



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE DE ÁCIDO
SALICÍLICO EM SOLUÇÕES DE ETANOL-ÁGUA E PROPANOL-ÁGUA**

BÁRBARA SILVA MAIA

UBERLÂNDIA-MG

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE DE ÁCIDO
SALICÍLICO EM SOLUÇÕES DE ETANOL-ÁGUA E PROPANOL-ÁGUA**

BÁRBARA SILVA MAIA

Monografia de graduação apresentada à
Universidade Federal de Uberlândia como
parte dos requisitos necessários para a
aprovação na disciplina de Trabalho de
Conclusão de Curso do curso de Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Amâncio Malagoni

UBERLÂNDIA-MG

2018

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DE MONOGRAFIA DA DISCIPLINA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE BÁRBARA SILVA MAIA
APRESENTADA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM 27/11/2018.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ricardo Amâncio Malagoni
Orientador – FEQUI/UFU

Profa. Dra. Larissa Nayhara Soares Santana Falleiros

FEQUI/UFU

Prof. Dr. Moilton Ribeiro Franco Júnior
FEQUI/UFU

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que iluminou o meu caminho durante esta caminhada, me dando força e coragem, sobretudo para vencer os obstáculos.

Aos meus pais, que acompanharam minha trajetória de luta e dedicação durante esses anos; obrigada pela compreensão, por me apoiar em todas as decisões e por acreditar que esse sonho seria possível. À minha irmã, companheira, que presenciou minhas angústias e alegrias, e ofereceu o ombro amigo nos momentos em que mais precisei. Aos meus familiares, tios, primos e avós, que mesmo distantes se fizeram presentes em todos os momentos e acreditaram no meu potencial.

Aos amigos de longa data, que sempre estiveram ao meu lado, e àqueles que eu fiz durante a faculdade, obrigada por serem minha segunda família, vocês foram essenciais nessa jornada.

Agradeço a oportunidade de estudar em uma instituição de ensino renomada como a Universidade Federal de Uberlândia e poder fazer o curso de Engenharia Química, referência entre os cursos de todo o Brasil.

Aos professores, em especial ao professor Ricardo Amâncio Malagoni, que compartilharam o seu conhecimento e me ensinaram que sem persistência e dedicação não seria possível vencer essa batalha. Por fim, agradeço a todos que de certa forma contribuíram para que esse sonho se tornasse realidade. Meu eterno agradecimento.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Ácido Salicílico	3
2.2 Solventes utilizados.....	4
2.2.1 Etanol.....	5
2.2.2 Propanol.....	5
2.3 Solubilidade.....	5
2.3.1 Métodos experimentais para a determinação da solubilidade	6
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	14
3.1 Aparato experimental	14
3.2 Reagentes	16
3.3 Metodologia	16
3.4 Correlações dos dados experimentais	17
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
4.1 Sistema ácido salicílico em etanol e água	19
4.2 Sistema ácido salicílico em propanol e água.....	20
5 CONCLUSÃO.....	22
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	23

APÊNDICE A	27
APÊNDICE B.....	29
APÊNDICE C.....	32

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Aparato experimental - 1. Célula de vidro encamisada, 2. Solução, 3. Excesso do sal, 4. Agitador magnético, 5. Isolante, 6. Banho isolado, 7. Bomba e banho termostático, 8. Termômetro, 9. Septo, 10. Camisa, 11. Seringa Termostatizada	7
Figura 2.2 - Aparato experimental usado por PINHO e MACEDO (1996) - 1.Solução, 2.Excesso do 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.....	8
Figura 2.3 - Aparato experimental utilizado por Oliveira (2004) - 1,2,3. Células de equilíbrio; 4,5,6. Agitadores magnéticos; 8. Mangueiras de látex	10
Figura 2.4 - Aparato experimental utilizado por Malagoni (2006)- 1. Célula de equilíbrio líquido-líquido; 2. Célula de composto puro; 3. Saturador; 4,5,6. Agitadores magnéticos; 7. Banho termostático; 8. Varivolt; 9. Mangueiras de látex; 10. Tubo de cobre; 11. Tubo de aço inoxidável; 12,13. Bolômetros; 14. Válvulas de controle; 15. Indicadores de temperatura; 16. Septos de silicone; 17,18. Fios de resistência.	11
Figura 2.5 - Aparato experimental utilizado por Silva (2015).	13
Figura 3.1 – Esquema do aparato experimental utilizado	14
Figura 3.2 - Foto da celula de equilíbrio 1 - 1.Entrada de água; 2.Saída de água; 3,4.Pontos de amostragem; 5.Ponto de inserção da rolha e fixação do termopar.	14
Figura 3.3 - Foto da celula de equilíbrio 2 - 1.Entrada de água; 2.Saída de água; 3,4.Pontos de amostragem; 5.Ponto de inserção da rolha e fixação do termopar.	15
Figura 3.4 - Foto da célula de equilíbrio durante o experimento	15
Figura 3.5 - Foto da aparelhagem completa	16
Figura 4. 1 - Curva de solubilidade de AS em solução aquosa de etanol	20
Figura 4. 2 - Curva de solubilidade de AS em solução aquosa de propanol	21
Figura A. 1 - Dimensões da célula de equilíbrio 1	27
Figura A. 2 - Dimensões da célula de equilíbrio 2	28
Figura B. 1 - Curva de calibração do Termopar 1	30
Figura B. 2 - Curva de calibração do Termopar 2	31
Figura C. 1 - Solubilidade do ácido salicílico em 25% de etanol	32

Figura C. 2 - Solubilidade do ácido salicílico em 40% de etanol	32
Figura C. 3 - Solubilidade do ácido salicílico em 55% de etanol	33
Figura C. 4 - Solubilidade do ácido salicílico em 70% de etanol	33
Figura C. 5 - Solubilidade do ácido salicílico em 25% de propanol	34
Figura C. 6 - Solubilidade do ácido salicílico em 40% de propanol	34
Figura C. 7 - Solubilidade do ácido salicílico em 55% de propanol	35
Figura C. 8 - Solubilidade do ácido salicílico em 70% de propanol	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades do ácido salicílico.....	3
Tabela 2.2 - Propriedades físicas dos álcoois.....	4
Tabela 2.3 - Métodos experimentais para solubilidade.....	7
Tabela 3.1 - Especificações dos reagentes utilizados.....	16
 Tabela 4. 1 - Solubilidade do ácido salicílico em soluções de etanol e água.....	 19
Tabela 4. 2 - Solubilidade do ácido salicílico em soluções de propanol e água	20
 Tabela B. 1 - Média dos dados obtidos para as equações de calibração	 29

RESUMO

O ácido salicílico, $C_7H_6O_3$ é um ácido orgânico de grande importância na produção da aspirina, muito utilizado na indústria alimentar, farmacêutica e na área biomédica. Considerando a tamanha aplicabilidade do ácido salicílico, este trabalho centrou-se no estudo da solubilidade do ácido em soluções aquosas de etanol e propanol, com concentrações de 25%, 40%, 55% e 70% do álcool, variando a temperatura entre 278,2 K e 318,2K à pressão atmosférica constante. O método gravimétrico foi utilizado na obtenção dos dados experimentais. O procedimento experimental consistiu de duas células de equilíbrio interligadas por uma mangueira de látex e conectadas ao banho termostático, o ácido salicílico foi usado em excesso, as células ficaram em agitação por duas horas seguidas por igual período de repouso, em seguidas foram feitas as amostragens para posterior determinação da solubilidade. Os resultados obtidos apresentaram discrepâncias com a literatura e pode-se concluir que a solubilidade do ácido salicílico em soluções hidro alcoólicas aumenta com o acréscimo da temperatura, pode-se concluir também que o ácido salicílico é mais solúvel nas soluções de água e propanol e menos solúvel nas soluções água e etanol.

Palavras chave: Ácido Salicílico; Solubilidade; Equilíbrio Sólido-Líquido.

ABSTRACT

Salicylic acid, $C_7H_6O_3$, is an organic acid of great importance in the production of aspirin, widely used in the food industry, pharmaceutical and in the biomedical area. Considering the such applicability of salicylic acid, this work focused on the study of the solubility of the acid in aqueous solutions of ethanol and propanol, with concentrations of 25%, 40%, 55% and 70% of alcohol, varying the temperature between 278, 2 K and 318, 2 K at constant atmospheric pressure. The gravimetric method was used to obtain the experimental data. The experimental procedure consisted of two equilibrium cells interconnected by a latex hose and connected to the thermostatic bath, salicylic acid was used in excess, the cells were in agitation for 2 hours followed with a rest period of 2 hours also, the samples were then sampled for further determination of solubility. The results obtained presented discrepancies with the literature and it can be concluded that the solubility of salicylic acid in hydro-alcoholic solutions increases with the increase of temperature, it can also be concluded that salicylic acid is more soluble in water and propanol solutions and less soluble in water and ethanol solutions.

Keywords: Salicylic acid; Solubility; Solid-liquid equilibrium.

1 INTRODUÇÃO

Desde os primórdios dos tempos a solubilidade de compostos químicos em água e em misturas de solventes são fundamentais para alguns processos industriais e naturais. 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 entre outros (PRAUSNITZ *et al.*, 1999).

O ácido selecionado para este trabalho, é o ácido salicílico, este que é um importante intermediário na produção da aspirina, além de ser utilizado como aditivos alimentares, importante na produção de cosméticos e em diversas aplicações na área biomédica.

O equilíbrio sólido-líquido (ESL) é a base do desenvolvimento e aplicação de operações industriais. Enquanto no passado havia a possibilidade de se utilizarem curvas de equilíbrio sólido-líquido menos precisas, com o desenvolvimento da tecnologia, existe uma demanda atual para a aplicação de modelos de equilíbrio sólido-líquido cada vez mais complexos e mais precisos (UEAMATSU 2007).

O método gravimétrico de análise é um método quantitativo e se baseia na determinação da massa de um composto puro ao qual o analito está quimicamente relacionado.

O **objetivo geral** deste trabalho foi estudar a solubilidade do ácido salicílico em soluções hidro alcólicas de etanol e propanol usando o método gravimétrico.

Este trabalho teve como **objetivo específico** a revisão bibliográfica dos métodos experimentais para a determinação da solubilidade.

No Capítulo 2, denominado “Revisão Bibliográfica” serão apresentadas as técnicas existentes na literatura para determinar a solubilidade de um soluto.

No Capítulo 3, denominado “Material e Métodos” foi abordado o procedimento experimental adotado bem como os solventes utilizados. Estão descritos também a equação utilizada para correlacionar os dados experimentais.

No Capítulo 4, denominado “Resultados e Discussão” são apresentados os resultados e a discussão. Os resultados são apresentados através de tabelas e gráficos, afim de correlacionar os dados de solubilidade

.A conclusão desta dissertação foi descrita no Capítulo 5.

No apêndice A é apresentada as células utilizadas e suas dimensões em centímetros. No apêndice B são apresentados os dados obtidos na calibração dos termopares utilizados no

experimento. No apêndice C são apresentados os dados de solubilidade do ácido salicílico nas soluções hidro alcóolicas de etanol e propanol em forma de gráficos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Será abordada neste capítulo um levantamento bibliográfico de trabalhos sobre solubilidade, bem como conceitos de solubilidade, a termodinâmica de processos de solubilização de sólido e líquido. Nesse estudo, será discutido sobre o ácido salicílico e os solventes utilizados nesse trabalho.

