uma definição completa de solvatação deve retratar primeiramente a "essência do processo" e acima de tudo, os estados final e inicial dos compostos. Em segundo lugar, é preciso especificar o tipo de solvatação relacionado à natureza das partículas solvatadas e finalmente, a interação de todas as partículas na solução (soluto-solvente, solvente-solvente e soluto-soluto).

Devido às diferentes interpretações e definições existentes em torno do processo de solvatação, torna-se então importante definir qual o conceito aplicado na modelagem utilizada.

Neste trabalho entende-se como solvatação o processo que leva à formação de aglomerados (*"clusters"*) que se constituem de íons envolvidos por moléculas de solvente, sendo que a interação íon-solvente se dá por forças eletrostáticas (de natureza física), do tipo carga-dipólo.

Assim como a solvatação o ***número de solvatação*** também possui diferentes conceitos atribuídos e encontram-se algumas contradições e incertezas envolvendo sua definição. ***Reichardt (1990)*** define o número de solvatação como o "número de moléculas de solvente por íon que permanecem unidas a ele por um período suficientemente longo para experimentar seu movimento de translação".

Para ***Burger (1983)***, o número de solvatação é dividido entre primário e secundário. O primário se refere ao número de moléculas de solvente que estão fortemente ligadas ao íon dissolvido, de modo que elas perdem seu grau de liberdade de translação , movendo-se junto com o íon dissolvido. Em alguns trabalhos este número de solvatação primário é chamado também de *número de coordenação*. O número de solvatação secundário está relacionado com o número de moléculas que estão envolvendo os íons, unidas à eles por interações eletrostáticas. Este pode ser o caso também de moléculas que formam uma segunda camada de solvatação e que estão mais distantes dos íons.

O número de solvatação (***m***) foi definido neste trabalho como o número de moléculas do solvente ligadas diretamente aos íons solvatados, através de forças intermoleculares de natureza eletrostática. Ele também pode ser obtido pela relação entre o número de moles do solvente que participam da solvatação e o número de moles do sal que é solvatado.

Não se pretende neste trabalho apresentar um estudo detalhado do processo de solvatação. São apresentados aqui apenas os conceitos básicos utilizados no desenvolvimento do modelo utilizado. Maiores detalhes sobre o efeito da solvatação, forças intermoleculares, termodinâmica de solvatação e número de solvatação, podem ser encontrados nas referências bibliográficas apresentadas até agora neste capítulo.

7.3 – Modelo de solvatação

O modelo de solvatação baseia-se no conceito de aglomerados (*"clusters"*) íon-solvente, que são os complexos formados devido ao efeito da solvatação dos íons. Este conceito de *"clusters"* foi introduzido originalmente por Arrhenius, Langmuir e Dolezalek ***(Peters e Keller, 1994)***.

Este modelo foi utilizado por diversos autores ***(Peters et. al, 1996 e 1995; Peters e Keller, 1994 e 1993; Zimmermann e Keller, 1990; Engels, 1987 e Engels e Bosen, 1986)*** obtendo bons resultados, conforme relatado nos trabalhos citados. Os sistemas estudados (binários e ternários) sempre envolviam a água (H_2O) como um dos solventes. Como soluto foram utilizados: hidróxido de sódio (NaOH), brometo de lítio (LiBr), cloreto de hidrogênio (HCl) e amoníaco (NH_3). No caso de sistemas ternários foram utilizados como co-solventes: metanol (CH_3OH) e amoníaco. A aplicação prática da maioria dos sistemas estudados por estes autores visava o uso de tais soluções como fluidos de trabalho em processos de refrigeração, absorção em bombas de calor e absorção de calor em transformadores elétricos.

A Tabela 7.1 apresenta as faixas de temperatura e pressão e os sistemas estudados em cada um dos trabalhos citados acima.

Tabela 7.1 – Dados sobre trabalhos com aplicação do modelo de solvatação.

Referências	Sistema solvente(s)/soluto	Faixa de temperatura (K)	Faixa de pressão (bar)
Peters et al. (1996)	H_2O/NaOH	273 - 623	0,0018 - 80
Peters et al. (1995)	H_2O-NH_3/LiBr	303 - 423	1 - 15
Peters e Keller (1994)	H_2O/LiBr	273 - 463	0,0015 - 3,16
Peters e Keller (1993)	H_2O/NH_3	293 - 503	0,07 - 180
Zimmermann e Keller (1990)	H_2O-NH_3/LiBr	303 - 423	1 - 15
Engels (1987)	H_2O-CH_3OH/LiBr	273 - 373	0,04 - 10
Engels e Bosen (1986)	H_2O/HCl	298 - 373	0,02 - 2

O modelo proposto supõe que, após o sal se dissolver no solvente (álcool no caso deste trabalho), ocorre sua dissociação completa ou parcial. Os íons gerados são imediatamente cobertos por moléculas do solvente, formando os aglomerados (*"clusters"*) que podem ser considerados como novos componentes dentro do sistema. É estabelecido um equilíbrio na fase líquida, que pode ser descrito pela seguinte equação estequiométrica:

$$m\,ROH + KA \rightleftharpoons C^+ + C^- \quad , \tag{7.1}$$

em que:

m = número de solvatação,

ROH = álcool,

KA = sal, formado por um cátion (K) e um ânion (A),

C^+ = $K^+(ROH)_{m+}$ em que C^+ = *"cluster"* contendo o cátion do sal,

C^- = $A^-(ROH)_{m-}$, C^- = *"cluster"* contendo o ânion do sal,

m = $m^+ + m^-$.

7.4 – Equações do modelo

As equações do equilíbrio de fases utilizadas pelo método da pressão total, conforme descritas no Capítulo 4, foram:

$$y_1\hat{\phi}_1 P = x_1\gamma_1\phi_1^{sat}P_1^{sat}\,exp\left(\int_{P_1^{sat}}^{P}\frac{v_1^o}{RT}dP\right) \quad , \tag{7.2}$$

para o solvente e

$$y_2\hat{\phi}_2 P = x_2 H_{2,1}^{PS}\,exp\left(\int_{P_1^{sat}}^{P}\frac{\bar{v}_2^{\infty}}{RT}dP\right) \quad , \tag{7.3}$$

para o soluto, em que

y_i = fração molar do componente **i** na fase vapor,

x_i = fração molar do componente **i** na fase líquida,

P = pressão total do sistema,

P_1^{sat} = pressão de saturação do solvente à temperatura do sistema,

γ_1 = coeficiente de atividade do solvente,

ϕ_1^{sat} = coeficiente de fugacidade do solvente puro na sua pressão de saturação,

$\hat{\phi}_i$ = coeficiente de fugacidade do componente **i** na fase vapor,

$\overline{v}_2^{\infty}$ = volume parcial molar do soluto, à diluição infinita, na fase líquida,

v_1^{o} = volume molar do solvente puro à P e T do sistema,

T = temperatura absoluta do sistema em equilíbrio,

R = constante universal dos gases ideais.

Considerando os sistemas ternários estudados (álcool-hidrogênio-sal), foram feitas as seguintes hipóteses:

1) a fase vapor consiste apenas de álcool e hidrogênio. Não estão presentes nem moléculas do sal, nem dos complexos de solvatação formados.

2) O hidrogênio dissolvido na fase líquida não participa do processo de solvatação, sendo considerado como um componente inerte na reação dada pela Eq. (7.1) e também não sofre interações específicas com o solvente, o sal e o complexo de solvatação.

3) Não são consideradas associações entre as moléculas de solvente, tanto na fase líquida como na fase vapor.

Com base nestas hipóteses, tem-se os seguintes componentes em cada fase, após a solvatação:

Fase Vapor - hidrogênio e álcool.

Fase Líquida - hidrogênio, álcool, sal e complexo.

O modelo de solvatação, considerando a existência de novas espécies na fase líquida, os *"clusters"*, permite recalcular as novas frações molares, e também os coeficientes de atividade dos componentes nesta fase, utilizando a equação de Wilson. A partir destas grandezas, utiliza-se a Eq. (7.2) para o solvente, para se calcular a pressão total do sistema. As demais grandezas foram obtidas pelo programa da pressão total, usando os resultados apresentados no Capítulo 6. Uma comparação entre a pressão calculada e a medida experimentalmente permite avaliar se a hipótese da ocorrência de formação de complexos de solvatação na fase líquida e as suposições adotadas no modelo são aceitáveis.

A equação de Wilson tem sido muito utilizada no caso de soluções altamente não-ideais. Ela possui um número menor de parâmetros ajustáveis que a equação NRTL e é matematicamente mais simples que a equação UNIQUAC ***(Reid et al., 1986)***. Outra vantagem é que os parâmetros ajustáveis da equação, obtidos a partir de dados binários, podem ser

usados na estimativa de parâmetros multicomponentes, tornando a determinação de parâmetros deste modelo de composição local uma tarefa mais simples de ser realizada.

Engels (1987), por exemplo, utilizou dados dos sistemas binários H_2O/LiBr; CH_3OH/LiBr, H_2O/CH_3OH e do ternário H_2O/CH_3OH/LiBr para estimar os parâmetros da equação de Wilson a serem usados no sistema quaternário, no qual se considera a formação dos complexos de solvatação.

Finalmente, uma vez que todos os trabalhos apresentados na Tabela 7.1 utilizaram a equação de Wilson, este foi mais um motivo para se optar pelo seu uso, que permite uma comparação entre os valores dos parâmetros obtidos para os sistemas estudados neste trabalho e aqueles estudados pelos demais autores. Esta comparação ajuda a concluir se há ou não algum significado físico nos parâmetros obtidos, ou se eles só podem ser considerados como coeficientes para o ajuste de dados experimentais através de uma equação.

Para o modelo de solvatação, considerando-se as hipóteses levantadas, pode-se representar as condições inicial e final na fase líquida, através da Tabela 7.2.

Tabela 7.2 – Número de moles na fase líquida antes e após a solvatação.

Componente	Nº de moles (antes da solvatação)	Nº de moles (após a solvatação)
Álcool	n_1^o	n_1
Hidrogênio	n_2^o	$n_2 = n_2^o$
Sal	n_3^o	n_3
Complexo	0	n_4

Sendo assim, pode-se escrever para o número total de moles antes e após a solvatação:

$$n_T^o = n_1^o + n_2^o + n_3^o \quad , \tag{7.4}$$

$$n_T = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 \quad , \tag{7.5}$$

sendo

n_T^o = número total de moles antes da solvatação,

n_T = número total de moles após a solvatação.

Devido à condição de eletroneutralidade da solução, as frações molares dos *"clusters"* formados devem ser iguais. Tem-se então que:

$$n_{C+} = n_{C-} = n_C \tag{7.6}$$

$$x_{C+} = x_{C-} = x_C \quad . \tag{7.7}$$

Assim, considerando a Tabela 7.2 e as Eqs.(7.5) e (7.6), pode-se escrever:

$$n_T = n_1 + n_2 + n_3 + n_{C+} + n_{C-} = n_1 + n_2^o + n_3 + 2n_C \tag{7.8}$$

a partir da qual se conclui que $\boldsymbol{n_4 = 2n_C}$.

Após a solvatação, o número de moles do sal não dissociado é dado por:

$$n_3 = n_3^o - n_C \tag{7.9}$$

O número de moles de álcool "livre", que não participaram do processo de solvatação é:

$$n_1 = n_1^o - (m_+ n_{C+} + m_- n_{C-}) \tag{7.10-a}$$

$$n_1 = n_1^o - mn_C \tag{7.10-b}$$

Sabendo-se que a fração molar do componente **i** é dada por $x_i = n_i/n_T$ e utilizando as equações (7.8) a (7.10-b), pode-se escrever as seguintes equações para as frações molares dos componentes após a solvatação:

$$x_1 = \frac{n_1^o - mn_C}{n_T^o + n_C(1-m)} \tag{7.11}$$

$$x_2 = \frac{n_2^o}{n_T^o + n_C(1-m)} \tag{7.12}$$

$$x_3 = \frac{n_3^o - n_C}{n_T^o + n_C(1-m)} \tag{7.13}$$

$$x_C = \frac{n_C}{n_T^o + n_C(1-m)} \tag{7.14}$$

em que

$x_4 = 2x_C$

$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1.$

A constante de equilíbrio, ***K***, é definida como:

$$K = \prod (\hat{a}_i)^{\nu_i}, \tag{7.15}$$

em que

ν_i = coeficiente estequiométrico da espécie **i**,

$\hat{a}_i$ = atividade da espécie **i** em solução.

A atividade da espécie **i** em solução é definida pela seguinte equação:

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^o}, \tag{7.16}$$

sendo

f_i^o = fugacidade do líquido **i** puro à temperatura do sistema e a 1 bar (estado padrão de referência),

$\hat{f}_i$ = fugacidade do componente **i** em solução.

O coeficiente de atividade (γ) de uma espécie **i** é definido como:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}, \tag{7.17}$$

em que f_i é a fugacidade do líquido **i** puro à temperatura e pressão do sistema (solução líquida em equilíbrio). A atividade pode ser então descrita como:

$$\hat{a}_i = \gamma_i x_i \left(\frac{f_i}{f_i^o} \right). \tag{7.18}$$

Uma vez que as fugacidades dos líquidos não variam muito com a pressão, a relação entre as fugacidades dentro dos parênteses da Eq. (7.18) é geralmente tomada como sendo igual a um ***(Smith e Van Ness, 1987)***. Neste trabalho optou-se por considerar válida esta simplificação, avaliando que a influência da pressão no cálculo da constante de equilíbrio da

reação de solvatação pode ser desprezada. Além disso, não seria possível obter o valor dos volumes molares do sal e do complexo, para uso no fator de correção para o efeito da pressão.

Sendo assim, através das equações (7.15) e (7.18), pode-se escrever:

$$K = \prod (x_i \gamma_i)^{\nu_i} \quad . \tag{7.19}$$

Para a reação de solvatação (Eq. 7.1) e as considerações feitas anteriormente, tem-se então que:

$$K = \frac{(x_C \gamma_C)^2}{(x_1 \gamma_1)^m (x_3 \gamma_3)} \quad . \tag{7.20}$$

O efeito da temperatura sobre a constante de equilíbrio é dado pela relação de van't Hoff ***(Smith e Van Ness, 1987)***:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2} , \tag{7.21}$$

em que ΔH^o é a entalpia padrão de formação (ou, no caso, calor de solvatação).

Se ΔH^o é negativo (reação exotérmica), então a constante de equilíbrio diminui à medida em que a temperatura do sistema aumenta. Isto implica dizer que ocorre então uma diminuição no número de moles do complexo formado à medida que a temperatura aumenta e vice-versa para $\Delta H^o > 0$ (reação endotérmica).

Integrando a Eq. (7.21) no intervalo de T igual à temperatura do sistema, até um valor de T tendendo ao infinito, tem-se:

$$\int_{K(T)}^{K(T \to \infty)} d \ln K = \int_{T}^{\infty} \frac{\Delta H^o}{RT^2} dT \quad . \tag{7.22}$$

Resolvendo a Eq. (7.22) chega-se a:

$$K = K_\infty \, exp\left(- \frac{\Delta H^o}{RT} \right) \quad , \tag{7.23}$$

em que K_∞ é a constante de equilíbrio da reação quando $T \rightarrow \infty$.

A equação de Wilson para o coeficiente de atividade de uma espécie **i** pode ser escrita como ***(Smith e Van Ness, 1987)***:

$$ln\gamma_i = 1 - ln\left(\sum_j^n x_j \Lambda_{ij}\right) - \sum_k^n \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j^n x_j \Lambda_{kj}} \qquad i = 1,...,n \qquad (7.24)$$

em que

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} exp\left(-\frac{a_{ij}}{RT}\right) \qquad (7.25)$$

Λ_{ij} = parâmetro de interação de Wilson,

v_j, v_i = volume molar dos líquidos puros **i** e **j** à temperatura T do sistema,

a_{ij} = parâmetro relacionado com a energia de interação entre as moléculas das espécies **i** e **j**. É uma constante que independe da composição e da temperatura,

n = número de espécies presentes no sistema.

Os índices da Eq. (7.24) se referem a todas as espécies do sistema e todos os somatórios são sobre todas as espécies.

Para facilitar a notação dos parâmetros da equação de Wilson, adotou-se a seguinte relação:

$$\frac{v_j}{v_i} = \alpha_{ij} \qquad , \qquad (7.26)$$

de modo que

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}^{-1} \qquad . \qquad (7.27)$$

Na equação de Wilson, $\Lambda_{ij} = 1$ e $a_{ij} = 0$, para **i = j**.

Baseando-se na Eq. (7.24), nas equações da constante de equilíbrio (7.20) e (7.23) e nas suposições do modelo de solvatação, foi elaborado um procedimento de cálculo, utilizando um programa desenvolvido neste trabalho, em código FORTRAN, para se obter o valor da pressão total de equilíbrio do sistema, através da Eq. (7.2). O próximo item apresenta uma descrição dos procedimentos de cálculo utilizando as equações envolvidas no modelo de solvatação.

7.5 – Procedimento de cálculo

De posse dos dados gerados pelo programa da pressão total (Capítulo 6) para os sistemas álcool-hidrogênio-sal e utilizando-se as equações apresentadas no item 7.4, elaborou-se um algoritmo que calcula a pressão total do sistema, através de um método de minimização da seguinte função objetivo:

$$F = \sum_{i=1}^{M} \left[\frac{\left(P_{i\,calc} - P_{i\,exp} \right)}{P_{i\,exp}} \right]^2 \tag{7.28}$$

sendo,

M = número de dados experimentais disponíveis,

P_{calc} = pressão total calculada,

P_{exp} = pressão total medida experimentalmente,

F = função objetivo.

A função objetivo a ser minimizada depende diretamente das seguintes variáveis: parâmetros da equação de Wilson (Λ_{ij}), da fração molar dos componentes na fase líquida após a solvatação (x_i) e da constante de equilíbrio da reação de formação do complexo de solvatação (K), as quais, por sua vez, são funções dos seguintes parâmetros: α_{ij}, a_{ij}, K_∞ e ΔH°. Para determinar os valores destes parâmetros de modo que a função objetivo apresentasse um valor mínimo, foi utilizado o método de ***Nelder e Mead (1965)***, também conhecido como ***"método simplex downhill"***, que requer apenas a estimativa da função não necessitando do valor de sua derivada.

Press et al. (1992) afirmam que o método de *Nelder e Mead* pode frequentemente ser o melhor método a ser utilizado se o objetivo é "ter algo funcionando rapidamente", para um problema cuja carga computacional seja pequena. Além disso possui um código compacto e conciso, com facilidade para ser implementado. Maiores detalhes deste método podem ser encontrados na referência citada neste parágrafo.

7.5.1 – Algoritmo do modelo

Antes de apresentar o algoritmo do modelo propriamente dito, faz-se uma descrição das etapas de cálculo deste algoritmo para a obtenção dos parâmetros otimizados e da função objetivo.

Supondo que os valores da temperatura de equilíbrio do sistema, frações molares (x_i^o) e número de moles iniciais dos componentes da fase líquida (n_i^o), constante de equilíbrio (K), parâmetros da equação de Wilson (Λ_{ij}) e o número de solvatação (m) sejam conhecidos, as equações (7.11) a (7.14), (7.20) e (7.24) formam um sistema a partir do qual o coeficiente de atividade do solvente e sua fração molar após a solvatação podem ser calculados. A partir destes valores, usando a condição de equilíbrio dada pela Eq. (7.2), calcula-se a pressão total do sistema. Para se calcular a fração molar do solvente após a solvatação utiliza-se um processo iterativo. Primeiro, estima-se seu valor, dentro de um intervalo admissível, definido por:

$$0 < x_1 \leq x_1^o \tag{7.29}$$

em que x_1^o é a fração molar inicial do solvente e de posse do valor do número de solvatação calcula-se n_C pela Eq. (7.11), x_3 pela Eq. (7.13) e x_C pela Eq. (7.14). Uma vez que se supôs serem conhecidos os parâmetros Λ_{ij} (i, j = 1, 2, 3, 4) os coeficientes de atividade dos componentes da fase líquida podem ser calculados pela Eq. (7.24). Das Eqs. (7.20) e (7.23), pode-se escrever que:

$$f\left(K,\Lambda_{ij},x_1\right)= K_\infty \, exp\left(-\frac{\Delta H^o}{RT}\right)-\frac{\left(x_C\gamma_C\right)^2}{\left(x_1\gamma_1\right)^m\left(x_3\gamma_3\right)}=0 \tag{7.30}$$

Através desta equação, pode-se conferir se a estimativa inicial de x_1 foi consistente ou não. Como dito anteriormente, supõe-se que os parâmetros K e Λ_{ij}'s sejam conhecidos. Estes parâmetros por sua vez dependem dos α_{ij}'s, a_{ij}'s (i, j =1,...,4), K_∞ e ΔH°, além da temperatura do sistema e da composição. Estes parâmetros dos quais dependem os primeiros passam por uma estimativa inicial. Num primeiro momento, a pressão calculada utilizando-se as frações molares e os coeficientes de atividade obtidos, difere da pressão medida experimentalmente. Portanto, novas estimativas dos parâmetros α_{ij}, a_{ij} (i, j =1,...,4), K_∞ e ΔH° são feitas, através do método de otimização de parâmetros escolhido (*Método de Nelder e Mead*), até que a função objetivo dada pela Eq. (7.28) seja minimizada de maneira satisfatória. A Fig. 7.1 apresenta o algoritmo descrito neste item.

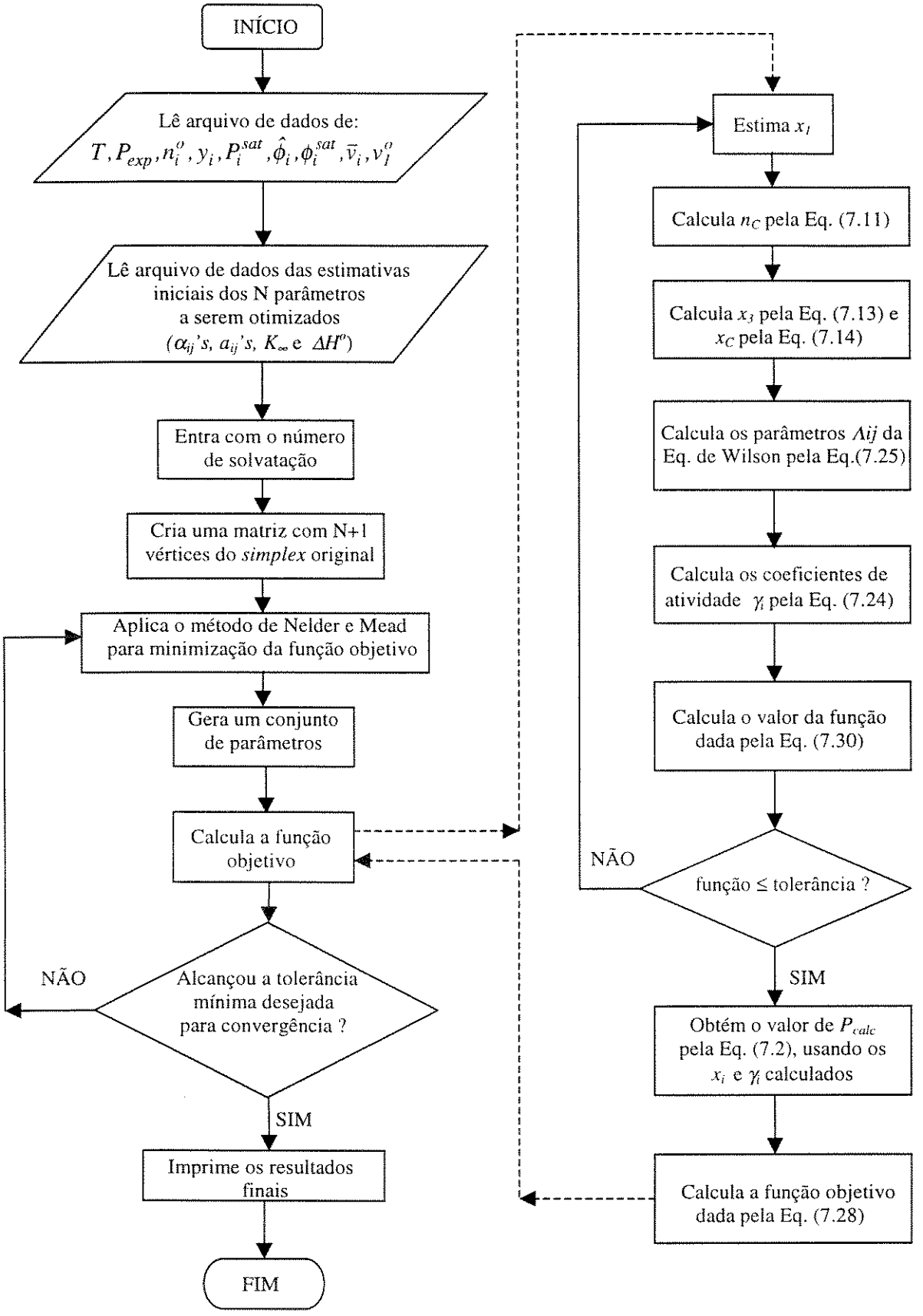


Figura 7.1 - Diagrama de blocos do algoritmo utilizado no modelo de solvatação.

7.5.2 – Simplificações utilizadas nos parâmetros do modelo

Nos sistemas em que ocorre o processo de solvatação, tem-se a presença de 4 (quatro) espécies químicas na fase líquida, conforme demonstrado pela Tabela 7.2. Neste caso, considerando a equação de Wilson e a reação de formação do complexo de solvatação, existem 34 parâmetros (16 α_{ij}'s, 16 a_{ij}'s, K_∞ e ΔH°) a serem determinados. A otimização de todos esses parâmetros é uma tarefa de grandes proporções, tornando muito difícil o cálculo computacional e também a manipulação das estimativas iniciais dos parâmetros, de modo a minimizar a função objetivo. Para facilitar esta tarefa foram adotadas algumas simplificações envolvendo os parâmetros a serem otimizados.

Conforme mencionado no item 7.4, uma das vantagens da equação de Wilson é que os parâmetros ajustáveis da equação, estimados a partir de dados binários, podem ser usados na estimativa de parâmetros multicomponentes. Uma vez que foram levantados dados experimentais dos sistemas binários álcool (1) – hidrogênio (2), foi possível obter os parâmetros α_{12}, α_{21}, a_{12} e a_{21}; através do método escolhido para otimização dos parâmetros e minimização da função objetivo. Estes parâmetros foram então aplicados aos sistemas ternários, nos quais, inicialmente, não se considerou a ocorrência do processo de solvatação.

