UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE DE ELETRÓLITOS EM SOLVENTES PUROS E MISTURAS DE SOLVENTES

RICARDO FRANCISCO PIRES

Uberlândia – MG

2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE DE ELETRÓLITOS EM SOLVENTES PUROS E MISTURAS DE SOLVENTES

Ricardo Francisco Pires

Dissertação de mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Uberlândia – MG

2007

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

P525c	Pires, Ricardo Francisco, 1982- Determinação experimental da solubilidade de eletrólitos em solventes puros e misturas de solventes / Ricardo Francisco Pires. - 2007. 93 f. : il. Orientador: Moilton Ribeiro Franco Júnior. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Inclui bibliografia. 1. Controle de processos químicos - Teses. 2. Solubilidade - Teses. 3. Solventes - Teses. I. Franco Júnior, Moilton Ribeiro. II.Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título. CDU: 66.012

Elaborada pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE DE ELETRÓLITOS EM SOLVENTES PUROS E MISTURAS DE SOLVENTES

Ricardo Francisco Pires

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 29 / 08 / 2007.

BANCA EXAMINADORA:

_____

Prof. Dr. Moilton Ribeiro Franco Júnior
Orientador (PPG-EQ/UFU)

_____

Prof. Dr. Ubirajara C. Filho
(PPG-EQ/UFU)

_____

Prof. Dra. Márcia G. Coelho
(PPG-EQ/UFU)

_____

Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa
(Escola de Química/UFRJ)

Uberlândia – MG
2007

DEDICATÓRIA

Aos meus amados pais Ildeu Francisco Pires e Zilda Francisco Pires, que sempre foram meus exemplos de valores humanos, ternura e educação. Aos meus irmãos Edna, Deise, Ildeu, Miriam e Toninho, pessoas que eu admiro e amo. E aos meus sobrinhos, em especial a Maria Zilda que sempre me apoiou e incentivou.

AGRADECIMENTOS

Mesmo que uma dissertação seja, pela sua finalidade acadêmica, um trabalho individual, há contribuições de diversas naturezas que não podem e nem devem deixar de ser realçadas. Por essa razão, desejo expressar os meus profundos agradecimentos:

Primeiramente a Deus, que me deu força e vida para vencer mais esta etapa da minha vida.

Como não poderia deixar de ser, ao Prof. Dr Moilton Ribeiro Franco Júnior, professor, orientador e amigo, pela grandeza de espírito revelada e pelos grandes conselhos e orientações dados em todos os momentos da confecção desta dissertação e pela disponibilidade para me atender, sempre com um largo sorriso, ao longo destes dois anos.

A todos os meus amigos, ainda dos tempos de graduação, em especial a Sandra, Andréia, Emília, Ricardinho, Adriene, Davi e Marcos Roberto, o meu muito obrigado. Com a companhia de vocês ficou muito mais fácil trilhar este caminho.

A dois amigos especiais, Waldecy Carvalho e Ana Cláudia, que me apoiaram nos momentos de dificuldade com palavras confortantes e animadoras.

À Profª. Dra. Márcia Gonçalves Coelho pelo empréstimo do banho termostático.

A toda a Faculdade de Engenharia Química, em especial aos funcionários José Henrique e Silvino, sempre muito prestativos e atenciosos para comigo.

À CAPES que me concedeu a bolsa de mestrado.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte desta conquista.

SUMÁRIO

Lista de Figuras i
Lista de Tabelas iii
Nomenclatura v
Resumo vii
Abstract viii

1. INTRODUÇÃO 1

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3
2.1. Solubilidade 3
2.1.1. Solubilidade de sólidos iônicos 4
2.2. Análise termodinâmica do processo de solubilização 6
2.2.1. Análise termodinâmica da Solubilização de Eletrólitos 8
2.3. O equilíbrio sólido-líquido e as equações racionais 10
2.3.1. Equações racionais 11
2.4. Métodos experimentais para determinação de solubilidade 13

3. MATERIAL E MÉTODOS 22
3.1. Aparato experimental 22
3.2. Reagentes químicos empregados 26
3.3. Sistemas estudados 26
3.4. Preparo das células 27
3.5. Experimental 27

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 31
4.1. Testes preliminares 31
4.2. Reprodução de dados da literatura 33
4.2.1. Sistema etanol(1) + cloreto de sódio(2) 33
4.2.2. Sistema etanol(1) + cloreto de potássio(2) 34
4.2.3. Sistemas 1-propanol(1) + cloreto de sódio(2) e 1-propanol(1) + cloreto de potássio(2) 35
4.3. Sistemas ternários 37
4.3.1. Sistema 1-propanol(1) +água(2) + cloreto de sódio(3) 37

4.3.2. Sistema 1-propanol(1) +água(2) + cloreto de potássio(3) 40
4.3.3. Sistema etanol(1) + 1-propanol(2) + cloreto de sódio(3) 42
4.3.4. Sistema etanol(1) + 1-propanol(2) + cloreto de potássio(3) 43
4.3.5. Sistema etanol(1) + água(2) + ácido benzóico(3) 45
4.3.6. Sistema 1-propanol(1) + água(2) + ácido benzóico(3) 47
4.3.7. Sistema 1, 4 - dioxano(1) + água(2) + cloreto de sódio(3) 48
4.3.8. Sistema 1, 4 - dioxano(1) + água(2) + cloreto de potássio(3) 50
4.3.9. Sistema 1, 4 - dioxano(1) + água(2) + ácido benzóico(3) 51
4.3.10. dimetilformamida(1) + água(2) + ácido benzóico(3) 53
4.4. Ajustes Computacionais 56
4.4.1. Ajuste de dados de solubilidade através do uso de equações empíricas 56
4.4.2. Resultados dos ajustes dos dados de solubilidade através do uso de equações empíricas 58

5. CONCLUSÃO E SUGESTÕES 73
5.1. Conclusão 73
5.2. Sugestões 74

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 75

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Dissolução de um sólido iônico em água (SOLOMONS, 1984).....4
Figura 2.2. Esquema do aparato experimental (CHIAVONE & RASMUSSEN, 1993).....13
Figura 2.3. Esquema do aparato experimental (PINHO & MACEDO, 1996).....14
Figura 3.1. Esquema do aparato experimental 22
Figura 3.2.(a) Foto da célula de equilíbrio 23
(b) Foto da célula de equilíbrio durante o experimento.....23
Figura 3.3. Foto das células utilizadas 24
Figura 3.4. Foto da unidade experimental.....25
Figura 4.1. Solubilidades do NaCl e do ácido benzóico em função do tempo de agitação 32
Figura 4.2. Solubilidades do NaCl e do ácido benzóico em função do tempo de decantação 33
Figura 4.3. Solubilidades do NaCl(1) e KCl(1) em etanol em função da temperatura.....35
Figura 4.4. Solubilidades do NaCl(1) e KCl(1) em 1-propanol em função da temperatura 37
Figura 4.5 Solubilidades obtidas neste trabalho para NaCl(3) no sistema 1-propanol(1) + água (2) + NaCl (3).....39
Figura 4.6. Solubilidades obtidas neste trabalho para KCl(3) no sistema 1-propanol(1) + água (2) + KCl (3).....41
Figura 4.7. Solubilidades obtidas neste trabalho para NaCl(3) no sistema etanol(1) + 1-propanol (2) + NaCl (3).....43
Figura 4.8. Solubilidades obtidas neste trabalho para KCl(3) no sistema etanol(1) + 1-propanol (2) + KCl (3) 45
Figura 4.9. Solubilidades do ácido benzóico(3) no sistema etanol(1) + água(2) +ácido benzóico(3) em função da temperatura.....46
Figura 4.10 Solubilidades do ácido benzóico(3) em misturas contendo 1-propanol(1) + água(2) +ácido benzóico(3) em função da temperatura.....48
Figura 4.11. Solubilidades do NaCl(3) em misturas contendo 1,4-dioxano(1) + água(2) +NaCl(3) em função das frações mássicas de 1,4-dioxano na mistura inicial de solventes 49
Figura 4.12. Solubilidades do KCl(3) em misturas contendo 1,4-dioxano(1) + água(2) +KCl(3) em função das frações mássicas de 1,4-dioxano na mistura inicial de solventes.....51
Figura 4.13. Solubilidades do ácido benzóico(3) no sistema 1,4-dioxano(1) + água(2) +ácido benzóico(3) em função da temperatura 53
Figura 4.14. Solubilidades do ácido benzóico(3) no sistema dimetilformamida(1) + água(2) +ácido benzóico(3) em função da temperatura.....55

Figura 4.15. Solubilidades do NaCl(1) e KCl(1) em função da temperatura para o sistema sal(1) + etanol(2) 60
Figura 4.16. Solubilidade Solubilidades do NaCl(1) e KCl(1) em função da temperatura para o sistema sal(1) + propanol(2) 61
Figura 4.17. Solubilidades do ácido benzóico(3) em função da temperatura no sistema etanol(1) + água(2) +ácido benzóico(3) na composição de 5% em etanol na mistura inicial de solventes 63
Figura 4.18. Solubilidades do ácido benzóico(3) em função da temperatura no sistema etanol(1) + água(2) +ácido benzóico(3) na composição de 7% em etanol na mistura inicial de solventes 63
Figura 4.19. Solubilidades do ácido benzóico(3) em função da temperatura no sistema etanol(1) + água(2) +ácido benzóico(3) na composição de 9% em etanol na mistura inicial de solventes 64
Figura 4.20. Solubilidades do ácido benzóico(3) em função da temperatura no sistema 1-propanol(1) + água(2) +ácido benzóico(3) na composição de 3% em 1-propanol na mistura inicial de solventes 66
Figura 4.21. Solubilidades do ácido benzóico(3) em função da temperatura no sistema 1-propanol(1) + água(2) +ácido benzóico(3) na composição de 5% em 1-propanol na mistura inicial de solventes 66
Figura 4.22. Solubilidades do ácido benzóico(3) em função da temperatura no sistema 1-propanol(1) + água(2) +ácido benzóico(3) na composição de 7% em 1-propanol na mistura inicial de solventes 67
Figura 4.23. Solubilidades do ácido benzóico(3) em função da temperatura no sistema dimetilformamida(1) + água(2) +ácido benzóico(3) na composição em massa de 7, 7% em dimetilformamida na mistura inicial de solventes 69
Figura 4.24. Solubilidades do ácido benzóico(3) em função da temperatura no sistema dimetilformamida(1) + água(2) +ácido benzóico(3) na composição em massa de 12, 6% em dimetilformamida na mistura inicial de solventes 69
Figura 4.25. Solubilidades do ácido benzóico(3) em função da temperatura no sistema 1,4-dioxano(1) + água(2) +ácido benzóico(3) na composição em massa de 9, 3% em 1,4-dioxano na mistura inicial de solventes 71
Figura 4.26. Solubilidades do ácido benzóico(3) em função da temperatura no sistema 1,4-dioxano(1) + água(2) +ácido benzóico(3) na composição em massa de 14, 9% em 1,4-dioxano na mistura inicial de solventes 71

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Especificação dos reagentes utilizados para obtenção dos dados experimentais 26
Tabela 3.2. Sistemas estudados neste trabalho 27
Tabela 3.3. Proporções em massa usadas nas misturas iniciais de solventes 29
Tabela 4.1. Solubilidades do NaCl e ácido benzóico em frações mássicas (*W*), obtidas nos testes preliminares de agitação 31
Tabela 4.2. Solubilidades do NaCl e ácido benzóico em frações mássicas (*W*), obtidas nos testes preliminares de decantação 31
Tabela 4.3. Solubilidade do NaCl, em fração mássica do sal, para o sistema Etanol(1) + NaCl(2) em função da temperatura 34
Tabela 4.4. Solubilidade do KCl, em fração mássica do sal, para o sistema Etanol(1) + KCl(2) em função da temperatura 34
Tabela 4.5. Solubilidade do NaCl (2), em fração mássica do sal, para o sistema 1-propanol(1) + NaCl(2) em função da temperatura 36
Tabela 4.6. Solubilidade do KCl (3), em fração mássica do sal, para o sistema 1-propanol(1) + KCl(3) em função da temperatura 36
Tabela 4.7. Solubilidades do sal para o sistema 1-propanol(1) + água(2) + NaCl(3), obtidas em cada experimento isotérmico 38
Tabela 4.8. Solubilidades do sal para o sistema 1-propanol(1) + água (2) + KCl(3) 40
Tabela 4.9. Solubilidades do sal para o sistema etanol(1) + 1-propanol(2) + NaCl(3) 42
Tabela 4.10. Solubilidades do sal para o sistema etanol(1) + 1-propanol(2) + KCl(3) 44
Tabela 4.11. Solubilidades do ácido benzóico para o sistema etanol(1) + água(2) + ácido benzóico(3) 46
Tabela 4.12. Solubilidades do ácido benzóico para o sistema 1-propanol(1) + água(2) + ácido benzóico(3) 47
Tabela 4.13. Solubilidades do cloreto de sódio(3) para o sistema 1, 4 - dioxano(1) + água(2) + cloreto de sódio(3), obtidas em cada experimento isotérmico 49
Tabela 4.14. Solubilidades do cloreto de potássio(3) para o sistema 1, 4 - dioxano(1) + água(2) + cloreto de potássio(3) 50
Tabela 4.15. Solubilidades do ácido benzóico(3) para o sistema 1, 4 - dioxano(1) + água(2) + ácido benzóico(3) 52
Tabela 4.16. Solubilidades do ácido benzóico(3) para o sistema dimetilformamida(1) +

água(2) + ácido benzóico(3) 54
Tabela 4.17. Parâmetros dos modelos 58
Tabela 4.18. Resultados dos ajustes para os sistemas NaCl+Etanol e KCl+Etanol 59
Tabela 4.19. Resultados dos ajustes para os sistemas NaCl(1)+1-propanol(2) e KCl(1)+1-propanol(2) 60
Tabela 4.20. Resultados dos ajustes para o sistema etanol(1)+água(2)+ácido benzóico(3) 62
Tabela 4.21. Resultados dos ajustes para o sistema 1-propanol(1)+água(2)+ácido benzóico(3) 65
Tabela 4.22. Resultados dos ajustes para o sistema dimetilformamida(1)+água(2)+ácido benzóico(3) 68
Tabela 4.23. Resultados dos ajustes para o sistema 1,4-dioxano(1)+água(2)+ácido benzóico(3) 70

NOMENCLATURA

μ_i : Potencial químico do componente i.

μ_i^0 : Potencial químico da espécie química i em algum estado padrão.

a_i : Atividade do componente i.

γ_i : Coeficiente de atividade do componente i.

ξ_i : Concentração qualquer do componente i.

R : Constante universal dos gases.

T : Temperatura.

μ_i^* : Potencial químico de i no estado padrão, independente da composição, mas dependente da temperatura, da pressão, e da natureza do soluto e do solvente

$\gamma_i^{(c)}$: Coeficiente de atividade com a concentração expressa em termos de molaridade.

$\gamma_i^{(m)}$: Coeficiente da atividade com a concentração expressa em termos da molalidade.

m_i: Concentração molal.

c_i: Concentração molar.

$M_{\nu+}X_{\nu-}$: Eletrólito eletricamente neutro.

ν_+ : Número de íons positivos (cátions).

z_+ : Carga dos cátions.

ν_- : Número de íons negativos (ânions).

z_- : carga dos ânions.

W: Fração mássica.

$W_{1,12}$(%): Fração mássica do componente 1 na mistura dos componentes 1 e 2, livre do componente 3.

$t_{agitação}$(min): Tempo de agitação em minutos.

$t_{decantação}$(h): Tempo de decantação em horas.

D.R1. : Desvio relativo (%) entre a molalidade obtida nos experimentos deste trabalho e a molalidade obtida pelo ajuste 1.

D.R2. : Desvio relativo (%) entre a molalidade obtida nos experimentos deste trabalho e a molalidade obtida pelo ajuste 2.

m_1^{Sat}: Molalidade do soluto na fase aquosa obtida experimentalmente;

$m_1^{Eq\ 1}$: Molalidade do soluto na fase aquosa obtida pelo ajuste 1.

$m_1^{Eq\,2}$: Molalidade do soluto na fase aquosa obtida pelo ajuste 2.

$m_{Eletrólito}$: Molalidade do eletrólito, obtida neste trabalho.

$m_{Eletrólito}^{Eq1}$: Molalidade do eletrólito na fase líquida, obtida pelo ajuste 1.

$m_{Eletrólito}^{Eq2}$: Molalidade do eletrólito na fase líquida, obtida pelo ajuste 2.

RESUMO

O conhecimento da solubilidade de um eletrólito em um solvente, ou numa mistura de solventes, é de extrema importância para várias aplicações industriais e também no projeto de alguns equipamentos para a indústria. Além disso, este conhecimento é necessário em estudos de modelagem, para a correlação de dados de solubilidade.Este trabalho tem como objetivo a determinação experimental da solubilidade de um eletrólito num solvente puro ou numa mistura binária de solventes. Foram avaliados quatorze sistemas, sendo que em alguns houve formação de duas fases líquidas. A análise da fase líquida foi feita utilizando o método gravimétrico, bem como o titulométrico. As medidas foram realizadas a várias temperaturas, à pressão atmosférica constante. O equipamento experimental empregado neste trabalho, consistiu de dois vasos encamisados de vidro pyrex conectados em série, denominados de células, interligados por uma mangueira de látex e conectados a um banho termostático. Cada célula foi apoiada sobre um agitador magnético. A camisa externa, por onde circulava água proveniente do banho termostático, providenciava a termostatização da mistura. As células eram carregadas gravimetricamente com o eletrólito e os solventes de forma a preparar a mistura sólido-líquido dentro das mesmas. Estabilizada a temperatura, o período de agitação da mistura era de uma hora e meia para os sistemas salinos, e 1 h para os ácidos, seguido de um tempo de decantação, que durava cerca de 3 horas para os sais e 2 h para os ácidos. A amostragem era feita, apenas da fase líquida utilizando seringa de vidro. Nos casos em que o sistema apresentava a formação de uma segunda fase líquida, ambas as fases líquidas eram amostradas. Alguns resultados de solubilidade eletrólito-solvente puro mostraram boa concordância com valores fornecidos pela literatura. Dados originais de solubilidade foram obtidos. Os valores de solubilidade em função da temperatura foram empregados na obtenção de parâmetros de equações disponíveis na literatura úteis na correlação de solubilidades em função da temperatura.

PALAVRAS-CHAVE: Solubilidade; Eletrólitos; Misturas; Solventes.

ABSTRACT

The knowledge of the solubility of an electrolyte in a pure solvent, or in a mixture of solvent, is extremely important for many industrial applications and also in the design of industrial equipment. This knowledge can also be useful for the studies of modeling for the prediction of solubility data. In this work, the experimental solubility of an electrolyte, salt or acid, in a pure solvent or in a binary mixture of solvent, was obtained. Fourteen systems had been evaluated. Most of them presented only one liquid phase. However, there were some that two liquid phases was formed. The analysis of the liquid phase was made using the gravimetric method, as well as the titration. The measurements were carried out keeping the temperature constant and in atmospheric conditions. The apparatus used in this research consisted of two jacketed glass vessels, named cells, connected in series. The cells were linked by a latex line and connected to a thermostatic bath. Each cell was supported on a magnetic agitator. The temperature of the cells was controlled by circulating thermostated water in the jacket. Firstly, an amount of pure solvents were added in the cells. Secondly, an excess of electrolyte (acid or salt) was loaded, gravimetrically. After temperature stabilization, the period of stirring of the mixture was of one half hour and for the saline systems and 1 h for acid ones, followed of a settling time that lasted about 3 h for them leaves and 2 h for acid ones. Liquid phase was sampled by using a glass syringe. When the system presented the formation of two liquid phases, both were analyzed. Some results of pure electrolyte-solvent solubility had shown good agreement comparing to the literature. Original data of solubility had been taken experimentally. In general, most of solubility data decreased with temperature. Finally, the values of solubility in function of the temperature had been used to obtain the parameters of rational equations in literature useful to correlation of solubilities in function of the temperature.

KEYWORDS: Solubility; Electrolyte; Mixtures; Solvents.

1. Introdução

Desde a antiguidade, alguns processos industriais e naturais requerem informações provenientes de misturas que se encontram em equilíbrio de fases contendo, ou não, eletrólitos. Alguns exemplos são: processos de precipitação e cristalização; dessalinização da água; controle da poluição na água; extração e destilação; produção do gás natural de aquíferos de alta pressão, em que o gás natural está em equilíbrio com salmouras; processamento de alimentos; produção de fertilizantes dentre outros (PRAUSNITZ, 1996).

Muito frequentemente, os sistemas solvente-soluto com os quais se quer trabalhar, quer seja em escala industrial ou de laboratório, consistem em sais inorgânicos dissolvidos em solventes aquosos ou orgânicos ou em misturas de solventes. Enquanto os dados de solubilidade para a água como solvente estão facilmente disponíveis na literatura para uma quantidade grande de sais (LINKE, 1958, 1965; SCHAFER E LAX, 1962; STEPHEN E STEPHEN, 1964; JANZ E TOMKINS, 1973), dados para solventes aquosos - orgânicos ou para misturas solventes multicomponentes orgânicos são muito escassos, obsoletos ou não existem para alguns casos (PRAUSNITZ, 1996). A precisão que se obtém, em projetos de equipamentos para a indústria química, está intimamente relacionada com a qualidade dos dados experimentais utilizados para a obtenção de parâmetros de equações que serão utilizadas(MALAGONI, 2006). Para satisfazer a esta necessidade de dados experimentais, é que se apresenta este trabalho.

Este estudo tem como objetivo geral a aplicação do método estático, já utilizado no LABORATÓRIO de Termodinâmica/UFU (OLIVEIRA, 2004) visando a determinação experimental da solubilidade de eletrólitos em misturas de solventes, à temperatura constante. Inicialmente, neste trabalho, procurou-se reproduzir resultados já publicados na literatura que, em linhas gerais, eram dados de solubilidade, utilizando técnica semelhante à adotada nesta dissertação. Isso foi possível através da utilização de alguns sistemas de PINHO & MACEDO (2005), que trabalharam com eletrólitos, em solventes puros, empregando uma célula de equilíbrio de vidro para estudos de equilíbrio sólido-líquido. Esse trabalho inicial auxiliou esta dissertação de maneira a nortear o trabalho experimental, no sentido de se obter os tempos de agitação e decantação que seriam adotados para as misturas de trabalho.

A decisão a respeito dos sistemas a serem explorados neste trabalho foi feita tendo como suporte uma revisão a respeito de solubilidade de eletrólitos em solventes

puros e em misturas, que se encontra no Capitulo 2, desta dissertação. Notou-se que sais bem como ácidos, são solutos de interesse da indústria química. Além disso, percebeu-se que ainda existem poucos dados experimentais de eletrólitos em álcoois. Desta forma, optou-se em contribuir na obtenção de dados experimentais de sistemas salinos e contendo um ácido orgânico. De um lado, os solutos de interesse foram o cloreto de sódio, o cloreto de potássio e o ácido benzóico. Por outro lado, estes solutos foram solubilizados em solventes puros ou em misturas de solventes que poderiam conter: água, etanol, propanol, 1,4-dioxano e dimetilformamida. Os sistemas compostos por misturas de solventes foram elaborados segundo sua escassez na literatura pesquisada. Especificamente, estão citadas as misturas de interesse deste estudo: cloreto de sódio+etanol; cloreto de potássio+etanol; cloreto de sódio+propanol+água; cloreto de potássio+propanol+água; cloreto de sódio+propanol; cloreto de potássio+propanol; cloreto de sódio+propanol+etanol; cloreto de potássio+propanol+etanol; cloreto de sódio+1,4-dioxano+água; cloreto de potássio+1,4-dioxano+água; ácido benzóico+etanol+água; ácido benzóico+propanol+água; ácido benzóico+dimetilformamida+água; ácido benzóico+1,4-dioxano+água.

No Capítulo 2, "Revisão Bibliográfica", serão apresentadas, as técnicas existentes na literatura para se determinar a solubilidade de um soluto, podendo ser um eletrólito, em um solvente ou mistura de solventes.

O procedimento experimental, para obtenção dos dados de solubilidade, encontra-se descrito no Capítulo 3. Neste capitulo serão informadas, detalhadamente, as técnicas de análise adotadas que, via de regra, têm sido uma rotina no laboratório de Termodinâmica/UFU.

No Capítulo 4, "Resultados e Discussão", são ilustrados, através de Tabelas e Gráficos, os resultados obtidos para os sistemas citados. Em adição, efetua-se uma descrição da metodologia de tratamento dos dados experimentais e a discussão dos resultados encontrados. Com os dados experimentais para os quatorze sistemas estudados, são correlacionados os dados de solubilidade em função da temperatura. As correlações consistem no ajuste de parâmetros empregando-se equações racionais utilizadas na literatura.

Finalmente, as sugestões para trabalhos futuros, bem como as conclusões a respeito do comportamento dos solutos estudados em solventes puros e nas misturas de solventes no que diz respeito à influência da temperatura e a presença de outro solvente, inclusive formando uma terceira fase, encontram-se no Capítulo 5.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para atingir o objetivo deste trabalho que é a determinação experimental de solubilidades de eletrólitos em solventes puros e suas misturas, foi feito um levantamento bibliográfico a respeito de trabalhos realizados neste sentido. Esta revisão bibliográfica, conta com alguns conceitos de solubilidade e discussões sobre ela. Há também neste estudo bibliográfico uma breve discussão sobre a termodinâmica dos processos de solubilização de um sólido num líquido, em especial da dissolução de um eletrólito num líquido.