2.1 Ácido Salicílico

O ácido salicílico (2-hidroxi ácido benzóico, número de registro CAS 69-72-7) é encontrado em todo o reino vegetal. Registros na história conferem a Hipócrates, por volta de 400 a.C, a prescrição de folhas de salgueiro para aliviar dores, mas a descoberta real do princípio ativo da planta foi em 1828 pelo cientista alemão John A. Buchner que isolou a substância da casca do salgueiro e a nomeou de salicilina. Em 1838, o químico italiano Raffaele Piria promoveu a quebra das moléculas de salicilina em um açúcar e um aromático (salicilaldeído), que converteu posteriormente, por hidrólise e oxidação, em um ácido cristalizado incolor, o qual chamou de ácido salicílico. Em 1878, Felix Hoffmann, um químico alemão sintetizou o ácido salicílico pela primeira vez, e essa se tornou a droga de maior venda mundial sintetizada na Alemanha (J. CHEM. THERMODYNAMICS, 2013).

O ácido salicílico possui funções regulatórias no metabolismo vegetal e por isso é considerado um potente hormônio, participando do crescimento e desenvolvimento das plantas, contribuindo na germinação, produção de frutas, florescimento, taxa fotossintética, condução estomática e transpiração vegetal (ANNALS OF BOTANY, 1990).

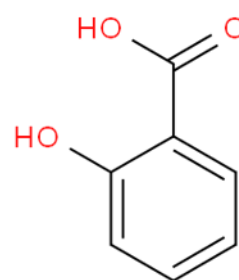
A importância industrial do ácido salicílico se destaca por esse ser um composto empregado para tratar distúrbios originados de inflamações, é o ácido que proporciona a fabricação do ácido acetilsalicílico, mais comumente chamado de aspirina, é um ativo metabolito produzido nos fluidos biológicos, muito utilizado na produção de cosméticos e possui diversas aplicações nas ciências biomédicas (JOURNAL OF MOLECULAR LIQUIDS, 2011).

Algumas propriedades do ácido salicílico são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Propriedades do ácido salicílico

Formula molecular	$C_7H_6O_3$
-------------------	-------------

Estrutura molecular



Massa molar (g/mol)	138,123
Densidade g/cm ³ (at 20 °C)	1,44
Estado físico	Sólido
Cor	Branco
Odor	Inodoro ou discreto odor acético
pH	2,4
Temperatura de fusão	158 – 161°C
Temperatura de ebulição	211°C

Fonte - Adpatdo de Chemical Book,2017

2.2 Solventes utilizados

O ácido salicílico é pouco solúvel em água, cerca de 2 g/l e solúvel em etanol. Neste trabalho haverá testes com soluções hidro alcóolicas para verificar a solubilidade do ácido salicílico em diferentes temperaturas. Os álcoois utilizados nesse experimento são os seguintes:

- Etanol
- Propanol

As propriedades físicas dos álcoois utilizados estão descritas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Propriedades físicas dos álcoois

Composto	Nome	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Densidade (g.mL ⁻¹)	Solubilidade em água (g/100ml)
CH ₃ CH ₂ OH	Etanol	-117	78,3	0,789	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	Propanol	-126	97,2	0,804	∞

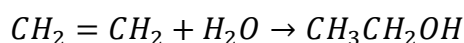
Fonte – Adaptado de Solomons; Fryhle,2005

2.2.1 Etanol

Etanol, também chamado álcool etílico, pertence à classe dos álcoois (compostos orgânicos que possuem o grupo hidroxila – OH ligado a um carbono saturado) é umas das mais importantes fontes de energia renovável.

O etanol é o álcool de todas as bebidas alcoólicas e pode ser feito pela fermentação de açúcares, os açúcares de uma grande variedade de fontes podem ser usados na preparação de bebidas alcoólicas, muitas vezes esses açúcares são obtidos de grãos. A síntese do etanol na forma de vinho pela fermentação dos açúcares dos sucos de frutas foi uma das primeiras realizações no campo da síntese orgânica (SOLOMONS; FRYHLE,2005).

O etanol é um importante produto químico industrial. A maioria do etanol para fins industriais é produzido pela hidratação ácida, catalisada por ácido eteno:



O Brasil é pioneiro na utilização em larga escala de etanol como combustível desde o fim da década de 1970, o etanol possui importante papel como biocombustível. Atualmente, é um dos países que mais utilizam o produto e é ainda o segundo maior produtor mundial.

2.2.2 Propanol

O propanol é também conhecido como *n*-propanol, álcool 1-propílico ou álcool *n*-propílico. É um isômero do álcool isopropílico (2-propanol), é um composto químico incolor, inflamável e com um odor forte. É usado industrialmente como um solvente na indústria farmacêutica, para resinas e ésteres de celulose, é um ingrediente comum nos produtos químicos tais como antissépticos, desinfetantes e detergentes. É formado naturalmente em pequenas quantidades durante muitos processos de fermentação (WIKIPEDIA,2018).

2.3 Solubilidade

De acordo com ANDRADE *et al.*(2004), a solubilidade é a concentração de soluto dissolvido em um solvente em equilíbrio com o soluto não dissolvido à temperatura e pressão especificadas, ou seja, é a medida da quantidade máxima de soluto que pode ser dissolvida em um determinado solvente. O tamanho molecular (ou iônico), a polaridade (ou carga), forças dispersivas e dipolares, ligações de hidrogênio e a temperatura são fatores que se destacam na determinação da solubilidade e devem ser considerados no seu entendimento.

Diversos fatores contribuem para o grau de dissolução de um soluto em um solvente:

- As interações das partículas de solvente e soluto. Ou seja, substâncias polares dissolvem substâncias polares e iônicas e substâncias apolares dissolvem substâncias apolares (MALAGONI,2006).
- A solubilidade de um determinado soluto em um determinado solvente tipicamente depende da temperatura, dependendo da natureza do soluto a solubilidade pode aumentar ou diminuir com a temperatura. Para a maioria dos sólidos e líquidos, a sua solubilidade aumenta com a temperatura. A solubilidade de solutos iônicos tende a diminuir devido à mudança de propriedades e estrutura da água líquida; a menor constante dielétrica resulta em um solvente menos polar (WIKIPEDIA,2018).
- A pressão tem efeito relevante para os sistemas gás-líquido, para uma dada temperatura, um aumento na pressão provoca um aumento da solubilidade do gás (MASTERTON, 1985).

A solvatação é o processo de interação entre as moléculas do solvente e as partículas do soluto para formar agregados, e se o solvente for a água, é denominado hidratação (PIRES 2011).

2.3.1 Métodos experimentais para a determinação da solubilidade

Foram encontrados na literatura diversos métodos e aparelhagens para a determinação experimental do equilíbrio de fases e envolvendo a solubilidade das substâncias, neste tópico serão descritos alguns.

Segundo OLIVEIRA (2009) a medida direta de dados de equilíbrio (pressão, temperatura e composição) de fases é uma informação importante na elaboração de projetos de unidades industriais. Mesmo após a implantação das unidades de produção há a necessidade de dados experimentais devido à variabilidade do processo produtivo.

Métodos experimentais para a investigação de solubilidade podem ser divididos em duas classes principais, dependendo de como a composição dos componentes nas fases é determinada: métodos analíticos (ou métodos diretos) e métodos sintéticos (ou métodos indiretos) (CHRISTOV;DOHRN, 2002).

Tabela 2.3 - Métodos experimentais para solubilidade.

SOLUBILIDADE						
Métodos analíticos			Métodos sintéticos			Outros métodos
<i>Método isotérmico</i>	<i>Método isobárico e isotérmico</i>		<i>Métodos isobáricos</i>	<i>Métodos sintéticos visuais</i>	<i>Métodos sintéticos não visuais</i>	<i>Métodos sintéticos que usam equações de equilíbrio</i>
	Métodos de fluxo contínuo	Métodos de semi-fluxo				

Fonte – Adaptação de Christov; Dohrn, 2002.

Segundo DEITERS E SCHNEIDER (1986) os métodos analíticos envolvem a determinação das composições das fases em coexistência. Isto pode ser feito recolhendo-se amostras de cada fase e analisando-as fora da célula de equilíbrio, à pressão normal. Tal metodologia foi empregada no desenvolvimento deste trabalho. No método sintético, prepara-se uma mistura de composição conhecida em uma célula de equilíbrio, e então, observa-se o comportamento.

CHIAVONE; RASMUSSEN (1993) estudaram a solubilidade de brometo de potássio e cloreto de potássio em misturas de solventes a diferentes temperaturas. Na Figura 2.1 é apresentado um esquema do aparato experimental utilizado.

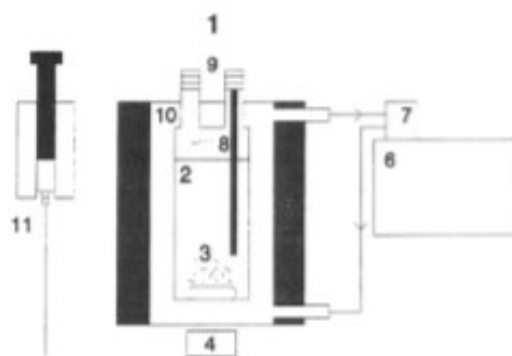


Figura 2.1 - Aparato experimental - 1. Célula de vidro encamisada, 2. Solução, 3. Excesso do sal, 4. Agitador magnético, 5. Isolante, 6. Banho isolado, 7. Bomba e banho termostático, 8. Termômetro, 9. Septo, 10. Camisa, 11. Seringa Termostatizada

Fonte – Chiavone; Rasmussen (1993)

A célula de vidro era carregada com sal seco e com um solvente, em composições estabelecidas previamente com precisão de 0,1 mg. O sal era colocado em excesso além da quantidade de solubilidade estimada, com o objetivo de garantir o equilíbrio sólido-líquido. A célula era então fechada durante os experimentos, para prevenir a evaporação do solvente. A temperatura da célula era controlada pela circulação de água vinda de um banho termostático, na camisa da célula. Assim que a temperatura era estabilizada, começava a agitação da mistura por um período de 1½ h, seguido por um período de decantação de 1½ h. A amostragem era enfim feita por uma seringa termostatizada. As solubilidades dos sais foram determinadas por gravimetria.

PINHO; MACEDO (1996) utilizaram uma aparelhagem muito semelhante ao de CHIVONE E RASMUSSEN para determinarem a solubilidade de cloreto de sódio e cloreto de potássio em misturas de solventes para diversas temperaturas. PINHO E MACEDO (1996) utilizaram um tempo de agitação de 2h. Depois da decantação a amostragem era feita utilizando uma seringa de vidro termostatizadas e as amostras eram analisadas por gravimetria. Na Figura 2.2 é apresentado um esquema do aparato experimental utilizado.