Nestes sistemas existem 18 parâmetros (9 α_{ij}'s e 9 a_{ij}'s), relacionados às três espécies presentes na fase líquida: álcool (1), hidrogênio (2) e sal (3). Através da Eq. (7.27) e sabendo-se que $\alpha_{ij} = 1$ e $a_{ij} = 0$ para $\mathbf{i = j}$, o número de parâmetros a serem otimizados é reduzido para 9 (3 α_{ij}'s e 6 a_{ij}'s). Utilizando os valores de α_{12}, a_{12} e a_{21} obtidos dos sistemas binários, reduz-se então o número de parâmetros para 6.

Levando-se em conta a validade da hipótese de que o hidrogênio não interage com o sal dissolvido na fase líquida, equivale a dizer que o parâmetro relacionado com a energia de interação entre essas moléculas é zero; ou, em outras palavras, que: $\boldsymbol{a_{23} = a_{32} = 0}$.

Assim chega-se a um número final de 4 parâmetros a serem otimizados no sistema ternário, sem considerar a ocorrência do processo de solvatação, que são: α_{13}, α_{23}, a_{13} e a_{31}.

Finalmente para o sistema quaternário, no qual se considera a presença dos complexos de solvatação (4) na fase líquida, utilizando os valores otimizados para os sistemas binários e ternários e novamente a Eq. (7.27), tem-se que o número de parâmetros a serem otimizados é igual a 11; sendo: 3 α_{ij}'s, 6 a_{ij}'s, K_∞ e ΔH°.

Peters e Keller (1994) ao tentarem ajustar 388 dados experimentais para o sistema H_2O-LiBr, adotando o modelo de solvatação, concluíram que os parâmetros otimizados eram

praticamente insensíveis à estimativa inicial dos parâmetros da equação de Wilson que descrevem as interações entre moléculas do complexo de solvatação e o sal. Sendo assim estes parâmetros (a_{34} e a_{43}) foram considerados como sendo iguais a zero.

Como uma hipótese simplificadora do modelo para o sistema quaternário considerou-se que a observação feita por ***Peters e Keller (1994)***, também é válida para os sistemas contendo os sais utilizados neste trabalho (LiCl e KAc) e os complexos de solvatação formados com os álcoois (MetOH e EtOH). Uma outra hipótese considerada foi de que o hidrogênio também não interage com o complexo formado, a exemplo do que foi exposto anteriormente de que ele não interage com o sal. Como resultado destas simplificações tem-se que: $a_{34} = a_{43} = a_{24} = a_{42} = 0$.

Após as simplificações adotadas e utilizando os parâmetros dos sistemas binários e ternários, tem-se para o sistema quaternário, uma redução do número de parâmetros a serem otimizados para 7, que são: α_{14}, α_{24}, α_{34}, a_{14}, a_{41}, K_∞ e ΔH°.

Esta tarefa torna-se mais fácil que a inicial e também permite uma melhor avaliação da importância de cada um dos parâmetros, através de uma análise dos resultados obtidos, em função das estimativas iniciais escolhidas.

Cabe aqui ressaltar que no caso dos sistemas binários e ternários utilizaram-se programas de otimização de parâmetros semelhantes ao descrito pelo algoritmo da Fig. 7.1. A única diferença entre eles e o apresentado nesta figura é que não há necessidade de estimar a fração molar final dos componentes, uma vez que se considera que não ocorrem reações de qualquer natureza. A fração molar é mantida constante, utilizando-se os valores obtidos no programa da pressão total. Assim, no algoritmo dos sistemas binários e ternários, na coluna da direita da Fig. 7.1 não estão presentes os três primeiros e o sexto blocos de processo e nem o *"looping"* condicional para convergência da função dada pela Eq. (7.30). Os demais permanecem conforme apresentados.

7.5.3 – Estimativas iniciais dos parâmetros

Como em todo método de otimização, a estimativa inicial dos parâmetros que serão otimizados é a parte mais delicada e importante para que a função objetivo seja minimizada da melhor maneira possível.

Para os sistemas estudados, não foram encontrados dados na literatura sobre a ordem de grandeza e sinais dos parâmetros da equação de Wilson. Optou-se então por adotar valores

próximos aos apresentados por ***Peters e Keller (1994)*** como uma primeira aproximação. Eles ressaltam em seu trabalho que não é possível atribuir aos parâmetros otimizados uma simples interpretação física, principalmente porque não há sentido em falar sobre relação entre os volumes molares dos componentes no estado líquido, dada por α_{ij}, para o sal e o complexo, uma vez que estes componentes não existem como líquidos, à temperatura e pressão do sistema. Entretanto observaram que os parâmetros de interação molecular apresentavam sempre o mesmo sinal e ordem de grandeza, concluindo que este seria um indício de que moléculas de tipos diferentes sempre se atraem. Através dessa primeira aproximação foi possível otimizar todos os parâmetros necessários.

Inicialmente foi realizada a otimização dos parâmetros dos sistemas binários, para obter: α_{12}, α_{21}, a_{12} e a_{21}, para os quatro sistemas estudados (MetOH-H_2, EtOH-H_2, PropOH-H_2 e ButOH-H_2). A meta principal nessa otimização e em todas as demais que foram realizadas é obter a função objetivo de menor valor possível. Porém, outras diretrizes, que são igualmente importantes, foram respeitadas e influenciaram na estimativa inicial dos parâmetros. A primeira delas era obter valores do coeficiente de atividade do solvente (álcool) e do soluto tão próximos de 1 quanto possível, a fim de manter válida as simplificações propostas no Capítulo 4. A segunda foi tentar manter os valores da pressão calculada e experimental com uma diferença entre si que não fosse muito superior à incerteza na leitura da pressão no manômetro ($\approx$ 0,4 bar). Esta medida está ligada diretamente ao valor final da função objetivo, porém atinge cada ponto experimental separadamente, enquanto que a função objetivo se refere a um somatório. Observou-se também o conjunto de estimativas iniciais que minimizassem o desvio relativo médio entre os dados calculados e experimentais da pressão total do sistema. Finalmente, cuidou-se também para que os parâmetros α_{ij} não apresentassem valores negativos e que fosse mantida a coerência nos sinais dos a_{ij}.

Assim, independentemente de se procurar um significado físico para os parâmetros, a maior preocupação estava voltada ao objetivo de se conseguir um bom ajuste dos parâmetros, a fim correlacionar da melhor maneira possível os dados.

Algumas observações sobre as estimativas inicias dos parâmetros para os sistemas binários, são que o α_{12} foi o parâmetro de maior influência sobre o valor final da função objetivo. Mesmo valores iniciais altos convergem para valores otimizados baixos. Para valores iniciais muito elevados a função objetivo já não é mais minimizada. O parâmetro a_{12} não afeta muito o valor da função e é o mais flexível de todos. O mesmo acontece com a_{21}, porém sua flexibilidade é menor.

Estas observações são válidas para os quatro sistemas binários, variando um pouco a faixa aceitável das estimativas iniciais, em função do sistema.

Nos sistemas ternários, sem considerar a hipótese da ocorrência do processo de solvatação, procurou-se um conjunto de estimativas iniciais que respeitassem os mesmos critérios mencionados anteriormente, adotados nos sistemas binários. Entretanto, nestes sistemas, não foi possível obter parâmetros que levassem a valores de γ_2 próximos de 1. Optou-se então por cuidar para que γ_1 continuasse apresentando valores próximos da unidade e que γ_2 apresentasse valores não muito diferentes, dentro de um mesmo experimento. Não houve uma preocupação específica quanto a γ_3, a não ser que não fossem muito altos (>10).

Para os casos estudados notou-se que os parâmetros α_{13} e a_{13} eram os de maior influência, no sentido de minimizar a função objetivo, sendo que o segundo era mais importante e deve apresentar valores altos (> 3000) para que a minimização seja bem sucedida. O parâmetro α_{23} não apresentou grande influência sobre a minimização.

Para os casos dos sistemas quaternários, nos quais foi considerada a hipótese da formação do complexo de solvatação, inicialmente supôs-se que o número de solvatação era um valor constante. ***Peters e Keller (1994)*** apresentam o número de solvatação dado por uma função linear da fração molar inicial de sal na fase líquida, antes da solvatação. Entretanto, para chegar a essa expressão, eles realizaram uma série de testes, otimizando os coeficientes da equação, de modo a obter o menor desvio relativo e o menor desvio padrão entre os dados calculados e os retirados da literatura. Neste trabalho, após os cálculos considerando o número de solvatação constante (e independente da concentração inicial do sal), fez-se uma tentativa de considerá-lo como um parâmetro a ser otimizado e não mais um valor fornecido inicialmente e que permanecia fixo enquanto os demais eram otimizados.

Embora ele seja uma função dos componentes do sistema, mais que um parâmetro de ajuste propriamente dito, sua inclusão nos parâmetros que devem ser otimizados, traz algumas vantagens. É possível atribuir um significado físico a ele (enquanto aos demais isso é um pouco mais difícil), analisando o número de moléculas de solvente "gastas" para solvatar o íon. Isto permite verificar a influência do tamanho dos íons e da molécula de solvente.

Outra questão importante é que quando se otimizavam parâmetros mantendo o número de solvatação (m) fixo, por exemplo atribuindo-lhe o valor 2, obtinha-se um determinado valor para a função objetivo e para os parâmetros otimizados. Aumentando-se o valor de m, mantendo-se as mesmas estimativas iniciais, observou-se que a minimização era tanto pior quanto maior o m e vice-versa. Assim, o correto seria utilizar estimativas iniciais diferentes,

para cada valor de m, de modo a obter o mesmo valor para a função objetivo, o que acarretaria diferentes valores para os parâmetros otimizados, mesmo que essas diferenças fossem pequenas.

A questão então é: qual o melhor valor de m, a partir do qual seriam ajustados os parâmetros ? Como não existem indicativos do melhor valor, nem se conhecem referências que permitam estimá-lo, optou-se por incluí-lo na lista de parâmetros a serem ajustados, ao invés de fixar um valor sem uma base científica comprovada.

Não se tentou expressar o número de solvatação por uma equação que o relacionasse com a fração molar inicial de sal na fase líquida porque, nesse caso, seriam necessários no mínimo mais dois parâmetros para serem otimizados e o trabalho para tal seria mais complicado.

Sendo assim, nos casos de sistemas quaternários, foram oito os parâmetros otimizados: os sete mencionados no item 7.5.2, acrescidos do número de solvatação. No algoritmo apresentado na Fig. 7.1, a única alteração necessária, com relação ao caso em que se entra com o valor de m, considerando-o fixo, é suprimir o bloco de entrada do valor e adicionar a variável m no bloco imediatamente superior, que contém o arquivo dos parâmetros a serem otimizados.

Os critérios adotados para o conjunto de estimativas iniciais foram os mesmos mencionados anteriormente:

- minimizar a função objetivo;
- tornar γ_1 tão próximo de 1 quanto possível e γ_2 com valores aproximados dentro de um mesmo conjunto de dados, relativos a um determinado experimento. Quanto aos demais - γ_3 e γ_4 - não houve uma preocupação maior em controlar a faixa dos valores obtidos;
- evitar valores negativos para os α_{ij};
- manter a coerência dos sinais dos a_{ij}; e
- analisar os desvios relativos médios, procurando minimizá-los.

Para os quatro sistemas analisados, notou-se em relação às estimativas iniciais dos parâmetros, que de uma maneira geral, não pode ser atribuído valores maiores que 0,2 a K_∞; que α_{14} é o parâmetro de maior influência, juntamente com a_{14}, e que a este deve ser atribuído valores iniciais grandes (> 3000), no sentido de minimizar melhor a função objetivo. Foi observado também que mesmo atribuindo valores negativos ao ΔH^o da reação de solvatação, o parâmetro otimizado convergia para valores positivos. Os α_{34} e α_{24} não têm muita

influência sobre o valor final da função objetivo e que $\mathbf{a_{41}}$ também influencia apenas levemente.

No próximo item são apresentados os resultados obtidos na otimização dos parâmetros dos sistemas binários, ternários e quaternários, bem como os valores dos coeficientes de atividade calculados pela equação de Wilson, utilizando os parâmetros otimizados e os dados do Capítulo 6.

7.6 – Resultados: análise e discussões

Neste item são apresentados os resultados obtidos utilizando o programa **SOLVATA** (Apêndice G) desenvolvido a partir do algoritmo apresentado na Fig. 7.1. Estes resultados incluem os parâmetros otimizados da equação de Wilson para o cálculo do coeficiente de atividade, a pressão calculada e também a nova composição da fase líquida, nos casos em que se considera a hipótese da ocorrência do processo de solvatação. Inicialmente são apresentados os dados para os sistemas binários, seguidos dos ternários (sem solvatação), encerrando com os resultados para os sistemas quaternários, que contêm o complexo de solvatação.

Os dados retirados do Capítulo 6, aqui utilizados no procedimento de minimização da função objetivo são todos dados experimentais, não tendo sido usados os dados obtidos pelo ajuste por um polinômio do terceiro grau. Os dados de um mesmo sistema foram todos reunidos em um só conjunto de dados, uma vez que os parâmetros dizem respeito aos componentes do sistema e suas interações. Sendo assim, independentemente da quantidade de moles de cada componente, em cada experimento, o importante é que o modelo consiga ajustar os parâmetros de modo a satisfazer, da melhor maneira possível, todos os dados experimentais obtidos, de forma a reproduzi-los adequadamente.

7.6.1 – Parâmetros da equação de Wilson: sistemas binários

Utilizando os dados apresentados no Capítulo 6, tais como frações molares dos componentes em ambas as fases do sistema, temperatura e pressão de equilíbrio e outras grandezas que não foram apresentadas no capítulo mencionado, mas que foram calculadas pelo programa do método da pressão total e que são necessárias nos cálculos deste capítulo; foi possível obter o conjunto dos parâmetros da equação de Wilson dos quatro sistemas binários, hidrogênio-álcool, estudados neste trabalho.

As grandezas calculadas pelo programa da pressão total utilizadas neste capítulo são: coeficiente de fugacidade do álcool na fase vapor, coeficiente de fugacidade do álcool puro à sua pressão de saturação, pressão de saturação do solvente puro à temperatura do sistema e volume molar do solvente puro à pressão e temperatura do sistema (utilizado no cálculo do fator de correção de Poynting – FCP - para o solvente). Através delas e do programa **WILBIN** (Apêndice G) foram ajustados os parâmetros da equação de Wilson, necessários para se calcular o coeficiente de atividade dos componentes da fase líquida.

As Tabelas 7.3 a 7.6 apresentam os resultados dos quatro sistemas binários estudados, com os valores da pressão total do sistema, calculada pela Eq. 7.2, utilizando as grandezas extraídas do programa da pressão total e os valores do coeficiente de atividade, calculados pela equação de Wilson, através dos parâmetros otimizados, usando os dados experimentais dos sistemas. A Tabela 7.7 mostra os valores da pressão calculada (P_{calc}) e da pressão medida experimentalmente (P_{exp}), bem como os desvios relativos (definido pela Eq. 7.31), para cada um dos quatro sistemas, a fim de verificar se o cálculo do coeficiente de atividade pelos parâmetros ajustados do modelo de Wilson foi satisfatório. Nesta tabela os valores da pressão são apresentados com duas casas decimais, a fim de melhor averiguar a diferença entre eles.

$$d(\%) = \left(\frac{P_{calc} - P_{exp}}{P_{exp}} \right) 100 \quad . \tag{7.31}$$

A Tabela 7.8 contém os parâmetros ajustados desse modelo, obtidos neste trabalho. Eles foram utilizados no ajuste dos parâmetros dos sistemas ternários, conforme mencionado anteriormente. Os resultados desses sistemas são apresentados no item seguinte. Nele e nos demais, os resultados estão dispostos em dois blocos, representando os dois experimentos realizados (quando for o caso), em ordem crescente de temperatura e pressão. Para diferenciar um experimento do outro os dados estão separados por uma linha tracejada. Comparações com as tabelas apresentadas no Capítulo 6 também permitem diferenciar os experimentos.

Tabela 7.3 – Grandezas termodinâmicas do sistema metanol-hidrogênio.

T (K)	P_{calc} (bar)	x_1	y_1	ϕ_1^{sat}	$\hat{\phi}_1^V$	P_1^{sat} (bar)	FCP	γ_1	γ_2
323,75	47,9	0,9884	0,0150	0,9885	0,8358	0,57	1,077	1,0000	1,0124
347,55	50,1	0,9842	0,0365	0,9759	0,8373	1,48	1,077	1,0000	1,0113
372,45	54,2	0,9800	0,0786	0,9541	0,8187	3,46	1,079	1,0000	1,0103
373,95	55,1	0,9799	0,0814	0,9525	0,8162	3,63	1,080	1,0000	1,0102
385,35	58,4	0,9781	0,1092	0,9388	0,7998	5,13	1,082	1,0000	1,0098
400,65	64,4	0,9755	0,1543	0,9169	0,7708	7,88	1,087	1,0000	1,0093
415,15	68,6	0,9719	0,2124	0,8923	0,7419	11,46	1,088	1,0000	1,0088
424,55	74,5	0,9698	0,2499	0,8743	0,7171	14,41	1,093	1,0000	1,0085
437,45	80,3	0,9659	0,3152	0,8471	0,6853	19,37	1,094	1,0000	1,0081
450,75	88,9	0,9612	0,3860	0,8164	0,6485	25,81	1,099	1,0000	1,0077
460,65	96,8	0,9569	0,4406	0,7917	0,6194	31,60	1,103	1,0000	1,0074
476,55	109,8	0,9475	0,5357	0,7495	0,5749	42,99	1,108	1,0000	1,0070
324,65	45,3	0,9880	0,0162	0,9882	0,8420	0,59	1,073	1,0000	1,0124
348,15	47,7	0,9839	0,0387	0,9754	0,8420	1,51	1,073	1,0000	1,0113
358,45	50,0	0,9826	0,0534	0,9675	0,8349	2,18	1,075	1,0000	1,0108
374,15	53,9	0,9805	0,0833	0,9523	0,8179	3,65	1,078	1,0000	1,0102
395,75	60,0	0,9767	0,1429	0,9244	0,7843	6,89	1,082	1,0000	1,0094
414,45	67,3	0,9729	0,2122	0,8935	0,7449	11,27	1,086	1,0000	1,0088
425,25	72,0	0,9702	0,2607	0,8729	0,7194	14,65	1,088	1,0000	1,0085
438,85	78,0	0,9661	0,3317	0,8440	0,6859	19,98	1,090	1,0000	1,0081
448,55	83,8	0,9629	0,3850	0,8216	0,6597	24,64	1,092	1,0000	1,0078
458,95	91,1	0,9588	0,4446	0,7961	0,6307	30,54	1,095	1,0000	1,0075
475,25	104,4	0,9502	0,5410	0,7530	0,5848	41,95	1,101	1,0000	1,0070

Tabela 7.4 – Grandezas termodinâmicas do sistema etanol-hidrogênio.

T (K)	P_{calc} (bar)	x_1	y_1	ϕ_1^{sat}	$\hat{\phi}_1^V$	P_1^{sat} (bar)	FCP	γ_1	γ_2
324,15	37,2	0,9823	0,0103	0,9914	0,8568	0,31	1,087	1,0000	1,0462
347,65	39,0	0,9763	0,0271	0,9804	0,8574	0,87	1,087	1,0000	1,0388
375,25	42,6	0,9698	0,0687	0,9570	0,8355	2,42	1,090	1,0000	1,0314
395,75	47,1	0,9658	0,1208	0,9306	0,8017	4,64	1,094	1,0001	1,0268
411,15	51,0	0,9620	0,1747	0,9054	0,7685	7,17	1,096	1,0001	1,0236
426,45	55,7	0,9574	0,2413	0,8758	0,7301	10,65	1,099	1,0001	1,0207
438,15	61,0	0,9548	0,2977	0,8503	0,6961	14,10	1,104	1,0001	1,0187
449,85	66,9	0,9515	0,3600	0,8226	0,6604	18,34	1,108	1,0001	1,0167
463,35	74,0	0,9450	0,4397	0,7881	0,6202	24,38	1,112	1,0001	1,0145
476,45	82,4	0,9371	0,5192	0,7526	0,5811	31,59	1,116	1,0001	1,0124
326,75	45,0	0,9796	0,0100	0,9905	0,8351	0,35	1,106	1,0000	1,0450
352,55	46,3	0,9731	0,0286	0,9772	0,8397	1,06	1,104	1,0000	1,0371
373,75	47,7	0,9674	0,0596	0,9586	0,8269	2,30	1,102	1,0001	1,0315
400,15	53,1	0,9614	0,1242	0,9239	0,7845	5,27	1,106	1,0001	1,0256
415,45	59,3	0,9581	0,1738	0,8975	0,7468	8,04	1,113	1,0001	1,0226
432,65	67,6	0,9531	0,2423	0,8626	0,6976	12,38	1,123	1,0001	1,0194
449,35	74,5	0,9460	0,3290	0,8238	0,6499	18,14	1,126	1,0001	1,0165
463,55	82,6	0,9384	0,4089	0,7876	0,6060	24,48	1,132	1,0001	1,0141
475,75	90,3	0,9296	0,4824	0,7545	0,5698	31,16	1,136	1,0001	1,0122

Tabela 7.5 – Grandezas termodinâmicas do sistema propanol-hidrogênio.

T (K)	P_{calc} (bar)	x_1	y_1	ϕ_1^{sat}	$\hat{\phi}_1^V$	P_1^{sat} (bar)	FCP	γ_1	γ_2
328,15	38,8	0,9809	0,0053	0,9944	0,8481	0,16	1,117	1,0000	0,9941
353,65	42,4	0,9787	0,0156	0,9851	0,8505	0,52	1,123	1,0000	0,9906
377,15	47,1	0,9766	0,0356	0,9691	0,8360	1,31	1,131	1,0000	0,9879
401,95	49,9	0,9672	0,0764	0,9424	0,8067	2,98	1,131	1,0000	0,9856
425,35	55,1	0,9601	0,1373	0,9070	0,7583	5,79	1,137	1,0000	0,9837
439,45	59,4	0,9562	0,1854	0,8810	0,7207	8,25	1,142	1,0000	0,9828
451,65	63,3	0,9514	0,2355	0,8560	0,6861	10,96	1,146	1,0000	0,9820
462,25	67,7	0,9476	0,2835	0,8326	0,6531	13,81	1,151	0,9999	0,9815
474,55	73,4	0,9422	0,3454	0,8037	0,6137	17,77	1,156	0,9999	0,9809
488,65	79,3	0,9321	0,4256	0,7689	0,5724	23,27	1,159	0,9999	0,9805
500,15	86,0	0,9233	0,4922	0,7394	0,5373	28,60	1,165	0,9999	0,9802
338,35	44,3	0,9786	0,0077	0,9915	0,8369	0,26	1,132	1,0000	0,9926
348,35	46,3	0,9777	0,0116	0,9876	0,8371	0,41	1,136	1,0000	0,9913
363,65	49,5	0,9743	0,0208	0,9793	0,8355	0,79	1,142	1,0000	0,9895
374,35	51,1	0,9723	0,0301	0,9715	0,8287	1,18	1,144	1,0000	0,9883
387,85	54,3	0,9695	0,0459	0,9589	0,8148	1,90	1,150	1,0000	0,9869
402,65	57,6	0,9656	0,0701	0,9415	0,7928	3,05	1,154	1,0000	0,9856
412,45	59,8	0,9626	0,0908	0,9277	0,7745	4,07	1,157	1,0000	0,9848
423,45	62,9	0,9593	0,1183	0,9102	0,7495	5,50	1,161	1,0000	0,9839
433,15	65,8	0,9559	0,1473	0,8930	0,7250	7,07	1,165	1,0000	0,9833
452,75	73,0	0,9481	0,2186	0,8536	0,6683	11,23	1,174	0,9999	0,9821
463,45	76,6	0,9423	0,2671	0,8298	0,6365	14,17	1,176	0,9999	0,9816
475,05	81,3	0,9354	0,3253	0,8025	0,6006	17,94	1,179	0,9999	0,9811
486,55	86,8	0,9273	0,3881	0,7742	0,5648	22,38	1,184	0,9999	0,9808
494,75	90,3	0,9200	0,4362	0,7534	0,5417	25,99	1,185	0,9998	0,9807
504,15	96,1	0,9099	0,4891	0,7290	0,5146	30,65	1,190	0,9998	0,9806
513,55	101,8	0,8948	0,5350	0,7043	0,4957	35,89	1,194	0,9997	0,9808

Tabela 7.6 – Grandezas termodinâmicas do sistema butanol-hidrogênio.

T (K)	P_{calc} (bar)	x_1	y_1	ϕ_1^{sat}	$\hat{\phi}_1^V$	P_1^{sat} (bar)	FCP	γ_1	γ_2
349,35	41,0	0,9673	0,0057	0,9928	0,8486	0,18	1,148	1,0000	1,0085
368,75	44,4	0,9640	0,0125	0,9854	0,8507	0,43	1,155	1,0000	1,0079
373,15	45,7	0,9633	0,0147	0,9831	0,8498	0,52	1,159	1,0000	1,0077
399,65	51,3	0,9597	0,0349	0,9638	0,8295	1,37	1,172	1,0000	1,0070
421,55	54,2	0,9519	0,0653	0,9395	0,8006	2,70	1,175	1,0000	1,0063
452,15	61,4	0,9416	0,1331	0,8926	0,7326	6,01	1,186	1,0000	1,0056
472,55	66,5	0,9320	0,1994	0,8540	0,6776	9,48	1,191	1,0000	1,0051
497,95	76,3	0,9180	0,3021	0,7994	0,5996	15,62	1,205	1,0000	1,0046
512,55	81,7	0,9062	0,3725	0,7658	0,5581	20,24	1,210	1,0000	1,0042
524,85	88,2	0,8936	0,4314	0,7365	0,5234	24,83	1,218	1,0001	1,0039

Comparando-se os resultados apresentados nas Tabelas 7.3 a 7.6 com aqueles mostrados no Capítulo 6, item 6.2, verifica-se que nem todos os pontos experimentais foram utilizados no procedimento de ajuste dos parâmetros. Verificou-se que a eliminação de alguns pontos tornava o ajuste muito mais eficiente e por isso optou-se por desprezar estes pontos. Também nos sistemas ternários alguns pontos foram eliminados, bastando comparar as tabelas aqui mostradas com as do item 6.3 para saber quais foram estes pontos.

Em seguida são apresentados valores da pressão calculada e da experimental e os desvios relativos entre elas, calculado pela Eq. 7.31. Verifica-se que para apenas quatro pontos (dois para o sistema butanol-hidrogênio e dois para propanol-hidrogênio), foram obtidos desvios absolutos maiores que a incerteza na medida da pressão (≅ 0,4 bar). Este fato pode ser atribuído, no caso do sistema ButOH-H_2, ao pequeno número de dados experimentais, uma vez que o primeiro experimento desse sistema não foi considerado. Com isso, o ajuste dos parâmetros fica um pouco prejudicado. No caso do sistema PropOH-H_2, não há uma razão aparente, a não ser a falha do ajuste a pressões mais baixas. Nos demais sistemas (MetOH-H_2 e EtOH-H_2), o ajuste foi considerado muito bom, tendo sido obtidos desvios relativos muito baixos (< 0,7 %).