2.1. Solubilidade

Solubilidade, para SHRIVER (2003), é a propriedade de uma substância se dissolver em outra. A solubilidade é medida pela quantidade de soluto que se dissolve em uma determinada quantidade de solvente produzindo uma solução saturada, isto é, que não permite a dissolução de mais soluto.

Em WIKIPEDIA (2007), há o seguinte conceito para solubilidade: "É a medida da capacidade de uma determinada substância dissolver-se num líquido. Esta grandeza pode ser expressa em mols por litro, gramas por litro, percentagem de soluto/solvente, fração mássica e fração molar. Também é possível estender o conceito de solubilidade para solventes sólidos. Na solubilidade, o caráter polar ou apolar da substância influi muito no valor da medida, já que, devido à polaridade das substâncias, estas serão mais ou menos solúveis."

Pode-se colocar como regra geral, que:

- ✓ Substâncias polares dissolvem substâncias polares. As substâncias polares também dissolvem substâncias iônicas;
- ✓ Substâncias apolares dissolvem substâncias apolares.

O termo solubilidade é utilizado tanto para designar o fenômeno qualitativo do processo (dissolução), como para expressar quantitativamente a concentração das soluções. A solubilidade de uma substância depende da natureza do soluto e do solvente, assim como da temperatura e da pressão do sistema. Pode-se, ainda, definí-la como a tendência do sistema em alcançar o valor máximo de entropia (WIKIPEDIA, 2007), pois na natureza os sistemas em equilíbrio têm a entropia no seu valor máximo.

O processo de interação entre as moléculas do solvente e as partículas do soluto para formar agregados é denominado solvatação, e se o solvente for a água, hidratação.

2.1.1 Solubilidade de sólidos iônicos

Segundo SOLOMONS (1984) as forças intermoleculares são de grande importância na explicação das solubilidades das substâncias. A dissolução de um sólido em um líquido é, sob vários aspectos, semelhantes à fusão de um sólido. A estrutura cristalina ordenada do sólido é destruída, e o resultado é a formação de um arranjo mais desordenado das moléculas (ou íons) na solução. No processo de dissolução, as moléculas ou íons também devem se separar uns dos outros e, para que isto aconteça, é necessário fornecer energia. A energia requerida para vencer a energia da rede (energia reticular) e as atrações intermoleculares ou interiônicas é a energia liberada na formação de novas forças atrativas entre o soluto e o solvente (energia de hidratação ou solvatação).

Considere a dissolução de uma substância iônica como um exemplo. Neste caso, tanto a energia da rede como as atrações interiônicas são grandes. Verifica-se que somente a água e alguns poucos solventes polares são capazes de dissolver compostos iônicos. Estes solventes dissolvem compostos iônicos por hidratação ou solvatação dos íons, a Figura 2.1 apresenta a dissolução de um sólido iônico na água.

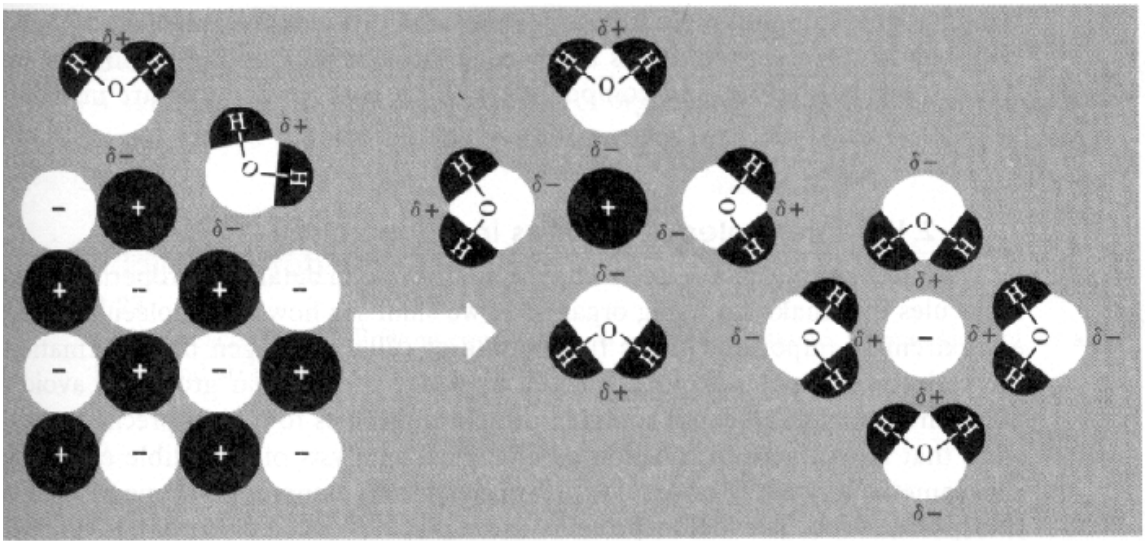

Figura 2.1. A dissolução de um sólido iônico na água mostrando a hidratação de íons positivos e negativos, pelas moléculas muito polares da água (extraído de SOLOMONS, 1984).

As moléculas de água, em virtude da sua alta polaridade, bem como de sua forma compacta, podem circundar efetivamente os íons, à medida que estes saem da superfície do cristal. Íons positivos são circundados por moléculas de água em que a extremidade

negativa do dipolo da água fica voltada para o íon positivo; os íons negativos são solvatados de maneira exatamente oposta à descrita para os íons positivos. As forças de atração dipolo-íon são muito fortes, já que a água é altamente polar e é capaz de formar fortes pontes de hidrogênio. A energia liberada na formação destas ligações é suficiente para superar tanto a energia da rede ou retículo cristalino, como as atrações interiônicas no cristal (SOLOMONS,1984).

A regra que permite predizer solubilidades estabelece que "os semelhantes dissolvem-se nos semelhantes". Compostos polares e iônicos têm tendência a se dissolverem em solventes polares. Líquidos polares são geralmente, miscíveis entre si, em todas as proporções. Sólidos apolares são, em geral, solúveis em solventes apolares. Por outro lado, sólidos apolares são insolúveis ou muito pouco solúveis em solventes polares. Líquidos apolares são, geralmente, mutuamente miscíveis, mas líquidos apolares e líquidos polares são "como o óleo e a água", não se misturam.

Pode-se compreender a razão deste fato, compreender - se que, quando duas substâncias de polaridades semelhantes se misturam, as "novas" forças intermoleculares que se formam na solução são muito semelhantes àquelas que já existem em cada uma das substâncias em separado. A miscibilidade do tetracloreto de carbono apolar com um alcano apolar é um exemplo. As moléculas da água, muito polares, são provavelmente capazes de induzir polarizações em moléculas de alcanos, polarizações estas suficientemente fortes para gerar forças de atração entre elas. Entretanto, água e alcanos não são miscíveis entre si, porque a dissolução do alcano em água requer a separação das moléculas de água que tem, entre si, grandes forças de atração. Já o etanol e a água são miscíveis em todas as proporções. Neste exemplo, ambas as moléculas são polares e as novas forças de atração são tão fortes quanto as que já existem, pois, neste caso, ambos os compostos são capazes de formar pontes de hidrogênio.

Ainda sobre solubilidade, LEE (2001) diz que os compostos iônicos, que são muito polares, serão dissolvidos preferencialmente em solventes polares, que possuem elevadas constantes dielétricas, como água ou ácidos minerais. Compostos moleculares, normalmente não são solúveis nesses solventes e sim em solventes de baixa constante dielétrica (orgânicos), tais como benzeno ou tetraclorometano. A regra geral é formulada às vezes como "semelhante dissolve semelhante". Assim os compostos iônicos geralmente são solúveis em solventes polares, enquanto os compostos moleculares tendem a se dissolver em solventes apolares.

Para LAVORENTI (2002), no cristal iônico considera-se que a constante dielétrica ε é igual a 1. Sendo assim, quanto maior a carga dos íons e menores os seus raios, maior a força que os une aos cristais e portanto mais energia deve ser dispensada para solubilizar a substância. Quando uma substância iônica é inserida num solvente polar, instala-se uma interação entre o cátion e a extremidade negativa das moléculas do solvente. Se as forças de atração entre íons e as moléculas do solvente suplantarem aquela força responsável pela união dos íons, ocorre a solubilização do composto e será tanto mais fácil a solubilização quanto maior for a diferença entre as duas forças.

SHIRIVER (2003) diz que as entalpias de rede influenciam na solubilidade, uma regra geral e amplamente obedecida é aquela em que compostos que contém íons de raios muito diferentes são normalmente solúveis em água. Reciprocamente, os sais com solubilidade mínima em água são os de íons com raios similares. Isto é, em geral, a diferença no tamanho favorece a solubilidade em água. Empiricamente, um composto iônico MX tende a ser mais solúvel quando o raio de M^+ é menor do que aquele do X^- em torno de 0,8 Å.

Em se tratando dos sais empregados neste trabalho, NaCl e KCl, LEE (2001) afirma que os sais de Na^+ tendem a ser mais hidratados ou solvatados do que sais de K^+. Isto ocorre devido à relação carga nuclear X raio iônico ficar muito intensa. Com a remoção de um elétron, a carga positiva do núcleo passa a ser maior que a soma da carga dos elétrons remanescentes. Dessa forma, o raio fica menor possibilitando uma maior atração das moléculas de água que irão hidratar aquele íon em solução ou solvatar, no caso de o solvente não ser água. Sendo o Na^+ um íon menor que o K^+, este tem uma relação carga nuclear X raio iônico bem maior que o K^+ o que possibilita, para ele, a formação de complexos com diversas camadas de hidratação ou de solvatação. É por este motivo, se forem misturadas,por exemplo com água, duas massas iguais de NaCl e KCl , no mesmo solvente, a solubilidade do íon K^+ é menor que a solubilidade do Na^+ em solventes polares.

2.2 Análise termodinâmica do processo de solubilização

Para discutir solubilidade de solutos não voláteis, deve-se primeiramente observar a termodinâmica das soluções que contêm um soluto não volátil em um solvente volátil (PRAUSNITZ et al., 1999). Como mostrado a seguir, para um componente i a

temperatura, pressão e composição conhecidas, a atividade a_i e o coeficiente de atividade γ_i são relacionados ao potencial químico μ_i:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i \xi_i) \tag{2.1}$$

em que μ_i^0 representa o potencial químico da espécie química i em algum estado padrão convenientemente definido e ξ_i é a concentração convenientemente definida.

Para misturas de líquidos voláteis e não eletrólitos, define – se μ_i^0 como potencial padrão do líquido i puro a temperatura e pressão do sistema. Nesse caso as frações molares (ou volumétricas) são tipicamente usadas para ξ_i.

Para uma mistura contendo um soluto não volátil dissolvido num solvente, usa–se a equação 2.1 para o solvente com a definição convencional de μ_i^0. Entretanto, para um soluto não volátil, um líquido i puro a temperatura e pressão do sistema não é o estado padrão conveniente porque para a maioria dos casos, em temperaturas e pressões normais, um soluto não volátil puro não pode existir como um líquido. Assim, para o soluto dissolvido, o potencial químico é escrito como:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i = \mu_i^* + RT \ln(\gamma_i \xi_i) \tag{2.2}$$

em que μ_i^* é o potencial químico de i no estado padrão, independente da composição, mas dependente da temperatura, da pressão, e da natureza do soluto e do solvente. Uma escolha conveniente para μ_i^* é o potencial químico de i em uma solução ideal hipotética de i no solvente, na temperatura e pressão do sistema e com concentração unitária (ξ_i=1). Nesta solução ideal, γ_i = 1 para todas as composições. Na solução real, se $\gamma_i \to 1$ também $\xi_i \to 0$.

É um erro comum dizer que o estado padrão para o soluto é o soluto a temperatura e pressão do sistema na diluição infinita. Isso não é correto; na diluição infinita, o potencial químico do soluto é ∞. O potencial químico do soluto i no estado padrão, deve ser em uma concentração fixa (não zero). Essa concentração é unitária. A concentração unitária é usada porque tem logaritmo zero (PRAUSNITZ et al., 1999).

Quando fazemos $\xi_i = c_i$, a equação anterior fica:

$$\mu_i = \mu_i^{\Diamond} + RT \ln(\gamma_i^{(c)} \xi_i) \tag{2.3}$$

onde o $\gamma_i^{(c)}$ é o coeficiente de atividade com a concentração expressa em termos de molaridade. O estado padrão é o estado hipotético, ideal, 1 – molar de uma solução do

soluto i no solvente j. Porque no comportamento real a solução se comporta como ideal na diluição infinita $\gamma_i^{(c)} \to 1$ e $c_i \to 0$.

É mais conveniente usar a escala de molalidade para a concentração porque assim não requer dados de densidade. Quando fazemos $\xi_i = m_i$, obtém - se

$$\mu_i = \mu_i^{\otimes} + RT\ln(\gamma_i^{(m)}\xi_i) \tag{2.4}$$

onde $\gamma_i^{(m)}$ é o coeficiente da atividade com a concentração expressa em termos da molalidade. O estado padrão é hipotético de uma solução 1-molal, ideal do soluto i no solvente j. Porque no comportamento real a solução se comporta como ideal na diluição infinita $\gamma_i^{(m)} \to 1$ e $m_i \to 0$.

2.2.1 Análise Termodinâmica da Solubilidade de eletrólitos

Ainda segundo PRAUSNITZ et al. (1999), todo equacionamento matemático até agora utilizado define a atividade e o coeficiente da atividade de um soluto não dissociável. Entretanto, em uma solução eletrolítica, o soluto se dissocia em cátions e ânions. Os cátions e os ânions não são componentes independentes por estarem equilibrando as cargas uns dos outros. Por exemplo, quando um mol de um eletrólito forte como o NaCl é dissolvido em um quilograma da água, nós temos uma solução 1 - molal desse sal que dissocia inteiramente numa solução 1 - molal de íons positivos sódio e a uma solução 1 - molal de íons negativos cloreto.

As medidas termodinâmicas dão as propriedades não da espécie iônica i individual, mas do eletrólito neutro dado formado por cátions e por ânions. Em uma solução de um eletrólito, a eletroneutralidade impõe a circunstância de que o número de mols da espécie iônica individual não pode ser variado independentemente. No NaCl aquoso há três espécies mas somente dois componentes, não três.

Quando dissolvido em um solvente de elevada constante dielétrica como a água, um eletrólito eletricamente neutro $M_{\nu+}X_{\nu-}$, dissocia - se em ν_+ íons positivos (cátions) cada um com uma carga z_+, e em ν_- íons negativos (ânions) com carga z_-. As cargas são dadas nas unidades normalizadas onde $z_+ = 1$ para um próton. A dissociação é representada por

$$M_{\nu^+}X_{\nu^-} \Leftrightarrow \nu_+ M^{z_+} + \nu_- M^{z_-} \tag{2.5}$$

A eletroneutralidade requer que

$$\nu_+ z_+ + \nu_- z_- = 0 \tag{2.6}$$

Por exemplo, na ionização

$$H_2SO_4 \Leftrightarrow 2H^+ + SO_4^{2-} \tag{2.7}$$

temos ν_+ =2, z_+ = 1, ν_- = l, e z_- = -2.

A equação 2.7, de ionização do ácido, expressa um equilíbrio químico. O critério para o equilíbrio químico é

$$\mu_{M_{\nu_+}X_{\nu_-}} = \nu_+ \mu_{M^{z^+}} + \nu_- \mu_{X^{z^-}} \tag{2.8}$$

Usando a escala de molalidade para o coeficiente de atividade e fazendo as substituições adequadas, chega – se ao potencial químico do eletrólito:

$$\mu_{M_{\nu_+}X_{\nu_-}} = \mu^{\otimes}_{M_{\nu_+}X_{\nu_-}} + \nu_+ RT \ln(m_+\gamma_+) + \nu_- RT \ln(m_-\gamma_-) \tag{2.9}$$

no qual o sobrescrito (m) nos coeficientes de atividade γ_+ e γ_+ foi suprimido por questões de simplificação e também o termo $\mu^{\otimes}_{M_{\nu_+}X_{\nu_-}}$ é representado por:

$$\mu^{\otimes}_{M_{\nu_+}X_{\nu_-}} = \nu_+ \mu^{\otimes}_{M^{z^+}} + \nu_- \mu^{\otimes}_{X^{z^-}} \tag{2.10}$$

sendo o termo $\mu^{\otimes}_{M^{z^+}}$ o potencial químico do íon M (com carga z_+) em uma solução ideal hipotética na qual a molalidade do íon M seja unitária. Para o termo $\mu^{\otimes}_{M^{z^-}}$ a definição é análoga.

Reescrevendo a equação 2.9, do potencial do eletrólito, obtemos:

$$\begin{aligned} \mu_{MX} &= \mu^{\otimes}_{MX} + RT \ln(m_+^{\nu^+} m_-^{\nu^-}) + RT \ln(\gamma_+^{\nu^+} \gamma_-^{\nu^-}) \\ &= \mu^{\otimes}_{MX} + RT \ln(a_+^{\nu^+} a_-^{\nu^-}) \end{aligned} \tag{2.11}$$

onde, por questões de simplificação, os subscritos no eletrólito foram MX.

O coeficiente de atividade iônica médio e a molalidade iônica média, são definidos:

$$\gamma_-^+ = (\gamma_+^{\nu^+} \gamma_-^{\nu^-})^{1/\nu} \tag{2.12}$$

$$m_-^+ = (m_+^{\nu^+} m_-^{\nu^-})^{\frac{1}{\nu}} \tag{2.13}$$

onde v = v_+ + v_-. Após substituir as equações 2.12 e 2.13 na equação 2.11, obtém – se o potencial químico do eletrólito

$$\begin{aligned}\mu_{MX} &= \mu_{MX}^{\otimes} + \nu RT \ln(m_{-}^{+}\gamma_{-}^{+(m)}) \\ &= \mu_{MX}^{\otimes} + \nu RT \ln(a_{-}^{+(m)})\end{aligned} \tag{2.14}$$

com

$$a_{-}^{+} = [(a_{+})^{\nu_{+}}(a_{-})^{\nu_{-}}]^{\frac{1}{\nu}} = m_{-}^{+}\gamma_{-}^{+(m)} \tag{2.15}$$

na qual, a_{-}^{+} é a atividade iônica média. Para eletrólitos fortes, onde a dissociação está essencialmente completa, $m_{+} = \nu_{+} m_{MX}$ e $m_{-} = \nu_{-} m_{MX}$. O coeficiente de atividade iônica médio é

$$\gamma_{-}^{+(m)} = \frac{a_{-}^{+}}{m_{MX}(\nu_{+}^{\nu_{+}}\nu_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu}} \tag{2.16}$$

Dessa forma, de acordo com a equação 2.16 que relaciona coeficiente de atividade do eletrólito com a molalidade e a atividade do mesmo, percebe – se que se pode relacionar a solubilidade do referido componente com o seu coeficiente de atividade, através do termo de concentração m_{MX}.

2.3 O Equilíbrio Sólido-Líquido e as equações racionais

Para um eletrólito sólido $M_{\nu+}X_{\nu-}$, o equilíbrio de solubilidade, como já foi dito anteriormente, é dado pela equação 2.5. A determinação das concentrações das espécies catiônicas $M^{z_{+}}$ e das espécies aniônicas $M^{z_{-}}$ na fase líquida é feita através do produto de solubilidade K_{sp}. Se a atividade do eletrólito sólido puro é tomada como sendo unitária, o produto de solubilidade fica assim definido (Prausnitz et al., 1999):

$$\begin{aligned}K_{sp} &= (a_{+})^{\nu^{+}}(a_{-})^{\nu^{-}} \\ &= (m_{+}\gamma_{+}^{(m)})^{\nu^{+}}(m_{-}\gamma_{-}^{(m)})^{\nu^{-}} \\ &= (m_{+})^{\nu^{+}}(m_{-})^{\nu^{-}}(\gamma_{\substack{+\\-}}^{(m)})\end{aligned} \tag{2.17}$$

Sendo que a_i, m_i e $\gamma_i^{(m)}$ representam, respectivamente, a atividade, molalidade e coeficiente de atividade dos íons i em solução e $\gamma_{\substack{+\\-}}^{(m)}$ representa o coeficiente de atividade iônica médio em escala molal.

Ainda segundo PRAUSNITZ et al. (1999), o produto de solubilidade K_{sp} pode ser calculado se forem conhecidas as energias de Gibbs de formação das espécies sólidas e em solução, na temperatura de interesse. O estado padrão para os íons e os eletrólitos em solução com concentração expressa em termos de molalidade é em pressão e

temperatura fixas. Para o sólido e o solvente, o estado padrão é a fase pura na temperatura e pressão de interesse. À temperatura de referência T_r = 298, 15 K e pressão padrão, K_{sp} pode ser calculado a partir dos valores tabulados das energias de Gibbs de formação das espécies:

$$\ln K_{sp}(T_r) = -\frac{\Delta g^0(T_r)}{RT_r} \tag{2.18}$$

com

$$\Delta g^0(T_r) = \Delta g_M^0 + \Delta g_X^0 - \Delta g_{MX}^0$$

Usando a equação de Gibbs – Helmholtz, pode-se inferir a dependência de K_{sp} com a temperatura da seguinte forma:

$$\ln K_{sp}(T) = \ln K_{sp}(T_r) - \frac{\Delta h^0(T_r)}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right) + \frac{1}{R}\int_{T_r}^{T}\left[\frac{\int_{T_r}^{T}\Delta cp^0(T)dT}{T^2}\right]dT \tag{2.19}$$

Sendo $\Delta h^0(T_r) = \Delta_f h_M^0 + \Delta_f h_X^0 - \Delta_f h_{MX}^0$ obtida dos valores tabelados, em estado padrão, das entalpias de formação.

Na equação 2.19, $\Delta cp^0(T) = cp_M^0(T) + cp_X^0(T) - cp_{MX}^0(T)$. Se a dependência de cp_i^0 com a temperatura não é conhecida ou a diferença entre T e T_r não é muito grande, o termo Δcp^0 pode ser assumido como constante. Neste caso a equação 2.19 pode ser simplificada da seguinte forma:

$$\ln K_{sp}(T) = \ln K_{sp}(T_r) - \frac{\Delta h^0(T_r)}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right) + \frac{\Delta cp^0(T_r)}{R}\left(\ln\frac{T}{T_r} + \frac{T_r}{T} - 1\right) \tag{2.20}$$

A pressões próximas à de saturação, o efeito desta grandeza na solubilidade de sais pode ser negligenciado. A altas pressões, entretanto, esse efeito é significativo e deve ser levado em conta (Pitzer et al., 1984).

2.3.1 Equações Racionais

Aqui será dado um exemplo de como se obtém uma equação racional para correlação e/ou predição de dados de equilíbrio sólido-líquido aplicada a eletrólitos. Para tanto, desenvolve-se matematicamente a equação 2.17, elevando ambos os membros a $1/\nu$, em seguida aplicando o logaritmo neperiano aos dois membros da equação para se ter uma expressão do $\ln K_{sp}$ em função da molalidade do eletrólito:

$$\ln K_{sp}(T) = \nu \ln m_{MX} + \ln \gamma_{MX} \tag{2.21}$$

Desenvolvendo-se matematicamente o segundo membro da equação de Gibbs-Helmholtz integrada, 2.20, obtém – se:

$$\ln K_{sp}(T) = \ln K_{sp}(T_r) + \frac{\Delta h^0(T_r)}{RT_r} - \frac{\Delta h^0(T_r)}{R}\frac{1}{T} + \frac{\Delta cp^0(T_r)}{R}\ln T - \frac{\Delta cp^0(T_r)}{R}\ln T_r + \\ + \frac{\Delta cp^0(T_r)T_r}{R}\frac{1}{T} - \frac{\Delta cp^0(T_r)}{R} \tag{2.22}$$

Substituindo-se 2.21 em 2.22, tem – se:

$$\nu \ln m_{MX} + \ln \gamma_{MX} = \ln K_{sp}(T_r) + \frac{\Delta h^0(T_r)}{RT_r} - \frac{\Delta h^0(T_r)}{R}\frac{1}{T} + \frac{\Delta cp^0(T_r)}{R}\ln T - \frac{\Delta cp^0(T_r)}{R}\ln T_r + \\ + \frac{\Delta cp^0(T_r)T_r}{R}\frac{1}{T} - \frac{\Delta cp^0(T_r)}{R}$$

Fazendo-se as substituições necessárias e agrupando-se os termos semelhantes, obtém-se:

$$\ln m_{MX} = \frac{\ln K_{sp}(T_r)}{\nu} + \frac{\Delta h^0(T_r)}{\nu RT_r} - \frac{\Delta cp^0(T_r)}{\nu R}\ln T_r - \frac{\Delta cp^0(T_r)}{\nu R} - \ln \gamma_{MX} + \left(\frac{\Delta cp^0(T_r)T_r}{\nu R} - \frac{\Delta h^0(T_r)}{\nu R}\right)\frac{1}{T} + \frac{\Delta cp^0(T_r)}{\nu R}\ln T \tag{2.23}$$

Pode-se fazer o seguinte artifício:

Chama-se de A o termo $\frac{\ln K_{sp}(T_r)}{\nu} + \frac{\Delta h^0(T_r)}{\nu RT_r} - \frac{\Delta cp^0(T_r)}{\nu R}\ln T_r - \frac{\Delta cp^0(T_r)}{\nu R} - \ln \gamma_{MX}$;

Chama-se de B o termo $\left(\frac{\Delta cp^0(T_r)T_r}{\nu R} - \frac{\Delta h^0(T_r)}{\nu R}\right)$;

Chama-se de C o termo $\frac{\Delta cp^0(T_r)}{\nu R}$;

Ficando então a equação 2.23 da seguinte forma:

$$\ln m_{MX} = A + \frac{B}{T} + C\ln T \tag{2.24}$$

Dessa forma está demonstrado como se pode obter uma equação racional para a correlação de dados de equilíbrio sólido-líquido aplicada a eletrólitos. Inclusive a equação 2.24 é um dos modelos empregados nesta dissertação para a correlação dos dados de equilíbrio para os eletrólitos em função da temperatura.