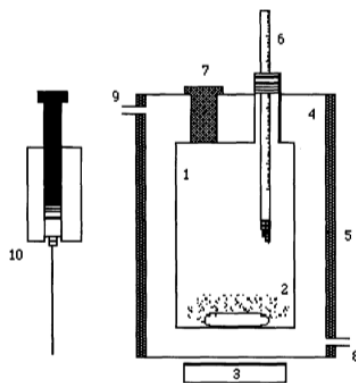


Figura 2.2 - Aparato experimental usado por PINHO e MACEDO (1996) - 1.Solução, 2.Excesso do sal, 3.Agitador magnético, 4.Camisa, 5.Isolante, 6.Termômetro, 7.Septo, 8.Entrada de água de termostatização, 9.Saída de água de termostatização, 10.Seringa Termostatizada.

Fonte – Pinho; Macedo (1996).

PINO-GARCIA; RASMUSON (1998) desenvolveram um método dinâmico para encontrar a solubilidade do sal dissódio lobenzarítico em soluções de água e etanol a 15, 30 e 50°C. A aparelhagem experimental consistia de agitadores magnéticos ligados em série e de um banho termostático. Foram colocadas 3g de soluto e 45 cm³ da respectiva mistura de solventes em tubos de vidro e estes colocadas sobre os agitadores, os tubos foram selados usando 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. Foram necessárias 96h para

que o equilíbrio fosse alcançado, o resíduo não dissolvido foi deixado em repouso por 12h à temperatura constante. Uma amostra de 5 cm³ 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.

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 obtida 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 eram decantadas por um período de 24 h para se ter certeza que o equilíbrio foi alcançado e que as fases foram completamente separadas. 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.

OLIVEIRA (2004) desenvolveu um aparato experimental para coleta de dados experimentais de sistemas binários em fase líquida. Foram analisadas as misturas n-butanol e água, metanol e hexano e benzeno e água. A aparelhagem era composta por três células conectadas em série a um banho termostático, estes operavam isotermicamente numa faixa de temperatura que variou de 5 a 80 °C e na pressão de 692 mmHg. As misturas eram preparadas e alimentadas às células. Após atingir-se o equilíbrio, as fases líquidas eram amostradas e analisadas utilizando um cromatógrafo gasoso. Os resultados eram analisados e comparados com dados existente na literatura, demonstrando boa eficiência da unidade experimental. Na Figura 2.3 é apresentado um esquema do aparato experimental utilizado.

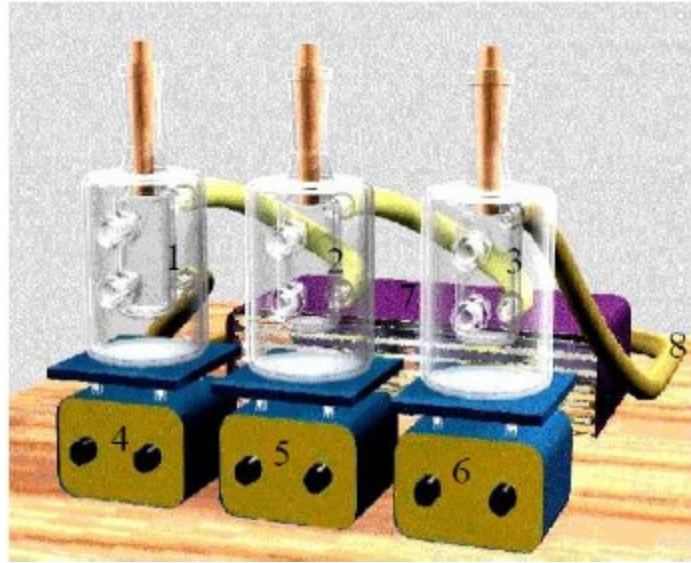


Figura 2.3 - Aparato experimental utilizado por Oliveira (2004) - 1,2,3. Células de equilíbrio; 4,5,6. Agitadores magnéticos; 8. Mangueiras de látex

Fonte – Oliveira (2004).

MALAGONI (2006) utilizou um sistema composto por duas células conectadas em série para determinação da solubilidade de solutos orgânicos em água. O equipamento consistia de duas células, interligados por um tubo de aço inoxidável com dispositivo para manter a temperatura superior à ambiente. A primeira célula continha o soluto puro e foi denominado de célula de composto puro, essa possuía uma camisa externa por onde passava água proveniente de um banho termostático e uma câmara interna onde estava disposto o soluto. Possuía uma entrada, na base desta célula que possibilitava o escoamento de um gás de arraste, N₂, que arrastava o soluto para a segunda célula, denominada de célula de saturação. Partes do soluto eram dissolvidas em água pura, contidas na segunda célula e a outra parte era descarregada na atmosfera. Amostragens da fase líquida foram realizadas temporalmente, até a condição de saturação. O processo de dissolução era monitorado por amostragens feitas através de um septo de silicone que se encontrava na base da célula de saturação. A amostra líquida era analisada por cromatografia gasosa, empregando-se cromatógrafo dotado de detector de ionização de chama (DIC) obtendo-se as concentrações das soluções. O experimento finalizava quando a concentração amostrada não se alterava. Na Figura 2.4 é apresentado um esquema do aparato experimental utilizado.

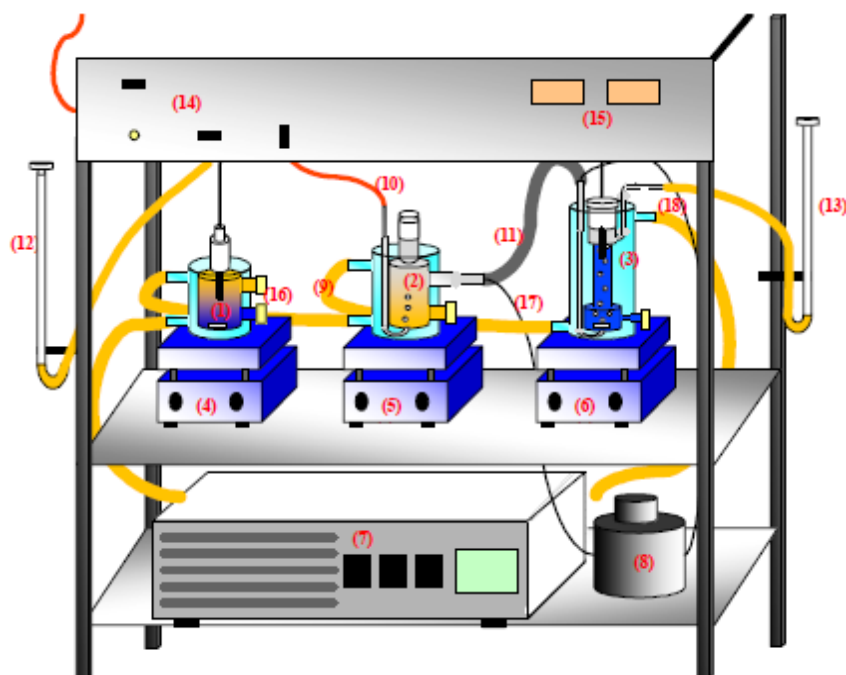


Figura 2.4 - Aparato experimental utilizado por Malagoni (2006)- 1. Célula de equilíbrio líquido-líquido; 2. Célula de composto puro; 3. Saturador; 4,5,6. Agitadores magnéticos; 7. Banho termostático; 8. Varivolt; 9. Mangueiras de látex; 10. Tubo de cobre; 11. Tubo de aço inoxidável; 12,13. Bolhômetros; 14. Válvulas de controle; 15. Indicadores de temperatura; 16. Septos de silicone; 17,18. Fios de resistência.

Fonte – Malagoni (2006)

PIRES (2007) determinou a solubilidade de eletrólitos para sistemas isotérmicos com um ou mais solventes. Foram analisados quatorze sistemas, no qual alguns deles apresentou a formação de duas fases líquidas. A análise das amostragens foi feita utilizando o método gravimétrico para os sistemas salinos, no qual houve completa evaporação do solvente, e por titulometria para sistemas ácidos. O equipamento experimental, consistia de duas células encamisadas conectados em série, 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, propiciava a estabilização da temperatura 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 $1\frac{1}{2}$ h para os sistemas salinos, e 1 h para os ácidos, seguidos de um tempo de decantação, 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 eram amostradas.

NETO *et al.*(2010) determinou a solubilidade do ácido L-(+)-ascórbico em três solventes puros (água, etanol e propan-1-ol) e em suas misturas (água + etanol e água + propan-

1-ol) utilizando o método gravimétrico nas temperaturas de 298,15 e 308,15 K . Foi utilizado uma aparelhagem semelhante à de OLIVEIRA (2008).

PIRES (2011) determinou as solubilidades dos ácidos benzoico, bórico e salicílico em solventes puros e misturas (solvente/eletrolito) operados isotermicamente nas temperaturas de 20,30,40,50 e 60°C. As misturas binárias foram preparadas com 0,20, 0,40, 0,60 e 0,80 de álcool (etanol ou n-propanol) em água. A aparelhagem utilizada neste experimento foi a mesma utilizada por PIRES (2007). Foram analisados vinte e dois sistemas à pressão atmosférica constante.

JOUYBAN (2011) determinou a solubilidade do ácido salicílico em etanol (EtOH), propileno glicol (PG) e N-metil-2-pirrolidona (NMP) nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55°C K e nas misturas binárias de EtOH/ PG, NMP/EtOH, e NMP/PG foram relatados em 25°C A solução foi preparada misturando os volumes dos solventes em uma célula, com uma margem de erro de 0,1 ml. O ácido salicílico foi colocado em excesso na mistura binária. A célula foi colocada em um agitador, este que estava disposto no interior de uma incubadora, equipada com um sistema de controle de temperatura. Testes foram feitos para a obtenção do tempo de decantação, o qual foi confirmado em 48h. As soluções foram filtradas com filtros hidrofóbicos e em seguida diluídas com uma mistura de etanol e água. As absorvâncias das soluções foram determinadas usando um espectrofotômetro e as concentrações das soluções diluídas foram determinadas a partir de curvas de calibração da absorvância.

OLIVEIRA (2013) determinou a solubilidade de ácido cítrico em água, etanol, n-propanol e em misturas de etanol e água para temperaturas variando de 20 a 60°C. O aparato experimental utilizado foi semelhante ao utilizado por OLIVEIRA (2009). A agitação foi feita em torno de 1300 rpm por um período de 3h, seguidas por um período de decantação de 8h ou mais. Utilizando seringas de vidro (10 ml), foram colhidas três amostras independentes na célula de equilíbrio, foram colocadas em um béquer previamente pesado e inseridas em uma estufa para secagem. Pode-se perceber nesse experimento que a solubilidade do ácido cítrico em solventes puros aumenta com o aumento da temperatura, o mesmo acontece com o ácido cítrico em misturas de solventes.