Tabela 7.7 – Comparação entre a pressão calculada e a pressão experimental para os sistemas binários estudados.

Sistema MetOH-H_2			Sistema EtOH-H_2			Sistema PropOH-H_2			Sistema ButOH-H_2		
P_{calc} (bar)	P_{exp} (bar)	d (%)	P_{calc} (bar)	P_{exp} (bar)	d (%)	P_{calc} (bar)	P_{exp} (bar)	d (%)	P_{calc} (bar)	P_{exp} (bar)	d (%)
45,31	45,60	-0,634	37,19	37,00	0,505	38,78	38,40	1,001	41,01	42,00	-2,346
47,72	47,80	-0,161	38,96	39,10	-0,356	42,42	42,50	-0,190	44,37	44,90	-1,175
47,85	47,80	0,115	42,64	42,80	-0,377	44,33	44,90	-1,281	45,68	45,60	0,185
49,97	50,00	-0,066	44,97	44,90	0,155	46,32	47,10	-1,664	51,29	51,40	-0,221
50,10	50,00	0,205	46,33	46,40	-0,158	47,11	47,10	0,031	54,25	54,30	-0,094
53,92	53,90	0,041	47,10	47,10	-0,008	49,53	49,20	0,677	61,44	61,50	-0,101
54,24	54,30	-0,115	47,69	47,80	-0,238	49,86	50,00	-0,271	66,53	66,50	0,044
55,07	55,00	0,120	51,00	51,00	0,000	51,12	51,40	-0,549	76,27	76,30	-0,043
58,37	58,30	0,113	53,13	53,20	-0,124	54,29	54,30	-0,020	81,72	81,70	0,027
60,04	60,00	0,061	55,72	55,70	0,033	55,05	55,00	0,100	88,15	88,20	-0,054
64,41	64,40	0,017	59,31	59,40	-0,148	57,59	57,50	0,153			
67,31	67,30	0,016	60,97	61,00	-0,054	59,40	59,40	0,000			
68,61	68,60	0,011	66,91	66,90	0,022	59,79	59,70	0,147			
71,99	72,00	-0,010	67,61	67,60	0,016	62,89	62,90	-0,023			
74,50	74,50	0,000	74,03	74,00	0,045	63,28	63,30	-0,029			
78,05	78,10	-0,070	74,46	74,50	-0,049	65,82	65,80	0,028			
80,30	80,30	0,000	82,44	82,40	0,053	67,70	67,70	0,000			
83,83	83,80	0,039	82,65	82,60	0,058	73,01	73,00	0,015			
88,90	88,90	0,000	90,33	90,30	0,028	73,41	73,40	0,010			
91,06	91,10	-0,048				76,64	76,60	0,053			
96,76	96,80	-0,042				79,34	79,30	0,055			
104,41	104,40	0,007				81,29	81,30	-0,014			
109,83	109,80	0,027				85,98	86,00	-0,026			
						86,75	86,70	0,059			
						90,30	90,30	0,000			
						96,09	96,10	-0,008			
						101,82	101,90	-0,079			

Tabela 7.8 – Parâmetros ajustados da equação de Wilson para os sistemas binários álcool-hidrogênio.

Parâmetros	Sistemas			
	MetOH-H_2	EtOH-H_2	PropOH-H_2	ButOH-H_2
α_{12}	1,0846	1,3729	1,3796	1,0816
α_{21}	0,9220	0,7284	0,7248	0,9246
a_{12} (J/gmol)	29,5804	181,6955	94,6807	30,2851
a_{21} (J/gmol)	9,8601	36,3391	13,5258	3,2448

Analisando a Tabela 7.8 verifica-se que para o primeiro parâmetro (α_{12}) foi possível obter valores não somente da mesma ordem de grandeza, mas também muito próximos e que todos os a_{ij} apresentaram o sinal positivo. Embora não se possa atribuir um significado físico direto a estes parâmetros, sendo eles encarados apenas como parâmetros ajustados, pode-se concluir pelo seu comportamento, que as interações entre as moléculas dos componentes do sistema, na fase líquida, são de mesma natureza.

O ajuste para os sistemas binários foi considerado muito satisfatório, tendo sido possível manter o valor do coeficiente de atividade do solvente praticamente igual a 1, de acordo com a normalização feita pela convenção simétrica, para este componente. O mesmo foi possível em relação ao soluto, no caso porém, considerada a convenção assimétrica. Assim, foi possível calcular pressões que, em sua maioria, não diferenciam da pressão experimental de valores absolutos que vão além da incerteza na medida feita no manômetro.

Os parâmetros aqui obtidos foram utilizados no ajuste dos parâmetros dos sistemas ternários, contendo sais, os quais são apresentados em seguida.

7.6.2 – Parâmetros da equação de Wilson: sistemas ternários

Assim como no item anterior, também neste foram utilizados os dados apresentados no Capítulo 6 para os sistemas contendo eletrólitos: MetOH-H_2-KAc, MetOH-H_2-LiCl, EtOH-H_2-KAc e EtOH-H_2-LiCl. Através deles e das demais grandezas termodinâmicas calculadas pelo programa da pressão total, foi possível obter o conjunto dos parâmetros da equação de Wilson desse quatro sistemas.

Vale lembrar que este passo foi realizado sem considerar a hipótese da ocorrência do processo de solvatação e, portanto, as frações molares utilizadas no ajuste dos parâmetros são as mesmas apresentadas nos resultados do Capítulo 6, sem nenhuma alteração.

As Tabelas 7.9 a 7.12 apresentam os dados obtidos pelo programa **WILTER** (Apêndice G), desenvolvido para ajustar os parâmetros da equação de Wilson para os sistemas ternários estudados. A Tabela 7.13 mostra os valores da pressão calculada (P_{calc}) e da pressão medida experimentalmente (P_{exp}), bem como os desvios relativos, para cada um dos quatro sistemas. Finalmente, encerrando este item, a Tabela 7.14 apresenta os valores dos parâmetros ajustados.

Tabela 7.9 – Grandezas termodinâmicas do sistema MetOH-H_2-LiCl.

T (K)	P_{calc} (bar)	x_1	y_1	ϕ_1^{sat}	$\hat{\phi}_1^V$	P_1^{sat} (bar)	FCP	γ_1	γ_2	γ_3
333,75	47,0	0,9171	0,0230	0,9840	0,8420	0,87	1,074	1,080	0,467	8,035
345,45	47,8	0,9150	0,0353	0,9773	0,8419	1,37	1,074	1,081	0,471	7,363
358,35	49,8	0,9133	0,0536	0,9676	0,8346	2,17	1,075	1,081	0,475	6,668
375,65	53,5	0,9108	0,0883	0,9506	0,8168	3,83	1,077	1,081	0,482	5,771
384,45	55,6	0,9095	0,1112	0,9400	0,8044	4,99	1,078	1,081	0,486	5,341
398,35	59,6	0,9072	0,1552	0,9205	0,7804	7,40	1,080	1,082	0,491	4,697
407,75	62,1	0,9054	0,1921	0,9053	0,7624	9,50	1,081	1,081	0,496	4,279
424,25	68,3	0,9019	0,2669	0,8749	0,7253	14,30	1,083	1,082	0,504	3,619
434,15	72,9	0,8997	0,3174	0,8543	0,7005	17,99	1,085	1,081	0,509	3,262
443,55	77,0	0,8972	0,3725	0,8334	0,6774	22,15	1,085	1,081	0,515	2,945
454,95	84,5	0,8941	0,4375	0,8061	0,6456	28,16	1,088	1,081	0,522	2,597
460,25	88,0	0,8924	0,4702	0,7928	0,6312	31,35	1,089	1,081	0,525	2,445
469,55	93,9	0,8891	0,5308	0,7685	0,6072	37,64	1,090	1,080	0,532	2,195
470,45	95,0	0,8888	0,5351	0,7661	0,6041	38,29	1,090	1,080	0,533	2,172
479,85	102,5	0,8848	0,5944	0,7403	0,5794	45,71	1,092	1,080	0,541	1,941
487,85	108,6	0,8806	0,6455	0,7176	0,5616	52,87	1,092	1,080	0,551	1,757
335,15	48,9	0,9139	0,0235	0,9833	0,8386	0,92	1,077	1,082	0,469	7,806
348,35	49,8	0,9117	0,0378	0,9753	0,8373	1,52	1,076	1,082	0,474	7,074
360,65	51,4	0,9097	0,0564	0,9656	0,8310	2,35	1,077	1,083	0,478	6,414
375,75	55,8	0,9080	0,0855	0,9505	0,8131	3,84	1,081	1,083	0,484	5,670
388,95	58,6	0,9057	0,1210	0,9341	0,7948	5,69	1,082	1,083	0,489	5,032
399,45	61,6	0,9038	0,1554	0,9188	0,7766	7,63	1,083	1,083	0,494	4,557
409,35	64,4	0,9018	0,1939	0,9026	0,7572	9,90	1,084	1,083	0,499	4,138
426,65	71,7	0,8982	0,2710	0,8700	0,7170	15,14	1,087	1,083	0,507	3,467

Tabela 7.10 – Grandezas termodinâmicas do sistema MetOH-H_2-KAc.

T (K)	P_{calc} (bar)	x_1	y_1	ϕ_1^{sat}	$\hat{\phi}_1^V$	P_1^{sat} (bar)	FCP	γ_1	γ_2	γ_3
305,35	48,3	0,9650	0,0065	0,9942	0,8157	0,24	1,081	1,030	0,413	9,664
323,25	49,5	0,9607	0,0144	0,9887	0,8318	0,56	1,080	1,032	0,418	7,098
339,15	50,6	0,9578	0,0265	0,9811	0,8351	1,07	1,080	1,033	0,422	5,459
347,65	52,3	0,9566	0,0354	0,9758	0,8327	1,48	1,081	1,033	0,423	4,766
363,35	53,8	0,9534	0,0593	0,9632	0,8258	2,57	1,080	1,034	0,428	3,625
374,65	58,3	0,9524	0,0798	0,9517	0,8106	3,71	1,085	1,034	0,430	3,050
386,05	61,9	0,9506	0,1068	0,9379	0,7939	5,23	1,088	1,034	0,432	2,514
397,05	64,9	0,9483	0,1399	0,9225	0,7760	7,14	1,089	1,035	0,436	2,069
410,75	69,7	0,9452	0,1892	0,9001	0,7488	10,26	1,091	1,036	0,440	1,615
426,35	76,3	0,9413	0,2570	0,8707	0,7128	15,03	1,095	1,037	0,444	1,205
436,15	79,7	0,9382	0,3097	0,8500	0,6905	18,82	1,094	1,038	0,448	0,991
310,35	43,7	0,9639	0,0090	0,9929	0,8357	0,31	1,072	1,033	0,357	8,311
322,95	44,3	0,9613	0,0155	0,9888	0,8438	0,55	1,071	1,034	0,360	6,815
338,25	45,0	0,9582	0,0284	0,9816	0,8482	1,04	1,070	1,036	0,364	5,332
352,75	48,3	0,9569	0,0456	0,9721	0,8400	1,79	1,073	1,036	0,367	4,320
362,85	50,3	0,9556	0,0620	0,9637	0,8317	2,53	1,075	1,036	0,370	3,718
376,05	53,5	0,9539	0,0896	0,9501	0,8163	3,87	1,077	1,036	0,372	3,025
388,75	56,5	0,9516	0,1247	0,9343	0,7980	5,66	1,078	1,037	0,376	2,468
402,95	61,3	0,9492	0,1724	0,9133	0,7712	8,38	1,081	1,037	0,379	1,960
412,95	65,2	0,9474	0,2119	0,8962	0,7493	10,85	1,083	1,037	0,382	1,665
424,05	69,3	0,9447	0,2643	0,8753	0,7242	14,24	1,085	1,038	0,385	1,375
438,55	76,9	0,9412	0,3380	0,8447	0,6864	19,85	1,088	1,039	0,390	1,072
450,65	84,3	0,9376	0,4065	0,8166	0,6534	25,76	1,091	1,040	0,394	0,864
458,25	89,1	0,9350	0,4532	0,7978	0,6328	30,11	1,093	1,041	0,397	0,750
466,55	95,4	0,9318	0,5042	0,7764	0,6094	35,51	1,095	1,042	0,401	0,639
476,75	104,4	0,9270	0,5671	0,7489	0,5802	43,15	1,099	1,044	0,407	0,517
322,75	42,5	0,9435	0,0160	0,9889	0,8495	0,55	1,068	1,053	0,270	4,756
339,45	43,4	0,9408	0,0306	0,9810	0,8517	1,09	1,067	1,053	0,275	3,774
346,85	44,7	0,9401	0,0392	0,9763	0,8481	1,44	1,068	1,053	0,277	3,430
357,95	46,8	0,9389	0,0557	0,9679	0,8404	2,14	1,070	1,053	0,279	2,954
373,05	50,5	0,9371	0,0856	0,9535	0,8239	3,53	1,073	1,052	0,283	2,414
383,65	53,3	0,9358	0,1127	0,9410	0,8085	4,88	1,075	1,052	0,285	2,085
401,25	58,3	0,9329	0,1710	0,9160	0,7773	8,01	1,077	1,052	0,290	1,631
409,05	61,8	0,9318	0,1998	0,9031	0,7596	9,82	1,080	1,051	0,292	1,467
427,05	67,6	0,9276	0,2876	0,8692	0,7199	15,28	1,080	1,051	0,297	1,129
435,75	71,9	0,9256	0,3333	0,8509	0,6975	18,65	1,082	1,051	0,300	0,996
441,65	75,5	0,9243	0,3647	0,8377	0,6811	21,25	1,084	1,051	0,302	0,916
451,65	80,9	0,9214	0,4250	0,8142	0,6548	26,30	1,085	1,051	0,305	0,790
458,95	85,9	0,9192	0,4688	0,7961	0,6342	30,54	1,087	1,051	0,308	0,709
474,55	97,6	0,9134	0,5678	0,7549	0,5910	41,40	1,090	1,052	0,315	0,555

Tabela 7.11 – Grandezas termodinâmicas do sistema EtOH-H_2-KAc.

T (K)	P_{calc} (bar)	x_1	y_1	ϕ_1^{sat}	$\hat{\phi}_1^V$	P_1^{sat} (bar)	FCP	γ_1	γ_2	γ_3
336,25	44,5	0,9469	0,0155	0,9866	0,8402	0,54	1,103	1,043	0,435	4,973
346,95	45,2	0,9440	0,0238	0,9809	0,8418	0,85	1,102	1,044	0,439	4,166
357,35	46,9	0,9424	0,0345	0,9737	0,8365	1,28	1,104	1,044	0,444	3,546
375,25	50,6	0,9397	0,0608	0,9570	0,8179	2,42	1,108	1,043	0,451	2,671
383,25	52,8	0,9384	0,0763	0,9477	0,8058	3,15	1,111	1,043	0,454	2,347
397,05	55,8	0,9351	0,1114	0,9287	0,7820	4,82	1,113	1,043	0,460	1,854
405,05	58,2	0,9334	0,1355	0,9160	0,7644	6,06	1,116	1,043	0,464	1,620
433,95	68,6	0,9253	0,2523	0,8597	0,6879	12,77	1,124	1,043	0,480	0,976
450,15	75,8	0,9193	0,3388	0,8219	0,6389	18,46	1,129	1,043	0,490	0,726
458,65	80,2	0,9155	0,3896	0,8004	0,6123	22,13	1,131	1,043	0,495	0,619
474,25	90,0	0,9074	0,4891	0,7587	0,5618	30,27	1,137	1,044	0,508	0,456
489,25	101,6	0,8959	0,5885	0,7162	0,5150	40,10	1,145	1,045	0,526	0,327
498,25	109,9	0,8839	0,6382	0,6898	0,4940	47,07	1,152	1,048	0,546	0,250
339,25	40,6	0,9629	0,0187	0,9852	0,8518	0,61	1,093	1,023	0,598	7,395
349,55	41,9	0,9610	0,0278	0,9792	0,8498	0,94	1,094	1,023	0,601	6,147
358,15	44,0	0,9600	0,0373	0,9730	0,8437	1,32	1,097	1,023	0,602	5,311
368,05	45,3	0,9581	0,0519	0,9644	0,8355	1,89	1,098	1,024	0,606	4,430
382,05	48,4	0,9559	0,0784	0,9492	0,8163	3,03	1,101	1,024	0,609	3,425
388,55	50,3	0,9549	0,0935	0,9408	0,8049	3,73	1,104	1,024	0,611	3,035
401,65	53,6	0,9520	0,1311	0,9215	0,7794	5,51	1,107	1,025	0,616	2,344
414,65	57,7	0,9489	0,1772	0,8990	0,7488	7,88	1,110	1,025	0,620	1,797
424,85	60,9	0,9460	0,2207	0,8791	0,7225	10,24	1,112	1,026	0,624	1,449
438,05	66,0	0,9418	0,2852	0,8506	0,6852	14,06	1,115	1,026	0,630	1,088
445,05	69,0	0,9392	0,3235	0,8342	0,6647	16,50	1,117	1,027	0,633	0,930
455,95	74,8	0,9350	0,3853	0,8073	0,6307	20,91	1,121	1,028	0,639	0,726
464,45	79,6	0,9309	0,4378	0,7852	0,6044	24,93	1,124	1,028	0,644	0,592
473,85	85,9	0,9257	0,4969	0,7598	0,5746	30,04	1,128	1,029	0,651	0,468
490,55	98,0	0,9118	0,6036	0,7124	0,5276	41,05	1,134	1,032	0,670	0,286
497,25	107,1	0,9017	0,6321	0,6927	0,5055	46,25	1,147	1,034	0,683	0,218

Tabela 7.12 – Grandezas termodinâmicas do sistema EtOH-H_2-LiCl.

T (K)	P_{calc} (bar)	x_1	y_1	ϕ_1^{sat}	$\hat{\phi}_1^V$	P_1^{sat} (bar)	FCP	γ_1	γ_2	γ_3
310,15	44,3	0,9334	0,0045	0,9952	0,8191	0,15	1,108	1,059	0,207	4,614
323,55	46,2	0,9304	0,0085	0,9916	0,8295	0,30	1,110	1,060	0,210	3,634
335,05	48,0	0,9290	0,0138	0,9872	0,8314	0,51	1,112	1,060	0,213	2,979
346,85	49,7	0,9269	0,0218	0,9809	0,8310	0,84	1,113	1,060	0,216	2,396
363,45	53,3	0,9241	0,0387	0,9686	0,8220	1,60	1,118	1,059	0,221	1,754
375,35	56,6	0,9223	0,0557	0,9569	0,8085	2,43	1,122	1,058	0,224	1,401
386,75	59,4	0,9199	0,0773	0,9432	0,7921	3,52	1,125	1,058	0,228	1,117
400,55	63,1	0,9164	0,1114	0,9233	0,7669	5,34	1,129	1,057	0,233	0,842
414,25	67,3	0,9126	0,1545	0,8998	0,7357	7,79	1,133	1,056	0,238	0,633
425,05	71,2	0,9092	0,1955	0,8787	0,7076	10,29	1,136	1,055	0,242	0,504
439,85	77,3	0,9036	0,2621	0,8464	0,6654	14,66	1,140	1,055	0,248	0,366
449,85	82,4	0,8993	0,3131	0,8226	0,6346	18,34	1,144	1,054	0,253	0,293
472,05	95,2	0,8867	0,4435	0,7647	0,5662	29,01	1,152	1,055	0,266	0,172

Também no caso dos sistemas ternários, o ajuste dos parâmetros da equação de Wilson foi considerado muito satisfatório, sendo que a maior parte dos dados de pressão calculada (cerca de 80%), manteve uma diferença máxima em relação ao dado experimental, correspondente à incerteza da leitura no manômetro. Entretanto, os 20% restantes, em sua maioria, não apresentaram desvios maiores que 0,6 bar.

Verificou-se também que os sistemas com cloreto de lítio foram melhor ajustados que aqueles com acetato de potássio, especialmente o que continha metanol, cujas diferenças entre as pressões ficaram todas abaixo do valor da incerteza experimental.

A Tabela 7.13 apresenta os valores das pressões calculadas, experimentais e os desvios relativos para os quatro sistemas ternários estudados. Em seguida, na Tabela 7.14 são apresentados os parâmetros ajustados da equação de Wilson, utilizados no cálculo do coeficiente de atividade.

Tabela 7.13 – Comparação entre a pressão calculada e a pressão experimental para os sistemas ternários estudados.

Sistemas											
MetOH-H_2-LiCl			MetOH-H_2-KAc			EtOH-H_2-LiCl			EtOH-H_2-KAc		
P_{calc} (bar)	P_{exp} (bar)	d (%)	P_{calc} (bar)	P_{exp} (bar)	d (%)	P_{calc} (bar)	P_{exp} (bar)	d (%)	P_{calc} (bar)	P_{exp} (bar)	d (%)
47,05	47,10	-0,117	42,46	42,40	0,138	44,34	44,90	-1,240	40,60	41,00	-0,965
47,84	47,80	0,077	43,39	43,50	-0,244	46,16	46,00	0,350	41,90	42,00	-0,227
48,89	48,70	0,391	43,70	44,20	-1,127	48,02	48,20	-0,380	43,98	43,80	0,410
49,76	49,90	-0,286	44,29	44,50	-0,461	49,73	50,00	-0,542	44,54	44,90	-0,799
49,80	50,00	-0,396	44,72	44,90	-0,392	53,30	53,20	0,179	45,18	45,30	-0,267
51,35	51,40	-0,093	45,01	44,90	0,237	56,55	56,50	0,097	45,26	45,30	-0,097
53,55	53,60	-0,103	46,79	47,10	-0,661	59,36	59,30	0,105	46,88	47,10	-0,467
55,60	55,70	-0,184	48,31	48,20	0,236	63,11	62,90	0,326	48,45	48,50	-0,106
55,78	55,70	0,138	48,34	49,20	-1,742	67,31	67,30	0,022	50,33	50,30	0,058
58,63	58,60	0,056	49,48	49,20	0,566	71,24	71,20	0,051	50,60	51,00	-0,790
59,60	59,70	-0,166	50,29	50,30	-0,015	77,32	77,40	-0,104	52,80	53,20	-0,743
61,58	61,50	0,125	50,48	50,70	-0,426	82,37	82,40	-0,031	53,64	53,60	0,075
62,13	62,20	-0,106	50,65	50,70	-0,108	95,18	95,00	0,185	55,80	56,10	-0,529
64,42	64,40	0,034	52,32	52,10	0,422				57,65	57,50	0,261
68,26	68,30	-0,054	53,30	53,60	-0,553				58,21	58,60	-0,662
71,68	71,60	0,107	53,50	53,60	-0,191				60,92	60,80	0,193
72,95	73,00	-0,075	53,83	53,60	0,430				65,98	65,80	0,273
77,00	77,10	-0,133	56,53	56,50	0,045				68,62	69,10	-0,700
84,52	84,60	-0,095	58,32	57,90	0,721				68,95	68,70	0,368
87,96	88,00	-0,042	58,32	58,60	-0,475				74,82	74,50	0,433
93,94	93,90	0,043	61,26	61,10	0,264				75,85	76,30	-0,595
95,01	95,00	0,015	61,79	62,20	-0,659				79,58	79,20	0,476
102,53	102,40	0,125	61,87	61,50	0,601				80,20	80,60	-0,491
108,63	108,40	0,213	64,85	64,40	0,699				85,90	85,30	0,700
			65,21	65,10	0,169				89,99	90,30	-0,341
			67,58	68,00	-0,619				97,96	96,80	1,203
			69,26	69,10	0,239				101,57	101,50	0,065
			69,67	69,10	0,832				107,15	105,50	1,562
			71,87	72,30	-0,598				109,90	109,10	0,735
			75,46	75,90	-0,574						
			76,35	75,60	0,988						
			76,91	76,60	0,411						
			79,74	78,80	1,199						
			80,88	81,30	-0,518						
			84,29	83,80	0,581						
			85,91	86,40	-0,568						
			89,07	88,50	0,646						
			95,39	94,70	0,731						
			97,59	97,90	-0,318						
			104,39	103,30	1,053						

Tabela 7.14 – Parâmetros ajustados da equação de Wilson para os sistemas ternários álcool-hidrogênio-sal.

Parâmetros	Sistemas			
	MetOH-H_2-LiCl	MetOH-H_2-KAc	EtOH-H_2-LiCl	EtOH-H_2-KAc
α_{12}	1,0846	1,0846	1,3729	1,3729
α_{13}	57,1134	30,9033	72,6072	48,9952
α_{21}	0,9220	0,9220	0,7284	0,7284
α_{23}	14,2784	51,5055	62,2347	24,4976
α_{31}	0,0175	0,0324	0,0138	0,0204
α_{32}	0,0700	0,0194	0,0161	0,0408
a_{12} (J/gmol)	29,5804	29,5804	181,6955	181,6955
a_{13} (J/gmol)	13421,6546	8240,8821	10372,4473	9799,0313
a_{21} (J/gmol)	9,8601	9,8601	36,3391	36,3391
a_{31} (J/gmol)	2855,6712	6180,6616	2074,4893	2400,7673

Uma vez mais não se pode afirmar com certeza se aos parâmetros ajustados pode ser atribuído algum significado físico, porém é interessante observar como eles se comportam, mantendo a ordem de grandeza independentemente do sistema. Daí se pode inferir que realmente as interações que ocorrem entre as moléculas na fase líquida têm natureza semelhante.

A seguir são apresentados os resultados para os sistemas quaternários, considerando a hipótese da ocorrência do processo de solvatação dos íons dos sais na fase líquida.

7.6.3 – Parâmetros para os sistemas contendo complexos de solvatação

Neste item as Tabelas 7.15 a 7.18 apresentam os dados obtidos pelo programa **SOLVATA**, que considera que na fase líquida ocorre uma dissociação parcial do sal dissolvido e que os íons oriundos dessa dissociação são solvatados por moléculas de solvente. A Tabela 7.19 mostra os valores da pressão calculada (P_{calc}) e da pressão medida experimentalmente (P_{exp}), bem como os desvios relativos, para cada um dos quatro sistemas. São também apresentadas tabelas mostrando a composição, em termos do número de moles (7.20 a 7.23) e em termos da fração molar (7.24 a 7.27) de cada componente na fase líquida,

para cada par pressão e temperatura de equilíbrio. De acordo com o balanço de massa realizado no modelo de solvatação, as frações molares dos componentes na fase líquida são ligeiramente alteradas, em relação aos resultados apresentados no Capítulo 6, devido à consideração da presença de uma nova espécie química.

