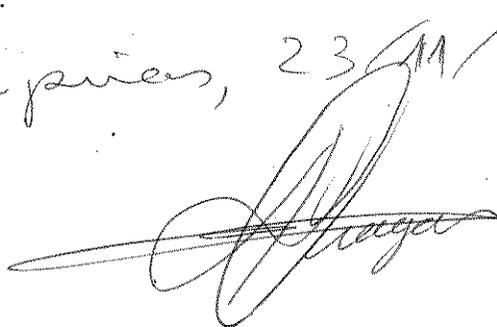


Este exemplar corresponde à
redação final da Tese defen-
dida por José de Alencar
Simoni e aprovada pela
Comissão julgadora.

Campinas, 23/11/84



PROJETO, CONSTRUÇÃO E UTILIZAÇÃO DE UM CALO-
RÍMETRO ISOTÉRMICO DE LABIRINTO.

JOSÉ DE ALENCAR SIMONI

1.984

F. 2.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

" PROJETO, CONSTRUÇÃO E UTILIZAÇÃO DE UM CALORÍMETRO ISOTÉRMICO
DE LABIRINTO "

Tese de Doutorado de José de Alencar Simoni

Orientada pelo Prof. Dr. Aécio Pereira Chagas

Campinas, SP - 1.984

Dedico este humilde trabalho:

- à minha esposa "Bi" pela sua dedicação e amor nos caminhos de nossa família.
- aos meus filhos "Bebel" e "Tauto" não só por me distraírem quando me enervam, por me darem saudade quando não estão presentes, mas sobretudo pela alegria de existirem em minha vida.

AGRADECIMENTOS:

Quero agradecer sinceramente:

- ao Prof. Dr. Aécio Pereira Chagas pela orientação deste trabalho, pela amizade e pela ajuda que sempre me ofereceu.
- à Direção do Instituto de Química da UNICAMP nas pessoas dos Professores Doutores: Aécio Pereira Chagas, Edmundo Alfredo Rúveda, Fernando Galembeck, Wallace Alves de Oliveira e Roy Edward Bruns.
- a todos os amigos de dentro da UNICAMP (funcionários, alunos de pós e professores) e de fora que me ajudaram de alguma forma.
- a todos os meus confidentes.
- a todos que me esqueci.
- a FINEP e FAPESP pelo apoio financeiro, permitindo o desenvolvimento do trabalho.

"SÓ SEI QUE NADA SEI"

(SÓCRATES)

RESUMO

Esta tese relata o projeto, a construção e algumas aplicações de um calorímetro isotérmico de labirinto, tendo termistores como elementos sensíveis.

Neste projeto a preocupação foi obter um aparelho adequado a estudos calorimétricos de processos lentos. Quanto à construção descreve-se dificuldades encontradas, sua análise e algumas soluções encontradas.

Algumas características típicas deste calorímetro são: sensibilidade = 2 miliwatts, constante de tempo = 255-495 segundos, precisão (desvio padrão) menor que 1,5% em um processo de calibração elétrica.

O calorímetro foi utilizado para a determinação de: calores específicos de metais e de líquidos de alta viscosidade e baixa condutividade térmica, da entalpia de adsorção de gas em sólido, da entalpia de vaporização de líquidos voláteis (puros e misturas) e da termogênese de micro-organismos. Em todas estas determinações são apresentados os dispositivos necessários, também desenvolvidos neste trabalho.

O calorímetro, nas condições atuais, funciona à pressão ambiente, e sua faixa de temperatura de trabalho fica limitada pelos líquidos utilizados no termostato e na circulação pelo labirinto.

Abstract.

This thesis reports the design, building and some applications of a isothermal labyrinth calorimeter, having thermistors as detecting device.

The aim of this project was to build a suitable instrument for calorimetric study of low rate process. Regarding the construction one reports the difficulties found, the analysis of these difficulties and some solutions one found.

Some typical features of this calorimeter are: sensitivity = 2mW, time constant = 255-494 s, precision (standard deviation) less than 1.5% (during the electrical calibration period).

The calorimeter was used for the determination of specific heat of some metals, and liquids of high viscosity and low thermal conductivity, adsorption enthalpy of gas - solid, vaporization enthalpy of volatile liquids (pures and mixtures) and thermogenesis of microorganisms. In all measurements, the necessary attachment developed in this project are showed.

The calorimeter as working at atmospheric pressure, and the temperature range is restricted by the liquids used in the thermostat and in the labyrinth flowing.

Símbolos de grandezas mais frequentes

Z - função termodinâmica (U, H, S, etc.).

$\Delta Z = Z_2 - Z_1$ = variação da função Z quando o sistema vai do estado 1 ao estado 2.

Z^θ - função padrão.

U - energia interna.

H - entalpia.

S - entropia.

μ - potencial químico.

V - volume.

P, p - pressão.

T, θ - temperatura.

W - trabalho.

Q, q - calor.

t - tempo.

f - fluxo.

C_v - capacidade calorífica ou calor molar a volume constante.

C_p - capacidade calorífica ou calor molar a pressão constante.

c - calor específico.

l - líquido.

s - sólido.

g - gás.

R - constante dos gases.

$\Delta_{\ell}^g H$ - variação de entalpia na vaporização.

$\Delta H_m(g)$ - variação de entalpia na mistura em fase gasosa.

$\Delta H_m(l)$ - variação de entalpia na mistura em fase líquida.

X - fração molar.

τ - constante de tempo.

Í N D I C E

| | Página |
|---|--------|
| Parte I | |
| I-1 - Introdução..... | 1 |
| I-2 - Bibliografia..... | 9 |
| Parte II | |
| Projeto, construção e determinação de características..... | 11 |
| II-1 - Projeto..... | 11 |
| II-2 - Histórico da Construção e Descrição de Sistema..... | 13 |
| II-2.1 - O calorímetro..... | 13 |
| II-2.2 - Jaqueta isotérmica..... | 18 |
| II-2.3 - Banho termostático..... | 20 |
| II-2.4 - Controle do fluxo de água pelo calorímetro..... | 22 |
| II-2.5 - Integrador termo-hidráulico (I.T.H.)..... | 24 |
| II-2.6 - Sistema detector..... | 27 |
| II-2.7 - Sistema de calibração elétrica..... | 28 |
| II-3 - Características operacionais e desempenho do calorímetro..... | 32 |
| II-3.1 - Calibração elétrica com tempos variados..... | 36 |
| II-3.2 - Determinação da constante de tempo (τ) do calorímetro..... | 39 |
| II-3.3 - Calibrações com fluxos diferentes pelo trocador..... | 47 |
| II-3.4 - Calibrações elétricas para diferentes capacidades caloríficas do vaso calorimétrico..... | 50 |
| II-4 - Comentários Gerais..... | 52 |
| II-5 - Bibliografia..... | 53 |
| Parte III | |
| Determinação de calores específicos..... | 55 |
| III-1 - Introdução..... | 55 |
| III-2 - Determinação do calor específico de metais..... | 61 |
| III-2.1 - Determinação do calor específico do alumínio..... | 63 |
| III-2.2 - Determinação do calor específico do cobre..... | 64 |
| III-2.3 - Conclusão sobre os resultados de determinação de calor específico dos metais..... | 65 |

| | Página |
|--|--------|
| III-3 - Determinação do calor específico de "concentrados de tomate"..... | 65 |
| III-3.1 - Determinação do calor específico do "Pure Cica"..... | 67 |
| III-3.2 - Determinação do calor específico do "extrato concentrado Cajamar"..... | 68 |
| III-3.2 - Determinação do calor específico do concentrado "Generico"..... | 69 |
| III-4 - Bibliografia..... | 71 |
| Parte IV | |
| Determinação de entalpias de vaporização..... | 72 |
| IV-1 - Introdução..... | 72 |
| IV-1.1 - método da segunda lei..... | 72 |
| IV-1.2 - método da primeira lei..... | 75 |
| IV-2 - Procedimento experimental utilizado..... | 77 |
| IV-3 - Resultados experimentais..... | 80 |
| IV-3.1 - Entalpia de vaporização da água..... | 80 |
| IV-3.2 - Entalpia de vaporização de etanol..... | 81 |
| IV-3.3 - Entalpia de vaporização de metanol..... | 81 |
| IV-3.4 - Entalpia de vaporização de misturas etanol-água..... | 83 |
| IV-4 - Determinação de entalpias de misturas na fase vapor. $\Delta H_m(g)$ | 86 |
| IV-5 - Considerações gerais..... | 91 |
| IV-6 - Bibliografia..... | 92 |
| Parte V | |
| Estudo de processos de adsorção..... | 94 |
| V-1 - Introdução..... | 94 |
| V-2 - Aspectos gerais de calorimetria de adsorção..... | 95 |
| V-3 - Procedimento experimental utilizado..... | 97 |
| V-4 - Resultados experimentais..... | 100 |
| V-5 - Discussão Geral..... | 101 |
| V-6 - Bibliografia..... | 103 |

| Parte VI ^{4ª} | | Página |
|--|--|--------|
| Calorimetria biológica..... | | 106 |
| VI-1 - Introdução..... | | 106 |
| VI-2 - Parte experimental..... | | 111 |
| VI-3 - Discussão geral..... | | 114 |
| VI-4 - Bibliografia..... | | 116 |
| Apêndice | | |
| Manual de instruções sobre o funcionamento do sistema calorimétrico isotérmico de labirinto..... | | 117 |
| I - calorímetro e jaqueta isotérmica..... | | 119 |
| II - banho termostático..... | | 121 |
| III - sistema controlador de fluxo..... | | 123 |
| IV - painel de controle..... | | 125 |
| V - dispositivos periféricos..... | | 128 |
| Como operar o calorímetro?..... | | 129 |
| Como ajustar a temperatura do banho termostático..... | | 129 |
| Como por o calorímetro em condições de operação..... | | 130 |
| Como fazer a medida..... | | 131 |
| Como proceder a calibração elétrica..... | | 131 |
| Recomendações Gerais..... | | 134 |

INTRODUÇÃO GERALI-1 - Introdução

Como se sabe, praticamente todos os processos físicos e químicos são acompanhados por transformações estruturais e energéticas, e a relação entre ambas representa um vasto campo de estudo e exploração, já que estes resultados são de interesse geral. Tais resultados se traduzem no melhor conhecimento das transformações e, conseqüentemente em proveitos para o Homem. É claro que há várias formas de transformações estruturais, assim como energéticas, e que inúmeras combinações entre elas podem ocorrer. O estudo de aspectos macroscópicos relacionados com transformações energéticas dos processos físicos e químicos, constitui a Termodinâmica.

A diferença energética entre os estados final e inicial de um processo qualquer, que pode ser dada por alguma função termodinâmica, geralmente se manifesta na forma de calor, que pode ser liberado (processo exotérmico) ou absorvido (processo endotérmico). A determinação quantitativa deste calor pode ser feita sob várias formas, mas comumente ele é medido diretamente nos aparelhos denominados calorímetros. Detalhando melhor, calorímetros são instrumentos destinados a medir transformações energéticas onde há alterações de temperaturas e/ou troca de calor com o ambiente.

Como é possível imaginar, a natureza dos inúmeros processos que ocorrem é também muito diversificada, englobando condições experimentais muito amplas de pressão, temperatura, quantidade de substância, etc., que combinadas com os aspectos relativos a construção dos calorímetros como transmissão de calor, corrosão, resistência mecânica, etc. geram grande diversidade de tipos, e frequentemente os pesquisadores acabam por construir o seu próprio aparelho, já adequado (ou quase) ao estudo do sistema de seu interesse.

A "Teoria do Calorímetro" vem a ser o conjunto de regras e princípios que norteiam o projeto e a construção do mesmo. Um dos pontos básicos da teoria é a classificação dos calorímetros, que pode ser feita através de vários critérios. Um deles, por exemplo, permite classificá-los como os reatores químicos: batelada, fluxo tubular ou fluxo com agitação; conseqüentemente a escolha de um desses tipos determina de maneira radical o projeto, a construção e a utilização do calorímetro.

Dois outros critérios importantes referem-se à troca de calor entre o vaso calorimétrico e o ambiente, e a constância ou não da temperatura do ambiente. Ou seja, um calorímetro pode ser essencialmente dividido em duas partes: uma é o vaso calorimétrico (local onde o processo se realiza) e a outra é o ambiente ou vizinhança. A classificação mais geral, ao levar em conta as trocas de calor entre o vaso calorimétrico e o ambiente, conduz a três tipos principais de calorímetros: adiabático, isoperibólico (ou de jaqueta isotérmica), e o de condução de calor (ou isotérmico).

Em um calorímetro adiabático ideal não há trocas de calor entre o vaso calorimétrico e seus arredores, e a variação de temperatura no interior do vaso será proporcional à capacidade

de calorífica deste e, obviamente, ao calor desenvolvido pelo processo que se realiza em seu interior (1). Na prática a condição de adiabaticidade é conseguida usando-se uma "blindagem adiabática" entre o vaso e o ambiente. Esta blindagem é normalmente um recipiente metálico cuja temperatura é mantida igual à do vaso calorimétrico, não havendo portanto fluxo de calor entre este e o ambiente. Isto se consegue monitorando-se simultaneamente a temperatura de ambos, vaso e blindagem, e controlando-se automaticamente o aquecimento ou o resfriamento desta última, para que a diferença de temperatura seja nula. Tais calorímetros são de construção e operação complexas, e são utilizados para determinação de calores específicos em temperaturas bem diferentes da ambiente (calores específicos em metalurgia (2)), e na calorimetria de combustão de alta precisão (3).

Em um calorímetro ideal de condução de calor, o calor é quantitativamente transferido do vaso calorimétrico para o ambiente, que funciona como um reservatório de calor (em processos exotérmicos), ou deste para o vaso calorimétrico (em processos endotérmicos). Nestes calorímetros mede-se uma propiriedade Φ , que é proporcional ao fluxo de calor (4). A integral de Φ em função do tempo é proporcional à quantidade de calor q .

$$q = \text{const.} \int \Phi dt \quad \text{equação I-1}$$

Esses calorímetros tem sido utilizados principalmente como "microcalorímetros" para processos lentos ou rápidos, sistemas bioquímicos (5,6), e também para processos de adsorção (7). Por "microcalorímetros" entende-se calorímetros que utilizam pequenas quantidades de substâncias (volume menor que

5 ml.) em contraposição a "calorímetros" (sem adjetivação) que utilizam quantidades maiores (volume maior que 20 ml.). Essas denominações tem sido utilizadas pela maioria dos autores; o termo "microcalorímetros" para designar calorímetros que medem pequenas quantidades de calor tem sido usado com pouca frequência e não parece recomendável.

O calorímetro isoperibólico, pode-se dizer, situa-se entre os dois extremos, adiabático e condução de calor. Neste arranjo o vaso calorimétrico não está totalmente isolado do ambiente, de modo que um pequeno fluxo de calor ocorre entre ambos. Esses calorímetros são os mais comuns, principalmente pela simplicidade de construção e alta precisão (8). Suas aplicações englobam processos como: calorimetria de solução, titulações calorimétricas, combustão, etc. (3, 8, 9).

Voltando à classificação dos calorímetros, sob o ponto de vista da vizinhança, como já foi dito, sua temperatura pode ser constante ou variável. No primeiro caso tem-se os calorímetros de condução de calor e o isoperibólico, enquanto que no segundo tem-se o adiabático.

As características apresentadas para estes calorímetros podem ser resumidas na figura I-1, adaptada de Reid (10).

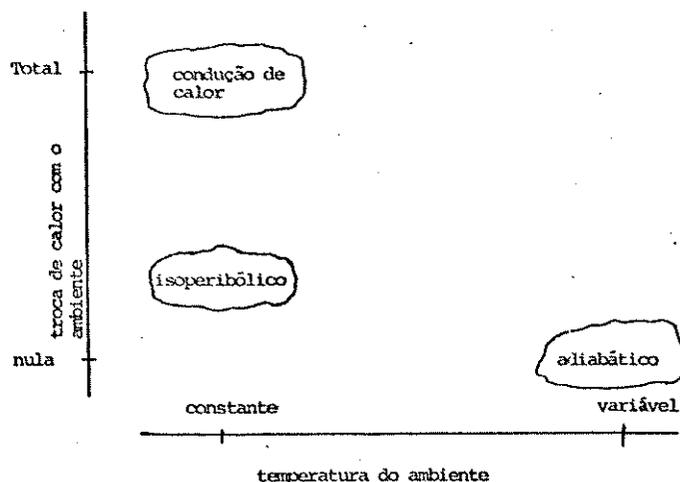


Figura I-1 - Classificação dos Calorímetros.

Há outros critérios de classificação semelhantes a este, e às vezes mais detalhados e mais formais. A questão fundamental, no entanto, é como se define as diferentes partes onde se colocam as superfícies imaginárias (paredes), as quais separam o vaso calorimétrico do ambiente, pois estas definem os fluxos de calor, as capacidades caloríficas, etc. (11).

Nestes tipos de calorímetros, como se mede as variações de energia interna (ΔU) ou de entalpia (ΔH) associadas às transformações que ocorrem no interior do vaso calorimétrico? Ou melhor, qual a relação de ΔU e ΔH com as diferentes grandezas que são medidas durante um experimento de calorimetria?

Vamos mostrar de forma esquemática (12) um experimento de calorimetria nos diferentes tipos citados. Considerando uma transformação do tipo

$$A = B ; \Delta U ; \Delta H \quad \text{equação I-2}$$

sendo que no estado inicial $\xi = 0$ (grau de avanço) e no final $\xi = 1$ e por hipótese $\Delta U < 0$ e $\Delta H < 0$ (processo exotérmico). É fácil perceber que no caso contrário o resultado seria o mesmo.

Num calorímetro adiabático ou isoperibólico inicialmente realiza-se a transformação e a seguir a calibração elétrica, ou seja um aquecimento através de uma resistência elétrica (efeito Joule). Para o caso do volume constante, a primeira lei da Termodinâmica nos diz que para a transformação acima:

$$U_2(\xi=1, T+\delta T) - U_1(\xi=0, T) = q \quad \text{equação I-3}$$

sendo T a temperatura inicial, $T + \delta T$ a temperatura final (no caso $\delta T > 0$). Se o processo for endotérmico $\delta T < 0$ e o resultado fi

nal será o mesmo, e q , o calor trocado com o ambiente (nulo para um calorímetro adiabático ou muito pequeno para um isoperibólico).

Depois de realizada a transformação volta-se o calorímetro à temperatura inicial, e procede-se a calibração elétrica; a 1ª lei nos diz que:

$$U_2'(\xi=1, T+\delta T) - U_1'(\xi=1, T) = q' + W_{\text{elét.}}$$

equação I-4

Subtraindo agora a equação I-4 da equação I-3, teremos:

$$\begin{aligned} U_2(\xi=1, T+\delta T) - U_1(\xi=0, T) - U_2'(\xi=1, T+\delta T) + U_1'(\xi=1, T) &= \\ &= q - q' - W_{\text{elét.}} \end{aligned}$$

equação I-5

O 1º e o 3º termos do lado esquerdo vão se cancelar. A diferença $q - q'$ será nula para um calorímetro adiabático ou será praticamente nula para um isoperibólico ($q \approx q'$ e ambos são pequenos) logo:

$$\Delta U = U_1'(\xi=1, T) - U_1(\xi=0, T) = -W_{\text{elét.}}$$

equação I-6

A variação de energia interna será igual ao trabalho elétrico com sinal trocado. Na prática não há necessidade de, na calibração elétrica voltarmos à mesma temperatura T pois, se a capacidade calorífica do sistema não se altera teremos no final também uma linearidade entre ΔU (ou $W_{\text{elét.}}$) e ΔT ($\Delta T = T + \delta T - T$).

No caso agora para uma transformação a pressão constante, tem-se

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V$$

equação I-7

$$\text{sendo } \Delta H = H_1'(\xi=1, T) - H_1(\xi=0, T) \quad \text{equação I-8}$$

no caso de líquidos e sólidos $\Delta V \approx 0$ e então

$$\Delta U = \Delta H \quad \text{equação I-9}$$

o que leva a:

$$\Delta H = H_1'(\xi=1, T) - H_1(\xi=0, T) = -W_{\text{elét.}}$$

equação I-10

no caso de gases em que $\Delta V \neq 0$, obviamente tem-se que empregar a equação I-7.

Nos calorímetros isotérmicos, para a transformação a volume constante

$$\Delta U = U_2(\xi=1, T) - U_1(\xi=0, T) = q \quad \text{equação I-11}$$

e para a calibração

$$\Delta U' = U_2'(\xi=1, T) - U_1'(\xi=1, T) = 0 = q' + W_{\text{elét.}}$$

equação I-12

subtraindo-se I-12 de I-11 teremos

$$\Delta U = U_1'(\xi=1, T) - U_1(\xi=0, T) = q - q' - W_{\text{elét.}}$$

equação I-13

No caso de se ter $q = q'$ então

$$\Delta U = U_1'(\xi=1, T) - U_1(\xi=0, T) = - W_{\text{elét.}}$$

equação I-14

Como a equação I-6 e analogamente para uma transformação à pressão constante

$$\Delta H = H_1'(\xi=1, T) - H_1(\xi=0, T) = - W_{\text{elét.}}$$

equação I-15

como a equação I-10.

Aqui também há uma linearidade entre ΔU (ou $W_{\text{elét.}}$) e q , uma vez que T é constante, e portanto não há necessidade de $q = q'$ para que a medida de ΔU (ou ΔH) seja realizada.

Assim de forma simplificada e esquemática é possível ver que, independentemente do tipo de calorímetro aqui apresentado, pode-se medir ΔU ou ΔH de um processo realizado no interior do vaso calorimétrico. Vale aqui lembrar a afirmação de Rossini: "... em qualquer investigação termoquímica, a exatidão global será limitada pela parte química da investigação e não pela parte calorimétrica" (13).

O trabalho aqui desenvolvido objetivou a elaboração do projeto, a construção, a determinação das características operacionais, e aplicações diversas de um calorímetro "Isotérmico de Labirinto" (14) ou "Calorímetro de Junker-Swietoslawski", como poderia ser denominado numa justa homenagem a seus criadores.

I-2. - Bibliografia

- (1) Spink, C. and Wadso, I., "Methods of Biochemical Analysis", (Glick, D., ed.), John Wiley, New York (1976).
- (2) Predel, B., Arpshofen, I. and Pool, M.J., *Thermochim. Acta* (1978), 22, 211.
- (3) Adedeji, F.A., Cavell, K.J., Cavell, S., Connor, J.A., Pilcher, G., Skinner, H.A. and Zafarini-Moattar, M.T., J.C.S. Faraday Trans. I (1979), 75, 603.
- (4) Martin, C.J. and Marini, M.A., *Crit. Rev. Anal. Chem.* (1979), 8, n° 3, 220.
- (5) Beezer, A.E., "Biological Microcalorimetry", Academic Press, London (1980).
- (6) Brown, H.D., "Biochemical Microcalorimetry", Academic Press, New York (1969).
- (7) Gravelle, P.C., *Adv. Catal.* (1972), 22, 191.
- (8) Sunner, S. and Wadso, I., *Sci. Tools* (1969), 13, n° 1, 1.
- (9) Raschella, D.L., Fellows, R.L. and Peterson, J.R., *J.Chem. Thermodynamics* (1981), 13, 303.
- (10) Reid, D.S., *J. Phys. E.: Scientific Inst.* (1976), 9, 601.

- (11) Centre National de "la Recherche Scientifique, "Thermochimie",
Coloque Internationaux du CNRS , Paris (1972).
- (12) Mc Glashan, M.L., "Chemical Thermodynamics", Academic Press ,
London (1979).
- (13) Rossini, F.D., J. Chem. Thermodynamics (1976), 24, 145.
- (14) Swietoslawsky, W., "Microcalorimetry", Reinhold Publishing,
New York (1946).

Projeto, Construção e Determinação de Características.

II-1. Projeto.

Os calorímetros isotérmicos ou condução de calor, como os tipo Bunsen (1) e Tian-Calvet (2), são bastante interessantes para estudos de reações (ou transformações) lentas, mesmo incluindo várias fases, as quais são difíceis de serem estudadas nos calorímetros isoperibólicos (3). Aqui são incluídas reações químicas propriamente ditas, crescimento de micro-organismos, fenômenos de adsorção, etc. (2).

Os calorímetros tipo Bunsen embora sejam sensíveis e adequados para processos lentos são de difícil montagem, além de serem limitados à temperatura de transição de fase da substância calorimétrica empregada. O difenil-eter tem sido uma substância calorimétrica muito empregada, pois é de fácil purificação, tem um ponto de fusão em $26,87^{\circ}\text{C}$, portanto próximo da temperatura de referência mais utilizada (25°C), e tem uma sensibilidade três vezes maior que a água (1).

Um outro tipo de calorímetro isotérmico, é o de labirinto, desenvolvido por Junker (4) para estudar reações de combustão de gases. Nêle o vaso calorimétrico é envolvido por um sistema de paredes coaxiais, formando passagens onde circula um líquido previamente termostatizado (geralmente água). O calor desenvolvido pela reação é transferido para o líquido que flue, e pode ser medido conhecendo-se o fluxo do líquido, seu

calor específico e a diferença de temperatura entre o líquido entrando e saindo do labirinto.

Experimentos associados com a idéia de utilizar um calorímetro isotérmico de labirinto, suficientemente protegido de ganhos e perdas de calor para com o meio externo, começaram em 1935 com Swietoslawski e Malawski (4), baseando-se no de Junker (4). Eles constroem um primeiro modelo todo em vidro, com a finalidade de provar sua aplicabilidade. Numa série de calibrações elétricas conseguiram um desvio médio de 0,5% (4).

O calorímetro é em essência um vaso calorimétrico que troca calor com um fluido inicialmente termostatzado que circula num sistema de várias camadas (daí o nome de labirinto). O conhecimento do fluxo do líquido, de sua capacidade calorífica e de sua variação de temperatura, outra vez, permitem o cálculo da quantidade de calor.

Os modelos desenvolvidos por Swietoslawski (4) e por seus discípulos (5,6) utilizam-se de termômetros ou pares termoelétricos para avaliar a temperatura. A diferença básica entre o modelo aqui proposto e o da escola polonesa, é que aqui serão utilizados termistores como sensores de temperatura os quais são muito mais sensíveis (sua sensibilidade equivale a de ~ 1200 pares termoelétricos (7) e mais compactos que os termopares (8, 9, 10).

Observa-se que Swietoslawski (4) partiu de um modelo bem simplificado e foi fazendo modificações, principalmente no sentido de evitar trocas de calor diferentes daquelas entre o vaso calorimétrico e o labirinto. Aqui também, neste trabalho, as modificações tiveram tal preocupação, além de melhorias na sensibilidade, rapidez de operação e adequação aos diversos processos estudados.

II-2. Histórico da Construção e Descrição de Sistema.

II-2.1 - O Calorímetro.

O modelo atual foi conseguido após vários arranjos experimentais, e a descrição cronológica de tais arranjos servirá, não só como justificativa do modelo atual, como também para favorecer uma visão global do seu funcionamento. Três calorímetros (vaso calorimétrico + sistema trocador) precederam o atual, os quais apresentavam algumas deficiências mecânicas e/ou operacionais.

O primeiro deles, todo em vidro, baseado no de Swietoslowski, porém tendo termistores como elementos sensíveis pode ser visto na figura II-1.

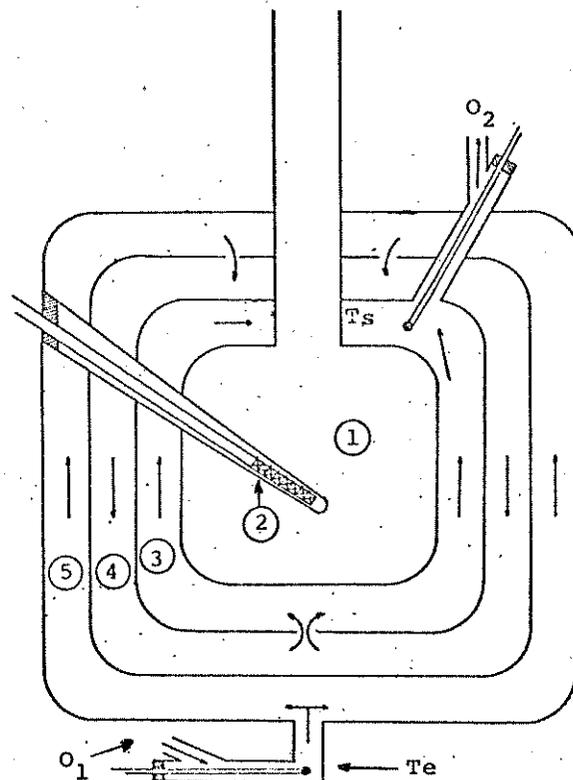


Figura II-1 - Primeiro modelo de calorímetro

O modelo apresenta um vaso calorimétrico ①, uma resistência para calibração elétrica ②, um termistor de entrada T_e , um orifício para entrada de água O_1 , um para saída O_2 , um termistor de saída T_s , e camisas de água ③④⑤ compondo o sistema trocador. A água termostatzada entra pelo orifício O_1 e circula entre as paredes do labirinto como indicam as setas, e depois sai pelo orifício O_2 . Este modelo apresentou algumas falhas:

- muito volumoso: o volume total ocupado era de 500 cm^3 , o que de certa forma forçava a utilização de uma jaqueta metálica muito grande, incompatível com o material disponível para sua fabricação.

- alta inércia à termostatização: o tempo que o calorímetro gasta para sair do estado zero (desligado) até estar pronto para a medida, é importante que seja o menor possível, por questões práticas e econômicas. No caso aqui específico este tempo era maior que quatro horas.

- localização do termistor de saída: a sua má localização se devia a dois aspectos fundamentais: primeiro sob o ponto de vista mecânico pois não era possível colocá-lo no seio do fluxo de água, e em segundo lugar havia uma troca de calor secundária entre a água que circula em torno do termistor, no tubo de saída, e a água que circula nas outras camadas, o que falseava também a leitura feita pelo termistor.

- resistência de calibração: pelo seu posicionamento central e rígido, atrapalhava a adição e retirada da amostra. Além do formato único, que nem sempre é o mais indicado para um bom processo de calibração.

- enchimento do sistema trocador: como se observa pela figura II-1, o enchimento da passagem ④ era difícil,

sendo preciso uma série de movimentos para que isto fosse conseguido.

Neste primeiro modelo o vaso calorimétrico tinha uma capacidade aproximada de 30 cm^3 .

O segundo modelo, figura II-2, construído também em vidro, apresentava algumas modificações em relação ao primeiro, no sentido de sanar as falhas apresentadas por este. Como se observa o vaso calorimétrico tornou-se mais alongado, parecido a um tubo de ensaio, circundado por 3 camisas de água e com capacidade de 15 cm^3 . Os termistores de entrada T_e e T_s permaneceram localizados como no primeiro.

