



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

PAULA RENÉE DE MACÊDO COSTA

**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL E MODELAGEM DA
TENSÃO SUPERFICIAL, DENSIDADE E VELOCIDADE DO SOM
DE SISTEMAS AQUOSOS CONTENDO SAIS ORGÂNICOS**

**FORTALEZA
2020**

PAULA RENÉE DE MACÊDO COSTA

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL E MODELAGEM DA TENSÃO
SUPERFICIAL, DENSIDADE E VELOCIDADE DO SOM DE
SISTEMAS AQUOSOS CONTENDO SAIS ORGÂNICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador:

Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana

Coorientador: Prof. Dr. Frederico Ribeiro do Carmo

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- C875d Costa, Paula Renée de Macêdo.
Determinação Experimental e Modelagem da Tensão Superficial, Densidade e Velocidade do Som de Sistemas Aquosos Contendo Sais Orgânicos / Paula Renée de Macêdo Costa. – 2020.
103 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2020.
Orientação: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana .
Coorientação: Prof. Dr. Frederico Ribeiro do Carmo.
1. Eletrólitos. 2. Sais orgânicos. 3. Tensão superficial. 4. Densidade. 5. Velocidade do som.. I. Título.
CDD 660
-

PAULA RENÉE DE MACÊDO COSTA

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL E MODELAGEM DA TENSÃO
SUPERFICIAL, DENSIDADE E VELOCIDADE DO SOM DE
SISTEMAS AQUOSOS CONTENDO SAIS ORGÂNICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 28/02/2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Frederico Ribeiro do Carmo (Coorientador)
Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA)

Prof. Dr. Osvaldo Chivone Filho
Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

Dra. Regiane Silva Pinheiro
Universidade Federal do Ceará (UFC)

*Aos meus pais, uma singela
forma de agradecer por toda a
dedicação à minha educação.*

AGRADECIMENTOS

Dedico este espaço, em especial, àqueles que fizeram a distância de casa ficar cada dia mais curta. Foi através do apoio, paciência e companheirismo incondicional de vocês que obtivemos mais essa conquista.

Aos meus pais, Paulo e Renalva, por tanto amor que sempre refletiram nos seus inúmeros esforços e renúncias. Vocês são minha maior inspiração pessoal e profissional.

Às minhas irmãs, Mariana e Lívia, por todo incentivo para que eu siga em busca dos meus objetivos.

Ao meu namorado, Pedro, por sempre se fazer presente nos momentos bons e ruins. Por todo amor, carinho, dedicação e por trazer leveza aos dias em que a saudade mais apertava.

Dedico também àqueles que hoje são minha família no Ceará. Obrigada por todo o suporte que foi muito além dos estudos e tenho certeza de que continuará sendo nesta nova fase que se inicia.

Ao professor Hosiberto, pela orientação e inúmeros conselhos profissionais e pessoais durante esses dois anos. Agradeço também pela oportunidade de trabalhar no Grupo de Pesquisa em Termofluidodinâmica Aplicada. Lá fiz amigos e agradeço por todos os risos que sempre se fizeram presentes dentro e fora do laboratório, em especial ao Ailton, Angélica, José, Peterson, Raíssa, Regiane e Thalita.

Ao professor Fred por toda a prontidão em me ajudar a compreender o que os números dizem e por todo incentivo à pesquisa.

Aos amigos da turma de mestrado, que me acompanharam nessa trajetória. Me enche de orgulho e satisfação ver o quanto crescemos ao longo desta etapa de nossas vidas.

Aos amigos de vida e familiares, muito obrigada por todo incentivo!

Por fim, agradeço Àquele que me proporcionou estar junto de todas essas pessoas já citadas anteriormente e por muito mais, Deus, a quem agradeço pela graça de obter o Título de Mestre em Engenharia Química, profissão que amo e continuarei a exercer com orgulho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Sais orgânicos são industrialmente aplicados em fármacos como agentes lubrificantes, excipientes ou princípios ativos; em têxteis, atuando como agente redutor; e com maior ênfase na indústria alimentícia, onde são utilizados como conservantes químicos. A principal classe desses sais são os derivados do ácido carboxílico, constituindo-se de eletrólitos orgânicos. A problemática de lidar com soluções contendo eletrólitos consiste no fato de as propriedades termodinâmicas serem influenciadas pelos tipos de cátions e ânions, os quais apresentam interações de longo alcance presentes até mesmo em baixíssimas concentrações. Modelos clássicos não são suficientes para a descrição fenomenológica desse tipo de sistema, o que requer adição de termos de ajustes que levem em consideração as interações entre pares íon-íon e íon-solvente. A lei-limite de Debye-Hückel consegue representar de maneira satisfatória o comportamento de soluções eletrolíticas bastante diluídas – até aproximadamente $0,01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. A partir dessa lei, diversos modelos físicos foram desenvolvidos com o intuito de aumentar a faixa de aplicação. A modelagem de Pitzer é uma que se destaca por ser aplicável às grandes faixas de composição, temperatura e pressão. Além disso, este modelo permite calcular a tensão superficial a partir do equacionamento do coeficiente osmótico da solução, a partir da condição de equilíbrio entre as fases superficiais e as do seio da solução. É importante mencionar que a partir das derivadas da equação de Pitzer para o coeficiente osmótico em relação à pressão, é possível estimar as propriedades volumétricas da mistura. Neste trabalho consistiu na obtenção experimental da tensão superficial, densidade e velocidade do som de soluções aquosas dos seguintes sais: formato, acetato, propionato e benzoato de sódio, oferecendo ampla base de dados de propriedades à literatura. Com os valores obtidos dos experimentos, avaliou-se os modelos baseados na lei-limite de Debye-Hückel, incluindo a equação de Pitzer e suas derivadas, para a modelagem das propriedades mensuradas.

Palavras-chave: Eletrólitos. Sais orgânicos. Tensão superficial. Densidade. Velocidade do som.

ABSTRACT

Organic salts have been industrially applied in drugs as lubricants, excipients or active ingredients; in textiles, they have used as a reducing agent; and mainly on the food industry, where they have been used as chemical preservatives. The main class of these salts is obtained from the carboxylic acid, which present organic electrolytes. The problem of dealing with electrolytes solutions is due the thermodynamic properties are influenced by the types of cations and anions, which present long-range interactions that happen even at low concentrations. Classical models are not able to modeling the phenomenological behavior of this kind of system. To overcome this problem, the addition of adjustments terms that consider the interactions between ion-ion and solvent-ion pairs have been proposed. The Debye-Hückel limiting law can represent in a reasonable way the behavior of very dilutes electrolytes solution – approximately up to $0.01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. From this law, several physical models have been developed with the intent to extend this range of application. Pitzer modeling is one that stands out for being applicable to wide ranges of composition, temperature and pressure. Beyond that, based on the condition of equilibrium between surface and bulk phases, this model can provide estimates of surface tension, from the equations of the osmotic coefficient of solution. From the derivatives with respect to pressure of Pitzer's equation of osmotic coefficient, it is possible calculate volumetric properties of the mixture. In this work, we measured the surface tension, density and speed of sound of the aqueous solutions of the following salts of sodium: formate, acetate, propionate, and benzoate, offering a wide database of properties to the literature. From these values, we evaluated the models based on Debye-Hückel limiting law, including the Pitzer equation and its derivatives, for the modeling of the measured properties.

Keywords: Electrolytes. Organic salts. Surface tension. Density. Sound velocity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	- Coeficiente de atividade iônico médio em função da concentração para alguns eletrólitos em solução aquosa à 25°C. Linhas tracejadas representam a previsão da Lei de Debye-Hückel e as linhas recheadas são os valores experimentais fornecidos por Robinson e Stokes (PITZER, 1991).....	19
Figura 3.1	- Fluxograma da estimativa dos coeficientes dos modelos avaliados neste trabalho.....	30
Figura 3.2	- Densidade da água pura.....	33
Figura 3.3	- Velocidade do som da água pura.....	33
Figura 3.4	- Tensão superficial da água de 20 a 50°C.....	34
Figura 4.1	- Isotermas da tensão superficial da solução de benzoato de sódio com a concentração.....	42
Figura 4.2	- Tensão superficial das soluções contendo formato, acetato, propionato e benzoato de sódio à 40°C.....	43
Figura 4.3	- Gráfico da tensão superficial das soluções contendo formato (a); acetato (b); propionato (c) e benzoato de sódio (d) à 20°C.....	44
Figura 5.1	- Isotermas da densidade do Formato de sódio. Dados em T=25, 35 e 45°C (ZAFARANI-MOATTAR e HAMZEZH ZADEH, 2005); Dados em T=20, 30, 40, 50°C deste trabalho.....	58
Figura 5.2	- Isotermas da velocidade do som do Formato de sódio. Dados em T=25, 35 e 45°C (ZAFARANI-MOATTAR e HAMZEZH ZADEH, 2005); Dados em T=20, 30, 40, 50°C deste trabalho.....	58
Figura 5.3	- Gráficos de superfície de concentração, temperatura e densidade das soluções propionato (a), benzoato (b), acetato (c) e formato de sódio (d).....	59
Figura 5.4	- Volume molal aparente do formato de sódio a 20°C.....	62
Figura 5.5	- Gráfico da densidade de soluções contendo formato de sódio à 25, 35, e 45°C. Comparativo entre as respostas dos modelos de Masson, Redlich-Meyer e Pitzer com os reportados por Zafarani-Moattar e Hamzehzadeh (2005) ^c	

		69
Figura 5.6	- Gráfico de superfície de concentração, temperatura e velocidade do som das soluções benzoato (a), propionato (b), acetato (c) e formato de sódio (d).....	72
Figura 5.7	- Variação da velocidade do som com a temperatura em soluções de concentração salina próximo a 0,5 (a) e 1 molal (b).....	73
Figura 5.8	- Variação da compressibilidade adiabática com a temperatura em soluções de concentração salina próximo a 0,5 (a) e 1 molal (b).....	74
Figura 5.9	- Resultados obtidos para compressibilidade adiabática molal aparente pelos modelos de Masson (a), Redlich-Meyer (b) e Pitzer (c).....	77
Figura 5.10	- Resultado obtidos para compressibilidade adiabática molal aparente pelo modelo Pitzer ^{DH}	78
Figura 5.11	- Gráfico da compressibilidade adiabática molal aparente do benzoato de sódio experimental e a ajustada pelos modelos de Masson, Redlich-Meyer e Pitzer à 10 (a), 30(b), 50 (c) e 70°C(d)..	81
Figura 5.12	- Dados experimentais e estimados pelo modelo de Pitzer neste trabalho e por Millero e sharp (2013) para a velocidade do som da solução de acetato de sódio, à 20°C.....	83
Figura 5.13	- Gráfico da velocidade do som de soluções contendo formato de sódio à 25, 35, e 45°C. Comparativo entre as respostas dos modelos de Masson, Redlich-Meyer e Pitzer com os reportados por Zafarani-Moattar e Hamzehzadeh 2005) ^c	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	- Propriedades da água analisada comparados com os disponíveis na literaturaa (VÁZQUEZ, ALVAREZ e NAVAZA, 1995) e literaturab (SHEN, SIDERIUS, et al.).....	32
Tabela 4.1	- Dados experimentais da Tensão Superficial para os sais Formato de sódio (Fs), Acetato de sódio (As), Propionato de sódio (Ps) e Benzoato de sódio (Bs).....	40
Tabela 4.2	- Resultados obtidos para o modelo OS de tensão superficial.....	44
Tabela 4.3	- Resultados obtidos para o modelo de Pitzer de tensão superficial para as soluções contendo Formato de sódio (Fs), Acetato de sódio (As), Propionato de sódio (Ps) e Benzoato de sódio (Bs).....	46
Tabela 4.4	- Parâmetros da equação de Pitzer à 25°C.....	47
Tabela 5.1	- Resultados do modelo de Masson para densidade.....	60
Tabela 5.2	- Resultados do modelo de Redlich-Meyer para densidade.....	60
Tabela 5.3	- Resultados do modelo de Pitzer para densidade.....	61
Tabela 5.4	- Volume molal aparente em infinita diluição calculado pelo método (ii).....	63
Tabela 5.5	- Desvio médio relativo do volume molal aparente em infinita diluição calculada pelo método (i) e (ii).....	64
Tabela 5.6	- Coeficientes da equação (5.28) para o volume molal em infinita diluição.....	66
Tabela 5.7	- Coeficientes da equação (5.30) para Sv , bv , $\beta MX0v$, $\beta MX1v$ e Cv	66
Tabela 5.8	- Volume molal aparente em infinita diluição à 25°C.....	68
Tabela 5.9	- Dados experimentais para validação dos modelos de densidade.....	70
Tabela 5.10	- Resultados para o valor de t_0 no teste t de student para os modelos de densidade.....	71
Tabela 5.11	- Resultados do modelo de Masson para velocidade do som pelo método de livre ajuste.....	75

Tabela 5.12	- Resultados do modelo de Redlich-Meyer para Velocidade do som método de livre ajuste.....	75
Tabela 5.13	- Resultados do modelo de Pitzer para Velocidade do som método de livre ajuste.....	76
Tabela 5.14	- Coeficientes da equação (5.30) para compressibilidade adiabática molal aparente em infinita diluição.....	79
Tabela 5.15	- Coeficientes da equação (5.28) para S_k , b_k , β_{MX0k} , β_{MX1k} e C_k , com a condição de infinita diluição estimada a partir da equação Pitzer ^{DH}	79
Tabela 5.16	- ARD% da compressibilidade adiabática molal aparente por solução pelos modelos de Masson, Redlich-Meyer e Pitzer.....	80
Tabela 5.17	- Dados experimentais para validação dos modelos de velocidade do som.....	84
Tabela 5.18	- Resultados para o valor de t_0 no teste t de student para os modelos de velocidade do som.....	85

LISTA DE SÍMBOLOS

r^{-1}	Distância de separação entre os íons [nm^{-1}]
k^{-1}	Comprimento de Debye [nm]
ϵ_0	Permissividade no vácuo [$\text{C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$]
D	Constante dielétrica
ρ	Densidade [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
N_A	Constante de Avogadro [mol^{-1}]
e	Carga do elétron [C]
R	Constante dos gases [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
T	Temperatura [K, °C]
I	Força iônica [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$]
n	Número de moles [mol]
m	Concentração em molalidade [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$]
c	Concentração em molaridade [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]
z	Carga do íon
ν	Número estequiométrico
$\gamma_i^{(c)}$	Coefficiente de atividade
$\gamma_{\pm}^{(c)}$	Coefficiente de atividade iônico médio
φ	Coefficiente osmótico
	Parâmetro de Debye-Hückel para coeficiente de atividade e osmótico [$\text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{1/2}$], volume molar [$\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-3/2}$] e compressibilidade adiabática [$\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-3/2} \cdot \text{bar}^{-1}$], respectivamente
$\beta_{MX}^{(0)}$	Parâmetros de Pitzer
a	Atividade
MM	Massa molecular [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]
G	Energia Livre de Gibbs [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]
w	Massa [kg]
σ	Tensão superficial [$\text{mN} \cdot \text{m}$]
V	Volume [cm^3]
P	Pressão [bar]
A	Área superficial molar [$\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$]

V_{MX}	Volume molal aparente [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
ϕK_M	Compressibilidade adiabática molal aparente [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
x	Fração molar
u	Velocidade do som [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
S_v	Declive experimental [$\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-3/2}$]
b_v	Parâmetro empírico [$\text{cm}^3 \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-2}$]
S_k	Declive experimental [$\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{1/2} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{mol}^{-3/2}$]
b_k	Parâmetro empírico [$\text{cm}^3 \cdot \text{kg} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2}$]

Superescritos

ex	Excesso
v	Volume molal
K	Compressibilidade adiabática
∞	Infinita diluição
DH	Debye-Hückel

Subscrito

M	Cátion
X	Ânion
MX	Eletrólito MX
i	Componente i
s	Solvente
w	Água
DH	Debye-Hückel
sol	Solução
S	Entropia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1	Modelagem de soluções eletrolíticas	16
2.2	Eletrólitos de sais orgânicos.....	26
3	METODOLOGIA	28
3.1	Materiais.....	28
3.2	Métodos	28
3.2.1	<i>Verificação e validação de aderência dos modelos</i>	29
3.2.2	<i>Propriedades da água pura</i>	32
4	TENSÃO SUPERFICIAL	35
4.1	Introdução	35
4.2	Modelos.....	36
4.3	Resultados e discussões	40
4.4	Conclusões	47
5	PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS	49
5.1	Introdução	49
5.2	Modelos.....	50
5.3	Resultados e discussões	57
5.3.1	<i>Modelagem da densidade</i>	59
5.3.2	<i>Modelagem da velocidade do som</i>	72
5.4	Conclusões.....	86
6	CONCLUSÕES GERAIS.....	87
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	89
	REFERÊNCIAS	90

ANEXO - Dados experimentais de densidade e velocidade do som para os sais Formato de sódio (Fs), Acetato de sódio (As), Propionato de sódio (Ps) e Benzoato de sódio (Bs). 96

1 INTRODUÇÃO

Soluções eletrolíticas possuem sais na forma dissociada, podendo estar completamente dissociados no solvente (eletrólitos fortes) ou parcialmente dissociados (eletrólitos fracos), apresentando-se em equilíbrio para com sua forma molecular em solução. A problemática de lidar com soluções contendo eletrólitos é que, em geral, estes sais são praticamente não voláteis em temperaturas próximas a ambiente (AZEVEDO, 2011).