Neste item foram ajustados os seguintes parâmetros: coeficientes da equação de Wilson para o coeficiente de atividade das quatro espécies que compõem a fase líquida, número de solvatação do sistema, constante de equilíbrio da reação de solvatação à temperatura tendendo ao infinito e calor de solvatação. Através desses parâmetros foi possível calcular o coeficiente de atividade dos componentes, para em seguida avaliar, pelo critério de comparação da pressão calculada, se a hipótese do modelo de solvatação é válida ou não.

Finalmente, encerrando este capítulo, tem-se a Tabela 7.28 com os valores dos parâmetros ajustados e em seguida as observações e conclusões finais sobre a modelagem aplicada aos dados experimentais e suas hipóteses.

Tabela 7.15 – Grandezas termodinâmicas do sistema EtOH-H_2-LiCl-CS.

T (K)	P_{calc} (bar)	x_1	y_1	ϕ_1^{sat}	$\hat{\phi}_1^V$	P_1^{sat} (bar)	FCP	γ_1	γ_2	γ_3	γ_C
310,15	44,5	0,9071	0,0045	0,9952	0,8191	0,15	1,108	1,093	0,196	0,345	2,350
323,55	46,3	0,9034	0,0085	0,9916	0,8295	0,30	1,110	1,095	0,199	0,267	1,976
335,05	48,2	0,9011	0,0138	0,9872	0,8314	0,51	1,112	1,095	0,201	0,214	1,743
346,85	49,9	0,8982	0,0218	0,9809	0,8310	0,84	1,114	1,096	0,204	0,169	1,501
363,45	53,4	0,8937	0,0387	0,9686	0,8220	1,60	1,118	1,097	0,208	0,118	1,238
375,35	56,7	0,8911	0,0557	0,9569	0,8085	2,43	1,123	1,097	0,211	0,093	1,060
386,75	59,5	0,8879	0,0773	0,9432	0,7921	3,52	1,126	1,097	0,215	0,073	0,902
400,55	63,2	0,8838	0,1114	0,9233	0,7669	5,34	1,129	1,097	0,219	0,055	0,729
414,25	67,3	0,8783	0,1545	0,8998	0,7357	7,79	1,133	1,097	0,224	0,040	0,605
425,05	71,2	0,8733	0,1955	0,8787	0,7076	10,29	1,136	1,098	0,227	0,031	0,524
439,85	77,2	0,8662	0,2621	0,8464	0,6654	14,66	1,140	1,099	0,233	0,022	0,416
449,85	82,2	0,8614	0,3131	0,8226	0,6346	18,34	1,144	1,099	0,237	0,017	0,351
472,05	94,8	0,8460	0,4435	0,7647	0,5662	29,01	1,151	1,102	0,250	0,010	0,237

CS = complexo de solvatação.

Tabela 7.16 – Grandezas termodinâmicas do sistema EtOH-H_2-KAc-CS.

T (K)	P_{calc} (bar)	x_1	y_1	ϕ_1^{sat}	$\hat{\phi}_1^V$	P_1^{sat} (bar)	FCP	γ_1	γ_2	γ_3	γ_C
336,25	44,7	0,9172	0,0155	0,9866	0,8402	0,54	1,103	1,079	0,416	1,357	3,880
346,95	45,3	0,9136	0,0238	0,9809	0,8418	0,85	1,102	1,081	0,421	1,123	3,403
357,35	47,0	0,9112	0,0345	0,9737	0,8365	1,28	1,104	1,082	0,425	0,940	3,044
375,25	50,7	0,9077	0,0608	0,9570	0,8179	2,42	1,108	1,082	0,432	0,702	2,466
383,25	52,9	0,9056	0,0763	0,9477	0,8058	3,15	1,111	1,083	0,435	0,607	2,268
397,05	55,9	0,9006	0,1114	0,9287	0,7820	4,82	1,113	1,084	0,441	0,465	1,935
405,05	58,3	0,8991	0,1355	0,9160	0,7644	6,06	1,116	1,084	0,445	0,410	1,735
433,95	68,6	0,8878	0,2523	0,8597	0,6879	12,77	1,124	1,087	0,459	0,235	1,222
450,15	75,7	0,8804	0,3388	0,8219	0,6389	18,46	1,128	1,088	0,468	0,173	0,983
458,65	80,0	0,8750	0,3896	0,8004	0,6123	22,13	1,131	1,090	0,474	0,143	0,884
474,25	89,7	0,8657	0,4891	0,7587	0,5618	30,27	1,136	1,091	0,486	0,104	0,700
489,25	101,0	0,8523	0,5885	0,7162	0,5150	40,10	1,143	1,094	0,505	0,072	0,543
498,25	109,1	0,8395	0,6382	0,6898	0,4940	47,07	1,150	1,098	0,526	0,053	0,436
339,25	40,7	0,9496	0,0187	0,9852	0,8518	0,61	1,093	1,040	0,592	2,165	6,137
349,55	42,0	0,9469	0,0278	0,9792	0,8498	0,94	1,094	1,041	0,594	1,734	5,493
358,15	44,1	0,9460	0,0373	0,9730	0,8437	1,32	1,097	1,041	0,596	1,509	4,859
368,05	45,4	0,9433	0,0519	0,9644	0,8355	1,89	1,098	1,042	0,598	1,207	4,348
382,05	48,6	0,9403	0,0784	0,9492	0,8163	3,03	1,102	1,043	0,601	0,901	3,654
388,55	50,4	0,9394	0,0935	0,9408	0,8049	3,73	1,104	1,043	0,603	0,807	3,288
401,65	53,7	0,9358	0,1311	0,9215	0,7794	5,51	1,107	1,044	0,607	0,604	2,738
414,65	57,8	0,9320	0,1772	0,8990	0,7488	7,88	1,110	1,046	0,611	0,452	2,259
424,85	61,0	0,9284	0,2207	0,8791	0,7225	10,24	1,112	1,047	0,615	0,355	1,935
438,05	66,1	0,9236	0,2852	0,8506	0,6852	14,06	1,115	1,048	0,620	0,262	1,554
445,05	69,0	0,9203	0,3235	0,8342	0,6647	16,50	1,117	1,049	0,623	0,218	1,394
455,95	74,9	0,9155	0,3853	0,8073	0,6307	20,91	1,121	1,050	0,629	0,167	1,149
464,45	79,6	0,9108	0,4378	0,7852	0,6044	24,93	1,124	1,052	0,634	0,133	0,985
473,85	85,9	0,9041	0,4969	0,7598	0,5746	30,04	1,128	1,054	0,640	0,100	0,831
490,55	97,9	0,8896	0,6036	0,7124	0,5276	41,05	1,134	1,057	0,659	0,060	0,549
497,25	106,9	0,8785	0,6321	0,6927	0,5055	46,25	1,146	1,059	0,673	0,043	0,435

Tabela 7.17 – Grandezas termodinâmicas do sistema MetOH-H_2-LiCl-CS.

T (K)	P_{calc} (bar)	x_1	y_1	ϕ_1^{sat}	$\hat{\phi}_1^V$	P_1^{sat} (bar)	FCP	γ_1	γ_2	γ_3	γ_C
333,75	47,1	0,8724	0,0230	0,9840	0,8420	0,87	1,075	1,137	0,325	0,880	3,226
345,45	47,9	0,8695	0,0353	0,9773	0,8419	1,37	1,074	1,139	0,327	0,803	2,966
358,35	49,9	0,8670	0,0536	0,9676	0,8346	2,17	1,075	1,140	0,329	0,722	2,722
375,65	53,6	0,8627	0,0883	0,9506	0,8168	3,83	1,077	1,143	0,331	0,612	2,452
384,45	55,7	0,8606	0,1112	0,9400	0,8044	4,99	1,078	1,144	0,332	0,562	2,310
398,35	59,6	0,8565	0,1552	0,9205	0,7804	7,40	1,080	1,146	0,334	0,485	2,111
407,75	62,2	0,8539	0,1921	0,9053	0,7624	9,50	1,081	1,147	0,336	0,442	1,950
424,25	68,3	0,8487	0,2669	0,8749	0,7253	14,30	1,083	1,149	0,340	0,370	1,708
434,15	72,9	0,8447	0,3174	0,8543	0,7005	17,99	1,085	1,152	0,341	0,329	1,594
443,55	77,0	0,8415	0,3725	0,8334	0,6774	22,15	1,085	1,152	0,344	0,297	1,455
454,95	84,4	0,8367	0,4375	0,8061	0,6456	28,16	1,088	1,154	0,346	0,260	1,323
460,25	87,9	0,8342	0,4702	0,7928	0,6312	31,35	1,089	1,155	0,348	0,244	1,263
469,55	93,8	0,8292	0,5308	0,7685	0,6072	37,64	1,089	1,157	0,350	0,217	1,162
470,45	94,9	0,8289	0,5351	0,7661	0,6041	38,29	1,090	1,157	0,351	0,215	1,149
479,85	102,4	0,8233	0,5944	0,7403	0,5794	45,71	1,092	1,159	0,354	0,191	1,047
487,85	108,5	0,8185	0,6455	0,7176	0,5616	52,87	1,091	1,160	0,361	0,173	0,947
335,15	49,0	0,8685	0,0235	0,9833	0,8386	0,92	1,077	1,141	0,326	0,855	3,080
348,35	49,9	0,8645	0,0378	0,9753	0,8373	1,52	1,077	1,144	0,326	0,757	2,875
360,65	51,4	0,8617	0,0564	0,9656	0,8310	2,35	1,077	1,145	0,329	0,683	2,630
375,75	55,9	0,8592	0,0855	0,9505	0,8131	3,84	1,081	1,146	0,332	0,601	2,370
388,95	58,7	0,8551	0,1210	0,9341	0,7948	5,69	1,082	1,148	0,333	0,523	2,180
399,45	61,6	0,8524	0,1554	0,9188	0,7766	7,63	1,083	1,150	0,336	0,473	2,005
409,35	64,5	0,8486	0,1939	0,9026	0,7572	9,90	1,084	1,152	0,336	0,421	1,885
426,65	71,7	0,8434	0,2710	0,8700	0,7170	15,14	1,087	1,154	0,340	0,351	1,633

Tabela 7.18 – Grandezas termodinâmicas do sistema MetOH-H_2-KAc-CS.

T (K)	P_{calc} (bar)	x_1	y_1	ϕ_1^{sat}	$\hat{\phi}_1^V$	P_1^{sat} (bar)	FCP	γ_1	γ_2	γ_3	γ_C
305,35	48,4	0,9535	0,0065	0,9942	0,8157	0,24	1,081	1,043	0,420	2,353	8,038
323,25	49,6	0,9486	0,0144	0,9887	0,8318	0,56	1,080	1,046	0,425	1,673	6,572
339,15	50,7	0,9450	0,0265	0,9811	0,8351	1,07	1,080	1,048	0,430	1,230	5,644
347,65	52,4	0,9429	0,0354	0,9758	0,8327	1,48	1,081	1,049	0,432	1,018	5,399
363,35	53,9	0,9391	0,0593	0,9632	0,8258	2,57	1,080	1,051	0,437	0,746	4,422
374,65	58,4	0,9382	0,0798	0,9517	0,8106	3,71	1,085	1,051	0,439	0,632	3,728
386,05	62,0	0,9355	0,1068	0,9379	0,7939	5,23	1,088	1,053	0,443	0,498	3,285
397,05	64,9	0,9325	0,1399	0,9225	0,7760	7,14	1,089	1,054	0,447	0,393	2,827
410,75	69,8	0,9287	0,1892	0,9001	0,7488	10,26	1,092	1,056	0,451	0,296	2,287
426,35	76,4	0,9232	0,2570	0,8707	0,7128	15,03	1,095	1,059	0,458	0,204	1,811
436,15	79,8	0,9194	0,3097	0,8500	0,6905	18,82	1,094	1,060	0,462	0,163	1,511
310,35	43,8	0,9485	0,0090	0,9929	0,8357	0,31	1,072	1,052	0,360	1,974	6,932
322,95	44,4	0,9452	0,0155	0,9888	0,8438	0,55	1,072	1,054	0,363	1,560	6,257
338,25	45,1	0,9414	0,0284	0,9816	0,8482	1,04	1,070	1,056	0,368	1,185	5,289
352,75	48,4	0,9392	0,0456	0,9721	0,8400	1,79	1,073	1,057	0,371	0,924	4,656
362,85	50,4	0,9380	0,0620	0,9637	0,8317	2,53	1,075	1,057	0,374	0,798	4,018
376,05	53,6	0,9355	0,0896	0,9501	0,8163	3,87	1,077	1,058	0,377	0,629	3,464
388,75	56,6	0,9324	0,1247	0,9343	0,7980	5,66	1,078	1,060	0,381	0,495	2,959
402,95	61,4	0,9293	0,1724	0,9133	0,7712	8,38	1,081	1,061	0,386	0,383	2,432
412,95	65,3	0,9267	0,2119	0,8962	0,7493	10,85	1,084	1,062	0,389	0,316	2,120
424,05	69,4	0,9222	0,2643	0,8753	0,7242	14,24	1,085	1,065	0,393	0,244	1,857
438,55	77,0	0,9181	0,3380	0,8447	0,6864	19,85	1,088	1,066	0,399	0,187	1,448
450,65	84,4	0,9128	0,4065	0,8166	0,6534	25,76	1,092	1,069	0,405	0,142	1,202
458,25	89,1	0,9095	0,4532	0,7978	0,6328	30,11	1,093	1,070	0,408	0,121	1,049
466,55	95,4	0,9046	0,5042	0,7764	0,6094	35,51	1,095	1,073	0,414	0,097	0,917
476,75	104,3	0,8983	0,5671	0,7489	0,5802	43,15	1,099	1,076	0,422	0,074	0,754
322,75	42,5	0,9152	0,0160	0,9889	0,8495	0,55	1,069	1,087	0,266	1,050	4,076
339,45	43,5	0,9117	0,0306	0,9810	0,8517	1,09	1,068	1,089	0,270	0,822	3,425
346,85	44,8	0,9101	0,0392	0,9763	0,8481	1,44	1,069	1,090	0,272	0,727	3,259
357,95	46,9	0,9080	0,0557	0,9679	0,8404	2,14	1,070	1,090	0,275	0,614	2,934
373,05	50,6	0,9054	0,0856	0,9535	0,8239	3,53	1,073	1,091	0,279	0,492	2,491
383,65	53,4	0,9032	0,1127	0,9410	0,8085	4,88	1,075	1,091	0,282	0,419	2,213
401,25	58,4	0,8976	0,1710	0,9160	0,7773	8,01	1,077	1,094	0,287	0,309	1,854
409,05	61,8	0,8966	0,1998	0,9031	0,7596	9,82	1,080	1,093	0,290	0,280	1,656
427,05	67,6	0,8898	0,2876	0,8692	0,7199	15,28	1,080	1,096	0,296	0,206	1,327
435,75	71,8	0,8860	0,3333	0,8509	0,6975	18,65	1,082	1,097	0,299	0,176	1,202
441,65	75,4	0,8839	0,3647	0,8377	0,6811	21,25	1,084	1,098	0,301	0,160	1,111
451,65	80,7	0,8793	0,4250	0,8142	0,6548	26,30	1,085	1,099	0,305	0,134	0,973
458,95	85,6	0,8763	0,4688	0,7961	0,6342	30,54	1,087	1,100	0,309	0,119	0,874
474,55	97,1	0,8681	0,5678	0,7549	0,5910	41,40	1,089	1,102	0,318	0,090	0,694

Tabela 7.19 – Comparação entre a pressão calculada e a pressão experimental para os sistemas contendo complexos de solvatação (CS).

Sistemas											
MetOH-H_2-LiCl-CS			MetOH-H_2-KAc-CS			EtOH-H_2-LiCl-CS			EtOH-H_2-KAc-CS		
P_{calc} (bar)	P_{exp} (bar)	d (%)	P_{calc} (bar)	P_{exp} (bar)	d (%)	P_{calc} (bar)	P_{exp} (bar)	d (%)	P_{calc} (bar)	P_{exp} (bar)	d (%)
47,12	47,10	0,045	42,54	42,40	0,331	44,50	44,90	-0,897	40,71	41,00	-0,700
47,92	47,80	0,249	43,48	43,50	-0,056	46,31	46,00	0,677	42,02	42,00	0,036
48,99	48,70	0,589	43,78	44,20	-0,960	48,16	48,20	-0,076	44,09	43,80	0,669
49,85	49,90	-0,092	44,38	44,50	-0,274	49,87	50,00	-0,269	44,67	44,90	-0,510
49,88	50,00	-0,244	44,81	44,90	-0,197	53,41	53,20	0,402	45,30	45,30	0,000
51,45	51,40	0,089	45,09	44,90	0,421	56,66	56,50	0,286	45,36	45,30	0,142
53,61	53,60	0,023	46,88	47,10	-0,473	59,45	59,30	0,257	47,00	47,10	-0,220
55,66	55,70	-0,071	48,41	49,20	-1,607	63,17	62,90	0,422	48,56	48,50	0,120
55,86	55,70	0,290	48,41	48,20	0,437	67,33	67,30	0,050	50,44	50,30	0,273
58,71	58,60	0,182	49,55	49,20	0,713	71,21	71,20	0,017	50,70	51,00	-0,592
59,65	59,70	-0,087	50,39	50,30	0,188	77,22	77,40	-0,237	52,89	53,20	-0,574
61,64	61,50	0,228	50,57	50,70	-0,259	82,21	82,40	-0,230	53,75	53,60	0,273
62,18	62,20	-0,039	50,72	50,70	0,042	94,80	95,00	-0,212	55,87	56,10	-0,408
64,47	64,40	0,114	52,40	52,10	0,568				57,76	57,50	0,446
68,27	68,30	-0,040	53,39	53,60	-0,393				58,27	58,60	-0,562
71,70	71,60	0,136	53,61	53,60	0,017				61,02	60,80	0,356
72,93	73,00	-0,096	53,91	53,60	0,581				66,07	65,80	0,413
76,96	77,10	-0,182	56,64	56,50	0,249				68,59	69,10	-0,738
84,44	84,60	-0,188	58,38	58,60	-0,370				69,03	68,70	0,484
87,87	88,00	-0,153	58,41	57,90	0,880				74,89	74,50	0,520
93,81	93,90	-0,101	61,38	61,10	0,465				75,74	76,30	-0,732
94,88	95,00	-0,129	61,84	62,20	-0,574				79,62	79,20	0,536
102,36	102,40	-0,039	61,97	61,50	0,759				80,03	80,60	-0,704
108,48	108,40	0,070	64,95	64,40	0,848				85,90	85,30	0,708
			65,33	65,10	0,356				89,68	90,30	-0,683
			67,57	68,00	-0,637				97,87	96,80	1,103
			69,38	69,10	0,406				101,02	101,50	-0,469
			69,77	69,10	0,967				106,93	105,50	1,354
			71,81	72,30	-0,684				109,11	109,10	0,008
			75,36	75,90	-0,708						
			76,43	75,60	1,094						
			77,02	76,60	0,542						
			79,80	78,80	1,274						
			80,69	81,30	-0,754						
			84,36	83,80	0,663						
			85,64	86,40	-0,879						
			89,11	88,50	0,693						
			95,37	94,70	0,712						
			97,07	97,90	-0,848						
			104,28	103,30	0,945						

Tabela 7.20 – Composição da fase líquida, em termos do número de moles dos componentes, antes (n_i^o) e após (n_i) a solvatação. Sistema: MetOH-H_2-LiCl-CS.

T (K)	*P (bar)*	n_1^o	n_1	$n_2^o = n_2$	n_3^o	n_3	n_4
333,75	47,1	17,6364	14,6225	0,1124	1,4823	0,9381	1,0884
345,45	47,8	17,6303	14,5834	0,1563	1,4823	0,9321	1,1003
358,35	50,0	17,6214	14,5375	0,1915	1,4823	0,9254	1,1137
375,65	53,6	17,6057	14,4314	0,2409	1,4823	0,9091	1,1464
384,45	55,7	17,5960	14,3823	0,2680	1,4823	0,9020	1,1606
398,35	59,7	17,5792	14,2801	0,3149	1,4823	0,8866	1,1914
407,75	62,2	17,5677	14,2405	0,3542	1,4823	0,8815	1,2016
424,25	68,3	17,5498	14,1482	0,4255	1,4823	0,8681	1,2285
434,15	73,0	17,5440	14,0604	0,4731	1,4823	0,8533	1,2581
443,55	77,1	17,5476	14,0386	0,5287	1,4823	0,8487	1,2672
454,95	84,6	17,5707	13,9834	0,5993	1,4823	0,8345	1,2955
460,25	88,0	17,5948	13,9664	0,6392	1,4823	0,8271	1,3104
469,55	93,9	17,6734	13,9580	0,7221	1,4823	0,8114	1,3418
470,45	95,0	17,6835	13,9705	0,7306	1,4823	0,8118	1,3409
479,85	102,4	17,8561	14,0414	0,8421	1,4823	0,7935	1,3776
487,85	108,4	18,1539	14,2661	0,9783	1,4823	0,7803	1,4040
335,15	48,7	18,0849	14,9704	0,1842	1,5199	0,9575	1,1248
348,35	49,9	18,0782	14,8721	0,2316	1,5199	0,9410	1,1579
360,65	51,4	18,0701	14,8288	0,2742	1,5199	0,9346	1,1706
375,75	55,7	18,0574	14,7784	0,3098	1,5199	0,9278	1,1842
388,95	58,6	18,0446	14,6779	0,3588	1,5199	0,9120	1,2159
399,45	61,5	18,0339	14,6327	0,3993	1,5199	0,9057	1,2283
409,35	64,4	18,0244	14,5335	0,4423	1,5199	0,8896	1,2607
426,65	71,6	18,0132	14,4529	0,5212	1,5199	0,8770	1,2858

1 = álcool, 2 = hidrogênio, 3 = sal e 4 = complexo (*P* é a pressão experimental).

Tabela 7.21 – Composição da fase líquida, em termos do número de moles dos componentes, antes (n_i^o) e após (n_i) a solvatação. Sistema: MetOH-H_2-KAc-CS.

T (K)	*P (bar)*	n_1^o	n_1	$n_2^o = n_2$	n_3^o	n_3	n_4
305,35	49,2	18,1766	17,0532	0,1422	0,5162	0,3430	0,3465
323,25	49,2	18,1722	17,0178	0,2273	0,5162	0,3382	0,3561
339,15	50,7	18,1660	16,9580	0,2841	0,5162	0,3299	0,3726
347,65	52,1	18,1615	16,8841	0,3085	0,5162	0,3192	0,3940
363,35	53,6	18,1514	16,8282	0,3718	0,5162	0,3121	0,4081
374,65	57,9	18,1420	16,8317	0,3912	0,5162	0,3141	0,4042
386,05	61,5	18,1313	16,7564	0,4263	0,5162	0,3042	0,4241
397,05	64,4	18,1208	16,6925	0,4724	0,5162	0,2959	0,4406
410,75	69,1	18,1087	16,6301	0,5329	0,5162	0,2882	0,4561
426,35	75,6	18,1014	16,5121	0,6129	0,5162	0,2711	0,4902
436,15	78,8	18,1067	16,4777	0,6775	0,5162	0,2650	0,5024
310,35	44,2	17,8077	16,3699	0,0207	0,6462	0,4245	0,4435
322,95	44,5	17,8042	16,3113	0,0698	0,6462	0,4160	0,4605
338,25	44,9	17,7980	16,2664	0,1305	0,6462	0,4100	0,4724
352,75	48,2	17,7893	16,1925	0,1556	0,6462	0,3999	0,4925
362,85	50,3	17,7816	16,1980	0,1795	0,6462	0,4020	0,4884
376,05	53,6	17,7693	16,1317	0,2133	0,6462	0,3936	0,5051
388,75	56,5	17,7556	16,0608	0,2561	0,6462	0,3848	0,5228
402,95	61,1	17,7385	15,9956	0,3023	0,6462	0,3774	0,5376
412,95	65,1	17,7265	15,9342	0,3385	0,6462	0,3698	0,5528
424,05	69,1	17,7159	15,7983	0,3903	0,6462	0,3505	0,5915
438,55	76,6	17,7106	15,7652	0,4605	0,6462	0,3462	0,6000
450,65	83,8	17,7252	15,6706	0,5332	0,6462	0,3293	0,6337
458,25	88,5	17,7523	15,6554	0,5882	0,6462	0,3228	0,6468
466,55	94,7	17,8088	15,5982	0,6575	0,6462	0,3053	0,6818
476,75	103,3	17,9503	15,6338	0,7665	0,6462	0,2889	0,7145
322,75	42,4	17,5545	15,2171	0,0385	1,0119	0,6514	0,7210
339,45	43,5	17,5473	15,1806	0,0930	1,0119	0,6469	0,7300
346,85	44,9	17,5430	15,1127	0,1063	1,0119	0,6371	0,7496
357,95	47,1	17,5350	15,0513	0,1299	1,0119	0,6289	0,7661
373,05	50,7	17,5212	14,9864	0,1632	1,0119	0,6210	0,7818
383,65	53,6	17,5093	14,9294	0,1899	1,0119	0,6140	0,7958
401,25	58,6	17,4867	14,7408	0,2461	1,0119	0,5884	0,8470
409,05	62,2	17,4756	14,7432	0,2666	1,0119	0,5905	0,8428
427,05	68,0	17,4547	14,5803	0,3498	1,0119	0,5686	0,8866
435,75	72,3	17,4485	14,4692	0,3896	1,0119	0,5524	0,9190
441,65	75,9	17,4474	14,4259	0,4175	1,0119	0,5459	0,9320
451,65	81,3	17,4579	14,3423	0,4771	1,0119	0,5314	0,9610
458,95	86,4	17,4792	14,3265	0,5246	1,0119	0,5257	0,9724
474,55	97,9	17,6133	14,3247	0,6582	1,0119	0,5047	1,0143

1 = álcool, 2 = hidrogênio, 3 = sal e 4 = complexo.

Tabela 7.22 – Composição da fase líquida, em termos do número de moles dos componentes, antes (n_i^o) e após (n_i) a solvatação. Sistema: EtOH-H_2-KAc-CS.