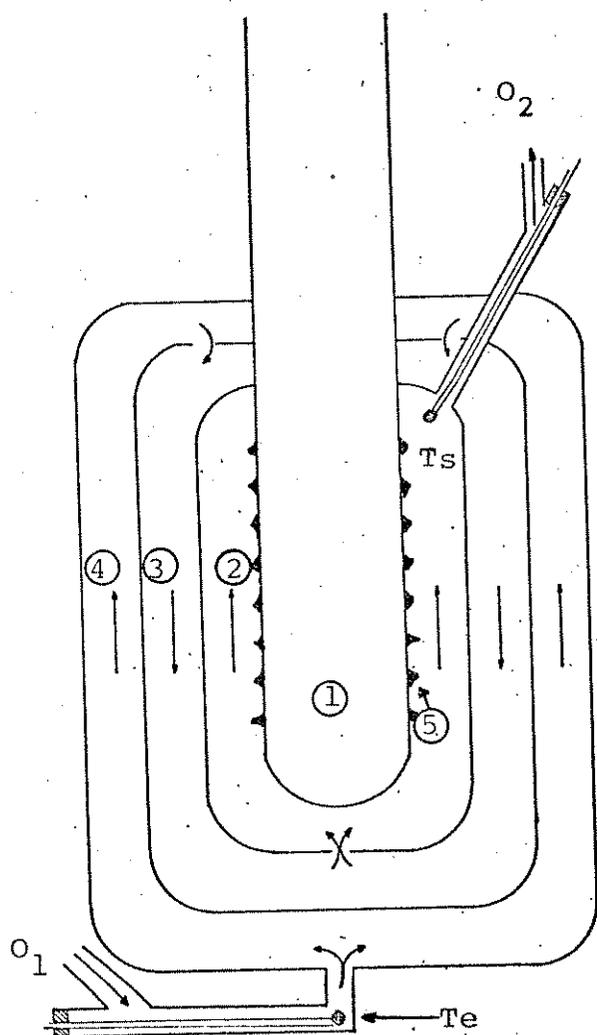


Figura II-2 - Segundo modelo de calorímetro.

Apesar das modificações o calorímetro continuou a apresentar o problema da alta inércia, assim como a transferência do calor no tubo de saída com as outras camadas de líquido fluindo e a dificuldade de enchimento da camisa intermediária. Como se observa foram introduzidas aletas (5) para misturar a água na passagem (2) e forçar sua circulação no sentido ascendente. O volume total ocupado foi reduzido para 300 cm^3 .

O terceiro modelo (figura II-3) em alumínio e vidro, foi construído tendo apenas uma passagem para circulação de água, como pode ser observado na figura II-3. O vaso calorimétrico assumiu a forma de um tubo de ensaio, sendo realmente um tubo de paredes bem finas (tubo para medidas de R.M.N.) com diâmetro de 1 cm. e capacidade máxima de 7 cm^3 . Este vaso é circundado por uma única camisa de água (2) cujo limite externo é de alumínio (3), recoberto por uma camada de espuma de poliuretano (4). Outra vez O_1 , O_2 , T_e , T_s tem o mesmo significado anterior.

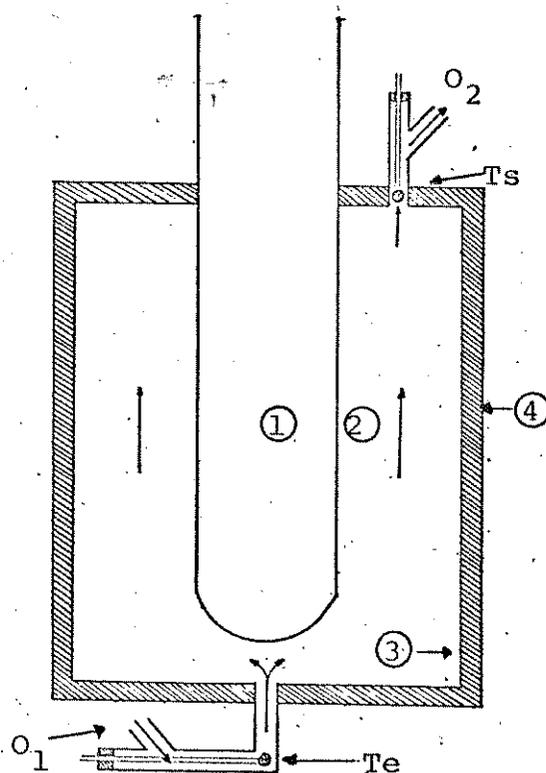


Figura II-3 - Terceiro modelo de calorímetro.

Este modelo não apresentou qualquer das deficiências apresentadas pelos anteriores, mas a presença de uma única camisa de água não evitava trocas de calor indesejáveis às medidas. Como seria de se esperar, a diminuição da capacidade térmica do calorímetro, principalmente pela troca do vidro por alumínio, possibilitou um tempo bem menor para a termostatização inicial. Na verdade este terceiro modelo tinha como preocupação principal viabilizar a utilização de material diferente de vidro na construção do calorímetro, pelo problema da inércia e pela fragilidade em relação ao choque mecânico.

De posse dos elementos fornecidos pelo terceiro calorímetro, partiu-se para a construção do quarto e definitivo modelo, figura II-4, o qual apresenta um vaso calorimétrico (1) idêntico ao anterior, circundado por 3 camisas de água (2), (3), (4) que são separadas por paredes de alumínio. Identicamente aos anteriores tem-se O_1 , O_2 , T_e , T_s , os quais são acompanhados por um orifício O_3 que permite um enchimento sem dificuldades das passagens do labirinto.

Ainda como detalhe, a parte superior onde se localiza o termistor de saída, há uma camada de espuma de poliuretano (5) que serve para melhor isolar tal termistor.

Tendo um volume total de 200 cm^3 , e capacidade máxima para 7 cm^3 de amostra, tal calorímetro mostrou um excelente desempenho, não apresentando as deficiências dos anteriores. As conclusões aqui apresentadas basearam-se em testes realizados, utilizando-se calibrações elétricas (ver adiante) e análise das curvas (temperatura x tempo) registradas.

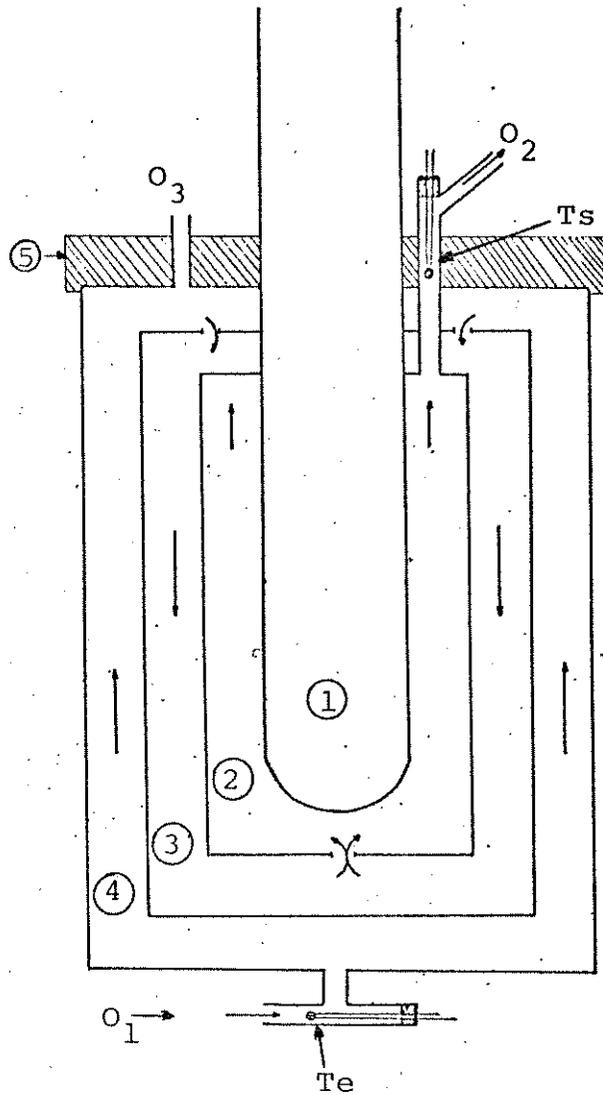


Figura II-4 - Quarto e definitivo modelo de calorímetro.

II-2.2 - Jaqueta Isotérmica

O calorímetro é inserido em uma jaqueta metálica, cuja temperatura é mantida constante já que a mesma fica submersa no banho termostático.

Os primeiros testes realizados, ainda com o primeiro modelo de calorímetro, a jaqueta metálica era uma lata com 15 cm de diâmetro por 30 cm de comprimento, submersa no banho

termostático através de pesos (âncoras) colocados em sua parte inferior. Esta primeira jaqueta apesar de mostrar que o sistema proposto funcionaria, tinha como desvantagens os seguintes aspectos: não possibilitava a fixação do calorímetro, corrosão fácil, submersão complicada e não podia ser completamente submergida devido a vedação superior.

Uma vez constatado que o sistema era viável, construiu-se uma segunda e definitiva jaqueta metálica. Esta, totalmente construída em latão e cobre foi posteriormente niquelada e cromada e pode ser visualizada na figura II-5.

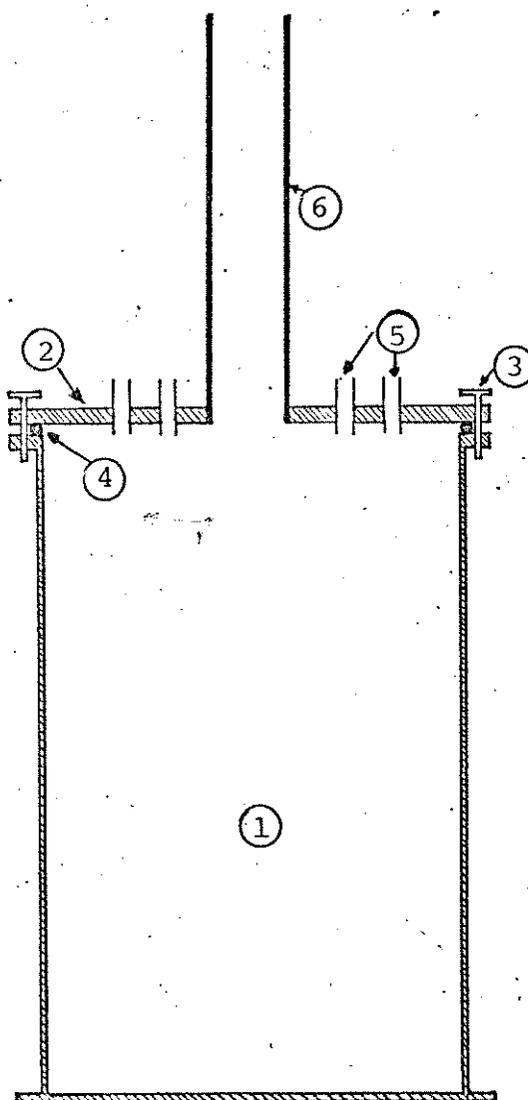


Figura II-5 - Jaqueta Metálica (Jaqueta Isotérmica)

Com um diâmetro de 14 cm e uma altura de 23 cm a sua parte inferior (1) é acoplada à parte superior (2) através de parafusos (3), sendo que entre ambas há um anel de borracha (4) para não permitir a entrada de água em seu interior. Como detalhe, na parte superior há seis orifícios (5) que permitem a passagem de cabos de ligação elétrica, e da água do trocador. Um tubo central (6) com 2,5 cm de diâmetro por 15 cm de comprimento serve, não só para fixação do calorímetro através de rólhas de cortiça, como também de abertura para o meio exterior, além de permitir uma submersão adequada da jaqueta.

O dimensionamento da jaqueta teve como primeiro ponto determinante o diâmetro do anel de borracha (4), após o que procurou-se ajustar um volume e um peso convenientes para a colocação do calorímetro e submersão do conjunto, respectivamente, sem a necessidade de âncoras. Assim sanou-se todas as desvantagens do primeiro modelo.

II-2.3 - Banho Termostático.

Os testes iniciais utilizando o primeiro calorímetro, feitos para se observar sua viabilidade, foram realizados no banho termostático do sistema calorimétrico LKB 8700. A indicação positiva de tais testes veio acompanhada, como era natural se esperar, da necessidade de desenvolvimento de um banho termostático compatível com as necessidades.

Em essência dois banhos foram construídos. No primeiro, com capacidade por 40 litros, o aquecimento era comandado por um controlador proporcional, cujo sensor era um termistor,

tendo uma lâmpada de 100 watts como elemento aquecedor. Os resultados foram ruins, apresentando variações em torno de $0,5^{\circ}\text{C}$.

No segundo banho, o atual, utilizou-se um sistema de aquecimento comandado por um relê eletromecânico. O aquecimento é feito por uma resistência elétrica de 300 watts de potência, e o resfriamento é feito por uma serpentina de cobre de 3 metros de comprimento, onde circula água 4 graus centígrados abaixo da temperatura do banho, resfriada por uma unidade de refrigeração (Frigomix, B. Braun Melsungen); tal diferença de temperatura pode ser alterada conforme se apresenta a temperatura ambiente.

Como se sabe o banho termostático determina de maneira direta, qual a sensibilidade máxima que se pode trabalhar. Em relação ao seu planejamento e funcionabilidade existe uma série de conjuntos de regras (11), que vão desde o processo de agitação, passando pela colocação dos elementos básicos, até a refinamentos bem específicos. Apesar do conhecimento de tais regras, a solução dos problemas aqui presentes não foi muito fácil, e alguns fatos relacionados a seguir servirão apenas como indicativos de situações particulares não previstas em tais regras.

O termômetro com contato elétrico (Jumo-MS D.B.P. Alemanha Ocidental) faixa de trabalho de 0 a 100°C , correspondendo a 20 cm de haste, é 5 vezes mais sensível que aqueles mais comumente utilizados, onde uma faixa de 100°C corresponde a 4 cm de haste. Como a escala do termômetro utilizado é muito ampliada, torna-se impossível mantê-lo totalmente imerso no banho termostático, de modo que a parte que fica exposta ao meio ambiente sofre influências do mesmo; flutuações de temperatura afetam a posição de contato mercúrio - metal, e isto se traduz em mau controle da temperatura do banho. Derivas na temperatura do banho foram observadas, de modo que sua eliminação só foi possí

vel utilizando-se uma camisa termostática nesta parte exposta.

Termoreguladores de contato (mercúrio-tolueno) (12) foram testados e apresentaram sensibilidades iguais ou maiores que o utilizado, porém ofereceram algumas dificuldades práticas relevantes, de modo que não puderam ser aproveitados no caso presente.

Este banho tem capacidade para 80 litros e é equipado com dois agitadores mecânicos de pás, devido ao seu volume e sua geometria. A presença dos dois agitadores garante uma agitação uniforme, e um controle bem eficiente da temperatura, a qual pode ser mantida constante em $0,02^{\circ}\text{C}$ durante 16 horas, após o que torna-se necessária a troca dos motores de agitação. Com este termostato e com o integrador termo-hidráulico (ver adiante) é possível manter a temperatura da água que circula no calorímetro, constante em $\pm 0,001^{\circ}\text{C}$ por 14 horas.

II-2.4 - Controle de Fluxo de Água pelo Calorímetro.

O controle de fluxo de água pelo labirinto é imprescindível para o bom desempenho do calorímetro, como será visto adiante pelas equações que regem seu comportamento.

Duas maneiras foram utilizadas para este controle : bomba peristáltica e reservatório a nível constante.

A bomba peristáltica (MTA, Kutesz Budapest Hungary) mostrou-se ineficiente pois, uma variação de até 5% no fluxo, no intervalo de uma hora, foi observada. A bomba foi posta a funcionar, e de tempos em tempos coletava-se e pesava-se uma amostra de água em balança analítica. Os resultados demonstraram que o

fluxo ia se alterando constantemente, sempre no mesmo sentido, e a taxa de variação ficava em torno de 5% para um fluxo igual a 300 g/hora. Passou-se então, a utilizar um reservatório a nível constante (figura II-6), que mostrou uma eficiência muito grande, e as flutuações no fluxo foram praticamente desprezíveis ($<0,3\%$), e podem significar apenas erros de coleta de amostra. Foram feitas avaliações com fluxos variando entre 200 e 800 g/hora.

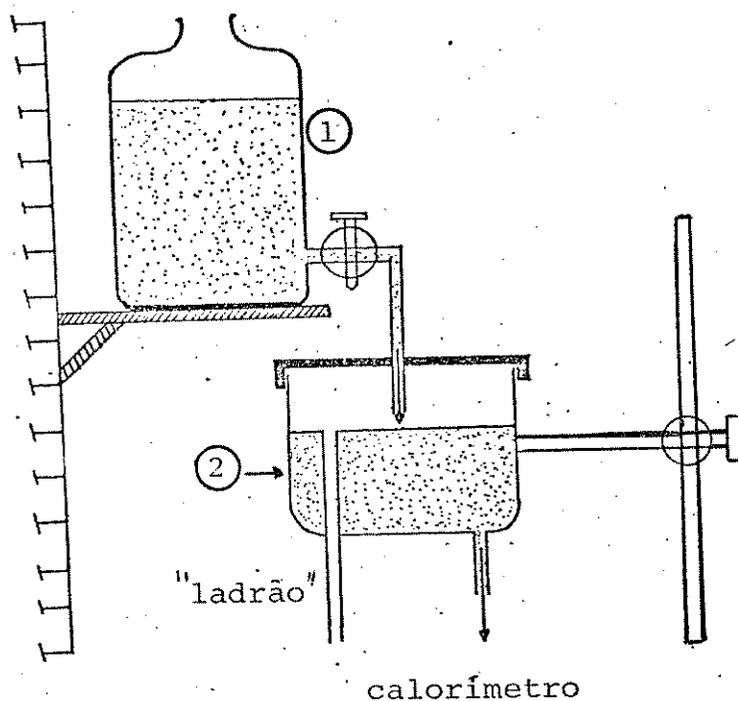


Figura II-6 - Sistema Controlador de fluxo.

Seu funcionamento é simples: permite-se que haja um fluxo de água de ① para ②, maior que de ② para o calorímetro, de modo que o excesso de água que chega em ② é eliminado pelo "ladrão" contido neste; desta forma o nível em ② permanece constante, possibilitando um fluxo uniforme e constante pelo calorímetro. O reservatório ① tem a capacidade de 10 litros, enquanto que a de ② é de 1 litro; com isto quase sempre é possível trabalhar 10 horas seguidas, sem haver necessidade de encher o reservatório ①.

A alteração do fluxo para valores desejados, é feita alterando-se a altura do reservatório ②, numa operação simples e rápida. A avaliação do fluxo, quando se faz necessária, é feita como descrito anteriormente, pela coleta d'água durante um intervalo de tempo e posterior pesagem em balança analítica.

II-2.5 - Integrador Termo-Hidráulico (I.T.H.)

A temperatura média do banho é mantida constante com flutuações rápidas em torno de $0,02^{\circ}\text{C}$. Devido à forma como opera, o calorímetro sente tais flutuações, de modo que a linha base (demonstrativo da água entrando e saindo do labirinto) adquire uma forma irregular, impedindo a avaliação correta dos processos em estudo.

Para evitar tais flutuações utilizou-se um dispositivo que foi denominado de "integrador termo-hidráulico" (I.T.H.), figura II-7, que tem como função homogeneizar a temperatura da água que entra no labirinto. Construído todo em alumínio e cola epoxi ("Araldite"), ele tem um diâmetro de 10 cm e uma altura

de 3 cm. A água percorre um labirinto (chicanas), conforme indicam as setas, homogeneizando sua temperatura pela troca de calor e, principalmente pela mistura provocada pelo seu próprio movimento dentro do dispositivo.

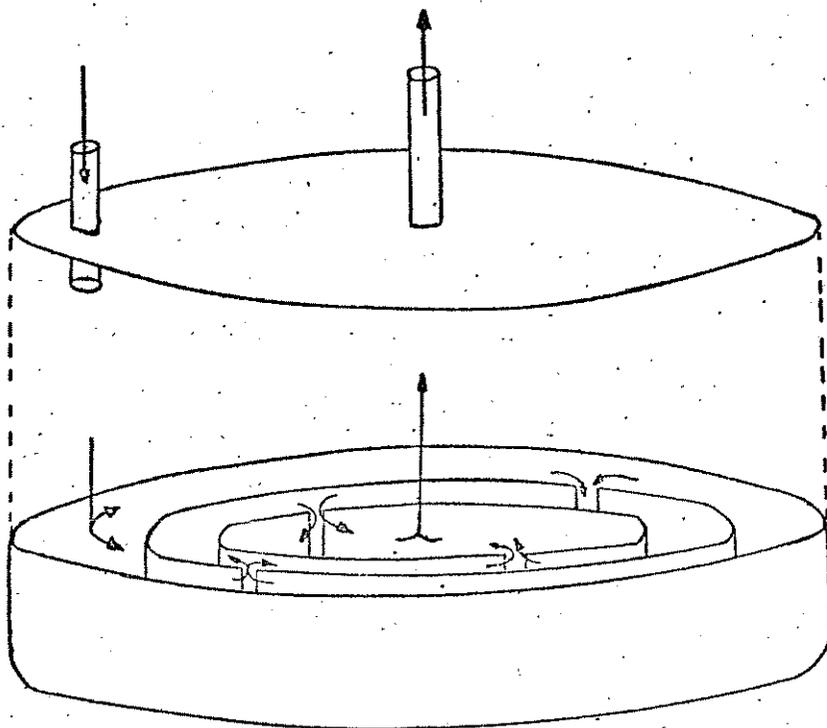


Figura II-7 - Integrador Termo-Hidráulico (I.T.H.)

Como resultado da sua utilização, foi possível baixar as flutuações de temperatura da água entrando no calorímetro, para um valor dez vezes menor que sem o I.T.H.. Tal fato pode ser observado pela figura II-8, comparando-se as curvas obtidas para a temperatura do banho A, temperatura da água entrando no calorímetro sem I.T.H. B e com I.T.H. C

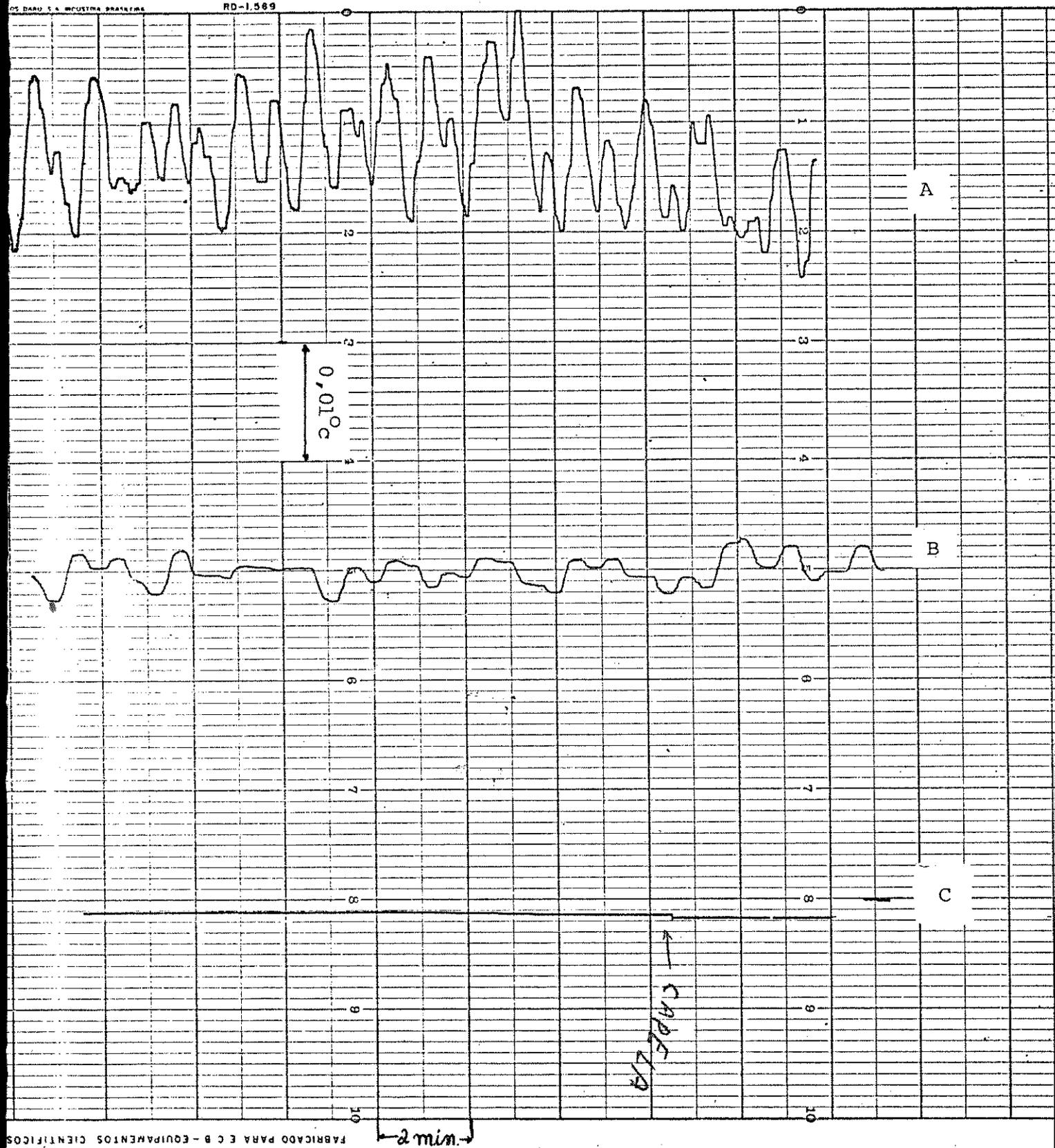


Figura II-8 - Demonstrativo da eficiência do integrador termo-hidráulico.

II-2.6 - Sistema Detector.

A detecção dos processos térmicos que ocorrem no vaso calorimétrico, é feita por um sistema constituído por: dois termistores de 2.200Ω (valor nominal a 25°C e com uma variação de resistência de $4\%/K$) montados em ponte e colocados na entrada e saída do labirinto; um registrador potenciométrico (Metrohn Labograph E-478 ou E.C.B.) para a detecção diferencial de temperatura (figura II-9).

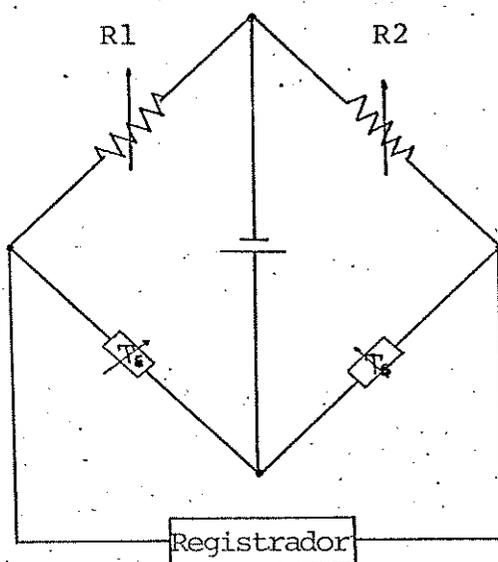


Figura II-9 - Sistema detector (Ponte de Wheatstone)

A alimentação da ponte de Wheatstone é feita por uma pilha de mercúrio (1,36V), sendo que todo o sistema é colocado dentro de uma caixa de alumínio, isolada termicamente

do ambiente por placas de poliestireno expandido ("Isopor"), uma vez que alterações bruscas de temperaturas (como por exemplo a mão do operador ou um pulso térmico qualquer) podem alterar o sinal que chega ao registrador. Observou-se que neste arranjo, uma lâmpada de infravermelho de 250 watts colocada a 10 centímetros do sistema, não provoca perturbações no sinal elétrico. Antes da colocação do "Isopor" observava-se perturbações térmicas e também elétricas.

II-2.7 - Sistema de Calibração Elétrica.

A avaliação da quantidade de calor envolvida em um processo qualquer, é feita a partir de comparações entre as curvas de termogênese ($\Delta T \times \text{tempo}$) do processo em questão e da calibração elétrica. O suprimento de energia elétrica, assim como a sua quantificação são feitos pelo que se denomina sistema de calibração elétrica (figura II-10).

A alimentação do sistema é feita por uma fonte Carls Zeizz-GTF (6V, 30W) cuja estabilidade pode ser mantida em 1.10^{-4} V por um intervalo maior que 60 minutos.

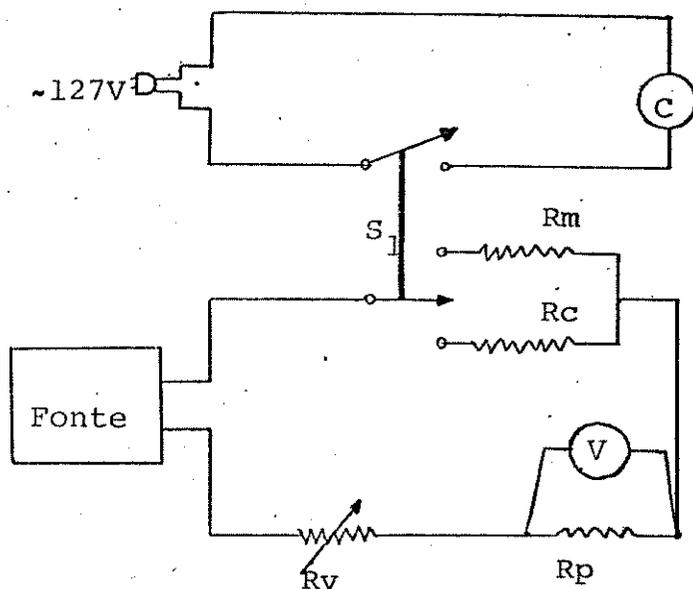


Figura II-10 - Circuito de Calibração Elétrica

Na figura II-10 observa-se: S_1 - chave dupla, C - cronômetro digital eletromecânico (Precision Scientific Co.) que permite leituras de 0,05 segundos, R_m - resistência "muda" de fio de Ni-Cr de ≈ 20 ohms, R_c - resistência de calibração de fio manganina, R_v - resistência variável com valor nominal total de 200 ohms (Micropot Potentiometer, model 205, Borg Equipment Division) que funciona como controlador da potência dissipada no vaso calorimétrico, R_p - resistência padrão de fio de manganina de 23,25 ohms, V - voltômetro digital (E.C.B. modelo MD - 045) cuja leitura máxima é de 1,9999 volts com erro de $\pm 0,0001V$ e impedância de entrada maior que 10^9 ohms.

As resistências R_m e R_p foram construídas utilizando-se tubos de cobre cobertos com verniz isolante como suportes mecânicos, pois permitem uma dissipação eficiente de calor, de modo que a temperatura das mesmas permanece constante durante o processo de calibração. Além do baixo valor do coeficiente de temperatura para estas ligas (Ni-Cr e Manganina) tomou-se o cuidado de enrolá-las sob forma bifilar (figura II-11) para evitar o problema de indutância, já que os campos magnéticos são cancelados neste tipo de construção, pois a sua presença pode levar a leituras errôneas nos valores de voltagem ou corrente, conforme o caso.

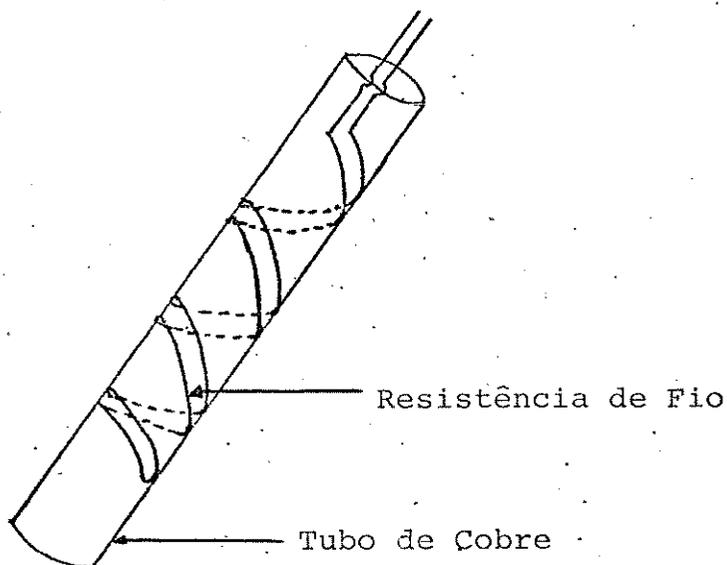


Figura II-1 - Enrolamento bifilar das resistências padrão e "muda".