2.4 Métodos experimentais para determinação de solubilidade

CHIAVONE & RASMUSSEN (1993) estudaram a solubilidade de brometo de potássio e cloreto de potássio em misturas de solventes a diferentes temperaturas. Na Figura 2.2 é apresentado um esquema do aparato experimental utilizado.

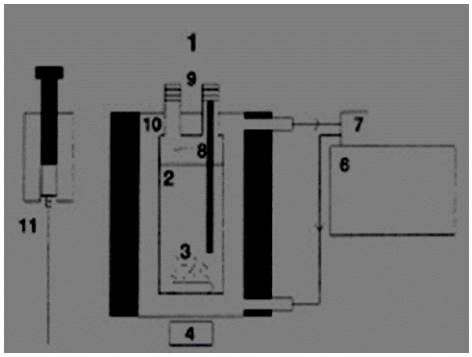

Figura 2.2. Aparato experimental - 1. Célula de vidro encamisada, 2. Solução, 3. Excesso do sal, 4. Agitador Magnético, 5. Isolante, 6. Banho Isolado, 7. Bomba e termostatico, 8. Termômetro, 9. Septo, 10. Camisa, 11. Seringa Termostatizada.(CHIAVONE & RASMUSSEN, 1993)

A célula de vidro era carregada com sal seco e com o solvente, gravimetricamente, em composições previamente estabelecidas com precisão de 0.1 mg. A quantidade de sal era colocada em um pequeno excesso além da quantidade estimada, a fim de garantir o estabelecimento do equilíbrio sólido – líquido. A célula era então fechada durante o experimento para evitar evaporação do solvente e conseqüente mudança na composição da mistura. A temperatura era controlada pela circulação de água, na camisa da célula, advinda de um banho termostático. Depois de estabilizada a temperatura, procedia – se à agitação da mistura por um período de 1½ h, seguido de um período de decantação de ½ h. A amostragem era então feita com uma seringa termostatizada. As solubilidades dos sais eram determinadas por gravimetria.

PINHO & MACEDO (1996) usaram um aparato experimental muito semelhante ao de CHIAVONE & RASMUSSEN para determinar a solubilidade de cloreto de sódio e cloreto de potássio em misturas de solventes a diferentes temperaturas. Na Figura 2.3 é apresentado um esquema do aparato experimental utilizado.

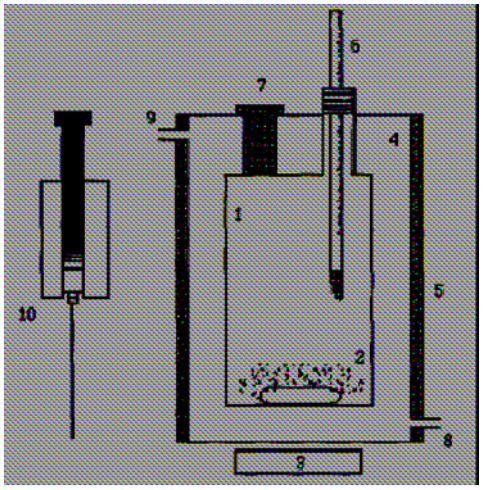

Figura 2.3. Aparato experimental usado - 1. Solução, 2. Excesso de sal, 3. Agitador Magnético, 4. Camisa, 5. Isolante, 6. Termômetro, 7. Septo, 8. Entrada de água de termostatização, 9. Saída de água de termostatização, 10. Seringa Termostatizada.(PINHO & MACEDO, 1996)

O procedimento experimental empregado por PINHO & MACEDO (1996) era muito semelhante ao procedimento de CHIAVONE & RASMUSSEN (1993) a diferença estava no tempo de agitação empregado que era de 2 h. Depois da decantação, era feita amostragem pelo uso de uma seringa de vidro termostatizada e estas amostras eram analisadas por gravimetria.

GUPTA et al. (1997) determinaram a solubilidade do antibiótico cloranfenicol em cinco sistemas aquosos contendo n-hexano, clorofórmio, éter dietílico e etil-acetato. Para determinar a solubilidade, o cloranfenicol era dissolvido em água destilada até uma concentração de 2 mg/mL. A partir de então eram feitas convenientes diluições até concentrações de 0,5; 1,0 e 1,5 mg/ mL. Convenientes volumes da solução de antibiótico eram adicionados ao solvente apropriado ou à mistura de solventes apropriada em frascos transparentes. Formavam – se duas fases líquidas, orgânica e aquosa, que permaneciam em contato por 2 h a 30°C, num banho de agitação mecânica. A concentração do cloranfenicol na fase aquosa era determinada através de um espectrofotômetro, num comprimento de onda de 278 nm. A concentração do cloranfenicol na fase orgânica era determinada através de balanço de massa.

TRYPUC & BIALOWICZ (1997) determinaram a solubilidade de metavanato de amônio (NH_4VO_3) em água + amônia preparando-se seis soluções de água + amônia, a concentração de NH_3 foi aumentada aproximadamente a 1 $mol.dm^{-3}$. A fim de evitar perdas de NH_3, as soluções preparadas foram armazenadas em garrafas firmemente fechadas com tampas de borracha, equipadas nas extremidades com dois tubos de vidro

com tubos de borracha e prendedores rosqueáveis. Este procedimento assegurou que não ocorresse nenhuma mudança nas concentrações de NH_3 nas soluções preparadas. O tempo de termostatização das amostras foi de 96 h, tendo uma agitação constante para assegurar completa estabilização do equilíbrio entre a solução e a fase sólida à temperatura dada. A concentração de íons VO_3^- foi determinada pelo método manganométrico. Para concentrações pequenas de íons VO_3^- o resultado foi confirmado por análise espectrofotométrica. A concentração total de amônia foi determinada por um método de destilação. A identificação das fases sólidas em equilíbrio com a solução foi executada por métodos analíticos e de difratometria de raios-X.

WAGNER et al. (1998) estudaram a solubilidade do cloreto de sódioem misturas de solventes. Para tanto, usaram cilindros de vidro, que possuíam no fundo acoplada uma placa de vidro sinterizada. Dentro desses cilindros era pesado o eletrólito, na quantidade que garantisse a saturação da solução e sobrasse uma pequena quantidade de cristais no fundo do cilindro. Uma quantidade de mistura de solventes previamente preparada era adicionada e então o cilindro era fechado. Os cilindros a partir deste momento eram colocados dentro de um banho ultrasônico, para facilitar a solubilização, antes de serem transferidos para o banho termostático agitado. O tempo de agitação dentro do banho termostático agitado era de 48 h. Para separar a solução saturada dos cristais de sal remanescentes, imediatamente após a agitação os cilindros eram evacuados através da conexão dos mesmos a uma bomba de vácuo que era acoplada ao fundo dos mesmos. A quantidade de sal remanescente era seca a 240°C e a massa de sal na solução saturada era determinada pela diferença de massas entre a colocada no cilindro e a remanescente no fundo do mesmo.

PINO-GARCIA & RASMUSON (1998) trabalharam com um método dinâmico para encontrar a solubilidade do sal dissódio lobenzarítico ($C_{14}H_8ClNNa_2O_4$) em solução de água e etanol a 15, 30 e 50°C. O conjunto experimental consistia de um banho termostático e de agitadores magnéticos em série. Foram colocados sobre os agitadores garrafas de vidro preenchidas com 3 g de soluto e 45 cm^3 da respectiva mistura de solventes. Os tubos foram selados com um parafilme para evitar perdas por evaporação. Cada tubo foi imerso na água do banho, e a suspensão foi continuamente agitada a uma dada temperatura. Pelo menos 96 h foram necessárias para assegurar que o equilíbrio fosse alcançado. Então, o resíduo não dissolvido foi deixado em repouso por 12 h à temperatura constante. Uma amostra de 5 cm^3 de solução saturada clara foi transferida com uma seringa pré-aquecida através de uma membrana (filtro) de 0,45 μm

para o interior de um vaso previamente pesado. A massa do vaso com a solução saturada foi medida, e então, os septos foram removidos para que o solvente evaporasse no ar a 40°C por 8 dias. Após isto, o sólido foi colocado em um dessecador a vácuo para que a massa ficasse constante e, então, determinou-se a solubilidade do mesmo.

DUBBS & GUPTA (1998) determinaram a solubilidade de vitamina E e vitamina K_3 em uma mistura de etanol + água, preparando-se soluções saturadas de vitaminas em misturas contendo etanol e água. Estas soluções foram deixadas em repouso para alcançar o equilíbrio com excesso de vitamina, em um banho termostático a 33 ± 0,1°C. O contato entre os componentes foi promovido por agitação das amostras, utilizando-se um agitador magnético submerso no banho e posteriormente, colocado em repouso. Depois de 24 h em repouso, as amostras foram analisadas usando espectrofotometria UV com um $\lambda_{máx}$ de 338,3 para a vitamina K_3 e de 291,6 nm para a vitamina E. Concentrações altas das amostras foram diluídas usando etanol para obter baixas absorbâncias na faixa de calibração linear. De cada célula, em equilíbrio, depois das primeiras 24 h, amostras foram coletadas em intervalos de 4 h, para confirmar que o equilíbrio havia sido atingido. Cada experimento foi repetido três vezes observando-se que os resultados de solubilidade apresentaram um erro relativo menor que 5% em relação à média.

MAEDA et al. (2002) determinaram a solubilidade de sais contendo sulfatos e cloretos em água a 313 ± 0,5°C, levando em conta o efeito do íon comum. Através de dados da literatura, eram preparadas soluções insaturadas do segundo sal na mesma concentração. Então era adicionado o primeiro sal às soluções em diferentes concentrações. Esta mistura era agitada em um banho termostático por vários dias. Algumas soluções saturadas e uma solução saturada do primeiro sal eram obtidas. Para determinar a solubilidade do primeiro sal, foi costruída uma curva de calibração num refratômetro, usando soluções insaturadas e uma saturada de concentração conhecida do primeiro sal.

STENGER et al. (2002) estudaram a solubilidade de bromato de cálcio monohidratado ($Ca(BrO_3)_2.H_2O$) em água, determinando-se uma curva térmica diferencial, indicando perda de água nas temperaturas de 130 a 150°C e decomposição de bromato de cálcio de 270 a 300°C. A determinação da solubilidade foi feita usando uma geladeira, câmara de temperatura ambiente, banho termostático, ou forno para altas temperaturas. As soluções foram preparadas com 5 mL de água e um excesso de sólido,

em vasos de 25 mL. Pelo menos 24 h foram necessárias para a saturação com mistura ocasional e um período de sedimentação de pelo menos 2 h. Precauções foram tomadas para evitar hiposaturação e supersaturação. Amostras de 0,50 ou 1,00 mL foram coletadas com pipetas graduadas de 0,01 mL e medidas em provetas de 20 mL cobertas. A seguir, diluiu-se este volume, e alíquotas foram tituladas iodometricamente com tiossulfato de sódio 0,1 M. Análises termogravimétricas (ATG) foram realizadas. Finalmente, os cristais foram pesados em recipientes de cerâmica aquecidos lentamente a uma taxa de 2,5°C.min^{-1} de 25 a 400°C em um fluxo de nitrogênio puro.

BOCHOVE et al. (2002) estudaram o equilíbrio líquido-líquido-líquido em misturas de água+2-heptanona+caprolactana+sulfato de amônio a diversas temperaturas. O aparato experimental consistia de um vaso de vidro agitado e encamisado com um ponto de amostragem para cada fase líquida. A temperatura era mantida constante pelo uso de um banho termostático. A mistura a ser estudada era obtido através da pesagem dos componentes puros de forma se obter uma quantidade mais ou menos igual de cada fase líquida. As misturas eram agitadas por 4 h e em seguida procedia-se a uma tempo de decantação de 12 h. Depois era feita a amostragem com uma seringa. As concentrações dos componentes orgânicos nas fases eram determinadas por cromatografia gasosa, enquanto as concentrações de água eram determinadas por titulação de Karl-Fischer e as concentrações de sulfato de amônio eram determinadas através de titulação fotométrica.

Ainda em 2002, QING et al., obtiveram dados de solubilidade dos ácidos tereftalaldeídico, p-toluênico, benzóico, tereftálico e isoftálico em dimetilformamida a várias temperaturas. Os dados de solubilidade eram obtidos através de um feixe de laser usado para determinar a temperatura da mistura sólido-líquido de composição conhecida. O sistema de monitoramento a laser consistia de um gerador de laser, um conversor fotoelétrico e um indicador de intensidade luminosa. O aparato usado para determinação da solubilidade era composto de um vaso de vidro, célula de equilíbrio, dotado de uma camisa, pela qual circulava a água advinda de um controlador termoelétrico que mantinha a temperatura da solução no interior da célula de equilíbrio. A célula era carregada gravimetricamente com os solventes e o soluto de interesse. Procedia-se então, ao lento aquecimento da mistura no interior da célula. Um agitador magnético provia a agitação da mistura no interior da célula e um condensador era conectado à celula para evitar perdas de solvente por evaporação. A temperatura era medida através de um termômetro que era inserido na parte superior da célula de

equilíbrio. No instante em que o último cristal do sólido se solubilizava, a intensidade do laser era máxima, a temperatura era registrada e determinava-se a solubilidade do sólido no solvente.

Em 2003, BOCHOVE et al. estudaram o equilíbrio líquido-líquido-líquido em misturas de água+benzeno+caprolactana+sulfato de amônio a diversas temperaturas. O aparato experimental consistia de uma célula de equilíbrio encamisada, com pontos de amostragem para cada fase. A temperatura era controlada através da água proveniente de um banho termostático conectado à camisa da célula de equilíbrio. As misturas líquidas eram preparadas gravimetricamente diretamente dentro da célula de equilíbrio. A partir de então a célula era apoiada sobre um agitador magnético para proceder-se à agitação que durava um período de 4 h, seguida de um período de decantação de 12 h . A amostragem era feita através dos pontos de amostragem de cada fase com o uso de uma seringa de vidro. As concentrações dos componentes orgânicos nas fases eram determinadas por cromatografia gasosa, enquanto as concentrações de água eram determinadas por titulação de Karl-Fischer e as concentrações de sulfato de amônio eram determinadas através de titulação fotométrica.

JUNSUN et al. (2004) determinaram a solubilidade do ácido benzóico em CO_2 supercrítico misturado a um outro solvente a várias temperaturas. Para tanto, usaram uma célula de equilíbrio de alta pressão com um volume útil de 376 mL. A célula era imersa num banho agitado de água à temperatura constante. A temperatura era medida por um termômetro de resistência de platina inserido na célula e a pressão medida por um medidor de pressão calibrado. O CO_2 era pressurizado por uma bomba, enquanto o outro solvente era comprimido por uma bomba de alta pressão. A concentração do outro solvente era controlada por uma bomba do tipo gauge reguladora de alta pressão. O CO_2 e o outro solvente eram misturados em um vaso aquecido por uma resistência elétrica e então eram colocados na célula de equilíbrio, que já estava previamente carregada com a quantidade apropriada do ácido. No interior da célula de equilíbrio, os solventes e o soluto atingiam o equilíbrio através de transferência de massa em aproximadamente 30 min. O CO_2 saturado fluía através de uma válvula de descompressão e passava no interior de dois tubos em U, deixando soluto no interior dos tubos. Este soluto coletado nestes tubos era pesado e depois seco obtendo-se o dado de solubilidade do ácido no CO_2 em estado supercrítico. O volume total necessário de CO_2 era medido por um medidor de vazão de gás de fluxo úmido à temperatura ambiente e pressão atmosférica.

APELBLAT et al.(2005), determinaram a solubilidade de ácidos benzeno policarboxílicos em água. Após a agitação e decantação, estabelecido o equilíbrio sólido-líquido à temperatura desejada, as amostras de soluções saturadas dos ácidos benzenocarboxílicos eram pesadas e então tituladas com soluções de NaOH, de concentração conhecida, obtendo-se o quanto de soluto (ácido) estava presente na amostra através da estequiometria da reação de neutralização do ácido pelo NaOH. Dessa forma, através de um método de análise titulométrico, foram obtidos os dados de solubilidade do ácido. Os resultados obtidos eram, em geral, valores médios de três ou quatro determinações.

Uma linha interessante de estudos experimentais para determinação de solubilidade é o caso da presença de sais inorgânicos em solventes, inclusive é a linha de pesquisa deste trabalho. Particularmente, o trabalho de PINHO & MACEDO (2005) consistia na medida da solubilidade de NaCl, NaBr, e KCl em água, metanol, etanol e em misturas binárias destes solventes. O método consistia no preparo de soluções saturadas submetidas à temperatura constante. A célula de equilíbrio foi carregada com massas conhecidas de todos os componentes. Promoveu-se agitação da solução por 3 horas na temperatura desejada. Deixou-se repousar por ½ h e retirou-se o solvente restante. As amostras foram colocadas em um forno por 3 dias a 393,15 K para formar cristais. Após o resfriamento que durava 1 dia, foram pesadas. Segundo os autores a metodologia mostrou-se acurada para o obtenção dos dados de equilíbrio, estando em concordância com aqueles já publicados na literatura. Os gráficos publicados mostraram a veracidade da afirmação dos pesquisadores.

Recentemente, WANG & CHENG (2005) empregaram um método estático para medir a solubilidade de puerarina em água, etanol e acetona na faixa de temperatura de 288,2 a 328,2 K. A puerarina é um importante medicamento utilizado no tratamento de doenças cardio-vasculares. A célula utilizada consistia em um frasco selado e encamisado. O soluto foi adicionado em excesso com o respectivo solvente e agitado através de um agitador magnético. Após atingir o equilíbrio deixou-se a solução decantar por 2 h, e a seguir as amostras foram filtradas e analisadas por espectrofotometria UV. Eles perceberam que com o aumento da temperatura a solubilidade da puerarina em água aumentava, e por outro lado, decrescia na presença de etanol e acetona. A equação modificada de Apelblat (WANG & WANG, 2004; HAO et al., 2004; ZHAO et al.) foi empregada para correlacionar os dados de solubilidade obtidos para os três solventes.

Uma célula de equilíbrio encamisada e com uma barra magnética foi utilizada por JENNINGS & WESPFENNIG (2005) para medir a solubilidade de oito diferentes n-alcanos variando de tetracosano a tetratetracontano ($C_{24}H_{50}$-$C_{44}H_{90}$) em solventes químicos. No trabalho também foi determinado dados de solubilidade em tolueno para todos os n-alcanos estudados e dados de solubilidade de n-hexatriacontano ($C_{36}H_{74}$) em vários solventes e sistemas de mistura de solventes, sendo que o ponto de dissolução foi determinado por observação visual e com a ajuda de uma fonte luminosa. Os autores apresentaram tabelas mostrando os efeitos na solubilidade com o aumento do número de carbonos em vários solventes.

OLIVEIRA et al. (2006), determinaram a solubilidade do ácido benzóico em água pura e em misturas binárias de solventes, tais como: água-etanol, água-1,4 dioxano e água-DMF na faixa de temperatura de 303,25 até 352,95 K. O aparato experimental consistia de um vaso encamisado de vidro pyrex denominado de célula, conectado por uma mangueira de látex a um banho termostático. Esta célula foi apoiada sobre um agitador magnético. A camisa externa, por onde circulava água proveniente do banho termostático, providenciava a termostatização da mistura. A célula era carregada gravimetricamente utilizando balança analítica. A partir do momento em que a temperatura se estabilizava procedia-se a 1, 5 h de agitação e 2 h de decantação. A amostragem era feita através de seringa de vidro e o método de análise era titulação com solução de NaOH com concentração conhecida. A quantidade de ácido presente na amostra era determinada através da estequiometria da reação de neutralização do ácido benzóico, obtendo-se o dado de solubilidade do ácido no solvente.

Neste Capítulo, foram apresentadas algumas técnicas existentes para se determinar a solubilidade de um soluto sólido em um solvente ou em uma mistura de solventes. As técnicas se dividem em métodos indiretos e métodos diretos. De uma forma geral, nos métodos indiretos determina-se a solubilidade de um composto químico em um solvente medindo-se coeficientes de atividade. Por outro lado, os diretos quantificam-se as massas de soluto e solvente, atraves de medidas experimentais quantitativas.

Especificamente, neste trabalho, empregou-se um método direto para se encontrar a solubilidade dos solutos de interesse. Foram quantificadas, através de pesagem ou titulação, exatamente as massas de soluto contidas nas amostras analisadas em cada experimento.

A seguir, apresentaremos o Capítulo, denominado “Material e Métodos”. Neste, estão registrados os resultados obtidos através de Figuras e Tabelas. Alem disso, foram desenhadas e fotografadas as células e o equipamento utilizado. Os compostos utilizados neste trabalho foram também especificados segundo informações fornecidas pelo fabricante. Finalmente, uma descrição da metodologia experimental empregada, para obtenção dos valores de solubilidade, foi apresentada.

3. Material e Métodos

3.1. Aparato Experimental

Com o intuito de determinar experimentalmente dados de solubilidade de um eletrólito para sistemas isotérmicos com um ou mais solventes, uma unidade experimental foi desenvolvida e montada conforme a Figura 3.1. O equipamento experimental empregado neste trabalho, para determinação estática da solubilidade dos eletrólitos, especialmente os sais, em água e outros solventes, consistiu de dois vasos encamisados de vidro pyrex conectados em série, denominados de células, interligados por mangueiras de látex e conectados a um banho termostático da marca Tecnal, modelo TE-184, o qual mantinha a temperatura do sistema constante (precisão ± 0,1°C). Cada célula foi apoiada sobre um agitador magnético. Para tanto, foram usados dois agitadores, marca Fanem, modelo 258, e marca Tecnal, modelo TE-0852. A camisa externa, por onde circula água advinda do banho termostático, providenciou a estabilização da temperatura da mistura.

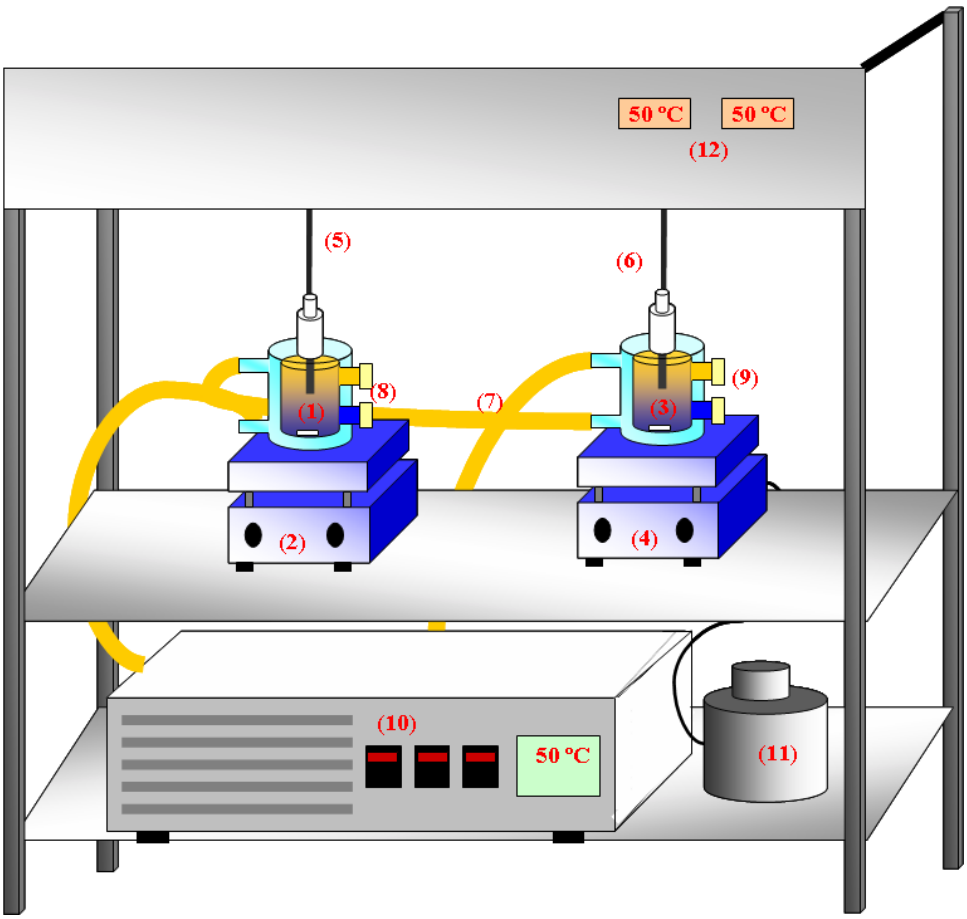

Figura 3.1. Esquema da unidade Experimental: 1 e 3. Células de Equilíbrio; 2 e 4. Agitadores Magnéticos; 5 e 6. Termopares; 7. Mangueiras de látex; 8 e 9. Septos; 10. Banho Termostático; 11. Varivolt; 12. Indicadores de temperatura.

As Figuras 3.2(a) e 3.2(b) permitem visualizar, uma das células de equilíbrio vazia e durante um dos experimentos, respectivamente. Nestas figuras estão mostrados todos os detalhes das células utilizadas neste trabalho. Vale a pena ressaltar a possibilidade de se trabalhar com equilíbrio sólido – líquido – líquido, já que elas (células) contam com dois pontos de amostragem cada uma.