Para entender o comportamento de íons em solução, os modelos termodinâmicos foram aperfeiçoados, levando em consideração a conceituação de forças eletrostáticas para descrição das interações entre os íons e as moléculas de solventes. Porém, tais modelos se limitam às condições de altas diluições, fato que não ocorre nos processos industriais em que são evidenciadas vastas faixas de concentrações (NGUYEN, FAZLE e CHAU-CHYUN, 2016).

O crescente interesse por esse tipo de solução é atribuído ao grande número de áreas de aplicabilidade, como, por exemplo, processos de tratamento de águas residuais, lavadores de gases de combustão, dessalinização da água e também processos geológicos (ZEMAITIS JR, CLARK, *et al.*, 1986; CHEN, BOKIS e MATHIAS, 2001; MYERS, SANDLER e WOOD, 2002; NGUYEN, FAZLE e CHAU-CHYUN, 2016). Os eletrólitos de origem orgânica são conhecidos por influenciar a estabilidade de relevantes moléculas biológicas, ao passo que exercem papel importante no controle da proliferação celular em alimentos, bebidas, fármacos e aplicações medicinais (SILVA, FERGUSON, *et al.*, 2018).

Embora seja notória a importância de se melhor compreender as propriedades de soluções eletrolíticas, este é um campo de estudo que ainda está em desenvolvimento (AZEVEDO, 2011). Analisar e estruturar as aplicações acima mencionadas depende de uma variedade de propriedades volumétricas, interfaciais, de transporte e de equilíbrio de fases, tornando o ato de desenvolver modelos com alta precisão aos dados reais uma tarefa desafiadora.

À vista disso, este trabalho propõe, primeiramente, enriquecer a base de dados de medidas de tensão superficial, densidade e velocidade do som de alguns alquilcarboxilatos (formato, acetato, propionato e benzoato de sódio) em solução aquosa, seguindo pelo cálculo do volume molal e a compressibilidade adiabática aparente de cada um deles em solução aquosa e a posterior avaliação da adequabilidade de diversos

modelos físicos, sendo o principal deles o modelo de Pitzer, na estimativa de propriedades da solução.

Os experimentos foram conduzidos numa faixa de temperatura de 10 a 70°C e de concentração de 0 a 4 molal. Assumiu-se que os eletrólitos em solução se apresentam na forma completamente dissociada. O enfoque foi de compreender a contribuição dos íons de origem orgânica na tensão superficial, densidade e velocidade do som das soluções.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As propriedades das soluções reais são estimadas a partir de um comparativo do seu comportamento ideal. Ao contrário dessas, aquelas não apresentam uma uniformidade da distribuição das forças entre as partículas.

Assim, para que uma solução real contenha uma distribuição uniforme das forças e se aproxime da condição ideal, a fração de um certo componente i da mistura deve tender-se a 1 ($x_i \rightarrow 1$), como descrito pela Lei de Raoult (PRAUSNITZ, LICHTENTHALER e AZEVEDO, 1999), obtendo o coeficiente de atividade deste componente da solução também igual a 1 ($\gamma_i \rightarrow 1$).

Contudo é visto uma maior dificuldade na representação de soluções que contenham como soluto um composto que na forma pura seja um sólido e que se dissocia em solução. Pois, as propriedades de soluções eletrolíticas são influenciadas pelos tipos de cátions e ânions que constituem o eletrólito, além da quantidade que se apresenta na solução, o que resulta é um grande desvio da idealidade do comportamento para essas soluções.

Mesmo em baixíssimas concentrações, soluções contendo eletrólitos apresentam desvio da idealidade diferente das soluções não iônicas. Essas observações foram constatadas na década de 1910, mas somente fundamentadas a partir da justificativa da presença de forças interiônicas em 1923, cuja autoria é atribuída a Deybe e Hückel (PITZER, 1991). As ideias defendidas por esses autores constituem, até hoje, a teórica física mais bem aplicada no que concerne a descrição do comportamento das soluções eletrolíticas.

2.1 Modelagem de soluções eletrolíticas

Retornando para 1770, Watson fez a primeira medição precisa da variação do volume de soluções pela adição de eletrólitos (WATSON, 1770). A primeira teoria para a previsão do comportamento de soluções eletrolíticas foi descrita por Svanté Arrhenius (ARRHENIUS, 1887), chamada de Teoria da Dissociação Eletrolítica, em que afirma que a dissociação parcial do soluto resulta na existência de íons de cargas positivas e negativas, propondo uma metodologia para calcular o grau de dissociação de um soluto em solução aquosa.

Sua aplicação era precisa para soluções diluídas de eletrólitos fracos, porém indicava contradições com dados experimentais quando se tratava de um eletrólito forte. Isto conduziu à percepção de que as forças eletrostáticas entre íons deveriam ser consideradas (ZEMAITIS JR, CLARK, *et al.*, 1986).

Posteriormente, Debye e Hückel (DEBYE e HÜCKEL, 1923) analisaram a distribuição de íons de eletrólitos fortes em solução. Perceberam que em soluções infinitamente diluídas, onde a distribuição dos íons é aleatória, eles se encontram muito afastados uns dos outros, e por isso não exercem interações. Já para soluções diluídas, mas não infinitamente, o leve aumento da concentração resulta em uma tendência à distribuição ordenada dos íons causada pela atração mútua de íons de cargas opostas, que se deve à existência de forças eletrostáticas, descritas pela Lei de Coulomb (PRAUSNITZ, LICHTENTHALER e AZEVEDO, 1999).

Em baixas concentrações, na vizinhança de um íon i , a concentração local de íons j , de carga oposta, é ligeiramente maior do que no seio da solução. Essa atmosfera com concentração ligeiramente maior de cargas opostas provoca um efeito de blindagem que origina em uma diminuição da atração entre os íons i e j .

Por este fato, a teoria de Debye e Hückel indica que o termo r^{-1} (representação da distância de separação entre os íons) no potencial de Coulomb deve ser multiplicado por um “fator de amortecimento”, se apresentando como termo r_{DH}^{-1} .

$$r_{DH}^{-1} = r^{-1} e^{(-rk)} \quad (2.1)$$

Em que k^{-1} é o comprimento de Debye, descrito por

$$k^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_0 D R T}{2 \rho_s N_A^2 e^2 I} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

Onde ε_0 é permissividade no vácuo, D é a constante dielétrica do solvente, R a constante dos gases, T a temperatura, ρ_s a densidade do solvente, N_A a constante de Avogadro, e é a carga do elétron e I é a força iônica definida como

$$I (\text{mol kg}^{-1}) = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (2.3)$$

onde m_i a concentração do íon i , expressa em molalidade.

Contrariamente do que se vê em soluções não eletrolíticas que apresentam predominantemente forças intermoleculares de curto alcance, em soluções eletrolíticas as forças de longo alcance também são relevantes. Assim, soluções eletrolíticas, até em baixas concentrações, apresentam um comportamento não ideal, justificado pela existência de forças atrativas e repulsivas entre os íons, mesmo em grandes distâncias de separação.

A partir da eletrostática clássica, Debye e Hückel (1923) formularam uma expressão para o coeficiente de atividade, $\gamma_i^{(c)}$ ¹, de um íon de carga z_i em uma solução diluída (ROBINSON e STOKES, 1959). Para a medida de concentração expressa em molalidade, temos a seguinte equação:

$$\ln \gamma_i^{(m)} = -z_i^2 A_\gamma I^{1/2} \quad (2.4)$$

Onde A_γ é o parâmetro de Debye-Hückel chamado de inclinação da lei-limite de Debye-Hückel, uma constante dada pela equação (2.5).

$$A_\gamma = \left(\frac{e^2}{\epsilon_0 DRT} \right)^{3/2} \frac{NA^2 (2\rho_S)^{1/2}}{8\pi} \quad (2.5)$$

Contudo, a grandeza que é possível ser medida experimentalmente é o coeficiente de atividade iônico médio, $\gamma_{\pm}^{(m)}$, dado pela média geométrica dos íons que formam o sal eletrolítico.

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (2.6)$$

Em que ν_+ é o número estequiométrico do íon positivo (cátion) de carga z_+ e ν_- o número estequiométrico do íon negativo (ânion) de carga z_- , onde $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

Assim, a partir das condições de eletro neutralidade (AZEVEDO, 2011), a equação (2.4) pode ser escrita na forma

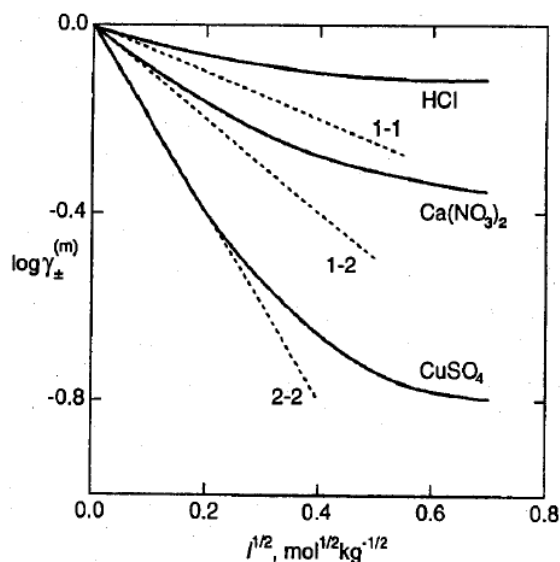
$$\ln \gamma_{\pm}^{(m)} = -A_\gamma |z_+ z_-| I^{1/2} \quad (2.7)$$

¹ O superescrito (c) em $\gamma_i^{(c)}$ refere-se à unidade de concentração, que se torna molalidade quando se relaciona com a força iônica pela equação (2.4).

Onde $|z_+z_-|$ é o valor absoluto do produto das cargas.

Na Figura 2.1 é visto que para soluções muito diluídas a Equação (2.7) segue os dados experimentais. Nesta condição de baixa concentração, nota-se que a natureza química não é relevante, mas sim a valência das cargas dos íons na descrição da variação do coeficiente de atividade médio iônico. Ao aumentar a concentração da solução, a Lei de Debye-Hückel prevê desvios negativos, tornando-a apenas aplicável em soluções diluídas até aproximadamente $0,01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (ROBINSON e STOKES, 1959; ZEMAITIS JR, CLARK, *et al.*, 1986; PRAUSNITZ, LICHTENTHALER e AZEVEDO, 1999; AZEVEDO, 2011), tornando a teoria uma lei-limite a soluções diluídas.

Figura 2.1- Coeficiente de atividade iônico médio em função da concentração para alguns eletrólitos em solução aquosa à 25°C. Linhas tracejadas representam a previsão da Lei de Debye-Hückel e as linhas recheadas são os valores experimentais fornecidos por Robinson e Stokes (PITZER, 1991).



Fonte: Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999).

Diversos fatores influenciam nos desvios da Lei Limite de Debye-Hückel em altas concentrações, dentre elas, a existências de forças repulsivas entre íon-íon devido ao tamanho finito dos íons e o aumento de interações decorrentes de outros tipos de forças que não sejam eletrostáticas, além das complexas interações entre íon-solvente e solvente-solvente (ZHIPING, WENCHUAN e YIGUI, 2005).

As forças físicas podem se tornar significativas em concentrações elevadas. Alguns autores (FROSCH, BILDE e NIELSEN, 2010) afirmam que a limitação da Lei se deve às mudanças estruturais da água devido a presença de íons. Outros (HEYROVSKA, 2000) atribuíram isso ao fato de que mesmo eletrólitos fortes podem (apenas) dissociar

parcialmente e, portanto, haveria a presença de moléculas de sais não associadas em equilíbrio com os íons.

Desenvolver um modelo teórico que descreva com precisão o comportamento de soluções eletrolíticas de qualquer natureza química em grandes faixas de temperatura, pressão e composição, é uma problemática que ainda persiste atualmente. Segundo Myers e Sandler (2002), as soluções eletrolíticas são consideravelmente mais difíceis de modelar do que a maioria das outras soluções encontradas em aplicações de engenharia. Além das variações de significância de tipos de forças atrativas e repulsivas, a química das soluções varia em diferentes condições.

Muitos modelos foram propostos para descrever as interações entre partículas carregadas em solução. E as interações eletrostáticas de longo alcance são as que apresentam maior dificuldade. Hoje existem diversos modelos empíricos e semi-empíricos para descrever as propriedades de soluções eletrolíticas.

Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999) resumiram em três categorias os tipos de equações para cálculo do coeficiente de atividade de soluções eletrolíticas, sendo elas:

- Modelos físicos: Derivados da lei-limite de Debye-Hückel onde são atribuídas as interações físicas entre os íons;
- Modelos químicos: em que o comportamento não ideal das soluções é atribuído às reações químicas que levam a formação de espécies química semiestáveis, chamados de íons solvatados. O modelo de solvatação dos íons foi aplicado e estudado por diversos autores (MASSON, 1929; ROBINSON e STOKES, 1959; PADOVA, 1964);
- Modelos de composição local: que se trata de um caso especial dos modelos físicos e que leva em consideração a aleatoriedade da solução. As interações de van der Waals entre os íons não são avaliadas em função da concentração total no seio da solução, mas de uma composição local. Na literatura existem modelos bem reconhecidos como o ELECNRTL (CHEN, BRITT e BOSTON, 1982; CHEN e EVANS , 1986) e UNIQUAC-G (SANDER , FREDENSLUND e RASMUSSEN , 1986; MACEDO, SKOVBORG e RASMUSSEN, 1990), que adicionaram aos modelos tradicionais para não eletrólitos (NRTL e UNIQUAC) um termo

para descrição da presença de íons em solução, que de forma geral, se baseiam na teoria de Debye-Hückel (AZEVEDO, 2011).

Alguns Modelos físicos, como o de Guggenheim (GUGGENHEIM, 1935) e também os de composição local, se baseiam na Energia Livre de Gibbs em Excesso e são facilmente aplicáveis a projetos de engenharias.

Uma bem-sucedida equação foi desenvolvida por Pitzer (PITZER, 1991; KUMAR, 1987), que é considerada a fórmula mais amplamente usada para as propriedades de estimativa de soluções aquosas de eletrólitos em função da concentração e temperatura (ZHI-BAO, YI-GUI e JIU-FANG, 1999; MILLERO e SHARP, 2013). Em sua formulação, Pitzer estende a equação de Debye-Hückel integrando termos necessários para a descrição de forças interiônicas de curto alcance (soluto-íon, soluto-soluto) e específicas de cada eletrólito.

Esses termos, indicados mais à frente tal como $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$ e $\beta_{MX}^{(2)}$, são apresentados sendo os coeficientes de virial. Tais coeficientes estão relacionados com a força potencial interiônica média no solvente, em que Pitzer prefere considerá-los como quantidades empíricas a serem avaliadas a partir de dados experimentais.

Desta feita, assume-se que a Energia Livre de Gibbs em Excesso para uma solução eletrolítica é formada pela soma das contribuições das forças de longo alcance (LA) (representada pela teoria de Debye-Hückel) e a forças de curto alcance (CA). Para uma mistura contendo w_s kg de solvente e n_{MX} moles de soluto é dada a equação (2.8).

$$G^{ex}/w_sRT = G_{LA}^{ex}/RT + G_{CA}^{ex}/RT \quad (2.8)$$

$$\frac{G_{LA}^{ex}}{RT} = f(I) \quad (2.9)$$

$$\frac{G_{CA}^{ex}}{RT} = \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j \mu_{ijk} \quad (2.10)$$

Em que $f(I)$ e $\lambda_{ij}(I)$ são função da força iônica. As matrizes λ_{ij} e μ_{ijk} são simétricas e representam o segundo e terceiro termo da expansão de virial que são as interações de curto alcance entre as moléculas de solvente e as partículas i e j do soluto (interações binárias) e entre as partículas i , j e k (interações ternárias), respectivamente. O terceiro

termo do virial é considerado uma constante por não haver indicações, a partir de análises experimentais da dependência com a força iônica.

Sabendo-se que calculando o total da Energia Livre de Gibbs a partir do potencial químico de uma solução aquosa (μ_w é o potencial químico do solvente e μ_{MX} do soluto) contendo n_w moles de solvente em 1 kg de solvente ($w_s = 1$) e n_{MX} moles de soluto (em que m_{MX} é a molalidade do soluto) é dada a equação (2.11)

$$G = n_w \mu_w + n_{MX} \mu_{MX} \quad (2.11)$$

$$\mu_w = \mu_w^0 + RT \ln a_w \quad (2.12)$$

$$\mu_{MX} = \mu_{MX}^0 + RT \ln a_{MX} \quad (2.13)$$

Em que T é a temperatura em kelvin; R é a constante dos gases; μ_w^0 é o potencial químico da água pura, μ_{MX}^0 o potencial químico do soluto em um estado-padrão; a_w e a_{MX} são as atividades da água e do soluto, respectivamente, que se relacionam com o coeficiente de atividade da forma descrita pela equação (2.14).

$$a_i = m_i \gamma_i \quad (2.14)$$

Como a medida experimental em uma solução eletrolítica é o coeficiente de atividade iônico médio, tem-se que para o eletrólito a atividade iônica média é dada por

$$a_{\pm}^v = m_{\pm}^v \gamma_{\pm}^v \quad (2.15)$$

Em que ($v = v_M + v_X$) v_M e v_X são o número estequiométrico do cátion e do ânion de uma molécula de eletrólito, respectivamente.

Dessa forma a equação (2.13) torna-se:

$$\mu_{MX} = \mu_{MX}^0 + vRT \ln a_{\pm MX} \quad (2.16)$$

Com a expressão que relaciona o coeficiente osmótico com a atividade das soluções reais (AZEVEDO, 2011), temos que o coeficiente osmótico da água é dada por:

$$\varphi = - \left(\frac{1000}{vMM_w m_{MX}} \right) \ln a_w \quad (2.17)$$

$$v = v_M + v_X \quad (2.18)$$

Em que MM_w é a massa molecular da água.

Para calcular a Energia de Gibbs em excesso, basta fazer a subtração da energia da solução real pela ideal, em que $\gamma_i = \varphi = 1$ em soluções ideais.

$$G^{ex} = G_{Sol}^{real} - G_{Sol}^{ideal} \quad (2.19)$$

Assim, substituindo a equação (2.14) a (2.17) em (2.19), temos que a Energia Livre de Gibbs em Excesso é:

$$\frac{G^{ex}}{w_s RT} = v m_{MX} \ln \gamma_{\pm MX} + v m_{MX} m_w (1 - \varphi) \quad (2.20)$$

Tomando a igualdade das equações (2.8) e (2.20), calculando a derivada parcial em relação a massa de solvente, encontramos a equação para o coeficiente osmótico da solução.

$$(\varphi - 1) = - \left(\frac{\partial G^{ex}}{\partial w_s} \right)_{T,P,n_{MX}} / RT v m_{MX} \quad (2.21)$$

$$\begin{aligned} (\varphi - 1) = (v m_{MX})^{-1} \{ & (If' - f) + m_{MX}^2 [2v_M v_X (\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX}) \\ & + v_M^2 (\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) + v_X^2 (\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \\ & + m_{MX}^3 (6v_M^2 v_X \mu_{MMX} + 6v_M v_X^2 \mu_{MXX} + 2v_M^3 \mu_{MMM} \\ & + 2v_X^3 \mu_{XXX}) + \dots \} \end{aligned} \quad (2.22)$$

Pitzer avaliou e definiu, matematicamente, cada parte da equação como:

$$f^\varphi = \frac{(f' - \frac{f}{I})}{2} \quad (2.23)$$

$$B_{MX}^\varphi = (\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX}) + \left(\frac{v_M}{2v_X}\right)(\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) \\ + \left(\frac{v_X}{2v_M}\right)(\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \quad (2.24)$$

$$C_{MX}^\varphi = 3/(v_M v_X)^{\frac{1}{2}}(v_M \mu_{MMM} + v_X \mu_{MXX}) \quad (2.25)$$

Pode-se negligenciar os termos μ_{MMM} e μ_{MXX} na equação de C_{MX}^φ devido a existência de forças repulsivas que tornam muito baixa a possibilidade de haver três íons de mesmo sinal tendo interações de curto alcance. Dessa maneira, a equação para coeficiente osmótico de um eletrólito em solução aquosa se reduz na forma descrita em (2.26).

$$(\varphi - 1) = |z_M z_X| f^\varphi + \frac{2m_{MX} v_M v_X}{v} [B_{MX}^\varphi + m_{MX} (v_M v_X)^{\frac{1}{2}} C_{MX}^\varphi] \quad (2.26)$$

Após intensas medidas experimentais com eletrólitos do tipo 1-1, 1-2, 2-1, 3-1 e 2-2, Pitzer fez sugestões de modificações: o termo de Debye-Hückel, f^φ , teve sua forma estendida, a dependência da força iônica das interações de curto alcance foi intensamente estudada e os melhores resultados foram obtidos com as equações (2.27) e (2.28).

$$f^\varphi = - \left(\frac{A_\varphi I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} \right) \quad (2.27)$$

$$B_{MX}^\varphi = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} e^{(-\alpha_1 I^{1/2})} + \beta_{MX}^{(2)} e^{(-\alpha_2 I^{1/2})} \quad (2.28)$$

Onde z_M e z_X são as cargas do cátion e do ânion, respectivamente; I é a força iônica; $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$ e $\beta_{MX}^{(2)}$ e C_{MX} são os coeficientes de virial ou parâmetros de Pitzer; A_φ é a inclinação da lei-limite de Debye-Hückel para o coeficiente osmótico que é igual a 1/3 do valor para o coeficiente de atividade ($A_\varphi = \frac{1}{3} A_\gamma$); os valores de $b = 1,2$, $\alpha_1 =$

2,0 (kg · mol⁻¹)^{1/2} e $\alpha_2 = 0$ são usados para eletrólitos 1-1, 2-1, 3-1 e 1-2. Para eletrólitos 2-2 os valores são $\alpha_1 = 1,4$ (kg · mol⁻¹)^{1/2} e $\alpha_2 = 12,0$ (kg · mol⁻¹)^{1/2}.

Assim, produz-se a seguinte expressão para a Energia de Gibbs em Excesso, para uma solução aquosa contendo um único eletrólito em (2.29).

$$\frac{G^{ex}}{w_s RT} = f(I) + 2m^2 v_M v_X [B_{MX} + m v_M v_X C_{MX}] \quad (2.29)$$

Em que,

$$f(I) = -A_\varphi \left(\frac{4I}{b} \right) \ln \left(1 + bI^{\frac{1}{2}} \right) \quad (2.30)$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g(x_1) + \beta_{MX}^{(2)} g(x_2) \quad (2.31)$$

$$g(x) = \frac{2}{x^2} [1 - (1 + x)e^{-x}] \quad (2.32)$$

sendo $x_i = \alpha_i I^{\frac{1}{2}}$, para $i = 1, 2$.

$$C_{MX} = C_{MX}^\varphi / 2 |z_M z_X|^{1/2} \quad (2.33)$$

A partir das derivadas parciais da Energia Livre de Gibbs em Excesso em relação a temperatura ou pressão é possível obter o equacionamento para diversas propriedades de grande interesse industrial, como entalpia, capacidade calorífica e as propriedades volumétricas.

Apesar de se apresentar maior complexidade no equacionamento em comparação com outras modelagens, o modelo de Pitzer se mostra bastante versátil, pois é efetivamente utilizado para prever as propriedades de soluções de eletrolíticas multicomponentes, a partir de dados de solução contendo um único componente (MILLERO, VINOKUROVA, *et al.*, 1987; PITZER, 1991).

Embora uma variedade de sais de eletrólitos inorgânicos tenha seus parâmetros da equação de Pitzer estimados, apenas alguns sais de eletrólitos orgânicos foram estudados até o momento. Pitzer, em seu trabalho (PITZER, 1991), mostrou o valor dos parâmetros para alguns sais de cadeias carbônicas de ácidos carboxílico à 298,15 K.

Os valores estão de acordo com a estimativa do coeficiente de atividade, o que indica que esses tipos de sais também podem ter os comportamentos descritos pela sua equação.

Para estimar parâmetros para cada tipo de equacionamento de propriedade é preciso possuir dados experimentais dessa mesma propriedade, o que ainda se encontra em grande escassez na literatura.

Os dados experimentais encontrados na literatura de tensão superficial, densidade e velocidade do som dos sais carboxilatos se limitam a temperatura de 298,15 K (CHMIELEWSKA, WYPYCH-STASIEWICZ e BALD, 2005; MASSON, 1929; BANIPAL, KAUR e BANIPAL, 2004; VIKINGSTAD, SKAUGE e HOILAND, 1978) ou em uma pequena faixa de temperatura e concentração (ZAFARANI-MOATTAR e HAMZEZHDEH, 2005; BANIPAL, SINGH, *et al.*, 2008), que restringe a aplicação da equação de Pitzer para estas propriedades.

Além da equação de Pitzer, como já comentado anteriormente, existem outros equacionamentos baseados na lei-limite de Debye-Hückel que são bem empregados na estimativa de propriedades. Esses serão descritos, posteriormente, nas seções específicas de cada propriedade aqui estudada.

2.2 Eletrólitos de sais orgânicos

Sais eletrolíticos de origem orgânica estão presentes em diversos processos e nas mais variadas áreas. Seja em processos químicos ou bioquímicos, como agentes principais ou elementos reacionais, os oriundos do ácido carboxílico possuem grande destaque.

O sal mais simples deles é constituído pelo ânion formato ou formiato. A partir dos seus sais de sódio ou potássio (Na^+ e K^+) está o seu maior uso, que é na produção do ácido fórmico. Pela sua grande atividade microbiana, o ácido fórmico é utilizado em tratamento de resíduos biológicos, também empregado como ativo na nutrição animal, além de conservante e acidulante em materiais de origem vegetal e animal (KIRCHHEIM, GRINSTADT, *et al.*, 2005). Nestas últimas é onde estão mais empregados outros diversos sais carboxilatos, na indústria alimentícia.

Um dos grandes avanços da história foi a forma de preservar o alimento. Seja por métodos físicos ou químicos, é essencial utilizar boas práticas de conservação. Em países como o Brasil, que na maior parte do seu território apresenta clima úmido e quente,

condições ótimas para proliferação microbiana, os conservantes químicos alimentícios têm grande importância na eliminação e redução do crescimento de microrganismos.

Alguns conservantes alimentícios podem ser encontrados naturalmente, contidos em frutas ou vegetais, como por exemplo o ácido cítrico. Já outros elementos podem ser adicionados em soluções para promover ou potencializar a ação antimicrobiana. Tais elementos têm como alvo as paredes celulares, membranas celulares, enzimas metabólicas, sistemas de síntese de proteínas e material genético. E muitos ácidos orgânicos ou seus derivados são aplicados como conservantes de alimentos (SHAFIUR RAHMAN, 2007).

Muitos ácidos orgânicos são utilizados como aditivos alimentares, porém nem todos possuem ação antimicrobiana (DAVIDSON , TAYLOR e SCHMIDT, 2013). Os ácidos orgânicos oriundos do grupo carboxílico constituem uma boa parte dos conservantes alimentícios.

Seu principal modo de ação é a partir da liberação do próton, que dessa forma, reduz o pH da solução (ZEUTHEN e BOGH-SORENSEN , 2003), porém possui ação efetiva apenas em baixos valores de pH. Outra limitação, em alguns casos, é o baixo limite de solubilidade desses ácidos em água (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2012) que pode ser elevada pela utilização dos sais carboxílicos, ao invés dos ácidos.

Os elementos de maior atividade microbiana são os monopróticos, sendo eles, acético, propiônico, sórbico e benzoico e seus sais de sódio, cálcio e potássio (Na^+ , Ca^{2+} e K^+) (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2012; DAVIDSON , TAYLOR e SCHMIDT, 2013). Para que continuamente haja melhorias na indústria é preciso ter posse das propriedades das soluções contendo tais elementos, o que ainda é pouco notado em literatura.