A calibração elétrica é feita assim: liga-se a fonte de calibração com a chave S_1 na posição R_m , após a estabilização da corrente pelo circuito, o que é indicado pelo valor cons-

tante de voltagem lida em R_p , inverte-se a chave S_1 para a posição R_c quando o cronômetro C também é automaticamente acionado. O conhecimento do tempo de calibração (t), da queda de tensão em R_p (V), dos valores de R_p e R_c , permitem o cálculo do efeito Joule de calibração elétrica (q_c):

$$q_c = R_c \frac{V^2}{R_p^2} t \quad \text{equação II-1}$$

II-3 - Características Operacionais e Desempenho do Calorímetro.

A figura II-12 mostra sob forma de diagrama de blocos, como é o calorímetro como um todo.

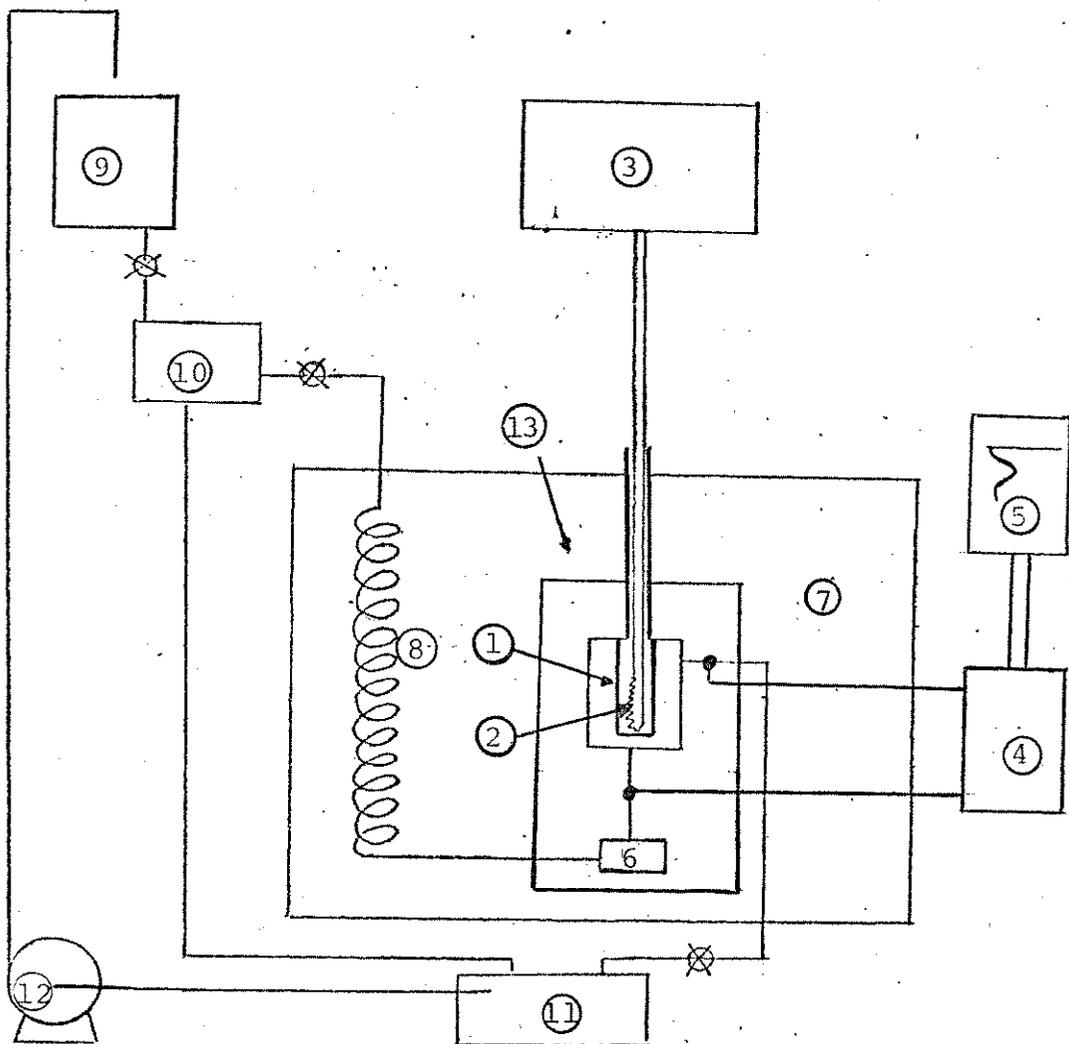


Figura II-12 - Diagrama de blocos do calorímetro.

Neste esquema observa-se : vaso calorimétrico ① , resistência de calibração ② , sistema de calibração elétrica ③ , ponte de Wheatstone ④ , registrador ⑤ , integrador termo-hidráulico ⑥ , banho termostático ⑦ , serpentina ⑧ , reservatório superior ⑨ , reservatório a nível constante ⑩ , reservatório inferior ⑪ e uma bomba centrífuga ⑫ , jaqueta metálica ⑬ . O modo de operação encontra-se no apêndice, capítulo VII.

Como já foi dito anteriormente o calorímetro é isotérmico, pois todo o calor produzido ou absorvido no vaso calorimétrico é transferido para ou pelo líquido que circula no labirinto, de tal sorte que no interior do vaso calorimétrico a temperatura é praticamente constante. Desta forma o calor desenvolvido por unidade de tempo (dq/dt), pode ser calculado por aplicação da equação II-2:

$$dq/dt = \delta \cdot V \cdot c \cdot \Delta T = f \cdot c \cdot \Delta T \quad \text{equação II-2}$$

onde δ é a densidade do líquido, V é a vazão (volume/tempo), c é o calor específico do líquido, ΔT é a diferença de temperatura entre o líquido entrando e saindo, f é o fluxo do líquido (massa/tempo).

O valor de q para o processo total pode ser dado pela equação II-3.

$$q = f \cdot c \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt \quad \text{equação II-3}$$

cuja integral $\int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt$ pode ser obtida pela área da curva ($\Delta T \times t$) do registro potenciométrico (figura II-13).

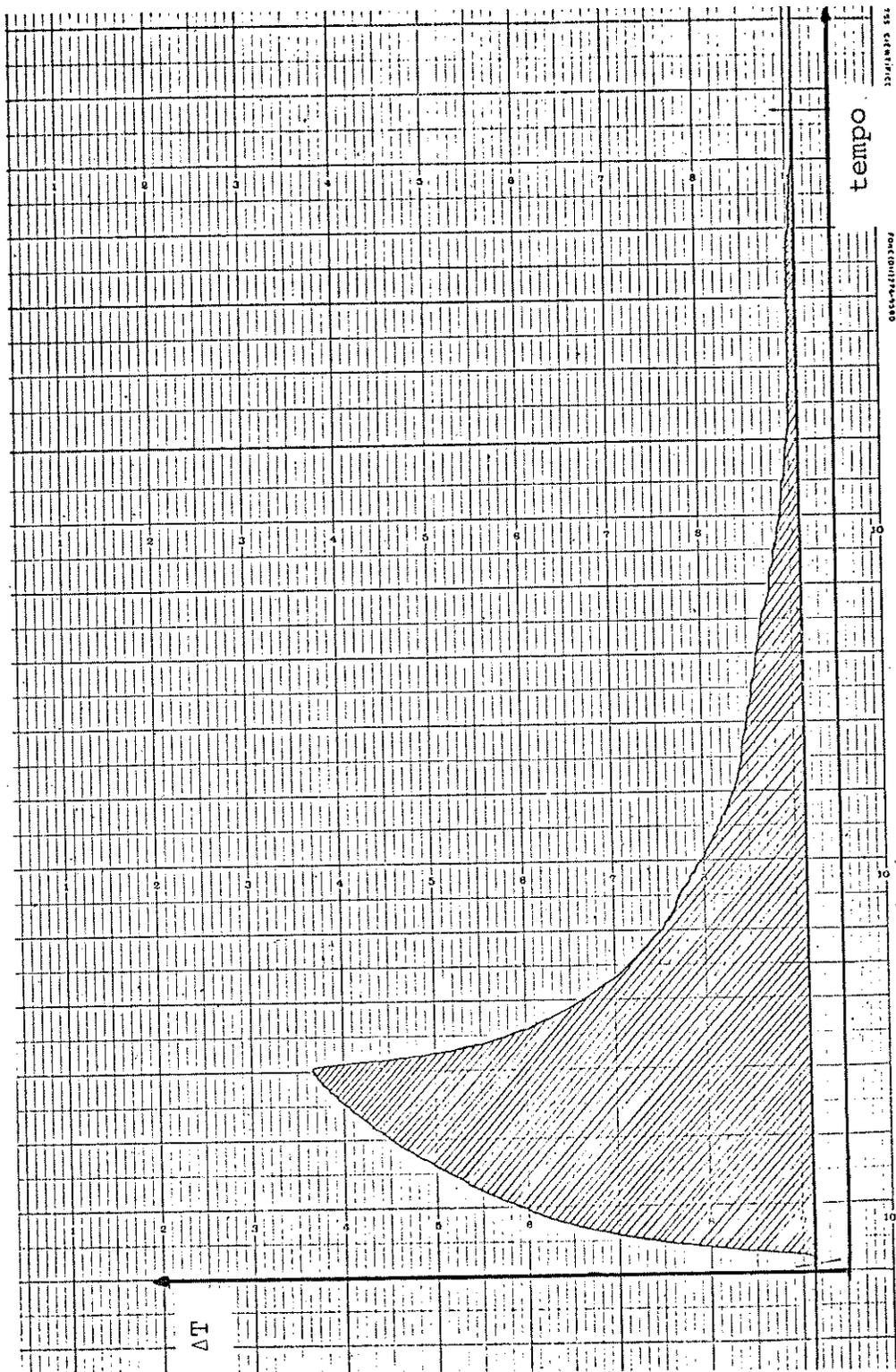


Figura II-13 - Registro típico de uma curva ΔT x tempo (curva traçada no registrador)

Entretanto é mais prático comparar-se as áreas sob as curvas de termogênese, referentes aos processos de calibração elétrica e do processo em questão, uma vez que o termo $f.c$ é constante nos dois casos:

$$q_p/q_c = A_p/A_c \quad \text{equação II-4}$$

onde q_p - calor do processo em estudo, q_c - calor do processo de calibração, A_p - área do processo em estudo, A_c - área da calibração.

A avaliação da área pode ser feita de várias formas: pesagem do papel recortado, método da triangulação, contagem de "quadrados", uso de um planímetro ou integração eletrônica. No caso específico, inicialmente foi feito um levantamento sobre a precisão dos 4 primeiros métodos mencionados, sendo que os 3 primeiros apresentaram desvios entre 3 e 5% entre várias medidas, enquanto que o planímetro, na faixa de áreas medidas, apresentou desvios da ordem de 0,5% em todos os casos, e somente para áreas muito pequenas ($\approx 1\text{cm}^2$), é que o desvio ficaria em torno de 4%, áreas essas inacessíveis às outras técnicas. Em relação à integração eletrônica ela começou a ser efetuada em um estágio bem evoluído das medidas, demonstrando que deverá ser muito útil futuramente quando efeitos térmicos bem menores que os atualmente estudados, e que provavelmente nem mostrarão registros gráficos observáveis, poderão ser objetos de avaliações. O integrador eletrônico (Modelo C.G. 100) mostrou-se muito mais sensível que os registradores potenciométricos, distinguindo sinais da ordem de μV contra os mV do registrador. A precisão estimada no momento é da ordem de 1%.

Por outro lado a exatidão dos resultados é tanto

maior quanto mais parecidos são os processos de calibração e o estudado. Neste sentido o calorímetro isotérmico de labirinto construído possibilita alterações no valor e formato da resistência de calibração, e também no valor da potência dissipada (variando-se a corrente) para valores mais convenientes, a fim de se poder aproximar do processo estudado.

A determinação das características do aparelho se faz necessária, na medida em que se deseja conhecer a faixa de utilização do instrumento, assim como quais processos podem ser estudados. Todos os testes realizados, principalmente aqueles de maneira metódica, objetivaram verificar a fidelidade e o comportamento do calorímetro.

II-3.1 - Calibrações Elétricas com Tempos Variados.

Nesta série de calibrações foram observados as seguintes condições: fluxo de água pelo labirinto (340 g/h), potência elétrica na resistência de calibração (42 mW). Utilizou-se uma resistência de $28,79\Omega$, cujo formato é dado na figura IV-2, colocada diretamente no vaso calorimétrico. Tempos diferentes de calibração foram usados e os resultados podem ser vistos na figura II-14 e na tabela II-1.

TABELA II-1 - Calibrações Elétricas
com Tempos Variados.

| tempo/s ($\pm 0,05$) | área/cm | q/Joules | constante de <u>calibração</u> J/cm ² |
|---------------------------|---------|----------|--|
| 100,00 | 10,02 | 4,185 | 0,4176 |
| 200,00 | 19,92 | 8,362 | 0,4198 |
| 300,00 | 30,54 | 12,534 | 0,4104 |
| 400,00 | 40,68 | 16,704 | 0,4106 |
| 499,90 | 49,20 | 20,900 | 0,4248 |
| 600,05 | 60,42 | 25,109 | 0,4156 |
| 700,05 | 69,84 | 29,287 | 0,4193 |
| 800,10 | 81,00 | 33,436 | 0,4128 |
| 900,00 | 88,98 | 37,627 | 0,4229 |
| 1000,10 | 102,18 | 41,803 | 0,4091 |

Valor médio da constante de calibração =
= (0,4163 \pm 0,0046) J/cm².

Calor/J

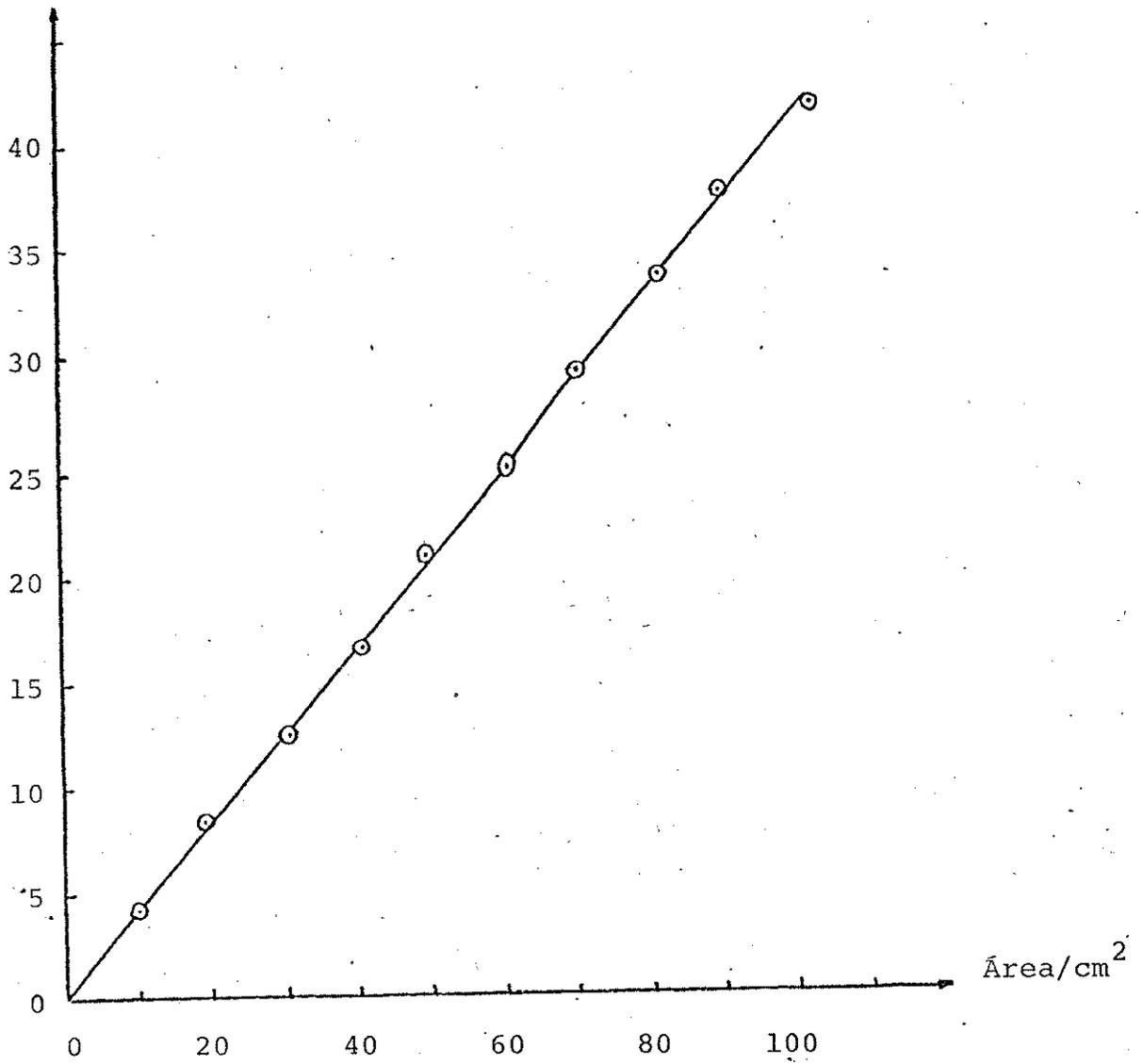


Figura II-14 - Relação entre a quantidade de calor dissipada e a área da curva $\Delta T \times \text{tempo}$.

O valor do desvio médio (0,0046), com um valor relativo de 1,1%, foi calculado por $\frac{\sum di}{n}$ onde $di = \mu - Xi$ sendo μ o valor médio, Xi o valor medido e n o número de medidas. Em todos os eventos seguintes o mesmo procedimento será utilizado, independente do número de medidas.

Com relação ao valor em si do desvio, pode-se afirmar que o mesmo mostra um bom desempenho do calorímetro nas condições utilizadas. Com base nestes resultados é possível observar que não ocorre erros de método, uma vez que os pontos se distribuem uniformemente acima e abaixo da reta média. Atribuir-se-ia erros de método se houvesse desvios de tal reta, em intervalos definidos, onde os valores experimentais estivessem de um único lado da reta. Poder-se-ia ter desvios negativos ou positivos, o que poderia evidenciar qualquer problema com possíveis trocas indesejáveis de calor. Observa-se que o desvio relativo desta série de calibrações é da ordem de grandeza dos desvios do processo de integração com o planímetro.

II-3.2 - Determinação da Constante de Tempo (τ) do Calorímetro.

Considere a figura

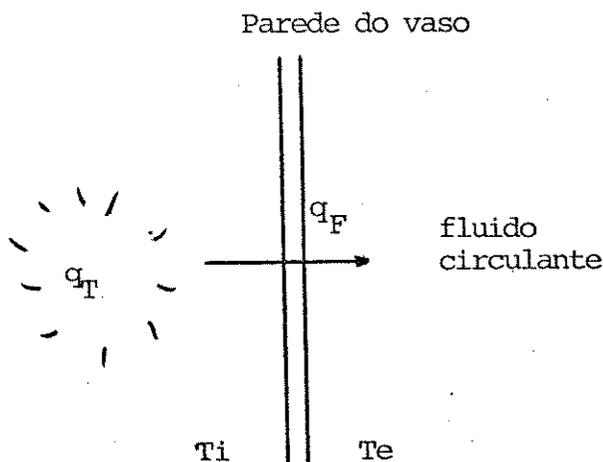


Figura II-15

Seja q_T o calor desenvolvido no vaso de reação durante um certo tempo t , então:

$$q_T = f(t) \quad \text{equação II-5}$$

Considerando um caso ideal onde o conteúdo do vaso tenha uma condutividade térmica infinita, portanto a temperatura interna é a mesma em qualquer ponto, é possível afirmar que uma parte de q_T é perdida como um fluxo de calor, q_F , e a outra parte serve para aumentar a temperatura interna do vaso, q_i , assim:

$$q_T = q_F + q_i \quad \text{equação II-6}$$

Sabe-se que o fluxo q_F é proporcional à diferença de temperatura $(T_i - T_e) = T$ entre o interior do vaso e líquido que flue,

$$q_F = K (T_i - T_e) = KT \quad \text{equação II-7}$$

onde K é uma constante de proporcionalidade (coeficiente global de transmissão de calor). A parte restante, q_i , causa um aumento de temperatura interna, dT .

$$q_i = C \frac{dT}{dt} \quad \text{equação II-8}$$

Então, onde C é a capacidade térmica do vaso, e dt é o intervalo de tempo.

Substituindo-se II-8 em II-6 tem-se:

$$q_T = q_F + C \frac{dT}{dt} \quad \text{equação II-9}$$

Como $T = T_i - T_e$. se T_i aumenta, então T também aumenta, tal que $dT_i = dT$, pois T_e é constante. Logo a equação II-7 pode ser reescrita como $dq_F = K dT$, que substituída em II-9 resulta:

$$q_T = q_F + \frac{C}{K} \frac{dq_F}{dt} \quad \text{equação II-10}$$

Derivando-se a equação II-10 em relação ao tempo:

$$\frac{dq_T}{dt} = \frac{dq_F}{dt} + \frac{C}{K} \frac{d^2 q_F}{dt^2} \quad \text{equação II-11}$$

Por outro lado, a equação II-2 estabelece para o fluido circulante:

$$\frac{dq}{dt} = f.c. \Delta T \quad \text{equação II-2}$$

onde $\frac{dq}{dt}$ tem o mesmo significado de $\frac{dq_F}{dt}$ então

$$\frac{dq_F}{dt} = f.c. \Delta T \quad \text{equação II-12}$$

As equações II-5, II-11 e II-12 na realidade formam um sistema de equações, as quais descrevem o comportamento do sistema calorimétrico.

$$\left\{ \begin{array}{l} q_T = f(t) \quad (\text{termogênese no vaso calorimétrico}) \\ \frac{dq_T}{dt} = \frac{dq_F}{dt} + \frac{C}{K} \frac{d^2 q_F}{dt^2} \quad (\text{na parede do vaso}) \\ \frac{dq_F}{dt} = f.c.\Delta T \quad (\text{no fluido circulante}) \end{array} \right.$$

Uma das soluções deste sistema de equações, conforme mostra Cerny e Ponec^V (13) em experimentos de calibração elétrica como os aqui realizados, é:

$$\Delta T = \left[1 - \exp\left(-\frac{K}{C} \cdot t\right) \right] \frac{1}{K} \frac{dq_T}{dt} \quad \text{equação II-13}$$

A relação C/K é chamada de constante de tempo do calorímetro (14), τ , e também pode ser definida em função da constante de resfriamento, k :

$$\frac{C}{K} = \tau = \frac{1}{k} \quad \text{equação II-14}$$

Para as variações de temperatura que se tem no presente calorímetro é possível assumir uma relação linear entre ΔT e a deflexão do registrador (Δy), pode-se escrever então:

$$\Delta y = g \cdot \Delta T \quad \text{equação II-15}$$

onde g é uma constante de proporcionalidade. Substituindo-se II-14 e II-15 em II-13 obtém-se:

$$\Delta y = \left| 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right| \frac{g}{K} \frac{dq_T}{dt} \quad \text{equação II-16}$$

Para valores infinitos de t , II-13 e II-16 ficam

$$\Delta T_{\max} = \frac{1}{K} \frac{dq_T}{dt} \quad \text{equação II-17}$$

$$\Delta y_{\max} = \frac{g}{K} \frac{dq_T}{dt} \quad \text{equação II-18}$$

Para o caso específico de $t = \tau$, a equação II-16 se transforma:

$$\Delta y = (1 - e^{-1}) \frac{g}{K} \frac{dq_T}{dt} \quad \text{equação II-19}$$

como $(1 - e^{-1}) \cong 0,6321$, e pela equação II-18, logo:

$$\Delta y = 0,6321 \Delta y_{\max} \quad \text{equação II-20}$$

Conforme mostra a equação II-16, a curva do sinal registrado contra o tempo terá uma forma exponencial. De maneira similar é possível encontrar Δy em relação a Δy_{\max} após interromper a corrente, neste caso

$$\Delta y = 0,3679 \Delta y_{\max} \quad \text{equação II-21}$$

Graficamente o valor da constante de tempo, τ , pode ser obtido a partir de um experimento de calibração elétrica, como está ilustrado na figura II-16. As medidas feitas no gráfico permitem então um cálculo rápido de τ , tanto para o processo de aquecimento, como de resfriamento.

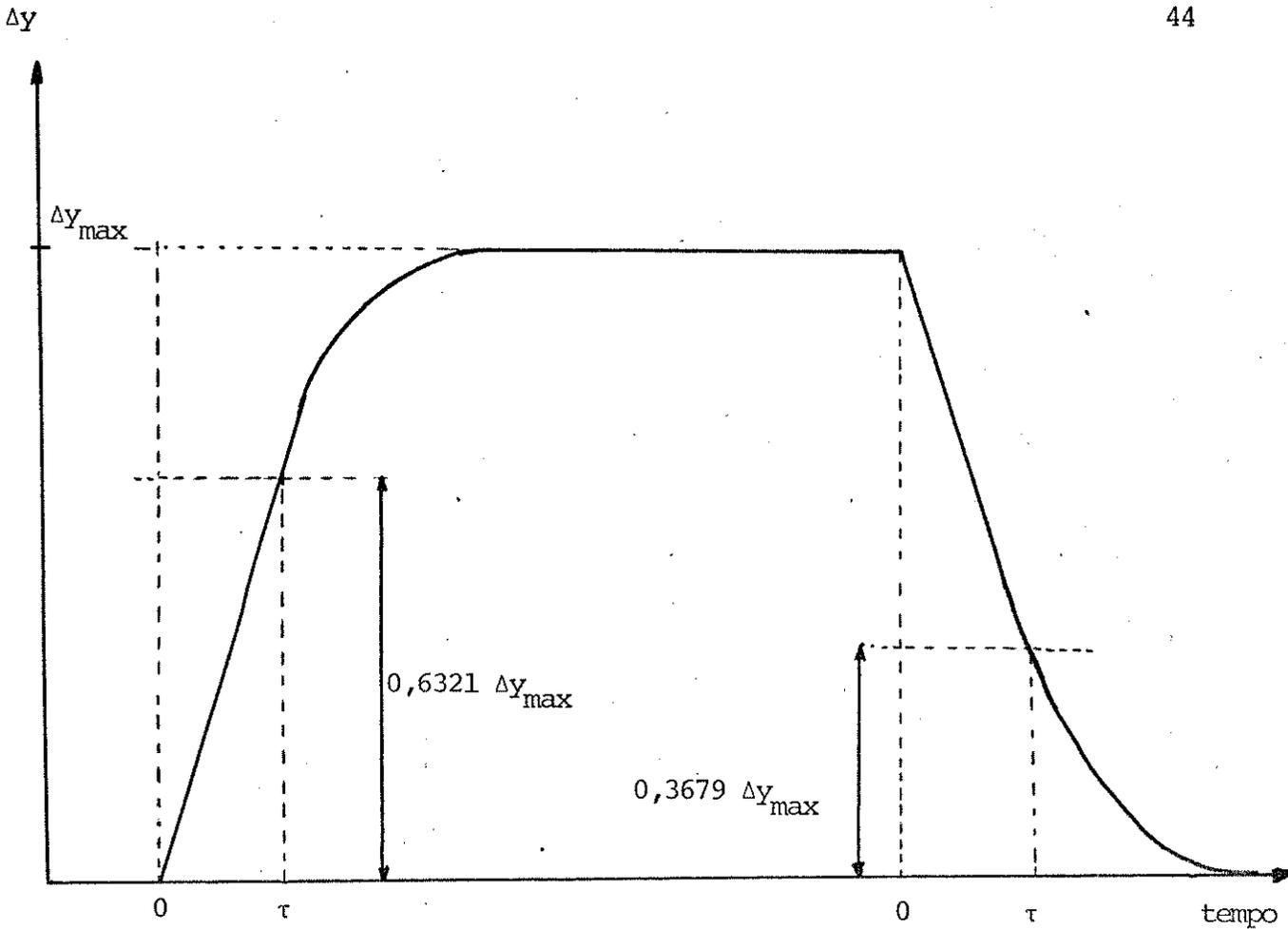


Figura II-16 - Obtenção da constante de tempo τ graficamente a partir de experimento de calibração elétrica.

A determinação da constante do tempo é importante pois, conforme mostra Poneč^V (13) este parâmetro é quem determina a adequação ou não do calorímetro, no estudo de um determinado processo. Observa-se (13) claramente, que processos lentos não podem ser adequadamente estudados por calorímetros com pequeno valor de τ , já que a área sob a curva ($\Delta T \times \text{tempo}$) é muito pequena, o que leva a um erro muito grande na medida efetuada. Neste mesmo trabalho menciona-se que processos rápidos são mais adequadamente estudados em calorímetros com pequeno valor de τ , mas calorímetros com τ grande também podem ser utiliza-

dos, e os erros são bem menores que no caso inverso.

Neste caso manteve-se a dissipação de calor na resistência ($\approx 108,3 \text{ mW}$), e foi-se variando o fluxo de água pelo trocador. Os resultados podem ser observados na tabela II-2 e na figura II-17.