T (K)	*P (bar)*	n_1^o	n_1	$n_2^o = n_2$	n_3^o	n_3	n_4
336,25	44,9	12,2625	10,6657	0,0832	0,6047	0,3299	0,5496
346,95	45,3	12,2586	10,6368	0,1221	0,6047	0,3256	0,5583
357,35	47,1	12,2535	10,5983	0,1438	0,6047	0,3198	0,5697
375,25	51,0	12,2414	10,5657	0,1809	0,6047	0,3163	0,5768
383,25	53,2	12,2345	10,5227	0,1981	0,6047	0,3101	0,5892
397,05	56,1	12,2211	10,4472	0,2432	0,6047	0,2994	0,6106
405,05	58,6	12,2122	10,4547	0,2666	0,6047	0,3022	0,6050
433,95	69,1	12,1819	10,3177	0,3788	0,6047	0,2839	0,6417
450,15	76,3	12,1797	10,2791	0,4650	0,6047	0,2776	0,6542
458,65	80,6	12,1922	10,2310	0,5200	0,6047	0,2672	0,6751
474,25	90,3	12,2759	10,2845	0,6486	0,6047	0,2620	0,6855
489,25	101,5	12,5765	10,4997	0,8573	0,6047	0,2473	0,7148
498,25	109,1	13,1045	10,9450	1,1160	0,6047	0,2330	0,7433
339,25	41,0	12,3058	11,5131	0,1702	0,3043	0,1679	0,2729
349,55	42,0	12,3019	11,4694	0,1956	0,3043	0,1610	0,2866
358,15	43,8	12,2976	11,4709	0,2082	0,3043	0,1620	0,2846
368,05	45,3	12,2917	11,4233	0,2330	0,3043	0,1548	0,2989
382,05	48,5	12,2811	11,3740	0,2616	0,3043	0,1482	0,3122
388,55	50,3	12,2753	11,3796	0,2755	0,3043	0,1501	0,3083
401,65	53,6	12,2626	11,3342	0,3135	0,3043	0,1445	0,3196
414,65	57,5	12,2490	11,2930	0,3550	0,3043	0,1398	0,3291
424,85	60,8	12,2393	11,2550	0,3943	0,3043	0,1349	0,3388
438,05	65,8	12,2312	11,2282	0,4516	0,3043	0,1317	0,3453
445,05	68,7	12,2315	11,1947	0,4870	0,3043	0,1259	0,3569
455,95	74,5	12,2434	11,1910	0,5475	0,3043	0,1232	0,3622
464,45	79,2	12,2716	11,1929	0,6061	0,3043	0,1186	0,3713
473,85	85,3	12,3391	11,1962	0,6862	0,3043	0,1076	0,3934
490,55	96,8	12,7177	11,5456	0,9265	0,3043	0,1026	0,4034
497,25	105,5	13,1115	11,8776	1,1256	0,3043	0,0919	0,4247

1 = álcool, 2 = hidrogênio, 3 = sal e 4 = complexo.

Tabela 7.23 – Composição da fase líquida, em termos do número de moles dos componentes, antes (n_i^o) e após (n_i) a solvatação. Sistema: EtOH-H_2-LiCl-CS.

T (K)	*P (bar)*	n_1^o	n_1	$n_2^o = n_2$	n_3^o	n_3	n_4
310,15	44,9	12,1203	10,9196	0,1718	0,6934	0,4397	0,5073
323,55	46,0	12,1180	10,8917	0,2127	0,6934	0,4343	0,5182
335,05	48,2	12,1149	10,8556	0,2320	0,6934	0,4273	0,5321
346,85	50,0	12,1104	10,8229	0,2611	0,6934	0,4214	0,5440
363,45	53,2	12,1015	10,7516	0,3004	0,6934	0,4082	0,5704
375,35	56,5	12,0928	10,7147	0,3253	0,6934	0,4023	0,5823
386,75	59,3	12,0827	10,6800	0,3585	0,6934	0,3971	0,5927
400,55	62,9	12,0686	10,6483	0,4071	0,6934	0,3933	0,6001
414,25	67,3	12,0534	10,5809	0,4611	0,6934	0,3823	0,6222
425,05	71,2	12,0421	10,5153	0,5099	0,6934	0,3708	0,6451
439,85	77,4	12,0330	10,4612	0,5899	0,6934	0,3613	0,6641
449,85	82,4	12,0365	10,4512	0,6537	0,6934	0,3585	0,6698
472,05	95,0	12,1333	10,4602	0,8568	0,6934	0,3399	0,7069

Tabela 7.24 – Composição da fase líquida, em termos da fração molar dos componentes, antes (x_i^o) e após (x_i) a solvatação. Sistema: EtOH-H_2-LiCl-CS.

T (K)	*P (bar)*	x_1^o	x_1	x_2^o	x_2	x_3^o	x_3	x_4
310,15	44,9	0,9334	0,9071	0,0132	0,0143	0,0534	0,0365	0,0421
323,55	46,0	0,9304	0,9034	0,0163	0,0176	0,0532	0,0360	0,0430
335,05	48,2	0,9290	0,9011	0,0178	0,0193	0,0532	0,0355	0,0442
346,85	50,0	0,9269	0,8982	0,0200	0,0217	0,0531	0,0350	0,0451
363,45	53,2	0,9241	0,8937	0,0229	0,0250	0,0530	0,0339	0,0474
375,35	56,5	0,9223	0,8911	0,0248	0,0271	0,0529	0,0335	0,0484
386,75	59,3	0,9199	0,8879	0,0273	0,0298	0,0528	0,0330	0,0493
400,55	62,9	0,9164	0,8838	0,0309	0,0338	0,0527	0,0326	0,0498
414,25	67,3	0,9126	0,8783	0,0349	0,0383	0,0525	0,0317	0,0516
425,05	71,2	0,9092	0,8733	0,0385	0,0423	0,0524	0,0308	0,0536
439,85	77,4	0,9036	0,8662	0,0443	0,0488	0,0521	0,0299	0,0550
449,85	82,4	0,8993	0,8614	0,0488	0,0539	0,0518	0,0295	0,0552
472,05	95,0	0,8867	0,8460	0,0626	0,0693	0,0507	0,0275	0,0572

1 = álcool, 2 = hidrogênio, 3 = sal e 4 = complexo.

Tabela 7.25 – Composição da fase líquida, em termos da fração molar dos componentes, antes (x_i^o) e após (x_i) a solvatação. Sistema: EtOH-H_2-KAc-CS.

T (K)	*P (bar)*	x_1^o	x_1	x_2^o	x_2	x_3^o	x_3	x_4
336,25	44,9	0,9469	0,9172	0,0064	0,0072	0,0467	0,0284	0,0473
346,95	45,3	0,9440	0,9136	0,0094	0,0105	0,0466	0,0280	0,0479
357,35	47,1	0,9424	0,9112	0,0111	0,0124	0,0465	0,0275	0,0490
375,25	51,0	0,9397	0,9077	0,0139	0,0155	0,0464	0,0272	0,0496
383,25	53,2	0,9384	0,9056	0,0152	0,0170	0,0464	0,0267	0,0507
397,05	56,1	0,9351	0,9006	0,0186	0,0210	0,0463	0,0258	0,0526
405,05	58,6	0,9334	0,8991	0,0204	0,0229	0,0462	0,0260	0,0520
433,95	69,1	0,9253	0,8878	0,0288	0,0326	0,0459	0,0244	0,0552
450,15	76,3	0,9193	0,8804	0,0351	0,0398	0,0456	0,0238	0,0560
458,65	80,6	0,9155	0,8750	0,0390	0,0445	0,0454	0,0228	0,0577
474,25	90,3	0,9074	0,8657	0,0479	0,0546	0,0447	0,0221	0,0577
489,25	101,5	0,8959	0,8523	0,0611	0,0696	0,0431	0,0201	0,0580
498,25	109,1	0,8839	0,8395	0,0753	0,0856	0,0408	0,0179	0,0570
339,25	41,0	0,9629	0,9496	0,0133	0,0140	0,0238	0,0138	0,0225
349,55	42,0	0,9610	0,9469	0,0153	0,0161	0,0238	0,0133	0,0237
358,15	43,8	0,9600	0,9460	0,0163	0,0172	0,0238	0,0134	0,0235
368,05	45,3	0,9581	0,9433	0,0182	0,0192	0,0237	0,0128	0,0247
382,05	48,5	0,9559	0,9403	0,0204	0,0216	0,0237	0,0123	0,0258
388,55	50,3	0,9549	0,9394	0,0214	0,0227	0,0237	0,0124	0,0255
401,65	53,6	0,9520	0,9358	0,0243	0,0259	0,0236	0,0119	0,0264
414,65	57,5	0,9489	0,9320	0,0275	0,0293	0,0236	0,0115	0,0272
424,85	60,8	0,9460	0,9284	0,0305	0,0325	0,0235	0,0111	0,0279
438,05	65,8	0,9418	0,9236	0,0348	0,0371	0,0234	0,0108	0,0284
445,05	68,7	0,9392	0,9203	0,0374	0,0400	0,0234	0,0103	0,0293
455,95	74,5	0,9350	0,9155	0,0418	0,0448	0,0232	0,0101	0,0296
464,45	79,2	0,9309	0,9108	0,0460	0,0493	0,0231	0,0097	0,0302
473,85	85,3	0,9257	0,9041	0,0515	0,0554	0,0228	0,0087	0,0318
490,55	96,8	0,9118	0,8896	0,0664	0,0714	0,0218	0,0079	0,0311
497,25	105,5	0,9017	0,8785	0,0774	0,0833	0,0209	0,0068	0,0314

1 = álcool, 2 = hidrogênio, 3 = sal e 4 = complexo.

Tabela 7.26 – Composição da fase líquida, em termos da fração molar dos componentes, antes (x_i^o) e após (x_i) a solvatação. Sistema: MetOH-H_2-LiCl-CS.

T (K)	*P (bar)*	x_1^o	x_1	x_2^o	x_2	x_3^o	x_3	x_4
333,75	47,1	0,9171	0,8724	0,0058	0,0067	0,0771	0,0560	0,0649
345,45	47,8	0,9150	0,8695	0,0081	0,0093	0,0769	0,0556	0,0656
358,35	50,0	0,9133	0,8670	0,0099	0,0114	0,0768	0,0552	0,0664
375,65	53,6	0,9108	0,8627	0,0125	0,0144	0,0767	0,0543	0,0685
384,45	55,7	0,9095	0,8606	0,0139	0,0160	0,0766	0,0540	0,0694
398,35	59,7	0,9072	0,8565	0,0162	0,0189	0,0765	0,0532	0,0715
407,75	62,2	0,9054	0,8539	0,0183	0,0212	0,0764	0,0529	0,0720
424,25	68,3	0,9019	0,8487	0,0219	0,0255	0,0762	0,0521	0,0737
434,15	73,0	0,8997	0,8447	0,0243	0,0284	0,0760	0,0513	0,0756
443,55	77,1	0,8972	0,8415	0,0270	0,0317	0,0758	0,0509	0,0760
454,95	84,6	0,8941	0,8367	0,0305	0,0359	0,0754	0,0499	0,0775
460,25	88,0	0,8924	0,8342	0,0324	0,0382	0,0752	0,0494	0,0783
469,55	93,9	0,8891	0,8292	0,0363	0,0429	0,0746	0,0482	0,0797
470,45	95,0	0,8888	0,8289	0,0367	0,0433	0,0745	0,0482	0,0796
479,85	102,4	0,8848	0,8233	0,0417	0,0494	0,0735	0,0465	0,0808
487,85	108,4	0,8806	0,8185	0,0475	0,0561	0,0719	0,0448	0,0806
335,15	48,7	0,9139	0,8685	0,0093	0,0107	0,0768	0,0556	0,0653
348,35	49,9	0,9117	0,8645	0,0117	0,0135	0,0766	0,0547	0,0673
360,65	51,4	0,9097	0,8617	0,0138	0,0159	0,0765	0,0543	0,0680
375,75	55,7	0,9080	0,8592	0,0156	0,0180	0,0764	0,0539	0,0688
388,95	58,6	0,9057	0,8551	0,0180	0,0209	0,0763	0,0531	0,0708
399,45	61,5	0,9038	0,8524	0,0200	0,0233	0,0762	0,0528	0,0716
409,35	64,4	0,9018	0,8486	0,0221	0,0258	0,0760	0,0519	0,0736
426,65	71,6	0,8982	0,8434	0,0260	0,0304	0,0758	0,0512	0,0750

1 = álcool, 2 = hidrogênio, 3 = sal e 4 = complexo.

Tabela 7.27 – Composição da fase líquida, em termos da fração molar dos componentes, antes (x_i^o) e após (x_i) a solvatação. Sistema: MetOH-H_2-KAc-CS.

T (K)	*P (bar)*	x_1^o	x_1	x_2^o	x_2	x_3^o	x_3	x_4
305,35	49,2	0,9650	0,9535	0,0076	0,0080	0,0274	0,0192	0,0194
323,25	49,2	0,9607	0,9486	0,0120	0,0127	0,0273	0,0189	0,0198
339,15	50,7	0,9578	0,9450	0,0150	0,0158	0,0272	0,0184	0,0208
347,65	52,1	0,9566	0,9429	0,0162	0,0172	0,0272	0,0178	0,0220
363,35	53,6	0,9534	0,9391	0,0195	0,0207	0,0271	0,0174	0,0228
374,65	57,9	0,9524	0,9382	0,0205	0,0218	0,0271	0,0175	0,0225
386,05	61,5	0,9506	0,9355	0,0224	0,0238	0,0271	0,0170	0,0237
397,05	64,4	0,9483	0,9325	0,0247	0,0264	0,0270	0,0165	0,0246
410,75	69,1	0,9452	0,9287	0,0278	0,0298	0,0269	0,0161	0,0255
426,35	75,6	0,9413	0,9232	0,0319	0,0343	0,0268	0,0152	0,0274
436,15	78,8	0,9382	0,9194	0,0351	0,0378	0,0267	0,0148	0,0280
310,35	44,2	0,9639	0,9485	0,0011	0,0012	0,0350	0,0246	0,0257
322,95	44,5	0,9613	0,9452	0,0038	0,0040	0,0349	0,0241	0,0267
338,25	44,9	0,9582	0,9414	0,0070	0,0076	0,0348	0,0237	0,0273
352,75	48,2	0,9569	0,9392	0,0084	0,0090	0,0348	0,0232	0,0286
362,85	50,3	0,9556	0,9380	0,0096	0,0104	0,0347	0,0233	0,0283
376,05	53,6	0,9539	0,9355	0,0115	0,0124	0,0347	0,0228	0,0293
388,75	56,5	0,9516	0,9324	0,0137	0,0149	0,0346	0,0223	0,0304
402,95	61,1	0,9492	0,9293	0,0162	0,0176	0,0346	0,0219	0,0312
412,95	65,1	0,9474	0,9267	0,0181	0,0197	0,0345	0,0215	0,0321
424,05	69,1	0,9447	0,9222	0,0208	0,0228	0,0345	0,0205	0,0345
438,55	76,6	0,9412	0,9181	0,0245	0,0268	0,0343	0,0202	0,0349
450,65	83,8	0,9376	0,9128	0,0282	0,0311	0,0342	0,0192	0,0369
458,25	88,5	0,9350	0,9095	0,0310	0,0342	0,0340	0,0188	0,0376
466,55	94,7	0,9318	0,9046	0,0344	0,0381	0,0338	0,0177	0,0395
476,75	103,3	0,9270	0,8983	0,0396	0,0440	0,0334	0,0166	0,0411
322,75	42,4	0,9435	0,9152	0,0021	0,0023	0,0544	0,0392	0,0434
339,45	43,5	0,9408	0,9117	0,0050	0,0056	0,0543	0,0389	0,0438
346,85	44,9	0,9401	0,9101	0,0057	0,0064	0,0542	0,0384	0,0451
357,95	47,1	0,9389	0,9080	0,0070	0,0078	0,0542	0,0379	0,0462
373,05	50,7	0,9371	0,9054	0,0087	0,0099	0,0541	0,0375	0,0472
383,65	53,6	0,9358	0,9032	0,0102	0,0115	0,0541	0,0371	0,0481
401,25	58,6	0,9329	0,8976	0,0131	0,0150	0,0540	0,0358	0,0516
409,05	62,2	0,9318	0,8966	0,0142	0,0162	0,0540	0,0359	0,0513
427,05	68,0	0,9276	0,8898	0,0186	0,0213	0,0538	0,0347	0,0541
435,75	72,3	0,9256	0,8860	0,0207	0,0239	0,0537	0,0338	0,0563
441,65	75,9	0,9243	0,8839	0,0221	0,0256	0,0536	0,0334	0,0571
451,65	81,3	0,9214	0,8793	0,0252	0,0292	0,0534	0,0326	0,0589
458,95	86,4	0,9192	0,8763	0,0276	0,0321	0,0532	0,0322	0,0595
474,55	97,9	0,9134	0,8681	0,0341	0,0399	0,0525	0,0306	0,0615

Tabela 7.28 – Parâmetros ajustados da equação de Wilson, da relação de van't Hoff e número de solvatação para os sistemas contendo complexos de solvatação (CS).

Parâmetros	Sistemas			
	MetOH-H_2-LiCl-CS	MetOH-H_2-KAc-CS	EtOH-H_2-LiCl-CS	EtOH-H_2-KAc-CS
α_{12}	1,0846	1,0846	1,3729	1,3729
α_{13}	57,1134	30,9033	72,6072	48,9952
α_{14}	27,6889	64,8412	47,3370	29,0522
α_{21}	0,9220	0,9220	0,7248	0,7248
α_{23}	14,2784	51,5055	62,2347	24,4976
α_{24}	41,5334	38,9047	63,1160	23,8228
α_{31}	0,0175	0,0324	0,0138	0,0204
α_{32}	0,0700	0,0194	0,0161	0,0408
α_{34}	55,3778	25,9365	88,3623	16,2692
α_{41}	0,0361	0,0154	0,0211	0,0344
α_{42}	0,0241	0,0257	0,0158	0,0420
α_{43}	0,0181	0,0386	0,0113	0,0615
a_{12} (J/gmol)	29,5804	29,5804	181,6955	181,6955
a_{13} (J/gmol)	13421,6546	8240,8821	10372,4473	9799,0313
a_{14} (J/gmol)	11075,5685	11887,5540	9467,3930	8715,6466
a_{21} (J/gmol)	9,8601	9,8601	36,3391	36,3391
a_{31} (J/gmol)	2855,6712	6180,6616	2074,4893	2400,7673
a_{41} (J/gmol)	5537,7842	6484,1204	6311,5953	5839,4832
ΔH^o (J/gmol)	1938,2245	1621,0301	2524,6381	2179,9117
K_∞	0,2769	0,2161	0,3156	0,2905
Nº de solvat. (m)	5,5	6,5	4,7	5,8

Para os sistemas nos quais foi considerada a presença de um quarto componente, o complexo de solvatação, resultante da interação entre as moléculas de solvente e os íons provenientes da dissociação do sal, também foi possível obter um bom ajuste dos parâmetros da equação de Wilson, das grandezas da relação de van't Hoff (K_∞ *e* ΔH^o) e do número de solvatação (m), a fim de minimizar a função objetivo dada pela Eq. (7.28).

Nesses casos, cerca de 76% dos dados de pressão calculada mantiveram uma diferença em relação à pressão experimental, não superior à incerteza da leitura no manômetro. Os 24% restantes apresentaram uma diferença média em torno de 0,7 bar. É importante ressaltar que essa parcela de 24% pertence apenas aos sistemas contendo acetato de potássio, o que permite concluir que para os casos com cloreto de lítio o ajuste foi bastante adequado, assim como nos sistemas ternários.

Os valores do coeficiente de atividade para o álcool, nos sistemas quaternários, aumentaram em relação aos apresentados nos sistemas ternários. Isso indica uma não-idealidade maior, que é de se esperar, devido à presença do complexo, que afeta diretamente as interações entre as moléculas da fase líquida, afastando ainda mais da idealidade o comportamento do sistema. Quanto aos demais coeficientes de atividade, não se pode inferir maiores conclusões. Entretanto é importante salientar que o relativo ao hidrogênio manteve valores aproximados em ambos os casos (com e sem solvatação).

A entalpia de solvatação (ΔH^o) foi um parâmetro ajustado no modelo de solvatação. Em geral, os valores dessa grandeza são negativos, indicando que a solvatação é um processo exotérmico. O valor utilizado por ***Peters e Keller (1994)***, ajustado para a solvatação dos íons do brometo de lítio por moléculas de água, foi da ordem de –29.000 J/gmol. Neste trabalho os valores de ΔH^o encontrados foram todos positivos, para os casos estudados. Convém aqui lembrar que mesmo fornecendo estimativas iniciais negativas, o valor final do parâmetro sempre convergia para grandezas positivas. ***Reichardt (1990)*** afirma que se a energia de solvatação é maior que a energia do reticulado do sal, então o processo global é exotérmico e vice-versa. É possível então obter valores positivos para a entalpia de solvatação, em função do processo que ocorre para um determinado conjunto de substâncias.

Pela Tabela 7.28, vê-se que os valores de ΔH^o, embora positivos, são bem menores (uma ordem de grandeza) que o valor relatado para o sistema H_2O-LiBr e também para outros sistemas ***(Krestov, 1991)***. O fato de serem valores positivos não invalida o processo, conforme mencionado acima. Além disso, por serem valores pequenos pode implicar que o processo de solvatação em si é exotérmico, porém a energia necessária para quebrar o reticulado dos sais

nos solventes utilizados é quase da mesma ordem de grandeza, sendo ligeiramente maior, resultando num processo endotérmico global.

Embora não se possa afirmar categoricamente que os valores de ΔH^{o} apresentados, correspondem ao que ocorre fisicamente, sendo prudente encará-los apenas como parâmetros ajustados, observam-se algumas coerências decorrentes desse valores. Percebe-se que nos sistemas contendo LiCl, o ΔH^{o} é maior que nos respectivos sistemas contendo acetato de potássio, em relação ao mesmo álcool. Isso pode ser devido à energia do reticulado do primeiro sal, que é maior que a energia necessária para dissociar o acetato. Isso pode ser verificado pelo fato deste ser mais solúvel nos álcoois que aquele.

Outro fator que endossa o processo endotérmico é a observação dos valores de n_4 (número de moles do complexo), apresentados nas Tabelas 7.20 a 7.23. Nelas vê-se que o aumento da temperatura favorece a formação do complexo de solvatação, observando-se que n_4 aumenta. Isso está de acordo com a Eq. (7.21) para uma reação endotérmica.

O número de solvatação é o único parâmetro ao qual é atribuído um significado físico direto, pois ele representa o número de moléculas do solvente que se liga aos íons do sal dissociado. Pela Tabela 7.28 percebe-se que os valores ajustados respeitam a realidade física dos componentes do sistema. É de se esperar que nos sistemas contendo metanol, um número maior de moléculas se liguem aos íons, em relação aos sistemas contendo etanol, uma vez que a molécula desse último é maior que a do primeiro e um impedimento estrutural, devido a esse tamanho maior, impossibilita que muitas moléculas se agrupem nos íons.

Também é de se esperar que nos sistemas com acetato de potássio o número de solvatação seja maior que naqueles com cloreto de lítio, pois os íons provenientes da dissociação do primeiro são maiores e permitem acomodar mais moléculas de solvente no processo de solvatação. Foi observado também que a função objetivo foi melhor minimizada quando se considerou o número de solvatação como um parâmetro a ser ajustado, ao invés de fazê-lo constante.

Quanto aos parâmetros de interação binária (a_{ij}) verifica-se que a_{12} e a_{21} são bem menores que os demais. Os parâmetros que envolvem os pares solvente-sal e solvente-complexo, apresentaram valores bem elevados. Devido à grande presença de álcool na fase líquida, pode-se concluir que as interações que envolvem esta espécie são muito mais importantes que as demais. Analisando os valores obtidos, pode-se perceber que dadas as pequenas quantidades de hidrogênio, sal e complexo presentes, as interações entre essas espécies seriam realmente muito pequenas. Daí se pode concluir que a hipótese de fazer $a_{34} = a_{43} = a_{23} = a_{32} = a_{24} = a_{42} = 0$ é razoável e não incorre em erros graves.

É importante salientar também que mesmo não se atribuindo um significado físico concreto a esses parâmetros, o fato de todos terem apresentado o mesmo sinal, positivo, mesmo quando a eles eram atribuídas estimativas iniciais negativas, revelam que as interações entre as moléculas têm a mesma natureza.

Quanto aos parâmetros α_{ij}, conforme mencionado anteriormente, a preocupação que ocorreu durante o ajuste dos parâmetros foi de manter o valor positivo, uma vez que eles representam relações de volumes. Entretanto, dadas as substâncias estudadas (hidrogênio, sal e complexo), não há sentido físico em falar de volume de líquido puro, uma vez que elas não existem nesse estado nas condições de temperatura e pressão estudadas.

Em relação à solubilidade do hidrogênio, dada pela sua fração molar, esta não apresentou grandes alterações, quando comparados os valores dos sistemas ternários e quaternários. A diferença máxima entre uma e outra é da ordem de 15%, permanecendo dentro da incerteza do método da pressão total.

Segundo ***Gleiser (1998)***, todo modelo tem suas limitações, mas isso em si não é um fato negativo. Pelo contrário, é justamente dessas limitações que surgem novas idéias e hipóteses que podem torná-lo mais completo. Nesse sentido, o modelo utilizado, apesar de suas limitações, mostrou ser bastante adequado para ajustar os dados experimentais, dentro da hipótese da ocorrência da formação de complexos de solvatação na fase líquida. O mais importante foi ter obtido parâmetros que permitem calcular dados que representam a ocorrência de um fenômeno (solvatação) reconhecido em soluções que contêm sais dissolvidos.

No capítulo seguinte são apresentadas as conclusões finais deste trabalho, resumindo as principais conclusões de cada capítulo e ressaltando as contribuições deste trabalho, sob a ótica dos objetivos propostos inicialmente.

Capítulo 8

Conclusões

Neste trabalho de tese foi realizado um estudo experimental da solubilidade do hidrogênio em álcoois contendo ou não eletrólitos, a altas pressões e altas temperaturas.

O método experimental escolhido para a determinação dos dados de solubilidade foi o método da pressão total, que tem como principal característica o fato de não ser necessária a retirada de amostras das fases em equilíbrio do sistema, para se medir sua composição. Essa composição das fases é medida utilizando-se o formalismo da Termodinâmica, a partir dos seguintes dados experimentais:

- número de moles do solvente e do soluto no sistema;
- pressão;
- temperatura; e
- volume do sistema em equilíbrio.

O equipamento utilizado nos experimentos, denominado *"Autoclave Barnes"*, é de caráter comercial e estava sendo utilizado, no laboratório onde foram realizados os testes, pela primeira vez.

Durante os primeiros testes ficou demonstrado que algumas melhorias deveriam ser realizadas no equipamento, a fim de aumentar a confiabilidade dos dados obtidos. Para tal, foram propostas e implementadas as seguintes adaptações no equipamento:

- melhora do sistema de agitação das fases, com a introdução de esferas metálicas no interior da autoclave, e
- introdução de um termopar no interior da autoclave para medir a temperatura das fases em equilíbrio (anteriormente esse termopar media a temperatura da parede da autoclave).