Desta forma, este trabalho objetivou determinar dados experimentais de densidade, tensão superficial e velocidade do som, nas grandes faixas de concentração e temperatura de soluções aquosa de alguns sais orgânicos do grupo carboxilato, sendo eles, formato, acetato, propionato e benzoato de sódio. Ao fim, realizou-se a avaliação do desempenho de modelos disponíveis na literatura para as propriedades aqui investigadas, com intuito de determinar os parâmetros necessários e verificar a qualidade de ajuste aos dados experimentais.

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais

Todos os sais utilizados neste trabalho foram fornecidos pela Sigma-Aldrich: formato de sódio, CHO_2Na , ($\geq 99\%$), acetato de sódio, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$, ($\geq 99\%$), propionato de sódio, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Na}$, ($\geq 99\%$) e benzoato de sódio, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Na}$, (99%). A água pura (resistividade igual a $18,2 \text{ M}\cdot\text{cm}$ à $298,15 \text{ K}$) foi obtida a partir do sistema Milli-Q de purificação de água.

3.2 Métodos

As soluções foram preparadas em medidas de massa, utilizando uma balança analítica Shimadzu (ATX 224, Shimadzu) com uma precisão de $\pm 1 \times 10^{-4} \text{ g}$. A incerteza da composição das amostras foi de $\pm 2 \times 10^{-4}$ molal. Depois, as amostras foram desgaseificadas e homogeneizadas, simultaneamente, em banho de ultrassom à vácuo (Elma Schmidbauer GmbH, Elmasonic S 60 (H)) por 20 minutos em temperatura ambiente.

Os valores de velocidade do som e densidade das misturas foram medidos em diferentes temperaturas ($10\text{-}70^\circ\text{C}$) em um analisador digital de tubo vibratório (Anton Paar, DSA 5000). O aparelho foi calibrado a $293,15 \text{ K}$ com água pura e desgaseificada e ar seco ($0,998203 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e $1482,63 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, para água). A temperatura foi controlada com precisão de $\pm 0,01 \text{ K}$ e a incerteza das medições foi de $\pm 0,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ para velocidade do som e $\pm 1 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para densidade.

Para a tensão superficial, as medidas foram realizadas no Tensiômetro digital Kruss K20[®], pelo método Du Noüy ring. Este método constitui-se de um anel de liga de platina, de massa e diâmetro conhecido, que é situado em um plano paralelo à superfície da solução analisada, submerso no líquido, seguido de sua emergência lenta até o momento de rompimento com a superfície. A força aplicada para erguer o anel até a iminência de rompimento é mensurada e relacionada com a tensão superficial do sistema.

Foram realizadas medidas de tensão superficial nas temperaturas entre 20 e 50°C , com o uso do Controlador termostático Julabo. Um sensor de temperatura Pt-100 foi posicionado diretamente na amostra indicando temperaturas com $\pm 0,1^\circ\text{C}$ de incerteza. Medidas em triplicata de 4 soluções independentes foram realizadas em cada uma das

temperaturas estudadas (20-50°C) e a partir delas, calculou-se a incerteza média das medidas de tensão superficial, que foi de $\pm 1,7 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$.

Após a realização dos experimentos, os dados foram divididos em dois conjuntos aleatórios: o primeiro e maior conjunto de dados, cerca de 70% do total, para a estimativa dos parâmetros das equações estudadas; o segundo conjunto foi direcionado para validação das equações.

3.2.1 Verificação e validação de aderência dos modelos

As rotinas de cálculo foram implementadas em VBA/Excel e os coeficientes estimados pelo Método Quase-Newton, a partir da ferramenta Solver. A justificativa para a escolha destes métodos refere-se às suas adequações para a resolução de problemas de regressões não-lineares, sem restrições. As regressões foram efetuadas com base na minimização da seguinte função objetivo (FO), com uma tolerância igual a $1 \cdot 10^{-6}$.

$$FO = \sum_i^n \left(\frac{(\delta_i^{exp} - \delta_i^{cal})}{\delta_i^{exp}} \right)^2 \quad (3.1)$$

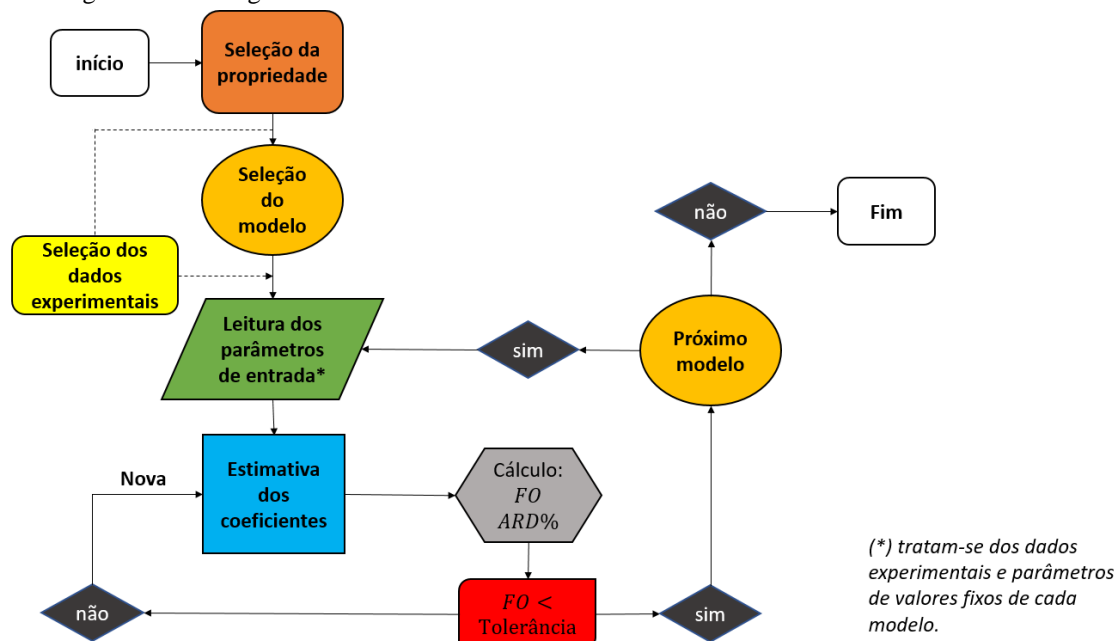
Em que δ_i^{exp} é o valor da propriedade medida experimentalmente, δ_i^{cal} é o valor da propriedade calculada pelo modelo.

Ao fim de cada ajuste, foi calculado a média do desvio relativo (ARD%), como forma de mensurar a qualidade que cada modelo tem em descrever o comportamento da solução.

$$ARD\% = \left[\frac{\sum_i^n (\delta_i^{exp} - \delta_i^{cal}) / \delta_i^{exp}}{n} \right] \cdot 100\% \quad (3.2)$$

Para cada propriedade estudada mais de um modelo foi avaliado e a Figura 3.1 indica as etapas realizadas para avaliação da modelagem e obtenção dos coeficientes estimados.

Figura 3.1- Fluxograma da estimativa dos coeficientes dos modelos avaliados neste trabalho.



Fonte: elaborada pelo autor.

Na verificação do bom ajustamento das regressões dos parâmetros utiliza-se uma série de testes estatísticos com os mais variados objetivos, principalmente no que concerne à validação do modelo adotado. Um teste que estuda a fidelidade dos modelos matemáticos a dados experimentais são os testes de hipóteses.

Os procedimentos dos testes de hipóteses contam com o uso das informações em uma amostra aleatória da população de interesse. Se essa informação for consistente com a hipótese, concluiremos que a hipótese é verdadeira; no entanto, se essa informação for inconsistente com a hipótese, concluiremos que a hipótese é falsa (MONTGOMERY e RUNGER, 2003) a partir de um nível de significância pré-estabelecido, que para este trabalho foi adotado como sendo de $\alpha=0,05$.

Na literatura estão disponíveis diversas ferramentas estatísticas que utilizam de hipóteses iniciais que servem para validação de modelos, como teste de significância de regressores, teste de Durbin-Watson e teste de normalidade dos resíduos (NADAL, JULIANO e RATTON, 2003). Quando se deseja realizar um teste que verifica se há um ajustamento entre os valores observados e os esperados, os testes t de student e o qui-quadrado de bondade de ajuste podem ser utilizados.

De maneira geral, o teste qui-quadrado permite a comparação de duas ou mais proporções, já o teste t de student realiza a comparação entre duas médias. A principal diferença entre os testes encontra-se nas premissas adotadas. O teste t de student, por se

tratar de um teste paramétrico, parte do princípio de haver distribuição normal dos dados e possui metodologia de cálculo mais robusta que o teste qui-quadrado, por este ser um teste não paramétrico (MONTGOMERY e RUNGER, 2003). Por isso, optou-se como ferramenta de validação o teste t de student.

A partir de uma distribuição normal de dados, seja $(X_{11}, X_{21}), (X_{12}, X_{22}) \dots (X_{1n}, X_{2n})$ um conjunto de n pares de observações. A média e variância da população X_1 é μ_1 e σ_1^2 e a média e a variância da população X_2 é μ_2 e σ_2^2 . O teste pode ser realizado assumindo a hipótese nula $H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$. Caso a hipótese não seja satisfeita, assume-se a hipótese alternativa $H_1: \mu_1 - \mu_2 \neq 0$ (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

Define-se como a diferença entre cada par de observação como $D_j = X_{1j} - X_{2j}$ em que $j = 1, 2, \dots, n$. As simbologias \bar{d} e σ são a média amostral das n diferenças D_1, D_2, \dots, D_n e o desvio padrão dessas diferenças, respectivamente.

O teste estatístico utiliza da equação (3.3) para aceitar ou rejeitar a hipótese nula.

$$t_0 = \frac{\bar{d}}{\sigma/\sqrt{n}} \quad (3.3)$$

Pode-se demonstrar que, para uma distribuição com k-1 grau de liberdade, rejeitaríamos a hipótese nula se o valor calculado da estatística de teste fosse $|t_0| < |t_{\alpha, k-1}|$ (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

Valores produzidos pelos testes estatísticos são de grande importância em qualquer trabalho de engenharia, seja para comprovação de resultados, como também nas premissas assumidas na obtenção de dados.

3.2.2 Propriedades da água pura

Em todos os modelos de solução aquosa eletrolítica, os dados da água pura são necessários. Garantir sua pureza é importante para que não haja outros sais presentes (comuns em águas naturais), os quais alteram as propriedades volumétricas e superficiais da água. Neste sentido, inicialmente foram feitas análises da água pura, comparando os resultados com os dados da literatura, como forma de validação da qualidade da água utilizada no preparo das soluções. A Tabela 3.1 indica os dados obtidos.

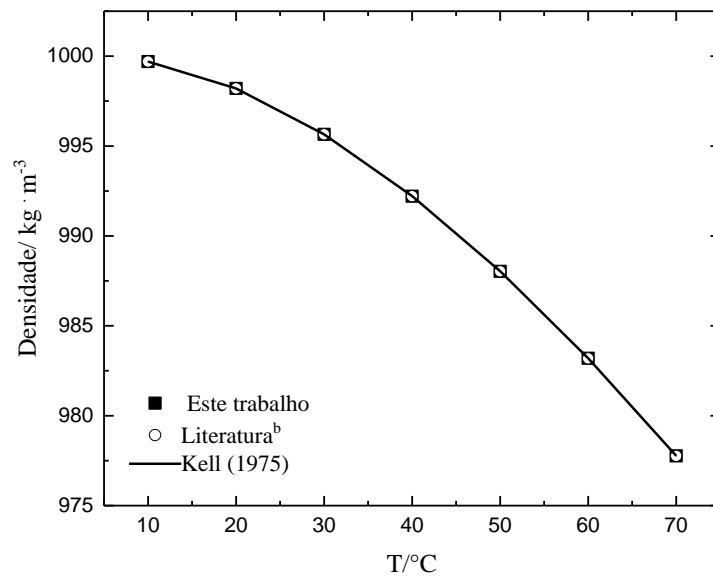
Tabela 3.1- Propriedades da água analisada comparados com os disponíveis na literatura^a (VÁZQUEZ, ALVAREZ e NAVAZA, 1995) e literatura^b (SHEN, SIDERIUS, *et al.*).

T °C	Velocidade do som m s ⁻¹		ARD%	Densidade kg m ⁻³		ARD%	Tensão superficial mN m ⁻¹		ARD%
	Este trabalho	Literatura ^b		Este trabalho	Literatura ^b		Este trabalho	Literatura ^a	
10	1448,2	1447,3	0,06%	999,7	999,7	0,00%	-	-	-
20	1482,8	1482,4	0,02%	998,2	998,2	0,00%	73,3	72,8	0,01%
30	1509,3	1509,2	0,01%	995,7	995,7	0,00%	71,3	71,2	0,00%
40	1529,0	1528,9	0,01%	992,2	992,2	0,00%	69,6	69,5	0,00%
50	1542,8	1542,6	0,01%	988,0	988,0	0,00%	67,7	68,8	0,02%
60	1551,3	1551,0	0,02%	983,2	983,2	0,00%	-	-	-
70	1555,2	1554,7	0,03%	977,8	977,8	0,00%	-	-	-

Fonte: elaborada pelo autor.

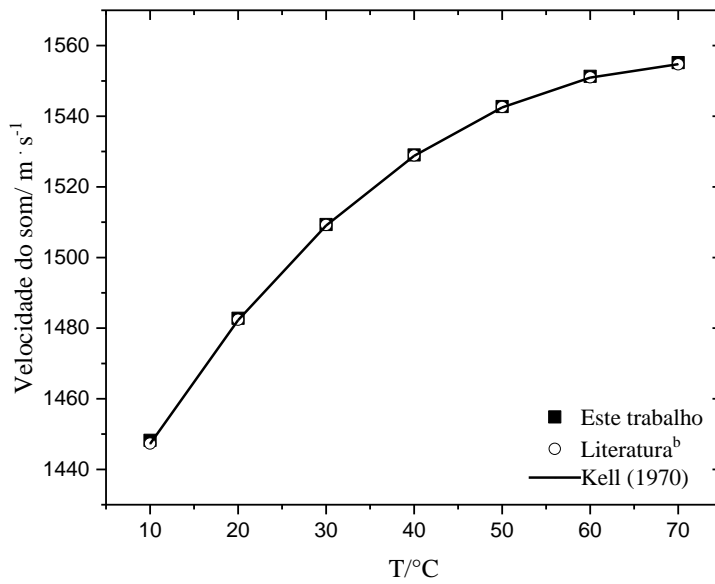
Os dados de densidade e velocidade do som apresentaram boa concordância com os valores da literatura, o que ratifica a confiabilidade de todos os dados obtidos para as soluções. Outros autores também estudaram as propriedades da água com o objetivo de desenvolver correlações empírica bem ajustadas a dados experimentais. Kell (1970, 1975), após extensa revisão de dados, desenvolveu correlações muito precisas para densidade e a velocidade do som da água para faixa de temperatura entre 0 a 150°C, a 1atm (KELL, 1970; KELL, 1975), como mostram as Figuras 3.1 e 3.2.

Figura 3.2- Densidade da água pura.



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 3.3 Velocidade do som da água pura.