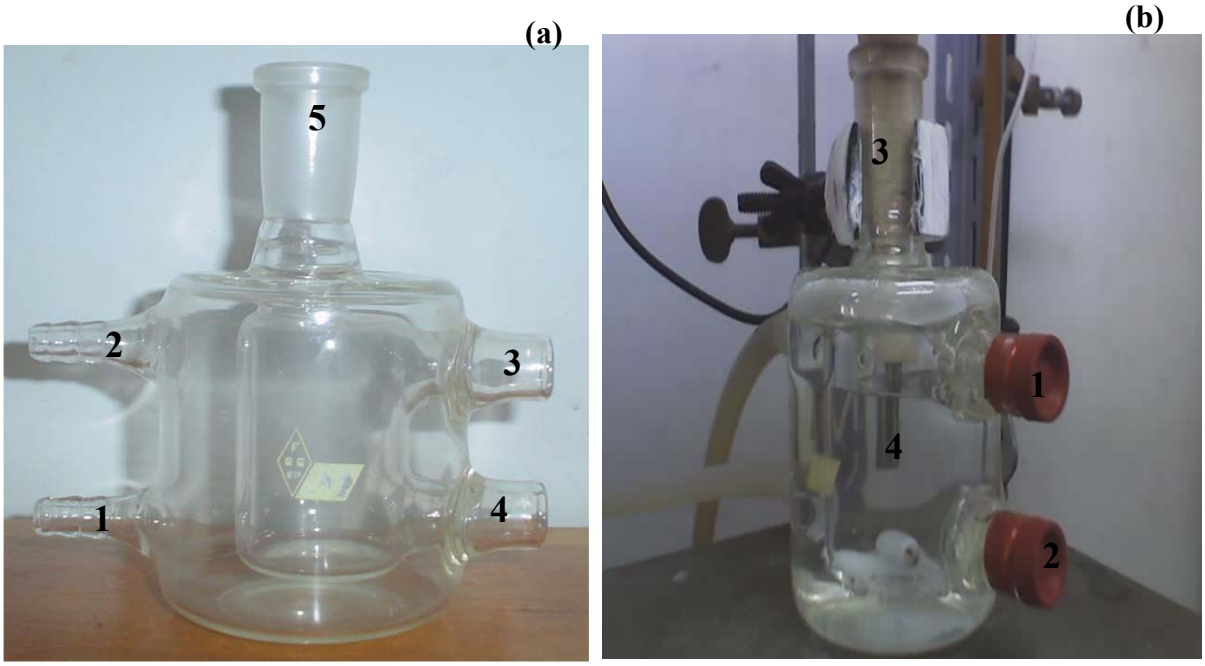

Figura 3.2. **(a)** Foto de uma das células de equilíbrio: 1. entrada de água; 2. saída de água; 3 e 4. pontos de amostragem; 5. Ponto de inserção da rolha e fixação do termopar.
(b) Foto de uma das células de equilíbrio durante o experimento - Em detalhe: (1 e 2) Septos de borracha; (3) rolha de PVC; (4) termopar.

Na parte superior das células, fixaram-se rolhas confeccionadas em PVC, que serviam como sistema de vedação e suporte para o sensor de temperatura (termopar). Para as medidas de temperaturas, utilizaram-se dois indicadores digitais acoplados aos termopares, marca Full gauge do tipo TIC-17 RGT, que foram colocados nas células de equilíbrio. Os termopares foram introduzidos pela parte superior das células, e fixados num ponto em que ficassem no seio da mistura no interior da célula de equilíbrio. Os termopares foram previamente calibrados com o auxílio de um termômetro padrão produzido pela Incoterm modelo 5097 escala de –10 a +100°C com variação decimal de 0,1°C. O aparato e a metodologia utilizada, para a calibração estão descritos em MALAGONI (2006).

Visando encontrar as faixas de tempos de agitação e decantação para os sistemas de trabalho, foram realizados testes preliminares e também experimentos em que se reproduziram dados de solubilidade para os sais NaCl e KCl em etanol puro, obtidos por PINHO & MACEDO (2005). Os valores de solubilidade foram obtidos através da média aritmética de duas medidas de solubilidade dos sais. Os desvios relativos para os dois sistemas testados não ultrapassaram 16,4% e os desvios absolutos não ultrapassaram 0,8%. Os gráficos e tabelas nos quais são mostrados os valores e os respectivos desvios, podem ser conferidos no próximo capítulo.

A Figura 3.3 mostra uma foto em detalhe das células de equilíbrio durante o experimento.

Foto do autor

Figura 3.3. Foto das células de equilíbrio utilizadas.

A Figura 3.5 apresenta uma foto da unidade experimental completa e funcionando durante um experimento.

Foto do autor

Figura 3.4. Foto mostrando a unidade experimental em funcionamento.

3.2. Reagentes químicos empregados

Os reagentes empregados para obtenção dos dados experimentais foram utilizados conforme especificações determinadas pelos fabricantes, sem que houvesse uma purificação adicional. Eles encontram-se relacionados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Especificação dos reagentes utilizados para obtenção dos dados experimentais.

Compostos	Fórmula molecular	Fabricante	Pureza (%)
Cloreto de Potássio	KCl	Vetec	99,0
Cloreto de Sódio	NaCl	Vetec	99,5
Dimetilformamida	C_3H_7NO	Aldrich	99,0
Etanol	C_2H_6O	Isofar	99,5
1-propanol	C_3H_8O	Vetec	99,5
Ácido Benzóico	$C_7H_6\ O_2$	Nuclear	99,9
1,4-dioxano	$C_4H_8O_2$	Aldrich	99,0
Hidróxido de Sódio	NaOH	F Maia Ind & Com	97,0
acetona	C_3H_6O	Neon	99,5
Fenolftaleína		Vetec	

A água utilizada, como solvente (pH = 6, 1) durante os experimentos, foi destilada através de destilador fabricado pela Quimis, modelo G.341.25, e deionizada através de um deionizador contendo resinas trocadoras de íons, fabricado por E.J. Krieger & Cia Ltda, modelo Permution.

3.3. Sistemas estudados

Os eletrólitos, os sais e o ácido estudados neste trabalho, foram empregados em 14 sistemas. Esses sistemas, bem como as condições térmicas a que seriam submetidos foram selecionados, baseando-se em valores que ainda não se dispunham na literatura. Valendo a pena lembrar que a escolha dos intervalos de temperatura foi também influenciada por questões físicas: por exemplo, o banho termostático utilizado só dispunha de aquecimento, o que dificultou o trabalho com temperaturas inferiores a 30°C. Na Tabela 3.2, estão reportados os sistemas e os intervalos de temperatura utilizados neste estudo.

Tabela 3.2. Sistemas estudados neste trabalho.

Sistemas	**Temperaturas de trabalho(°C)**						
NaCl+Etanol	30,0	50,0	75,0				
KCl+Etanol	30,0	50,0	75,0				
NaCl+Propanol+Água	30,0	50,0	75,0				
KCl+Propanol+Água	30,0	50,0	75,0				
NaCl+Propanol	30,0	50,0	75,0	90,0			
KCl+Propanol	30,0	50,0	75,0	90,0			
NaCl+Propanol+Etanol	30,0	50,0	75,0				
KCl+Propanol+Etanol	30,0	50,0	75,0				
NaCl+1,4-Dioxano+Água	30,0		75,0				
KCl+1,4-Dioxano+Água	30,0		75,0				
Ácido Benzóico+Etanol+Água	30,0	40,0	50,0	60,0			
Ácido Benzóico+Propanol+Água	30,0	40,0	50,0	60,0			
Ácido Benzóico+DMF+Água	30,0	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0	70,0
Ácido Benzóico+1,4-Dioxano+Água	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0		

3.4. Preparo das células

Antes de iniciar qualquer experimento as células de equilíbrio eram preparadas da seguinte forma: as células foram lavadas com detergente líquido e solução de sulfocrômica, a seguir, foram enxaguadas sendo que o último enxágüe foi feito com água destilada e deionizada. Logo em seguida, as células foram colocadas em uma estufa de secagem e esterilização da marca Odontobrás, a 150°C, dentro da qual permaneciam por 12 horas. Depois elas eram retiradas e resfriadas à temperatura ambiente do laboratório.

3.5. Experimental

Após procedimento de lavagem, secagem e resfriamento, as células foram vedadas por meio de rolhas previamente projetadas e construídas e em seguida preparadas na capela utilizando-se todos os equipamentos de proteção individual (EPIs) necessários: jaleco, luvas de látex e máscara para se trabalhar com compostos orgânicos voláteis.

Os solventes eram adicionados às células de forma gravimétrica em proporções previamente planejadas. Depois, as células eram conectadas em série por meio de mangueiras de látex e apoiadas sobre os agitadores magnéticos, para então proceder-se à adição do eletrólito no interior da célula já com a mistura de solventes. O eletrólito tinha que ser adicionado numa quantidade suficiente para que mesmo depois do tempo de agitação vigorosa, sobrasse uma pequena quantidade dele no fundo, garantindo máxima entropia e por conseqüência que o equilíbrio sólido-líquido foi atingido.

Quando o eletrólito a ser adicionado era um sal o tempo de agitação era de 1 h e 30 minutos. Já no caso do eletrólito ácido benzóico, o tempo foi de 1 h de agitação intensa. Os tempos de decantação foram de 3 h para os sistemas salinos e de 2 h para os sistemas contendo o ácido.

Para a escolha destas faixas de tempos de agitação e decantação, foram realizados testes preliminares a 323, 15 K, nos quais primeiramente se fixou o tempo de decantação em 1 h e variou – se o tempo de agitação para os solutos de interesse, sal e ácido. Quando a fração mássica do soluto começou a ficar constante com o tempo de agitação, era esse o tempo de agitação que seria adotado. Em seguida, foram realizados experimentos nos quais fixaram – se os tempos de agitação encontrados anteriormente e variaram – se os tempos de decantação, sendo adotado o tempo de agitação no qual a fração mássica do soluto começou a permanecer constante. Os resultados destes experimentos podem ser verificados no próximo capítulo.

Durante os experimentos, os sistemas eram mantidos à temperatura constante, pois as células eram conectadas em série a um banho termostático e o tempo de agitação só passava a ser contado a partir da estabilização da temperatura que estava sendo medida no seio da mistura contida nas células.

Depois de intensa agitação e período de decantação nos experimentos, procedia-se à amostragem, a qual era feita por meio de uma seringa de 10 mL. Lembrando que a amostragem era feita de forma cuidadosa para que não houvesse precipitação de eletrólito dentro da seringa e também para que não fossem amostrados traços de eletrólitos que estavam no fundo da célula. As quantidades amostradas eram de aproximadamente 3 cm^3 para os sistemas salinos e de 10 cm^3 para os sistemas ácidos.

As amostras eram retiradas, os béqueres nos quais elas seriam acondicionadas eram previamente pesados vazios e em seguida pesados cheios, para assim saber-se a quantidade em massa que foi amostrada. A partir de então foram analisadas de formas diferentes.

Para os sistemas salinos, a análise consistia de se saber a massa da amostra depois da completa evaporação do solvente permanecendo dentro do béquer apenas a quantidade de sal que estava solubilizada. Dessa forma, conseguia-se determinar a solubilidade daquele eletrólito naquele solvente ou mistura de solventes. Por outro lado, para os sistemas ácidos a amostra era analisada por meio de titulometria. Para tanto, foi utilizada uma solução de hidróxido de sódio 0,1 M.

A Tabela 3.3 fornece os valores das proporções em massa usadas nas misturas de solventes iniciais em que os dados de solubilidade foram obtidos para as substâncias estudadas.

Tabela 3.3. Proporções em massa usadas nas misturas iniciais de solventes.

Sistemas	Composição(em massa)
NaCl+Etanol	Etanol puro
KCl+Etanol	Etanol puro
NaCl+Propanol+Água	20% Propanol
	40% Propanol
	60% Propanol
	80% Propanol
KCl+Propanol+Água	20% Propanol
	40% Propanol
	60% Propanol
	80% Propanol
NaCl+Propanol	Propanol puro
KCl+Propanol	Propanol puro
NaCl+Propanol+Etanol	20% Etanol
	40% Etanol
	60% Etanol
	80% Etanol
KCl+Propanol+Etanol	20% Etanol
	40% Etanol
	60% Etanol
	80% Etanol
NaCl+1,4-Dioxano+Água	80% 1,4-Dioxano
	85% 1,4-Dioxano
	90%1,4-Dioxano
	95%1,4-Dioxano
KCl+1,4-Dioxano+Água	80% 1,4-Dioxano
	85% 1,4-Dioxano
	90%1,4-Dioxano
	95%1,4-Dioxano
Ácido Benzóico+Etanol+Água	5% Etanol
	7% Etanol
	9% Etanol
Ácido Benzóico+Propanol+Água	3% Propanol
	5% Propanol
	7% Propanol
Ácido Benzóico+DMF+Água	7,7%DMF
	12,6%DMF
Ácido Benzóico+1,4-Dioxano+Água	9,3%1,4-Dioxano
	15%1,4-Dioxano

No próximo capítulo, “Resultados e Discussão”, serão ilustrados, através de Tabelas e Gráficos, os resultados obtidos para os sistemas estudados, o tratamento dos dados experimentais e a discussão dos resultados encontrados. Também serão apresentados ajustes de dois modelos, com seus respectivos parâmetros, aos dados experimentais encontrados.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados para os quatorze sistemas já apresentados no capítulo anterior nas condições de temperatura e composição que também já foram reportadas anteriormente no capítulo 3 desta dissertação. Em primeiro lugar, serão apresentados os testes preliminares, com os quais pôde – se determinar faixas apropriadas para os tempos de agitação e decantação para as misturas de trabalho. Também foram feitos ensaios experimentais com os sistemas etanol (1) + cloreto de sódio e etanol (1) + cloreto de potássio (2) para reprodução de dados já publicados na literatura PINHO & MACEDO (2005). Esta tarefa teve como objetivo validar os tempos de agitação e decantação determinados no testes preliminares.

4.1. Testes preliminares

Com o intuito de se encontrar faixas apropriadas de tempos de agitação e decantação foram realizados alguns experimentos com os sistemas NaCl(1) + etanol(2) e etano(1) + água(2) + ácido benzóico(3), sendo que neste último, a composição de etanol, em massa, na mistura inicial de solventes em base livre de ácido foi de 10%. Nas Tabelas 4.1 e 4.2 estão mostrados os resultados obtidos das solubilidades em função dos tempos de agitação e decantação.

Tabela 4.1. Solubilidades do NaCl e ácido benzóico em frações mássicas (*W*), obtidas nos testes preliminares de agitação.

Sistema: NaCl + etanol					
***W*(sal)**	5,800E-04	6,200E-04	7,000E-04	7,100E-04	7,000E-04
$t_{agitação}$(min)	30	60	90	120	150
Sistema: etanol+água+ácido benzóico					
***W*(ácido)**	9,200E-02	1,010E-01	1,040E-01	1,050E-01	1,030E-01
$t_{agitação}$(min)	30	60	90	120	150

Tabela 4.2. Solubilidades do NaCl e ácido benzóico em frações mássicas (*W*), obtidas nos testes preliminares de decantação.

Sistema: NaCl + etanol						
***W*(sal)**	7,000E-04	6,700E-04	6,500E-04	6,400E-04	6,200E-04	6,300E-04
$t_{decantação}$(h)	1	1,5	2	2,5	3	4
Sistema: etanol+água+ácido benzóico						
***W*(ácido)**	1,330E-01	1,280E-01	1,220E-01	1,200E-01	1,210E-01	1,200E-01
$t_{decantação}$(h)	1	1,5	2	2,5	3	4

Nas Figuras 4.1 e 4.2 estão plotados os resultados obtidos, para os tempos de agitação e decantação respectivamente.

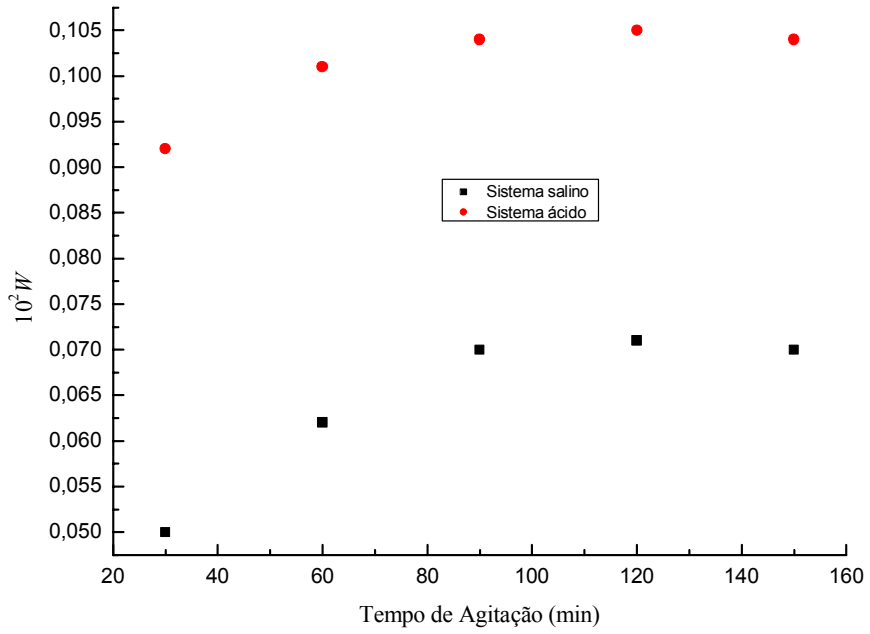

Figura 4.1. Solubilidade do NaCl e ácido benzóico para os sistemas testados em função do tempo de agitação.

Através da Figura 4.1, percebe –se que as frações mássicas para o sal e o ácido começaram a ficar constantes nos tempos de agitação de 90 min e 60 min respectivamente. Dessa forma, foram adotados como tempos de agitação 90 min para os sistemas contendo sais e 60 min para os sistemas contendo ácidos.

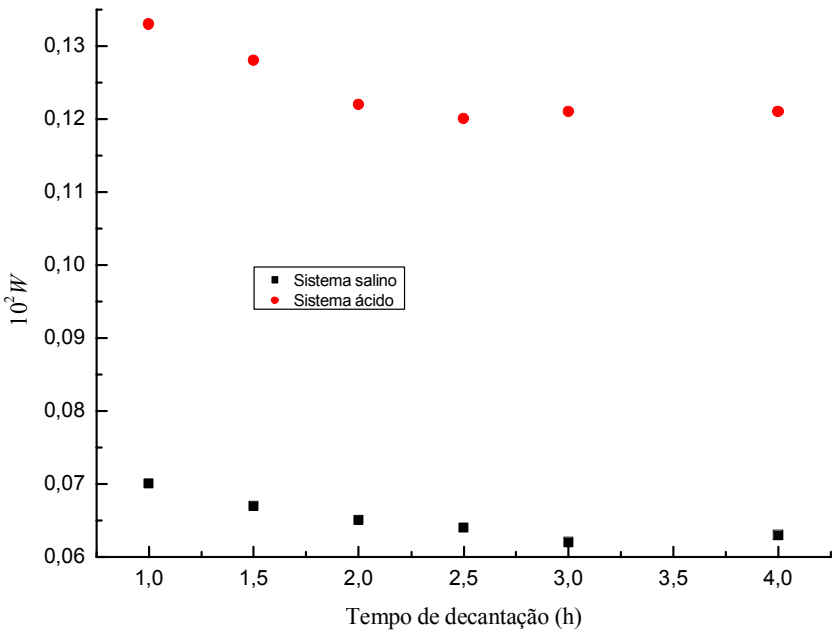

Figura 4.2. Solubilidade do NaCl e ácido benzóico para os sistemas testados em função do tempo de decantação.

Pela Figura 4.2, nota – se que as frações mássicas para o sal e o ácido começaram a ficar constantes a partir dos tempos de decantação de 3 h e 2 h, respectivamente. Sendo, portanto, adotados os valores de 3h de decantação para os sistemas salinos e 2 para os sistemas ácidos.

4.2. Reprodução de dados da literatura

4.2.1. Sistema etanol (1) + cloreto de sódio(2)

A Tabela 4.3 apresenta os dados de solubilidade obtidos para o sistema Etanol (1) + Cloreto de sódio(2), que foi estudado com o intuito de confirmar os tempos de agitação e decantação para a unidade experimental montada. Os valores de solubilidade do sal no álcool foram obtidos em frações mássicas (W_2) nas respectivas temperaturas medidas e em seguida foram comparados com os dados da literatura obtidos por PINHO & MACEDO (2005). Os desvios dos dados desse trabalho com relação aos da literatura também são mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Solubilidade do NaCl, em fração mássica do sal, para o sistema Etanol(1) + NaCl(2) em função da temperatura.

T(K)	$100W_2$ (Este Trabalho)	*T(K)* (Literatura)	$100W_2$ (Literatura)	Desvios relativos(%)
-	-	298,15	5,500E-02	-
304,3	6,340E-02	-		-
323,3	6,429E-02	323,15	6,500E-02	0,0109
347,5	7,768E-02	348,15	7,700E-02	0,0088

4.2.2. Sistema Etanol (1) + Cloreto de Potássio (2)

A Tabela 4.4 apresenta os dados de solubilidade do KCl (2) obtidos para o sistema Etanol (1) + Cloreto de Potássio (2), que também foi estudado para a determinação do tempo de decantação para a unidade experimental montada. Os valores de solubilidade estão expressos em frações mássicas (W_2) nas respectivas temperaturas medidas e mantidas pelo banho termostático e em seguida foram comparados com os dados da literatura obtidos por PINHO & MACEDO (2005). Os desvios obtidos em relação à literatura também estão mostrados na mesma tabela.

Tabela 4.4. Solubilidade do KCl, em fração mássica do sal, para o sistema Etanol(1) + KCl(2) em função da temperatura.

T(K)	$100W_2$ (Este Trabalho)	*T(K)* (Literatura)	$100W_2$ (Literatura)	Desvios relativos(%)
-	-	298,15	3,400E-02	-
304,5	3,954E-02	-	-	-
323,5	3,882E-02	323,15	3,900E-02	0,0047
347,1	4,952E-02	348,15	4,900E-02	0,0106

A Figura 4.1 apresenta os resultados de solubilidade obtidos neste estudo para os sistemas Etanol(1) + NaCl(2) e Etanol(1) + KCl(2) comparados com os dados de solubilidade obtidos da literatura.

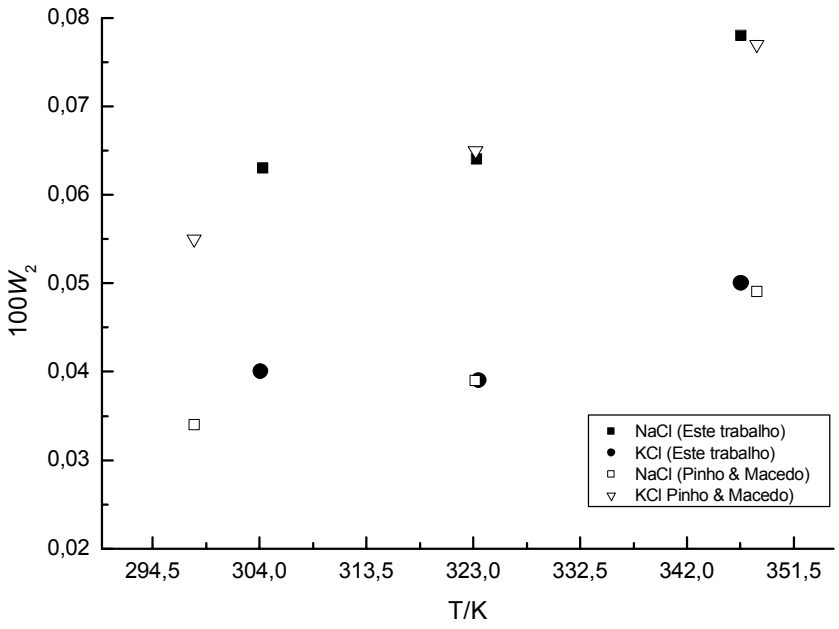

Figura 4.3. Solubilidade do NaCl e KCl em Etanol em função da temperatura.

De acordo com a Figura 4.3 percebe-se que em temperaturas próximas às temperaturas trabalhadas por PINHO & MACEDO, houve boa reprodutibilidade dos dados com desvios relativos razoavelmente baixos. Percebe-se na Figura 4.1, na qual são comparados os dados deste alguns dados deste trabalho com os da literatura, a tendência de a solubilidade da maioria das substâncias em aumentar com o incremento de temperatura. Este comportamento também pode ser observado, por exemplo, em CHIAVONE & RASMUSSEN (1993), QING et al.(2002), APELBLAT et al.(2005) .

4.2.3. Sistemas contendo 1-propanol(1) + cloreto de sódio(2) e 1-propanol(1) + cloreto de potássio(2)

A Tabela 4.5 apresenta os dados de solubilidade obtidos para o sistema 1-propanol(1) + cloreto de sódio(2). Os valores de solubilidade estão expressos em frações mássicas (W_2) e molalidades (m_2) nas respectivas temperaturas dadas.

Tabela 4.5. Solubilidade do NaCl (2), em fração mássica do sal, para o sistema 1-propanol(1) + NaCl(2) em função da temperatura.

T(K)	$100W_2$	10^2*m_2 (mol*kg^{-1})
303,4	1,429E-02	2,442E-01
322,4	2,050E-02	3,505E-01
362,1	5,724E-02	9,790E-01
346,5	2,275E-02	3,890E-01

Na Tabela 4.6 são apresentados os dados de solubilidade do sal obtidos para o sistema 1-propanol(1) + cloreto de potássio (3). Os dados de solubilidade estão expressos em frações mássicas (W_2) e molalidades (m_2) às respectivas temperaturas trabalhadas.