SILVA (2015) calculou a solubilidade da uréia em metanol, etanol e isopropanol, e em soluções hidro alcólicas dos mesmos, o aparato experimental foi baseado nas unidades experimentais de MALAGONI (2006), OLIVEIRA(2009) e PIRES(2011). A aparelhagem utilizada constituiu de duas células encamisadas conectadas em série. As células foram ligadas por mangueiras de látex e conectadas a um banho termostaticado, que possibilitou manter a temperatura no interior da célula constante. As células foram postas em agitadores magnéticos,

e rolhas de tecnyl com os termopares acoplados foram usadas para vedação da célula. O tempo de agitação foi de 2h, seguidos por um período de decantação de 2h. A amostragem era realizada através de uma seringa de vidro, no qual foram retiradas 4 amostras e colocadas em béqueres previamente pesados. A massa da ureia demorava cerca de 4 dias para que sua massa permanecesse constante. Houve uma boa reprodutibilidade dos dados se comparados com os obtidos na literatura. Na Figura 2.5 é apresentado um esquema do aparato experimental utilizado.



Figura 2.5 - Aparato experimental utilizado por Silva (2015).

Fonte – Silva (2015)

ZHOU (2018) mediu a solubilidade de cloridrato de lidocaína em oito solventes puros, incluindo etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, acetona, acetato de metila e água e em misturas binárias operados isotermicamente com temperaturas de 18 a 58°C, usando o método gravitacional. O cloridrato de lidocaína foi colocado em excesso na mistura binária. A célula foi colocada em um banho de água termostaticada, e que irá manter a temperatura da célula constante. O período de agitação foi de 72h no banho, seguidos por um período de decantação de 12h. A amostragem foi feita utilizando uma seringa e colocados em béqueres previamente pesados. Os béqueres foram dispostos em uma estufa para a total evaporação dos solventes (cerca de 12h). O experimento foi realizado em triplicata. A solubilidade do cloridrato de lidocaína em solventes mistos aumentou com o aumento da fração de massa de etanol, uma vez que a solubilidade de cloridrato de lidocaína em água é muito menor do que em etanol.

3 MATERIAL E MÉTODOS.

3.1 Aparato experimental

A unidade experimental utilizada para a realização desse experimento foi inspirada na unidade de SILVA (2015).

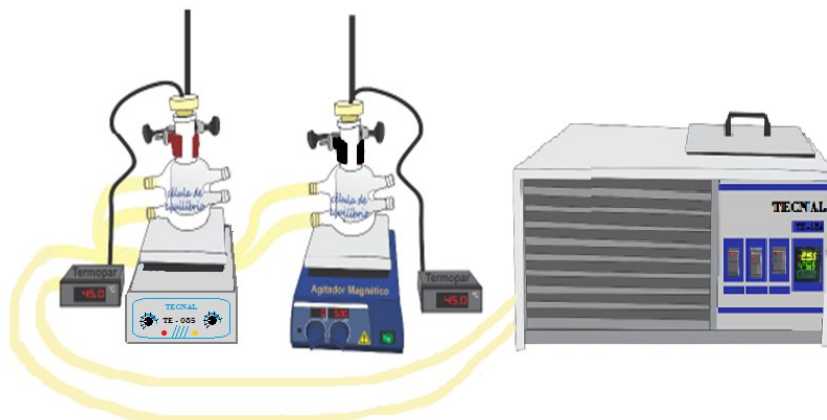


Figura 3.1 – Esquema do aparato experimental utilizado

A aparelhagem utilizada consistia com duas células de equilíbrio de volume interno de 50 ml e outro de 40ml, conectados em série. As células foram interligadas através de mangueira de látex e conectadas a um banho termostatzado da marca Tecnal, modelo TE-184 com precisão de 0,1°C. A camisa externa das células tem como função permitir a circulação de água proveniente do banho e fornecer a termostatização da mistura. As células foram apoiadas em dois agitadores magnéticos ambos marca Tecnel, um modelo TE-085 e outro modelo TE-081.

As Figuras 3.2 e 3.3 mostra os detalhes das células utilizadas no experimento.



Figura 3.2 - Foto da célula de equilíbrio 1 - 1.Entrada de água; 2.Saída de água; 3,4.Pontos de amostragem; 5.Ponto de inserção da rolha e fixação do termopar.



Figura 3.3 - Foto da célula de equilíbrio 2 - 1.Entrada de água; 2.Saída de água; 3,4.Pontos de amostragem; 5.Ponto de inserção da rolha e fixação do termopar.

Rolhas de tecnyl foram colocadas na parte superior das células para a vedação da mesma e também para servir de suporte para o termopar. Indicadores de temperatura foram acoplados ao termopares da marca Full Gauge, modelos MT-516Ri e TI-07Ri e inseridos na rolha com o objetivo de medir a temperatura no interior das soluções.

A Figura 3.4 mostra as células de equilíbrio durante o experimento e a Figura 3.5 mostra a unidade experimental completa.



Figura 3.4 - Foto da célula de equilíbrio durante o experimento

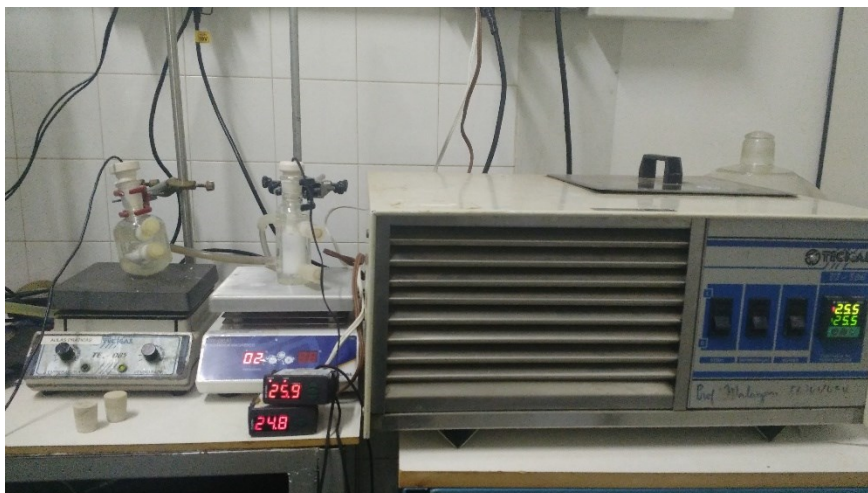


Figura 3.5 - Foto da aparelhagem completa

3.2 Reagentes

A Tabela 3.1 apresenta os compostos químicos utilizados neste experimento, juntamente com suas especificações e informações do fabricante.

Tabela 3.1 - Especificações dos reagentes utilizados

Reagentes	Fórmula Molecular	Fabricante	Pureza
Etanol	C_2H_6O	Anidrol	95%
Propanol	C_3H_8O	Quimibrás	99,7%
Ácido Salicílico	$C_7H_6O_3$	Anidrol	99%

Utilizou-se água destilada para a realização dos experimentos.

Todas as misturas de solventes estavam em porcentagem de massa e foram pesadas utilizando uma balança analítica com precisão de 0,0001 g da marca Gehaka, modelo AG 200.

3.3 Metodologia

O banho termostatzado da marca Tecnal, modelo TE-184 foi ligado na temperatura específica do experimento, foram realizados experimentos nas temperaturas de 7,10,15,20,25,30,35,40 e 45°C. As células foram posicionadas sobre agitadores magnéticos ambos da marca Tecnel, um do modelo TE-085 e outro do modelo TE-0851. As células foram ligadas em série com o banho termostático através de mangueiras de látex. As células foram

vedadas com rolhas de tecnyl, e termopares foram posicionadas para que ficassem no interior da célula de equilíbrio, os pontos de amostragem foram fechados com septos de silicone.

As misturas com solventes foram preparadas utilizando uma balança analítica da marca Gehaka, modelo AG 200, com precisão de 0,0001g. Misturas de água+etanol e água+propanol foram preparadas em proporções de 25,40,55 e 70% de álcool e introduzidas nas células. Em seguida, a agitação era ligada, assim que a temperatura dentro da célula chegava próximo da desejada era introduzido o ácido salicílico em excesso, com o objetivo de se obter um equilíbrio sólido-líquido.

A contagem do tempo de agitação se iniciava após a estabilização da temperatura, a agitação constante ocorria durante 2h. O tempo de decantação foi de 2 horas para todos os sistemas estudados. A escolha dos tempos de agitação e decantação foi feita por análise na literatura, no qual SILVEIRA E MALAGONI (2013), SILVA (2015) já utilizaram esse tempo em trabalhos anteriores.

Finalizadas as 2h do tempo de decantação, a amostragem foi realizada com uma seringa de vidro de 10mL. A seringa foi mantida dentro de um béquer com água que se encontrava dentro do banho termostatizado, para que não ocorresse precipitação do ácido salicílico dentro da seringa. As amostras eram retiradas na parte superior da seringa para que não ocorresse o risco de agitação do ácido salicílico precipitado. De cada célula eram retiradas 4 amostras de cerca de 5 mL cada.

Os béqueres utilizados eram previamente lavados, secados, identificados e pesados. Após a retirada do líquido sobrenadante de cada célula, cada amostra foi colocada em um béquer e em seguida colocados em uma estufa à 65°C por 24h. As amostras eram retiradas da estufa e colocadas em um dessecador por 30 minutos. A seguir eram quantificados.

3.4 Correlações dos dados experimentais

Com o objetivo de correlacionar os dados de solubilidade obtidos experimentalmente, a solubilidade foi calculada através da média aritmética dos valores de solubilidade obtidos em cada amostra.

A solubilidade foi calculada pela Equação 3.1.

$$\chi = \frac{\frac{m_{AS}}{MM_{AS}}}{\frac{m_{AS}}{MM_{AS}} + \frac{m_{\text{água}}}{MM_{\text{água}}} + \frac{m_{\text{álcool}}}{MM_{\text{álcool}}}} \quad (3.1)$$

Sendo,

x a solubilidade em fração molar;

m_{AS} a massa de ácido salicílico (g);

MM_{AS} a massa molar do ácido salicílico (g/mol);

$m_{\text{água}}$ a massa de água (g);

$MM_{\text{água}}$ a massa molar de água (g/mol);

$m_{\text{álcool}}$ a massa de álcool (g);

$MM_{\text{álcool}}$ a massa molar de álcool (g/mol).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Sistema ácido salicílico em etanol e água

A Tabela 4.1 apresenta os dados de solubilidade obtidos através do método gravimétrico para o sistema etanol e água, nas concentrações de 25,40,55 e 70% juntamente com os desvios padrões para cada temperatura, essa que está expressa em Celsius.

A Figura 4.1 mostra a curva de solubilidade do ácido salicílico em solução de etanol em água em função da temperatura.