TABELA II-2 - Constantes de Tempo (τ) em função do fluxo.

| fluxo de água/g.h ⁻¹ | $\Delta y_{\text{max/mm}}$. | τ/s |
|---------------------------------|------------------------------|-----------------|
| 273 | 139 | 495 |
| 328 | 117 | 480 |
| 393 | 95 | 420 |
| 459 | 81 | 308 |
| 541 | 67 | 285 |
| 632 | 61 | 263 |
| 769 | 47 | 255 |

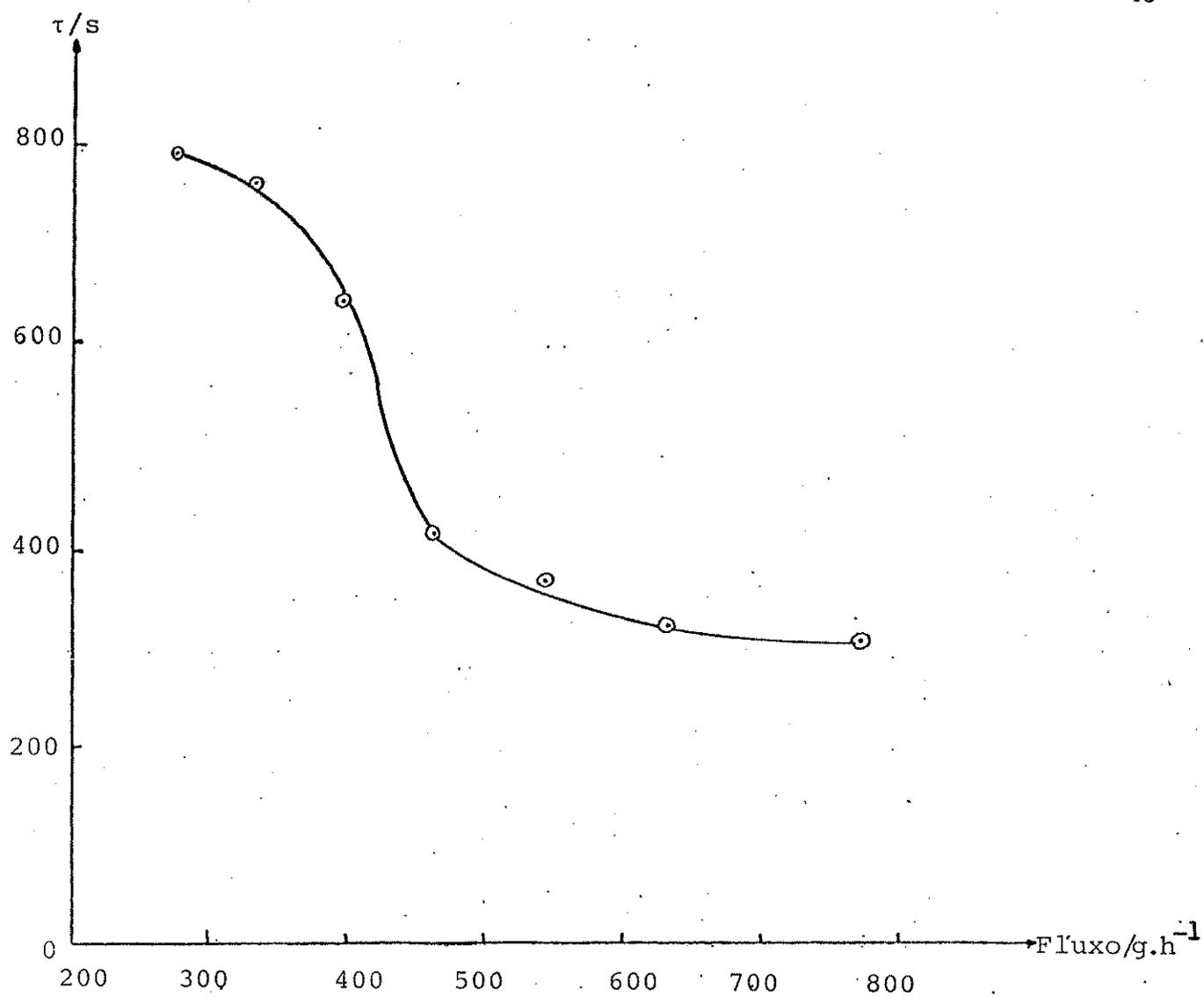


Figura II-17 - Constante de tempo (τ) do calorímetro em função do fluxo de água pelo labirinto.

O valor de K na equação II-14 depende, entre outras coisas, do fluxo pelo labirinto, de modo que a variação de τ com o fluxo era esperada. A maneira quantitativa como a constante de tempo depende do fluxo, fica evidente pelos resultados obtidos.

Obteve-se valores de τ variando de 255 a 495 segundos, faixa esta que pode ser ampliada considerando que fluxos menores que 273g/h, ou maiores que 769g/h podem ser utilizados.

Stauffer e Jeanneret (14) encontraram um valor de $\tau = 141$ segundos para um microcalorímetro de fluxo LKB 10700-1 e LKB 10700-2 modificado, e também citam o valor de $\tau = 400$ a 600 segundos para um calorímetro tipo Tian-Calvet. Pelos resultados aqui obtidos conclui-se que o calorímetro isotérmico de labirinto é bem adaptado a processos lentos, sendo equivalente ao Tian-Calvet citado (14) mas tem a vantagem de possibilitar a escolha adequada das condições experimentais, com uma simples modificação no fluxo de água.

Observa-se que quanto mais lento for o processo estudado, menor deve ser o fluxo de água pelo trocador já que o valor de τ aumenta com esta operação. Além da variação do fluxo, outras modificações mais fundamentais também levarão a alterações em τ : formato do vaso calorimétrico, material que é construído, natureza do fluido circulante, etc.

II-3.3 - Calibrações com Fluxos Diferentes pelo Trocador.

Características especiais do calorímetro advem do fato de que é possível alterar-se algumas condições operacionais,

adequando-o melhor ao processo em estudo. Alterações no fluxo do líquido circulante, e também da sua natureza possibilitam mudanças não só na constante de tempo, como também no aspecto qualitativo do registro potenciométrico ($\Delta T \times \text{tempo}$); no entanto não deve alterar o valor do resultado experimental.

Neste sentido várias calibrações elétricas foram realizadas, mantendo-se a potência elétrica da calibração constante (108,3mW), variando-se o fluxo do líquido (água) pelo trocador. Os resultados obtidos são dados na tabela II-3.

TABELA II-3 - Calibrações Elétricas com Fluxos Diferentes pelo Trocador.

| <u>fluxo de água</u> g/h ⁻¹ | Área/cm ² | <u>Calor Dissipado</u> J | Coeficiente de calibra- ção/Jcm ⁻² |
|---|----------------------|-----------------------------|---|
| 224 | 23,80 | 55,20 | 2,32 |
| 273 | 128,00 | 346,91 | 2,71 |
| 296 | 19,40 | 56,23 | 2,90 |
| 328 | 106,60 | 337,74 | 3,17 |
| 393 | 68,20 | 265,64 | 3,89 |
| 459 | 77,10 | 353,24 | 4,58 |
| 488 | 11,60 | 55,04 | 4,74 |
| 541 | 36,50 | 200,92 | 5,50 |
| 661 | 8,40 | 55,27 | 6,57 |
| 769 | 30,60 | 240,51 | 7,86 |
| 803 | 8,90 | 73,67 | 8,28 |
| 870 | 8,60 | 75,04 | 8,72 |

Construindo-se um gráfico do fluxo x coeficiente de calibração obtem-se uma reta (figura II-18).

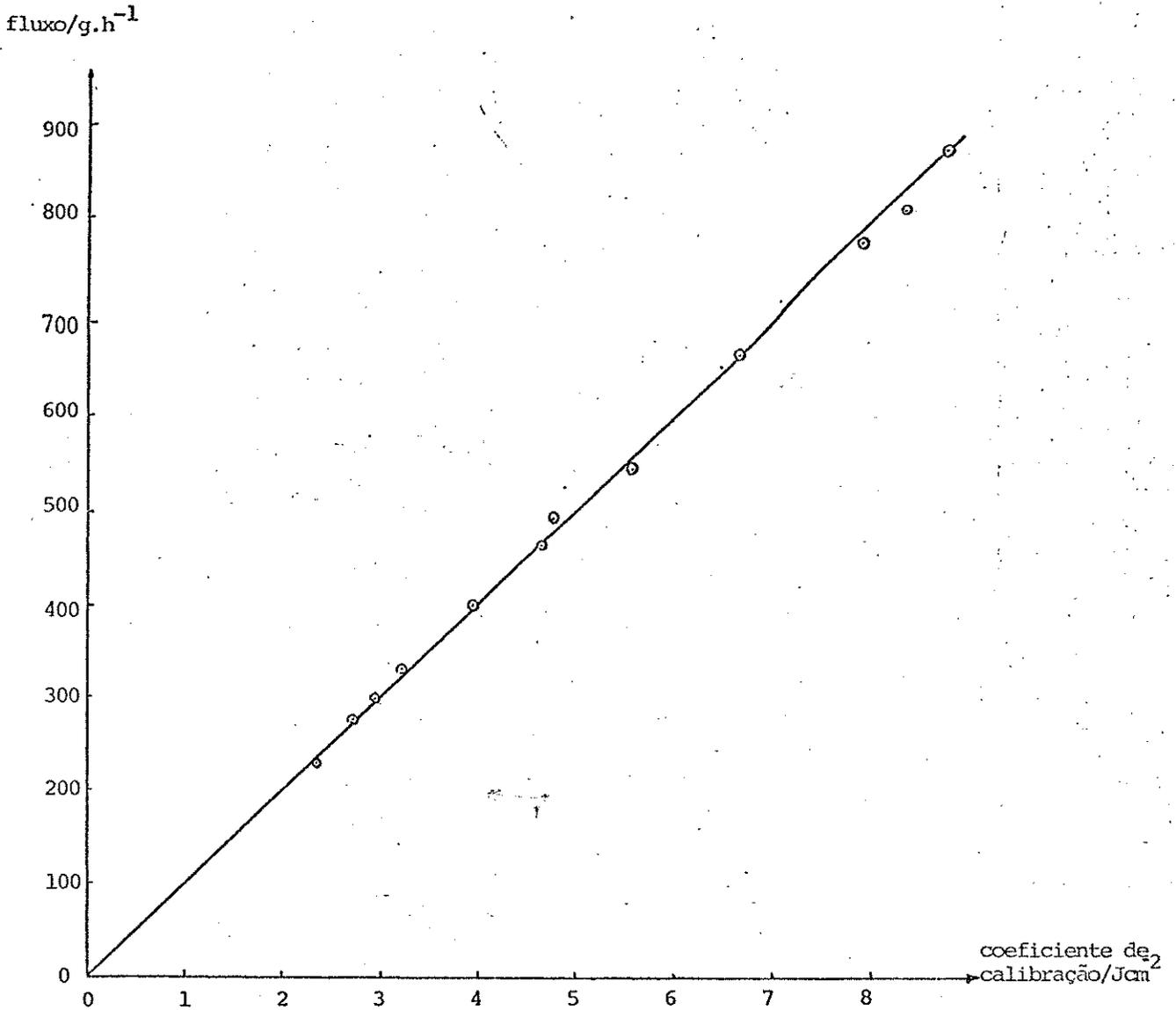


Figura II-18 - Influência do fluxo de água no coeficiente de calibração.

Estes resultados demonstram que não há erros de método nesta faixa de fluxo, além disso fornecem subsídios para uma escolha adequada do fluxo pelo labirinto, em função do calor envolvido no processo em estudo. Com isto é possível saber antecipadamente qual será a área conseguida, se se conhece aproximadamente a quantidade de calor. Em outras palavras, tais resultados permitem a escolha da "capacidade calorífica aparente" do trocador de calor.

II-3.4 - Calibrações Elétricas para Diferentes Capacidades Caloríficas do Vaso Calorimétrico.

Conforme mostra a equação II-3, o valor de q medido independe da capacidade calorífica do vaso calorimétrico, embora afete o tempo de relaxação (vide equação II-14). Neste sentido três substâncias com calores específicos diferentes foram colocadas no vaso calorimétrico, com aproximadamente o mesmo volume e duas calibrações para cada uma foram realizadas.

A potência elétrica foi mantida constante (95,7mW), assim como o fluxo de água pelo trocador (384g/hora) e o tempo de calibração (~300 segundos). Os resultados são dados na tabela II-4.

TABELA II-4 ¹ Não Influência de C no Coeficiente de Calibração.

| substância | <u>calor dissipado</u> J | <u>Área</u> cm ² | Coeficiente de Calibração/ J/cm ² |
|----------------------|-----------------------------|--------------------------------|--|
| sílica-gel granulada | 28,71 | 7,68 | 3,74 |
| sílica-gel granulada | 28,72 | 7,87 | 3,65 |
| água | 28,72 | 7,52 | 3,82 |
| água | 28,71 | 7,52 | 3,82 |
| mercúrio | 28,72 | 7,58 | 3,79 |
| mercúrio | 28,70 | 7,58 | 3,82 |

O valor médio para o coeficiente de calibração é de $3,77 \text{ J/cm}^2$, com um desvio médio de 1,3%. O fato de que a capacidade térmica não altera quantitativamente o valor do calor medido, mas somente o aspecto qualitativo da curva ($\Delta T \times \text{tempo}$), é muito significativo pois experimentos onde a capacidade térmica sofre alterações com o tempo podem ser avaliados sem qualquer dificuldade. O aspecto mais importante relacionado com este fato, advem da possibilidade de se fazer a calibração elétrica na presença ou não do meio reacional, ou então realizar o processo na presença ou não da resistência de calibração elétrica.

II-4 - Comentários Gerais

A partir das várias observações não sistemáticas (experimentos não descritos) e dos resultados obtidos nos quatro experimentos aqui relatados, é possível fazer os seguintes comentários:

- o calorímetro, além de se adequar a processos lentos, possui uma grande adaptabilidade no que diz respeito à escolha do valor da constante de tempo.
- a faixa de condições experimentais, na qual o calorímetro pode operar bem, é muito ampla em todos os aspectos: duração do processo, cinética do fluxo térmico, quantidade de calor envolvido, presença de fases heterogêneas, etc.
- sua sensibilidade é muito variável pois depende de fluxo de líquido pelo trocador, natureza do líquido, sensibilidade do registrador, etc.
- o desvio médio das medidas deve ficar no máximo em 2%, sendo na maioria das vezes menor que tal valor. No entanto ele dependerá da natureza do processo envolvido, quantidade total de calor envolvida e também da demanda de calor dq_T/dt .
- não há trocas, significativas, de calor indesejáveis, conforme indicam os resultados.
- dentro das condições atuais (sensibilidade máxima do registrador 1mV, variação de Temperatura da água entrando no calorímetro $\approx 0,001^\circ\text{C}$); quantidades menores que 2mW, não podem ser detectadas com

boa precisão e exatidão.

II-5 - Bibliografia

- (1) Wadso, I., Quart. Rev. Biophysics, (1970), 3, 383.
- (2) Calvet, E. and Prat, H., "Recent Progress in Microcalorimetry", Dunod, Paris (1958).
- (3) Sistema Calorimétrico LKB.8700 - Manual de Instruções - LKB-Produktor A B , Bromma (Suécia).
- (4) Swietoslawsky, W., "Microcalorimetry", Reinhold Publishing, New York (1946).
- (5) Swietoslawski, W. and Zielenkiewicz, W., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. sci. chim., géol. and géogr. (1959), 7, nº 2, 101.
- (6) Zielenkiewicz, W., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. sci. chim., géol and géogr. (1962), 10, nº 7, 379.
- (7) Boucher, E.A., J. Chem. Ed. (1967), 4, A935.
- (8) Jordan, J., J. Chem. Ed. (1963), 40, A5.
- (9) Oliveira, W.A., Química Nova (1978), 4, nº 1,5.
- (10) Carr, P.W., Crit. Rev. Anal. Chem. (1972), 2, nº 4, 491.

- (11) Fenwal Temperature Controls Catalog 780, - Fenwal Incorporated, Ashland (E.U.A.).
- (12) Findlay, A., "Practicas de Físico-Química", Editorial Médico-Cirurgica, 8^a ed., Buenos Aires (1955).
- (13) Cěrny, S., Poněc, V. and Hádlek, L., J. Chem. Thermodynamics (1970), 2, 391.
- (14) Stauffer, H.P. and Jeanneret, C., Science Tools (1972), 19, 17.

Determinações de Calores Específicos.III-1 - Introdução.

Seja,

$$\Delta U = U(T_2, V) - U(T_1, V) \quad \text{equação III-1}$$

a diferença de energia entre os estados final e inicial de um sistema, cuja temperatura varia de T_1 a T_2 enquanto seu volume permanece constante. Esta equação pode ser reescrita na forma:

$$\Delta U = U(T_2, V) - U(T_1, V) = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad \text{equação III-2}$$

Por definição

$$\int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad \text{equação III-3}$$

logo C_v é definido por

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \left| \frac{U(T_2, V) - U(T_1, V)}{T_2 - T_1} \right|$$

equação III-4

e C_v é chamada "capacidade calorífica a volume constante". Na prática a avaliação de C_v é muito dificultada, preferindo-se fazer medidas a pressão constante. Nesta condição, a diferença

$$\Delta H = H(T_2, p) - H(T_1, p) \quad \text{equação III-5}$$

é que é medida. Esta equação pode ser reescrita na seguinte forma:

$$\Delta H = H(T_2, p) - H(T_1, p) = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT \quad \text{equação III-6}$$

onde por definição

$$\int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad \text{equação III-7}$$

logo C_p é definido por:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \left\{ \frac{H(T_2, p) - H(T_1, p)}{T_2 - T_1} \right\} \quad \text{equação III-8}$$

e C_p é chamada "capacidade calorífica à pressão constante".

A determinação da capacidade calorífica a pressão constante pode ser feita por vários métodos (1), as quais podem

ser divididos em duas categorias: indiretos e diretos. Os métodos indiretos utilizam relações termodinâmicas apropriadas, e em especial coeficientes de expansão térmica e compressibilidade isotérmica e outros, que correlacionados convenientemente, podem fornecer a quantidade desejável; são considerados de baixa precisão (1).

Os métodos diretos podem ser divididos em dois grupos: o primeiro deles onde uma variação de entalpia é oferecida ao sistema (método do aquecimento adiabático), e se mede a variação de temperatura, e no segundo onde o inverso é realizado ("drop calorimetry").

Uma das formas como se realiza o método de aquecimento pode ser observada adiante, quando será descrito a tentativa de determinação do calor específico de concentrados de tomate, utilizando o sistema LKB-8700.

A calorimetria de mergulho ^(mistura) ("drop calorimetry") (2), que é utilizada neste trabalho, em essência requer a termostatização da amostra a uma temperatura desejada, sendo rapidamente transferida (mergulhada) ao vaso calorimétrico que se encontra a uma temperatura diferente. De um modo geral vários tipos de calorímetros podem ser utilizados com este método, sendo os mais comuns os de transição de fase (1,2) os isoperibólicos (2) e os de condução de calor (3,4).

Quaiquer que seja o calorímetro utilizado, é necessário aquecer a substância em um recipiente adequado de modo a não permitir alterações na amostra, tais como decomposição, oxidação, etc., ou outras modificações como aquelas que ocorreriam com amostras em pó ou líquidas, já que a amostra aquecida é "mergulhada" no calorímetro, podendo ser recebida em um fluido (água, óleo de parafina, etc.), em um recipiente metálico imerso em água ou num

calorímetro inteiramente metálico (2).

De um modo geral os principais problemas que advem da técnica do "mergulho", são aqueles relacionados com: 1) escolha do recipiente que comportará a amostra no forno (local onde a amostra será termostatizada), 2) evaporação do fluido contido no vaso calorimétrico, 3) troca de calor entre o calorímetro e o forno, 4) a transferência de calor entre o recipiente metálico e o fluido calorimétrico, quando se usa um calorímetro isoperibólico e a amostra não entra em contato direto com o fluido. Tais problemas deixam de ser preocupantes no caso presente, já que as condições experimentais são bem brandas.

A idéia da utilização do calorímetro isotérmico de fluxo como "drop calorimeter", surgiu da necessidade de se determinar o calor específico de líquidos de alta viscosidade e baixa condutividade térmica. Esta determinação é, às vezes, impossível em calorímetros de solução convencionais (isoperibólicos), já que para processos longos, maiores que 20 minutos, a incerteza introduzida pela troca de calor entre o vaso calorimétrico e seu meio ambiente é muito grande (5).

Tal fato fica bem evidenciado quando se observa os resultados obtidos no sistema calorimétrico (LKB-8700) na determinação do calor específico de "concentrado de tomate" (figura III-2). Nesta determinação coloca-se uma massa conhecida de amostra no vaso calorimétrico e procede-se a uma calibração elétrica, a seguir compara-se a variação de temperatura obtida com a variação de temperatura para uma amostra conhecida, de água por exemplo. Quando isto foi realizado, observou-se que o equilíbrio térmico para água foi obtido em 3,5 minutos (Figura III-1) enquanto que para o concentrado de tomate, mesmo após 38 minutos, o equilíbrio não havia sido estabelecido (Figura III-2).

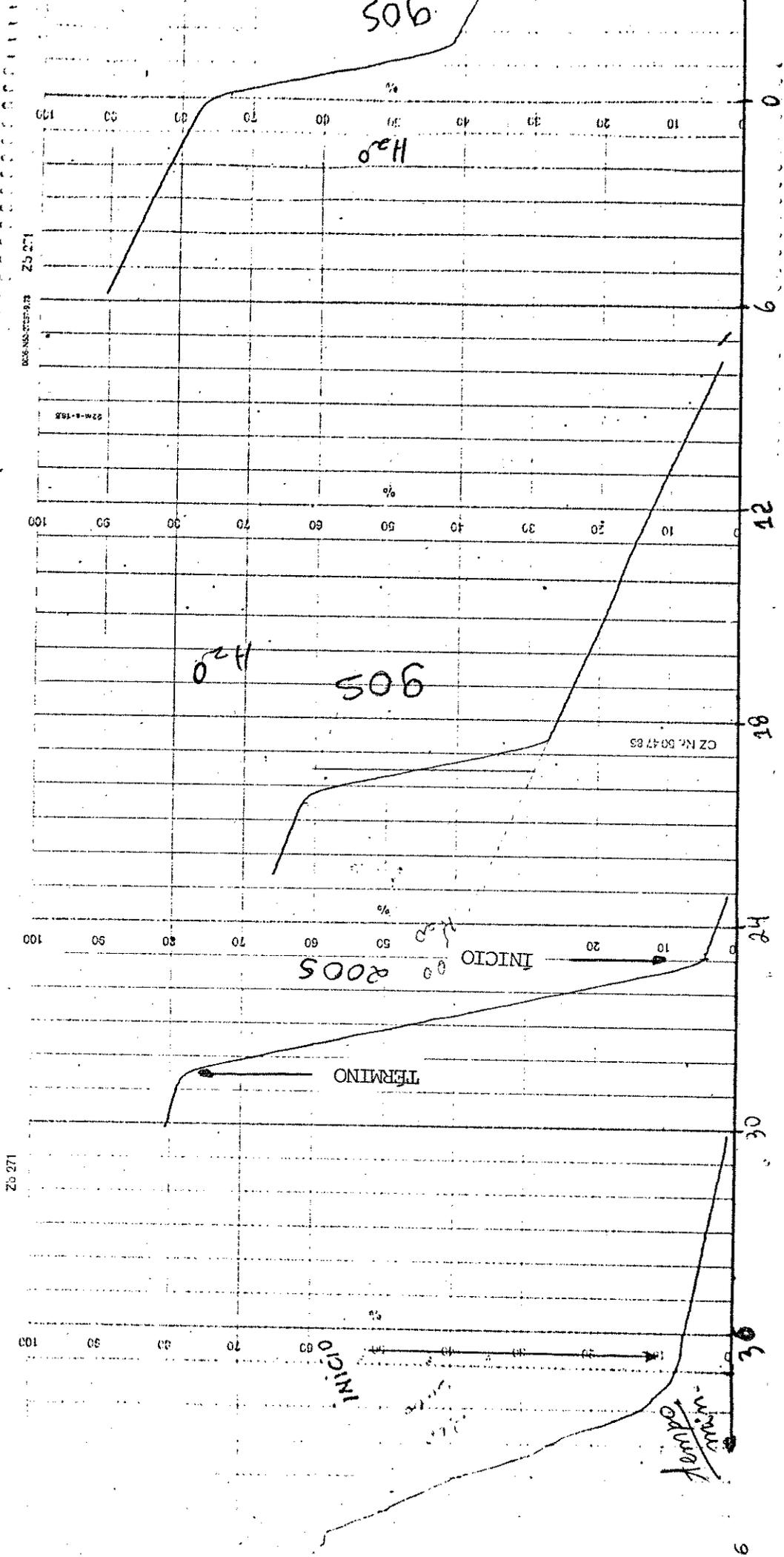


Figura III-1 - Processo de calibração elétrica no sistema LKB contendo água no vaso calorimétrico.

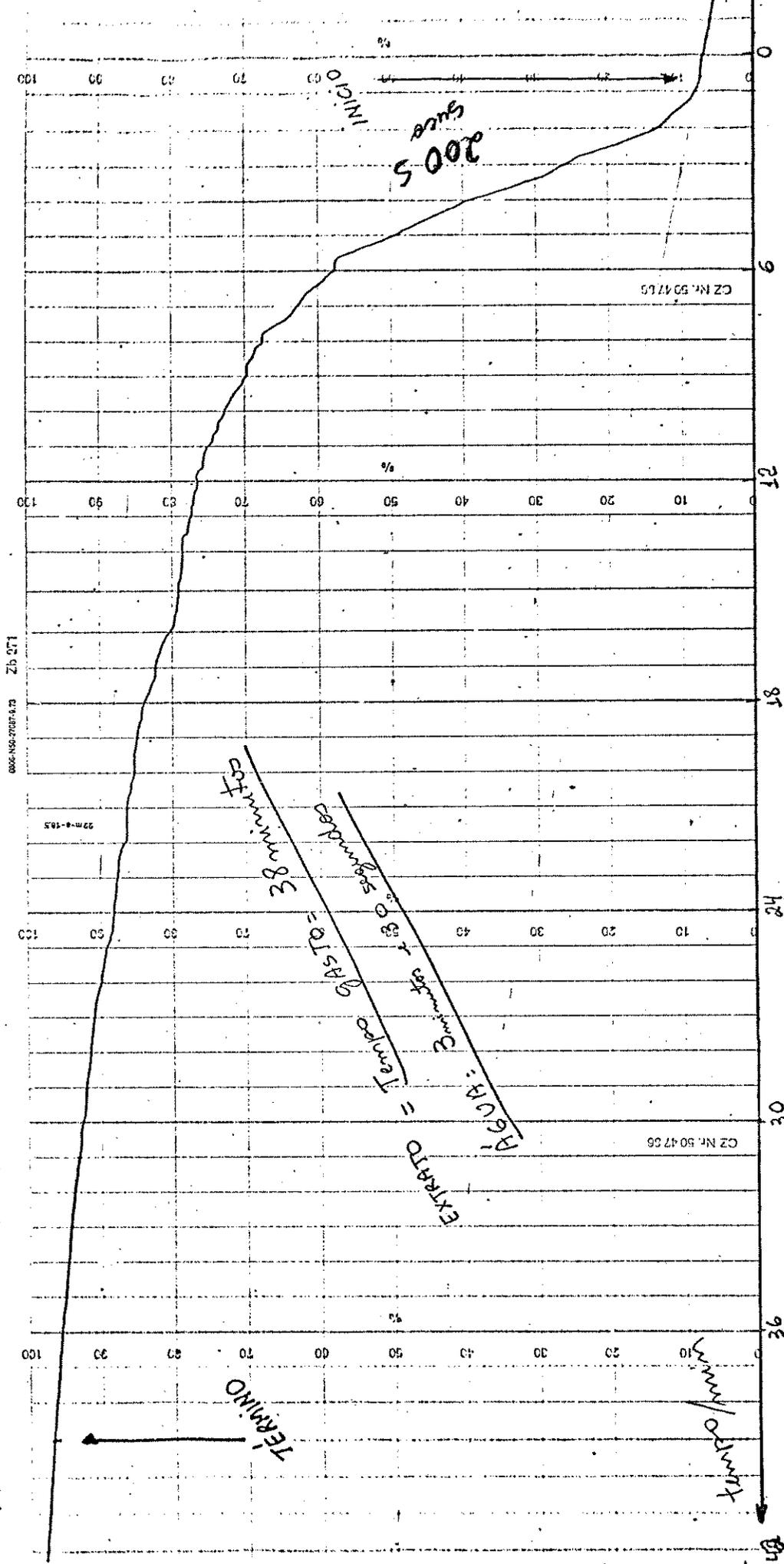


Figura III-2 - Processo de calibração elétrica no sistema IKB contendo amostra de concentrado de tomate.

Líquidos com tais propriedades são frequentes em indústrias de alimentos (sucos, concentrados de frutas, carnes, etc...), e a determinação de seus calores específicos é importante para o projeto e operação econômica de diversos equipamentos (evaporadores, trocadores de calor, etc...).

III-2 - Determinação do calor específico de metais.

Tais determinações foram importantes pois, sendo estas propriedades já bem conhecidas, serviram como base de avaliação do desempenho do calorímetro na técnica do mergulho. Além do mais seria uma forma de calibrar o sistema todo, principalmente o circuito de calibração, pois um erro no valor de um resistor ou na medida de tensão; daria conseqüentemente um erro na medida final e nos calores específicos.

Em essência o experimento é realizado como se segue: a amostra de metal, previamente polida, e lavada com água e acetona, é colocada em um tubo de cobre termostaticado, durante 30 min., e em seguida mergulhada no vaso calorimétrico contendo 3ml de água destilada. Terminado o processo, a amostra é retirada procedendo-se, então, a calibração elétrica. Uma fina linha de algodão é utilizada para colocação e remoção da amostra metálica. A figura III-3 mostra o esquema utilizado.

As temperaturas da amostra e do vaso calorimétrico são determinadas por um termômetro de resistência de platina (Heraeus Pt-100 Ω) calibrado, através de medidas de resistência utilizando-se ponte de Wheatstone (Leeds e Northrup Modelo 4.760-1 Ω -10M Ω). Antes do processo de mergulho ser efetuado a temperatu-

ra do calorímetro é medida, assim como a da amostra que é tomada colocando-se o termômetro junto à mesma, dentro do tubo de cobre termostaticado.

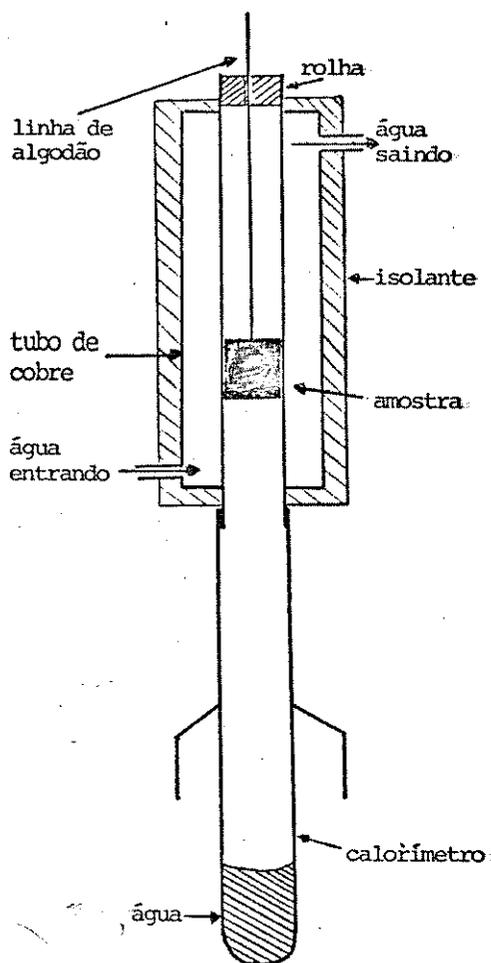


Figura III-3 - Esquema utilizado na determinação do calor específico.

Em todos os experimentos a diferença de temperatura, $\Delta\theta$, entre a amostra e o vaso calorimétrico foi de 5,40K, sendo que a amostra foi termostaticada a 292,75K (19,60°C) e o vaso a 298,15K (25,00°C). Desta forma o calor específico determinado representa o valor médio entre estas duas temperaturas. Como pode ser visto na descrição do calorímetro (item II-3) é possível determinar o calor envolvido no processo, comparando-

se as áreas das curvas ($\Delta T \times \text{tempo}$) do processo em questão e da calibração elétrica:

$$\frac{A_p}{A_c} = \frac{Q_p}{Q_c} \quad \text{equação II-4}$$

como

$$Q_p = m \cdot c \cdot \Delta \theta \quad \text{equação III-9}$$

onde : m - massa da amostra.

c - calor específico.

$\Delta \theta$ - diferença de temperatura.

então

$$c = \frac{A_p \cdot Q_c}{A_c \cdot m \cdot \Delta \theta} \quad \text{equação III-10}$$

O conhecimento das grandezas do lado direito da equação III-10 possibilita a determinação do calor específico da amostra em estudo.

III-2.1 - Determinação do Calor Específico do Alumínio.

Uma amostra de alumínio p.A. (Fisher Sci.Co), 99,95% de pureza, pesando $(1,93135 \pm 0,00001)$ g, previamente lavada com ácido clorídrico diluído, água destilada e finalmente acetona, foi seca em corrente de nitrogênio gasoso, procedendo-se em seguida a três processos de "mergulho", conforme descrição anterior. Os seguintes resultados foram obtidos (tabela III-1).