Tabela 4.6. Solubilidade do KCl (3), em fração mássica do sal, para o sistema 1-propanol(1) + KCl(3) em função da temperatura.

T(K)	$100W_3$	10^2*m_3 (mol*kg^{-1})
303,7	6,799E-03	1,162E-01
322,8	8,728E-03	1,492E-01
346,4	1,651E-02	2,822E-01
361,3	2,355E-02	4,027E-01

Na Figura 4.4 são mostrados os dados de solubilidade para os dois sistemas estudados. Para a confecção desta curva, foram empregados os dados de solubilidade em molalidades para os sais.

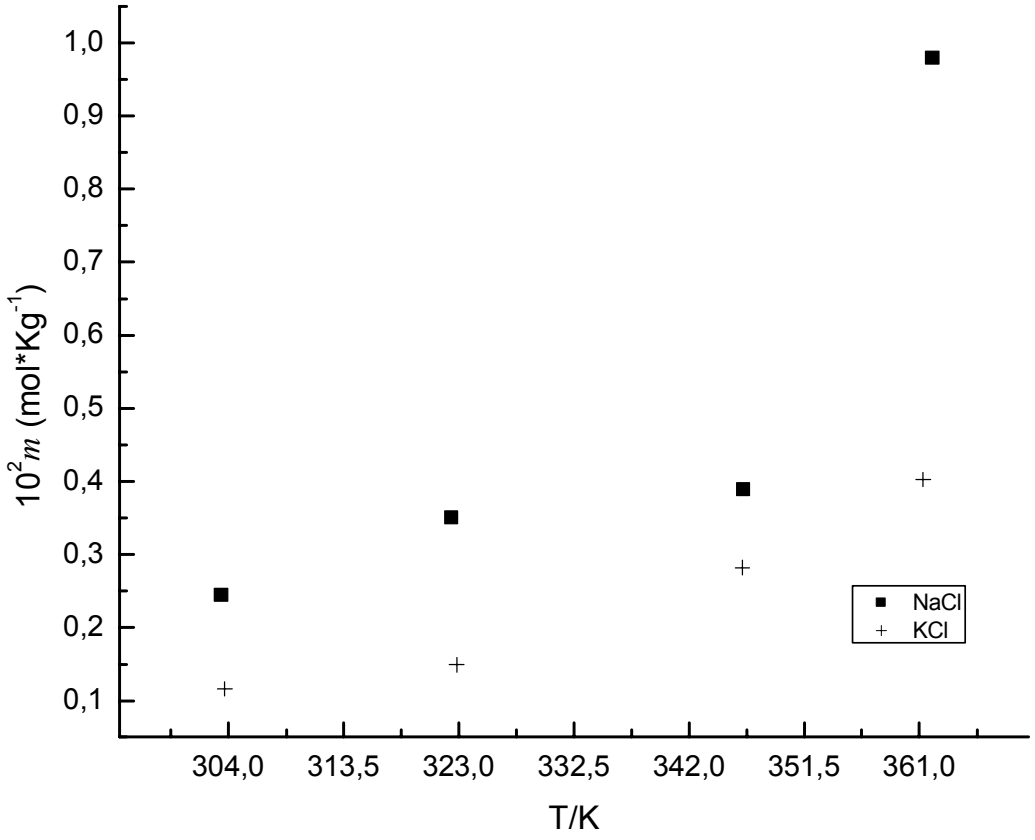

Figura 4.4. Solubilidades obtidas neste trabalho para os sistemas 1-propanol + NaCl e 1-propanol + KCl em função da temperatura.

Através da figura 4.2, pode-se perceber que para os dois sistemas estudados a solubilidade de ambos os sais tende a aumentar com o incremento de temperatura. E ainda, para uma mesma temperatura, o cloreto de sódio tende a solubilizar mais em 1-propanol puro do que o cloreto de potássio.

4.3. - Sistemas ternários

4.3.1. 1-propanol(1) +água(2) + cloreto de sódio(3)

Para o sistema 1-propanol(1) + água(2) + NaCl(3), em todas as temperaturas e composições nas quais este foi avaliado ocorreu a formação de uma segunda fase líquida. Na Tabela 4.7 estão mostrados os dados de solubilidade do cloreto de sódio em frações mássicas (W_3) e em molalidades (m), para as fases aquosa (rica em água) e orgânica (rica em álcool) do sistema em questão. Na mesma tabela encontram – se

reportadas as respectivas frações mássicas iniciais de 1-propanol (2) ($W_{1,12}$) empregadas nos experimentos isotérmicos.

Tabela 4.7. Solubilidades do sal para o sistema 1-propanol(1) + água(2) + NaCl(3), obtidas em cada experimento isotérmico.

$W_{1,12}$(%)	T/K	W_3 (F. Orgânica)	W_3 (F. Aquosa)	F. Org (m)	F. Aq.(m)
79,74	303,9	1,284E-02	2,353E-01	2,223E-01	5,260E+00
60,00		1,213E-02	2,441E-01	2,100E-01	5,520E+00
40,03		1,150E-02	2,393E-01	1,989E-01	5,378E+00
20,00		1,118E-02	2,425E-01	1,932E-01	5,472E+00
79,72	322,8	1,266E-02	2,403E-01	2,193E-01	5,406E+00
59,99		1,209E-02	2,514E-01	2,093E-01	5,739E+00
40,04		1,144E-02	2,508E-01	1,977E-01	5,722E+00
20,01		1,179E-02	2,377E-01	2,040E-01	5,331E+00
79,73	346,3	1,348E-02	2,417E-01	2,336E-01	5,448E+00
59,98		1,470E-02	2,567E-01	2,550E-01	5,903E+00
40,01		1,482E-02	2,562E-01	2,571E-01	5,889E+00
20,00		1,638E-02	2,290E-01	2,824E-01	5,076E+00

Na Figura 4.5, estão mostrados os dados de solubilidade do cloreto de sódio para as duas fases do sistema em questão. Para a confecção destas curvas foram utilizadas as solubilidades do sal em molalidades.

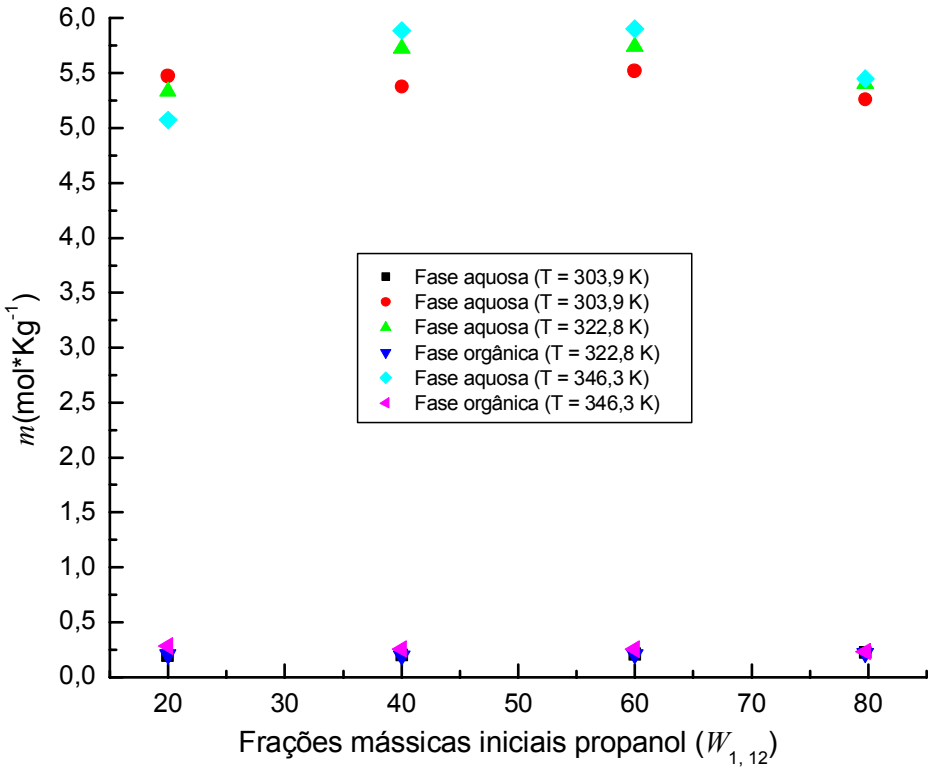

Figura 4.5. Solubilidades obtidas neste trabalho para NaCl(3) no sistema 1-propanol(1) + água (2) + NaCl (3).

Pela Figura 4.5, percebe – se que a solubilidade do cloreto de sódio nas fases aquosa e orgânica fica praticamente constante com o aumento de 1-propanol na composição inicial de solventes livre de sal. Pode – se afirmar também que, a solubilidade tende a ter apenas um leve aumento com o incremento de temperatura. Tal afirmação é comprovada quando fixa – se a composição inicial de 1-propanol e verifica – se, por exemplo, que a curva de solubilidade para a temperatura de 346, 3 K fica acima das outras que estão a temperaturas mais baixas.

Na mistura 1-propanol(1) + NaCl (2) de 304 até 362 K observa-se a solubilidade variar de 0,014 até 0,057. No entanto, para o sistema 1-propanol(1) + água (2) + NaCl (3), avaliado na faixa de temperatura 304 K a 346 K, que está contida dentro da faixa de temperatura em que o sistema 1-propanol(1) + NaCl(2) foi avaliado, a solubilidade ficou numa fração mássica média de 0,014 para a fase rica em 1-propanol (orgânica) e de 0, 24 para a fase rica em água (aquosa).

4.3.2 Sistema 1-propanol(1) + água(2) + cloreto de potássio(3)

Para o sistema 1-propanol(1) + água(2) + KCl(3), em todas as temperaturas e composições nas quais este foi avaliado ocorreu a formação de segunda fase. Na Tabela 4.8 estão mostrados os dados de solubilidade do cloreto de potássio em frações mássicas (W_3) e em molalidades (m), para as fases aquosa e orgânica do sistema em questão. Na mesma tabela encontram – se reportadas as respectivas frações mássicas iniciais de 1-propanol ($W_{1,\,12}$) empregadas nos experimentos isotérmicos.

Tabela 4.8. Solubilidades do sal para o sistema 1-propanol(1) + água (2) + KCl(3).

$W_{1,\,12}$(%)	T/K	W_3 (F. Orgânica)	W_3 (F. Aquosa)	F. Org (m)	F. Aq.(m)
79,98	303,9	1,322E-02	2,328E-01	1,798E-01	4,072E+00
60,05		1,310E-02	2,369E-01	1,782E-01	4,168E+00
40,07		1,248E-02	2,334E-01	1,696E-01	4,086E+00
20,10		1,300E-02	2,341E-01	1,767E-01	4,102E+00
79,98	322,8	1,102E-02	2,667E-01	1,495E-01	4,881E+00
60,04		1,427E-02	2,711E-01	1,942E-01	4,991E+00
40,06		1,212E-02	2,635E-01	1,646E-01	4,803E+00
20,03		1,350E-02	1,535E-01	1,836E-01	4,727E+00
79,97	346,3	1,160E-02	3,016E-01	1,576E-01	5,797E+00
60,04		1,382E-02	2,822E-01	1,658E-01	5,277E+00
40,05		1,214E-02	2,928E-01	1,649E-01	5,558E+00
20,15		1,397E-02	3,025E-01	1,902E-01	5,822E+00

Na Figura 4.6, estão mostrados os dados de solubilidade do cloreto de potássio para as duas fases líquidas do sistema em questão, em função das frações mássicas porcentuais de 1-propanol ($W_{1,\,12}$) na mistura inicial de solventes livre de sal. Foram utilizados os dados de solubilidade do sal em molalidades.

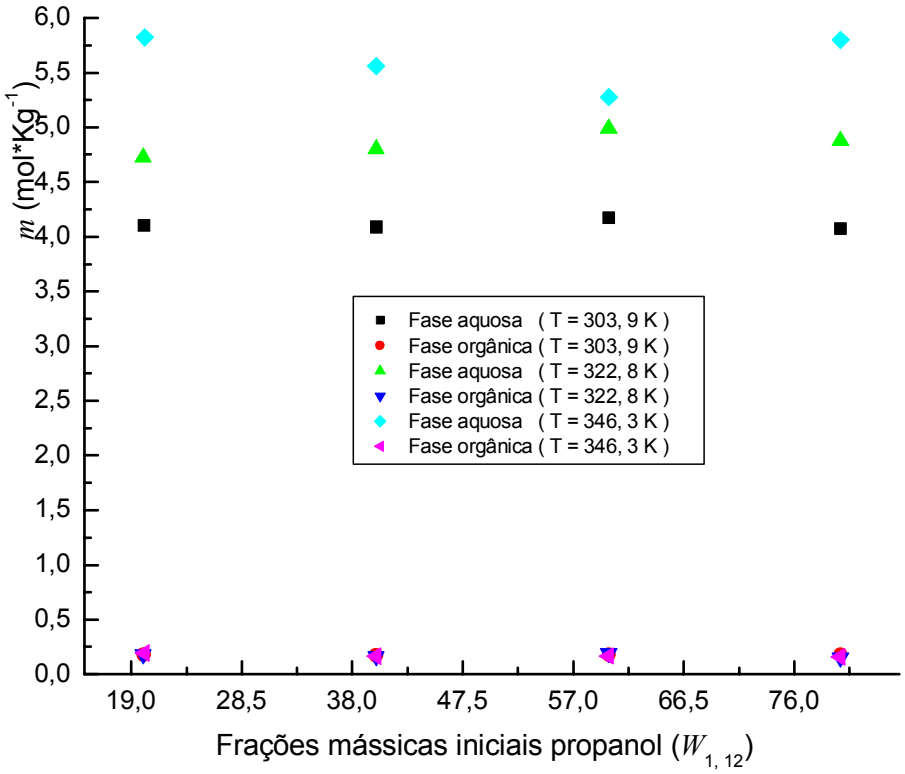

Figura 4.6. Solubilidades obtidas neste trabalho para o sistema 1-propanol(1) + água (2) + KCl (3).

Observando a Figura 4.6, pode – se afirmar que a solubilidade do cloreto de potássio tende a permanecer praticamente constante com o aumento da fração mássica de 1-propanol na mistura inicial de solventes livre de sal. Também neste sistema ficou evidente o efeito mais pronunciado da temperatura aumentando a solubilidade do eletrólito apenas nas fases aquosas, as solubilidades nas fases orgânicas novamente ficaram praticamente constantes.

Para o KCl(3) ocorre o mesmo que no sistema anterior quando comparados os sistemas em que se avaliou a solubilidade do sal no 1-propanol puro e na mistura 1-propanol + água. Ou seja, para o sistema 1-propanol(1) + KCl(2), a solubilidade em fração mássica, variou de 0, 007 até 0, 024, na faixa de temperatura de 304 K a 362 K enquanto que para o sistema 1-propanol(1) + água (2) + KCl (3), a solubilidade a solubilidade ficou numa fração mássica média de 0,014 para a fase rica em 1-propanol (orgânica), nas três composições avaliadas e de 0, 27 para a fase rica em água (aquosa).

4.3.3 Sistema etanol(1) + 1-propanol(2) + cloreto de sódio(3)

O sistema etanol(1) + 1-propanol(2) + cloreto de sódio(3) foi estudado em três temperaturas e seis composições da mistura inicial de etanol e 1-propanol livre de sal. Não houve ocorrência de segunda fase em nenhum dos ensaios experimentais. Na Tabela 4.9 estão mostrados os dados de solubilidade do cloreto de sódio em frações mássicas (W_3) e em molalidades (m_3). Na mesma tabela encontram – se reportadas as respectivas frações mássicas porcentuais iniciais de etanol ($W_{1,\ 12}$) empregadas nos experimentos isotérmicos.

Tabela 4.9. Solubilidades do sal para o sistema etanol(1) + 1-propanol(2) + NaCl(3).

$W_{1,\ 12}$(%)	T/K	$10^2 W_3$	$10^3 m_3$
0,00	303,9	1,476E-02	2,524E+00
20,28		1,285E-02	2,197E+00
40,42		1,562E-02	2,671E+00
60,42		2,448E-02	4,186E+00
80,28		4,677E-02	7,999E+00
100,00		6,379E-02	1,091E+01
0,00	322,9	2,752E-02	4,706E+00
20,19		1,443E-02	2,467E+00
40,03		2,388E-02	4,083E+00
60,43		5,173E-02	8,848E+00
80,22		5,868E-02	1,004E+01
100,00		6,517E-02	1,115E+01
0,00	346,8	5,409E-02	9,252E+00
20,16		2,444E-02	4,747E+00
40,00		2,206E-02	4,661E+00
60,31		3,696E-02	9,262E+00
80,05		4,063E-02	6,949E+00
100,00		7,171E-02	1,227E+01

A Figura 4.7 apresenta as curvas de solubilidade obtidas para o sistema etanol(1) + 1-propanol(2) + NaCl(3), em função das frações mássicas porcentuais de etanol na mistura inicial de solventes livre de sal.

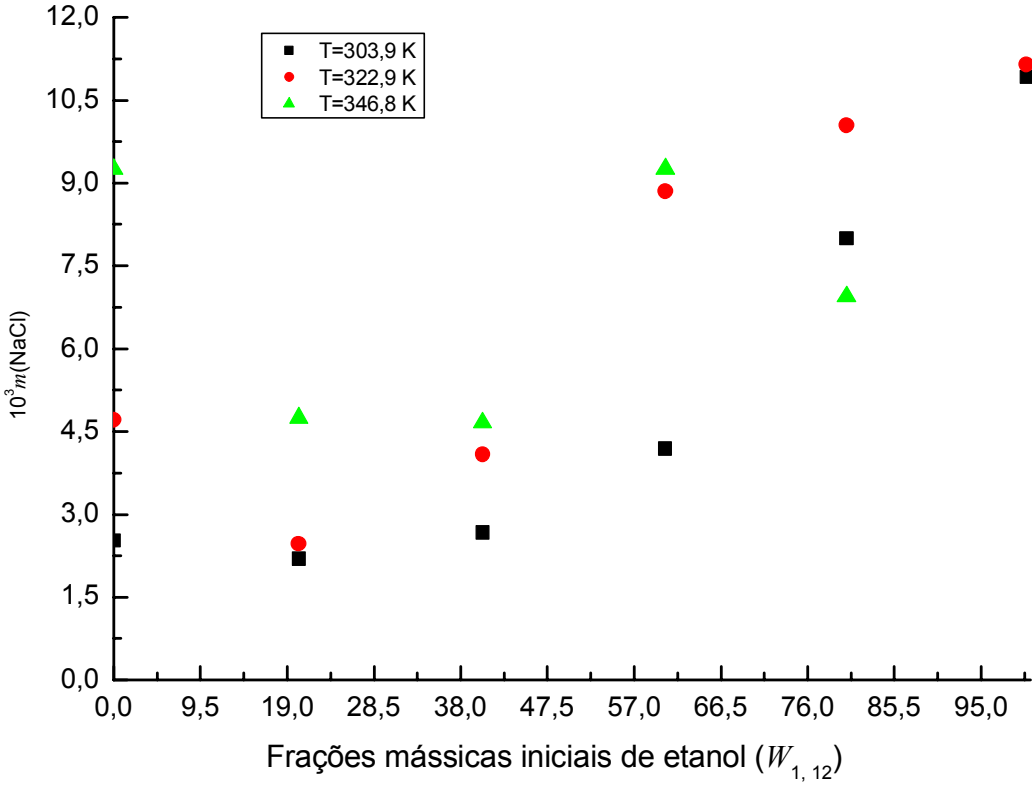

Figura 4.7. Solubilidades obtidas neste trabalho para o sistema etanol(1) + 1-propanol(2) + NaCl (3).

Conforme a Figura 4.7, a solubilidade do cloreto de sódio no sistema etanol(1) + 1-propanol(2) + NaCl(3) variou numa faixa de $2*10^{-3}$ a $12*10^{-3}$ molal. A solubilidade do sal aumentou discretamente com o aumento da fração mássica de etanol na mistura inicial de solventes livre de sal. De certa forma também, percebe-se que a temperaturas mais elevadas (para uma mesma composição inicial de solventes) a solubilidade é maior.

4.3.4 Sistema etanol(1) + 1-propanol(2) + cloreto de potássio(3)

O sistema etanol(1) + 1-propanol(2) + cloreto de potássio(3) foi estudado em três temperaturas e seis composições da mistura inicial de etanol e 1-propanol livre de sal. Não houve ocorrência de segunda fase em nenhum dos ensaios experimentais. Na Tabela 4.10 encontram-se os dados de solubilidade do cloreto de potássio em frações mássicas (W_3) e em molalidades (m_3). Na mesma tabela encontram – se reportadas as

respectivas frações mássicas iniciais de etanol ($W_{1,\ 12}$) empregadas nos experimentos isotérmicos.

Tabela 4.10. Solubilidades do sal para o sistema etanol(1) + 1-propanol(2) + KCl(3).

$W_{1,\ 12}$ (%)	T/K	$10^2 W_3$	$10^6 m_3$
0,00	303,7	7,913E-03	1,061E+00
20,34		1,055E-02	1,414E+00
40,33		1,522E-02	2,040E+00
60,08		2,103E-02	2,820E+00
80,51		2,591E-02	3,474E+00
100,00		2,010E-02	2,695E+00
0,00	322,9	9,261E-03	1,242E+00
20,19		1,118E-02	1,498E+00
40,03		1,502E-02	2,013E+00
60,43		2,231E-02	2,991E+00
80,63		2,743E-02	3,678E+00
100,00		4,650E-02	6,237E+00
0,00	346,8	1,873E-02	2,511E+00
20,16		9,176E-03	1,230E+00
40,07		1,695E-02	2,273E+00
60,38		1,831E-02	2,455E+00
80,05		2,747E-02	3,684E+00
100,00		4,066E-02	5,453E+00

A Figura 4.6 apresenta as curvas de solubilidade obtidas para o sistema etanol(1) + 1-propanol(2) + KCl(3) em função das frações mássicas porcentuais de etanol na mistura inicial livre de sal.

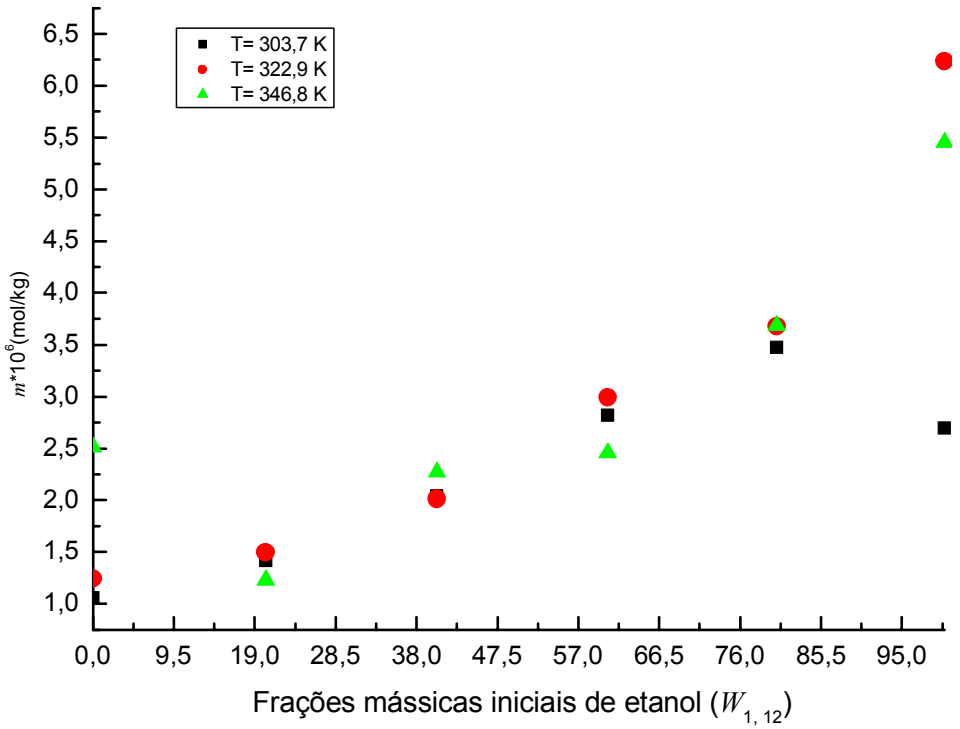

Figura 4.8. Solubilidades obtidas neste trabalho para o sistema etanol(1) + 1-propanol(2) + KCl (3).

De acordo com a Figura 4.8, a solubilidade do cloreto de potássio no sistema etanol(1) + 1-propanol(2) + KCl(3) variou numa faixa de $1{,}0*10^{-6}$ a $6{,}0*10^{-6}$ molal. A solubilidade do sal aumentou com o aumento da fração mássica de etanol na mistura inicial de solventes livre de sal.

4.3.5 Sistema etanol(1) + água(2) + ácido benzóico(3)

O sistema etanol(1) + água(2) + ácido benzóico(3) foi estudado em quatro temperaturas e três composições da mistura inicial de etanol e água livre de sal. Não houve ocorrência de segunda fase em nenhum dos ensaios experimentais. Os dados de solubilidade encontram – se reportados na Tabela 4.11 em frações mássicas (W_3) e em molalidades (m_3). Na mesma tabela encontram – se as respectivas frações mássicas iniciais de etanol ($W_{1,\,12}$) empregadas nos experimentos isotérmicos.

Tabela 4.11. Solubilidades do ácido benzóico para o sistema etanol(1) + água(2) + ácido benzóico(3).