Tabela 4. 1 - Solubilidade do ácido salicílico em soluções de etanol e água

Solubilidade (x) de AS em solução aquosa de etanol				
T(°C)	$x_{25\%} \pm \sigma$	$x_{40\%} \pm \sigma$	$x_{55\%} \pm \sigma$	$x_{70\%} \pm \sigma$
7	0,0004±0,0002	0,0007±0,0004	0,0133±0,0006	0,0306±0,0007
10	0,0063±0,0089	0,0008±0,0002	0,0112±0,0002	0,0325±0,0004
15	0,0009±0,0003	0,0024±0,0002	0,0168±0,0005	0,0256±0,0037
20	0,0006±0,0004	0,0045±0,0020	0,0146±0,0061	0,0348±0,0004
25	0,0021±0,0019	0,0014±0,0006	0,0230±0,0008	0,0516±0,0007
30	0,0020±0,0005	0,0053±0,0001	0,0295±0,0020	0,0650±0,0021
35	0,0027±0,0005	0,0052±0,0002	0,0372±0,0009	0,0764±0,0022
40	0,0036±0,0011	0,6588±0,2366	0,0464±0,0018	0,0808±0,0027
45	0,0053±0,0002	0,6711±0,0317	0,0568±0,0024	0,0872±0,0188

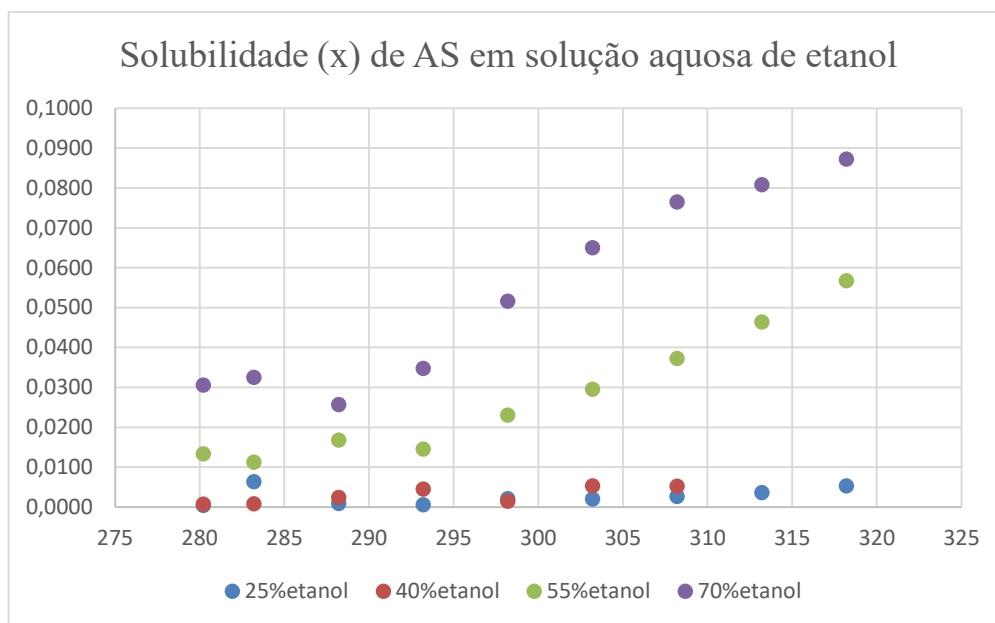


Figura 4. 1 - Curva de solubilidade de AS em solução aquosa de etanol

4.2 Sistema ácido salicílico em propanol e água

Os dados de solubilidade do ácido salicílico em soluções de propanol e água através do método gravimétrico estão expostos na Tabela 4.2, juntamente com os desvios padrão para cada temperatura. A Figura 4.2 apresenta a curva de solubilidade do ácido salicílico em uma solução aquosa de propanol.

Tabela 4. 2 - Solubilidade do ácido salicílico em soluções de propanol e água

Solubilidade (x) de AS em solução aquosa de propanol				
T(°C)	$x_{25\%} \pm \sigma$	$x_{40\%} \pm \sigma$	$x_{55\%} \pm \sigma$	$x_{70\%} \pm \sigma$
7	0,0093±0,0004	0,0106±0,0004	0,0235±0,0005	0,0417±0,0007
10	0,0100±0,0006	0,0114±0,0007	0,0194±0,0025	0,0467±0,0010
15	0,0133±0,0005	0,0152±0,0006	0,0280±0,0053	0,0517±0,0010
20	0,0295±0,0201	0,0336±0,0228	0,0339±0,0006	0,0608±0,0005
25	0,0046±0,0020	0,0053±0,0023	0,0286±0,0037	0,0697±0,0039
30	0,0253±0,0123	0,0289±0,0140	0,0448±0,0016	0,0788±0,0029
35	0,0502±0,0342	0,0570±0,0390	0,0648±0,0111	0,0904±0,0021
40	0,0445±0,0041	0,0507±0,0047	0,0600±0,0017	0,0741±0,0233
45	0,0519±0,0084	0,0591±0,0095	0,0621±0,0291	0,0914±0,0013

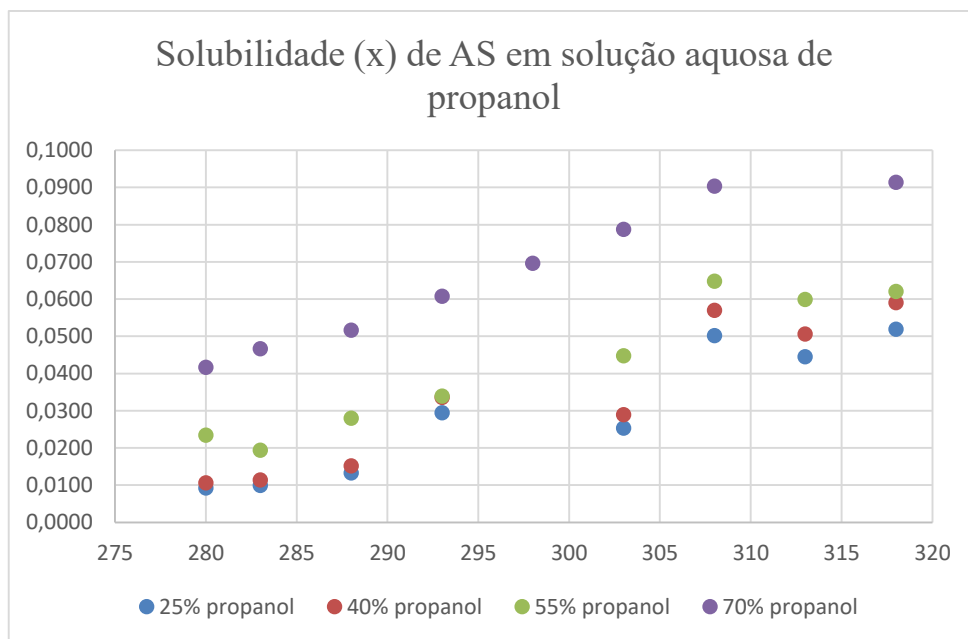


Figura 4. 2 - Curva de solubilidade de AS em solução aquosa de propanol

Analisando as Tabelas 4.1 e 4.2 e as Figuras 4.1 e 4.2, observa-se que em todos os sistemas analisados a solubilidade do ácido salicílico aumenta em função do aumento da temperatura. Nota-se também que a solubilidade do ácido salicílico é maior nas soluções aquosas de propanol e menor nas soluções aquosas de etanol.

5 CONCLUSÃO

Com base em trabalhos já realizados o aparato experimental se mostrou eficiente para a determinação da solubilidade do ácido salicílico em soluções aquosas de etanol e propanol, no entanto neste trabalho o elevado desvio padrão apresentou uma alta imprecisão dos dados, o que pode ser justificado pelo uso de equipamentos descalibrados e também erros de coleta de dados.

O ácido salicílico apresentou uma maior solubilidade em soluções aquosas de propanol e uma menor solubilidade em soluções aquosas de etanol. O aumento da solubilidade ocorre com o aumento da concentração de etanol e propanol no solvente. Observou-se que o ácido salicílico aumenta sua solubilidade com o aumento da temperatura em todos os sistemas estudados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHIAVONE-FILHO, Osvaldo; PROUST, Patricio; RASMUSSEN, Peter. Vapor-Liquid Equilibria for Glycol Ether + Water Systems. **Journal Of Chemical And Engineering**. Denmark, p. 128-132. ago. 1992.

CHRISTOV, Marta; DOHRN, Ralf. High-pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1994–1999). **Fluid Phase Equilibria**. Amsterdam, p. 153-218. abr. 2002.

DEITERS, U.k.; SCHNEIDER, G.m.. High pressure phase equilibria: experimental methods. **Fluid Phase Equilibria**. Amsterdam, p. 145-160. 1986.

JOUYBAN, Abolghasem; PANAHI-AZAR, Vahid; KHONSARI, Fatemeh. Solubility of salicylic acid in ethanol, propylene glycol, and N-methyl-2-pyrrolidone at various temperatures and their binary mixtures at 298.2 K. **Journal Of Molecular Liquids**. Amsterdam, p. 14-16. mar. 2011.

LEE,F.M; LAHTI, L. E. Solubility of urea in water-alcohol mixtures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 7, n. 3,. 304-306, 1972.

LIM, Junhyuk et al. Solubility of salicylic acid in pure alcohols at different temperatures. **The Journal Of Chemical Thermodynamics**. Amsterdam, p. 14-16. mar. 2011.

MAIA, Gustavo Dias. **Contribuição ao Estudo Termodinâmico das Soluções de Ácido Acetilsalicílico**. 2007. 180 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

MALAGONI, R. A. **Determinação experimental da solubilidade de orgânicos em água**. 2006. 121p. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia,2006.

NETO, ALTAMIRANDO C. RIBEIRO et al. Solubility of Vitamin C in Water, Ethanol, Propan-1-ol, Water + Ethanol, and Water + Propan-1-ol at (298.15 and 308.15) K. **Journal Of Chemical & Engineering**. Uberlândia, p. 1718-1721. 18 nov. 2019.

OLIVEIRA, M. L. N. (2004). Equipment developed for liquid–liquid equilibria measurements, master's thesis, School of Chemical Engineering, Federal University of Uberlândia.

OLIVEIRA, M. L. N. et al, Obtaining Solubility Data from a Liquid–Liquid Equilibrium Cell Taylor & Francis, 1076–1084, 2008.

OLIVEIRA, Mauro Lúcio Naves. **Estudo Experimental Das Solubilidades De Alguns Ácidos Em Misturas Hidro-Alcoólicas**. 2009. 383 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

OLIVEIRA, Mauro Lúcio N.; MALAGONI, Ricardo A.; FRANCO JUNIOR, Moilton. R.. Solubility of citric acid in water, ethanol, n-propanol and in mixtures of ethanol + water. **Fluid Phase Equilibria**. p. 110-113. mar. 2013.

PEÑA, M.a. et al. Thermodynamics of Cosolvent Action: Phenacetin, Salicylic Acid and Probenecid. **Wiley Interscience**, Hoboken, v. 98, n. 3, p.1129-1135, mar. 2009.

PERLOVICH, German L.. Thermodynamic approach to improving solubility prediction of co-crystals in comparison with individual poorly soluble components. **The Journal Of Chemical Thermodynamics**. Amsterdam, p. 1-5. out. 2013.

PINHO, S.P., MACEDO, E.M., 1996. Representation of salt solubility in mixed solvents: a comparison of thermodynamic models. **Fluid Phase Equilibria** 116, 209–216.

PINHO, Simão P.; MACEDO, Eugénia A.. Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in Water, Methanol, Ethanol, and Their Mixed Solvents. **Journal Of Chemical And Engineering**. Portugal, p. 29-32. 18 nov. 2004.

PINO-GARCIA, Osvaldo; RASMUSON, Ake C.. Solubility of Lobenzarit Disodium Salt in Ethanol-Water Mixtures. **Journal Of Chemical And Engineering**. Stockholm, p. 681-682. maio 1998.