Tabela III-1 - Calor Específico do Alumínio.

| Processo nº | Qobs./J | Calor específico/J.g ⁻¹ .K ⁻¹ |
|-------------|---------|---|
| 1 | 9,368 | 0,898 |
| 2 | 9,322 | 0,894 |
| 3 | 9,558 | 0,916 |

calor específico obtido = $(0,903 \pm 0,013) \text{ J.g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (a 295,45K)

calor específico referência (1) = $0,9017 \text{ J.g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (a 298,15K)

calor específico referência (6) = $0,9025 \text{ J.g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (a 298,15K)

III-2.2 - Determinação do Calor Específico do Cobre.

Uma amostra de cobre eletrolítico utilizado em cabos de alta tensão, pesando $(5,06270 \pm 0,00001) \text{ g}$, tratada, com solução diluída de ácido cítrico e posterior lavagem como a amostra de alumínio, sofreu três processos de "mergulho", e os seguintes resultados foram obtidos (tabela III-2).

Tabela III-2 - Calor Específico do Cobre.

| Processo nº | Qobs./J. | Calor específico/J.g ⁻¹ .K ⁻¹ |
|-------------|----------|---|
| 1 | 10,481 | 0,383 |
| 2 | 10,481 | 0,383 |
| 3 | 10,383 | 0,380 |

calor específico obtido \bar{c}_p $(0,382 \pm 0,002) \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (a 295,45K)

calor específico referência (1) = $0,3854 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (a 298,15K)

calor específico referência (6) = $0,3846 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (a 298,15K)

III-2.3 - Conclusão sobre os resultados de determinação de calor específico dos metais.

Considerando que os resultados obtidos para ambos, os metais são valores médios a 295,45K (temperatura média entre 298,15K e 292,75K), pode-se afirmar que os valores obtidos estão bons, pois são concordantes com os da literatura dentro dos erros experimentais, e as estimativas dos desvios são menores que 1,5%.

Estes resultados demonstram que a utilização do calorímetro no estudo de processos desta natureza ("drop calorimetry") é possível com exatidão e precisão boas. Ao mesmo tempo pode-se considerar que o sistema calorimétrico com um todo fornece resultados com muita boa exatidão, ou seja, a calibração do sistema calorimétrico como um todo apresentou resultados satisfatórios.

III-3 - Determinação do Calor Específico de "Concentrados de Tomate".

Como já foi dito anteriormente, algumas vezes é neces

sário proteger a amostra em estudo, de reações que possam alterar suas propriedades. Tal procedimento torna-se obrigatório quando se trata de amostras em pó ou em solução, como é o caso aqui presente.

Em uma cela de alumínio de 8 milímetros de diâmetro por 3 centímetros de comprimento, é colocada uma amostra de água de massa conhecida. Esta célula é então, recoberta por uma fina película de "Parafilme", cuja massa é menor que 0,15 miligramas, e colocada para termostatar como no caso dos metais, só que agora o tempo para termostatização é de 60 minutos.

Efetua-se, então, três processos de "mergulho", seguidos de calibrações elétricas; depois a água é substituída pela amostra desconhecida, repetindo-se então os "mergulhos" e calibrações elétricas.

Para cada amostra três determinações são efetuadas, e a quantidade de calor associada a cada uma pode ser calculada:

$$Q = C \cdot \Delta\theta \quad \text{equação III-11}$$

onde C - capacidade calorífica de todo o material mergulhado.

Como

$$C = m_a \cdot c_a + m_{Al} \cdot c_{Al} + m_p \cdot c_p \quad \text{equação III-12}$$

onde: m - massa; c - calor específico, a - amostra (água ou concentrado); Al - alumínio; p - "Parafilme"

então

$$Q = (m_a \cdot c_a + m_{Al} \cdot c_{Al} + m_p \cdot c_p) \Delta\theta \quad \text{equação III-13}$$

para a água:

$$Q_1 = (m_{H_2O} c_{H_2O} + m_{Al} c_{Al} + m_p \cdot c_p) \Delta\theta \quad \text{equação III-14}$$

para o concentrado:

$$Q_2 = (m_c c_c + m_{Al} c_{Al} + m_p \cdot c_p) \Delta\theta \quad \text{equação III-15}$$

subtraindo III-15 de III-14 obtém-se:

$$Q_1 - Q_2 = (m_{H_2O} \cdot c_{H_2O} - m_c c_c) \Delta\theta \quad \text{equação III-16}$$

$$c_c = \frac{1}{m_c} \left[m_{H_2O} c_{H_2O} - \frac{Q_1 - Q_2}{\Delta\theta} \right] \quad \text{equação III-17}$$

Observação: Várias películas de "Parafilme", da maneira como utilizadas, foram pesadas obtendo-se um valor médio de 0,15 miligramas, com variações de massa menores que 0,02 miligramas.

Determinou-se o calor específico de três amostras de concentrados de tomate (suspensões sólidas em soluções aquosas, ~15% em peso) de diferentes procedências, e os seguintes resultados foram obtidos:

III-3.1 - Determinação do Calor Específico do "Pure Cica".

Utilizou-se uma massa de $(1,84759 \pm 0,00001)$ g de concentrado, e o valor de $\Delta\theta$ foi o mesmo que o dos metais, 5,40K. Os resultados obtidos são mostrados na tabela III-3.

Tabela III-3 - Calor Específico do "Pure Cica"

| Processo nº | Qobs./J | |
|-------------|---------|--|
| 1 | 41,455 | $\bar{Q}_{obs.} = (41,151 \pm 0,330)J$ |
| 2 | 40,585 | |
| 3 | 41,413 | |

calor específico obtido = $(3,66 \pm 0,04)J.g^{-1}.K^{-1}$.

III-3.2 - Determinação do Calor Específico do "Extra_{to} Concentrado Cajamar".

Foi utilizada uma massa de $(1,71100 \pm 0,00001)g$ do concentrado, e os resultados são dados na tabela III-4.

Tabela III-4 - Calor Específico do Concentrado "Cajamar".

| Processo nº | Qobs./J | |
|-------------|---------|--|
| 1 | 38,174 | $\bar{Q}_{obs.} = (37,705 \pm 0,340)J$ |
| 2 | 37,878 | |
| 3 | 37,384 | |
| 4 | 37,384 | |

calor específico obtido = $(3,58 \pm 0,04)J.g^{-1}.K^{-1}$.

III-3.3 - Determinação do Calor Específico do Concentrado "Genérico".

Uma massa de $(1,76547 \pm 0,00001)$ g foi utilizada, e os resultados são dados na tabela III-5.

Tabela III-5 - Calor Específico do Concentrado "Genérico".

| Processo nº | Qobs/J | |
|-------------|--------|--|
| 1 | 37,155 | $\bar{Q}_{obs} = (37,859 \pm 0,470)$ J |
| 2 | 38,145 | |
| 3 | 38,277 | |

calor específico obtido = $(3,49 \pm 0,05)$ J.g⁻¹.K⁻¹.

Observa-se que os valores obtidos são bem semelhantes, quase coincidentes dentro dos erros experimentais, muito embora fosse possível observar diferenças no aspecto dos vários concentrados tais como a cor, presença de fibras, vegetais e aspecto físico geral. Apesar de tais observações, é preciso ressaltar que não houve qualquer preocupação no sentido de comparação entre as diversas amostras, muito menos um estudo com profundidade sobre propriedades físico-químicas de tais suspensões.

Como foi dito anteriormente, as possíveis fontes de erro são aquelas relacionadas com: 1) evaporação da H₂O no calorímetro, 2) troca de calor entre o forno (tubo de cobre termostatizado) e o vaso calorimétrico, 3) uma não boa termostatização

das amostras e 4) trocas de calor entre a amostra e caminho entre o forno e o vaso calorimétrico.

O item 2 perde sua importância em vista do fato de que a diferença de temperatura entre ambos, forno e vaso, é muito pequena, além da boa termostatização a 298,15K do caminho entre ambos. A evaporação da água não foi significativa uma vez que a parte superior do forno é vedada e, além disso não há agitação no vaso calorimétrico, mesmo assim não foram observadas modificações na linha de base do registro potenciométrico.

O tempo para a termostatização da amostra foi testado experimentalmente, observando o tempo necessário para o equilíbrio térmico ser estabelecido, de modo que tal problema foi eliminado.

Sem dúvida, apesar da velocidade com que a amostra vai do forno ao vaso, é possível concluir que haja trocas de calor, mas tal fato não é relevante, novamente devido as condições brandas em que o experimento é realizado. Tal afirmação pode ser comprovada pelos resultados obtidos para os calores específicos dos metais, que deveriam ser muito mais baixos que os valores aceitos, caso esta troca de calor fosse significativa.

Finalizando, tais determinações tiveram como preocupação principal mostrar mais uma possibilidade de utilização do calorímetro em questão, comparado com outros tipos, além de se determinar uma grandeza (calor específico dos concentrados) de interesse industrial.

III-4 - Bibliografia

- (1) International Union of Pure and Applied Chemistry, "Experimental Thermodynamics", vol. 1, Butterworths, London (1968).
- (2) Barin, I. and Knake, O., "Thermochemical properties of inorganic substances", Springer Verlag and Verlag Stahleisen, Berlin and Düsseldorf (1973).
- (3) Konicek, J., Suurkuusk, J. and Wadso, I., *Chemica Scripta* (1971), 1, 217.
- (4) Suurkuusk, J. and Wadso, I., *J. Chem. Thermodynamics* (1974), 4, 667.
- (5) Spink, C. and Wadso, I., "Methods of Biochemical Analysis", (Glick, D., ed.), John Wiley, New York (1976).
- (6) Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Schumm, R.H., Halow, I., Bailey, S.M., Churney, K.L. and Nuttall, R.L., "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties", *J. Phys. Chem. Reference Data* (1982), 11, supplement n^o 2.

Determinação de Entalpias de Vaporização

IV-1 - Introdução.

As transições de fases de um componente puro Z como a vaporização, fusão e outras, classificadas como transições de primeira ordem, podem ser representadas pela equação abaixo, particularizada no caso para a vaporização:

$$Z(l, P, T) = Z(g, P, T); \Delta_{\ell}^g H \quad \text{equação IV-1}$$

onde $\Delta_{\ell}^g H$ é chamada "entalpia de vaporização".

A medida de $\Delta_{\ell}^g H$ pode ser feita, basicamente por dois métodos, a saber: 1) medidas de pressão de vapor em função da temperatura (método da 2^a lei), 2) calorimetria direta (método da 1^a lei).

IV-1.1 - Método da Segunda Lei.

Seja a substância Z onde as duas fases líquidas (l) e gás (g), coexistem em equilíbrio; nesta condição o potencial químico das duas fases é o mesmo, $\mu' = \mu''$, onde μ' é o potencial químico da fase líquida e μ'' é o da fase gasosa. Representando este sistema termodinâmico num plano, P, T, onde $\mu' = \mu''$

representa a linha correspondente a este equilíbrio de fases, obtem-se:

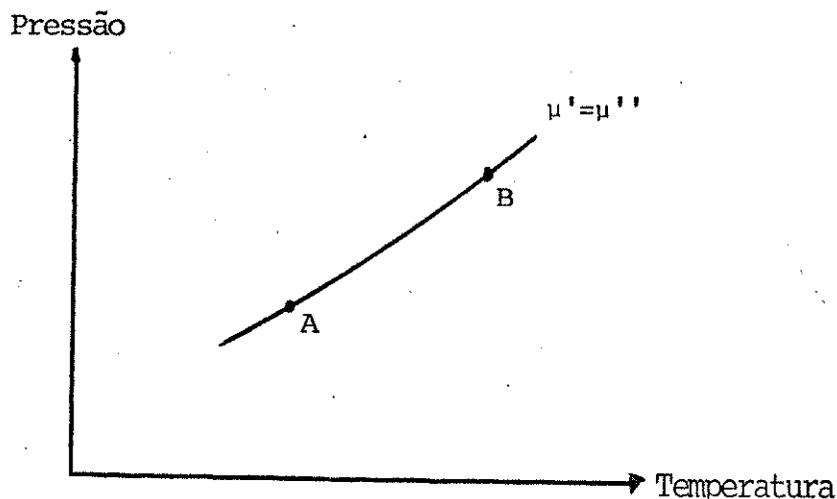


Figura IV-1 - Diagrama PxT

É possível perceber que : no estado A $\mu'_A = \mu''_A$ no estado B $\mu'_B = \mu''_B$ então,

$$\mu'_B - \mu'_A = \mu''_B - \mu''_A \quad \text{equação IV-2}$$

para uma variação infinitésima

$$d\mu' = d\mu'' \quad \text{equação IV-3}$$

A equação Gibbs-Duhem pode ser escrita na forma:

$$d\mu = -S dT + V dP \quad \text{equação IV-4}$$

então,

$$-S' dT + V' dP = -S'' dT + V'' dP \quad \text{equação IV-5}$$

$$S'' dT - S' dT = V'' dP - V' dP \quad \text{equação IV-6}$$

$$(S'' - S')dT = (V'' - V')dP \quad \text{equação IV-7}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad \text{equação IV-8}$$

Como na linha de equilíbrio $\Delta G = 0$ e

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{equação IV-9}$$

logo

$$\Delta H = T\Delta S \quad \text{equação IV-10}$$

combinando IV-8 com IV-10 obtém-se:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad \text{equação IV-11}$$

A equação IV-11, conhecida como equação de Clapeyron é a base de cálculo da entalpia de vaporização. Algumas vezes esta equação aparece sob forma mais simplificada (em que se faz a aproximação $\Delta V = RT/P$), denominada equação de Clausius-Clapeyron.

O método, em essência, baseia-se em medidas da pressão de vapor de substância Z, a várias temperaturas. Para pressões de vapor entre 0,001 MPa e 0,2 MPa duas técnicas são utilizadas: a) método estático "ou método de equilíbrio", onde as duas fases estão em equilíbrio e a pressão é medida; b) "método dinâmico" ou "ebuliométrico" onde o líquido está em ebulição constante (o vapor condensado retorna ao líquido) e a pressão é medida quando a estado estacionário (temperatura constante) é

atingido. Em relação às medidas de pressão, essas podem ser feitas pelo método de efusão de Knudsen quando são muito baixas, por manômetros de mercúrio quando estão entre 0,001 e 0,2 MPa, ou por balanças de pressão quando são mais elevadas.

Um outro método, denominado "transpiração" (1), pode ser aplicável nos casos onde a pressão de vapor é de 3 kPa ou menor. O método consiste na passagem de um gás inerte, em baixa vazão, pelo líquido em estudo, de maneira a ficar saturado pelo vapor do mesmo. O conhecimento de parâmetros tais como o volume do gás carregador saturado com vapor, e a massa do líquido transportado, possibilitam o cálculo da pressão de vapor. O procedimento é repetido para várias temperaturas, o que possibilita a avaliação de $\Delta_{\ell}^g H$ por aplicação da equação de Clapeyrom.

IV-1.2 - Método da Primeira Lei.

Normalmente conhecido como "Calorimetria Direta", o método consiste basicamente em medir quantidades de calor associadas a processos de vaporização.

As várias maneiras de como esta vaporização pode ocorrer, e também os tipos de calorímetros utilizados possibilitam uma grande diversidade de técnicas.

Coon e Daniels (2), por exemplo, usam a técnica da transpiração em seu calorímetro isotérmico para processos lentos, não para determinar entalpia de vaporização, mas sim para compensar o calor liberado pelo processo em estudo, mantendo a temperatura do calorímetro constante, e também calcular a quantidade de calor a partir da entalpia de vaporização do líquido

e da massa vaporizada.

Wadso (3) descreve um calorímetro adiabático para medir entalpias de vaporização a 25°C, para substância cuja pressão de vapor situa entre 1 e 100 mmHg. Em essência a vaporização é feita por um fluxo de nitrogênio sob pressão reduzida (técnica da transpiração), e o calor retirado é compensado eletricamente, de modo que a temperatura do calorímetro é mantida constante, e igual à do termostato. Pela quantidade de substância evaporada, determinada por pesagem, e pela energia elétrica fornecida, calcula-se a entalpia de vaporização.

Por outro lado, conforme mostra Morawetz e Sunner (4), a técnica da transpiração não pode ser aplicada a compostos cuja pressão de vapor seja menor que 1 mmHg, uma vez que erros sistemáticos levam a uma inexatidão nas medidas. Esses autores (4) desenvolveram um calorímetro, também isotérmico, onde a substância é vaporizada em alto vácuo e o vaso calorimétrico é construído na forma da cela de Knudsen. Também aqui a técnica para determinação da quantidade de substância vaporizada e do calor retirado pela vaporização é idêntica à de Wadso (3).

Com algumas modificações, tais como: posição do sensor de temperatura, resistência de calibração, materiais utilizados, etc., Morawetz (5) mais tarde utiliza o mesmo calorímetro (4) em medidas de entalpias de vaporização para substância com pressão de vapor entre 200 e 0,001 mmHg, sendo o procedimento experimental o mesmo.

Também é comum observar medidas de $\Delta_{\ell}^g H$ por calorímetros adiabáticos trabalhando à temperatura de ebulição da substância em estudo (6). Os dados obtidos podem ser corrigidos para 298,15K utilizando-se a equação seguinte:

$$\Delta_{\ell}^g H_{298,15} = \Delta_{\ell}^g H_T + \int_{TK}^{298,15K} [Cp(g) - Cp(l)] dT$$

equação IV-12

De um modo geral tais calorímetros funcionam da seguinte maneira: o líquido na temperatura de ebulição é vaporizado através da dissipação de calor de um resistor, o vapor é então condensado e sua massa determinada. O conhecimento de ambas, massa vaporizada e energia elétrica fornecida, possibilita, então, o cálculo da entalpia de vaporização. Estes calorímetros podem funcionar em batelada (6) ou em fluxo (7).

Generalizando, as medidas calorimétricas de $\Delta_{\ell}^g H$ são feitas o máximo possível isotermicamente podendo ser à temperatura de ebulição da substância, e neste caso a vaporização é promovida por dissipação de calor gerado eletricamente, ou então em outras temperaturas onde podem ser usadas a evaporação livre (técnica do vácuo) ou a técnica da transpiração.

IV-2 - Procedimento Experimental Utilizado.

Vamos utilizar o nosso calorímetro associado à técnica da transpiração, para determinar as entalpias de vaporização de alguns líquidos puros (água, etanol e metanol), e também para várias soluções (etanol-água) a diversas frações molares, à temperatura de 298,15K e pressão ambiente de 715 mmHg (98kPa.).

Em essência o procedimento é o seguinte: a amostra a ser vaporizada é colocada dentro da célula de inox (figura IV-2, ver descrição adiante), e todo conjunto é posto para termostatar no vaso calorimétrico, sob uma corrente de nitrogênio seco e termostatizado, cuja vazão foi mantida constante em $50 \text{ cm}^3/\text{min.}$ em todos os experimentos. Após a termostatização a tampa é removida e a amostra é vaporizada. Terminado o processo de vaporização (volta do calorímetro à linha base) efetua-se a calibração elétrica; o conhecimento da quantidade de calor associada ao processo e da massa de líquido vaporizado, determinada por pesagem da célula inox vazia e cheia, com precisão de $0,01 \text{ mg.}$, possibilitam a determinação de $\Delta_{\ell}^g H.$

A célula (figura IV-2) é como um dedal de aço inox (1) no qual enrolou-se um fio de cromo-níquel (2), com resistência de $(28,79 \pm 0,01) \Omega,$ soldado em suas extremidades a fios de cobre (3) que servem de condutores elétricos e suportes. Todo conjunto é envolvido por liga de Wood (4) (50% Al; 25% Pb; 12,5% Sn; 12,5% Cd) numa forma tal que se ajusta perfeitamente ao vaso calorimétrico. A célula é fechada com uma tampa cônica de "Teflon" (5), que pode ser removida por meio de um fio (6) no início do processo de vaporização. A célula como um todo tem $2,3 \text{ cm}$ de comprimento por 1 cm de diâmetro, e volume interno de $0,5 \text{ ml.}$

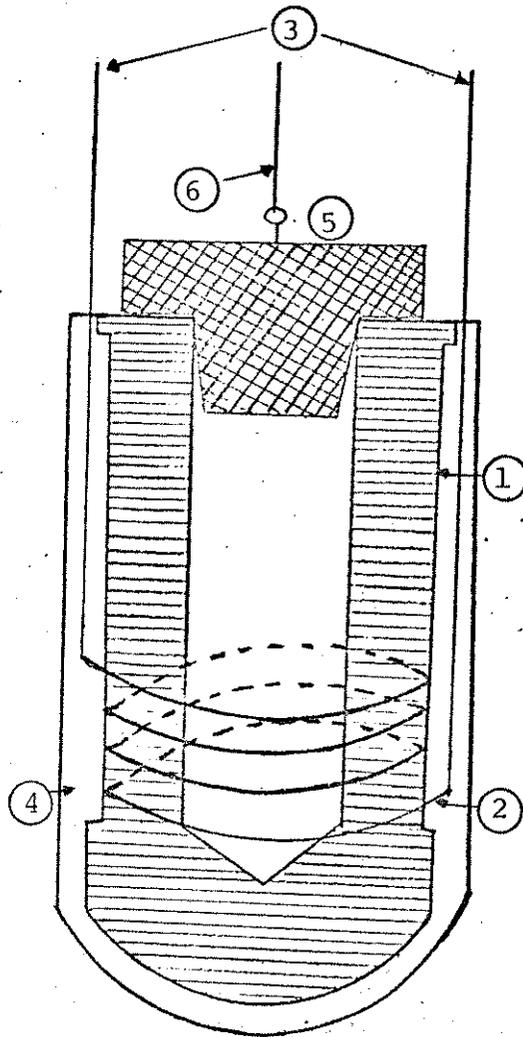


Figura IV-2 - Célula utilizada no processo de vaporização.

O controle e a medida da vazão de nitrogênio são feitos conforme descrição dada no item V-3. O esquema é o mesmo da figura V-1, com exceção dos frascos R_3 e R_4 .

IV-3 - Resultados Experimentais.

Para cada líquido (puro ou solução) três medidas foram feitas. Determinou-se entalpias para três líquidos puros (água, etanol e metanol) e para sete soluções (água, etanol) de frações molares variadas. Os seguintes resultados foram obtidos:

IV-3.1 - Entalpia de Vaporização da Água.

Foi utilizada água bi-destilada e os resultados são dados na tabela IV-1.

Tabela IV-1 - Entalpia de Vaporização da Água.

| massa de água/mg | <u>quantidade x 10³</u> mol | efeito têrmico/J | $\Delta_{\ell}^g H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|---------------------|---|---------------------|---|
| 18,45 | 1,024 | 45,441 | 44,38 |
| 18,29 | 1,015 | 44,944 | 44,28 |
| 18,87 | 1,047 | 46,494 | 44,41 |

$$\Delta_{\ell}^g H_{\text{H}_2\text{O}} = (44,36 \pm 0,05) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

IV-3.2 - Entalpia de Vaporização de Etanol.

Foi utilizado Etanol p.A.(Merck) sem purificação, e os resultados são dados na tabela IV-2.

Tabela IV-2 - Entalpia de Vaporização de Etanol

| massa de alcool/mg | <u>quantidade x 10³</u> mol | efeito térnico/J. | $\Delta_{\ell}^g H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|-----------------------|---|----------------------|---|
| 29,64 | 0,6434 | 27,660 | 42,99 |
| 29,56 | 0,6416 | 27,501 | 42,86 |
| 23,93 | 0,5194 | 22,582 | 43,47 |

$$\Delta_{\ell}^g H_{\text{Etanol}} = (43,11 \pm 0,24) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

IV-3.3 - Entalpia de Vaporização de Metanol.

Foi usado metal p.A (Qeel) tratado com I₂ e Mg⁰ conforme literatura (8); os resultados são mostrados na tabela IV-3.

Tabela IV-3 - Entalpia de Vaporização de Metanol.

| massa de metanol/mg | quantidade x 10 ³ /mol | efeito térmico/J. | $\Delta_{\ell}^g H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|---------------------|-----------------------------------|-------------------|---|
| 16,27 | 0,5077 | 18,705 | 36,84 |
| 17,28 | 0,5393 | 20,028 | 37,14 |
| 13,27 | 0,4141 | 15,810 | 38,18 |

$$\Delta_{\ell}^g H_{\text{metanol}} = (37,37 \pm 0,52) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

A tabela IV-4 dá um resumo dos resultados obtidos e alguns encontrados na literatura.

Tabela IV-4 - Entalpia de Vaporização (todos os dados são em $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

| substância | este trabalho | referência (9) | referência (10) | referência (11) |
|------------|-------------------------|----------------|-----------------|-------------------------|
| água | 44,36 [±] 0,05 | 44,01 | 44,02 | 43,98 [±] 0,02 |
| etanol | 43,11 [±] 0,24 | 42,49 | 42,43 | 42,26 [±] 0,02 |
| metanol | 37,37 [±] 0,52 | 37,49 | - | 37,43 [±] 0,02 |

Em primeiro lugar é preciso enfatizar que a pressão em que as medidas foram realizadas, difere daquela em que os valores da literatura são dados (1atm.). Conforme mostra Cox e Pilcher (6) e também Lecanda (7), tal diferença no valor de pressão não afeta significativamente os resultados experimentais, uma

vez que serão da ordem de grandeza, ou até menores que os desvios experimentais.

Dentro deste contexto, observa-se que os valores experimentais de $\Delta_{\ell}^g H$ para água e etanol estão ligeiramente acima dos valores da literatura, 0,8% e 1,4% respectivamente. Por outro lado $\Delta_{\ell}^g H$ do metanol coincide com a literatura, dentro dos desvios experimentais.

Outra vez aqui cabe ressaltar que a principal preocupação de tais medidas, foi demonstrar a possível utilização do calorímetro em processos de vaporização, e desta forma não se preocupou em estudar sistematicamente tais processos, no sentido de colher melhores informações do que aquelas disponíveis na literatura. Tal fato pode ser reforçado pelo não controle analítico da pureza das substâncias, assim como correção de pressão, para valores idênticos aos dos valores assinalados nas referências.

Com certeza, pequenas alterações tais como: controle da pureza das substâncias, aumento da massa de amostra e utilização do integrador eletrônico, aumentarão bastante a precisão e exatidão das medidas.

IV-3.4 - Entalpia de Vaporização de Misturas Etanol-Água.

As misturas foram preparadas por pesagem utilizando-se água bi-destilada e etanol p.A. (Merck) sem purificação. Para cada mistura foram feitas três determinações calorimétricas, e os resultados obtidos são mostrados na tabela IV-5.

Tabela IV-5 - Entalpias de Vaporização das Misturas.

| $X_{\text{H}_2\text{O}}$ (fração molar de água) | X_{ETOH} (fração molar de etanol) | massa molar apa- <u>rente da mist.</u> $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $\Delta_{\ell}^{\text{g}}\text{H}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mist. |
|---|--|---|--|
| 1,000 | 0,000 | 18,015 | $44,36 \pm 0,05$ |
| 0,902 | 0,098 | 20,764 | $45,39 \pm 0,34$ |
| 0,790 | 0,210 | 23,907 | $45,15 \pm 0,08$ |
| 0,638 | 0,362 | 28,171 | $45,24 \pm 0,23$ |
| 0,528 | 0,472 | 31,257 | $44,45 \pm 0,13$ |
| 0,425 | 0,575 | 34,147 | $44,54 \pm 0,23$ |
| 0,247 | 0,753 | 39,140 | $43,48 \pm 0,22$ |
| 0,138 | 0,862 | 42,198 | $43,64 \pm 0,12$ |
| 0,000 | 1,000 | 46,070 | $43,11 \pm 0,24$ |

Como já foi dito anteriormente, tais resultados foram obtidos a 298,15K, o que não ocorre com os resultados encontrados na literatura (7, 12, 13, 14), os quais foram determinados à temperatura de ebulição, fato este que dificulta a comparação entre eles. Apesar de ser possível a extrapolação de dados de $\Delta_{\ell}^g H$ de temperaturas mais altas para 298,15K (15), e também o estabelecimento de equações empíricas para tais extrapolações (9) para líquidos puros, tal procedimento torna-se pouco prático para misturas, uma vez que os erros de cálculos serão bem grandes.

Graficando-se os resultados aqui obtidos juntamente com os de Lecanda (7) (figura IV-3), observa-se uma diferença, em média, entre eles de 3,5kJ/mol de mist., sendo que ambas as curvas apresentam-se semelhantes quanto à forma, sendo que os dados de Lecanda estão abaixo.

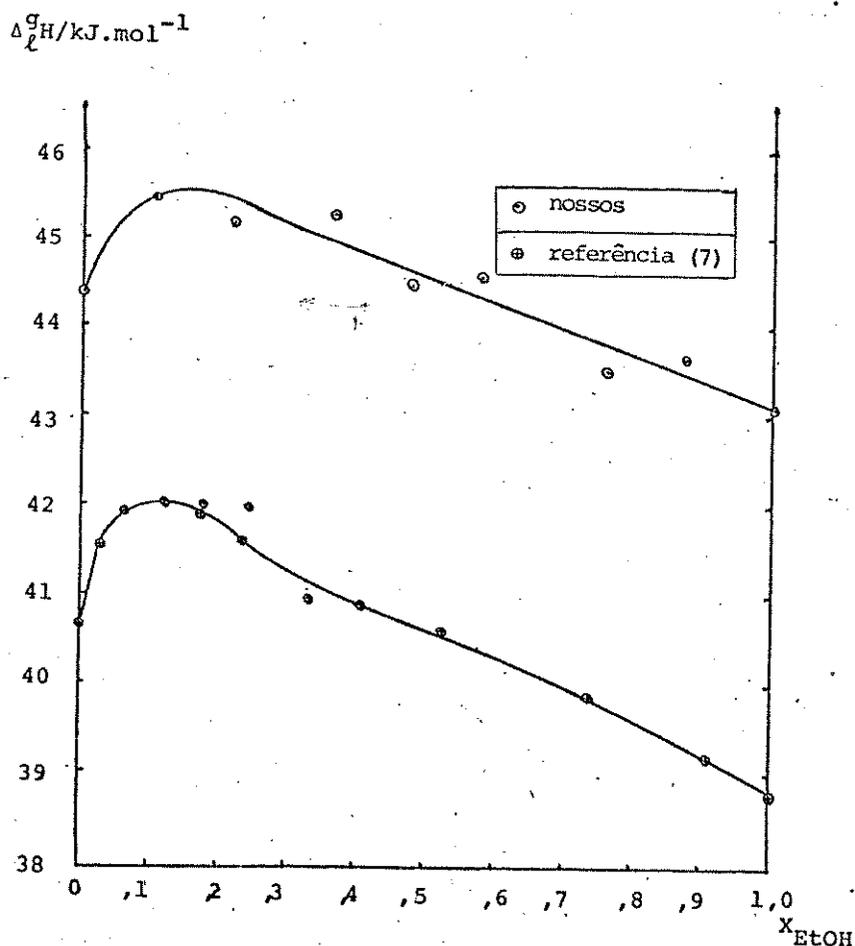


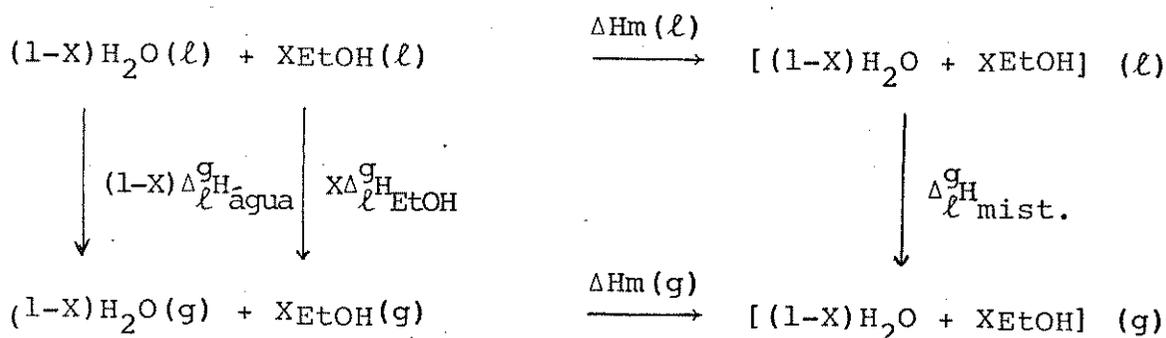
Figura IV-3 - Entalpia de vaporização de misturas etanol + água.