$W_{1,12}$ (%)	T/K	$10^2 W_3$	m_3(mol*Kg^{-1})
5,42		1,825E-01	4,510E+00
6,99	304,0	2,031E-01	4,960E+00
9,92		2,257E-01	5,650E+00
5,40		2,908E-01	7,320E+00
7,10	313,9	3,033E-01	7,660E+00
9,97		3,521E-01	9,160E+00
5,49		3,976E-01	1,006E+01
7,10	323,7	4,917E-01	1,182E+01
9,94		4,775E-01	1,187E+01
5,48		5,389E-01	1,343E+01
6,98	333,6	5,458E-01	1,373E+01
10,00		8,292E-01	2,056E+01

A Figura 4.9 apresenta as curvas de solubilidade obtidas para o sistema etanol(1) + água(2) + ácido benzóico(3) em função da temperatura. Na mesma figura encontram – se também reportados os dados de OLIVEIRA et al (2006). Para a confecção desta figura todos os dados de solubilidade foram empregados em molalidades.

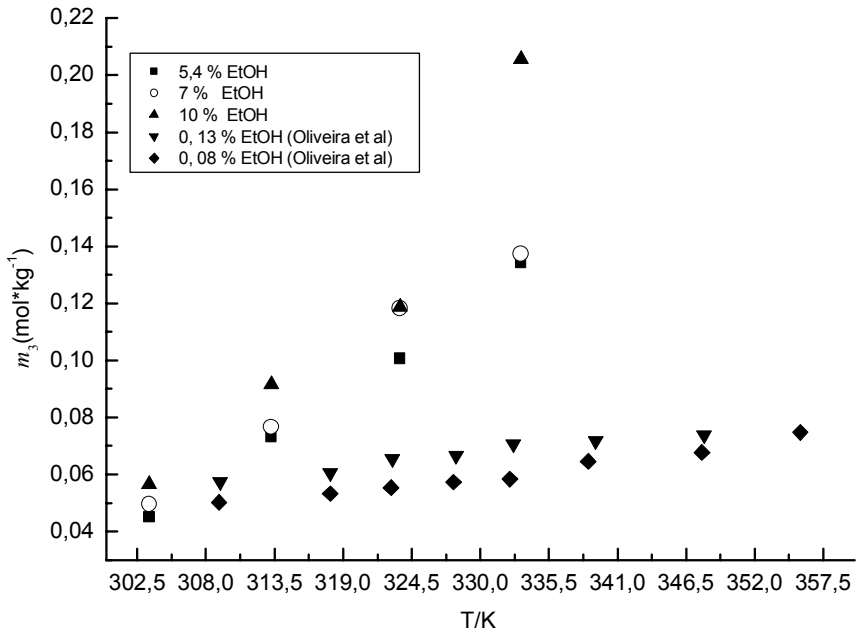

Figura 4.9. Solubilidade do ácido benzóico(3) em etanol(1) + água(2), em função da temperatura.

De acordo com a Figura 4.9, pode – se afirmar que a solubilidade do ácido benzóico tende a ter um pequeno aumento com o incremento de temperatura nos casos em que a composição inicial de etanol é baixa. Isto pode ser verificado nos dados de OLIVEIRA et al (2006) que trabalhou em baixas composições de etanol na mistura inicial livre de ácido benzóico. Já nos casos de composições iniciais de etanol na faixa de 5% a 10%, nota-se que há um grande aumento de solubilidade do ácido benzóico (3) com a temperatura.

4.3.6 Sistema 1-propanol(1) + água(2) + ácido benzóico(3)

O sistema 1-propanol(1) + água(2) + ácido benzóico(3) foi estudado em quatro temperaturas e três composições da mistura inicial de 1-propanol e água livre de sal. Não observou-se formação de segunda fase em nenhum dos experimentos. Os dados de solubilidade encontram – se reportados na Tabela 4.12 em frações mássicas (W_3) e em molalidades (m_3). Na mesma tabela encontram – se as respectivas frações mássicas porcentuais iniciais de 1-propanol ($W_{1,12}$) empregadas nos experimentos isotérmicos.

Tabela 4.12. Solubilidades do ácido benzóico para o sistema 1-propanol(1) + água(2) + ácido benzóico(3).

$W_{1,12}$ (%)	T(K)	$10^2 W_3$	m_3(mol*Kg^{-1})
2,98	303,8	1,763E-01	4,340E-02
5,02	303,7	1,852E-01	4,750E-02
7,05	304,1	2,216E-01	5,460E-02
2,96	313,7	2,315E-01	5,760E-02
5,00	313,5	2,774E-01	6,850E-02
7,00	313,8	3,364E-01	8,330E-02
3,10	323,5	3,465E-01	8,650E-02
5,04	322,8	4,274E-01	1,062E-01
7,10	323,3	5,160E-01	1,288E-01
3,00	333,3	4,756E-01	1,180E-01
5,02	332,5	7,009E-01	1,737E-01
7,04	332,7	8,140E-01	1,985E-01

Na Figura 4.8 estão apresentadas as curvas de solubilidade obtidas para o sistema 1-propanol(1) + água(2) + ácido benzóico(3) em função da temperatura.

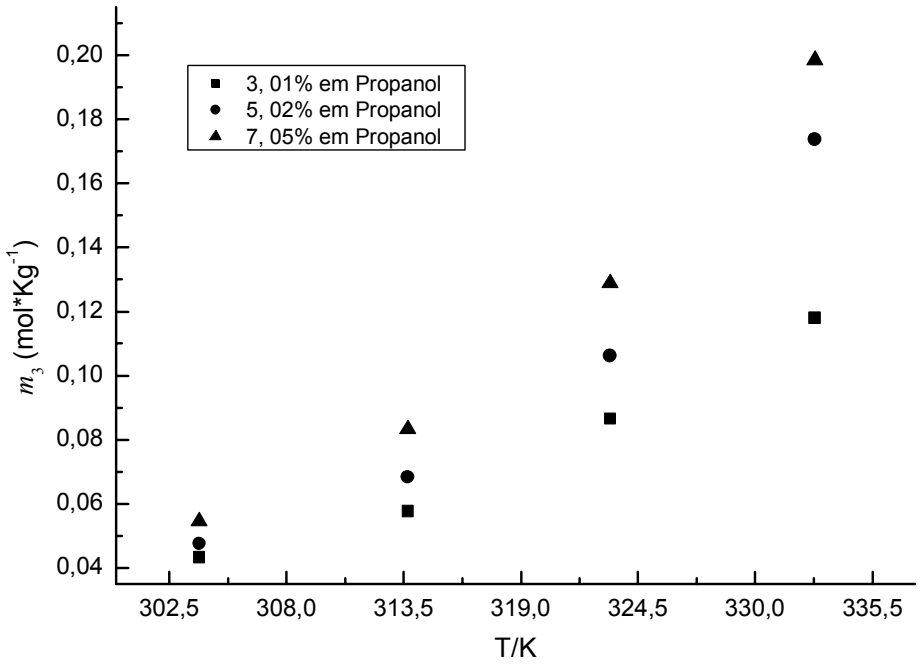

Figura 4.10. Solubilidade do ácido benzóico em misturas contendo 1-propanol(1) + água(2) + ácido benzóico(3), em função da temperatura.

Conforme a Figura 4.10, pode – se afirmar que a solubilidade do ácido benzóico tende a aumentar consideravelmente com o incremento de temperatura. Pode-se também considerar numa temperatura fixa que a solubilidade do ácido benzóico aumenta com o incremento da porcentagem de 1-propanol na mistura inicial de solventes livre de ácido.

4.3.7 Sistema 1, 4 - dioxano(1) + água(2) + cloreto de sódio(3)

O sistema dioxano(1) + água(2) + cloreto de sódio(3) foi estudado a duas temperaturas e a quatro composições em cada temperatura. Os resultados desses ensaios experimentais estão reportados na Tabela 4.13. Na temperatura de 303, 8 K, a composição mássica de 20% de 1,4-dioxano não foi feita devido a um limite físico que não permitiu a repetição do presente ensaio experimental.

Tabela 4.13. Solubilidades do cloreto de sódio(3) para o sistema 1, 4 - dioxano(1) + água(2) + cloreto de sódio(3), obtidas em cada experimento isotérmico.

$W_{1,12}$ (%)	T/K	W_3	m_3(mol*kg^{-1})
5,00	303,8	2,446E-01	5,536E+00
10,78		2,327E-01	5,183E+00
15,00		2,013E-01	4,308E+00
5,01	346,9	2,586E-01	5,961E+00
10,02		2,497E-01	5,690E+00
15,25		2,250E-01	4,962E+00
20,06		2,176E-01	4,755E+00

A Figura 4.11 reporta os dados plotados de solubilidade do cloreto de sódio(3) em molalidades em função das frações mássicas de 1 ,4 – dioxano(1) na mistura inicial livre de sal.

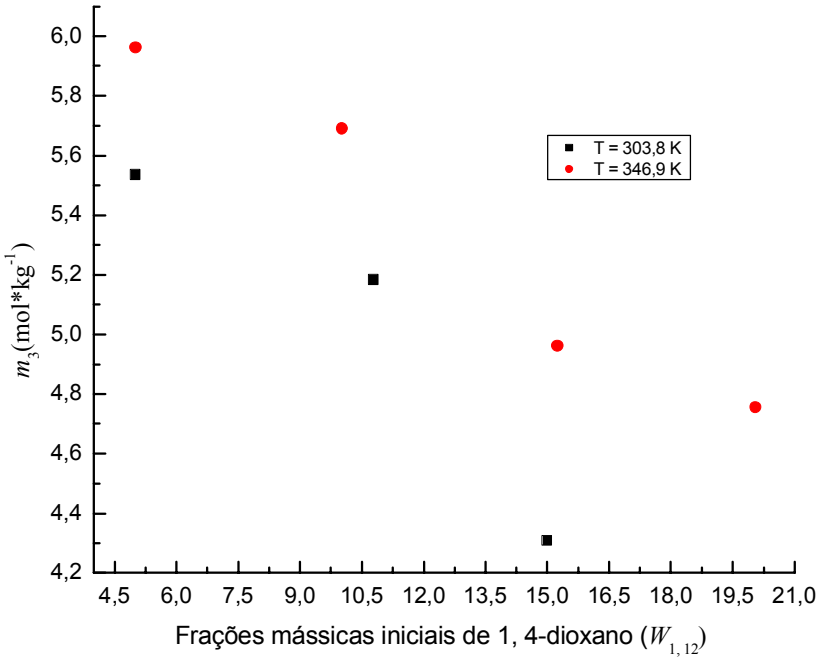

Figura 4.11 Solubilidade do NaCl em misturas contendo 1, 4 - dioxano(1) + água(2) , em função das frações mássicas (%) iniciais de 1,4–dioxano.

Conforme a Figura 4.11, observa – se que a solubilidade do cloreto de sódio(3) tende a diminuir com o aumento da fração mássica de 1, 4 – dioxano(1) na mistura inicial de solventes livre de sal. Pode - se também afirmar que a solubilidade do mesmo sal aumenta com o incremento de temperatura. Tal observação é comprovada quando se fixa a composição inicial de solventes livre de sal. Nota – se que os pontos da curva que estão a uma temperatura maior ficam acima dos pontos que estão a uma temperatura mais baixa.

4.3.8 Sistema 1, 4 - dioxano(1) + água(2) + cloreto de potássio(3)

Para o sistema 1,4-dioxano(1) + água(2) + cloreto de potássio(3) foram feitos ensaios experimentais a duas temperaturas e a quatro composições em cada temperatura. Em nenhum dos experimentos ocorreu formação de segunda fase. Os resultados desses ensaios experimentais estão mostrados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14. Solubilidades do cloreto de potássio(3) para o sistema 1, 4 - dioxano(1) + água(2) + cloreto de potássio(3).

$W_{1,12}$ (%)	T/K	W_3	m_3(mol*kg^{-1})
5,00	303,8	2,494E-01	4,454E+00
10,17		2,362E-01	4,146E+00
15,03		2,121E-01	3,607E+00
19,96		1,862E-01	3,067E+00
5,23	347,1	3,071E-01	5,942E+00
10,01		2,862E-01	5,375E+00
15,32		2,730E-01	5,034E+00
20,41		2,561E-01	4,615E+00

Para se ter uma melhor idéia a respeito da tendência dos dados de solubilidade, estes se encontram plotados na Figura 4.12 em molalidades como função da fração mássica de 1, 4 – dioxano(1) na mistura inicial livre de sal.

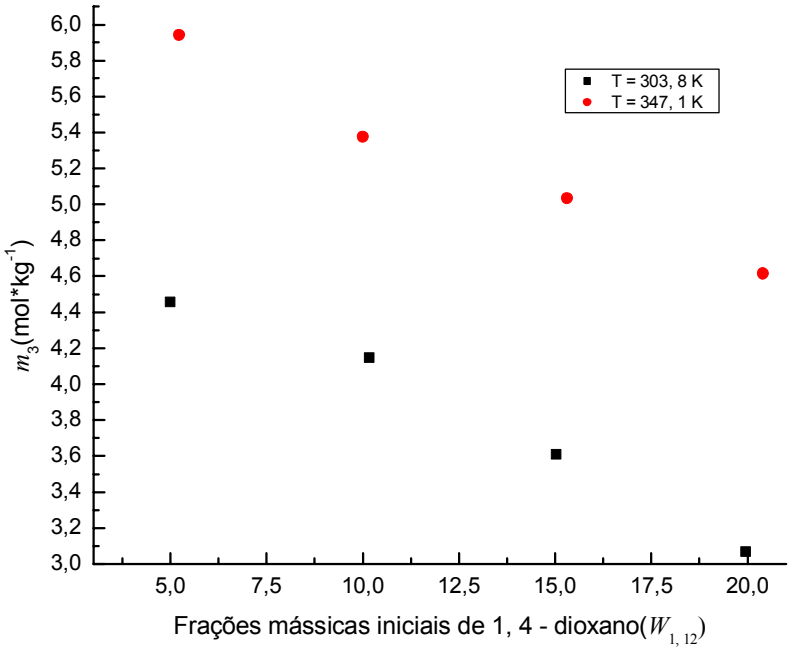

Figura 4.12 Solubilidade do cloreto de potássio(3) em misturas 1, 4 – dioxano(1) + água(2), em função das frações mássicas iniciais (%) de 1,4-dioxano (1).

De acordo com a Figura 4.12, pode – se afirmar que o sistema 1, 4 - dioxano(1) + água(2) + cloreto potássio(3) se comporta como o sistema anterior. A solubilidade do cloreto de sódio(3) tende a diminuir com o aumento da fração mássica de 1, 4 – dioxano(1) na mistura inicial de solventes livre de sal, assim como a solubilidade do cloreto de sódio. Outro comportamento semelhante ao do sistema anterior é a tendência de aumento da solubilidade do cloreto de potássio com o incremento de temperatura. Tal observação é comprovada, assim como no sistema anterior, fixando – se a composição inicial de 1, 4 – dioxano(1) e observando que os pontos vermelhos, que estão acima, foram obtidos a aproximadamente 348 K enquanto os pretos, que estão abaixo, foram obtidos a 303 K aproximadamente.

4.3.9 Sistema 1, 4 - dioxano(1) + água(2) + ácido benzóico(3)

O sistema 1, 4 – dioxano(1) + água(2) + ácido benzóico(3) foi avaliado em duas composições distintas (9, 2% e 14, 7% ambas em massa de 1, 4 – dioxano na mistura inicial de solventes livre de ácido) e em cinco temperaturas (303, 15 K; 313, 15 K; 323, 15 K; 333,15 K e 343,15 K). Houve ocorrência de segunda fase apenas na composição de 14, 2% em massa de 1, 4 – dioxano na mistura inicial de solventes, na

temperatura de 343, 15K, sendo o dados desse ponto referente apenas à fase rica em água. Na Tabela 4.15 estão reportados os dados de solubilidade do ácido benzóico(3) em frações mássicas (W_3) e em molalidades (m_3), bem como as temperaturas e as respectivas médias das frações mássicas iniciais de 1, 4 – dioxano(1) na mistura inicial de solventes livre de ácido.

Tabela 4.15. Solubilidades do ácido benzóico(3) para o sistema 1, 4 - dioxano(1) + água(2) + ácido benzóico(3).

$W_{1,12}$ (%)	T/K	W_3	m_3(mol*kg^{-1})
9,20	304,0	9,001E-01	7,378E-02
	313,8	9,240E-01	9,951E-02
	323,7	9,540E-01	1,697E-01
	332,9	9,643E-01	2,213E-01
	342,7	9,762E-01	3,354E-01
14,70	304,4	9,356E-01	1,190E-01
	313,9	9,549E-01	1,733E-01
	323,1	9,691E-01	2,565E-01
	332,6	9,830E-01	4,724E-01
	342,8	9,869E-01	6,189E-01

Na Figura 4.13 encontram – se plotados os dados de solubilidade desse trabalho em molalidades em função das temperaturas. Na mesma figura encontram – se plotados também os dados de OLIVEIRA et al (2006).

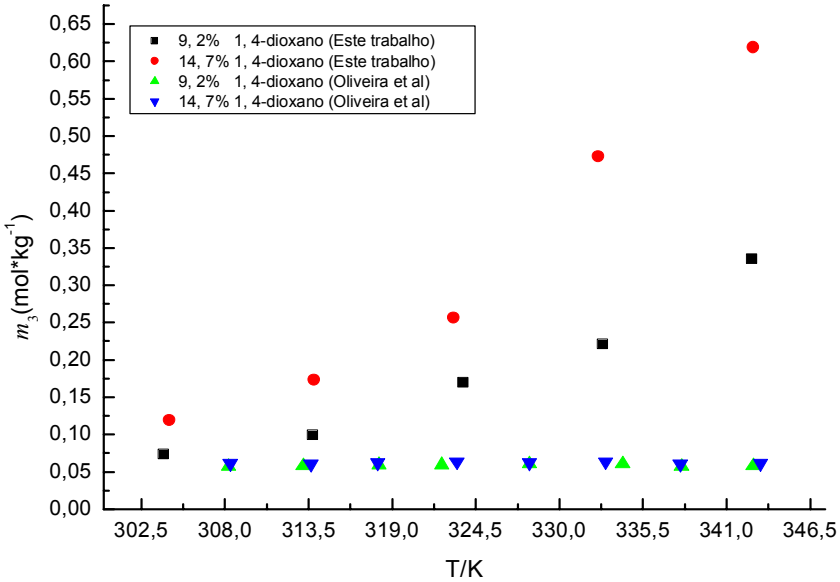

Figura 4.13 Solubilidade do ácido benzóico em misturas 1, 4 – dioxano(1) + água(2), em função da temperatura.

Conforme a Figura 4.13 nota – se pelos dados deste trabalho que há uma tendência de a solubilidade do ácido benzóico(3) aumentar com o incremento de temperatura. Também nota - se que a solubilidade do ácido benzóico(3) também aumenta com o aumento da fração mássica de 1, 4 – dioxano(1) na mistura inicial de solventes. Isto pode ser comprovado fixando – se uma temperatura e observando – se que a curva de solubilidade na qual a fração mássica de 1, 4 – dioxano(1) na mistura inicial de solventes apresenta os maiores valores de solubilidade.

Comparando – se os dados de OLIVEIRA et al (2006) com os do presente trabalho nota – se que os dados de Oliveira permaneceram praticamente constantes com o aumento de temperatura. Tal fato pode ser explicado provavelmente por tempo de agitação ou o quão efetiva foi a agitação adotada por Oliveira.

4.3.10 Sistema dimetilformamida(1) + água(2) + ácido benzóico(3)

O sistema dimetilformamida(1) + água(2) + ácido benzóico(3) foi avaliado em duas composições distintas, ambas em massa de dimetilformamida na mistura inicial de solventes livre de ácido e em cinco temperaturas. Houve ocorrência de segunda fase apenas na composição de 12, 6% em massa de dimetilformamida na mistura inicial de

solventes, na temperatura de 343, 15K, sendo o dados desse ponto referentes apenas à fase rica em água. Na Tabela 4.14 estão reportados os dados de solubilidade do ácido benzóico(3) em frações mássicas (W_3) e em molalidades (m_3), bem como as temperaturas e as respectivas médias das frações mássicas iniciais de dimetilformamida(1) na mistura inicial de solventes livre de ácido.

Tabela 4.16. Solubilidades do ácido benzóico(3) para o sistema dimetilformamida(1) + água(2) + ácido benzóico(3).

$W_{1,12}$(%)	T/K	W_3	m_3(mol*kg^{-1})
7,80	304,0	8,384E-01	4,249E-02
	313,9	9,418E-03	7,786E-02
	318,8	1,504E-02	1,250E-01
	323,4	1,177E-02	9,755E-02
	328,6	2,199E-02	1,841E-01
	333,25	2,627E-02	2,209E-01
	343,5	3,404E-02	2,886E-01
12,6	304,4	1,059E-02	8,763E-02
	314,1	1,342E-02	1,114E-01
	318,8	2,063E-02	1,725E-01
	323,55	2,155E-02	1,804E-01
	329,05	3,469E-02	2,943E-01
	333,75	4,674E-02	4,015E-01
	343,65	8,087E-02	7,205E-01

Para uma melhor visualização da tendência dos dados de solubilidade obtidos no presente estudo, estão plotados na Figura 4.14 as molalidades obtidas em função das respectivas temperaturas. Na mesma figura estão reportados os dados de solubilidade obtidos por OLIVEIRA et al (2006) para o mesmo sistema.

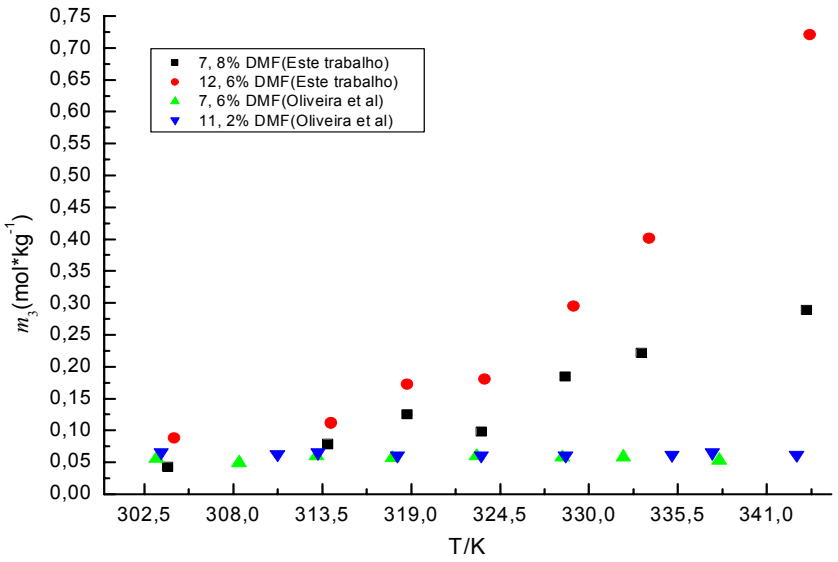

Figura 4.14 Solubilidade do ácido benzóico(3) em misturas contendo dimetilformamida(1) + água(2) + ácido benzóico(3), em função da temperatura.

Examinando a Figura 4.14, observa – se nos dados do presente trabalho uma tendência de a solubilidade do ácido benzóico(3) aumentar com o incremento de temperatura. Isto pode ser comprovado se for fixando – se uma composição da mistura inicial de solventes e observando que a curva descrita pelos pontos vermelhos que estão a uma temperatura mais alta se encontra acima da curva descrita pelos pontos pretos que estão a uma temperatura mais baixa.

Comparando – se os dados de OLIVEIRA et al.(2006) com os do presente trabalho nota – se que os dados de Oliveira permaneceram praticamente constantes com o aumento de temperatura, assim como na comparação anterior. Tal fato também poderia ser explicado por tempo de agitação e o quão efetiva foi a agitação adotada por Oliveira.

4.4. Ajustes Computacionais

4.4.1. Ajuste de dados de solubilidade através do uso de equações empíricas

A fim de verificar a possibilidade da correlação dos dados de solubilidade, a partir de modelos utilizados frequentemente na literatura (APELBLAT, 2005; MALAGONI, 2006; YAWS, 1993; HEIDMAN, 1985) para correlacionar dados de solubilidade em função da temperatura, foram utilizados dois modelos racionais empregados. Estes modelos, que foram utilizados por HEIDMAN et al.(1985) e YAWS et al.(1993), foram modificados e adequados para o ajuste aos dados deste trabalho. Os modelos modificados de HEIDMAN et al. (1985) e YAWS et al. (1993), são respectivamente:

$$\ln m = A + \frac{B}{T} + C \ln T \qquad \textbf{(4.1)}$$

$$\log m = A' + \frac{B'}{T} + \frac{C'}{T^2} \qquad \textbf{(4.2)}$$

sendo que:

m = molalidade do eletrólito na solução;
T = Temperatura, em Kelvin, da mistura líquida em equilíbrio com a fase sólida.

Somente para os sistemas NaCl(1) + Etanol(2) e KCl(1) + Etanol(2) as duas equações foram empregadas em frações mássicas ao invés de molalidades, para respeitar a nomenclatura já abordada neste trabalho. Dessa forma fica:

$$\ln W = A + \frac{B}{T} + C \ln T \qquad \textbf{(4.3)}$$

$$\log W = A' + \frac{B'}{T} + \frac{C'}{T^2} \qquad \textbf{(4.4)}$$

sendo que:
W = Fração mássica do eletrólito na solução;
T = Temperatura, em Kelvin, da mistura líquida em equilíbrio com a fase sólida.