Tendo sido realizadas estas modificações, foram levantados dados da solubilidade do nitrogênio em água, a fim de testar a metodologia experimental. Para validar o programa desenvolvido para calcular a composição das fases em equilíbrio, foi feita uma comparação com dados publicados por ***Breman et al. (1994)***, para diferentes sistemas. Uma vez testado o programa e validada a metodologia experimental, partiu-se para a medida da solubilidade do hidrogênio nos seguintes álcoois: metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol.

A faixa de temperatura e pressão coberta pelos dados experimentais foi de 298 a 525 K e 36 a 110 bar, respectivamente. Para estes sistemas observou-se que a solubilidade do hidrogênio aumenta com o aumento da temperatura e da pressão e que ela é tanto maior quanto também o é a cadeia carbônica do álcool. O etanol se mostrou uma exceção à esta regra, apresentando uma solubilidade para o hidrogênio ligeiramente superior à apresentada no 1-propanol.

Foram realizados também alguns experimentos com sistemas contendo eletrólitos (sais), com o objetivo de conhecer o quanto a presença de um componente que introduz forças iônicas no meio líquido, afeta a solubilidade do hidrogênio nos álcoois. Os sais selecionados foram: cloreto de lítio (LiCl) e acetato de potássio (KAc). Dentre os quatro álcoois citados anteriormente, foram usados nos estudos do efeito dos sais sobre a solubilidade do hidrogênio, o metanol e o etanol.

Em relação ao efeito da temperatura e da pressão os sistemas contendo sais apresentaram o mesmo comportamento demonstrado nos sistemas binários: aumento da solubilidade do hidrogênio com o aumento da temperatura e da pressão.

Na faixa de temperatura e pressão coberta nos experimentos com sistemas ternários (305 a 498 K e 41 a 109 bar), concluiu-se a partir da observação dos resultados, que os sais reduzem a solubilidade do hidrogênio, caracterizando um efeito de *"salting-out"* para o soluto, sendo essa redução proporcional à concentração de sal na fase líquida. A fração molar do solvente na fase vapor decresce ligeiramente, para as mesmas condições de temperatura e pressão, em relação ao sistema sem sal.

O efeito dessa redução é tanto menor quanto maior a temperatura e a pressão do sistema, para ambos os sais utilizados. O acetato de potássio tem um efeito de redução na solubilidade do hidrogênio, um pouco maior que o cloreto de lítio. Essa redução pode chegar até a 80%, em condições de temperatura e pressão mais baixas, quando se comparam dados de sistemas binários e ternários, relativos ao mesmo par *P-T*. A altas temperaturas e pressões essa redução pode cair para 15 a 20% apenas.

Uma análise das incertezas dos dados experimentais permitiu concluir que a incerteza no valor da fração molar do hidrogênio na fase líquida, ou seja, sua solubilidade, é de ± 0,002, para todos os sistemas estudados; essa incerteza é responsável por desvios relativos de até 15% entre os dados calculados.

Uma comparação entre dados obtidos neste trabalho e outros publicados na literatura apontou desvios relativos de até 40%. Entretanto, para dados de solubilidade, principalmente quando se trata de valores baixos, desvios dessa ordem são aceitáveis.

Dentro do objetivo de levantar dados experimentais sobre a solubilidade do hidrogênio em álcoois a altas pressões e temperaturas, considera-se que este foi alcançado e que os resultados obtidos são satisfatórios. Na literatura existem poucos dados para os sistemas binários e as faixas de temperatura e pressão se restringem a valores mais baixos que os estudados neste trabalho, daí conclui-se que os dados aqui levantados representam uma boa contribuição, no sentido de ampliar as informações disponíveis sobre os sistemas estudados.

Esta afirmação é válida principalmente com relação aos sistemas contendo sais, sobre os quais não foi encontrada nenhuma informação na literatura, até o presente momento, a não ser para sistemas envolvendo um segundo solvente, sendo esse normalmente a água, ou então apenas para sistemas binários álcool + sal.

Para complementar o estudo da influência do sal, foi testado um modelo, denominado modelo de solvatação, que supõe a existência de complexos na fase líquida, formados a partir da interação entre moléculas de solvente e íons oriundos da dissociação parcial do sal.

A fim de validar esse modelo foi calculada a pressão do sistema, a partir da equação do equilíbrio de fases, considerando uma nova composição da fase líquida, que incluía um quarto componente – o complexo de solvatação. A pressão calculada foi comparada com a pressão medida experimentalmente, procurando-se minimizar uma função objetivo dada pelo somatório do quadrado dos desvios relativos entre essas duas grandezas, através de um método de otimização, que ajustava os seguintes parâmetros: coeficientes da equação de Wilson para cálculo dos coeficientes de atividade, constante de equilíbrio da reação de solvatação à temperatura tendendo ao infinito, entalpia de solvatação e número de solvatação.

Foi observado que para os quatro sistemas nos quais o modelo foi aplicado (MetOH-H_2-LiCl, MetOH-H_2-KAc, EtOH-H_2-LiCl e EtOH-H_2-KAc) que 76% dos dados de pressão calculada mantiveram uma diferença em relação à pressão experimental, inferior à incerteza da leitura do manômetro ($\equiv$ 0,4 bar) e que os 24% restantes apresentaram uma diferença média em torno de 0,7 bar.

Baseando-se nesses resultados conclui-se que o modelo foi bem ajustado e que pode ser usado para predizer grandezas satisfatoriamente, dentro das faixas de dados dos sistemas estudados.

Concluindo este trabalho, pode-se afirmar que os dados aqui divulgados podem ser utilizados no desenvolvimento de equipamentos e processos de aplicação em engenharia, bem como no desenvolvimento de modelos para predição de grandezas termodinâmicas.

Resumindo as conclusões aqui apresentadas, ressaltam-se as principais contribuições deste trabalho:

- levantamento de dados experimentais de solubilidade do hidrogênio em álcoois, com e sem eletrólitos, em faixas de temperatura e pressão ainda não disponíveis na literatura;
- aplicação de um modelo a sistemas ainda não estudados, considerando um efeito de interação que reconhecidamente pode ocorrer na realidade, obtendo importantes parâmetros de uma equação de cálculo de coeficientes de atividade, que podem ser usados nos cálculos de grandezas do equilíbrio de fases;

- consolidação de uma nova linha de pesquisa através do teste, realização de melhorias e avaliação do desempenho de um equipamento para medir dados de solubilidade de gases em líquidos a altas temperaturas e pressões.

Nos estudos realizados concluiu-se que uma das etapas mais críticas da metodologia experimental era a etapa de alimentação dos componentes, principalmente o gás. Pequenas perdas não quantificadas podem representar erros consideráveis no valor final da solubilidade calculada pelo método da pressão total. Em relação ao solvente, para o qual é mais fácil controlar a alimentação, a preocupação principal é garantir que o procedimento de desgaseificação tenha sido completo.

Sendo assim, como sugestão para trabalhos futuros, sugere-se que a etapa de alimentação seja feita de modo a diminuir riscos de vazamento de gás, podendo ser adotada uma alimentação *"on-line"*, com o cilindro de gás adaptado diretamente sobre uma balança, sem a necessidade de realizar acoplagens do cilindro ao sistema de válvulas. Desse modo, faz-se a alimentação do gás em uma única etapa.

Outra sugestão é melhorar ainda mais o sistema de agitação, tornando-o tão intenso quanto possível. Nos trabalhos publicados sobre estudos de solubilidade de gases em líquidos, utilizando autoclaves, são usados agitadores magnéticos ou um sistema de hélices ou pás no interior da autoclave; além de chicanas nas paredes. Uma agitação mais intensa pode não só melhorar a confiabilidade dos dados colhidos, como também permitir que se reduza o intervalo entre eles, fazendo com que o sistema alcance o equilíbrio mais rapidamente.

Sugere-se também que sejam obtidos dados isotérmicos e/ou isobáricos. Dados isotérmicos para diferentes condições de composição e pressão do sistema podem ser obtidos através da adição de um ou mais componentes ao sistema, controlando sua temperatura. Pelas características do equipamento, a adição do solvente (líquido) é mais prática que a do soluto (gás). Dados isobáricos podem ser obtidos combinando-se resfriamento do sistema com adição de componentes, obtendo dados a pressão constante para diferentes condições de temperatura e composição.

A partir desses dados o coeficiente de Henry pode ser calculado graficamente. Desse modo pode-se comparar os resultados obtidos e verificar o quanto o pseudo-coeficiente de Henry está distante do seu verdadeiro valor. Dados isotérmicos e isobáricos também serão úteis na determinação de outras grandezas termodinâmicas importantes, como entalpia e entropia de solução.

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

1. AL-SAHHAF, T.A., KAPETANOVIC, E. Salt effects of lithium chloride, sodium bromide, or potassium iodide on liquid-liquid equilibrium in the system water + 1-butanol. *J. Chem. Eng. Data*, v.42, n.1., p.74-77, 1997.

2. ALVAREZ, J., CROVETTO, R., PRINI, R.F. The dissolution of N_2 and of H_2 in water from room temperature to 640 K. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v.92, n.8, p.935-940, 1988.

3. BARANENKO, V.I., SYSOEV, V.S., FAL'KOVSKII, L.N., KIROV, W.S., PIONTKOVSKII, A.I., MUSIENKO, A.N.The solubility of nitrogen in water. *Soviet Atomic Energy* (traduzido de *Atommaya Énergya),* v.68, n.2, p.162-165, 1990.

4. BARCLAY, D.A., FLEBBE, J.L., MANLEY, D.B. Relative volatilities of the ethane-ethylene system from total pressure measurements. *J. Chem. Eng. Data*, v.27, n.2, p.135-142, 1982.

5. BARNES, H.L. Ore solution chemistry. I. Experimental determination of mineral solubilities. *Economic Geology*, v.58, p.1054-1060, 1963.

6. BASSET, J. DODÉ, M. *C.R. Acad. Sci.*, v.203, p.775, 1936 apud PRAUSNITZ, J.M. Thermodynamic representation of high-pressure vapour-liquid equilibria. *Chem. Eng. Sci.*, v.18, n.9, p.613-630, 1963.

7. BATTINO, R. The Ostwald coefficient of gas solubility. *Fluid Phase Equilibria*, v.15, p.231-240, 1984.

8. BATTINO, R., CLEVER, H.L. The solubility of gases in liquids. *Chemical Reviews,* v.66, n.4, p.395-463, 1966.

9. BATTINO, R., RETTICH, T.R., TOMINAGA, T. The solubility of nitrogen and air in liquids. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v.13, n.2, p.563-600, 1984.

10. BENDER, E., KLEIN, U., SCHMITT, W.P.Thermodynamics of gas solubility: relation between equation-of-state and activity-coefficient models. *Fluid Phase Equilibria*, v.15, p.241-255, 1984.

11. BEN-NAIM, A. *Solvation Thermodynamics.* 1ª edição, Plenum Press, New York, 1987, 246p.

12. BREMAN, B.B., BEENACKERS, A.A.C.M., RIETJENS, E.W.J., STEGE, J.H. Gas-liquid solubilities of carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen, water, 1-alcohols ($1 \leq n \leq 6$), and n-paraffins ($2 \leq n \leq 6$) in hexadecane, octacosane, 1-hexadecanol, phenanthrene, and tetraethylene glycol at pressures up to 5.5 MPa and temperatures from 293 to 553 K. *J. Chem. Eng. Data*, v.39, n.4, p.647-666, 1994.

13. BRENNER, D.K., ANDERSON, E.W., LYNN, S., PRAUSNITZ, J.M. Liquid-liquid equilibria for saturated aqueous solutions of sodium sulfate + 1-propanol, 2-propanol, or 2-methylpropan-2-ol. *J. Chem. Eng. Data,* v.37, n.4, p.419-422, 1992.

14. BRUNNER, E. Solubility of hydrogen in alcohols. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v.83, n.7, p.715-721, 1979.

15. BRUNNER, G., PETER, S., WENZEL, H. Phase equilibrium in the systems n-heptano-nitrogen, methylcyclohexane-nitrogen and n-heptane-methylcyclohexane-nitrogen at high pressures. *Chem. Eng. J.*, v.7, n.2, p.99-104, 1974.

16. BURGER, K. *Solvation, Ionic and Complex Formation Reactions in Non-aqueous Solvents; experimental methods for their investigation – Studies in Analytical Chemistry 6*. 1ª edição, Elsevier, Budapeste, 1983, 268p.

17. CARROLL, J. J. What is Henry's Law ? *Chem. Eng. Progress*, v.87, n.9, p.48-52, 1991.

18. CHELUGET, E.L., MARX, S., WEBER, M.E., VERA, J.H. Equilibrium in biphasic aqueous systems: a model for the excess Gibbs energy and data for the system H_2O – NaCl – 1-propanol at 25 °C. *J. Chem. Solution*, v.23, n.2, p.275-303, 1994.

19. CHOU, J.S., CHAO, K-C. Correlation of synthesis gas solubility in n-paraffin solvents and Fischer-Tropsch waxes. *Fluid Phase Equilibria*, v.46, p.179-195, 1989.

20. CHOU, J.S., CHAO, K-C. Solubility of synthesis and product gases in a Fischer-Tropsch SASOL wax. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.31, n.2, p.621-623, 1992.

21. CHOUDARY, V.R., SANE, M.G., VADGAONKAR, H.G. Solubility of hydrogen in methanol containing reaction species for hydrogenation of o-nitrophenol. *J. Chem. Eng. Data*, v.31, n.3, p.294-296, 1986.

22. CRC. *Handbook of Chemistry and Physics*. 71ª edição, David R. Lide (editor), Boston, CRC Press, 1990/1991.

23. CRC. *Handbook of Data on Organic Compounds*. 4ª edição, Robert C. Weast e Melvin J. Astle (editores), Boca Raton, CRC Press, 1987, volumes I e II.

24. CUKOR, P.M., PRAUSNITZ, J.M. Solubilities of gases in liquids at elevated temperatures. Henry's constants for hydrogen, methane, and ethane in hexadecane, bicyclohexyl, and diphenylmethane. *J. Phys. Chem.*, v.76, n.4, p.598-601, 1972-a.

25. CUKOR, P.M., PRAUSNITZ, J.M. Gas solubilities from a perturbed hard-sphere equation of state. *J. Phys. Chem.*, v.76, n.4, p.601-602, 1972-b.

26. DARWISH, N.A., GASEM, K.A.M., ROBINSON JR., R.L. Solubility of methane in benzene, naphtalene, phenanthrene, and pyrene at temperatures from 323 to 433 K and pressures to 11.3 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, v.39, n.4, p.781-784, 1994.

27. DYMOND, J., HILDEBRAND, J.H. Apparatus for accurate, rapid determinations of the solubility of gases in liquids. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v.6, n.1, p.130-131, 1967.

28. ENGEL, D.C., VERSTEEG, G.F., VAN SWAAIJ, W.P.M. Solubility of hydrogen in aqueous solutions of sodium and potassium bicarbonate from 293 to 333 K. *J. Chem. Eng. Data*, v.41, n.3, p.546-550, 1996.

29. ENGELS, H. Description of the system $H_2O/CH_3OH/LiBr$ wtih the Wilson equation and a suitable solvation model. *Fluid Phase Equilibria*, v.35, p.93-106, 1987.

30. ENGELS, H., BONSEN, A. Description of the system HCl/H_2O with a local composition equation for the activity coefficient and a suitable dissociation model. *Fluid Phase Equilibria*, v.28, p.171-181, 1986.

31. FRANÇA, J.L., VASCONCELLOS, A.C., BORGES, S.M., MAGALHÃES, M.H.A. *Manual para Normalização de Publicações Técnico-científicas*. 2ª edição, Belo Horizonte, Editora da UFMG, 196p.

32. FROLICH, P.K., TAUCH, E.J., HOGAN, J.J., PEER, A.A. Solubilities of gases in liquids at high pressure. *Ind. Eng. Chem.*, v.23, n.5, p.548-550, 1931.

33. GAINAR, I., ANITESCU, G. The solubility of CO_2, N_2 and H_2 in a mixture of dimethylether polyethylene glycols at high pressures. *Fluid Phase Equilibria*, v.109, p.281-289, 1995.

34. GALAN, M.A., LABRADOR, M.D., ALVAREZ, J.R. Salt effect in liquid-vapor equilibrium: ethanol-water system saturated with strontium bromide, barium nitrate, and strontium nitrate. *J. Chem. Eng. Data*, v.25, n.1, p.7-9, 1980.

35. GAO, J., ZHENG, D-Q, GUO, T-M. Solubilities of methane, nitrogen, carbon dioxide, and a natural gas mixture in aqueous sodium bicarbonate solutions under high pressure and elevated temperature. *J. Chem. Eng. Data*, v.42, n.1, p.69-73, 1997.

36. GEHRIG, M., LENTZ, H., FRANCK, E.U. The system water – carbon dioxide – sodium chloride to 773 K and 300 MPa. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v.90, n.6, p.525-533, 1986.

37. GIBBS, R.E., VAN NESS, H.C. Solubility of gases in liquids in relation to the partial molar volumes of the solute. Carbon dioxide – water. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v.10, n.2, p.312-315, 1971.

38. GILLESPIE, P.C., CUNNINGHAM, J.R., WILSON, G.M. Total pressure and infinite dilution vapor-liquid equilibrium measurements for the ethylene oxide/water system. *AIChE Symposium Series*, v.81, n.244, p.26-40, 1985.

39. GILLESPIE, P.C., WILDING, W.V., WILSON, G.M. Vapor-liquid equilibrium measurements on the ammonia-water system from 313 K to 589 K. *AIChE Symposium Series*, v.83, n.256, p.97-127, 1987.

40. GLEISER, M. Uma lição de humildade cósmica. *Folha de S. Paulo*, São Paulo, 22 mar. 1998, Caderno Mais – Seção Micro/Macro.

41. GMEHLING, J., LIU, D.D., PRAUSNITZ, J.M. High-pressure vapor-liquid equilibria for mixtures containing one or more polar components. *Chem. Eng. Sci.*, v.34, n.7, p.951-958, 1979.

42. GOMIS, V., RUIZ, F., BOLUDA, N., SAQUETE, M.D. Salt effects in extraction of ethanol from aqueous solution: 2-ethylhexanol + sodium chloride as the solvent. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.37, n.2, p.599-603, 1998.

43. GOODMAN, J.B., KRASE, N.W. Solubility of nitrogen in water at high pressures and temperatures. *Ind. Eng. Chem.*, v.23, n.4, p.401-404, 1931.

44. GRAAF, G.H., SMIT, H.J., STAMHUIS, E.J., BEENACKERS, A.C.M. Gas-liquid solubilities of the methanol synthesis components in various solvents. *J. Chem. Eng. Data*, v.37, n.2, p.146-158, 1992.

45. GURNEY, R.W. *Ionic Processes in Solution.* 1ª edição, Dover Publications Inc., New York, 1962, 275p.

46. HÁLA, E. Vapor-liquid equilibria of strong electrolytes in systems containing mixed solvents. *Fluid Phase Equilibria*, v.13, p.311-319, 1983.

47. HARVEY, A.H., PRAUSNITZ, J.M. Thermodynamics of high-pressure aqueous systems containing gases and salts. *AIChE J.*, v.35, n.4, p.635- 644, 1989.

48. HENRY, W. Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures and under different pressures. *Royal Soc. London Phil. Trans.*, v.93, p.29-43, 1803.

49. HIMMELBLAU, D.M. Solubilities of inert gases in water. *J. Chem. Eng. Data*, v.5, n.1, p.10-15, 1960.

50. JAN, D-S., MAI, C-H., TSAI, F-N.Solubility of carbon dioxide in 1-tetradecanol, 1-hexadecanol, and 1-octadecanol. *J. Chem. Eng. Data*, v.39, n.2, p.384-387, 1994.

51. KATAYAMA, T., NITTA, T. Solubilities of hydrogen and nitrogen in alcohols and n-hexane. *J. Chem. Eng. Data*, v.21, n.2, p.194-196, 1976.

52. KESTIN, J., SENGERS, J.V., KAMGAR-PARSI, B., SENGERS, J.M.H.L. Thermophysical properties of fluid H_2O. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v.13, n.1, p.175-183, 1984.

53. KONERIPALLI, N., TEKIE, Z., MORSI, B.I. Mass transfer characteristics of gases in methanol and ethanol under elevated pressures and temperatures. *Chem. Eng. Journal*, v.54, n.2, p.63-77, 1994.

54. KOWALSKA, T. A thermodynamic interpretation of the differences in solubility of substances belonging to the even and odd homologous sub-series of n-dicarboxylic acids and phenyl-alkyl-carbinols. *Fette Seifen Anstrichmittel*, v. 86, n. 6, p. 239-243, 1984.

55. KRADER, T., FRANCK, E.U. The ternary systems H_2O-CH_4-NaCl and H_2O-CH_4-$CaCl_2$ to 800 K and 250 MPa. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v.91, n.6, p.627-634, 1987.

56. KRESTOV, G.A. *Thermodynamics of Solvation; solution and dissolution; ions and solvents; structure and energetics.* 1ª edição, Ellis Horwood, Londres, 1991, 286p.

57. KURZ, F., RUMPF, B., MAURER, G. Simultaneous solubility of ammonia and carbon dioxide in aqueous solutions of ammonium sulfate and (ammonium sulfate + sodium sulfate) at temperatures from 313 K to 393 K and pressures to 10 MPa. *J. Chem. Thermodynamics*, v.28, n.5, p.497-520, 1996.

58. LANGE'S. *Handbook of Chemistry*. 13ª edição, John A. Dean (editor), New York, McGraw-Hill Book Company, 1985.

59. LANNUNG, A. The solubilities of helium, neon and argon in water and some organic solvents. *J. Am. Chem. Soc.*, v.52, p.68-80, 1930 apud KONERIPALLI, N., TEKIE, Z., MORSI, B.I. Mass transfer characteristics of gases in methanol and ethanol under elevated pressures and temperatures. *Chem. Eng. Journal*, v.54, n.2, p.63-77, 1994.

60. LEE, B., ERBAR, J. H., EDMISTER, W.C. Prediction of the thermodynamic properties for low temperature hydrocarbon process calculations. *AIChE J.*, v.19, n.2, p.349-356, 1973.

61. LENTZ, H., WEBER, M. P, V, T, x values of the gas-liquid phase equilibria in the binary system methane-ammonia at high pressures. *Fluid Phase Equilibria*, v.93, p.363-368, 1994.

62. LENTZ, H., WEBER, M. Phase diagrams of molar volume against mole fractions at given temperatures and pressures for (methane + ethane + ammonia). *J. Chem. Thermodynamics*, v.23, n.5, p.345-358, 1991.

63. LINKE, W.F., SEIDELL, A. (editores). *Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds – A Compilation of Solubility Data from the Periodical Literature – Volume II.* 4ª edição, American Chemical Society, Washington (DC), 1965, 1914p.

64. LIU, Q., TAKEMURA, F., YABE, A. Solubility of hydrogen in liquid methanol and methyl formate at 20 °C to 140 °C. *J. Chem. Eng. Data*, v.41, n.5, p.1141-1143, 1996.

65. LU, X., WU, Z., HOU, Y. Solubilities of N_2, H_2, Ar in 1-octanol at high pressure. *Fluid Phase Equilibria*, v.92, p.139-148, 1994.

66. MALINOWSKI, J.J., DAUGULIS, A.J. Salt effects in extraction of ethanol, 1-butanol and acetone from aqueous solutions. *AIChE J.*, v.40, n.9, p.1459-1465, 1994.

67. MARCUS, Y. *Ionic Solvation*. 1ª edição, John Wiley & Sons, Brisbane, 1985, 306p.

68. MARKHAM, A.E., KOBE, K.A. The solubility of gases in liquids. *Chemical Reviews*, v.28, n.3, p.519-588, 1941.

69. MAURER, G. Comunicação oral em 6 de abril de 1998, *"e-mail"* : gmaurer@rhrk.uni-kl.de

70. MENTZER, R.A., GREENKORN, R.A., CHAO, K.C. Bubble pressures and vapor-liquid equilibria for four binary hydrocarbon mixtures. *J. Chem. Thermodynamics*, v.14, n.9, p.817-830, 1982.

71. MICHELS, A., DE GRAAF, W., VAN DER SOMME, J. Gas-liquid phase equilibrium in the system methanol hydrogen.*Applied Scientific Research*, v.4, seção A, p.105-108, 1953.

72. MORRISON, J.F., BAKER, J.C., MEREDITH III, H.C., NEWMAN, K.E., WALTER, T.D., MASSIE, J.D., PERRY, R.L., CUMMINGS, P.T. Experimental measurement of vapor-liquid equilibrium in alcohol/water/salt systems. *J. Chem. Eng. Data*, v.35, n.4, p.395-404, 1990.

73. MYERS, A.K., MYERS, A.L. Prediction of mixed gas solubility at high pressure. *Fluid Phase Equilibria*, v.44, p.125-144, 1988.

74. NAGAHAMA, K. VLE measurements at elevated pressures for process development. *Fluid Phase Equilibria*, v.116, p.361-372, 1996.

75. NATARAJAN, T.S., SRINIVASAN, D. Effect of sodium nitrate on the vapor-liquid equilibria of the methanol-water system. *J. Chem. Eng. Data*, v.25, n.3, p.218-221, 1980.

76. NELDER, J.A., MEAD, R. *Computer Journal,* v.7, p.308-313, 1965 apud PRESS, W.H., TEUKOLSKY, S.A., VETTERLING, W.T., FLANNERY, B.P.*Numerical Recipes in Fortran; the art of scientific computing.* 2ª edição, Cambridge Universtiy Press, Cambridge, 1992, 963p.

77. NISHIUMI, H., GOTOH, H. Generalization of binary interaction parameters of Peng-Robinson equation of state containing hydrogen.*Fluid Phase Equilibria*, v.56, p.81-88, 1990.

78. O'SULLIVAN, T.D., SMITH, N.O. The solubility and partial molar volume of nitrogen and methane in water and in aqueous sodium chloride from 50 to 125°C and 100 to 600 atm. *J. Phys. Chem.*, v.74, n.7, p.1460-1466, 1970.

79. OH, S.-K., CAMPBELL, W. Vapor-liquid equilibrium for systems comprised of non-volatile strong electrolyte in a mixed solvent. *Fluid Phase Equilibria*, v.76, p.237-248, 1992.

80. OH, S-K. Total pressure measurements for lithium chloride + methanol + ethanol at 303.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, v.42, n.6, p.1082-1084, 1997.

81. OHE, S. *Vapor-Liquid Equilibrium Data at High Pressures – Physical Sciences Data 42.* 1ª edição, Tóquio, Elsevier, 1990, 355p.

82. OLSON, J.D. Solubility of nitrogen, argon, methane, and ethane in ethylene oxide. *J. Chem. Eng. Data*, v.22, n.3, p.326-329, 1977.