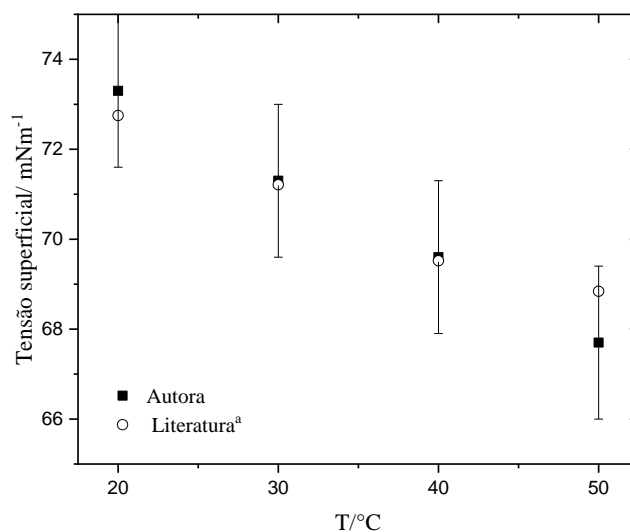


Fonte: elaborada pelo autor.

Já para a tensão superficial, os dados de 30 e 40°C possuem elevada concordância com os valores da literatura e um pequeno desvio nos dados de 20 e 50°C, porém que estão dentro do intervalo de confiança da medição, como mostra a Figura 3..

À medida que se eleva a temperatura de medição da tensão superficial, mais lento é o controle de temperatura e provavelmente esse seja o motivo do maior desvio ocorrer a esta temperatura.

Figura 3.4- Tensão superficial da água de 20 a 50°C.



Fonte: elaborada pelo autor.

Após as análises das propriedades da água, deu-se início a avaliação das soluções. A faixa de concentração estudada foi de 0 a 4 molal, porém limitando o benzoato de sódio a concentração de até 2 molal, devido ao seu baixo limite de solubilidade (4,3 mol·L⁻¹, à 0°C).

De modo a apresentar melhor os resultados obtidos, dedicou-se uma seção para cada propriedade estudada, nas quais constam revisão bibliográfica, modelos propostos, resultados obtidos e conclusão. Por fim, uma conclusão geral é fornecida, como também as considerações finais desta dissertação.

4 TENSÃO SUPERFICIAL

4.1 Introdução

O que faz com que uma substância se mantenha em forma líquida são as forças intermoleculares existentes entre as partículas vizinhas. Já as moléculas localizadas na superfície estão sujeitas a forças atrativa elevadas, pelas moléculas presente no seio da solução. A tensão superficial é uma medida da força que existe na superfície de um líquido.

A tensão superficial (σ) existe devido às forças dispersivas, as quais atuam através do limite das fases, e forças específicas que atuam dentro de uma fase (como ligações de hidrogênio e outras forças atrativas e repulsivas entre íons), que ocorrem na superfície entre o seio de duas fases em equilíbrio, com o ar e solução. A fase superficial poderá conter uma maior ou menor concentração de íons do que a fase líquida, a depender se o soluto será adsorvido positiva ou negativamente pelo solvente (DUTCHER, WEXLER e CLEGG, 2010). E este é fato que torna mais difícil a compreensão da tensão superficial em soluções eletrolíticas.

A tensão superficial das soluções aquosas de eletrólitos tem uma grande influência na transferência de massa e calor entre na interface. Contudo, investigações sobre a tensão superficial nessas soluções ainda são pouco reportadas na literatura. Dessa maneira, modelos matemáticos fidedignos ainda são escassos.

As medições de tensão superficial em soluções aquosas concentradas de eletrólitos são de grande importância para muitos processos e fenômenos, como a destilação com sais e separação por extração líquido-líquido. Em sistemas de refrigeração por absorção e em bombas de calor, os dados de tensão superficial são utilizados como uma propriedade básica para análise da transferência de calor e massa entre fluidos (ZHI-BAO, YI-GUI e JIU-FANG, 1999), o que torna de alta relevância o conhecimento desta propriedade em altas concentrações de sal. Por conta da impossibilidade de ter dados experimentais para todos os sistemas possíveis, a utilização de modelos matemáticos para descrever o comportamento de tal propriedade torna-se necessário.

4.2 Modelos

Desde que Heydweiller (HEYDWEILLER, 1910) descobriu que a tensão superficial da solução de sais em água aumenta à medida que a concentração de soluto também se eleva, diversos modelos foram desenvolvidos para explicar este fenômeno. Após a publicação do trabalho de Debye e Hückel (1923), os pesquisadores da área obtiveram uma boa base teórica para equacionar as forças interiônicas que modificam as tensões na superfície de soluções, onde a base fundamental das variações está na "força da imagem" perto da fronteira entre dois dielétricos (ONSAGER e SAMARAS, 1934). Essa força refere-se às diferenças da constante dielétrica entre as duas fases, que "repele" os íons da interface.

A primeira modelagem que conseguiu representar razoavelmente os dados experimentais foi desenvolvida por Wagner (WAGNER, 1924), que obteve por técnicas de integração, uma fórmula implícita para o potencial de adsorção. A partir desta fase, o autor teve que prosseguir por integrações numéricas extensas para computar a deficiência de soluto na região de interface e, finalmente, a tensão superficial.

A simplificação ao modelo de Wagner foi proposta por Onsager e Samaras (1934), onde transformaram a equação em uma fórmula explícita da tensão superficial da solução. Os autores consideraram que o aumento da tensão superficial causada pela adição de um eletrólito forte para a água ocorre principalmente devido à repulsão de íons da superfície pela "força de imagem". O principal resultado deste trabalho foi o desenvolvimento de uma lei limite da tensão superficial para eletrólitos uni valentes em baixas concentrações de soluto, descrito pela equação (4.1), em que é sugerido que para todo sal univalente, a variação da tensão superficial é a mesma em função da concentração.

$$\sigma_{sol} = \sigma_w + \frac{79,517}{D_w} c_{MX} \log\left(1,134 \times 10^{-13} (D_w T)^3 / c_{MX}\right) \quad (4.1)$$

Onde σ_{sol} é a tensão superficial da solução, σ_w é a tensão superficial da água pura, D_w é a constante dielétrica da água pura na temperatura da solução, T é a temperatura em Kelvin e c_{MX} é a concentração molar do eletrólito na solução.

Desde 1877 há conhecimento da relação que quantidade equivalentes de sal tem a mesma tensão superficial, independente da natureza do sal (MORGAN e

MCKIRAHAN , 1913). A problemática desse conceito é que se restringem a soluções diluídas, pois a maioria dos sistemas eletrolíticos, encontrados industrialmente, são soluções concentradas. Portanto, métodos de cálculo precisos em elevadas concentrações para tensões superficiais são essenciais.

No trabalho de Zhi-Bao, Yi-Gui e Jiu-Fang (ZHI-BAO, YI-GUI e JIU-FANG, 1999) foi proposta uma nova abordagem do fenômeno de superfície de soluções aplicada a sistemas complexos de multicomponentes e a grande faixa de concentração. Neste método é considerado que existe uma concentração constante e uniforme do eletrólito na superfície, porém diferente da concentração no seio do líquido. Ao mesmo tempo, a fase superficial da solução segue a condição de eletroneutralidade.

Esta abordagem foi primeiramente introduzida por Butler (BUTLER, 1932), o qual considera a existência da condição de equilíbrio entre a fase superficial e a fase de seio da solução, igualando os potenciais químicos e por seguinte implementando um modelo de cálculo do coeficiente de atividade para determinação da atividade dos componentes da mistura em cada fase.

Uma possível metodologia de cálculo é a partir da termodinâmica de Gibbs que faz uso da equação (2.17) para relacionar a atividade com o coeficiente osmótico. Zhi-Bao, Yi-Gui e Jiu-Fang (ZHI-BAO, YI-GUI e JIU-FANG, 1999) fizeram uso desse conceito para a estimativa da tensão superficial, utilizando o modelo de Pitzer para o coeficiente osmótico, onde é necessário um único parâmetro empírico. Ele foi testado em um banco contendo 46 eletrólitos, dentre eles 3 compostos são orgânicos e todos os ajustes foram satisfatórios, com um desvio médio de 1,22%.

Em uma solução aquosa contendo um determinado sal MX, o potencial químico da água e dos íons é expresso como indicado em Azevedo (AZEVEDO, 2011).

$$\mu_w^B = \mu_w^{B0} + RT \ln a_w^B \quad (4.2)$$

$$\mu_M^B = \mu_M^{B0} + RT \ln a_M^B \quad (4.3)$$

$$\mu_X^B = \mu_X^{B0} + RT \ln a_X^B \quad (4.4)$$

Onde o superescrito B faz referência à condição no seio da solução, μ_i^B , μ_i^{B0} e a_i^B são o potencial químico, potencial químico no estado-padrão e a atividade do componente i ,

respectivamente, R é a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta do sistema, em Kelvin.

Para o potencial químico na fase de superfície, as expressões se tornam (BUTLER, 1932):

$$\mu_w^S = \mu_w^{S0} + RT \ln a_w^S - \bar{A}_w \sigma_{sol} \quad (4.5)$$

$$\mu_M^S = \mu_M^{S0} + RT \ln a_M^S - \bar{A}_M \sigma_{sol} \quad (4.6)$$

$$\mu_X^S = \mu_X^{S0} + RT \ln a_X^S - \bar{A}_X \sigma_{sol} \quad (4.7)$$

Onde o superescrito S faz referência à condição na superfície da solução, μ_i^S , μ_i^{S0} e a_i^S são o potencial químico, potencial químico no estado padrão e a atividade do componente i , respectivamente. \bar{A}_i é a área parcial molar do componente i e σ_{sol} é a tensão superficial da solução contendo o eletrólito MX.

Como no equilíbrio, o potencial químico da água é o mesmo no seio da solução e na superfícies, igualando as equações (4.2) e (4.5) e fazendo as considerações como mencionando por Zhi-Bao, Yi-Gui e Jiu-Fang (ZHI-BAO, YI-GUI e JIU-FANG, 1999), é possível obter uma expressão para a tensão superficial da solução.

$$\sigma_{sol} = \sigma_w + \frac{RT}{A_w} \ln \left(\frac{a_w^S}{a_w^B} \right) \quad (4.8)$$

Onde σ_w é a tensão superficial da água pura e A_w é a área superficial molar da água pura calculado por

$$A_w = V_w^{2/3} N_A^{1/3} \quad (4.9)$$

Em que V_w é o volume molar da água pura na temperatura da solução e N_A é a constante de Avogadro.

Como a expressão que relaciona o coeficiente osmótico com a atividade das soluções eletrolíticas reais é dada por (2.17), para as fases presentes na solução, temos:

$$\varphi^f = - \left(\frac{1000}{vm_{MX}^f M_w} \right) \ln a_w^f \quad (4.10)$$

Em que φ^f é o coeficiente osmótico de uma solução eletrolítica da fase f , v é a soma dos coeficientes estequiométricos do cátion e do ânion, m_{MX}^f é a concentração molal do eletrólito na fase f , a_w^f é a atividade da água pura na fase f e M_w é massa molar da água.

Substituindo a equação (4.10) na (4.8) e rearranjando, obtém-se a equação da tensão superficial em função do coeficiente osmótico.

$$\begin{aligned} \sigma_{sol} - \sigma_w &= \frac{RT}{A_w} (\ln a_w^S - \ln a_w^B) \\ \sigma_{sol} - \sigma_w &= \frac{RT}{A_w} \left(-\frac{vm_{MX}^S}{55,51} \varphi^S + \frac{vm_{MX}^B}{55,51} \varphi^B \right) \\ \sigma_{sol} - \sigma_w &= \frac{RTv}{A_w 55,1} (m_{MX}^B \varphi^B - m_{MX}^S \varphi^S) \end{aligned} \quad (4.11)$$

A problemática nesta equação se encontra no fato de que não é conhecido o valor da concentração do eletrólito na superfície, assim Zhi-Bao, Yi-Gui e Jiu-Fang (ZHI-BAO, YI-GUI e JIU-FANG, 1999) propuseram:

- (i) A molalidade de um eletrólito na fase superficial é proporcional a concentração no seio da solução da seguinte forma:

$$m_{MX}^S = g m_{MX}^B \quad (4.12)$$

Aqui, g é uma constante proporcional que deve ser obtida por correlação com dados experimentais da tensão superficial de um único eletrólito em solução, em que é chamado de constante de interface. Depois, Yanf-Xin, Guang-Hua e Yi-Gui (YANG-XIN, GUANG-HUA e YI-GUI, 2000) fizeram uso dos conceitos explorados por Zhi-Bao e sugerem uma outra abordagem de cálculo do parâmetro g . Para Yanf-Xin g é uma função dependente do tipo de sal (1-1, 1-2, 2-1, 3-1) e da concentração da solução, expressa na equação (4.13), em que β seria a constante a ser estimada.

$$g = 1 - \beta / \left(1 + \frac{vm_{MX}^B}{55,51}\right) \quad (4.13)$$

- (ii) Os coeficientes osmóticos em ambas as fases são calculados pela equação de Pitzer, em que a concentração é dada em molalidade. A equação de Pitzer foi a escolhida devido a esta fórmula ser a mais utilizada para a estimativa dos coeficientes osmóticos para eletrólito em soluções aquosas.

$$\begin{aligned} \varphi^f - 1 = & -|z_M z_X| A_\varphi \left(\frac{4I}{b}\right) \ln \left(1 + bI^{\frac{1}{2}}\right) \\ & + \frac{2m_{MX}^f v_M v_X}{v} [B_{MX}^\varphi + m_{MX}^f (v_M v_X)^{\frac{1}{2}} C_{MX}^\varphi] \end{aligned} \quad (4.14)$$

$$A_\varphi = \frac{1}{3} \left(\frac{e^2}{\epsilon_0 DRT}\right)^{3/2} \frac{NA^2 (2d_s)^{1/2}}{8\pi} \quad (4.15)$$

A descrição de cada componente do modelo segue o mesmo dito na seção 2.1.

Desta forma, os modelos avaliados foram os de Onsager e Samaras (modelo OS) (4.1) e o de Butler (4.11) utilizando a equação de Pitzer para o cálculo do coeficiente osmótico (4.15), seguindo a metodologia como sugerido por Zhi-Bao, Yi-Gui e Jiu-Fang (1999) (modelo Pitzer).

4.3 Resultados e discussões

Na Tabela 4.1 constam os dados de tensão superficial mensurados neste trabalho.

Tabela 4.1 - Dados experimentais da Tensão Superficial para os sais Formato de sódio (Fs), Acetato de sódio (As), Propionato de sódio (Ps) e Benzoato de sódio (Bs).