○ nossos resultados a 298K, ● resultados da referência.

Quanto à precisão das medidas é possível ver que o desvio máximo foi de 0,7%, resultados estes muito melhores que o de Lecanda, sem se considerar que aqui as massas vaporizadas foram 500 vezes menores, e ainda 5 vezes menores que as de Wadso (10) em seu "Calorimeter for Small Amounts of Substances".

IV-4 - Determinação de Entalpias de Misturas na Fase Vapor,
 $\Delta H_m(g)$.

A partir dos resultados de $\Delta_{\ell}^g H$ obtidos e também dos valores de entalpias de mistura líquido-líquido, $\Delta H_m(\ell)$ tabelados, é possível calcular a entalpia de mistura na fase vapor, $\Delta H_m(g)$, para as duas substâncias em estudo. Tal cálculo torna-se possível utilizando-se a lei de Hess no ciclo seguinte.



Aplicando-se a lei de Hess ao ciclo:

$$\Delta H_m(g) = \Delta H_m(\ell) - X\Delta_{\ell}^g H_{\text{EtOH}} - (1-X)\Delta_{\ell}^g H_{\text{água}} + \Delta_{\ell}^g H_{\text{mist.}}$$

equação IV-13

A aplicação da Equação IV-13 possibilita então o cálculo de $\Delta H_m(g)$; todos os termos do lado direito foram obtidos experimentalmente aqui, com exceção de $\Delta H_m(l)$ que foram tirados da figura IV-4, construída a partir de dados da referência (16). A tabela IV-6 contém os termos da equação IV-13, que possibilitaram a construção da figura IV-5 e conseqüentemente o cálculo de $\Delta H_m(g)$.

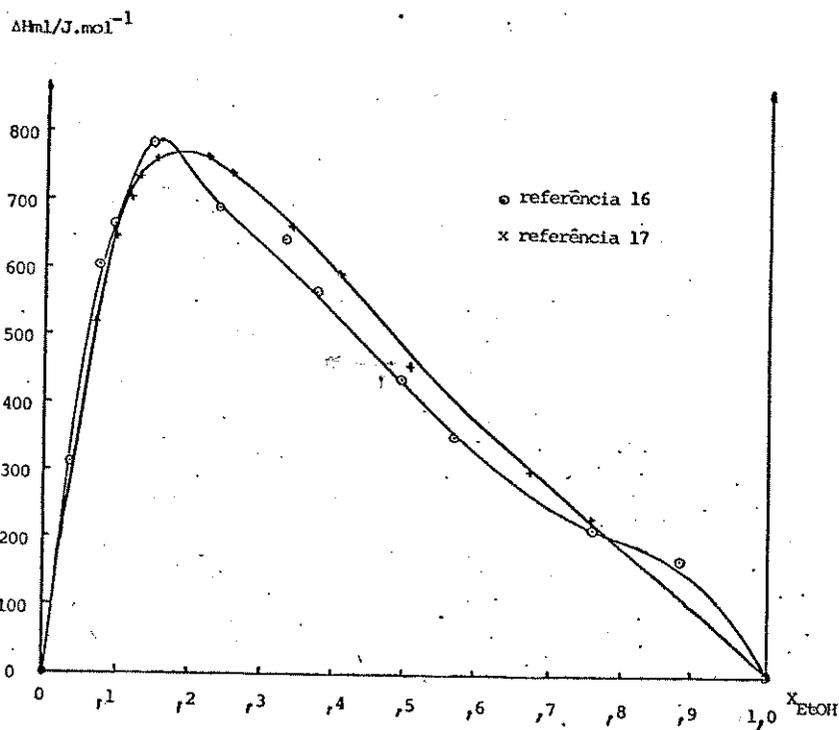


Figura IV-4 - Comparação entre valores de ΔH_m de duas referências (16 e 17).

Tabela IV-6 - Entalpias de Mistura na Fase Vapor
(Valores em kJ)

| $X_{\text{Água}}$ | $\Delta H_m(l)/\text{mol}$ | $X\Delta_{\ell}^g H_{\text{H}_2\text{O}}$ | $(1-X)\Delta_{\ell}^g H_{\text{EtOH}}$ | $\Delta_{\ell}^g H/\text{mol.mist.}$ | $\Delta H_m(g)/\text{mol}$ |
|-------------------|----------------------------|---|--|--------------------------------------|----------------------------|
| 0,902 | -0,67 | 40,01±0,05 | 4,22±0,02 | 45,39±0,34 | 0,50 |
| 0,790 | -0,73 | 35,04±0,04 | 9,05±0,05 | 45,15±0,08 | 0,57 |
| 0,638 | -0,57 | 28,30±0,03 | 15,61±0,09 | 45,24±0,23 | 0,50 |
| 0,528 | -0,44 | 23,42±0,02 | 20,35±0,11 | 44,45±0,13 | 0,43 |
| 0,425 | -0,35 | 18,85±0,01 | 24,79±0,14 | 44,54±0,23 | 0,35 |
| 0,247 | -0,22 | 10,96±0,01 | 32,46±0,18 | 43,48±0,22 | 0,17 |
| 0,138 | -0,17 | 6,12±0,01 | 37,16±0,21 | 43,64±0,12 | 0,07 |

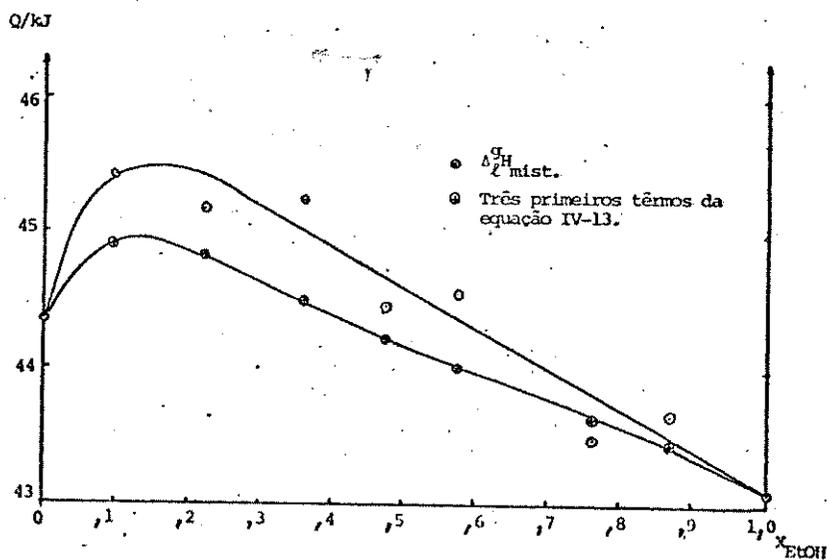


Figura IV-5 - Gráfico utilizado para o cálculo de $\Delta H_m(g)$.

Como foi dito anteriormente, os valores de $\Delta H_m(g)$ dados na tabela IV-6 não foram calculados analiticamente por utilização da equação IV-13, mas sim através da figura IV-5 da seguinte forma: os três primeiros termos da equação IV-13 foram somados e utilizados para construir a curva assinalada por \oplus na figura IV-5, enquanto que a outra curva, \odot , representa os valores medidos de $\Delta_{\ell}^g H_{\text{mist.}}$ para as várias frações molares; assim para uma fração molar desejada (um determinado valor de X) o valor de $\Delta H_m(g)$ corresponde à diferença ($y_2 - y_1$) onde y_2 e y_1 são os valores da ordenada da curva de $\Delta_{\ell}^g H$ e da soma dos três primeiros termos da equação IV-13, respectivamente.

Graficando-se os valores de $\Delta H_m(g)$ assim encontrados, contra fração molar de etanol obtém-se a figura IV-6, cujo aspecto é semelhante às curvas de $\Delta_{\ell}^g H_{\text{mist.}}$ e $\Delta H_m(\ell)$ em função da fração molar do etanol.

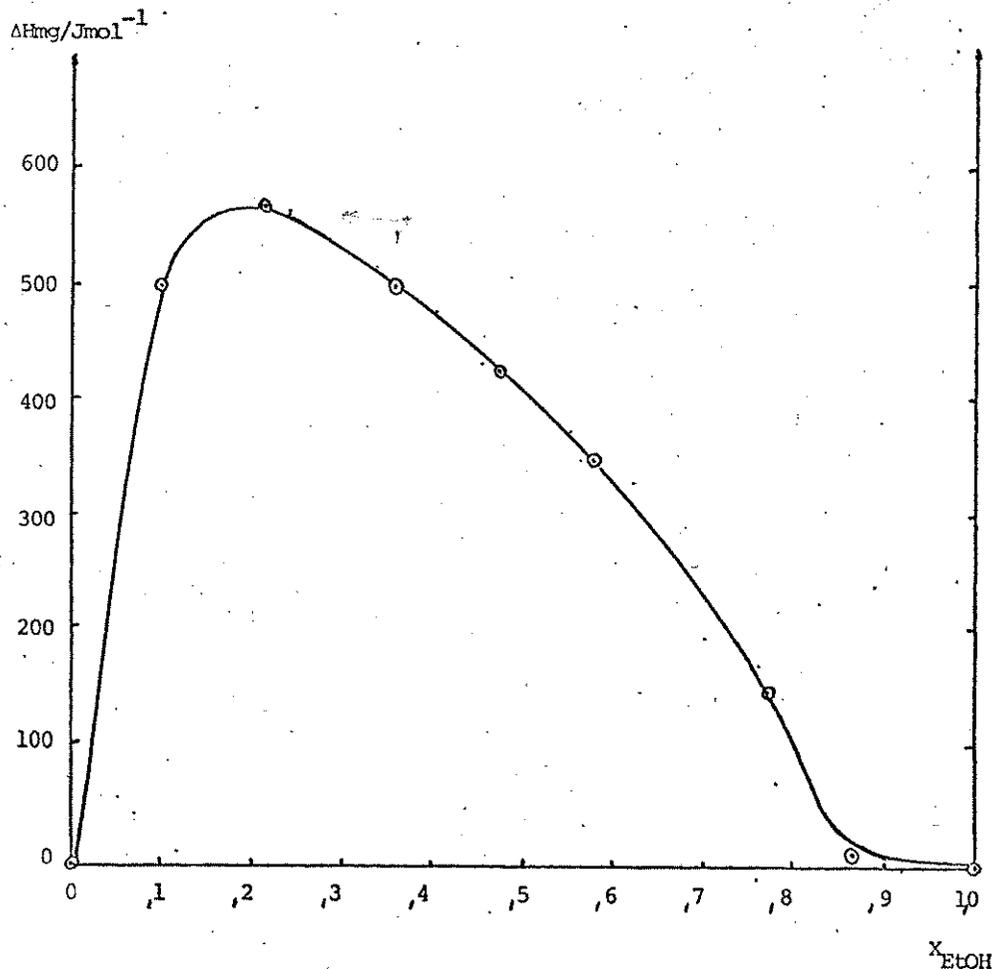


Figura IV-6 - Entalpias de mistura na fase vapor de etanol com água.

Como se observa na tabela IV-6 não são encontrados valores de desvios para $\Delta H_m(g)$, isto se deve ao fato de que o pequeno número de dados impossibilita um tratamento estatístico mais elaborado, além disso como se observa na referência (16), os desvios em $\Delta H_m(l)$ são citados como em torno de 40J para regiões ricas em água e 4J para regiões ricas em etanol. Por outro lado, comparando-se os dados de Bertrand et al (16) com os da tabela do NBS (17) nota-se diferenças significativas (figura IV-4), assim em $X=0,3$, a diferença é de -60Jmol^{-1} e em $X=0,9$ a diferença é -50Jmol^{-1} , mas de sinal trocado. Devido a estes dois aspectos, é que se optou pelo cálculo de $\Delta H_m(g)$ realizado.

Uma estimativa, aproximada, mostra que os desvios em $\Delta H_m(g)$ deverão situar-se entre 50 e 100% ou mais. Estes desvios eram esperados uma vez que os valores de $\Delta H_m(g)$ são muito pequenos, e observa-se que valores de $\Delta H_m(g)$ medidos diretamente, utilizando-se calorímetros de fluxo de gases ou vapores a baixas pressões (18) ou altas pressões (19) também apresentam desvios altos (50%), fato este que não deixa de estimular este método proposto.

Cumprе ressaltar ainda que o conhecimento de $\Delta H_m(g)$, é importante na determinação do 2º coeficiente virial da equação de estado de misturas de gases, dado de grande interesse prático e de difícil determinação, além do interesse fundamental de se conhecer as energias envolvidas em interações moleculares de Van der Waals. É possível afimar também que em outros sistemas binários, esperar-se-ã valores de $\Delta H_m(g)$ mais precisos, como no caso acetona-clorofórmio (20) por exemplo.

IV-5 - Considerações Gerais.

- É possível determinar com boa precisão a entalpia de vaporização de líquidos puros e misturas voláteis, uma vez que os desvios experimentais são <1%.
- É possível melhorar de uma maneira geral os resultados através de pequenas alterações como: uma escolha adequada da massa de substância, velocidade de vaporização etc. tais que minimizem o desvio da medida de $\Delta_{\ell}^g H$, além do controle analítico da pureza dos reagentes.
- Quanto ao erro estimado, advindos de erros associados à potência elétrica e método de pesagem, o mesmo equivale a ~0,35%.
- Como principais vantagens do método utilizado pode-se ressaltar: a possibilidade de determinação da entalpia de vaporização a várias temperaturas tanto de líquidos puros como de misturas (dentro da faixa de trabalho do calorímetro), a avaliação de entalpias de mistura na fase vapor e a utilização de pequenas quantidades de substância.

IV-6 - Bibliografia

- (1) International Union of Pure and Applied Chemistry, "Experimental Thermodynamics", vol. 2, Butterworths, London (1973).
- (2) Coon, E.D. and Daniels, F., J. Phys. Chem. (1933), 37, 1.
- (3) Wadso, I., Acta, Chem. Scand. (1960), 14, 566.
- (4) Morawetz, E. and Sunner, S., Acta Chem. Scand. (1963), 17, 473.
- (5) Morawetz, E., Acta Chem. Scand. (1968), 22, 1509.
- (6) Cox, J.D. and Pilcher, G., "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press Inc. (London) Ltd., London (1970).
- (7) Newshan, D.M.T. and Mendez-Lecanda, E.J., J. Chem. Thermodynamics (1982), 14, 291.
- (8) Vogel, A., Textbook of Practical Organic Chemistry", 4th edn., Longman, London (1978).
- (9) Karapet'yants, M. Kh. and Karapet'yants, M.L., "Thermodynamics Constants of Inorganic and Organic Compounds". Ann Arbor Humphrey Science Publisher, London (1970).

- (10) Wadso, I. Acta Chem. Scand. (1966), 20, 536.
- (11) Polák, J. and Benson, G.G., J. Chem. Thermodynamics (1971), 3, 235.
- (12) Blouin, C.H., Clump, C.W. and Koeckert, A.H., Ind. Eng. Chem. (1961), 53(10), 829.
- (13) Svoboda, V., Hynek, V. and Pick, J., Coll. Czech. Chem. Commun. (1968), 33, 2584.
- (14) Plewes, A.C., Jardine, D.A. and Butler, R.M., Can. J. Tech. (1954), 32, 133.
- (15) Wadso, I., Acta Chem. Scand. (1966), 20, 544.
- (16) Bertrand, G.L.; Millero, F.J., Wu, C. and Hepler, L.G., J. Phys. Chem. (1966), 70, (3), 699.
- (17) Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Schumm, R.H., Hallow, I. Bailey, S.M., Churney, K.L. and Nuttall, R.L., "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties", J. Phys. Chem. Reference Data (1982), 11, supplement n^o 2.
- (18) Judd, N.F., Mayhew C.J., McElroy, P.J. and Willianson, A.G., J. Chem. Thermodynamics (1980), 12, 465.
- (19) Wormald, C.J., Lewis, K.L. and Mosedale, S., J. Chem. Thermodynamics (1977), 9, 27.

Estudo de Processos de AdsorçãoV-1 - Introdução

O uso de catalizadores tais como metais, ligas, óxidos metálicos e óxidos metálicos suportados tem crescido muito nos últimos anos (1).

Para o conhecimento da ação desses catalizadores os estudos de adsorção são fundamentais, tanto para as moléculas reagentes, como para outras que são utilizadas como modelos ou "sondas", fornecendo informações sobre os sítios da superfície (tipos, quantidades, modos de ligação). Muitas técnicas tem sido utilizadas neste estudo, cada qual obviamente, dando um determinado tipo de informação.

Para se conhecer a Termodinâmica da adsorção (2) (de terminação de ΔH , ΔS etc.) tem-se utilizado de métodos da primeira lei (medidas calorimétricas diretas) e da segunda lei (isotermas gravimétricas, volumétricas e cromatografia gasosa). Há poucos estudos sobre a termodinâmica de adsorção, relativamente ao que se tem feito no campo. Em muitos textos importantes (Adamson (3), por exemplo) ve-se o reflexo desta situação.

Dos métodos da segunda lei o mais utilizado tem sido o das isotermas de adsorção (4-8), através do calor isostérico obtido por meio da equação de Clausius-Clapeyron, mas também é possível observar a utilização de dados de cromatografia gasosa (9,10). De um modo geral estes valores obtidos são pouco preci-

sos, em particular para baixas pressões, quando se usa isotermas de adsorção ou cromatografia gasosa, já que as condições de equilíbrio não são bem definidas (2,11).

Por outro lado os métodos da primeira lei fornecem resultados muito mais precisos que os da segunda (2, 11), e seu desenvolvimento tem ocorrido no sentido de se aumentar sua sensibilidade. Um exame da literatura mostra que, embora hajam muitos calorímetros diferentes para se medir calores de adsorção, todos eles operam sob uma das duas formas: adiabaticamente ou isotermicamente. De uma maneira geral, e como afirma Gravelle (12), parece que a tendência tem sido utilizar os isotérmicos (4, 13-17), preferencialmente aos adiabáticos (18, 19) neste tipo de determinação.

Conforme afirma Rossini (20): "Em uma investigação termoquímica, a exatidão total é limitada pela parte química da investigação, e não pela parte calorimétrica". Aqui tal fato assume uma importância muito grande, uma vez que não só a preparação dos reagentes (adsorbato e adsorvente), assim como sua armazenagem e a maneira como são postos a reagir dentro do calorímetro, tem de ser muito bem conduzidas e controladas, se se pretende ter resultados precisos e exatos. Neste sentido tentar-se-á dar uma descrição breve e geral, de como são conduzidas essas determinações calorimétricas da adsorção de gases e vapores por sólidos.

V-2 - Aspectos Gerais da Calorimetria de Adsorção.

É fato sabido que o calor de adsorção pode variar de

-1 até -400 kJ por mol de gás adsorvido, dependendo do tipo de adsorção que ocorre. Evidentemente não seria necessário utilizar um calorímetro muito sensível para tais determinações, entretanto seria obrigatório introduzir grandes quantidades de gás no calorímetro, de modo que a interação adsorbato-adsorvente liberaria grande quantidade de calor.

Por outro lado sabe-se que a superfície de muitos adsorventes e catalizadores são energeticamente heterogêneas, e que a determinação desta heterogeneidade, que é importante sob vários aspectos, pode ser feita com a cobertura progressiva da superfície ativa, administrando-se pequenas doses de adsorbato (titulação calorimétrica). O calor envolvido na interação destas, pequenas doses, é normalmente designado como calor diferencial de adsorção ($\Delta H_{dif.}$)

A determinação deste calor diferencial envolve, então, o conhecimento simultâneo da quantidade de calor e de gás adsorvido.

A determinação da quantidade de gás adsorvido pode ser feita volumétrica ou gravimetricamente. No primeiro caso utiliza-se de medidas de pressão através de uma linha de vácuo (12), calibrada volumetricamente e acoplada diretamente ao vaso calorimétrico; no segundo caso acopla-se ao calorímetro uma microbalança (14,15), de maneira a se registrar o aumento do peso da amostra adsorvente contida no vaso calorimétrico.

Em relação à preparação do adsorvente, esta normalmente é feita por tratamento térmico, além de processos químicos de preparação e purificação, em atmosferas que variam desde alto vácuo, até aquelas saturadas com vapores de substâncias específicas. Tal tratamento pode ser feito tanto fora como dentro do vaso calorimétrico, mas observa-se uma grande preocupação em se

adotar a segunda alternativa.

Uma vez preparado, o adsorvente é mantido sob rigorosas condições, evitando-se reações (adsorções) prejudiciais ao processo a ser estudado. Este é um procedimento geral, sendo que cada caso particular tem suas peculiaridades, associadas às suas conveniências.

V-3 - Procedimento Experimental Utilizado.

Utilizando-se o calorímetro isotérmico de labirinto associado à técnica do gás carregador, determinou-se o calor integral de adsorção ΔH_{int} . que, diferentemente do ΔH_{dif} ., está relacionado com a adsorção de grande quantidade de adsorbato. As medidas foram realizadas em sistema aberto, à temperatura de 298,15k e pressão ambiente de $\approx 715\text{mmHg}$ ($\approx 95\text{kPa}$.).

A amostra de adsorvente (sílica gel), previamente tratada, é colocada na célula de aço inox (figura IV-2), que após ser fechada é inserida no vaso calorimétrico. Todo o sistema é posto para termostatizar sob corrente de Nitrogênio saturado com vapor d'água, obtido com a utilização da montagem mostrada na figura V-1, da seguinte forma:

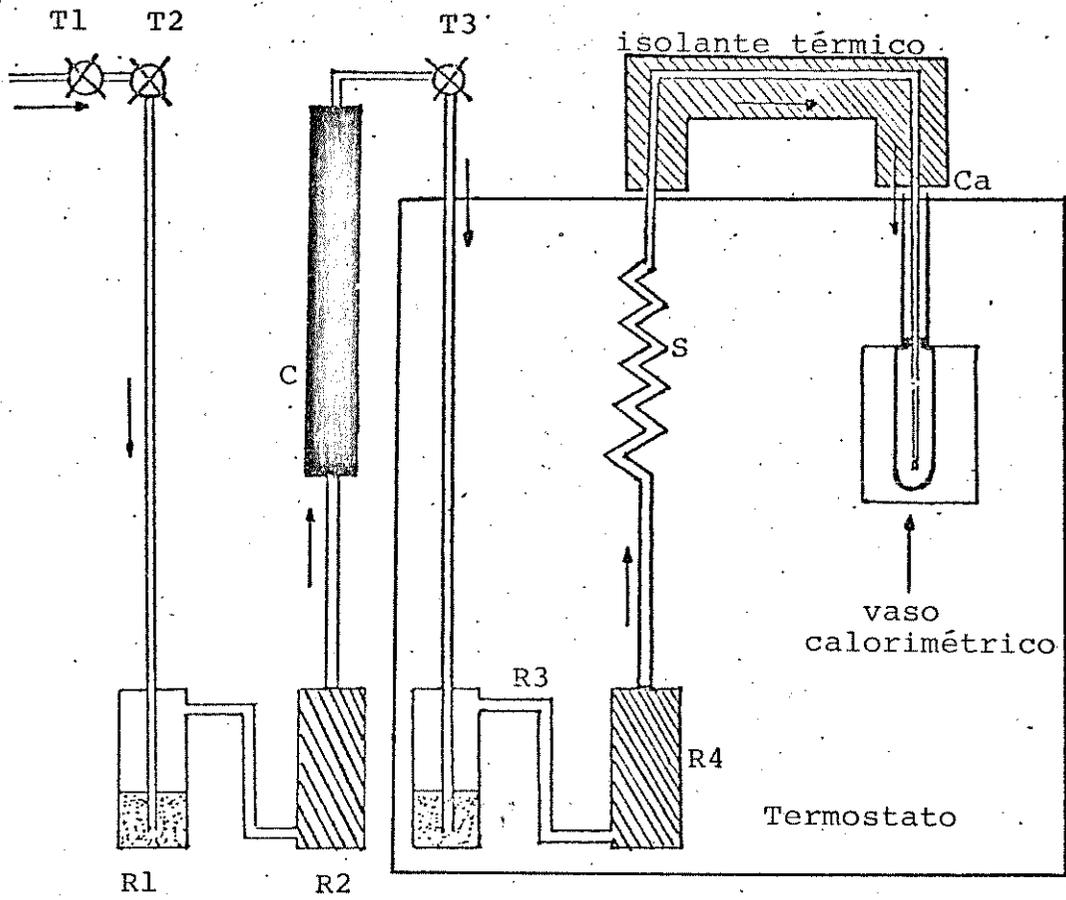


Figura V-1 - Esquema experimental para estudar o processo de adsorção.

O nitrogênio gasoso conduzido conforme indicam as setas na figura V-1, tem sua vazão controlada por duas válvulas metálicas de agulha (T1 e T2) e por uma terceira válvula toda de plástico (T3). Ele passa primeiramente por um frasco (R1) contendo óleo de parafina, cuja finalidade é permitir uma observação qualitativa da vazão durante o processo, passando a seguir num frasco (R2) contendo lã de vidro que retém possíveis gotículas de óleo arrastadas. Em seguida passa por um tubo de vidro (C), de 50 centímetros de comprimento por 2,5 de diâmetro, contendo sílica-gel para reter possíveis substâncias inconvenientes ao processo.

A partir da válvula (T3) o gás percorre um caminho totalmente termostaticado, começando pelo frasco de água bi-distilada (R3), saturando-se com o vapor da mesma, para depois penetrar (R4) cuja finalidade é idêntica a (R2). O gás saturado é então termostaticado na serpentina (S) de polietileno, de 6 metros de comprimento, finalmente entrando no vaso calorimétrico pelo capilar de vidro (Ca), de 1mm de diâmetro.

A vazão do gás é medida antes e depois de cada medida, utilizando-se o método da película de sabão (medidor de bôlha). Medidas realizadas mostraram que a torneira T3 controla com alta eficiência, nas condições utilizadas, a vazão do gás, mesmo que grandes alterações na temperatura ambiente sejam observadas, fato não observado para válvulas de vidro com agulhas de "Teflon".

Após a termostatização, a tampa da célula é removida, e o vapor d'água pode ser adsorvido pela sílica-gel. Assim que o processo de adsorção termina, verificado pelo retorno à linha base do calorímetro, procede-se a calibração elétrica. Quando esta termina, a célula é removida e a massa de sílica-gel é novamente

determinada por pesagem (precisão de $\pm 0,01\text{mg}$). A quantidade de água adsorvida é calculada a partir das massas de sílica-gel inicial e final, e a calor integral de adsorção, $\Delta\text{Hint.}$, é então obtido.

V-4 - Resultados Experimentais

Reagentes - Sílica-gel comercial (Fisher Sci.Co.), sem indicador, de granulação entre 0,50 e 0,59mm, seca em estufa a 130°C durante três dias.

Nitrogênio Comercial (White Martins).

Condições Experimentais - Pressão atmosférica $\sim 95\text{kPa}$, temperatura $298,15\text{K}$, vazão de N_2 50ml/min .

Os resultados obtidos são dados na tabela V-1

TABELA V-1 - Calor Integral de Adsorção.

| massa SiO_2 inicial/mg | massa água adsorvida/mg | moles água adsorvido/ 10^{-3} | calor J | $\Delta\text{Hint.}$ $\text{kJmol}^{-1}\text{água}$ |
|------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|------------|--|
| 52,40 | 16,01 | 0,8887 | -45,84 | -52,58 |
| 71,97 | 22,10 | 1,227 | -62,92 | -51,28 |
| 289,18 | 88,82 | 4,930 | -249,55 | -50,62 |

$$\Delta\text{Hint.} = (-51,26 \pm 0,36) \text{kJmol}^{-1}\text{água}$$

Observa-se que o desvio médio é menor que 1%, evidenciando-se a possibilidade de utilização do calorímetro em tais determinações. Quanto à exatidão das medidas é impossível qualquer comentário detalhado, uma vez que os resultados que aparecem na literatura (5,14,18,19) tratam do calor diferencial de adsorção, além disso, mesmo que os parâmetros termoquímicos fossem análogos, as comparações seriam apenas qualitativas, uma vez que os adsorventes dificilmente são idênticos; o que impossibilita qualquer comparação de resultados. Apesar disto observa-se em todos os casos citados valores de -75kJmol^{-1} água para $\Delta H_{\text{dif.}}$, à baixas coberturas, valor este que declina sensivelmente quando 10-15% da superfície é ocupada, assumindo valores próximos da entalpia de vaporização da água em superfícies altamente recobertas ($\Delta_{\ell}^{\text{g}}H(\text{H}_2\text{O}) \approx 44 \text{kJmol}^{-1}$). Contudo a partir dos valores de $\Delta H_{\text{dif.}}$ em função da cobertura, como se nota nas referências citadas, é possível perceber que $\Delta H_{\text{int.}}$ deve assumir qualquer valor entre -44 e -75kJmol^{-1} dependendo da cobertura inicial e final consideradas; assim pode-se afirmar que o valor $-51,16 \text{kJmol}^{-1}$ água para $\Delta H_{\text{int.}}$ está dentro do que se pode esperar para tal processo.

V-5 - Discussão Geral

Mesmo com o pequeno número de resultados experimentais apresentados, outros foram realizados em condições diferentes (21), um quadro geral pode ser traçado. Estudos preliminares que fizemos envolvendo, outras substâncias, tais como: éter etílico, acetona, THF, etanol, metanol e outros líquidos volá-

teis, sugerem que a termoquímica de adsorção de tais substâncias por sílica-gel, pode ser estudada em detalhes já que:

- não há problemas com a parte calorimétrica das medidas, qualquer que seja a magnitude do calor liberado, dentro dos valores encontrados normalmente na literatura ($\sim 5J.$).
- o controle da vazão de N_2 pode ser considerada eficiente da forma como foi utilizado.

A principal dificuldade em detalhar o estudo termoquímico advem das determinações das quantidades adsorvidas, que, para medidas de ΔH_{dif} . são muito pequenas, e dificilmente obtidas com precisão pela pesagem utilizada. Neste sentido pretende-se desenvolver futuramente uma técnica mais sensível e precisa, de modo a viabilizar tais medidas.