Observa-se pelas Equações 4.1 - 4.4, que tratam-se de ajustes a três parâmetros, portanto, via de regra seriam necessários pelo menos três pontos experimentais do tipo (*m,T*) para obtenção dos parâmetros. Considerando-se que, neste trabalho, foram determinados, experimentalmente, no mínimo três valores de solubilidade em função da temperatura, foi possível correlacionar os resultados e avaliar a performance de cada um dos ajustes. Os ajustes só foram feitos para os sistemas em que não houve formação de uma segunda fase líquida, pois os modelos não prevêem formação de uma segunda fase.

Na obtenção destes parâmetros foi utilizada a função *Statistics[Nonlinearfit]* do software Maple 9.5.

4.4.2. Resultados dos ajustes dos dados de solubilidade através do uso de equações empíricas.

A Tabela 4.17 contém os valores dos parâmetros ajustados para os sistemas avaliados.

Tabela 4.17. Parâmetros dos modelos empregados.

Sistemas	Composição da mistura de solventes (% em massa)	Parâmetros da Eq. (4.1)			Parâmetros da Eq. (4.2)		
		A	B	C	A'	B'	C'
NaCl+Etanol	Etanol puro	-260,267	11911,455	38,189	7,767	-5596,502	872866,251
KCl+Etanol	Etanol puro	-421,500	19559,357	61,911	12,782	-8964,310	1415206,971
NaCl+1-propanol	1-propanol puro	-1070,094	49795,017	157,493	35,114	-23858,933	3770917,925
KCl+1-propanol	1-propanol puro	-237,998	9168,158	35,165	8,467	-6324,532	867490,118
Ácido Benzóico Etanol+Água	5% Etanol	402,645	-22124,596	-58,233	-9,018	6615,872	-1300263,523
	7% Etanol	1155,535	-57688,072	-169,466	-32,790	21840,076	-3732354,104
	9% Etanol	-805,401	34214,000	120,698	30,885	-18467,392	2646519,206
Ácido Benzóico 1-propanol+Água	3% 1-propanol	-98,601	1499,128	15,832	7,303	-3843,479	366895,435
	5% 1-propanol	-619,859	25111,865	93,442	25,666	-14999,846	2065920,958
	7% 1-propanol	-254,923	7979,833	39,489	13,919	-7494,883	875092,817
Ácido Benzóico DMF+Água	7,7%DMF	759,577	-40863,034	-109,921	-16,365	12288,556	-2353213,270
	12,6%DMF	-513,550	19249,454	78,294	25,227	-14120,304	1856563,962
Ácido Benzóico 1,4-Dioxano+Água	9,3%1,4-Dioxano	-129,537	2556,765	20,727	9,266	-4710,049	469920,258
	15%1,4-Dioxano	507,181	-28520,763	-72,715	-9,160	7738,199	-1599982,217

Substituindo-se as temperaturas experimentais lidas no termopar da célula de equilíbrio, apresentadas e os parâmetros apresentados na Tabela 4.17 para cada sistema estudado, nas Equações 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 obtém-se a solubilidade de cada eletrólito na mistura de solventes ou no solvente puro. A seguir são apresentados gráficos e tabelas contendo os ajustes feitos, no software Maple 9.5, usando as equações 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 e os dados experimentais deste trabalho, juntamente com os desvios relativos calculados pelas Equações 4.5 e 4.6.

$$D.R1. = \frac{\left| m^{Sat} - m^{Eq1} \right|}{m^{Sat}} x100\% \qquad \textbf{(4.5)}$$

$$D.R2. = \frac{\left| m^{Sat} - m^{Eq2} \right|}{m^{Sat}} x100\% \qquad \textbf{(4.6)}$$

sendo que:

D.R1. : desvio relativo (%) entre a molalidade obtida nos experimentos deste trabalho e a molalidade obtida pelo ajuste 1;

D.R2. : desvio relativo (%) entre a molalidade obtida nos experimentos deste trabalho e a molalidade obtida pelo ajuste 2;

m_1^{Sat}: molalidade do soluto na fase líquida obtida experimentalmente;

$m_1^{Eq\,1}$: molalidade do soluto na fase líquida obtida pelo ajuste 1 (Equação 4.1);

$m_1^{Eq\,2}$: molalidade do soluto na fase líquida obtida pelo ajuste 2 (Equação 4.2).

Na Tabela 4.16, são apresentados os resultados obtidos, dos referidos ajustes para os sistemas NaCl(1)+etanol(2) e KCl(1)+etanol(2).

Tabela 4.18. Resultados dos ajustes para os sistemas NaCl+Etanol e KCl+Etanol.

Sistemas	**Este trabalho**		**Ajuste 1**		**Ajuste 2**	
	T(K)	$W_{Eletrólito}$	$W_{Eletrólito}^{Eq1}$	D.R1.(%)	$W_{Eletrólito}^{Eq2}$	D.R2.(%)
NaCl+Etanol	304,3	6,340E-02	6,340E-02	0,00	6,340E-02	0,00
	323,3	6,429E-02	6,420E-02	0,00	6,420E-02	0,14
	347,5	7,768E-02	7,770E-02	0,00	7,770E-02	0,00
KCl+Etanol	304,5	3,954E-02	3,950E-02	0,00	3,950E-02	0,11
	323,5	3,882E-02	3,882E-02	0,00	3,882E-02	0,00
	347,1	4,952E-02	4,952E-02	0,00	4,952E-02	0,00

A Figura 4.15 apresenta o comportamento dos dois modelos, com os dados experimentais para os sistemas NaCl(1)+etanol(2) e KCl(1)+etanol(2), obtidos neste trabalho.

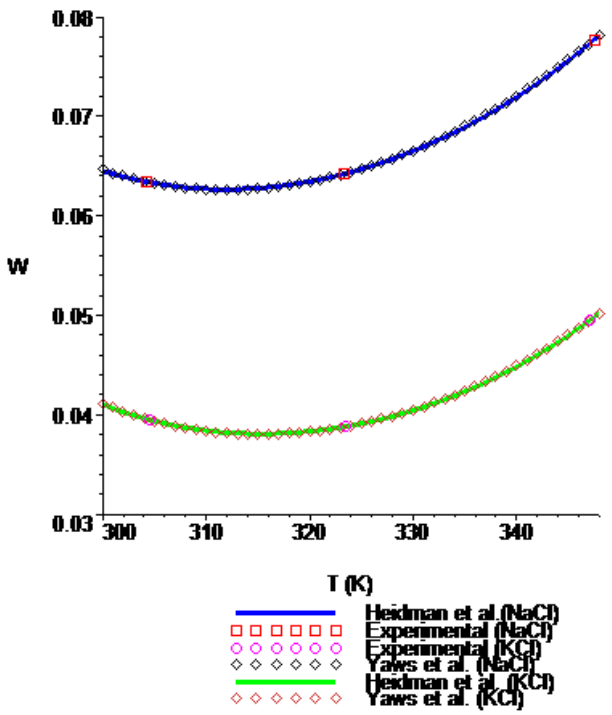

Figura 4.15 Solubilidade do NaCl(1) e KCl(1)em função da temperatura para o sistema sal(1) + etanol(2).

De acordo com a Figura 4.15, nota-se que, para os dois modelos e para os dois sistemas estudados houve um ótimo ajuste aos dados experimentais, sendo neste caso indiferente a utilização do modelo de HEIDMAN et al.(1985) ou o de YAWS et al.(1993) para a correlação dos dados experimentais obtidos em laboratório. Para uma melhor visualização da precisão dos dois ajustes, pode-se ver na Tabela 4.18 que os desvios relativos, foram nulos nos dois ajustes, pois se reduziram a resolução de dois sistemas determinados com grau de liberdade igual a zero.

Na Tabela 4.19, são apresentados os resultados obtidos, dos ajustes para os sistemas NaCl(1)+1-propanol(2) e KCl(1)+1-propanol(2).

Tabela 4.19. Resultados dos ajustes para os sistemas NaCl(1)+1-propanol(2) e KCl(1)+1-propanol(2).

Sistemas	Este trabalho		Ajuste 1		Ajuste 2	
	T(K)	$m_{Eletrólito}$	$m_{Eletrólito}^{Eq1}$	D.R1.	$m_{Eletrólito}^{Eq2}$	D.R2.
NaCl 1-propanol	303,4	2,442E-03	2,762E-03	13,09	2,756E-03	12,84
	322,4	3,505E-03	2,484E-03	29,13	2,446E-03	30,21
	362,1	9,790E-03	9,636E-03	1,58	9,620E-03	1,74
	346,5	3,890E-03	4,577E-03	17,66	4,620E-03	18,74
KCl 1-propanol	303,7	1,162E-03	1,111E-03	4,41	1,116E-03	3,97
	322,8	1,492E-03	1,590E-03	6,58	1,584E-03	6,18
	346,4	2,822E-03	2,746E-03	2,69	2,748E-03	2,65
	361,3	4,027E-03	4,054E-03	0,66	4,054E-03	0,67

A Figura 4.16 apresenta o comportamento dos dois modelos, com os dados experimentais para os sistemas NaCl(1)+1-propanol(1) e KCl(1)+1-propanol(2) obtidos neste trabalho.

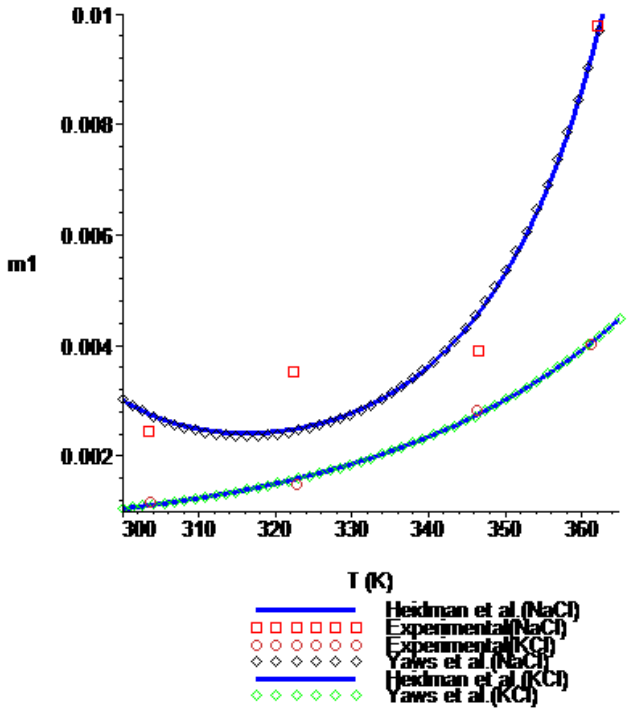

Figura 4.16 Solubilidade do NaCl e KCl em função da temperatura para os sistemas NaCl(1) + 1-propanol(2) e KCl(1) + 1-propanol(2).

De acordo com a Figura 4.16, nota-se que, para o KCl houve um bom ajuste aos dados experimentais, sendo neste caso indiferente a utilização do modelo de HEIDMAN et al.(1985) ou o de YAWS et al.(1993) para a correlação dos dados experimentais obtidos para este sal. Para o NaCl, os dois ajustes apresentaram desvios relativos bem maiores que os desvios apresentados pelo KCl, verificando que nenhum dos ajustes foi satisfatório para este soluto. Sendo possível notar na Tabela 4.19, para o NaCl, desvios médios de 12, 29% para o ajuste 1 e 12, 71% para o ajuste 2. Já para o KCl, os ajustes 1 e 2 apresentaram desvios médios de 2, 87% e 2,69% respectivamente, evidenciando o quão melhores foram os ajustes para o soluto KCl.

Na Tabela 4.20, estão apresentados os resultados obtidos, dos ajustes para o sistema etanol(1)+água(2)+ácido benzóico(3), nas composições de 5%, 7% e 9%, respectivamente.

Tabela 4.20. Resultados dos ajustes para o sistema etanol(1)+água(2)+ácido benzóico(3).

Sistema	Este trabalho		Ajuste 1		Ajuste 2	
	T(K)	$m_{Eletrólito}$	$m_{Eletrólito}^{Eq1}$	D.R1.	$m_{Eletrólito}^{Eq2}$	D.R2.
Composição inicial da mistura de solventes em massa de 5% em etanol						
Ácido Benzóico Etanol+Água	303,5	4,510E-02	4,621E-02	2,46	4,616E-02	2,35
	313,3	7,320E-02	7,101E-02	2,99	7,107E-02	2,91
	323,6	1,006E-01	1,022E-01	1,59	1,022E-01	1,58
	333,3	1,343E-01	1,339E-01	0,33	1,339E-01	0,33
Composição inicial da mistura de solventes em massa de 7% em etanol						
Ácido Benzóico Etanol+Água	304,2	4,960E-02	4,699E-02	5,26	4,698E-02	5,29
	314,1	7,660E-02	8,143E-02	6,31	8,155E-02	6,46
	323,6	1,182E-01	1,147E-01	2,99	1,145E-01	3,14
	333,7	1,373E-01	1,383E-01	0,71	1,383E-01	0,76
Composição inicial da mistura de solventes em massa de 9% em etanol						
Ácido Benzóico Etanol+Água	304,3	5,650E-02	5,999E-02	6,17	5,994E-02	6,10
	314,4	9,160E-02	8,337E-02	8,99	8,328E-02	9,08
	323,9	1,187E-01	1,245E-01	4,90	1,247E-01	5,04
	333,7	2,056E-01	2,044E-01	0,59	2,043E-01	0,62

As Figuras 4.17, 4.18 e 4.19 apresentam o comportamento dos dois modelos, juntamente com os dados experimentais para o sistema etanol(1)+água(2)+ácido benzóico(3), respectivamente nas composições iniciais da mistura de solventes de 5%, 7% e 9% em massa de etanol, obtidos neste trabalho.

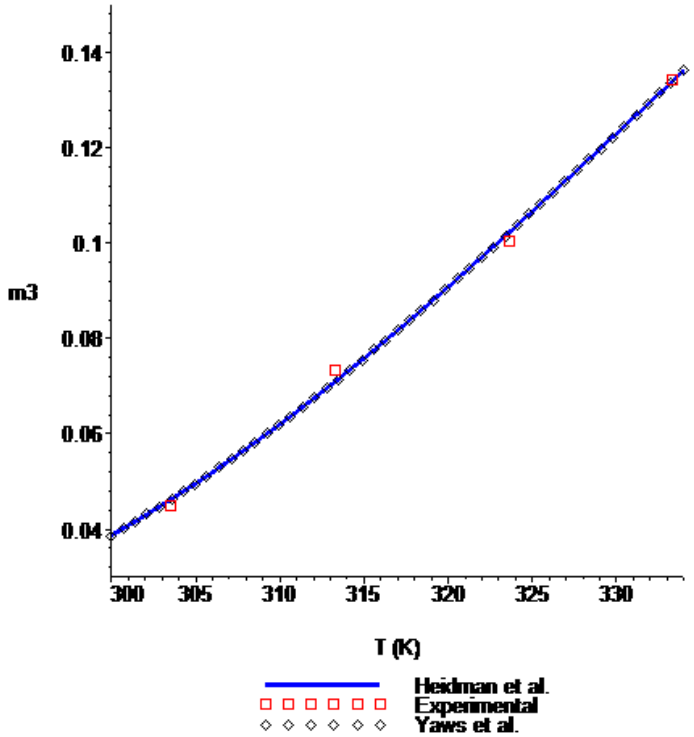

Figura 4.17. Solubilidade em função da temperatura para o sistema etanol(1)+água(2)+ácido benzóico(3), na composição de 5% de etanol, em massa, na mistura inicial de solventes.

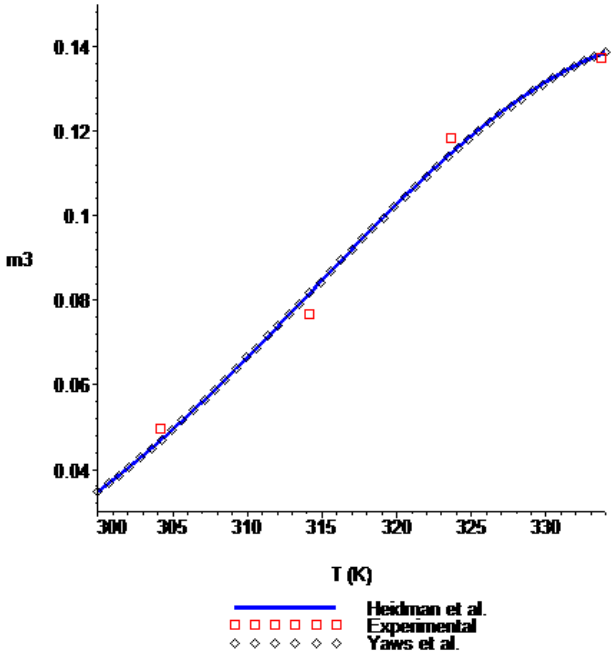

Figura 4.18. Solubilidade em função da temperatura para o sistema etanol(1)+água(2)+ácido benzóico(3), na composição de 7% de etanol, em massa, na mistura inicial de solventes.

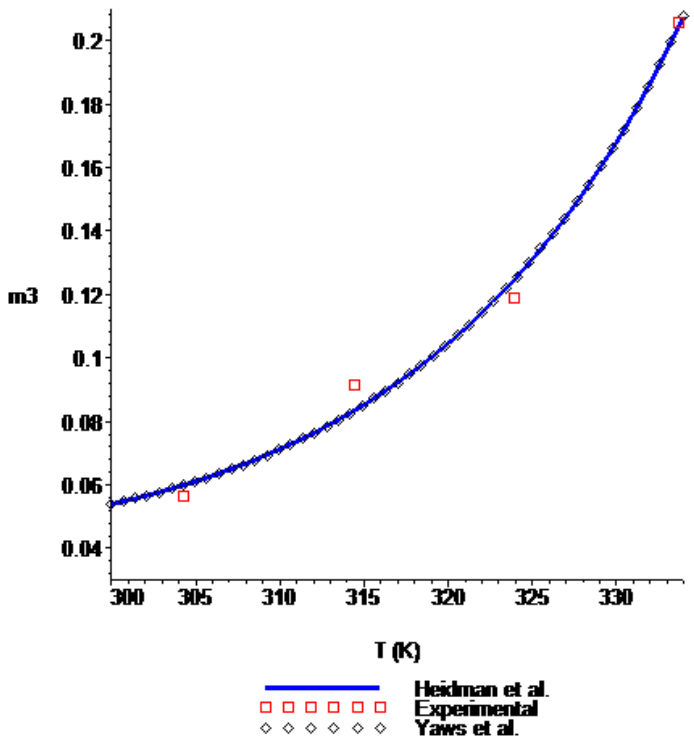

Figura 4.19. Solubilidade em função da temperatura para o sistema etanol(1)+água(2)+ácido benzóico(3), na composição de 9% de etanol na mistura inicial de solventes.

De acordo com a Tabela 4.20 e as Figuras 4.17, 4.18 e 4.19, nota-se que os dois ajustes se prestam igualmente para a correlação dos dados experimentais obtidos para este sistema em todas as composições iniciais de solventes. Esta observação pode ser verificada se forem avaliados os valores dos desvios relativos que são parecidos para os dois ajustes em cada composição da mistura inicial de solventes.

Na Tabela 4.21, estão apresentados os resultados obtidos, dos ajustes para o sistema 1-propanol(1)+água(2)+ácido benzóico(3), nas composições de 3%, 5% e 7%, respectivamente.

Tabela 4.21. Resultados dos ajustes para o sistema 1-propanol(1)+água(2)+ácido benzóico(3).

Sistema	Este trabalho		Ajuste 1		Ajuste 2	
	T(K)	$m_{Eletrólito}$	$m_{Eletrólito}^{Eq1}$	D.R1.	$m_{Eletrólito}^{Eq2}$	D.R2.
Composição inicial da mistura de solventes de 3% em massa de 1-propanol.						
Ácido Benzóico 1-propanol+água	303,8	4,340E-02	4,230E-02	2,53	4,230E-02	2,53
	313,7	5,760E-02	6,010E-02	4,34	6,010E-02	4,34
	323,5	8,650E-02	8,460E-02	2,20	8,460E-02	2,20
	333,3	1,180E-01	1,185E-01	0,42	1,185E-01	0,42
Composição inicial da mistura de solventes de 5% em massa de 1-propanol.						
Ácido Benzóico 1-propanol+água	303,7	4,750E-02	4,720E-02	0,63	4,720E-02	0,63
	313,5	6,850E-02	6,920E-02	1,02	6,910E-02	0,88
	322,8	1,062E-01	1,057E-01	0,47	1,058E-01	0,38
	332,5	1,737E-01	1,738E-01	0,06	1,738E-01	0,06
Composição inicial da mistura de solventes de 7% em massa de 1-propanol.						
Ácido Benzóico 1-propanol+água	304,1	5,460E-02	5,450E-02	0,18	5,470E-02	0,18
	313,8	8,330E-02	8,360E-02	0,36	8,360E-02	0,36
	323,3	1,288E-01	1,286E-01	0,16	1,286E-01	0,16
	332,7	1,985E-01	1,985E-01	0,00	1,985E-01	0,00

As Figuras 4.20, 4.21 e 4.22 mostram os comportamentos dos dois modelos, juntamente com os dados experimentais para o sistema 1-propanol(1)+água(2)+ácido benzóico(3), respectivamente nas composições iniciais da mistura de solventes de 3%, 5% e 7% em massa de 1-propanol, obtidos neste trabalho.

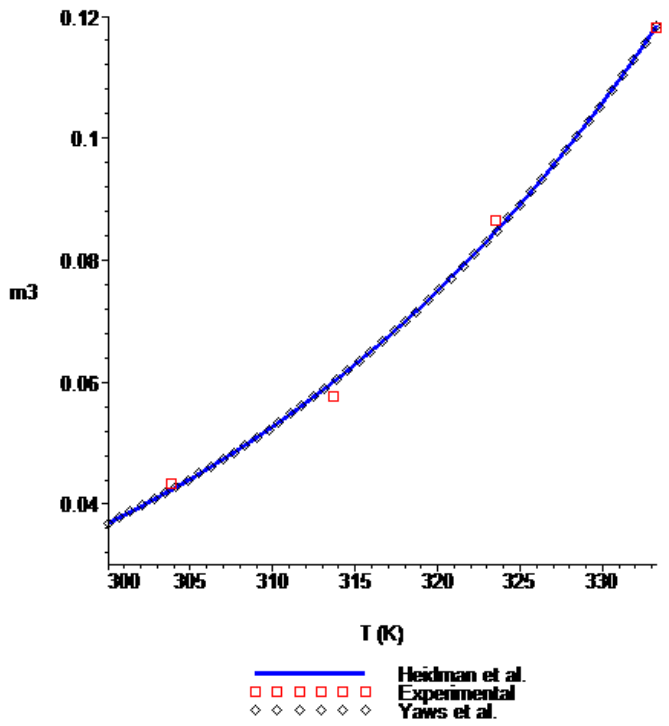

Figura 4.20. Solubilidade em função da temperatura para o sistema 1-propanol(1)+água(2)+ácido benzóico(3), na composição de 3% de 1-propanol em massa na mistura inicial de solventes.

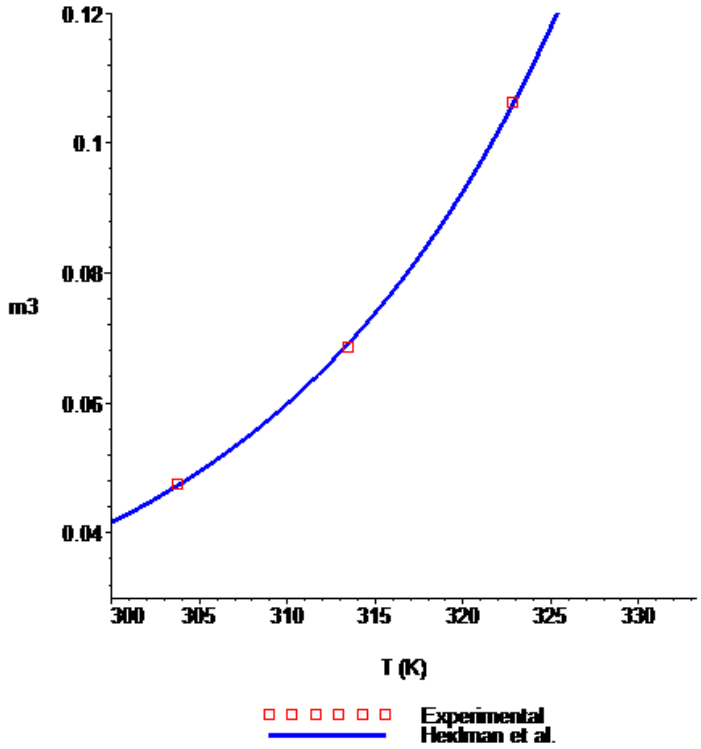

Figura 4.21. Solubilidade em função da temperatura para o sistema 1-propanol(1)+água(2)+ácido benzóico(3), na composição de 5% de 1-propanol em massa na mistura inicial de solventes.