Fs		As		Ps		Bs	
m	Tensão superficial	m	Tensão superficial	m	Tensão superficial	m	Tensão superficial
$mol \cdot kg^{-1}$	$mN \cdot m^{-1}$	$mol \cdot kg^{-1}$	$mN \cdot m^{-1}$	$mol \cdot kg^{-1}$	$mN \cdot m^{-1}$	$mol \cdot kg^{-1}$	$mN \cdot m^{-1}$
20°C							
0,0071	72,2	0,0055	71,3	0,0068	71,8	0,0050	71,6
0,1023	68,3	0,0100	71,1	0,2990	71,6	0,0117	72
0,5111	65,1	0,0513	71,3	0,5012	70,7	0,0507	71,9

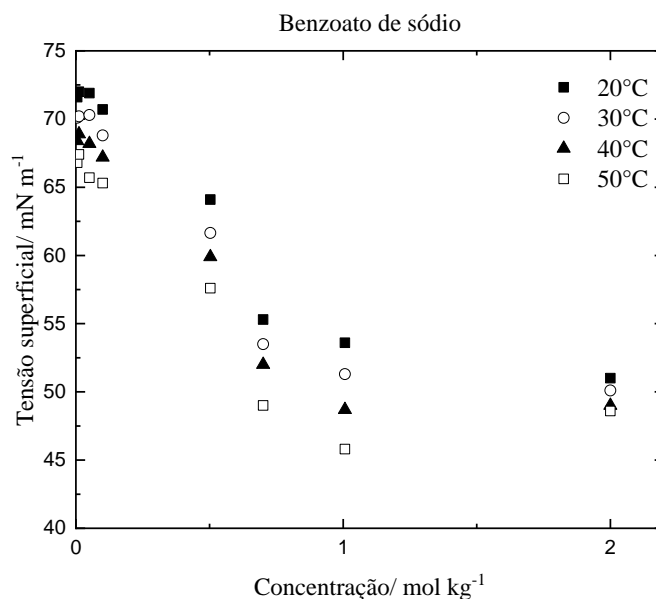
0,9985	63,9	0,1001	71,6	1,0014	70,3	0,1003	70,7
1,9897	63,7	0,5008	73,1	2,0272	62,1	0,5029	64,1
2,9456	63,2	1,9941	72,4	2,9981	58,7	0,7008	55,3
		2,9971	71,9	3,9831	59,1	1,0066	53,6
						1,9999	51
30°C							
0,0071	70,4	0,0055	69,5	0,0068	69,7	0,0050	70,1
0,1023	66,2	0,0100	69,2	0,2990	69,3	0,0117	70,2
0,5111	64,6	0,0513	69,3	0,5012	68,1	0,0507	70,3
0,9985	62,5	0,1001	68,1	1,0014	67,6	0,1003	68,8
1,9897	60,7	0,5008	71,3	2,0272	59,7	0,5029	61,7
2,9456	62,3	1,9941	70,1	2,9981	55,7	0,7008	53,5
		2,9971	69,5	3,9831	57,1	1,0066	51,3
						1,9999	50,1
40°C							
0,0071	68,3	0,0055	67,6	0,0068	67,6	0,0050	68,4
0,1023	64,3	0,0100	67,5	0,2990	67,7	0,0117	68,9
0,5111	63,5	0,0513	67,4	0,5012	66,4	0,0507	68,2
0,9985	61,3	0,1001	65,5	1,0014	65,2	0,1003	67,2
1,9897	59,2	0,5008	69,0	2,0272	56,8	0,5029	59,9
2,9456	58,1	1,9941	67,3	2,9981	54,9	0,7008	52,0
		2,9971	65,6	3,9831	55,7	1,0066	48,7
						1,9999	49
50°C							
0,0071	66,4	0,0055	65,7	0,0068	65,4	0,0050	66,8
0,1023	64,0	0,0100	65,4	0,2990	64,4	0,0117	67,4
0,5111	62,7	0,0513	65,1	0,5012	64,7	0,0507	65,7
0,9985	56,8	0,1001	63,5	1,0014	62,2	0,1003	65,3
1,9897	56,7	0,5008	67,2	2,0272	53,8	0,5029	57,6
2,9456	53,1	1,9941	64,8	2,9981	53,7	0,7008	49,0
		2,9971	57,0	3,9831	51,0	1,0066	45,8
						1,9999	48,6

Fonte: elaborada pelo autor.

Morgan e Mckirahan (MORGAN e MCKIRAHAN , 1913) estudaram a variação da tensão superficial com a temperatura para alguns sais orgânicos, dentre eles, o acetato de sódio. Os dados reportados para solução contendo 0,5 molal de acetato de sódio em 20 e 30°C foram equivalentes a 72,92 e 71,35 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, respectivamente, demonstrando que os valores obtidos estão em acordo com a literatura, com erro de 0,25%.

O aumento da temperatura ocasiona a redução da tensão superficial, o que foi visto em todos os casos estudados, como mostra a Figura 4.1 para solução contendo benzoato de sódio, como era o esperado.

Figura 4.1- Isotermas da tensão superficial da solução de benzoato de sódio com a concentração.



Fonte: elaborada pelo autor.

A elevação ou redução da tensão de superfície revela a tendência preferencial dos íons em ocuparem a superfície. Caso a tendência seja positiva, haverá a diminuição das forças de coesão entre as moléculas do solvente e, conseqüentemente, diminuição da tensão superficial.

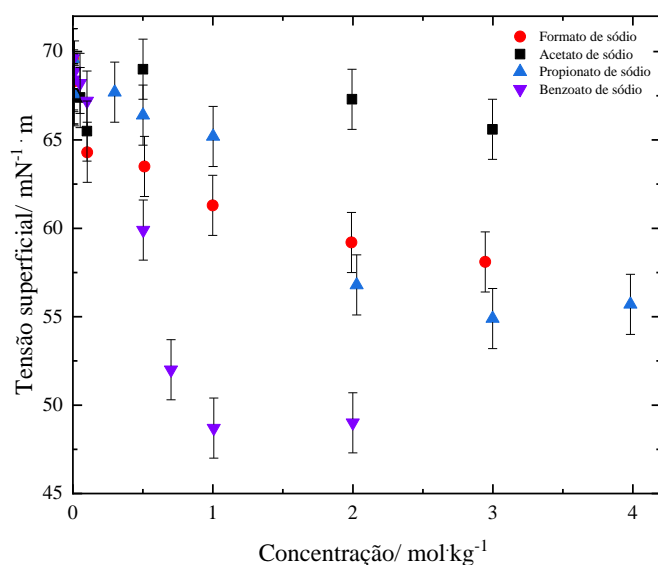
Na Figura 4.2 é feito o comparativo dos dados experimentais obtidos pelos quatro tipos de sistemas estudados, à 40°C. É vista característica distinta na variação da tensão superficial, com a concentração, em cada tipo de solução. Chen, Bokis e Mathias (CHEN, BOKIS e MATHIAS, 2001), afirmam que o aumento do tamanho do íon orgânico faz com que as interações repulsivas hidrofóbicas entre o segmento de hidrocarboneto e as moléculas de água na vizinhança aumentem. Dessa forma, quanto mais fortes forem as forças repulsivas, menor será a tensão de superfície. Demonstrando que os ânions orgânicos se comportam semelhantes a agentes tensoativos.

Esse comportamento é observado nas soluções de formato, propionato e benzoato de sódio, em que o rebaixamento da tensão é intensificado com o aumento da cadeia carbônica. Já a solução de acetato apresenta um comportamento anômalo. Há um declínio inicial até a concentração de 0,1 molal e em seguida ocorre o aumento da tensão superficial, enquanto para as soluções de formato, propionato e benzoato de sódio ocorre apenas o decaimento. Isto indica que a preferência do acetato de sódio pelo seio da solução se intensifica pelo aumento da concentração.

Comportamento semelhante ao que é demonstrado pelo acetato de sódio é visto em soluções de sais inorgânicos. Essa observação foi realizada por Jones e Ray (JONES e RAY, 1937) onde há uma inicial redução da tensão superficial até um ponto mínimo e depois se eleva para valores acima da tensão superficial do solvente puro.

A discordância a esta observação está nas faixas de concentração em que ocorre o ponto mínimo de tensão superficial. Para Jones e Ray, como será dito posteriormente, o ponto em que a tensão superficial começa a se elevar é na concentração de 0,01 molal. Para o acetato de sódio, este fenômeno ocorreu próximo a 0,1 molal.

Figura 4.2- Tensão superficial das soluções contendo formato, acetato, propionato e benzoato de sódio à 40°.



Fonte: elaborada pelo autor.

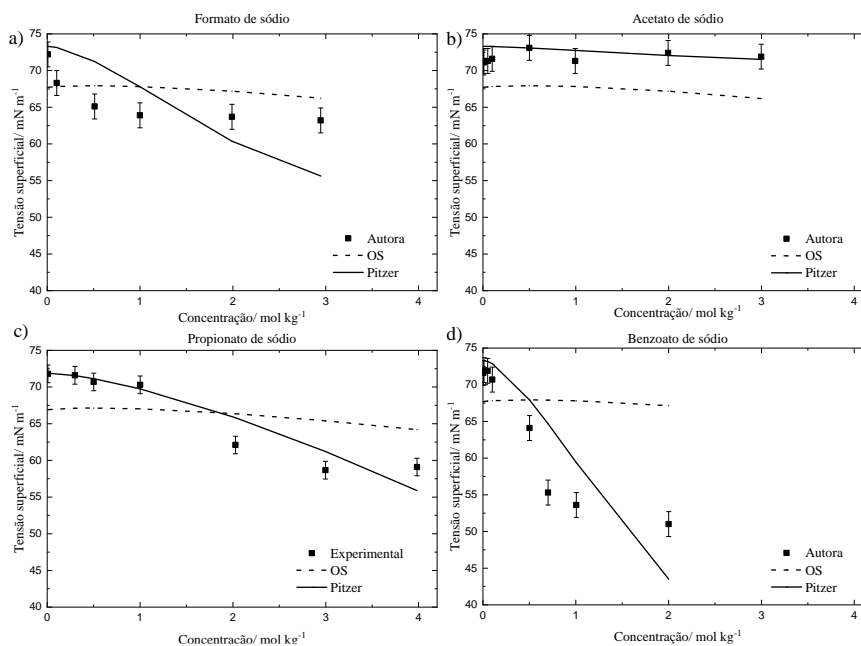
Observa-se também que em todas as soluções, quando atingido certo valor de tensão superficial, este é mantido. Isto ocorre pela saturação da concentração na superfície. Dessa forma, quando chega neste ponto, o aumento da concentração na solução não afeta, significativamente, a tensão de superficial. Percebe-se que o ponto de saturação varia para cada sistema, ocorrendo em concentrações menores com o aumento do peso molecular do soluto.

De toda forma, cada componente apresenta um comportamento diferente com a variação da concentração e que, em todos os casos, os modelos estudados não

descrevem fidedignamente essas variações. Dentre eles o que melhor se adequou foi baseado no modelo de Butler utilizando a equação de Pitzer.

No modelo proposto por Onsager e Samaras (OS) não há parâmetros ajustáveis a dados experimentais. Ao analisar a resposta do modelo aos dados experimentais, vemos que ele não possui bom ajuste em nenhuma faixa de concentração.

Figura 4.3 - Gráfico da tensão superficial das soluções contendo formato (a); acetato (b); propionato (c) e benzoato de sódio (d) à 20°C.



Fonte: elaborada pelo autor.

Este modelo descreve que em baixas concentrações há o aumento da tensão superficial com o aumento da concentração, ou seja, um declive positivo da curva pertencente ao modelo. Somente o acetato de sódio está em acordo com a teoria. Os outros sais apontam, a partir dos dados experimentais, um declive negativo. Dessa maneira, a relação proposta por Onsager e Samaras não se aplica a essas soluções. Os resultados de desvio relativo para este modelo é dado pela Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Resultados obtidos para o modelo OS de tensão superficial.

Soluto	Fs	As	Ps	Bs
ARD%	10,1%	5,7%	11,7%	17,7%

Fonte: elaborada pelo autor.

No trabalho de Jones e Ray (JONES e RAY, 1937) é citado uma incoerência da teoria de Onsager e Samaras. Eles sugerem, a partir de análise de dados do LiF, KCl,

CsI, KSCN e outros sais inorgânicos do tipo 1-1, que até a concentração de 0,001 molal, a tensão superficial reduz com o aumento da concentração. Após este valor a tensão aumenta com a elevação da concentração e se torna maior que a do solvente a partir de 0,01 molal.

Onsager e Samaras, assim como as proposições descrita por Jones e Ray, utilizaram como dados de validação de sua equação a tensão superficial de sais inorgânicos, dos quais alguns são LiCl, NaCl, KCl, NH₄Cl, NaNO₃ e KNO₄ à 18°C. É possível que o modelo somente seja adequado a sais de estruturas semelhantes a estes inorgânicos citados acima. Estruturas orgânicas são mais complexas e interagem diferentemente com as moléculas de solvente.

Este comportamento não ideal é resultado da tendência que eletrólitos orgânicos têm de formar agregados em altas concentrações. Neste sentido, o aumento da não-idealidade no comportamento da tensão superficial tende a aumentar com a cadeia carbônica, como observado com o formato, propionato e benzoato de sódio.

Na literatura encontram-se outras bases teóricas para o estudo da tensão superficial de soluções eletrolíticas. Zhi-Bao, Yi-Gui e Jiu-Fang (ZHI-BAO, YI-GUI e JIU-FANG, 1999) citam um resumo da classificação feita por Horvath (HORVATH, 1985) que divide em três grupos:

- Método de aditividade iônica: Este método não necessita de outras propriedades físicas (muito utilizado na falta delas). Afirma que a diferença entre a tensão superficial das soluções eletrolíticas e água pura, à mesma temperatura, é proporcional ao número de íons (ARIYAMA, 1937).
- Distribuição radial: Método de cálculo baseado na mecânica estatística.
- Termodinâmica de Gibbs: em que utiliza a clássica equação de adsorção de Gibbs.

Os modelos estudados neste trabalho, Onsager e Samaras (OS) e Butler (Pitzer), fazem parte do terceiro grupo de base teórica. Zhi-Bao, Yi-Gui e Jiu-Fang (ZHI-BAO, YI-GUI e JIU-FANG, 1999) citam que melhores resultados foram obtidos utilizando a mecânica estatística em substituição ao modelo OS, porém utilizando também como dados de validação compostos inorgânicos.

Como a proposta desse trabalho se limita a estudo da termodinâmica de Gibbs, outro modelo mais robusto, seguindo a mesma base teórica, também foi avaliado. Trata-se do modelo de Butler (BUTLER, 1932), utilizando o modelo de Pitzer (1991) para o coeficiente osmótico.

Zhi-Bao, Yi-Gui e Jiu-Fang (ZHI-BAO, YI-GUI e JIU-FANG, 1999) fizeram uso da equação de Pitzer para estudar tensão superficial das soluções eletrolíticas, incluindo em seu banco de dados, soluções de formato, acetato e propionato de sódio, à 25°C. A diferença, como abordado na seção 4.2, está no cálculo do parâmetro g . Aqui foi adotada a formulação de Yang-Xin, Guang-Hua e Yi-Gui (YANG-XIN, GUANG-HUA e YI-GUI, 2000).

Na Tabela 4.3 vemos os valores estimados pela equação de Pitzer para tensão superficial. Vale salientar que o valores de C_{MX}^{φ} foram estabelecidos como zero (0) para a soluções contendo o benzoato de sódio em todas as temperaturas por se tratar de um parâmetro de valor relevante acima de concentrações moderadas, usualmente maior que 2 molal. Isto deve-se pelo parâmetro C_{MX}^{φ} representar interações que ocorrem entre três íons, comuns em concentrações elevadas (PITZER, 1991).

Tabela 4.3 - Resultados obtidos para o modelo de Pitzer de tensão superficial para as soluções contendo Formato de sódio (Fs), Acetato de sódio (As), Propionato de sódio (Ps) e Benzoato de sódio (Bs).