- (1) Dollimore, D., *Thermochimica Acta* (1981), 50, 123.
- (2) Garrone, E. Rouquerol, F. Fubini, B. and Della Gatta, G.,
J. Chim. Phys. (1979), 76, 528.
- (3) Adamson, A.W., "Physical Chemistry of Surfaces", 3rd,
Wiley-Interscience, New York (1976).
- (4) Hoekey, J.A. and Pethica, B.A., *Trans. Faraday Soc.* (1962),
58, 2017.
- (5) Ekabson, Ya. Ya., Kiawly, A.V., Kuznetsov, B.V. and Nikitin,
Yu. S., *Colloid J. U.S.S.R.* (1970), 32, 32.
- (6) Dollimore, D. and Shingles, T., *J. Chem. Soc. (A)* (1971),
872.
- (7) Tarasevich, Yu. I., Polyakov, V.E. and Polyakova, I.G.,
Dokl. Phys. Chem., (1978), 243, 924.
- (8) Gregg, S.J., Sing, K.S.W. and Stoekli, H.F., "Characterization
of porous solid", London Society of Chemical Industry, London
(1979).
- (9) Keibal, V.L., Kiselev, A.V., Savinov, I.M., Khudyakov, V.L.,
Shcherbakova, K.D. and Yashin, Ya. I., *Russian J. Phys. Chem.*
(1967), 41, 1203.

- (10) Elkington, P.A. and Curthoys, G., J. Phys. Chem. (1968), 72, 3475.
- (11) Bolis, V., Della Gata, G., Fubini, B., Giamello, E., Stradella, L. and Venturello, G., Gazzeta Chimica Italiana (1982), 112, 83.
- (12) Gravelle, P.C., Ad. Catal. (1972), 22, 191.
- (13) Curthoys G., Davydov, V. Ya., Kiselev, A.V., Kiselev, S.A. and Kuztnetsov, B.V., J. Colloid Interface Sci. (1974), 48, 58.
- (14) Polyakova, I.G., Polyakov, V.E., Tarasevich, Yu. I., Padalka, L.I., Krapiventsev, N.V. and Sharkina, E.V., Colloid J. USSR, (1980), 42, 659.
- (15) Polyakova, I.G., Polyakov, V.E. and Tarasevich, Yu. I.,
- (16) Kervokian, V. and Steiner, R.O., J. Phys. Chem. (1963), 67, 545.
- (17) Berezin, G.I., Kiselev, A.V., Sagatelyam, R.T. and Serdobov, M.V., Russ. J. Phys. Chem. (1969), 43(1), 118.
- (18) Dzhigit, O.M. Kiselev, A.V. and Muttik, G.G., Colloid J. USSR, (1961), 23, 461.

- (19) Dzhigit, O.M.; Kiselev, A.V. and Muttik, G.G., Colloid J. USSR, (1962), 24, 11.
- (20) Rossini, F.D., J. Chem. Thermodynamics (1976), 8, 803.
- (21) Simoni, J.A. e Chagas, A.P., 3ª Encontro Regional de Química, Ribeirão Preto, (1981), livro de resumos. (35F.Q.), 40.

Calorimetria Biológica

VI-1 - Introdução

Nos últimos anos a utilização de medidas calorimétricas na pesquisa biológica e bioquímica tem aumentado bastante (1); estas medidas assumem papel importante pois podem ser utilizadas como ferramentas analíticas ou na determinação de dados termodinâmicos.

A sua importância como ferramenta analítica é devido ao fato de que, praticamente todos os processos biológicos ou bioquímicos são acompanhados por um fluxo de calor, que pode ser então detectado. Como a evolução de calor é proporcional a extensão do processo, informações analíticas quantitativas podem então serem obtidas.

A utilização da calorimetria em experimentos biológicos vem de longa data. Já em 1870 Lavoisier e seus colaboradores construíram um calorímetro de gelo, onde a quantidade total de calor dissipado por pequenos animais (cobaias), era determinada através da quantidade de gelo transformada em líquido, e correlacionada com a velocidade de respiração e o peso do animal.

No entanto a aplicação de medidas calorimétricas neste campo teve um desenvolvimento muito lento, e somente por volta de 1940 é que começou a sofrer um grande impulso, principalmente por intermédio de Henri Prat (2). De 1939 a 1962 Prat

realizou vários trabalhos neste campo (3), estudando fenômenos tais como germinação de sementes, culturas de microorganismos e também animais vertebrados e invertebrados (2), utilizando um calorímetro tipo Tian-Calvet.

Também Swietoslowski (4) fez medidas em sistemas biológicos utilizando seu calorímetro isotérmico de labirinto, estudando animais de até 5kg, chegando até planejar a construção de um calorímetro semelhante para animais, inclusive homens, de até 100kg (4), tendo sido construído posteriormente (7).

Atualmente a aplicação da calorimetria neste campo é muito vasta, compreendendo estudos de proteínas (3), enzimas (3), bactérias (3), leveduras (5), células sanguíneas (5), bio membranas (5) e microorganismos em geral (3,5). A crescente utilização dessas investigações calorimétricas revela o interesse não só pela química, como também pelas áreas biológica e médica, devido às suas aplicações médico-analíticas (6).

Como já foi dito anteriormente, o que se registra nesta técnica é a função (calor, tempo), a partir da qual as informações são obtidas. O regime de trabalho do calorímetro pode ser de batelada ou fluxo.

No primeiro caso toda a amostra é colocada no vaso calorimétrico e pode-se adicionar e/ou controlar os nutrientes, os agentes tóxicos, etc.

No regime de fluxo a amostra, em sua quase totalidade, permanece fora do vaso e por este circula apenas uma parte dela. Os nutrientes, os agentes tóxicos, etc., são adicionados e/ou controlados fora do vaso calorimétrico.

Qualquer que seja a técnica, o sinal registrado reflete o que está ocorrendo com o sistema em estudo, e ele depende fundamentalmente de vários fatores como: tipos e números

de células presentes, qualidade e quantidade de nutriente e agentes tóxicos, temperatura, presença de luz, etc.. Essencialmente a curva (calor, tempo) reflete o metabolismo em curso naquele sistema.

Alguns exemplos de termogênese biológica podem ser vistos nas figuras VI-1, VI-2, VI-3, VI-4, todos da referência (5).

Effect of Antibiotics on *E. coli* in the Lag Phase (Ampoule Microcalorimeter)

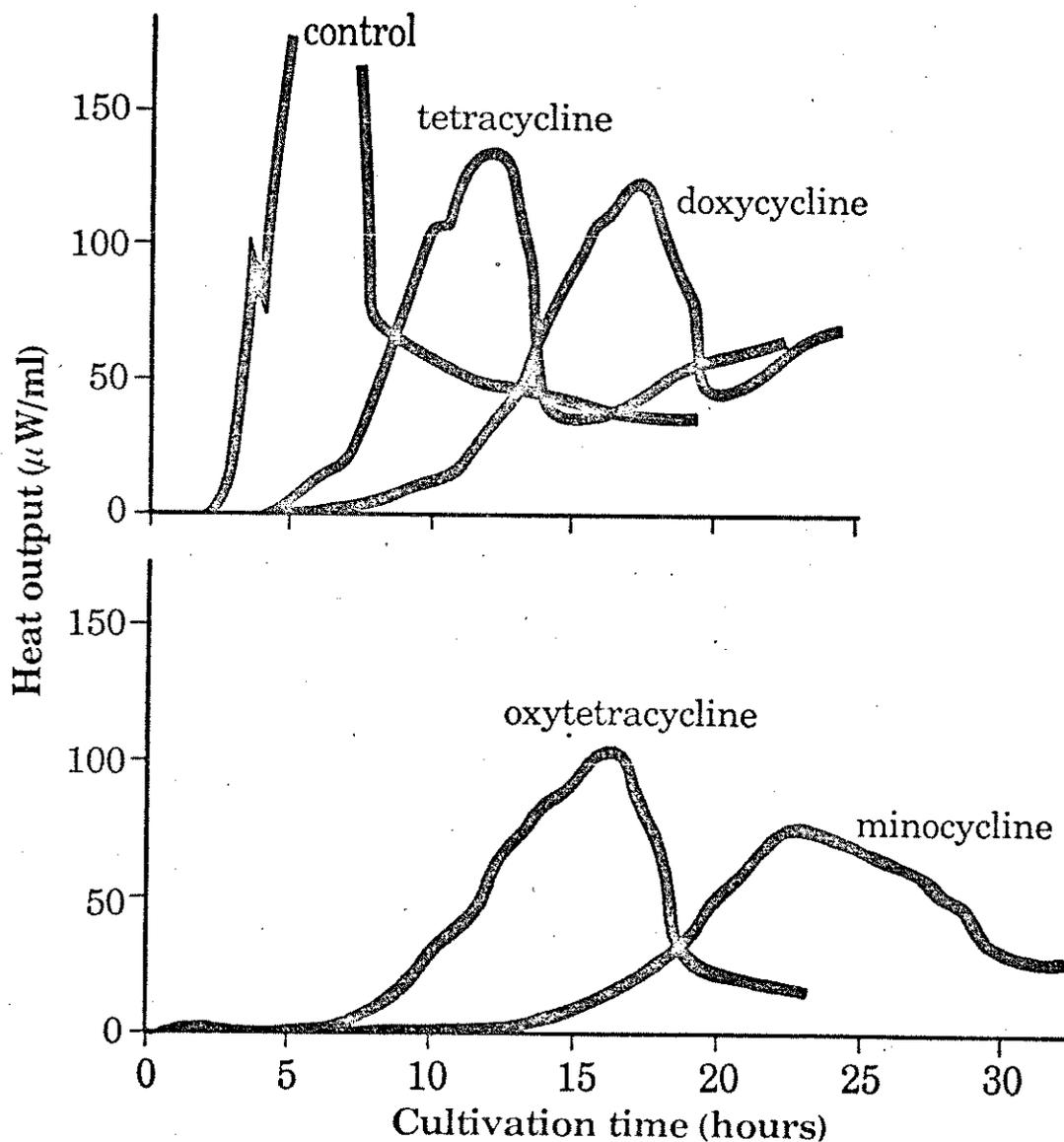


Figura VI-1

Effects of Different Doses of Nystatin on Yeast Cells Incubated Anaerobically in Glucose Buffer

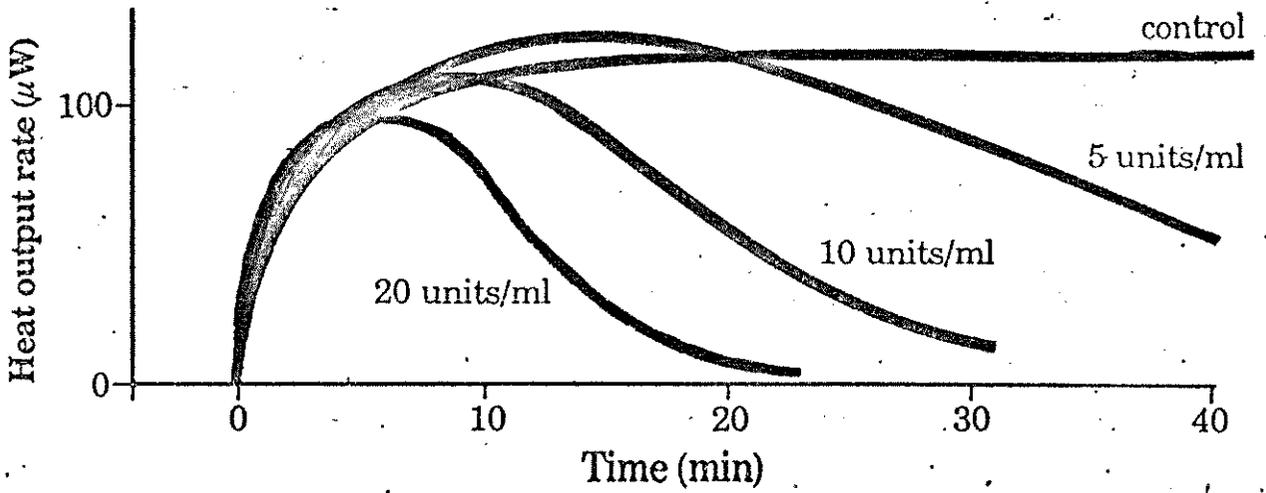


Figura VI-2

Differentiation of Industrial Yeasts

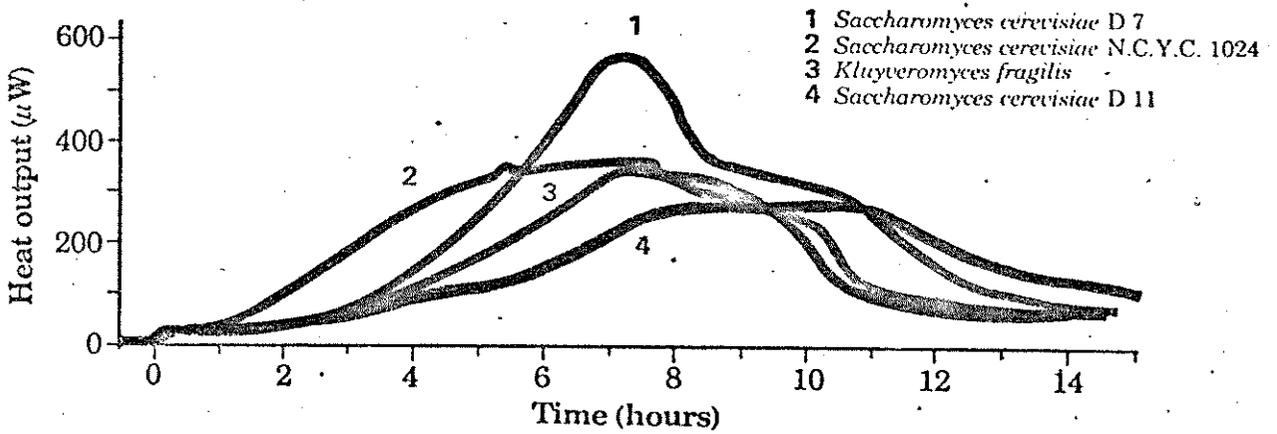


Figura VI-3

Effect of Antibiotics on *E. coli* in the Logarithmic Phase (Flow Microcalorimeter)

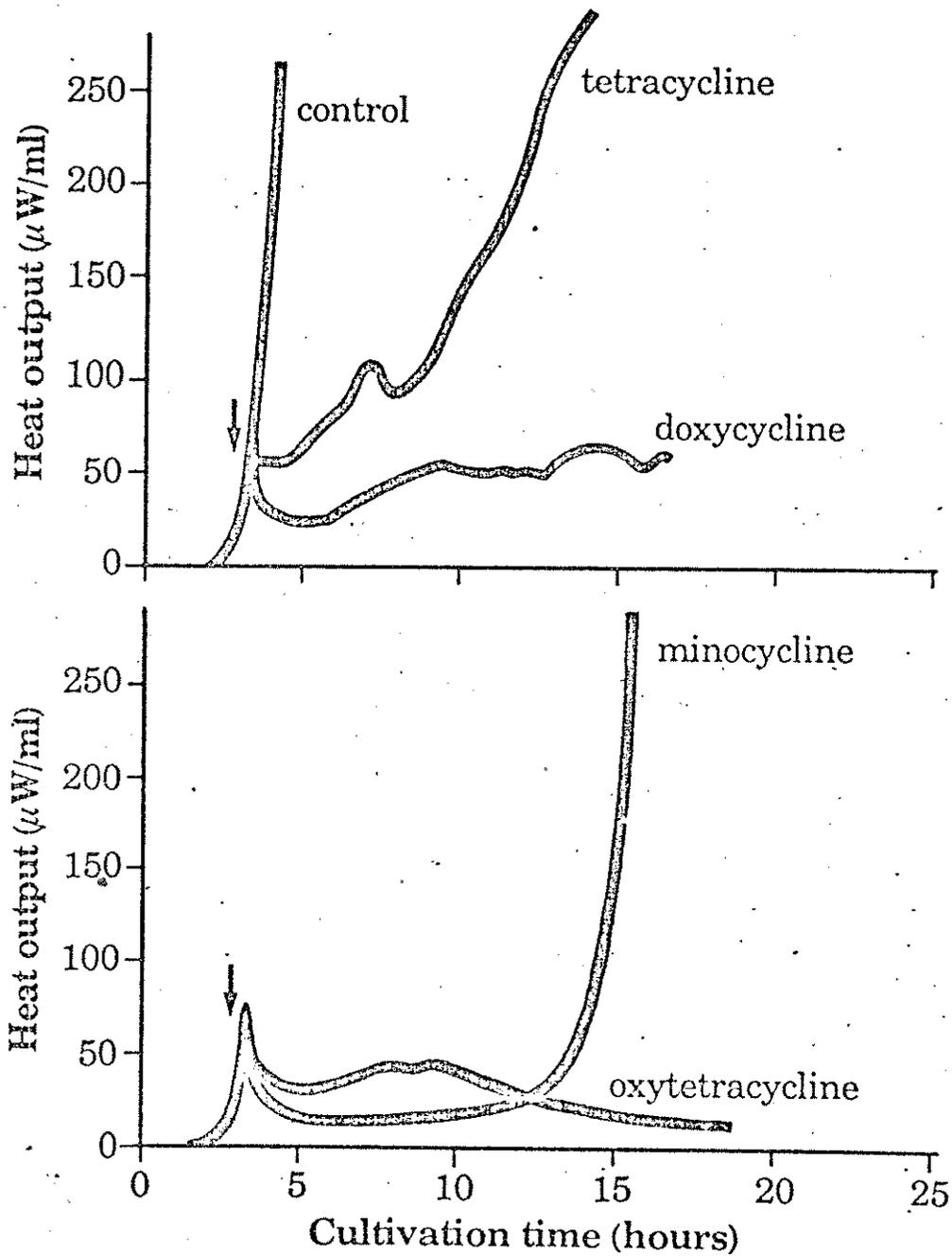


Figura VI-4

VI-2. Parte Experimental.

Como já foi dito anteriormente, a calorimetria não é exclusivamente usada com propósitos termodinâmicos, mas também com propósitos analíticos, e neste aspecto é que ela mais interessa ao estudo biológico, uma vez que conexões termodinâmicas ficam às vezes dificultadas, devido à impossibilidade de bem definir os estados inicial e final do sistema, em termos de composição química inclusive (3). Via de regra a preocupação se reside, na forma como um determinado parâmetro altera a curva (calor, tempo) e em que extensão isto ocorre.

No intuito de demonstrar a viabilidade do calorímetro construído no estudo de processos biológicos, alguns experimentos envolvendo "*Saccharomyces cerivisiae*" (fermento de pão) foram realizados, e o procedimento experimental é descrito a seguir.

Suspensão contendo 0,50 g. de "fermento de pão" (Fleishmann) em 3,0 ml de água bidestilada, livre de oxigênio, é colocada no vaso calorimétrico; após a termostatização adiciona-se uma solução contendo 0,50 g. de glicose p.A (Hoecht) em 1,0 ml. de água bidestilada também isenta de O₂. Noventa minutos após a adição do nutriente (glicose), algumas substâncias são adicionadas, utilizando-se a montagem esquematizada na figura VI-5.

Toda aparelhagem que entra em contato com o fermento foi previamente lavada com água oxigeanada (solução a 10 volumes), com finalidade esterelizante, e a seguir várias vezes lavada com água bidestilada.

Quatro termogêneses a 30°C foram obtidas nas seguintes condições:

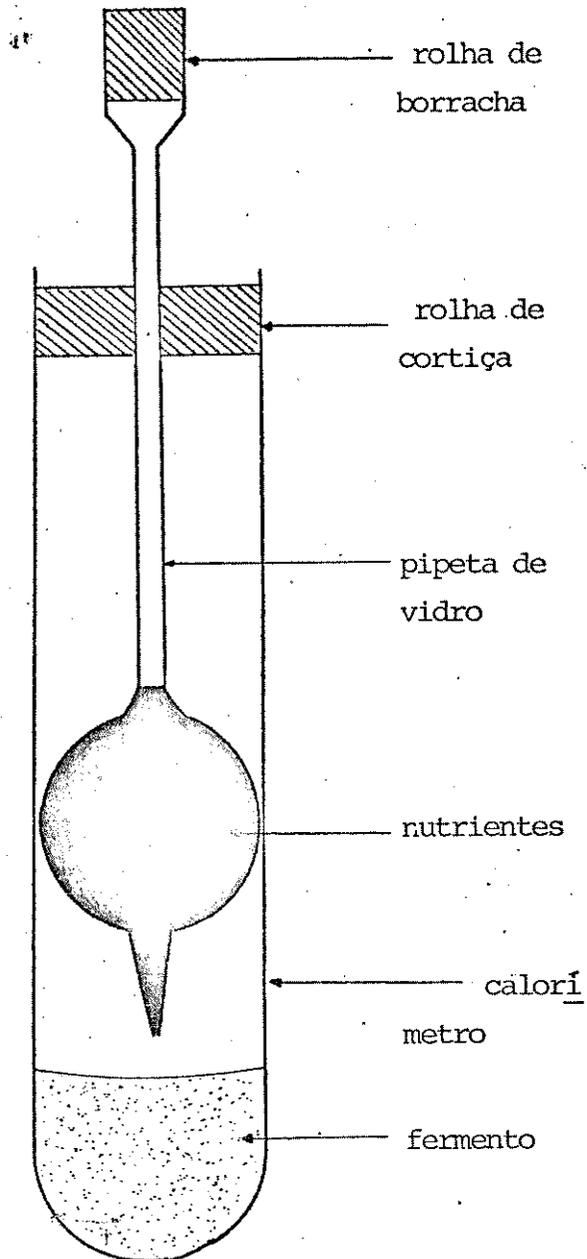


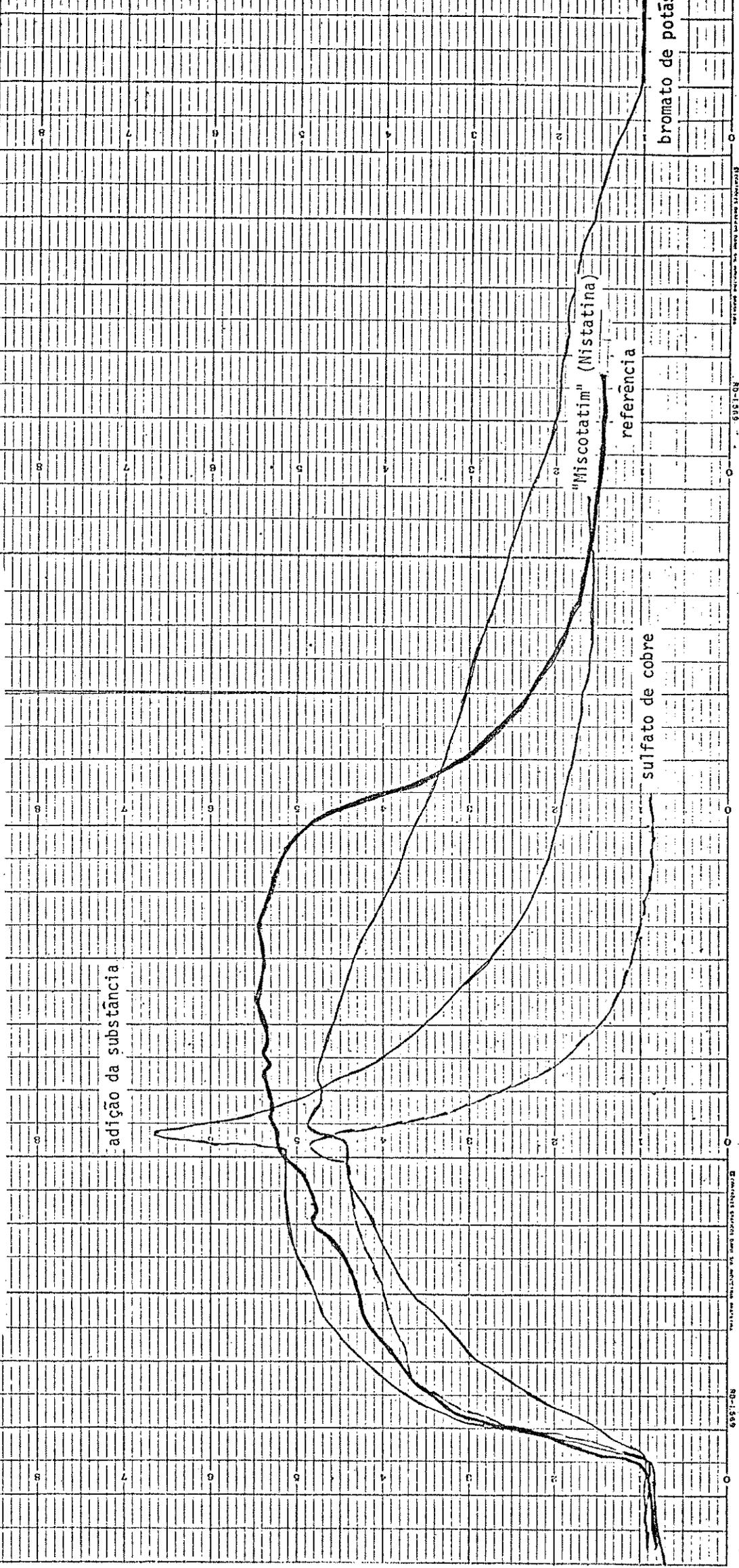
Figura VI-5 - Dispositivo Utilizado em Termoquímica Biológica.

- sem adição de qualquer agente após a glicose.
- adição de 1,0 ml. de solução aquosa de CuSO_4 0,05M.
- adição de 1,0 ml. de solução aquosa de KBrO_3 0,10M.
- adição de 1,0 ml. de Micostatin (Squibb) contendo 20.000 unidades de Nistatina (fungicida).

Os resultados obtidos são mostrados na figura VI-6.

Figura VI-6

Ação de algumas substâncias numa cultura de levedura de pão (Fermento Fleischmann em solução aquosa de glicose a 12% e temperatura de 30°C).



VI-3. Discussão Geral.

Não houve a preocupação de quantificar o experimento, mas apenas mostrar qualitativamente a viabilidade do calorímetro para tais determinações, e os resultados obtidos mostram que isto é possível.

Em primeiro lugar foi preciso garantir que apenas iria ocorrer o processo metabólico, evitando-se a reprodução dos microorganismos. Neste sentido, não se permitiu então a presença de determinados nutrientes no meio de cultura, como o nitrogênio, sob forma assimilável pelas leveduras.

Em relação ao metabolismo sabe-se que tais organismos podem fazê-lo sob duas formas diferentes: na ausência de oxigênio (metabolismo anaeróbico ou fermentação), ou na presença de oxigênio (metabolismo aeróbico ou respiração).

Nas condições utilizadas, o processo de respiração é muito dificultado pois um bom processo de oxigenação é necessário, o que obrigaria o borbulhamento do gás dentro do vaso calorimétrico no seio da solução, fato este que provocaria, inevitavelmente, o aparecimento de efeitos térmicos indesejáveis ao processo. Além disso, como afirma Beezer (5), este processo é em si mais dificultoso no sentido de sua eficiência na demanda de oxigênio, mesmo em condições mais adequadas que a presente. Desta forma preferiu-se termogêneses na ausência de oxigênio, mantendo-se uma atmosfera inicial de N_2 , sendo aos poucos contaminada pelo CO_2 liberado no processo metabólico.

Considerando que a concentração de glicose foi idêntica nos quatro casos, é possível concluir que o número de células vivas em todos os casos era aproximadamente igual, com

excessão da curva com bromato, já que as curvas desde a parte inicial até a adição de substâncias, são próximas e com praticamente o mesmo formato. O número de células vivas numa determinada amostra deve apresentar certa variabilidade devido às condições de fabricação do lote, tempo, condições de armazenagem, etc.

Não se pode fazer comparações sobre a eficiência dos agentes tóxicos pois cada um deles age de maneira peculiar, além disso não foi observado qualquer equivalência entre as quantidades utilizadas. Assim mesmo observa-se que, nas condições utilizadas, a ação do CuSO_4 é a mais eficiente, já que neste caso a diminuição da termogênese ocorre a uma velocidade maior.

Sobre a parte calorimétrica propriamente dita, é possível então concluir favoravelmente sobre a utilização do calorímetro para tais propósitos, sendo que, condições mais adequadas do ponto de vista biológico, serão requeridas.

Observa-se que metabolismos com menor liberação de calor, também poderão ser estudados, não havendo necessidade de aumentar a sensibilidade do aparelho.

VI-4 - Bibliografia

- (1) LKB-Produkter A.B., "Microcalorimetry in Microbiology" - Seminar Notes (1978), Bromma, Sweden.
- (2) Calvet, E. et Prat, H. "Microcalorimetric, Applications Physico-Chimiques et Biologiques", Mayson et C^{1e} Editeurs, Paris (1956).
- (3) Brown, H.D., "Biochemical Microcalorimetry", Academic Press; New York (1969).
- (4) Swietoslawski, W., "Microcalorimetry", Reinhold Publishing; New York (1976).
- (5) Beezer, A.E., "Biological Microcalorimetry", Academic Press, London, 1980.
- (6) Spink, C.H., Crit. Rev. Anal. Chem. (1980), 9, nº 1, 1.
- (7) Biosca, F.M., Otal, F.K., Vila, R.C. y Elías, J.B., "Enciclopedia Labor", vol.2, Editorial Labor, S.A., Barcelona, (1956).

Apêndice

Manual de instruções sobre o funcionamento do sistema calorimétrico isotérmico de labirinto.

A - Partes Componentes:

Podemos dividir genericamente o calorímetro em cinco partes: o calorímetro com a jaqueta isotérmica, o banho termostático, o sistema controlador de fluxo, o painel de controle e os dispositivos periféricos.

Uma visão geral do sistema pode ser vista pelo diagrama de blocos (figura VII-1), onde:

- ① - vaso calorimétrico e trocador de calor.
- ② - jaqueta isotérmica.
- ③ - integrador termo-hidráulico.
- ④ - serpentina de PVC.
- ⑤ - banho termostático.
- ⑥ - termômetro.
- ⑦ - termômetro de contacto elétrico.
- ⑧ - serpentina de cobre.
- ⑨ - resistência de aquecimento.
- ⑩ - resistência de aquecimento adicional ("mergulhão").
- ⑪ - ponte de Wheatstone.
- ⑫ - registrador potenciométrico.
- ⑬ - circuito de calibração elétrica.
- ⑭ - reservatório de água a nível constante.
- ⑮ - reservatório superior de água.