PIRES, Ricardo Francisco. **Determinação experimental da solubilidade de eletrólitos em solventes puros e misturas de solventes**. 2011. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011

PIRES, Ricardo F.; FRANCO, Moilton R.. Solubility of Benzoic Acid in Aqueous Solutions Containing Ethanol or N-Propanol. **Journal Of Chemical & Engineering**. Uberlândia, p. 2704-2705. 10 ago. 2008.

PIRES, Ricardo Francisco. **Contribuição ao estudo do comportamento da solubilidade dos ácidos bórico, benzoico e salicílico em misturas eletrolíticas**. 2011. 202 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

RASKIN, Ilya et al. Salicylic Acid Levels in Thermogenic and Non-Thermogenic Plants. **Annals Of Botany**, Oxford, p.369-373, jan. 1990.

RASKIN, Ilya. ROLE OF SALICYLIC ACID IN PLANTS. **Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.**. New Brunswick, p. 439-463. set. 1992.

RENON, Henri; PRAUSNITZ, John M.. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. **Alche Journal**. Berkeley, p. 135-144. jan. 1968

SEADER J.D., HENLEY E.J., **Separation process principles**, John Wiley & Sons, New York, 1998.

SEIDEL, Jan; ULRICH, Robert. Reprint of: Effects of solution degassing on solubility, crystal growth and dissolution – Case study: Salicylic acid in methanol. **Journal Of Crystal Growth**. Halle, p. 1-6. nov. 2016.

SNEADER, Walter. The discovery of aspirin: a reappraisal. **Brazilian Journal Of Microbiology**. Glasgow, p. 1591-1594. dez. 2000.

SILVA, Luciana Almeida; MARTINS, Cláudia Rocha; ANDRADE, Jailson Bittencourt de. Por que todos os nitratos são solúveis? **Química Nova**, São Paulo, p.1016-1020, ago. 2004.

SILVA, Ana Paula. **Determinação da solubilidade do fertilizante ureia em solventes puros e em misturas hidroalcoólicas**. 2015. 141p. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

SILVEIRA, J. B; MALAGONI, R.A. Determinação Experimental Da Solubilidade Do Ácido Cítrico Em Misturas Etanol-Água A Diferentes Temperaturas. In: Congresso Brasileiro De Engenharia Química Iniciação Científica, 10., 2014, Vassouras. **Anais...**. Vassouras: Abeq, 2014. v. 1, p. 1 – 5

STURM, Derek R. et al. Solubility of solvents in polyethylene below the melt temperature. **Fluid Phase Equilibria**. Amsterdam, p. 1-7. set. 2017.

THOMSEN, Kaj; ILIUTA, Maria C.; RASMUSSEN, Peter. Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapor–liquid–liquid–solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part B. Alcohol (ethanol, propanols, butanols)–water–salt systems. **Chemical Engineering Science**. Denmark, p. 3631-3647. maio 2004.

UEMATSU, Maurício Mitsuo. **Estudo experimental e ajuste de modelos para previsão da solubilidade sólido-líquido no sistema ácido salicílico-etanol-água**. 2007. 137 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

VAN BOCHOVE, Gerard H.; KROOSHOF, Gerard J.p.; LOOS, Theo W. de. Two- and three-liquid phase equilibria in the system water + 2-heptanone + caprolactam + ammonium sulfate: experiments and modeling. **Fluid Phase Equilibria**. Delft, p. 1029-1044. jul. 2001.

YAWS, C. L; LIN, X; BU, L. The water solubility of naphtenes. **Chemical Engineering Journal**, p.122-123, 1993.

ZHOU, Guangyi et al. Determination and correlation of solubility with thermodynamic analysis of lidocaine hydrochloride in pure and binary solvents. **Journal Of Molecular Liquids**. Amsterdam, p. 442-449. jun. 2018.

APÊNDICE A

DIMENSÕES DAS CÉLULAS

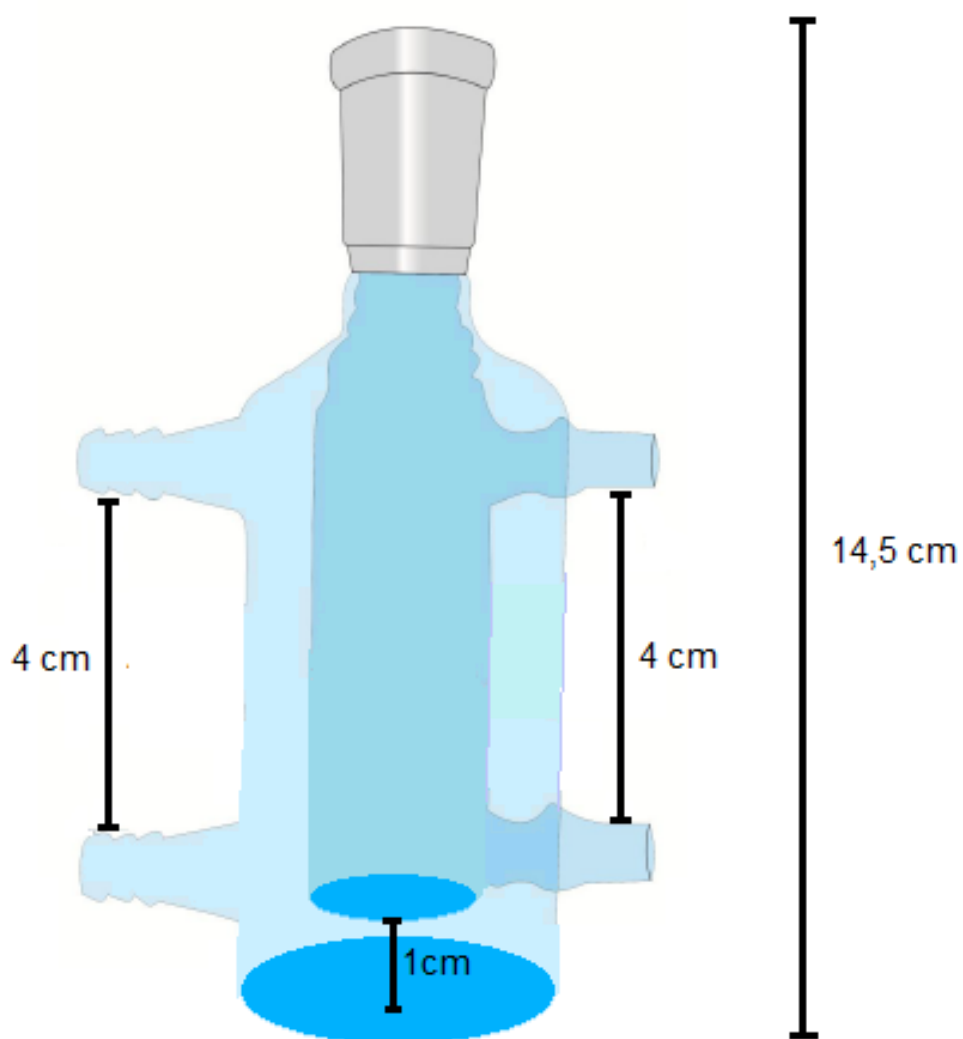


Figura A. 1 - Dimensões da célula de equilíbrio 1

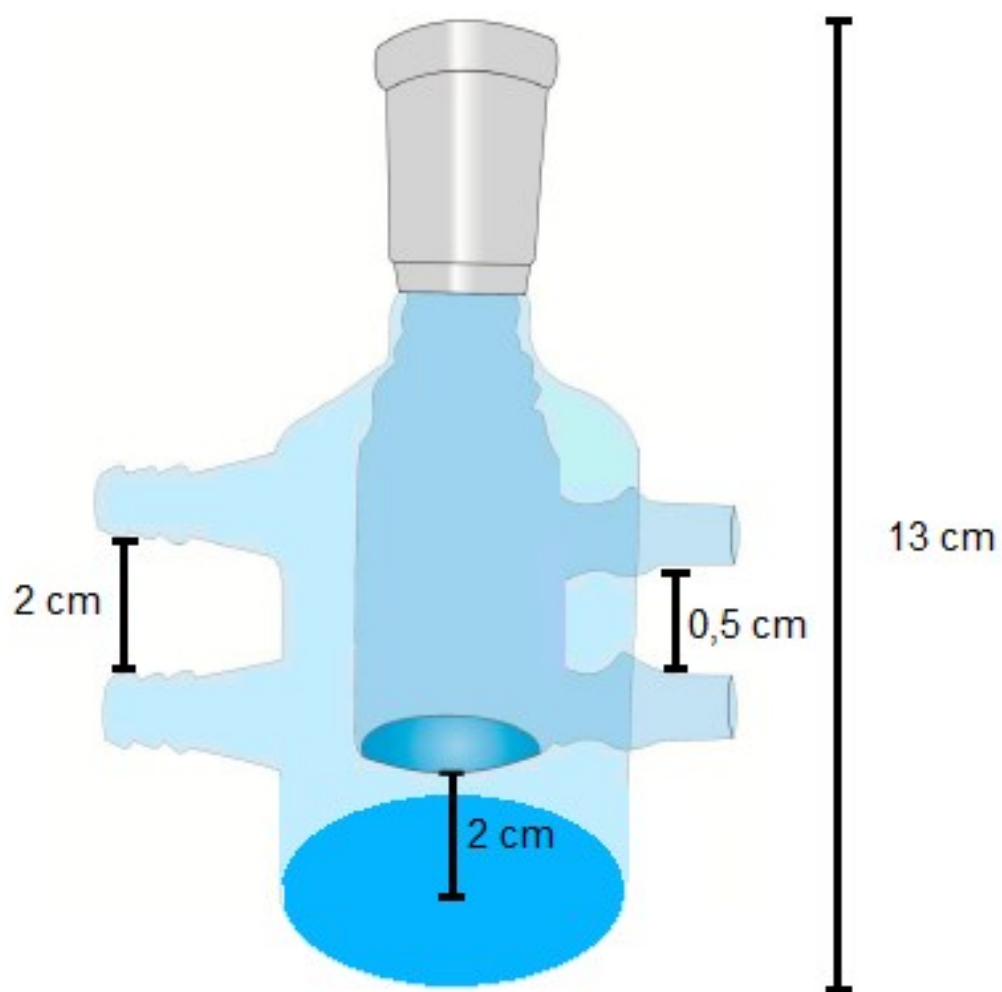


Figura A. 2 - Dimensões da célula de equilíbrio 2

APÊNDICE B

CALIBRAÇÃO DOS TERMOPARES

Para determinar a equação de calibração dos termopares da marca Full Gauge com modelos MT-516Ri e TI-07Ri com variação de temperatura de 0,1°C, foi montada uma unidade experimental, constituída de um banho da marca Tecnal, modelo TE-184, um termômetro da Incoterm modelo 5097 com escala de -10 a 100°C, com precisão de 0,1°C. O termômetro foi acoplado em uma garra metálica e inserido dentro do banho termostático juntamente com os dois termopares. O volume do banho foi completado com água e o setpoint ajustado. Assim que a temperatura se estabilizou, iniciou-se a coleta dos dados de calibração.