	Fs				As			
T	$\beta_{MX}^{(0)\varphi}$	$\beta_{MX}^{(1)\varphi}$	C_{MX}^{φ}	β	$\beta_{MX}^{(0)\varphi}$	$\beta_{MX}^{(1)\varphi}$	C_{MX}^{φ}	β
20°C	5,803	21,866	-0,055	-21,719	1,458	10,598	-0,022	-11,121
30°C	6,552	48,190	-0,074	-14,194	1,808	13,065	-0,026	-11,023
40°C	7,946	43,770	-0,070	-12,546	3,868	18,079	-0,036	-9,462
50°C	9,647	46,269	-0,074	-12,041	9,901	3,908	-0,007	-8,120
ARD%	-	-	-	5,8%	-	-	-	2,4%
	Ps				Bs			
T	$\beta_{MX}^{(0)\varphi}$	$\beta_{MX}^{(1)\varphi}$	C_{MX}^{φ}	β	$\beta_{MX}^{(0)\varphi}$	$\beta_{MX}^{(1)\varphi}$	C_{MX}^{φ}	β
20°C	62,018	318,603	-0,785	-2,966	0,155	0,993	0,000	-193,243
30°C	64,100	408,065	-0,969	-3,050	0,155	1,034	0,000	-190,709
40°C	60,139	436,577	-1,016	-3,116	0,154	1,064	0,000	-189,889
50°C	66,312	437,092	-1,002	-3,008	0,153	1,153	0,000	-194,960
ARD%	-	-	-	3,4%	-	-	-	7,6%

Fonte: elaborada pelo autor.

Pela Figura 4.3, percebe-se que o modelo tende a se ajustar melhor em baixas concentrações e o erro aumenta à medida que também se eleva a concentração das soluções, com exceção das soluções de formato de sódio em que não houve faixa de bom ajustamento aos dados.

Quando os resultados dos valores dos coeficientes de virial estimados são comparados aos dados fornecidos por Pitzer (PITZER, 1991) para o formato, acetato e propionato de sódio, à 25°C (Tabela 4.4), os valores não convergem, chegando a ser mais do que 1000 vezes maior do que o esperado. A diferença pode ser devido ao fato de que os valores fornecidos por Pitzer foram estimados a partir de dados experimentais da pressão osmótica da solução, que se relaciona com o coeficiente osmótico da mesma.

Isto indica que, mesmo havendo relação entre os valores de tensão superficial e coeficiente osmótico, a estimativa dos parâmetros da equação de Pitzer por diferentes dados experimentais de propriedades (tensão superficial ou pressão osmótica) forneceram resultados diferentes.

Tabela 4.4- Parâmetros da equação de Pitzer à 25°C.

Soluto	$\beta_{MX}^{(0)\varphi}$	$\beta_{MX}^{(1)\varphi}$	C_{MX}^{φ}	m_{max}
Fs	0,0820	0,2872	-0.00523	3,5
As	0,1426	0,3237	-0.00629	3,5
Ps	0,1875	0,2789	-0.01277	3

Fonte: Pitzer (PITZER, 1991).

A maior dificuldade em tratar da análise da tensão superficial de soluções aquosas é pela sensibilidade de medição do equipamento, pois qualquer pequena variação de umidade ou temperatura do meio externo pode influenciar em alterações na medição. Tais medidas requerem atenção e cautela, o que se refletiu na pouca quantidade de dados experimentais obtidos.

Devido à escassez do banco de dados, não foram realizados testes de verificação da validade dos modelos, porém esta é uma análise dispensável devido ao mal ajuste de ambos os modelos, notados visível pelos gráficos expostos.

4.4 Conclusões

Foram analisadas as tensões superficiais de soluções aquosas contendo formato, acetato, propionato e benzoato de sódio. Foi visto que ao aumentar o segmento hidrocarboneto há maior tendência dos íons em ocupar a superfície, reduzindo a tensão superficial, com exceção ao acetato de sódio. Esse comportamento característico de sais orgânicos impossibilita a aplicação do modelo de Onsager e Samara para estes sistemas.

A modelagem sugerida por Butler (BUTLER, 1932), juntamente com a modelagem de Pitzer, indica ser promissora e já bem validada por outros autores (ZHI-

BAO, YI-GUI e JIU-FANG, 1999; YANG-XIN, GUANG-HUA e YI-GUI, 2000), porém para aplica-la é necessário ter posse dos parâmetros de virial nas temperaturas de trabalho dos sistemas e do parâmetro empírico, β . Tais dados podem ser estimados por dados de pressão osmótica ou por tensão superficial, porém a depender da propriedade de origem dos dados, os valores do parâmetros estimados terão grande diferenças, de até 10^3 .

5 PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS

5.1 Introdução

Desde o início das investigações sobre as características especiais das soluções eletrolíticas em comparação a outros tipos de soluções, as suas propriedades volumétricas apresentam grande interesse científico. Muitas teorias foram criadas para compreensão da variação do volume da solução com a temperatura, pressão, concentração e natureza de sal, mas somente a partir de 1855 com os trabalhos conduzidos por Kremers (MILLERO, 1971), foi constatado que a densidade das soluções que contém eletrólitos não era uma função linear com a concentração e que o volume relativo de soluções possui um valor máximo com o aumento da temperatura.

A presença de íons em solução influencia a pressão interna do sistema. As forças eletrostáticas atuantes fazem com que a solução tenha variações consideráveis na compressibilidade, variando a densidade e a velocidade do som.

Em seu trabalho, Myers e Sandler (2002) descrevem uma visão geral da problemática de lidar com as propriedades volumétricas em termo de interações intermoleculares: Em baixas temperaturas e altas densidades, eletrólitos fortes são totalmente ionizados. Em altas temperaturas e baixas densidades, os íons tendem a se associar, formando pares iônicos fracamente ligados que não se comportam como íons, mas como dipolos dissolvidos no solvente. Em moderadas temperaturas e densidades, há uma mistura de pares de íons e íons livres em solução.

Conforme Favre e Valson (MILLERO, 1971), a variação de volume do solvente com a adição de um sal é resultado de dois efeitos opostos:

- (i) Pela contração do volume, devido à adsorção do soluto dissolvido pelo solvente;
- (ii) Pela expansão do volume, devido à dissociação do soluto no solvente.

Muitos modelos foram desenvolvidos para explicar este fenômeno e a maior parte das correlações existentes para a densidade do eletrólito soluções são baseadas no volume molar parcial dos eletrólitos, pois vem indicando ser uma ferramenta muito útil para elucidar as interações estruturais nas soluções (íon-íon, íon-solvente e solvente-

solvente). Uma outra possibilidade de modelo é aquela que faz uso das informações da velocidade do som das soluções.

Um comportamento peculiar da água é a variação da velocidade do som com a temperatura. Em outros líquidos, a propagação da velocidade do som é reduzida com a elevação da temperatura. Para a água, o seu valor cresce, chegando a um valor máximo em 74°C. Somente após essa temperatura a velocidade do som diminui (UEDAIRA e SUZUKI, 1979). A temperatura em que ocorre a máxima velocidade do som é alterada pela presença dos íons.

Vários trabalhos relacionados aos cálculos de características volumétricas em soluções de eletrólitos foram publicados, porém investigando uma pequena quantidade de sistemas, a maior parte trata da água do mar e águas naturais (MILLERO e SHARP, 2013; RODRIGUEZ e MILLERO, 2013; SHARP, ALBEHADILI, *et al.*, 2015), as quais contêm sais inorgânicos.

5.2 Modelos

O volume de uma mistura líquida ideal pode ser calculado a partir da regra de mistura dada pela equação (5.1), descrita por Laliberté e Cooper (LALIBERTÉ e COOPER, 2004).

$$V_m = V_w + \sum_i V_i \quad (5.1)$$

Onde V_m , V_w e V_i são o volume da mistura, e volume parcial água e do componente ideal i , respectivamente.

A equação (5.1) pode ser modificada para o cálculo da densidade da mistura real, em que x_w e ρ_w são fração mássica e densidade da água pura, a mesma pressão e temperatura da solução, que x_i e ρ_{ele} são fração mássica e densidade do componente real i e ρ_m é a densidade da solução, em kg m^{-3} .

Em misturas, a depender da concentração que cada componente se apresenta, diferentes contribuições ocorrem para o volume total da solução, isso devido às forças interativas entre as moléculas (PRAUSNITZ, LICHTENTHALER e AZEVEDO, 1999). Dessa forma, a melhor maneira de representar é pela contribuição do volume molar (ou molal) parcial de cada componente.

Sabendo-se que os limites de composição de mistura é a forma pura dos seus componentes, quando o soluto puro é um sólido é preciso adotar um estado de referência para o volume, neste caso chama-se volume molar (ou molal) aparente. Assim, para uma solução aquosa contendo um único eletrólito a equação torna-se a descrita originalmente por Millero (MILLERO, 1971).

$$V_m = V_w + V_{MX} \quad (5.2)$$

Onde V_{MX} é o volume aparente do eletrólito “i”, em m^3 .

Para um volume específico ocupado por unidade de área, a equação (5.2) pode ser reescrita por

$$V_m = x_w \bar{V}_w + x_{MX} \bar{V}_{MX} \quad (5.3)$$

Em que \bar{V}_w refere-se ao volume específico parcial da água e \bar{V}_{MX} é o volume específico aparente do eletrólito em $cm^3 \cdot g^{-1}$ e x_w e x_{MX} são as frações mássicas da água e do eletrólito. Podendo ser reescrita, alternativamente, em termos de densidade da solução.

$$\rho_m = \frac{1}{x_w \bar{V}_w + x_{MX} \bar{V}_{MX}} \quad (5.4)$$

Resolvendo a equação (5.4) para o volume específico aparente do eletrólito em água temos a equação (5.5).

$$\bar{V}_{MX} = \frac{1 - \frac{\rho_m(1 - x_{MX})}{\rho_w}}{\rho_m x_{MX}} \quad (5.5)$$

É possível também calcular o volume molal aparente do eletrólito em solução. Como em concentrações muito baixas de soluto é comumente utilizado como unidade de concentração a molalidade, Surdo, Alzola e Millero (SURDO, ALZOLA e MILLERO, 1982) e outros autores em trabalhos mais recentes (BANIPAL, SINGH, *et al.*, 2008) sugerem a equação (5.6) para cálculo do volume molal aparente.

$$V_{\phi, MX} = \frac{MM_{MX}}{\rho_m} - \left(\frac{\rho_m - \rho_w}{m_{MX}\rho_m\rho_w} \right) \quad (5.6)$$

Onde MM_{MX} é a massa molar do eletrólito e m_{MX} é a concentração do eletrólito em molalidade.

A densidade da água pode ser calculada utilizando a correlação desenvolvida por Kell (KELL, 1975). Já para o volume molar aparente do eletrólito, existem na literatura alguns modelos empíricos e semiempíricos desenvolvidos para a estimativa do seu valor. Para este trabalho, foram selecionados alguns destes modelos que serão avaliados e utilizados na determinação da densidade das soluções de eletrólitos orgânicos, medidos experimentalmente.

Masson (MASSON, 1929) desenvolveu uma correlação empírica para o volume molal aparente de um eletrólito, que varia em função da raiz quadrada da concentração molal, e que pode prever o comportamento volumétrico da solução e grande faixa de concentração a partir de simples equação linear (5.7).

$$V_{\phi, MX} = \bar{V}_{MX}^0 + Sv\sqrt{m_{MX}} \quad (5.7)$$

Em que \bar{V}_{MX}^0 é o volume molal aparente em infinita diluição infinita (que assume mesmo valor que o volume molal parcial), Sv é uma constante chamada de declive experimental, um parâmetro empírico que varia com o tipo e cargas do eletrólito (à temperatura e pressão constante) e m_{MX} é a concentração do eletrólito expressa em molalidade.

Essa equação foi utilizada por alguns autores (SCOTT, 1931; MILLERO, 1970) e mostrou-se adequada para soluções em grande faixa de temperatura e concentração, e com misturas de solventes (DAS e DAS, 1980).

Em 1931, Redlich e Rosenfeld aplicaram o conceito de atração interiônica da teoria de Debye-Hückel para a dependência da concentração na predição do volume molal aparente do eletrólito, definido por Masson, onde a constante característica do eletrólito deveria levar em conta os tipos de cargas, se a teoria de Debye-Hückel fosse obedecida, isto é, esta equação seria somente válida em altas diluições. Onde o valor de S_v seria o mesmo para todos os sais de mesmo tipo de valência.

Pela diferenciação do declive limitante de Debye-Hückel para o coeficiente osmótico, em relação a pressão, eles obtiveram a equação teórica da inclinação experimental representada pelas equações (5.8) e (5.9).

$$Sv^* = A_v \left[1/2 \left(\sum_i \lambda_i z_i^2 \right) \right]^{3/2} \quad (5.8)$$

$$A_v = 6RT A_\phi \left[\frac{\partial \ln D}{\partial P} - \frac{\beta}{3} \right] \quad (5.9)$$

Onde λ_i e z_i são o número estequiométrico e a carga absoluta de íon i , respectivamente, β é a compressibilidade do solvente.

Apesar de ser bastante consistente na teoria, a equação de Redlich e Rosenfeld se limita a baixas concentrações, que de acordo com os mesmos autores, a descrição limitada é advindo da própria lei-limite de Debye–Hückel.

Para otimizar a convergência da equação Redlich e Rosenfeld sugerem a adesão de um parâmetro empírico, b_v , a equação (5.7) e a concentração expressa em molalidade.

$$V_{\phi, MX} = \bar{V}_{MX}^0 + Sv^* \sqrt{m_{MX}} + b_v m_{MX} \quad (5.10)$$

Posteriormente Redlich e Meyer (REDLICH e MEYER, 1964) promoveram avaliação das equações (5.7) a (5.9) e estudaram o valor de A_v . Formularam uma expressão para calcular esta inclinação de eletrólitos (1:1) em solução aquosa, em função da temperatura da solução, variando entre 0 a 70°C. Após extensas pesquisas experimentais ao longo do tempo, Peirrot e Millero (PIERROT e MILLERO, 2000) fornecem uma equação precisa para A_v .

$$A_v = 1.50619 + 0.013007T + 4.8307T^2 \cdot 10^{-05} + 8.95087T^3 \cdot 10^{-07} - 3.7279T^4 \cdot 10^{-09} + 2.3942T^5 \cdot 10^{-11} \quad (5.11)$$

E a equação (5.11) se resume a (5.12).

$$V_{\phi, MX} = \bar{V}_{MX}^0 + A_v \sqrt{m_{MX}} + b_v m_{MX} \quad (5.12)$$

Devido à limitação teórica da equação de Masson e a limitação de faixa de composição de uso da equação de Redlich e Rosenfeld, uma equação que supre as faltas

de ambas é a desenvolvida por Pitzer. O volume molal aparente pode ser obtido a partir da derivação da equação da Energia Livre de Gibbs em Excesso, em relação a pressão.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G^{ex}}{\partial P}\right)_{T,m} &= V_{\phi, MX} \\ &= \bar{V}_{MX}^0 + v|z_M z_X| \left(\frac{A_v}{2b}\right) \ln\left(1 + bI^{\frac{1}{2}}\right) \\ &\quad + 2RT m v_M v_X [B_{MX}^v + m v_M v_X C_{MX}^v] \end{aligned} \quad (5.13)$$

Onde,

$$B_{MX}^v = \beta_{MX}^{(0)v} + \beta_{MX}^{(1)v} g\left(\alpha_1 I^{\frac{1}{2}}\right) + \beta_{MX}^{(2)v} g\left(\alpha_2 I^{\frac{1}{2}}\right) \quad (5.14)$$

$$g\left(\alpha_i I^{\frac{1}{2}}\right) = \frac{2}{\alpha_i I^{\frac{1}{2}}} \left[1 - \left(1 + \alpha_i I^{\frac{1}{2}}\right) e^{(-\alpha_i I^{\frac{1}{2}})}\right] \quad (5.15)$$

Com $\beta_{MX}^{(i)v} = \left(\frac{\partial \beta_{MX}^{(i)}}{\partial P}\right)_T$, em que $i=0, 1, 2$.

e A_v segue como mostrado em (5.10) e (5.11) dado em $\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-3/2}$.