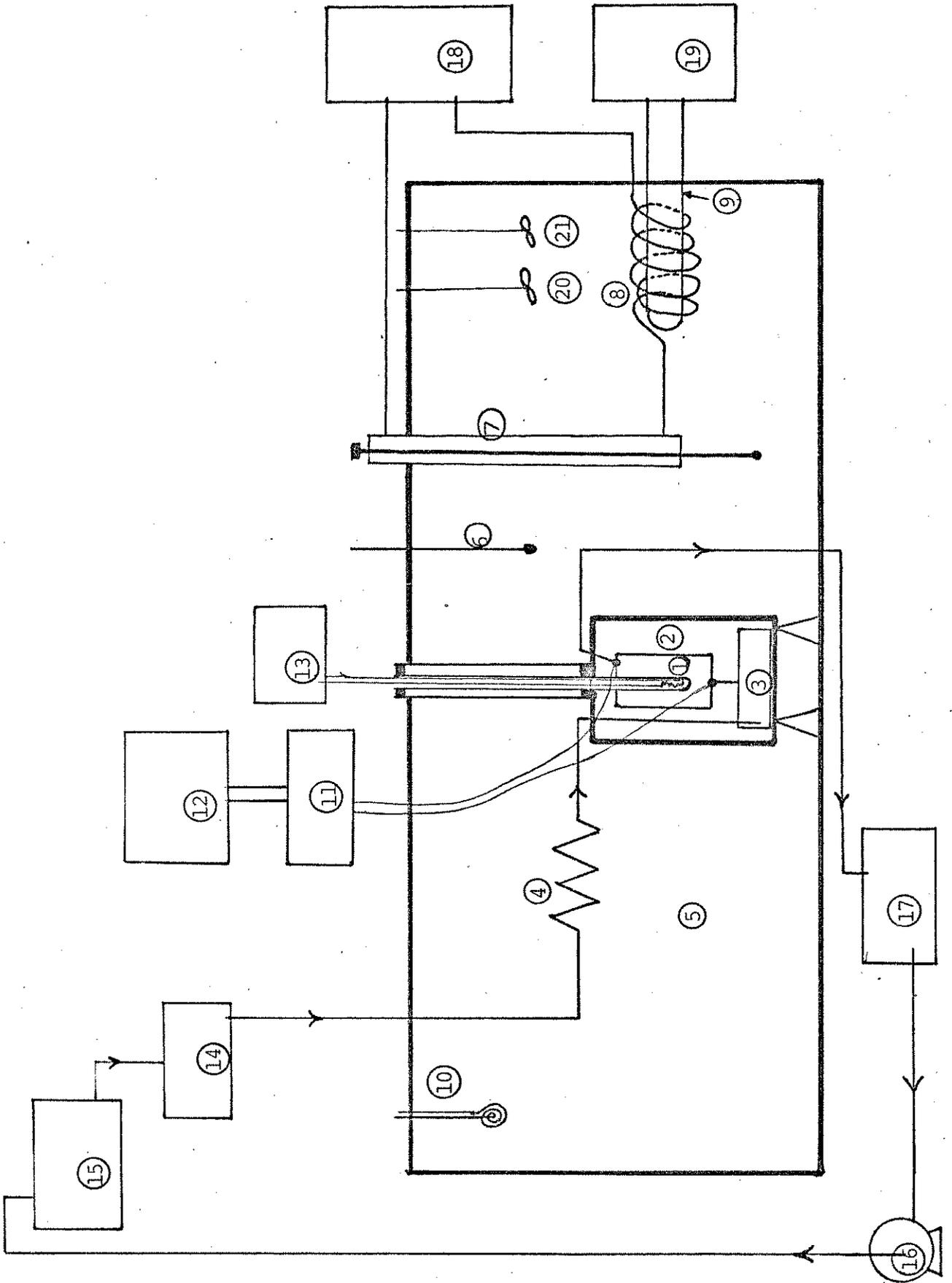


Figura VII-1 - Diagrama de Blocos.

- ①⑥ - bomba centrífuga.
- ①⑦ - reservatório inferior de água.
- ①⑧ - unidade de refrigeração.
- ①⑨ - circuito-controle do termostato.
- ②⑩-②① - agitadores mecânicos.

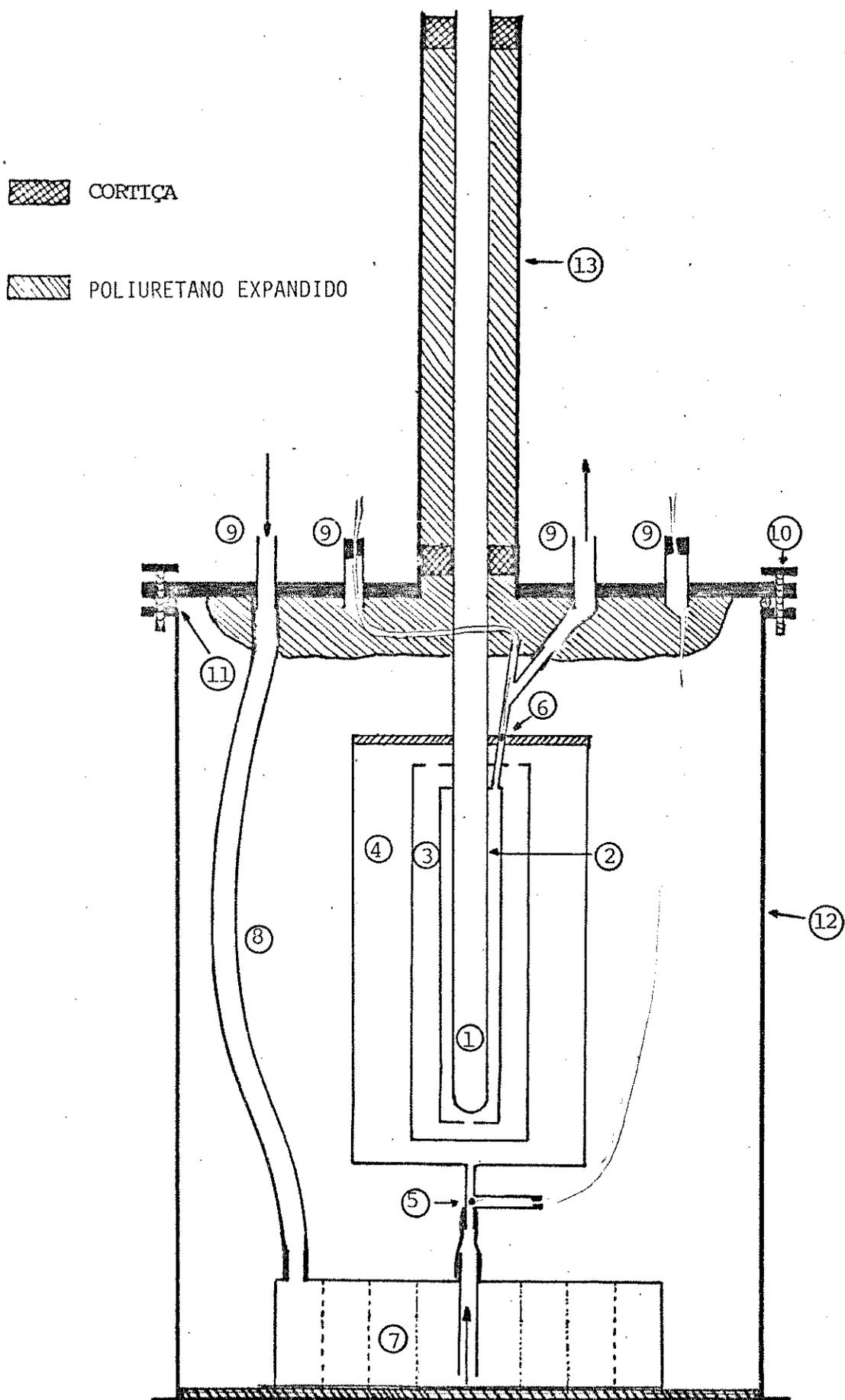
As cinco partes que compoem o sistema podem ser assim detalhadas:

I - Calorímetro e jaqueta isotérmica.

Chamamos de calorímetro o conjunto formado pelo vaso calorimétrico e o sistema trocador de calor (labirinto). A figura VII-2 dá uma visão detalhada desta primeira parte, onde:

- ① - vaso calorimétrico ou vaso de reação, feito em vidro.
- ②③④ - sistema trocador de calor (labirinto) com três camadas de água, formado por folhas de alumínio.
- ⑤ - termistor de entrada, que detecta a temperatura da água entrando no calorímetro.
- ⑥ - termistor de saída, que detecta a temperatura da água saindo do calorímetro.
- ⑦ - integrador termo-hidráulico (construído em alumínio), cuja função é equalizar a temperatura da água entrando no calorímetro.
- ⑧ - condutor de água (borracha de silicona).

Figura VII-2 - Calorímetro e Jaqueta Isotérmica.



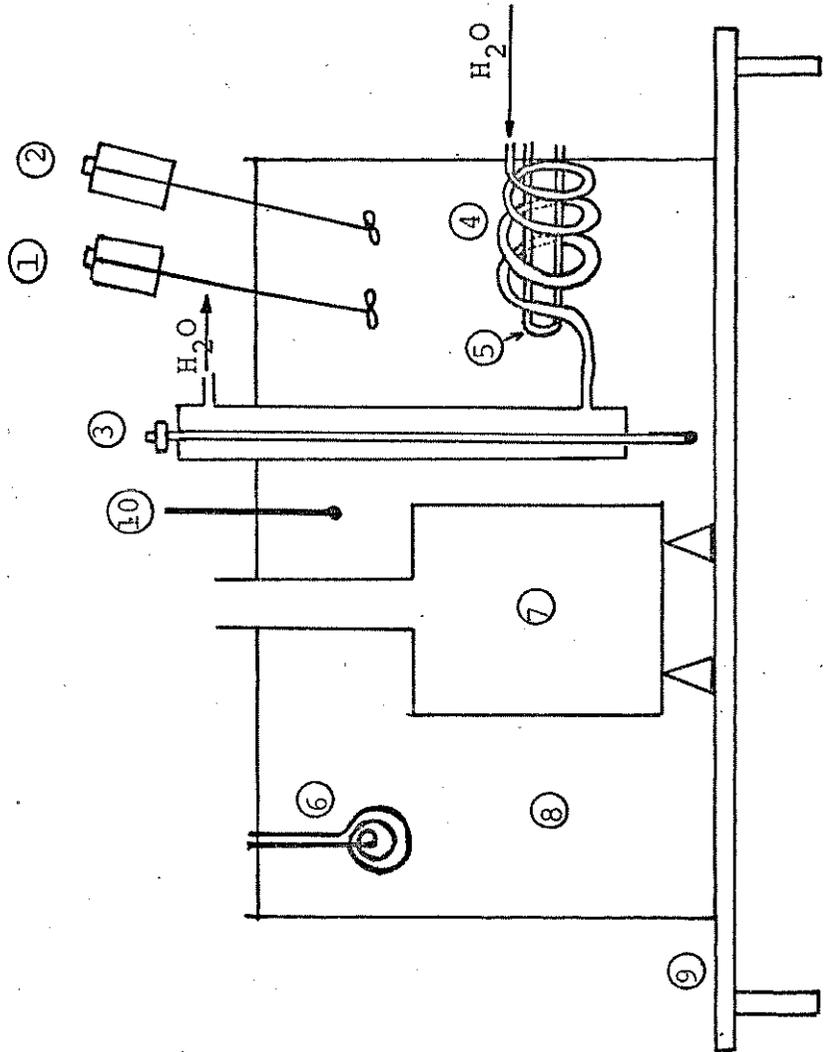
- ⑨ - oríficos que permitem a passagem de água para o calorímetro, e também de cabos elétricos ligados aos termistores.
- ⑩ - parafusos de união tampa - corpo da jaqueta isotérmica.
- ⑪ - anel de borracha.
- ⑫ - corpo da jaqueta isotérmica, construído em sobre e latão cromados.
- ⑬ - "Chaminé" que serve de suporte para o calorímetro e de abertura do vaso calorimétrico para o meio ambiente.

II - Banho termostático.

Formado essencialmente por um reservatório de água com capacidade para 80ℓ , e contendo os seguintes elementos (figura VII-3):

- ①,② - motores com agitadores de hélice (A.H.Thomas Co.).
- ③ - termômetro de contacto elétrico (JUmo).
- ④ - serpentina de cobre (comprimento de 3m), onde circula água abaixo da temperatura do banho.
- ⑤ - resistência de aquecimento (300W).
- ⑥ - resistência adicional de aquecimento (1000W).
- ⑦ - jaqueta isotérmica.
- ⑧ - banho termostático propriamente dito.
- ⑨ - suporte de madeira (mesa).
- ⑩ - termômetro (Precision).

Figura VII-3 - Banho Termostático.

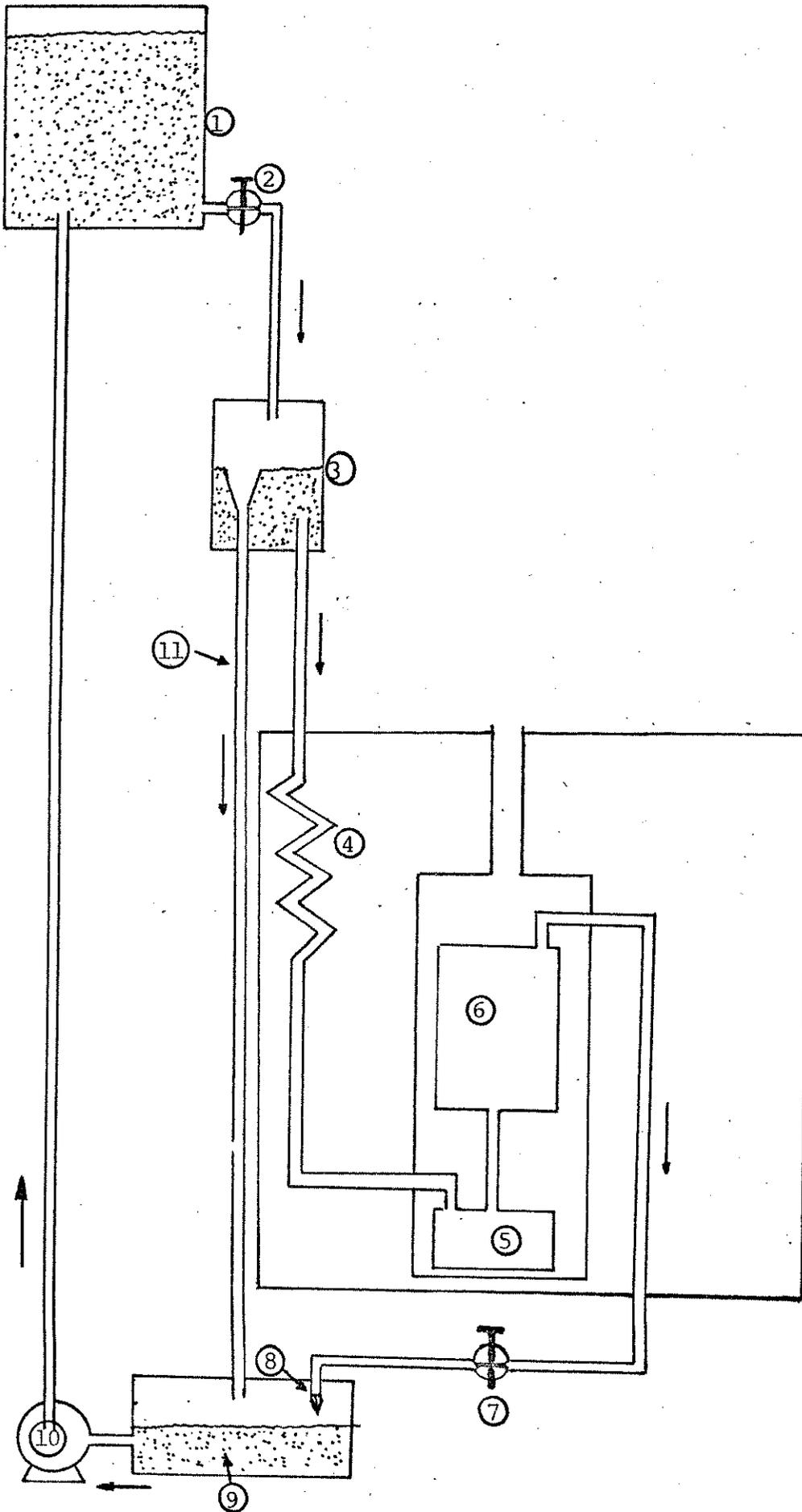


III - Sistema Controlador de Fluxo.

A figura VII-4 mostra todo o percurso da água, que passa pelo sistema trocador do calorímetro, além dos elementos essenciais ao próprio controle do fluxo. Observamos na figura VII-4:

- ① - reservatório superior de água (10 litros).
- ② - torneira que controla o fluxo entre ① e ③.
- ③ - reservatório de água a nível constante (1 litro).
- ④ - serpentina para termostatização (em PVC e com 10m de comprimento).
- ⑤ - integrador termo-hidráulico (I.T.H.)
- ⑥ - calorímetro.
- ⑦ - torneira para abrir ou fechar o fluxo de água.
- ⑧ - capilar redutor de passagem de água, cuja função é regular e manter uniforme o fluxo de água.
- ⑨ - reservatório inferior de água (10 litros).
- ⑩ - bomba centrífuga que envia água do reservatório inferior ao superior.
- ⑪ - "ladrão" que regula o nível de água em ③.

Figura VII-4 - Sistema Controlador de Fluxo.



IV - Painel de controle.

O painel é montado sobre uma mesa de madeira, construído na forma de prateleiras, com suportes de ferro e plataformas e painéis em alumínio. Podemos dividi-lo em 4 seções (A, B, C, D), que são detalhadas na figura VII-5:

PARTE A

Esta localizada na parte superior do painel e contém basicamente os elementos necessários à calibração elétrica, quais sejam:

- ① - voltômetro digital E.C.B. (modelo MD-045).
- ② - chave-comando do voltômetro.
- ③ - resistência variável de 200 ohms ("helipot") que serve para controlar a potência da calibração elétrica.
- ④ - chave dupla para a inversão $R_m \rightarrow R_c$ e acionamento do cronômetro.
- ⑤ - fonte de calibração (6V, 30W), Carl-Zeiss GTF, que deve ser ligada em 220V fora do painel do calorímetro.
- ⑥ - chave-comando da fonte de calibração.
- ⑦ - saída da fonte.

Não visualizadas na figura VII-5, há ainda na parte A as resistências que fazem parte do circuito de calibração (R_m e R_p).

PARTE B

Nesta parte estão localizados os comandos dos agitadores mecânicos e das resistências de aquecimento.

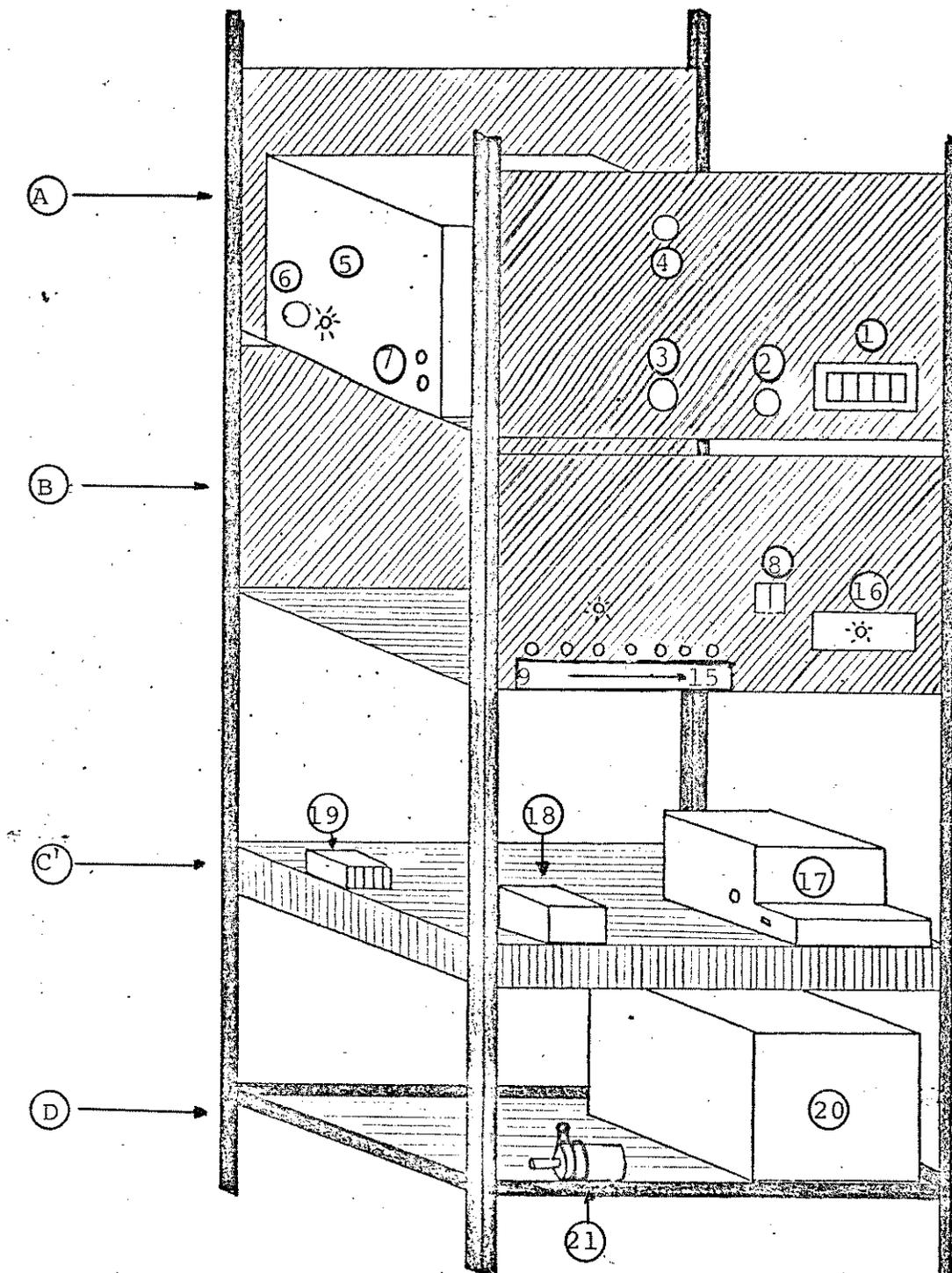
- ⑧ - chave geral que comanda a energia elétrica do painel todo (2 disjuntores de 30A).
- ⑨ - chave-comando da resistência adicional de aquecimento (1000W).
- ⑩ - chave-comando do registrador.
- ⑪ - chave-comando da bomba centrífuga.
- ⑫, ⑬ - chaves-comando dos agitadores mecânicos.
- ⑭ - chave-comando da resistência de aquecimento (300W).
- ⑮ - chave-comando do integrador eletrônico CG-100, que não aparece no painel.
- ⑯ - Circuito controlador do aquecimento do banho termostático.

PARTE C

Nesta parte estão localizados os elementos do circuito de detecção.

- ⑰ - registrador potenciométrico (Metrohn ou ECB).
- ⑱ - ponte de Wheatstone (em caixa de alumínio revestida de "Isopor").
- ⑲ - cronômetro eletromecânico utilizado no processo de calibração elétrica (Precision Scientific Co.).

Figura VII-5 - Painel de Controle.



PARTE D

Parte inferior do painel onde estão apoiados dois elementos:

- ②0 - unidade de refrigeração (Frigomix - B. Braun Melsungen) que fornece água fria à serpentina de refrigeração.
- ②1 - bomba centrífuga (Eastern Ind.)

V - Dispositivos periféricos.

Classificamos como dispositivos periféricos, aqueles elementos que somente são utilizados em condições especiais, e que não fazem parte da estrutura básica de funcionamento do sistema calorimétrico. Alguns exemplos de tais dispositivos seriam: sistema de linha para N_2 gasoso, medidor de vazão de N_2 , tubo de cobre termostatizado (forno), células especiais para determinados estudos etc.

Tais dispositivos não são mostrados nesta parte pois, via de regra, deverão ser desenvolvidos para cada situação particular.

B - Como Operar o Calorímetro ?

As operações seguintes devem ser realizados uma por vez na ordem de apresentação. Cada elemento utilizado na descrição vem acompanhado de dois números: o primeiro deles é o nº da figura e o segundo o número próprio. Assim um elemento X (V-3) será o número 3 da figura V.

1) - Como ajustar a temperatura do banho termostático.

1.1. Verifique a quantidade de água do banho termostático (III-8) e também da unidade de refrigeração (V-20). Os níveis devem estar 1cm abaixo da borda superior, complete-os com água destilada, se houver necessidade.

1.2. Ligue a chave geral (V-8) e também os dois agitadores mecânicos (V-12,13).

1.3. Acerte a temperatura de trabalho no termômetro de contacto (III-3).

1.4. Ligue a chave (V-14) para acionar o circuito (V-16). Neste circuito há uma lâmpada neon que indica se a temperatura do banho esta, acima ou abaixo da desejada. No primeiro caso ela ficará apagada, então basta ligar a unidade de refrigeração (V-20), se ela estiver acesa coloque a chave (V-9) para cima, até que a lâmpada neon se apague, então desligue esta chave e ligue a unidade de refrigeração.

A temperatura do banho estará equilibrada quando a lâmpada neon ficar alternando entre acesa e apagada.

1.5. Verifique se a temperatura do banho esta no valor desejado; em caso negativo retorne ao ponto 1-3.

2) - Como por o Calorímetro em Condições de Operação.

2.1 - Encha o reservatório superior (IV-1) acionando a bomba centrífuga através da chave (V-11). Desligue a chave quando o mesmo estiver completo.

2.2 - Coloque o reservatório a nível constante (IV-3) na posição mais elevada possível.

2.3 - Abra a torneira (IV-2) que fica entre estes dois reservatórios.

2.4 - Abra a torneira (IV-7) da saída do calorímetro e retire o capilar redutor (IV-8).

2.5 - Equacione os fluxos de água para que uma quantidade mínima de água saia pelo "ladrão" (IV-11).

A prática tem demonstrado que 30 minutos são suficientes para termostatizar o calorímetro. Após este tempo recoloque o capilar redutor (IV-8) e acerte a altura do reservatório (IV-3) para obter o fluxo desejado. Novamente 30 minutos serão necessários nesta condição, para o calorímetro entrar novamente em equilíbrio.

3 - Como fazer a medida.

É evidente que cada processo tem um procedimento particular, mas alguns aspectos são particulares.

3.1 - Ligue a chave (V-10) mantendo o registrador na posição "zero volt".

3.2 - Coloque a pilha de mercúrio no local indicado na ponte de Wheatstone.

3.3 - Vá seriando o registrador na sequência 10V, 1V, 100 mV etc., até a sensibilidade desejada.

3.4 - Espere até obter uma linha reta (sem inclinação), linha-base, que dure pelo menos 15 minutos, após o que o experimento pode ser realizado.

Observação - O uso do integrador eletrônico deverá requerer um procedimento adicional, condizente com seu respectivo manual.

4 - Como proceder a Calibração Elétrica.

4.1 - Coloque a chave (V-2) para cima, o que aciona o voltômetro (V-1).

4.2 - Coloque a chave (V-4) para baixo; nesta posição o circuito (figura VII-6) será conectado na posição Rm.

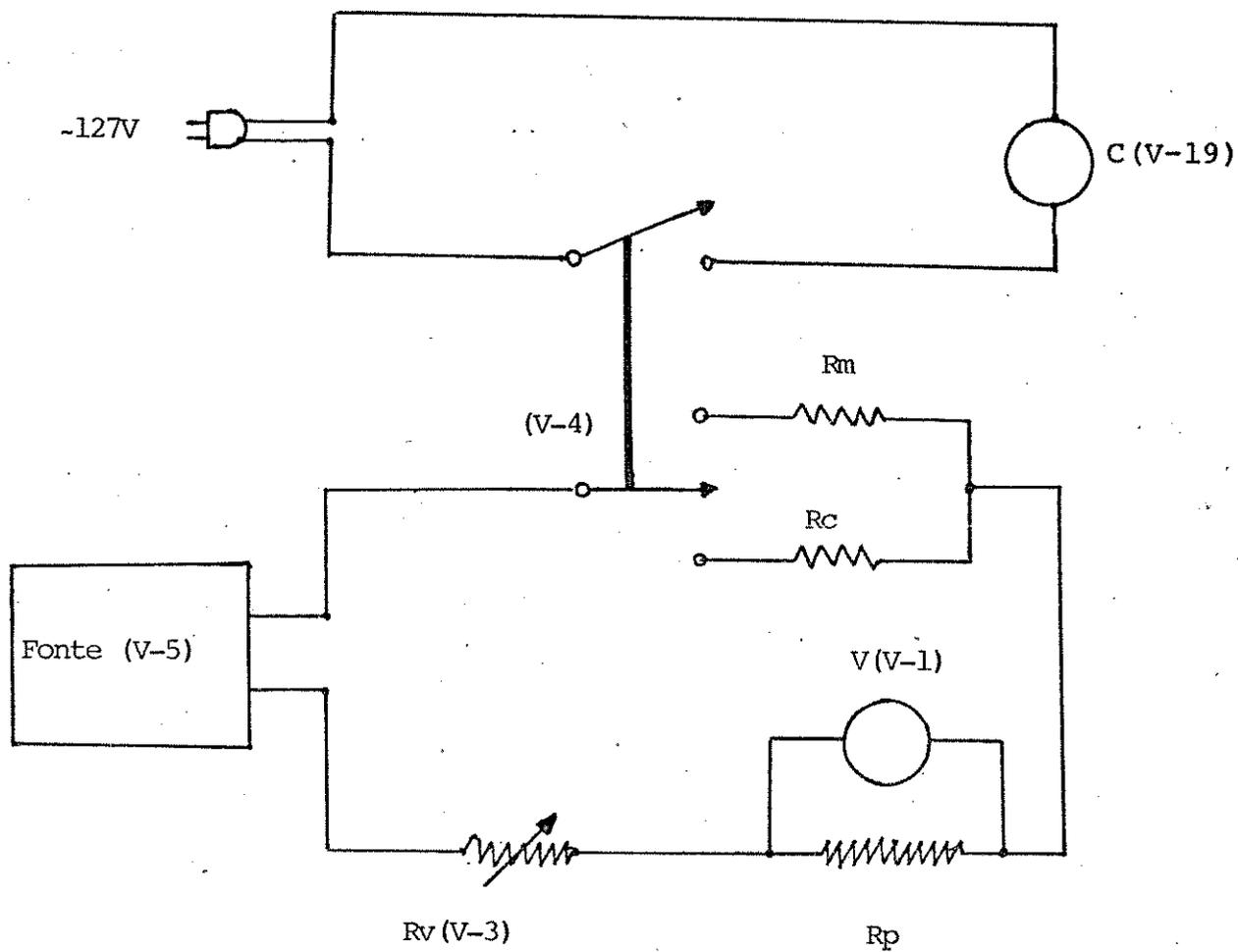


Figura VII-6 - Circuito de Calibração Elétrica.

4.3 - Ligue a fonte de calibração (V-5) e acerte a potência elétrica de calibração seriando o potenciômetro (V-3) na posição adequada: "zere" o cronômetro (V-19).

4.4 - Coloque a resistência de calibração dentro do vaso calorimétrico e espere obter uma linha-base como anteriormente.

4.5 - Faça a inversão da chave (V-4) (baixo → cima), o que significa fazer $R_m \rightarrow R_c$ e ligar o cronômetro (V-19). A calibração será encerrada quando a chave (V-4) for novamente abaixada. A calibração estará completa quando nova linha-base for formada.

O calor envolvido no processo (Q_p) será conhecido pela relação:

$$\frac{Q_p}{Q_c} = \frac{A_p}{A_c}$$

onde: A_p - área do registro potenciométrico para o processo, A_c - área do registro para a calibração e Q_c é o calor devido ao efeito Joule na resistência de calibração, e que é calculado pela relação:

$$Q_c = R_c \frac{V_p^2}{R_p^2} t$$

onde: R_c - resistência de calibração/ohms, V_p - tensão lida no voltômetro/volts; R_p - resistência padrão/ohms; e t - o tempo marcado no cronômetro/segundo.

A medida de A_p , A_c pode ser feita pelos métodos da triangulação, contagem de quadradinhos, pesagem do papel recortado, uso do planímetro ou de um integrador eletrônico. As três primeiras técnicas não devem ter preferência pois são de baixa precisão e exatidão. A medida de área pelos outros dois métodos deverão requerer conhecimentos adicionais sobre o funcionamento do planímetro e do integrador.

Recomendações Gerais

a) O banho termostático e a unidade de refrigeração deverão ser limpos a cada 15 dias.

b) Todo o caminho percorrido pela água que circula pelo calorímetro, deverá ser lavado a cada 10 dias com 5 litros de H_2O_2 diluída (5 volumes).

c) Os agitadores mecânicos não devem funcionar mais do que 16 horas seguidas.