83. ORENTLICHER, M., PRAUSNITZ, J.M. Thermodynamics of hydrogen solubility in cryogenic solvents at high pressures. *Chem. Eng. Sci.*, v.19, n.10, p.775-782, 1964.

84. OSCARSON, J.L., LUNDELL, S.O., CUNNINGHAM, J.R. Phase equilibria for ten binary systems. *AIChE Symposium Series*, v.83, n.256, p.18-41, 1987.

85. OWENS, J.L., BRADY, C.J., FREEMAN, J.R. Vapor-liquid equilibrium measurements. *AIChE Symposium Series*, v.83, n.256, p.18-41, 1987.

86. PARDO, J., LÓPEZ, M.C., SANTAFÉ, J., ROYO, F.M., URIETA, J.S. Solubility of gases in butanols. I. Solubilities of nonpolar gases in 1-butanol from 263.15 to 303.15 K at 101.33 kPa partial pressure of gas. *Fluid Phase Equilibria*, v.109, p.29-37, 1995.

87. PARDO, J., LÓPEZ, M.C., SANTAFÉ, J., ROYO, F.M., URIETA, J.S. Solubility of gases in butanols II. Solubilities of nonpolar gases in 2-methyl-1-propanol from 263.15 to 303.15 K at 101.33 kPa partial pressure of gas. *Fluid Phase Equilibria*, v.119, p.165-173, 1996.

88. PARDO, J., LÓPEZ, M.C., MAYORAL, J.A., ROYO, F.M., URIETA, J.S. Solubility of gases in butanols. III. Solubilities of non-polar gases in 2-butanol from 263.15 to 303.15 K at 101.33 kPa partial pressure of gas. *Fluid Phase Equilibria*, v.134, p.133-140, 1997.

89. PENG, D-Y., ROBINSON, D.B. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v.15, n.1, p.59-64, 1976.

90. PERRY, R.H., CHILTON, C.H. *Manual de Engenharia Química.* 5ª edição, Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1980.

91. PETERS, R., HELWIG, R., KELLER, J.U. A solvation model for vapor-liquid equilibria in the system H_2O-NaOH from 10 to 85 wt%. *International Journal of Thermophysics*, v.17, n.1, p.99-109, 1996.

92. PETERS, R., KELLER, J.U. Ein Assoziationsmodell zur Berechnung von Phasengleichgewichtszuständen im Stoffsystem Ammoniak-Wasser. *DKV Berichte*, v.20, p.183-196, 1993.

93. PETERS, R., KELLER, J.U. Solvation model for VLE in the system H_2O-LiBr from 5 to 76 wt%. *Fluid Phase Equilibria*, v.94, p.129-147, 1994.

94. PETERS, R., KORINTH, C., KELLER, J.U. Vapor-liquid equilibria in the system NH_3 + H_2O + LiBr. 2. Data correlation.*J. Chem. Eng. Data*, v.40, n.4, p.775-783, 1995.

95. PRAUSNITZ, J.M. Thermodynamic representation of high-pressure vapour-liquid equilibria. *Chem. Eng. Sci.*, v.18, n.9, p.613-630, 1963.

96. PRAUSNITZ, J.M., LICHTENTHALER, R.N., AZEVEDO, E.G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. 2ª edição, Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice-Hall Inc., 1986, 600p.

97. PRAY, H.A., SCHWEICKERT, C.E., MINNICH, B.H. Solubility of hydrogen, oxygen, nitrogen, and helium in water. *Ind. Eng. Chem.*, v.44, n.5, p.1146-1151, 1952.

98. PRESS, W.H., TEUKOLSKY, S.A., VETTERLING, W.T., FLANNERY, B.P.*Numerical Recipes in Fortran; the art of scientific computing*. 2ª edição, Cambridge, Cambridge Universtiy Press, 1992, 963p.

99. PRINI, R.F., CROVETTO, R. Evaluation of data on solubility of simple apolar gases in light and heavy water at high temperature. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v.18, n.3, p.1231-1243, 1989.

100. PURWANTO, DESHPANDE, R.M., CHAUDHARI, R.V., DELMAS, H. Solubility of hydrogen, carbon monoxide, and 1-octene in various solvents and solvent mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, v.41, n.6, p.1414-1417, 1996.

101. RADHAKRISHNAN, K., RAMACHANDRAN, P.A., BRAHME, P.H., CHAUDHARI, R.V.Solubility of hydrogen in methanol, nitrobenzene, and their mixtures. Experimental data and correlation.*J. Chem. Eng. Data,* v.28, n.1, p.1-4, 1983.

102. REICHARDT, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry.* 2ª edição, New York, VCH Verlagsgesellschaft, 1990, 534p.

103. REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M., POLING, B.E. *The Properties of Gases and Liquids.* 4ª edição, Cingapura, McGraw-Hill Book Company, 1987, 741p.

104. RICHON, D, GUILBOT, P, FISCHER, K. Classical and modern methods to determine gas solubilities. In: THE FIRST EUROPEAN CONGRESS ON CHEMICAL ENGINEERING, 1º, 1997, Florença (Itália), v.2, p.1635-1638.

105. RICHON, D. New experimental developments for phase equilibrium measurements. *Fluid Phase Equilibria*, v.116, p.421-428, 1996.

106. ROWLEY, R.L. Comunicação pessoal, em 31 de maio de 1996, via *"e-mail"* (rowley@byu.edu).

107. ROWLEY, R.L., HOFFMAN, G.L. Vapor-liquid equilibrium measurements on mixtures important to industrial design: triethylene glycol + n-hexane, triethylene glycol + cyclohexane, and furfural + isoprene. *AIChE Symposium Series*, v.86, n.279, p.6-19, 1990.

108. RUMPF, B., XIA, J., MAURER, G. An experimental investigation of the solubility of carbon dioxide in aqueous solutions containing sodium nitrate or ammonium nitrate at temperatures from 313 K to 433 K and pressures up to 10 MPa. *J. Chem. Thermodynamics*, v.29, n.10, p.1101-1111, 1997.

109. SADDINGTON, A.W., KRASE, N.W. *J. Am. Chem. Soc.*, v.56, p.353-361, 1934 apud WILHELM, E. *The Solubility of Gases in Liquids – Thermodynamic Considerations. In: Nitrogen and Air – Solubility Data Series*, Rubin Battino (editor), Volume 10, Oxford, Pergamon Press, 1982.

110. SANDLER, S.I. *Chemical and Engineering Thermodynamics.* 2ª edição, Cingapura, John Wiley & Sons, 1989, 622p.

111. SAUL, A., WAGNER, W. International equations for the saturation properties of ordinary water substance. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v.16, n.4, p.893-901, 1987.

112. SCHAFFER, S.K., PRAUSNITZ, J.M. Correlation of hydrogen solubilities in nonpolar solvents based on scaled-particle theory. *AIChE J.*, v.27, n.5, p.844-848, 1981.

113. SCHULZE, G., PRAUSNITZ, J.M. Solubilities of gases in water at high temperatures. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v.20, n.2, p.175-177, 1981.

114. SEBASTIAN, H.M., SIMNICK, J.J., LIN, H-M., CHAO, K-C. Gas-liquid equilibrium in the hydrogen + n-decane system at elevated temperatures and pressures. *J. Chem. Eng. Data*, v.25, n.1, p.68-70, 1980.

115. SILVA, Antonio Benedito da. *Hidrogenação seletiva do aldeído cinâmico a álcool cinâmico em presença de catalisadores de Pt suportados em carvão ativo e óxido de titânio*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, 1995. 127p.(Tese de Doutorado em Sistemas de Processos Químicos e Informática).

116. SMITH, B.D., SRIVASTAVA, R. *Thermodynamic Data for Pure Compounds. Part B. Halogenated Hydrocarbons and Alcohols.* Amsterdam, Elsevier, 1986.

117. SMITH, J.M., VAN NESS, H.C. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics.* 4ª edição, Cingapura, McGraw-Hill Book Company, 1987, 698 p.

118. SPENCER, C.F., DANNER, R.P.Improved equation for prediction of saturated liquid density. *J. Chem. Eng. Data*, v.17, n.2, p.236-241, 1972.

119. STABY, A., MOLLERUP, J. Mutual solubilities of mono-alcohols and carbon dioxide: a review of experimental data. *Fluid Phase Equilibria*, v.89, p.351-381, 1993.

120. SUZUKI, K., SUE, H., ITOU, M., SMITH, R.L., INOMATA, H., ARAI, K., SAITO, S. High-pressure vapor-liquid equilibrium data of the 10-component system hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, water, methane, ethane, propane, methanol, ethanol, and 1-propanol at 313.4 and 333.4 K. *J. Chem. Eng. Data*, v.35, n.1, p.67-69, 1990.

121. TREYBAL, R.E. *Mass-transfer Operations.* 3ª edição, Cingapura, McGraw-Hill Book Company, 1988, 784p.

122. ULLMAN'S. *Encyclopedia of Industrial Chemistry.* 5ª edição, Wolfgang Gerhartz (editor), Weiheim, VCH Verlagsgesellschaft, 1985.

123. WAINWRIGHT, M.S., AHN, T., TRIMM, D.L. Solubility of hydrogen in alcohols and esters. *J. Chem. Eng. Data*, v.32, n.1, p.22-24, 1987.

124. WALAS, S.M. *Phase Equilibria in Chemical Engineering.* 1ª edição, Boston, Butterworth Publishers, 1985, 671p.

125. WEBER, W., ZECK, S., KNAPP, H. Gas solubilities in liquid solvents at high pressures: apparatus and results for binary and ternary systems of N_2, CO_2 and CH_3OH. *Fluid Phase Equilibria*, v.18, p.253-278, 1984.

126. WICHTERLE, I. High pressure vapour-liquid equilibrium. VI. *Fluid Phase Equilibria*, v.2, p.293-295, 1979.

127. WIEBE, R., GADDY, V.L., HEINS, C. Solubility of nitrogen in water at 25 °C from 25 to 1000 atmospheres. *Ind. Eng. Chem.*, v.24, n.8, p.927, 1932.

128. WIEBE, R., GADDY, V.L., HEINS, C. The solubility of nitrogen in water at 50, 75, and 100 °C from 25 to 1000 atmospheres. *J. Am. Chem. Soc.*, v.55, n.3, p.947, 1933.

129. WILHELM, E. *The Solubility of Gases in Liquids – Thermodynamic Considerations. In: Nitrogen and Air – Solubility Data Series*, Rubin Battino (editor), Volume 10, Oxford, Pergamon Press, 1982.

130. WILHELM, E., BATTINO, R. WILCOCK, R.J. Low-pressure solubility of gases in liquid water. *Chemical Reviews*, v.77, n.2, p.219-262, 1977.

131. WILSON, L.C., WILDING, W.V., WILSON, G.M. Vapor-liquid equilibrium measurements on four binary mixtures. *AIChE Symposium Series*, v.85, n.271, p.25-43, 1989.

132. ZIMMERMANN, A., KELLER, J.U. Vapor-liquid equilibria in the ternary system ammonia-water-lithium bromide. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING, CHEMICAL EQUIPMENT DESIGN AND AUTOMATISATION, 10º, Praga, 1990.

Apêndices

SUMÁRIO

APÊNDICE A: CÁLCULO DO VOLUME DA AUTOCLAVE 266

APÊNDICE B: CÁLCULO DO VOLUME DA TUBULAÇÃO DO SISTEMA DE VÁLVULAS 268

APÊNDICE C: CÁLCULO DO VOLUME DAS ESFERAS 270

APÊNDICE D: CALIBRAÇÃO DO RESERVATÓRIO DE LÍQUIDOS 272

APÊNDICE E: CALIBRAÇÃO DOS TERMOPARES 275

APÊNDICE F: CALIBRAÇÃO DO MANÔMETRO HEISE 278

APÊNDICE G: PROGRAMAS DE COMPUTADOR 281

Apêndice A: Cálculo do volume da autoclave

O volume da autoclave é um dos dados de entrada do programa que calcula a composição das fases em equilíbrio pelo método da pressão total. Para medi-lo utilizou-se água destilada, desgaseificada, calculando-se seu valor pela relação entre a massa de água adicionada ao sistema (necessária para preencher toda a autoclave) e sua massa específica (ρ) à temperatura do teste, a partir de valores obtidos de ***Perry e Chilton (1980).***

Na realização dessa medidas, a autoclave foi montada e colocada na posição vertical, mantendo-se abertas as entradas da tomada de pressão e da conexão com o sistema de válvulas. Água destilada desgaseificada foi preparada, colocando-se água em um béquer, levando-a à ebulição e mantendo-a neste estado durante 15 minutos. Em seguida o béquer era vedado, deixando-se a água resfriar. Anotou-se a temperatura da água após o resfriamento e mediu-se a massa do béquer cheio.

A água era então adicionada à autoclave, lentamente, pela abertura correspondente à conexão do sistema de válvulas, enquanto ar saía pelo orifício da tomada de pressão. Quando a autoclave se encontrava completamente preenchida e as bolhas eram eliminadas, media-se a massa do béquer com a água remanescente.

A temperatura da água foi medida com um termômetro de mercúrio e o volume da autoclave calculado através da diferença da massa do béquer antes e depois da adição de água e o valor da massa específica da água na temperatura medida. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela A-1.

O valor médio das medidas realizadas (1128,17 mL) foi o valor escolhido para o volume da autoclave, a ser utilizado no programa para cálculo da composição das fases em equilíbrio. O desvio padrão observado foi de ± 0,96 mL, que está muito coerente com a faixa do erro experimental considerado.

Tabela A.1 - Resultados dos testes de medida do volume da autoclave.

Teste	Béquer #	m inicial (g)	m final (g)	m adicionada (g)	T (K)	ρ - H_2O (g/cm^3)	Volume autoclave (mL)
1	1	1086,71	282,33	804,38	298,15	0,9970770	806,74
1	2	457,99	138,39	319,60	297,65	0,9972040	320,50
						V_1 = #1 + #2	1127,24
2	1	1255,94	386,06	869,88	298,65	0,9969476	872,54
2	2	714,13	458,27	255,86	297,65	0,9972040	256,58
						V_2 =	1129,12
3	1	1201,93	284,70	917,23	293,35	0,9981930	918,89
3	2	950,45	742,27	208,18	293,45	0,9981722	208,56
						V_3 =	1127,45
4	1	1178,18	281,03	897,15	293,95	0,9980663	898,89
4	2	967,94	738,42	229,52	293,95	0,9980663	229,96
						V_4 =	1128,85
						Volume médio = 1128,17 mL	

m = massa, ρ = massa específica.

Apêndice B: Cálculo do volume da tubulação do sistema de válvulas

O sistema de válvulas possui uma tubulação cujo volume deve ser determinado, a fim de se quantificar as perdas de reagentes durante o processo de carga do solvente e do soluto. Esta tubulação pode ser dividida em duas: tubo terminal (saída da válvula V6) e tubo de amostragem (entre as válvulas V4 e V6 - vide Fig. 5.3). O procedimento adotado para medir estes volumes está descrito a seguir:

1) Instalou-se a autoclave e o conjunto de válvulas.

2) Fez-se vácuo no interior da autoclave, sendo em seguida preenchida parcialmente com água destilada desgaseificada, através das válvulas V4 e V5 (acionando-se a bomba de líquidos).

3) Introduziu-se nitrogênio comercial no sistema, através de V4 e V3, até uma pressão de aproximadamente 170 kPa (25 psi).

4) Com V4 fechada, passou-se nitrogênio através de V3 e V6 para fazer a purga da tubulação e secá-la.

5) Colocou-se um selo na saída do tubo terminal, lacrando toda a tubulação que se desejava determinar o volume (tubo terminal + tubo de amostragem). Em seguida, fez-se vácuo em toda a tubulação, através de V3 e V2, sendo V1 mantida fechada.

6) V3 e V2 foram fechadas e a autoclave virada para baixo.

7) V4 foi aberta e água preencheu toda a tubulação.

8) Fechou-se V4.

9) Colocou-se um pequeno béquer tarado na saída do tubo terminal (após V6), e retirou-se o selo.

10) Mantendo V2 fechada, introduziu-se nitrogênio através de V1, que arrastou o conteúdo da tubulação para o béquer, após V3 ter sido aberta.

11) Foi medida a temperatura da água ejetada e sua massa. Calculou-se o volume da tubulação pela relação entre massa e massa específica ***(Perry e Chilton, 1980)***. Repetiu-se este procedimento até se obter reprodutibilidade nos resultados.

O volume do tubo de amostragem foi calculado separadamente, através do mesmo procedimento descrito, com a única diferença de não se utilizar um selo no item 5, mantendo-se ao invés disso V6 fechada, isolando o tubo terminal. O volume deste foi calculado pela diferença entre o volume total da tubulação e o obtido para o tubo de amostragem. Os resultados são apresentados nas tabelas a seguir.

Tabela B.1 - Medida do volume da tubulação do sistema de válvulas.

Ensaio #	Béquer m inicial (g)	Béquer m final (g)	m H_2O (g)	T (K)	Volume (mL)
1	46,54	57,15	10,61	302,15	10,65
2	46,54	57,16	10,62	302,15	10,66
3	46,54	57,16	10,62	302,15	10,66
Massa específica da água a 302,15 K = 0,9959761 g/cm^3.					**Volume médio = 10,66 mL**

Tabela B.2 - Medida do volume do tubo de amostragem.

Ensaio #	Béquer m inicial (g)	Béquer m final (g)	m H_2O (g)	T (K)	Volume (mL)
1	46,54	51,54	5,00	302,65	5,02
2	46,54	51,57	5,03	302,65	5,05
3	46,54	51,51	4,97	302,65	4,99
Massa específica da água a 302,65 K = 0,9958282 g/cm^3.					**Volume médio = 5,02 mL**

O volume do tubo terminal, obtido por diferença foi: $V_{tubulação} - V_{tubo\ amostragem}$ = **5,64 mL.**

Tabela B.3 - Valores dos volumes dos componentes da tubulação do conjunto de válvulas.

Tubulação	10,66 mL
Tubo de Amostragem	5,02 mL
Tubo Terminal	5,64 mL

Apêndice C: Cálculo do volume das esferas

Algumas esferas (de vidro pyrex e também metálicas) foram utilizadas no interior da autoclave com o objetivo de melhorar a agitação do sistema, que é feita através de um movimento oscilatório de todo o sistema, através de um mecanismo externo.

Conforme mencionado no Apêndice A, o volume da autoclave é um dos dados de entrada do programa que calcula a composição das fases em equilíbrio. Portanto, torna-se necessário medir o volume das esferas utilizadas, a fim de se descontar este valor do volume total da autoclave.

Foram empregados dois métodos distintos para se medir o volume das esferas:

1 - Adição das esferas em uma proveta com água

- Preparou-se uma certa quantidade de água destilada desgaseificada.
- Colocou-se uma proveta em uma balança, que foi tarada em seguida.
- Encheu-se a proveta com água até uma determinada altura, anotando-se sua massa.
- Calculou-se o volume de água na proveta através da relação entre massa e massa específica, conferindo com o volume indicado na escala da proveta.
- Colocou-se as esferas dentro da proveta.
- Fez-se a leitura do volume final.
- Calculou-se o volume das esferas pela diferença entre os valores dos volumes lidos, antes e após a adição das esferas.

2 - Adição de água em uma proveta contendo as esferas

- Preparou-se uma certa quantidade de água destilada desgaseificada.
- Colocou-se uma proveta em uma balança, que foi tarada em seguida.
- Colocou-se as esferas dentro da proveta e anotou-se sua massa.
- Adicionou-se uma certa quantidade de água, anotando a massa final indicada na balança.
- Calculou-se o volume corresponde à massa de água adicionada, através do valor da massa específica.
- Subtraiu-se do volume indicado na proveta o volume calculado da água adicionada, determinando assim o volume das esferas.

Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas C.1 e C.2.

Tabela C.1 - Resultado dos testes de medida do volume das esferas de vidro.

Ensaio #	Método	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	V inicial (mL)	V final (mL)	ΔV (mL)
1	1	48,86	77,38	49,0	62,0	13,0
2	1	36,89	65,41	37,0	50,2	13,2
3	2	28,52	61,29	32,9*	46,0	13,1
4	2	28,52	79,07	50,7*	64,0	13,3
					Volume médio = 13,2 mL	

- Todos os ensaios foram realizados a 298,15 K (ρ_{H2O} = 0,997077 g/cm^3).

- Massa das esferas = 28,52 g.

* corresponde ao volume de água adicionada, calculado pela relação $V = m/\rho$.

Tabela C.2 - Resultado dos testes de medida do volume das esferas metálicas.

Ensaio #	Método	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	V inicial (mL)	V final (mL)	ΔV (mL)
1	1	58,73	103,58	58,9	65,0	6,1
2	1	74,79	119,64	75,0	81,3	6,3
3	1	39,49	84,34	39,6	45,6	6,0
4	2	44,85	112,54	67,8*	74,0	6,2
5	2	44,85	96,37	51,6*	58,0	6,4
6	2	44,85	127,42	82,7*	89,0	6,3
					V médio = 6,2 mL	

- Todos os ensaios foram realizados a 292,15 K (ρ_{H2O} = 0,9984347 g/cm^3).

- Massa das esferas = 44,85 g.

* corresponde ao volume de água adicionada, calculado pela relação $V = m/\rho$.

Apêndice D: Calibração do reservatório de líquidos

O equipamento comercial utilizado no levantamento dos dados de solubilidade possui uma grande proveta, que serve como reservatório de líquidos, que poderão ser bombeados para o interior da autoclave, a fim de alterar a composição de alguma carga inicialmente alimentada ou mesmo para fazer esta carga inicial. Esta proveta possui uma escala graduada de 0 a 1000 mL, com subdivisões de 10 mL.

Com o objetivo de se conhecer melhor o volume de um determinado solvente (contido neste reservatório), que é alimentado à autoclave, foi realizada uma calibração desta proveta, acoplando-se à ela uma escala milimétrica que permite uma maior precisão na leitura do valor do volume.

Esta calibração foi realizada utilizando-se dois métodos distintos, em função dos parâmetros de calibração adotados.

1 - Parâmetro de Calibração: bureta de 100 mL, subdivisão de 0,2 mL: gotejava-se a bureta no reservatório de líquidos e lia-se o volume adicionado e a posição do menisco na escala milimétrica

2 - Parâmetro de Calibração: proveta de 100 mL, subdivisão de 1 mL: abria-se a torneira do reservatório e fazia-se a água gotejar na proveta colocada abaixo dele. Lia-se o volume indicado na proveta e a posição do menisco na escala milimétrica.

Os dados de calibração obtidos são apresentados nos gráficos a seguir.

A equação de reta selecionada, Eq. (D.1), para a calibração do reservatório de líquidos foi a obtida pelo método 2, por ter apresentado o coeficiente de correlação linear mais próximo da unidade. Como o que interessa é obter o valor do volume a partir da posição da escala, a equação de calibração a ser utilizada é a obtida pelo gráfico da Fig. D.4, sendo y o volume e x a posição da escala.

$$y = 4x + 0,1 \qquad \text{(D.1)}$$

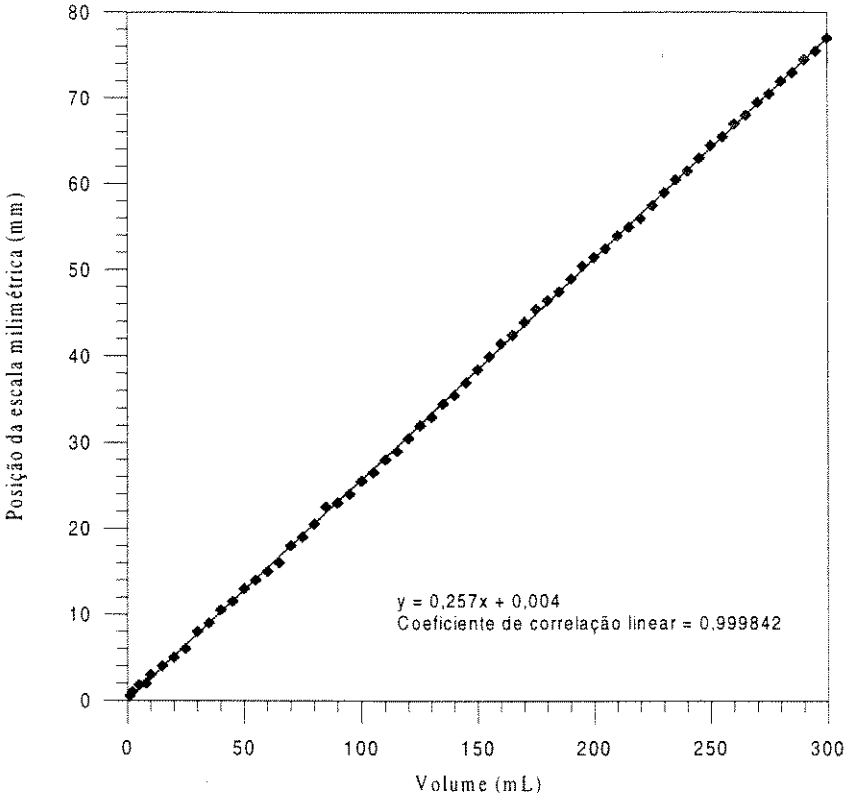


Figura D.1 - Gráfico de calibração do reservatório de líquidos: posição da escala em função do volume do parâmetro utilizado no método 1.

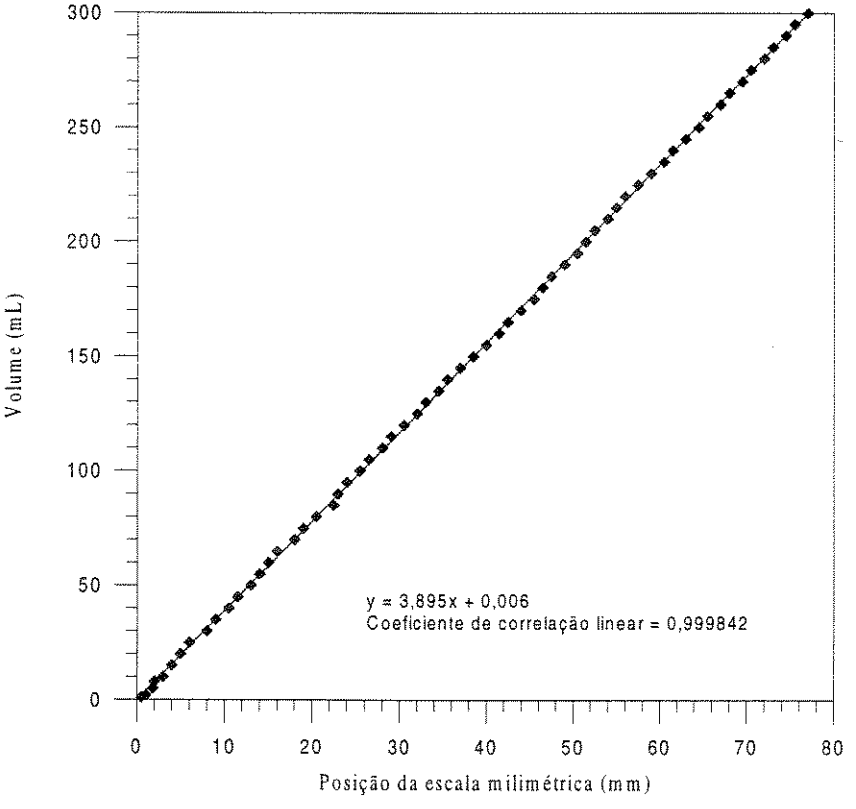


Figura D.2 - Gráfico de calibração do reservatório de líquidos: volume do parâmetro utilizado no método 1 em função da posição da escala.