Foram obtidos os dados para 8 temperaturas, com variação de 5°C entre elas. Com as temperaturas coletadas em cada setpoint do banho, foi calculado a média desses pontos e feitas regressões lineares para os termopares 1 e 2. As relações obtidas são do tipo $y=a+bx$ para cada termômetro relacionando a temperatura lida no banho com a lida no termômetro calibrado.

A Tabela B.1 apresenta as médias dos dados experimentais obtidos.

Tabela B. 1 - Média dos dados obtidos para as equações de calibração

Trajeto	T (°C)	Banho	Termômetro Mercúrio	Termopar 1	Termopar 2
Ida	5,00	5,00	4,30	3,70	4,60
Volta		5,00	4,10	3,50	4,60
Ida	10,00	10,00	8,90	8,40	9,60
Volta		10,10	9,80	8,90	9,90
Ida	15,00	15,00	14,40	13,50	14,50
Volta		15,00	14,30	13,70	14,70
Ida	20,00	20,00	19,40	18,60	19,40
Volta		20,10	19,60	18,80	19,60
Ida	25,00	25,10	24,70	23,80	24,50
Volta		25,20	24,70	23,90	24,70
Ida	30,00	30,00	28,90	28,60	29,30
Volta		30,10	29,90	29,00	29,60

Ida	35,00	35,00	34,40	33,60	34,30
Volta		35,30	34,90	34,00	34,70
Ida	40,00	40,00	38,40	38,70	39,30
Volta		4,10	38,60	38,80	39,40
Ida	45,00	45,00	44,30	43,60	44,20
Volta		45,10	44,10	43,90	44,50
Ida	50,00	50,00	49,30	48,60	49,20
Volta		50,00	49,50	48,70	49,40
Ida	55,00	55,00	54,20	53,50	54,10
Volta		55,10	54,90	53,70	54,30
Ida	60,00	60,00	59,80	58,40	59,00
Volta		60,00	59,80	58,40	59,00

A Figura B.1 apresenta a curva de calibração do termopar 1, este que é utilizado para medir a temperatura dentro da célula de equilíbrio 1.

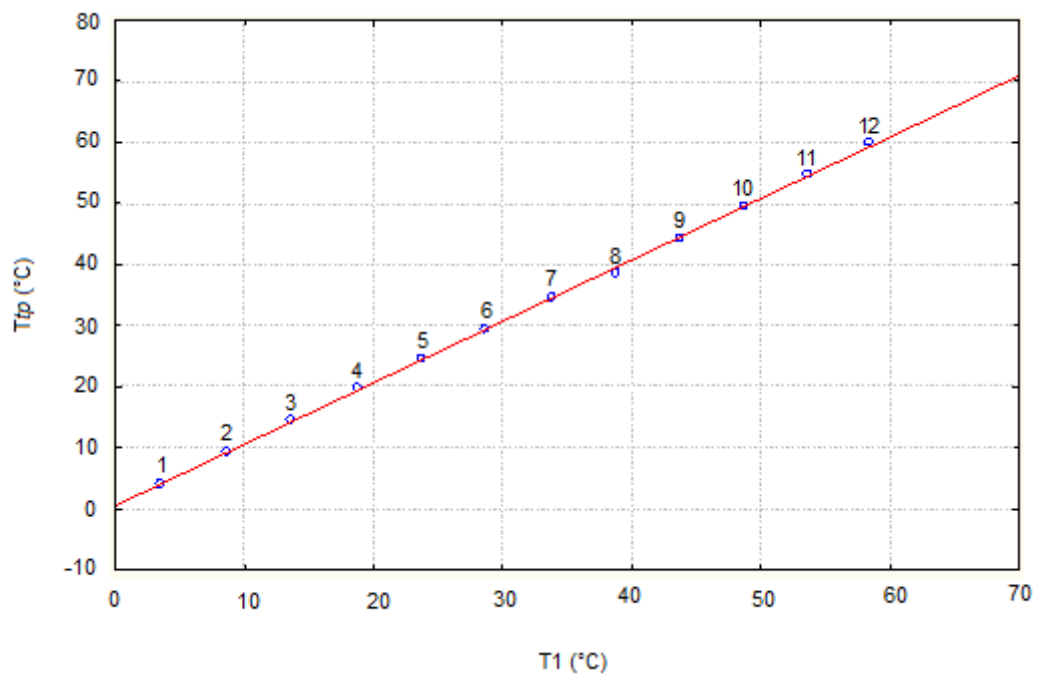


Figura B. 1 - Curva de calibração do Termopar 1

A Equação B1 apresenta a equação de calibração do termopar 1. Este forneceu um coeficiente de correlação (R^2) de 0,999574.

$$T_{tp} = 1,00431 \cdot x + 0,569761 \quad (\text{B } 1)$$

Sendo:

T_{tp} a temperatura do termopar padrão, ou seja, a temperatura do setpoint do banho termostático

T_l a temperatura do termopar 1

A Figura B.2 apresenta a curva de calibração do termopar 2, este que é utilizado para medir a temperatura dentro da célula de equilíbrio 2.

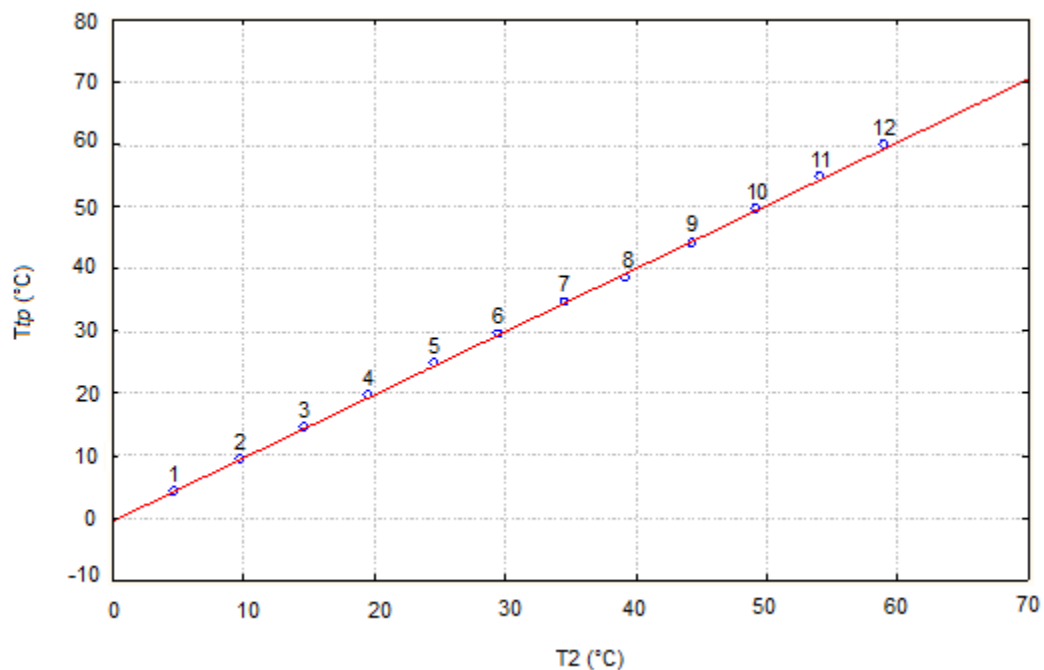


Figura B. 2 - Curva de calibração do Termopar 2

A Equação B2 apresenta a equação de calibração do termopar 2. Este forneceu um coeficiente de correlação (R^2) de 0,9998226.

$$T_{tp} = 1,013409 \cdot x - 0,478207 \quad (\text{B } 2)$$

Sendo:

T_{tp} a temperatura do termopar padrão, ou seja, a temperatura do setpoint do banho termostático

T_2 a temperatura do termopar 2.

APÊNDICE C

DADOS EXPERIMENTAIS DA SOLUBILIDADE DO ÁCIDO SALICÍLICO

Neste apêndice estão apresentados os dados de solubilidade do ácido salicílico em forma de gráficos.