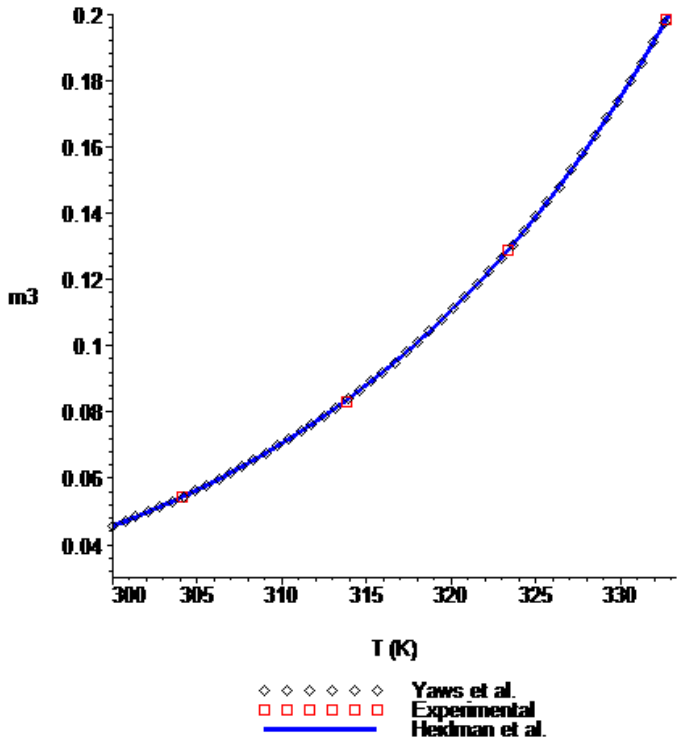

Figura 4.22. Solubilidade em função da temperatura para o sistema 1-propanol(1)+água(2)+ácido benzóico(3), na composição de 7% de 1-propanol em massa na mistura inicial de solventes.

De acordo com a Tabela 4.21, os valores de desvios relativos parecidos para os dois ajustes mostram que os dois modelos podem ser usados igualmente para a correlação dos dados experimentais para o sistema 1-propanol(1)+água(2)+ácido benzóico(3), em todas as composições em massa da mistura inicial de solventes. Nota – se também que para a composição da mistura inicial de solventes de 3% em 1-propanol, os dois ajustes apresentaram desvios relativos maiores do que nas outras composições. Tais comportamentos podem ser observados nas Figuras 4.19 a 4.21.

Na Tabela 4.22, estão apresentados os resultados obtidos, dos ajustes para o sistema dimetilformamida(1)+água(2)+ácido benzóico(3), nas composições de 7, 7% e 12, 6%, em função da temperatura.

Tabela 4.22. Resultados dos ajustes para o sistema dimetilformamida(1)+água(2)+ácido benzóico(3).

Composição inicial da mistura de solventes em massa de 7, 7% em DMF						
Sistema	**Este trabalho**		**Ajuste 1**		**Ajuste 2**	
	T(K)	$m_{Eletrólito}$	$m_{Eletrólito}^{Eq1}$	D.R1.	$m_{Eletrólito}^{Eq2}$	D.R2.
Ácido Benzóico DMF+Água	304,0	4,250E-02	3,837E-02	9,73	3,929E-02	7,54
	313,9	7,790E-02	7,857E-02	0,85	7,948E-02	2,03
	318,8	1,250E-01	1,059E-01	15,31	1,064E-01	14,86
	323,4	9,750E-02	1,357E-01	39,21	1,358E-01	39,24
	328,6	1,841E-01	1,736E-01	5,70	1,730E-01	6,05
	333,3	2,209E-01	2,105E-01	4,73	2,094E-01	5,22
	343,5	2,886E-01	2,919E-01	1,14	2,921E-01	1,20
Composição inicial da mistura de solventes em massa de 12, 6% em DMF						
Sistema	**Este trabalho**		**Ajuste 1**		**Ajuste 2**	
	T(K)	$m_{Eletrólito}$	$m_{Eletrólito}^{Eq1}$	D.R1.	$m_{Eletrólito}^{Eq2}$	D.R2.
Ácido Benzóico DMF+Água	304,4	8,760E-02	7,433E-02	15,15	7,512E-02	14,25
	314,1	1,114E-01	1,229E-01	10,35	1,230E-01	10,40
	318,8	1,725E-01	1,593E-01	7,64	1,592E-01	7,73
	323,6	1,804E-01	2,096E-01	16,20	2,498E-01	38,45
	329,1	2,943E-01	2,903E-01	1,37	2,901E-01	1,43
	333,8	4,015E-01	3,866E-01	3,71	3,867E-01	3,69
	343,7	7,205E-01	7,239E-01	0,47	7,240E-01	0,48

Nas Figuras 4.23 e 4.24 são mostrados os comportamentos dos dois modelos, juntamente com os dados experimentais para o sistema dimetilformamida(1)+água(2)+ácido benzóico(3), respectivamente nas composições iniciais da mistura de solventes de 7, 7% e 12, 6% em massa de dimetilformamida, obtidos neste trabalho.

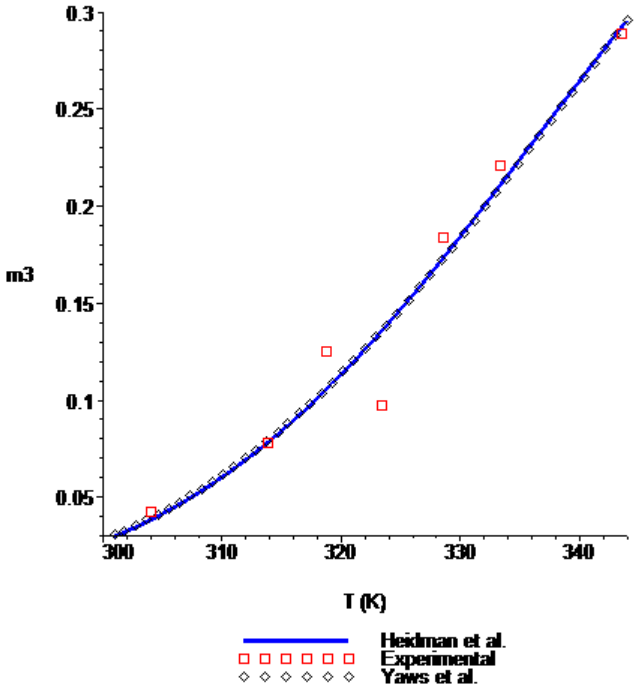

Figura 4.23. Solubilidade do ácido benzóico(3) em função da temperatura para o sistema dimetilformamida(1)+água(2)+ácido benzóico(3), na composição de 7,7% de dimetilformamida em massa na mistura inicial de solventes.

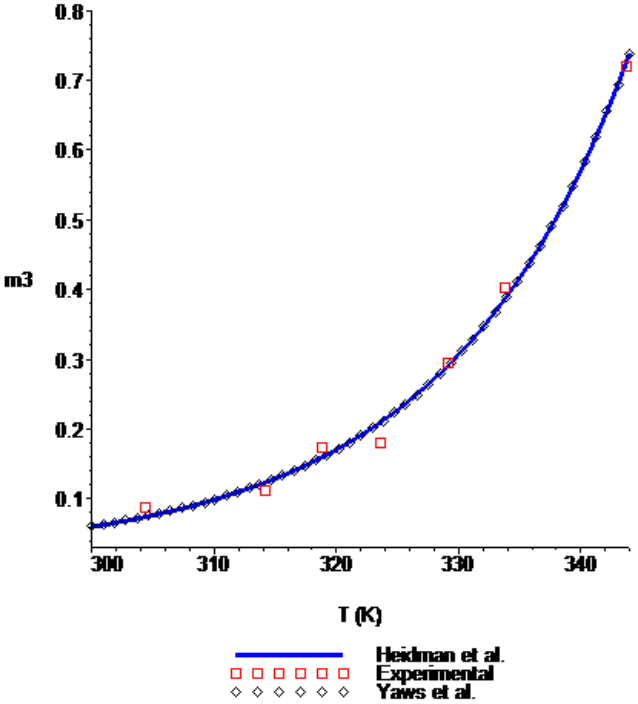

Figura 4.24. Solubilidade em função da temperatura para o sistema dimetilformamida(1)+água(2)+ácido benzóico(3), na composição de 12,6% de dimetilformamida em massa na mistura inicial de solventes.

Os ajustes para o sistema dimetilformamida(1)+água(2)+ácido benzóico(3), mostraram grande variação nos resultados dos desvios relativos com relação aos dados experimentais. Esta observação pode ser verificada na Tabela 4.22, na qual vê-se, por exemplo uma flutuação dos desvios relativos de 0, 85% a 39, 21% para o ajuste 1 na composição inicial de solventes de 7% em massa de dimetilformamida. Podendo-se afirmar que os dois modelos apresentaram desvios relativos de valores razoavelmente altos e com grande flutuabilidade, o que inviabiliza a utilização destes para a correlação dos dados experimentais para o sistema em questão.

A Tabela 4.23, reporta os resultados obtidos, dos ajustes para o sistema 1,4-dioxano(1)+água(2)+ácido benzóico(3), nas composições de 9, 3% e 14, 9% em massa de 1-4-dioxano, respectivamente.

Tabela 4.23. Resultados dos ajustes para o sistema 1,4-dioxano(1)+água(2)+ácido benzóico(3).

Composição inicial da mistura de solventes em massa de 9, 3% em 1, 4-dioxano						
Sistema	**Este trabalho**		**Ajuste 1**		**Ajuste 2**	
	T(K)	$m_{Eletrólito}$	$m_{Eletrólito}^{Eq1}$	D.R1.	$m_{Eletrólito}^{Eq2}$	D.R2.
Ácido Benzóico 1,4-dioxano+Água	304,00	7,378E-02	7,205E-02	2,35	7,206E-02	2,34
	313,80	9,950E-02	1,484E-01	49,15	1,069E-01	7,42
	323,70	1,697E-01	1,587E-01	6,49	1,587E-01	6,50
	332,90	2,213E-01	2,280E-01	3,04	2,281E-01	3,08
	342,70	3,354E-01	3,340E-01	0,41	3,340E-01	0,42
Composição inicial da mistura de solventes em massa de 14, 9% em 1, 4-dioxano						
Sistema	**Este trabalho**		**Ajuste 1**		**Ajuste 2**	
	T(K)	$m_{Eletrólito}$	$m_{Eletrólito}^{Eq1}$	D.R1.	$m_{Eletrólito}^{Eq2}$	D.R2.
Ácido Benzóico 1,4-dioxano+Água	304,4	1,190E-01	9,800E-02	17,65	9,857E-02	17,17
	313,9	1,733E-01	1,787E-01	3,14	1,773E-01	2,32
	323,1	2,565E-01	2,908E-01	13,36	2,907E-01	13,31
	332,6	4,724E-01	4,400E-01	6,87	4,389E-01	7,10
	342,8	6,189E-01	6,275E-01	1,39	6,280E-01	1,47

Nas Figuras 4.24 e 4.25 são mostrados os comportamentos dos dois modelos, juntamente com os dados experimentais para o sistema 1,4-dioxano(1)+água(2)+ácido benzóico(3), respectivamente nas composições iniciais da mistura de solventes de 7, 7% e 12, 6% em massa de etanol, obtidos neste trabalho.

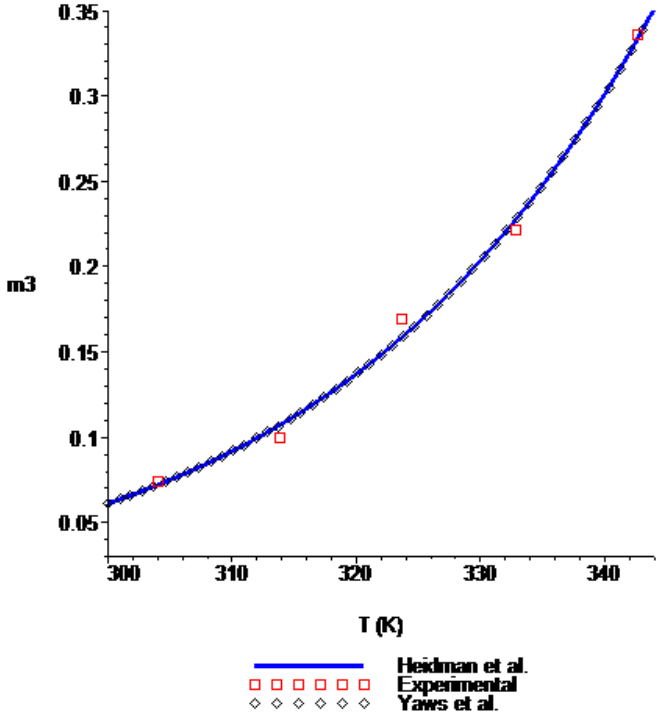

Figura 4.25. Solubilidade do ácido benzóico(3) em função da temperatura para o sistema 1,4-dioxano(1)+água(2)+ácido benzóico(3), na composição de 9, 3% de 1,4-dioxano em massa na mistura inicial de solventes.

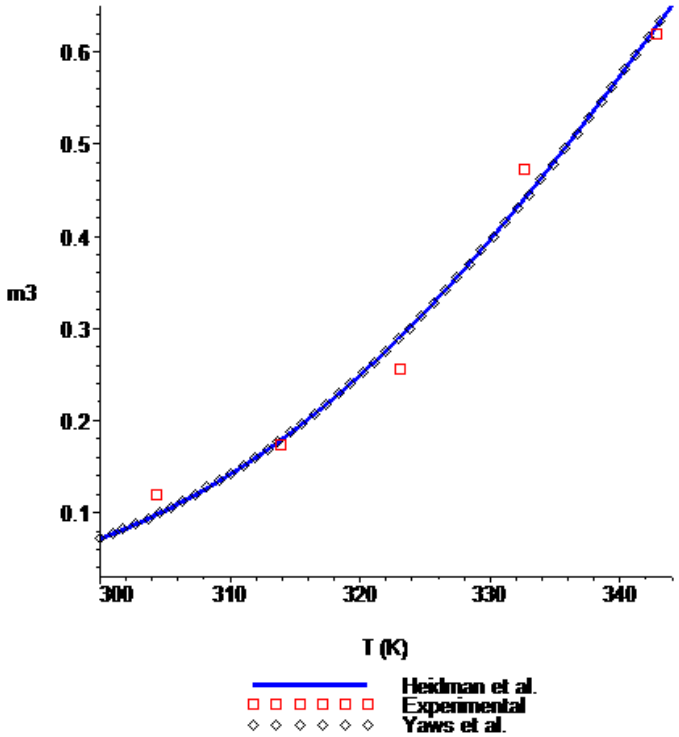

Figura 4.26. Solubilidade do ácido benzóico(3) em função da temperatura para o sistema 1,4-dioxano(1)+água(2)+ácido benzóico(3), na composição de 14,9% de 1,4-dioxano em massa na mistura inicial de solventes.

Para o sistema 1,4-dioxano(1)+água(2)+ácido benzóico(3), os resultados de desvios relativos, que podem ser conferidos na Tabela 4.23, mostram melhores ajustes para a composição inicial de solventes de 9,3% em massa de 1,4-dioxano na mistura inicial de solventes, pois neste caso apresentaram menores valores que na composição inicial de solventes de 14,9% em massa de 1,4-dioxano. No entanto, em ambas as composições da mistura inicial de solventes, os ajustes para os dois modelos apresentaram grande variação nos resultados dos desvios relativos, o que dificulta a utililização destes modelos na correlação dos dados de equilíbrio sólido – líquido para o sistema em questão.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. Conclusões

- O método estático utilizado neste trabalho mostrou-se eficiente para a obtenção de dados de solubilidade de eletrólitos em um solvente puro, bem como numa mistura de solventes.

- As técnicas de análise utilizadas, gravimétrica e titulométrica, bem mais baratas do que, do que por exemplo, espectrometria de absorção atômica ou fotometria de chama, se mostraram eficientes para a dosagem da quantidade de soluto contida nas amostras. Os baixos desvios absolutos encontrados favorecem a continuidade de aplicação da técnica e do método de análise para trabalhos experimentais desta natureza.

- Via de regra, é possível utilizar o equipamento, bem como a metodologia experimental empregada neste trabalho para determinar, experimentalmente, valores de solubilidades para outros solutos. No caso deste trabalho, cujo eletrólito principal seria um sal inorgânico, uma tentativa bem sucedida, foi realizada empregando-se o ácido benzóico, de forma que dados originais de solubilidade, em misturas de solventes polares, foram determinados.

- Cientificamente, uma contribuição mais efetiva poderia ser dada no sentido de se ajustarem parâmetros de interação de modelos conhecidos e importantes do ponto de vista de processos de separação envolvendo os eletrólitos estudados. Nesta dissertação, empregaram-se as denominadas equações racionais que não apresentam fundamento teórico, mas que permitem a correlação de solubilidade através do ajuste dos dados experimentais, em função das temperaturas. Os resultados apresentaram desvios nulos apenas para os sistemas NaCl(1) + etanol(2) e KCl(1) + etanol(2) quando se comparam os valores de solubilidades preditas pela equação com os obtidos em laboratório. Para os demais sistemas houve casos em que os desvios foram baixos e casos em que se apresentaram altos, o que indica que os modelos nesse caso não foram satisfatórios na correlação dos dados para estes casos. Seria necessário o ajuste de um modelo termodinâmico, como o NRTL, para sistemas eletrolíticos.

5.2. Sugestões

- Utilizar a metodologia e o aparato experimental empregados neste trabalho para a obtenção experimental de dados de solubilidade para sistemas ternários, inclusive contendo ácidos orgânicos.

- Realizar experimentos empregando sistemas em que ocorre equilíbrio de fases com uma fase sólida e mais de uma fase líquida. Desta forma, uma contribuição efetiva poderia ser dada no estudo do equilíbrio envolvendo múltiplas fases, em que por um lado, a solubilidade do eletrólito poderia ser obtida nas fases líquidas por gravimetria, e por outro, a concentração dos solventes poderia ser obtida por cromatografia gasosa ou espectrofotometria.

- Desenvolver uma metodologia experimental de maneira a identificar os tempos de agitação, decantação e métodos de análise precisos para sistemas contendo solventes viscosos, tais como: álcool benzílico e ciclohexanol. Estes sistemas eletrolíticos, normalmente, apresentam a formação de mais de uma fase líquida. Nesse caso, além do método de análise gravimétrico, uma outra técnica, por exemplo cromatografia gasosa ou líquida (HPLC) seria necessária para conseguir determinar a composição completa da fase líquida. Ou seja, determinar completamente as frações não só do eletrólito que se solubilizou, mas também as frações de solventes presentes em cada uma das fases líquidas formadas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APELBLAT, A.; MANZUROLA, E.; BALAL, N.A. The solubilities of benzene polycarboxylic acids in water. J. Chem. Thermodynamics p. 1-7, 2005.

AVDEEL, A.; BERGER, C.M. pH-metric solubility. Dissolution titration template method for solubility determination. European Journal of Pharmaceutical Sciences, v. 14, p. 281-291, 2001.

BOCHOVE, G.H.V.; DE LOOS, T. W. Two-and three-liquid phase equilibria in the system water + 2-heptanone + caprolactam + ammonium sulfate: experiments and moleling. Fluid Phase Equilibria, v. 194-197, p. 1029-1044, 2002.

BOCHOVE, G.H.V, HUAN Z., DE LOOS, T. W. Three-Liquid Phase in Water + Benzene + Caprolactam + (NH4)2 SO4 Mixtures. AIChE Journal, v. 49, p. 745-752, 2003.

DUBBS, M. D.; GUPTA, R. B. Solubility of vitamin E (a-tocopherol) and vitamin K3 (menadione) in ethanol-water mixtures. J. Chem. Eng. Data, v. 43, p. 590-591, 1998.

FILHO, O.C.; RASMUSSEN, P. Solubilities of Salts in Mixed Solvents. J. Chem. Eng. Data, v. 38, p. 367-369, 1993.

HAO, H. X.; WANG, J. K.; WANG, Y. L. Solubility of dexamethasone sodium phosphate in different solvents. J. Chem. Eng. Data, v. 49, p. 1697-1698, 2004 (citado por WANG & CHENG, 2005).

GUPTA, R.B.; KUMAR R.; BETAGERI, G.V. Phase Behavior of Mixtures Containing Antibiotics. Chloramphenicol Partitioning. Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 3954-3959.

HEIDMAN, J. L.; TSONOPOULOS, C.; BRADY, C. J.; WILSON, G. M. High temperature mutual solubilities of hydrocarbons and water. part II: ethylbenzene, ethylcyclohexane and n-octane. AICHE J., v. 31, n. 3, p. 376-384, 1985 (citado por MARCHE et al., 2004).

JENNINGS, D. W.; WEISPFENNIG, K. Experimental solubility data of various n-alkane waxes: effects of alkane chain length, alkane odd versus even carbon number structures, and solvent chemistry on solubility. Fluid Phase Equilibria, v. 227, p. 27-35, 2005.

JUNSUN, J.; ZHONG, C.; ZHANG, Z.; LI Y. Solubilities of benzoic acid in supercritical CO_2 with mixed cosolvent. Fluid Phase Equilibria, v. 226, p. 9-13, 2004.

LAVORENTI, A. 2002. Equilíbrio da disslução. Disponível em: <http://ce.esalq.usp.br/arquimedes/Atividade06.pdf> Acesso em 29 de julho/2007.

LEE, J. D. Química Inorgânica Não tão Concisa. 5ª edição. Edgard Blucher, 2002.

MAEDA, K.; KURAMOCHI, H.; SHINKAWA, T.; FUKUI, K. Solubility of Two Salts Containing Sulfate and Chloride Ions in Water for Ternary Systems at 313 K. J. Chem. Eng. Data, v. 47, p. 1472-1475, 2002.

MALAGONI, R. A. Determinação experimental da solubilidade de orgânicos em água. 2006. 102p. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

MARCHE, C.; FERRONATO, C.; JOSE, J. Solubilities of alkylcyclohexanes in water from 30°C to 180°C. J. Chem. Eng. Data, v. 49, p. 937-940, 2004.

OLIVEIRA, A. C.; MAGAL, A. C. M.; ALVES, R. S.; FRANCO JÚNIOR, M. R. R Equilíbrio Sólido-Líquido do Ácido Benzóico em Misturas de Solventes. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 16º, 2006, Santos. Anais do XVI COB**EQ** Lorena: USP/FAENQUIL, 2006.

OLIVEIRA, A. C.; COELHO, M. G.; PIRES, R. F.; FRANCO JÚNIOR, M. R. Solubility of Benzoic Acid in Mixed Solvents. J. Chem. Eng. Data, v. 52, p. 298-300, 2006.

OLIVEIRA, M. L. N. Desenvolvimento de um equipamento para o estudo do equilíbrio líquido-líquido. 2004. 69p. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2004.

PINHO, S. P.; MACEDO, E. A. Representation of Salt Solubility in Mixed Solventes: A Comparison of Thermodynamic Models. Fluid Phase Equilibria, v. 116, p. 209-216, 1996.

PINHO, S. P.; MACEDO, E. A. Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in water, methanol, ethanol, and their mixed solvents. J. Chem. Eng. Data, v. 50, p. 29-32, 2005.

PINO-GARCIA, O.; RASMUSON, A. C. Solubility of lobenzarit disodium salt in ethanol-water mixtures. J. Chem. Eng. Data, v. 43, p. 681-682, 1998.

PITZER, K. S.; PEIPER, J. C.; BUSEY, R. H. J. Phys. Chem. Ref. Data, v. 13, p.1.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; DE AZEVEDO, E. G. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. 3ª edition. Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences, 1999.

QING, L.D.; CHU, L.J.; ZHUANG, L.D.; AN, W.F. Solubilities of terephthalaldehydic, p-toluic, benzoic, terephthalic and isophthalic acids in N,N-dimethylformamide from 294.75 to 370.45 K. Fluid Phase Equilibria, v. 200, p. 69-74, 2002.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. The Properties of GASES & LIQUIDS. 4ª edition. McGRAW-HILL INTERNATIONAL EDITIONS, 1988.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. Química Inorgânica. 3ª edição. São Paulo. Editora Bookman, 2003.

SOLOMONS, T. W. G. Organic Chemistry. 3ª edition. John Wiley & Sons, 1984.

STENGER, V. A.; VAN EFFEN, R. M.; WALKER, L. C. Solubility of calcium bromate in water. J. Chem. Eng. Data, v. 47, p. 618-619, 2002.

TRYPUC, M.; BIALOWICZ, K. Solubility of NH4VO3 in water + ammonia. J. Chem. Eng. Data, v. 42, p. 318-320, 1997.

TSAVAS, P.; POLYDOROU, S.; VOUTSAS, E. C.; MAGOULAS, K. G.; NARAGHI, K.; HALLING, P. J. Sucrose solubility in mixtures of water, alcohol, ester, and acid. J. Chem. Eng. Data, v. 47, p. 513-517, 2002.

WAGNER, KATRIN; FRIESE, T.; SCHULZ, S.; ULBIG, P. Solubilities of Sodium Chloride in Organic and Aqueous-Organic Solvent Mixtures. J. Chem. Eng. Data, v. 43, p. 871-875, 1998.

WANG, L.-H.; CHENG, Y.-Y. Solubility of puerarin in water, ethanol, and acetone from (288.2 to 328.2) K. J. Chem. Eng. Data, v.50, p. 1375-1376, 2005.

WANG, L. C.; WANG, F. A. Solubility of niacin in 3-picoline + water from 287.65 to 359.15 K. J. Chem. Eng. Data, v. 49, p. 155-156, 2004 (citado por WANG & CHENG, 2005).

WANG, Q.; XU, H.; LI, X. Comment on "Solubilities of terephthalaldehydic, potoluic, benzoic, terephthalic and isophthalic acids in N,N-dimethylformamide from 294.75 to 370.45 K" by Li et al. Fluid Phase Equilibria, v. 233, p. 228-229, 2005.

WIKIPEDIA. 2007. A enciclopédia livre. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Solubilidade>. Acesso em jan 2007.

ZHAO, J. H.; WANG, L. C.; XU, H. S.; SONG, C. Y.; WANG, F. A. Solubilities of p-aminophenol in sulfuric acid + water from (285.15 to 362.80) K. J. Chem. Eng. Data, published online mar 29, http://dx.doi.org/10.1021/je049552d (citado por WANG & CHENG, 2005).