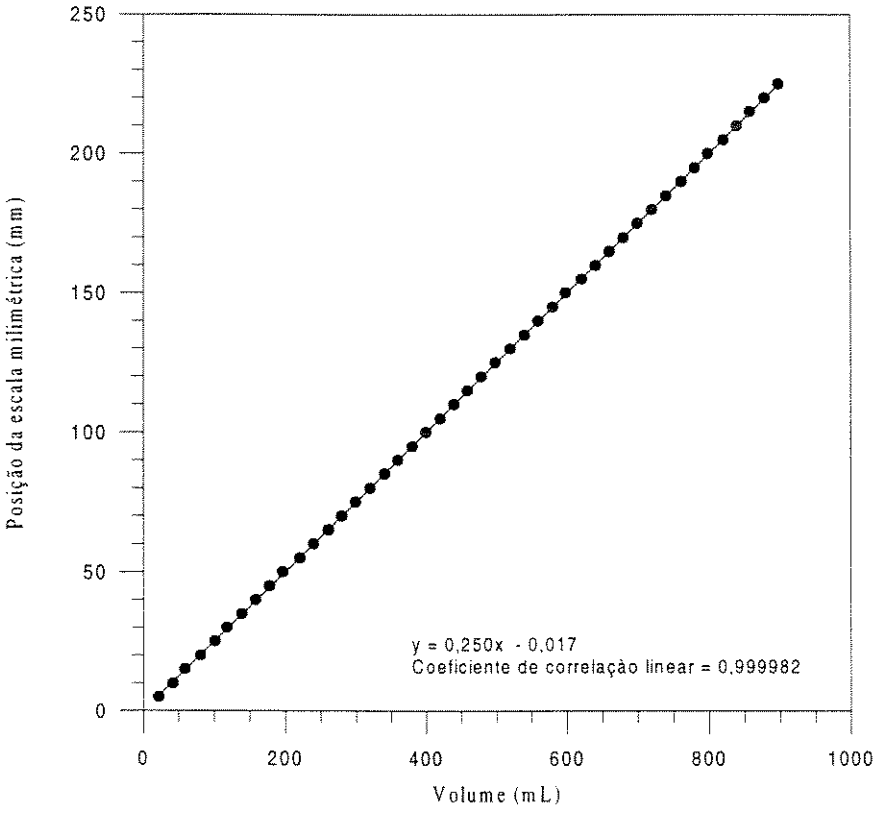


Figura D.3 - Gráfico de calibração do reservatório de líquidos: posição da escala em função do volume do parâmetro utilizado no método 2.

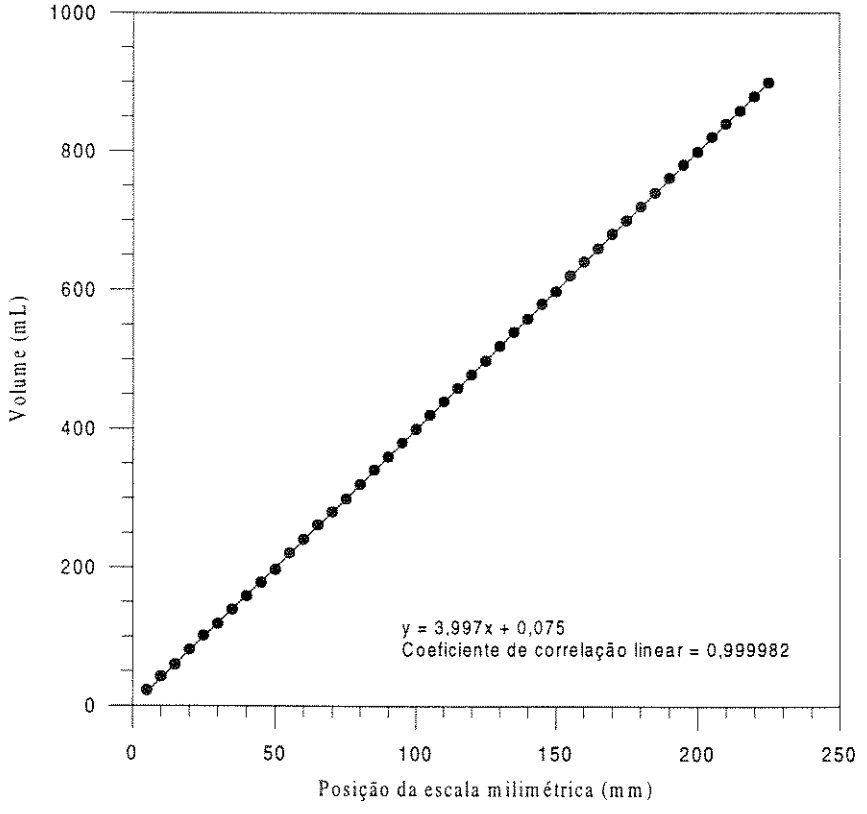


Figura D.4 - Gráfico de calibração do reservatório de líquidos: volume do parâmetro utilizado no método 2 em função da posição da escala.

Apêndice E: Calibração dos termopares

Nos experimentos realizados foram utilizados dois termopares. O primeiro, tipo K (cromel-alumel), ficava inserido no forno do equipamento e era ligado ao controlador de temperatura Eurotherm. O segundo, tipo J (ferro-constantan), ficava no interior da autoclave, medindo a temperatura das fases do sistema, ligado a um indicador digital Shimaden. Como parâmetro para calibrar esses termopares, foi utilizado um termômetro digital de resistência de platina (Pt-100), da Guildline, modelo 9540, cuja resolução é de 0,001 K.

O sistema montado para calibração desses termopares consistiu de um béquer, isolado termicamente, contendo um fluido térmico (óleo de silicone - Fluido 200 - da Dow Corning), agitado magnetciamente para evitar gradientes de temperatura. Na parte superior do béquer havia uma tampa sólida, isolante, com orifícios por onde passavam os termopares e o termômetro de resistência de platina. Os três ficavam imersos no fluido térmico, situados à mesma altura e suficientemente próximos (porém sem se tocarem). O fluido era aquecido, através de uma resistência elétrica (ebulidor) sob agitação vigorosa e a temperatura indicada pelos termopares e pelo termômetro digital era anotada. Com base nessas temperaturas foram traçadas curvas de calibração, em função do padrão adotado, que são apresentadas a seguir.

A partir da equação de reta obtida para o termopar tipo J (Fig. E.1), optou-se por deslocar a escala do indicador Shimaden, acrescentando 1,7 graus Celsius (valor arredondado), ao invés de se utilizar a equação de calibração para se corrigir a temperatura lida. Isto foi possível porque o coeficiente angular é muito próximo da unidade, o que implica dizer que a temperatura é praticamente corrigida apenas pelo acréscimo correspondente ao coeficiente linear, dentro da faixa de temperatura coberta pelo procedimento de calibração (até 250°C). Deslocando então a escala do indicador de um valor corresponde ao coeficiente linear da reta de calibração, a leitura da temperatura pode ser feita diretamente no indicador, sem a necessidade de correções.

Após este deslocamento da escala, fez-se um teste medindo-se o ponto de ebulição de diferentes substâncias, cujos resultados estão na Tabela E.1. Foi obtida uma nova curva de calibração, a partir dos dados medidos e tabelados. Como incerteza no valor da temperatura, adotou-se o valor de ± 0,3°C (ou ± 0,3 K), que corresponde ao novo coeficiente linear calculado pela reta de calibração. Uma vez que o interesse está voltado para a temperatura interna do sistema, a curva de calibração para o termopar tipo K serve apenas para direcionar o valor do *"setpoint"* escolhido e não como fonte de leitura da temperatura do sistema.

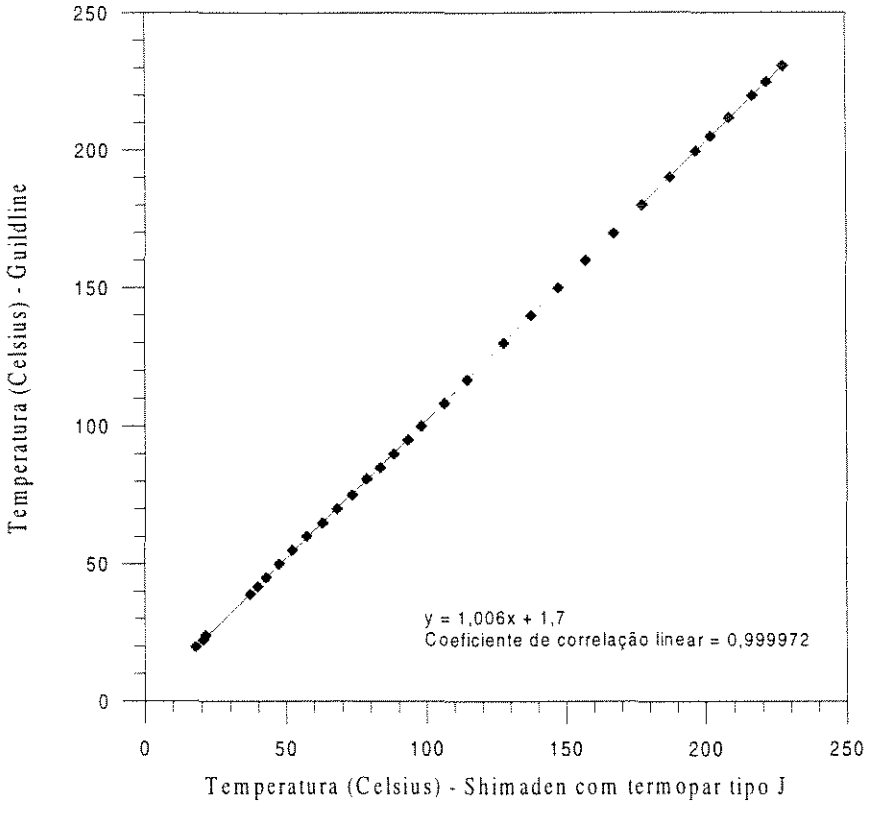


Figura E.1 - Curva de calibração para o termopar tipo J com indicador Shimaden.

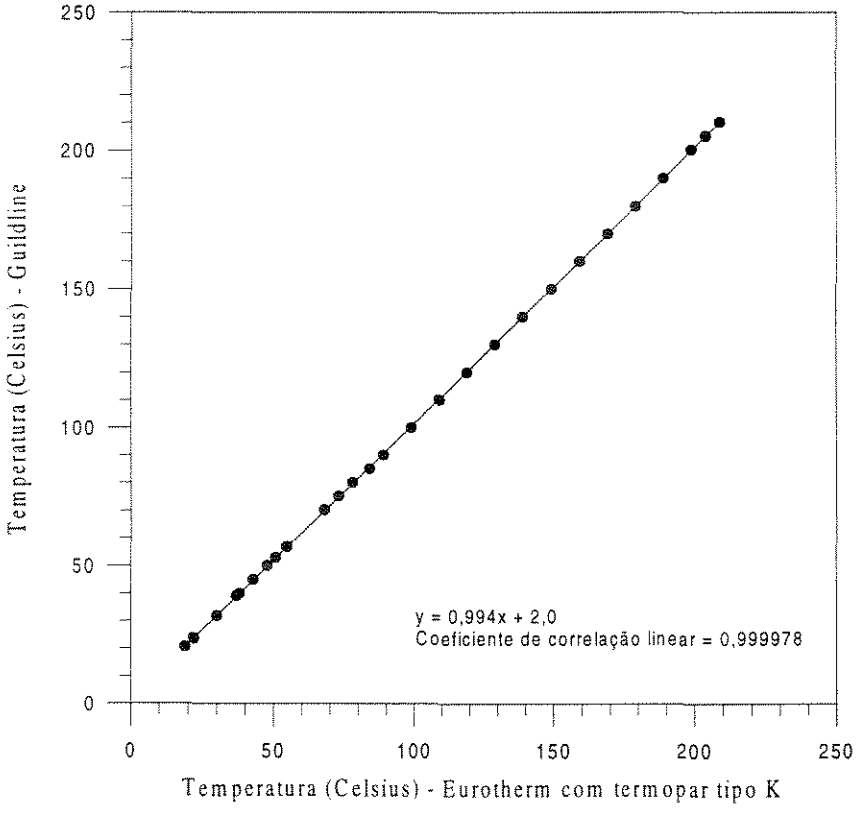


Figura E.2 - Curva de calibração para o termopar tipo K, com controlador Eurotherm.

Tabela E.1 - Resultados do teste de medida da temperatura de ebulição de compostos químicos, com o termopar tipo J.

Produtos	Teb. normal (°C)	Teb. a 709 mm Hg* (°C)	Teb. Shimaden (°C)	Δ%
Metanol	64,6	62,7	62,3	0,64
Etanol	78,3	76,5	75,9	0,79
1-Propanol	97,2	95,2	94,6	0,63
Água	100,0	98,0	97,8	0,20
1-Butanol	117,8	115,7	115,1	0,52
1-Heptanol	176,6	172,9	172,2	0,41
Etilenoglicol	197,4	195,1	194,4	0,36

onde:

Pressão atmosférica no local e dia dos ensaios: 709 mmHg.

Teb. = temperatura de ebulição.

* = temperatura de ebulição calculada pela equação da pressão de saturação, apresentada no apêndice A de ***Reid et al. (1989).***

Δ% = ((Teb. a 709 mmHg - Teb. Shimaden)/Teb. a 709 mmHg)x100.

Com base nos dados da tabela acima, a nova equação de calibração para o valor da temperatura corrigida (y), a partir do valor lido no indicador Shimaden (x) é então:

$$y = 1{,}002x + 0{,}3 \qquad \text{(E.1)}$$

Apêndice F: Calibração do manômetro Heise

Para calibrar o manômetro Heise, que mede a pressão no interior da autoclave, foi medida a pressão do vapor de água saturado. Os resultados obtidos experimentalmente foram comparados com três fontes de dados diferentes:

1- Dados interpolados na tabela de vapor saturado apresentada no Apêndice C, de ***Smith e Van Ness (1987).***

2- Dados obtidos pela equação de Wagner ***(Saul e Wagner, 1987).***

3- Equação derivada da Equação Fundamental apresentada na Forma Canônica, a partir da expressão para a Energia Livre de Helmholtz ***(Kestin et al., 1984).***

A comparação entre os dados experimentais e as três fontes utilizadas como referência foi feita através de um programa de cálculo, desenvolvido em linguagem FORTRAN.

A água utilizada nos testes foi destilada e desgaseificada antes de ser introduzida na autoclave, que se encontrava sob vácuo. Media-se assim a pressão absoluta no seu interior. Os pontos de pares *P-T* para o vapor de água saturado foram tomados seguindo o mesmo critério de equilíbrio descrito no capítulo que trata da metodologia experimental.

As três equações de calibração obtidas são muito semelhantes e seus valores corrigidos não apresentam diferença significativa entre si. Porém o método que utiliza a equação derivada da equação fundamental da Energia Livre de Helmholtz na Forma Canônica é mais confiável, pelo seu embasamento teórico, desenvolvido utilizando o formalismo da Termodinâmica. Além disso, este método apresentou o menor desvio relativo médio em relação aos dados experimentais obtidos, calculados pelo programa. Desta forma, adotou-se como equação de calibração para o manômetro, a obtida por este método, dada por:

$$y = 1{,}007x + 12 \qquad \text{(F.1)}$$

em que *y* é o valor da pressão corrigida e *x* o valor da pressão lido no manômetro Heise.

Em seguida são apresentados os gráficos contendo os resultados obtidos pelos três métodos citados, em função dos dados experimentais e as respectivas curvas e equações de calibração.

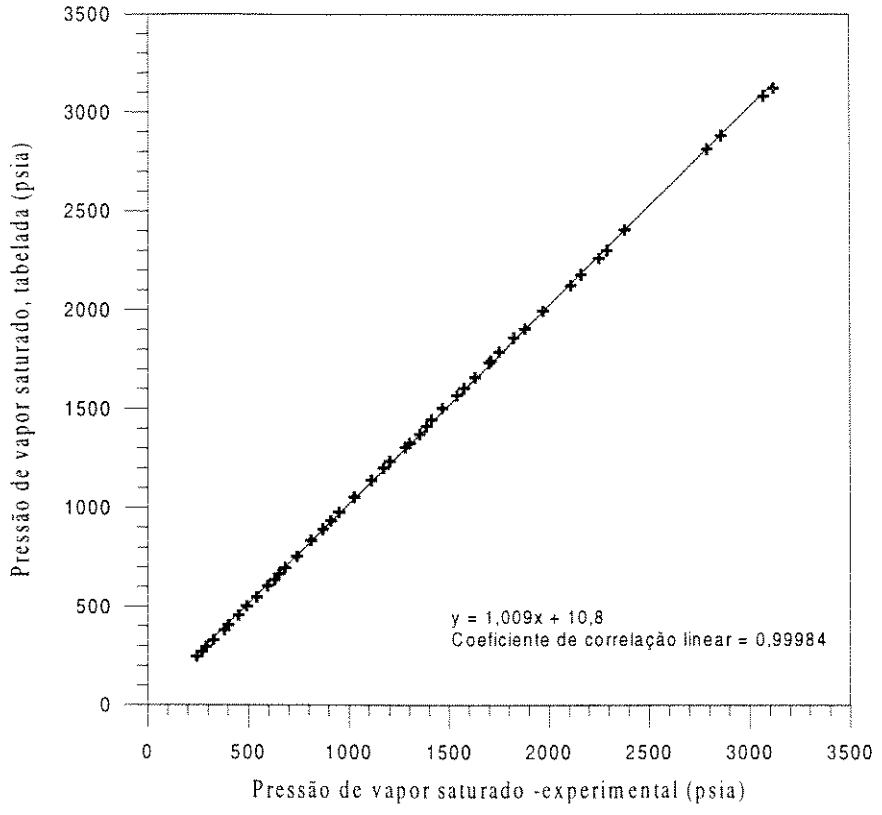


Figura F.1 - Curva de calibração para o manômero Heise, com base nos dados retirados da tabela de vapor saturado de *Smith e Van Ness (1987).*

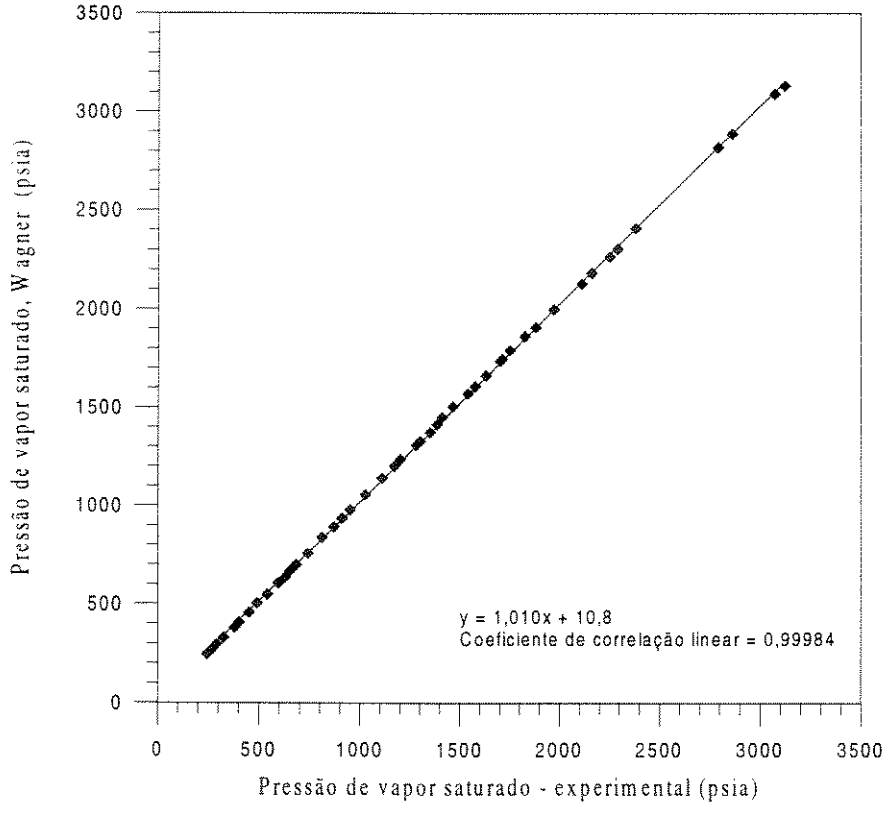


Figura F.2 - Curva de calibração para o manômetro Heise, com base na equação de *Saul e Wagner (1987).*

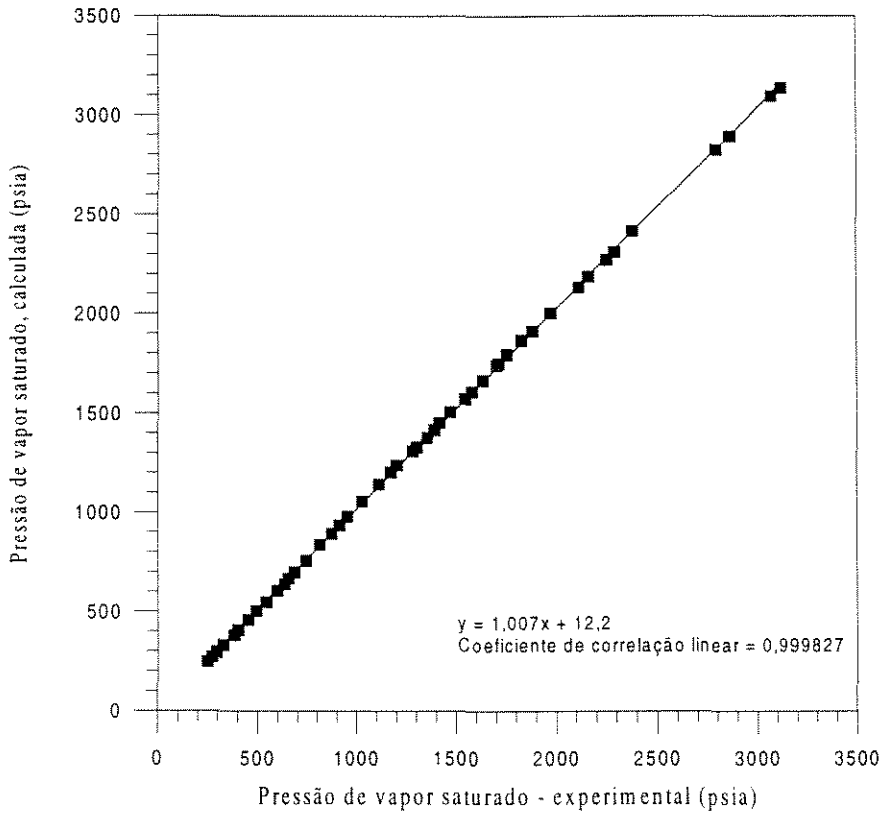


Figura F.3 - Curva de calibração para o manômetro Heise, com base nos dados calculados pelo programa de computador baseado nas equações apresentadas em *Kestin et al. (1984).*

Apêndice G: Programas de computador

Neste trabalho de tese foram desenvolvidos alguns programas de computador para auxiliar nos cálculos necessários para se obter os resultados pretendidos. Todos os programas foram implementados em código FORTRAN, utilizando um compilador Salford FTN77, Versão 3.15. Os programas foram compilados em um micro computador Pentium MMX 166 MHz.

Foram cinco os programas desenvolvidos:

1. ***Programa PTx:*** realiza os cálculos da composição das fases em equilíbrio, de um sistema binário, através do Método da Pressão Total. As equações utilizadas neste programa e seu algoritmo são apresentados no Capítulo 4.

2. ***Programa Solvata:*** é utilizado nos cálculos da modelagem que considera a ocorrência de um processo de solvatação dos íons de um eletrólito, por moléculas de solvente. Este programa calcula a composição da fase líquida após a solvatação, os coeficientes da equação de Wilson utilizados no cálculo do coeficiente de atividade (considerando um sistema quaternário), a constante de equilíbrio da reação de solvatação e a variação de entalpia da reação de formação do complexo de solvatação. Este cálculo é feito através de um algoritmo para minimização do valor de uma função objetivo, dada pelo somatório do quadrado dos desvios relativos entre os valores da pressão medida experimentalmente e o valor da pressão calculada pelo modelo. As equações deste programa e seu algoritmo são apresentados no Capítulo 7.

3. **Programa Wilter:** calcula os parâmetros da equação de Wilson de um sistema ternário, onde não ocorre a solvatação, através do mesmo método de otimização dos parâmetros para minimização da função objetivo, mencionado no programa anterior. Os parâmetros otimizados por este programa são utilizados no programa Solvata.

4. **Programa Wilbin:** semelhante ao programa Wilter, só que aplicado a sistemas binários. Também os resultados aqui obtidos foram usados no programa Solvata e no programa Wilter.

5. **Programa Calibra:** foi desenvolvido para obter a equação de calibração do manômetro Heise, medindo-se o valor da pressão de vapor de água saturado, num ampla faixa de temperatura. A pressão é uma grandeza extremamente importante nos cálculos do método da pressão total e deve ser conhecida com a maior exatidão possível. Para comparar os valores obtidos experimentalmente, foram selecionadas três fontes de dados, conforme mencionado no Apêndice F. Este programa calcula os desvios relativos e absolutos entre os dados experimentais e os obtidos nas fontes utilizadas; em diferentes unidades de pressão.

Não foram colocadas neste trabalho as listagens dos códigos dos programas implementados por considerarmos que todas as equações, dados e metodologias utilizadas são de conhecimento público, não sendo objetivo deste trabalho o desenvolvimento de um algoritmo ou de um método matemático para ser utilizado no cálculo de grandezas termodinâmicas. Além disso, uma listagem de todos os códigos seria muito extensa e sem aplicação direta.

No caso de interesse pelos programas desenvolvidos, cópias em disquete dos arquivos contendo os códigos, os dados utilizados e os programas executáveis; podem ser obtidos diretamente com o autor.