C.1. Solubilidade do ácido salicílico em etanol + água

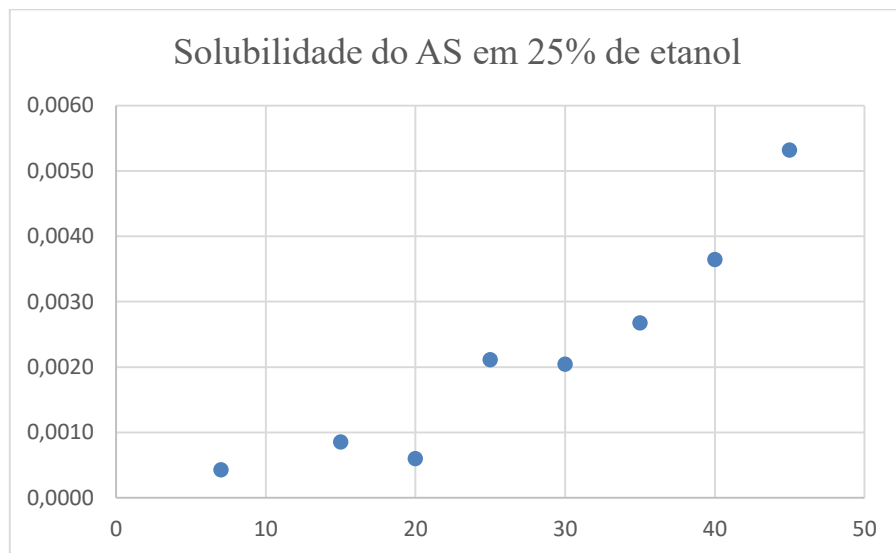


Figura C. 1 - Solubilidade do ácido salicílico em 25% de etanol

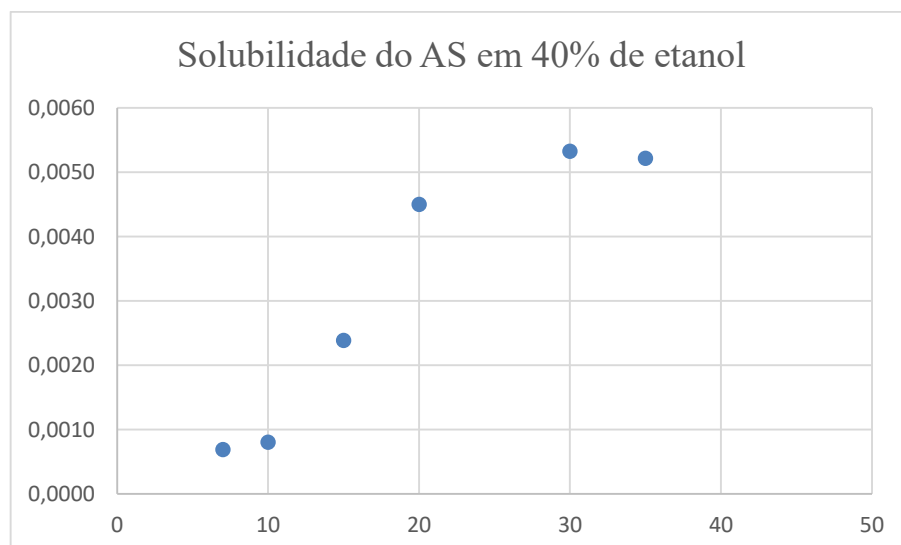


Figura C. 2 - Solubilidade do ácido salicílico em 40% de etanol

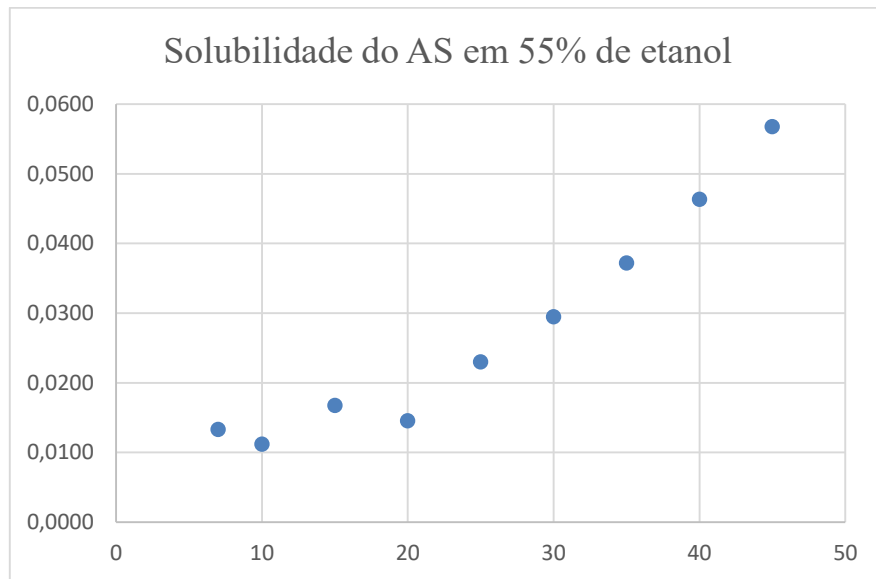


Figura C. 3 - Solubilidade do ácido salicílico em 55% de etanol

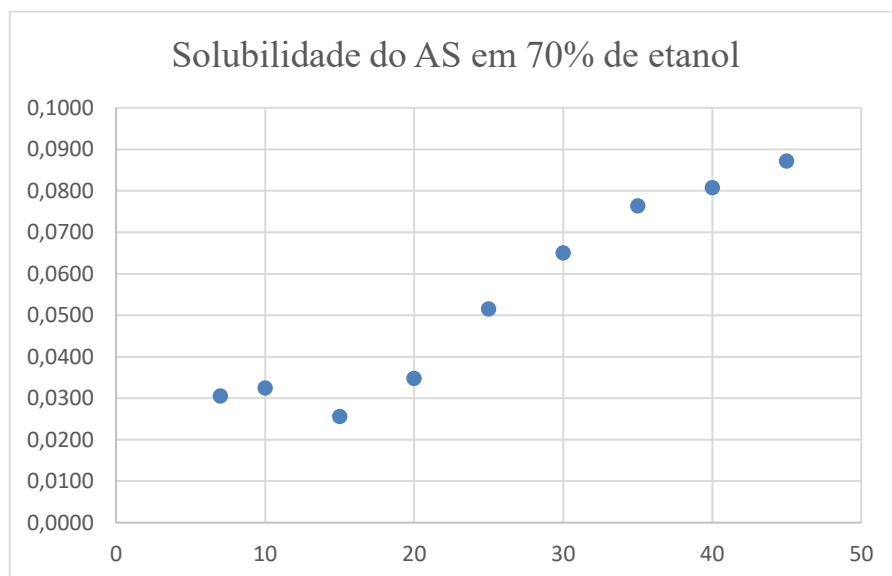


Figura C. 4 - Solubilidade do ácido salicílico em 70% de etanol

C.2. Solubilidade do ácido salicílico em propanol + água

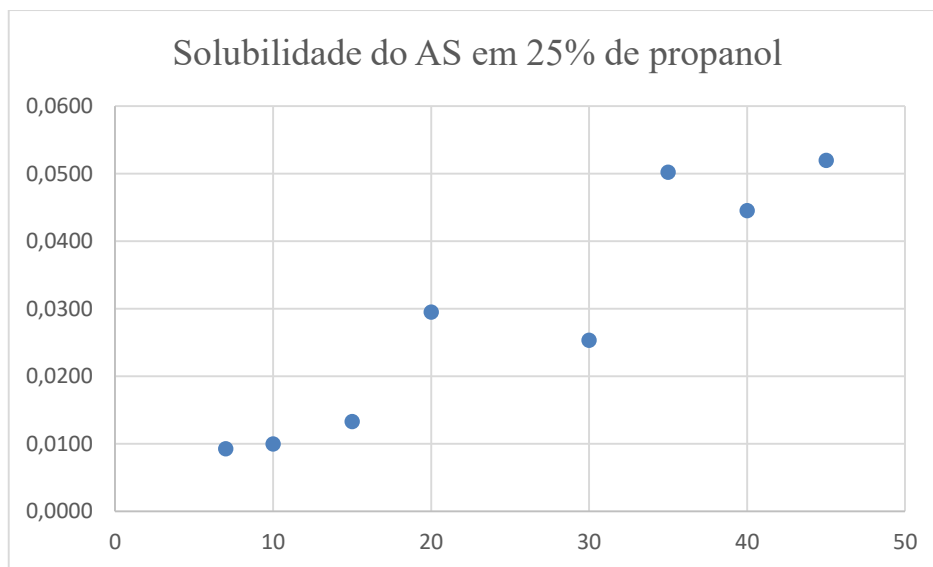


Figura C. 5 - Solubilidade do ácido salicílico em 25% de propanol

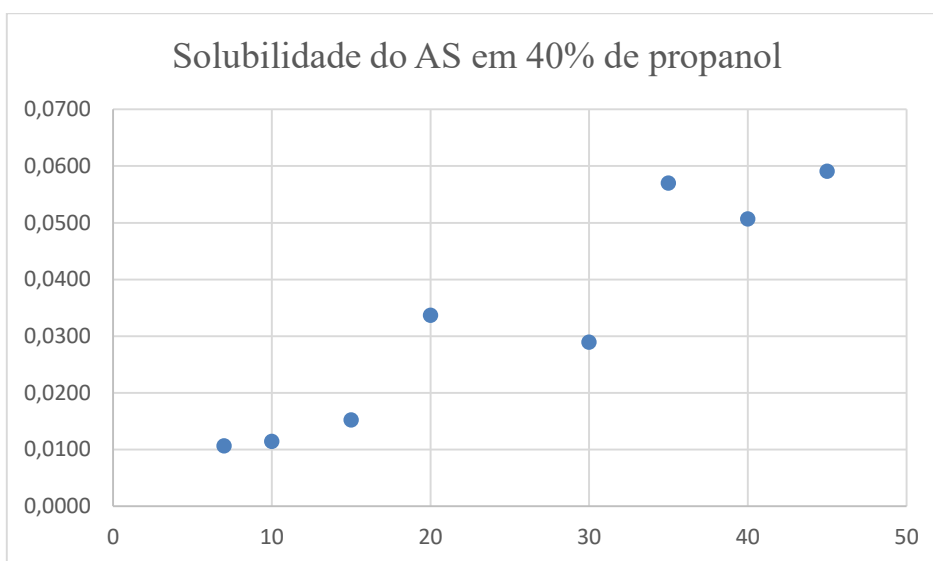


Figura C. 6 - Solubilidade do ácido salicílico em 40% de propanol

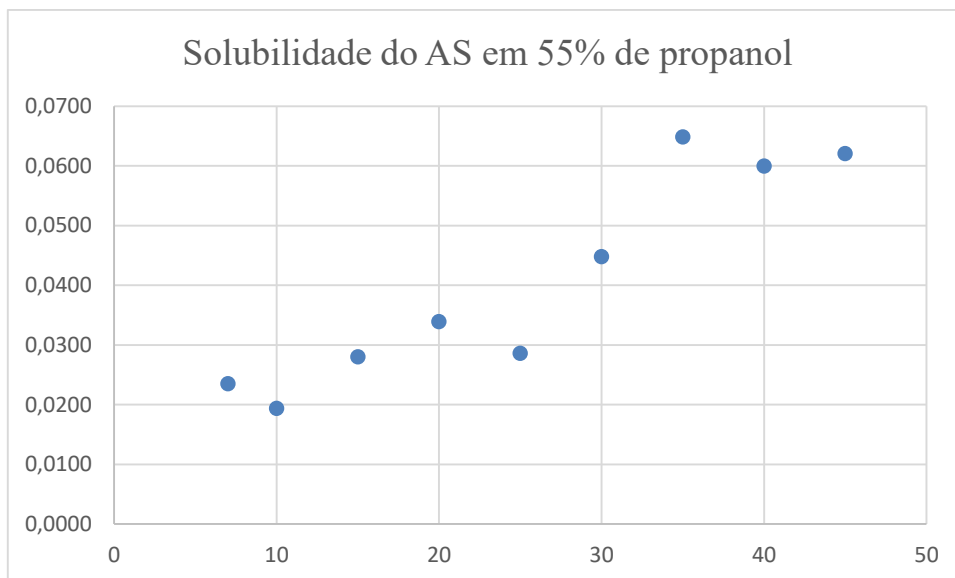


Figura C. 7 - Solubilidade do ácido salicílico em 55% de propanol

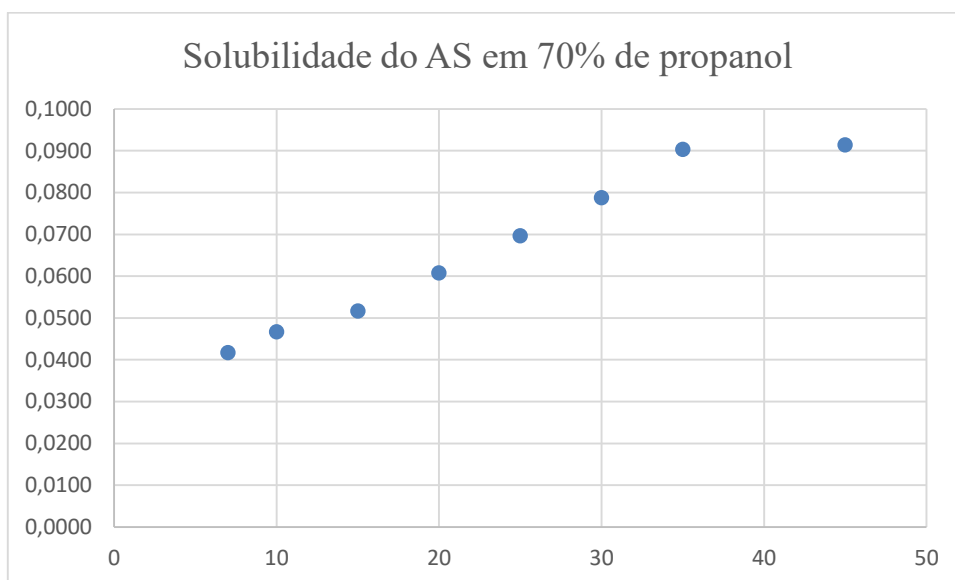


Figura C. 8 - Solubilidade do ácido salicílico em 70% de propanol