De forma semelhante ao que foi mostrado para o volume molar aparente da solução, ocorrem as equações para a compressibilidade molal adiabática aparente. A relação entre a velocidade do som e a concentração pode ser derivada a partir da equação de Newton-Laplace que relaciona as medidas de velocidade do som, densidade e a compressibilidade adiabática da solução.

$$u^2 = 1/\beta \rho_m \quad (5.16)$$

Onde β é a compressibilidade adiabática ($\beta = -1/V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$), ρ_m a densidade e u é a velocidade do som da solução.

Millero *et. al* (MILLERO, VINOKUROVA, *et al.*, 1987) e outros autores (KUMAR, 1987) sugerem um método de cálculo da compressibilidade adiabática molal aparente ($K_{\phi, MX}$).

$$K_{\phi, MX} = \frac{10^3(\beta\rho_w - \beta_0\rho_m)}{m_{MX}\rho_w\rho_m} + \frac{\beta MM_{MX}}{\rho_m} \quad (5.17)$$

Em que ρ_w é a densidade da água pura em g cm^{-3} , β_0 a compressibilidade adiabática da água em bar^{-1} , a partir da equação fornecida por Kell (KELL, 1970), é calculada a velocidade do som na água e, por seguinte, pode ser calculada a compressibilidade adiabática pela equação (5.16). MM_{MX} e m_{MX} são a massa molar e a concentração molal do sal e ρ_m a densidade da solução em g cm^{-3} , respectivamente.

Baseado na lei-limite de Debye–Hückel, a compressibilidade molal aparente de um eletrólito em solução pode ser relacionada à sua compressibilidade adiabática, como indicado no trabalho de Barnartt (BARNARTT, 1952) pelas equações.

$$K_{\phi, MX} = \bar{K}_{MX}^0 + S_k \sqrt{m_{MX}} \quad (5.18)$$

$$K_{\phi, MX} = (\beta V - \beta_0 n_1 \bar{V}_0) / n_2 \quad (5.19)$$

Onde $K_{\phi, MX}$ é a compressibilidade molar aparente da solução, \bar{K}_{MX}^0 é a compressibilidade molar aparente em diluição infinita (que é equivalente a compressibilidade molar parcial em infinita diluição), β_0 a compressibilidade adiabática do solvente puro e S_k , assim como S_v nas equações de densidade, é um parâmetro empírico específico de cada eletrólito, em que tem seu valor igual para eletrólitos de mesmo tipo de valência.

Para o cálculo da velocidade do som é necessário ter posse do valor da compressibilidade adiabática, β . Combinando as equações (5.7), (5.18) e (5.19), se produz:

$$\beta = \beta_0 - \left[(\beta_0 \phi V_{MX}^\infty - \phi K_{MX}^\infty) m_{MX} + (S_k - \beta_0 S_v) m_{MX}^{\frac{3}{2}} \right] 10^{-3} \quad (5.20)$$

Assim, combinando as equações (5.16) e (5.20) e tendo posse dos dados de densidade e velocidade do som da solução é possível investigar os valores do parâmetro S_k e a compressibilidade molar aparente em diluição infinita para diferentes tipos de eletrólitos.

Pela mesma deficiência teórica da equação (5.7), Redlich e Meyer (REDLICH e MEYER, 1964) propuseram equação semelhante a (5.10) para a compressibilidade adiabática molal aparente.

$$K_{\phi, MX} = \bar{K}_{MX}^0 + Sk^* \sqrt{m_{MX}} + b_k m_{MX} \quad (5.21)$$

Onde,

$$\begin{aligned} Sk^* &= A_k \\ &= 6RT A_\phi \left[\frac{\partial^2 \ln D}{\partial P^2} - \frac{1}{3} \frac{\partial \beta}{\partial P} - \frac{3}{2} \left(\frac{\partial \ln D}{\partial P} - \frac{\beta}{3} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (5.22)$$

Em que A_k é o declive limitante de Debye–Hückel para a compressibilidade adiabática e b_k é um parâmetro empírico. Peirrot e Millero (PIERROT e MILLERO, 2000) fornecem uma equação precisa para A_k , em função da temperatura em °C.

$$\begin{aligned} A_k 10^4 &= -2,187 - 0,105314T + 1,46994 T^2 \cdot 10^{-3} \\ &\quad - 7,82165 T^3 \cdot 10^{-5} + 1,70244 T^4 \cdot 10^{-6} \\ &\quad - 2,253236 T^5 \cdot 10^{-8} + 1,51313 T^6 \cdot 10^{-10} \\ &\quad - 4,1478 T^7 \cdot 10^{-13} \end{aligned} \quad (5.23)$$

Outro modelo muito empregado tanto para mistura em meio aquoso (KUMAR, 2003), como também em solventes orgânicos (BADARAYANI e KUMAR, 2003) é a equação de Pitzer. Assim como o volume molal aparente, a compressibilidade adiabática molal aparente pode ser obtido a partir da derivação da equação (5.13) ($\phi K_{MX} = \left(\frac{\partial V_{MX}}{\partial P} \right)_S$), em relação a pressão.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 G^{ex}}{\partial P^2} \right)_{T,m} &= K_{\phi, MX} \\ &= \bar{K}_{MX}^0 - v |z_M z_X| \left(\frac{A_k}{2b} \right) \ln(1 + bI^{0,5}) \\ &\quad - RT m v_M v_X [B_{MX}^K + m_{MX} (v_M v_X)^{1/2} C^K] \end{aligned} \quad (5.24)$$

Onde

$$B_{MX}^K = \beta^{(0)K} + \beta^{(2)K} g(\alpha_2 I^{0,5}) + \beta^{(2)K} g(\alpha_2 I^{0,5}) \quad (5.25)$$

$$\text{Com } \beta_{MX}^{(i)K} = \left(\frac{\partial^2 \beta_{MX}^{(i)}}{\partial P^2} \right)_T, \text{ com } i=0, 1, 2.$$

Onde A_k , é o declive limitante de Debye–Hückel para a compressibilidade adiabática como descrito pela equação (5.23) dados em $\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{1/2} \text{ mol}^{-3/2} \cdot \text{bar}^{-1}$ e $g(\alpha_i I^{0,5})$ segue como descrito pela equação (5.15).

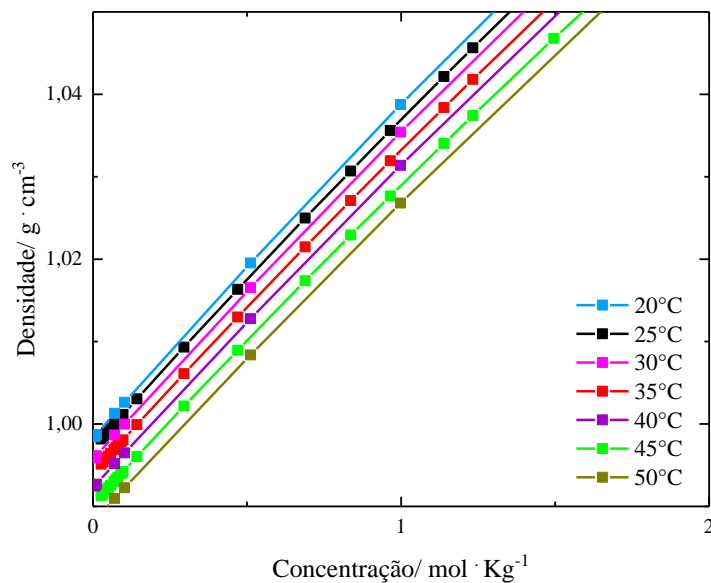
Desta forma, os modelos avaliados para a densidade e velocidade do som das soluções foram, respectivamente, os de Masson (equações 5.7 e 5.18), Redlich-Meyer (equações 5.12 e 5.21) e Pitzer (equações 5.13 e 5.24).

5.3 Resultados e discussões

Nas Figuras 5.1 e 5.2 são mostradas as curvas isotérmicas de densidade e velocidade do som, respectivamente, do Formato de sódio (Fs), dos dados obtido em laboratório, juntamente com os de Zafarani-Moattar e Hamzehzadeh (ZAFARANI-MOATTAR e HAMZEHZADEH, 2005), em temperaturas intermediárias. Zafarani-Moattar e Hamzehzadeh utilizaram o mesmo equipamento de medição (Anton paar DSA 5000), por isso são adequados para validação dos dados.

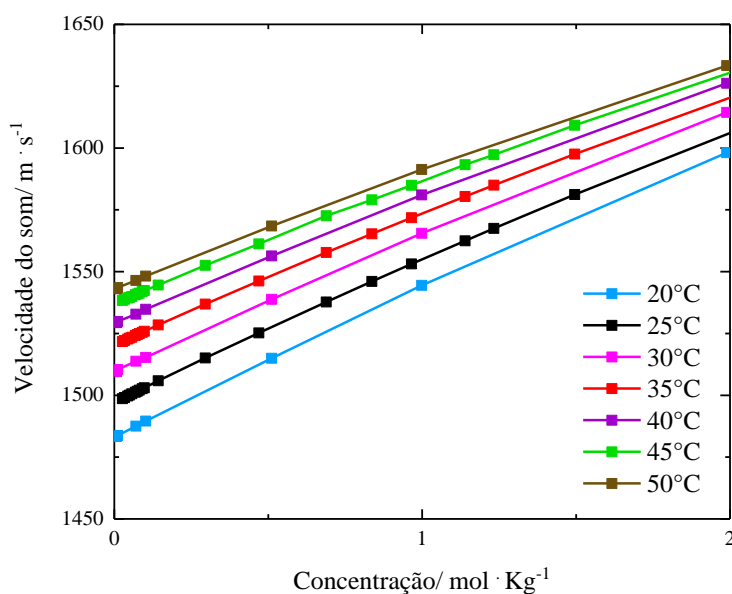
É observado que a densidade e a velocidade do som aumentam com o acréscimo da concentração e a densidade reduz com o aumento da temperatura, enquanto a velocidade do som cresce.

Figura 5.1 - Isotermas da densidade do Formato de sódio. Dados em T=25, 35 e 45°C (ZAFARANI-MOATTAR e HAMZEZHAADEH, 2005); Dados em T=20, 30, 40, 50°C deste trabalho.



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 5.2 - Isotermas da velocidade do som do Formato de sódio. Dados em T=25, 35 e 45°C (ZAFARANI-MOATTAR e HAMZEZHAADEH, 2005); Dados em T=20, 30, 40, 50°C deste trabalho.



Fonte: elaborada pelo autor.

Após os dados experimentais serem validados, foi iniciado o estudo dos modelos propostos. As equações de Masson, Redlich-Meyer e Pitzer foram avaliadas para

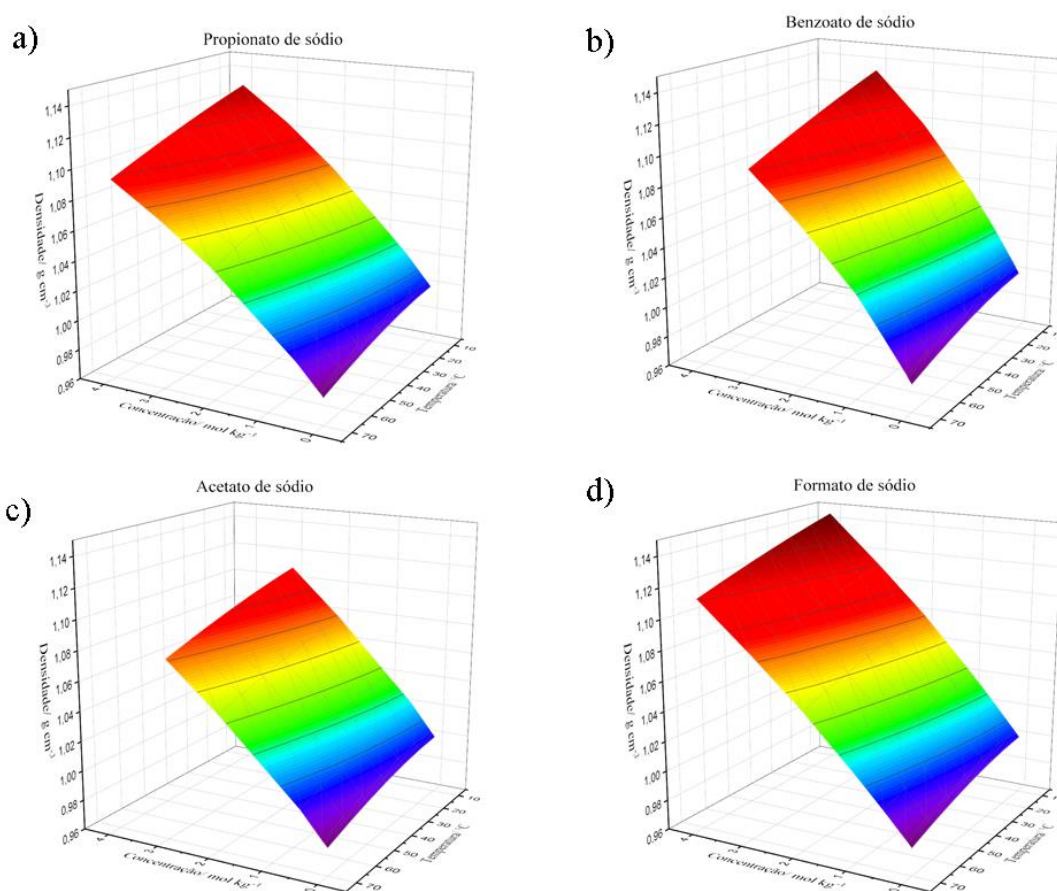
soluções contendo os sais estudados, sendo eles Formato de sódio (Fs), Acetato de sódio (As), Propionato de sódio (Ps) e Benzoato de sódio (Bs).

Os dados obtidos experimentalmente neste trabalho para densidade e velocidade do som das soluções estão dispostos no Anexo. As discussões sobre resultados foram divididas em duas subseções. Na seção 5.3.1 encontra-se os resultados da modelagem da densidade das soluções e a 5.3.2 os de velocidade do som.

5.3.1 Modelagem da densidade

As Figuras 5.3 (a), (b), (c) e (d) mostram as superfícies de concentração, temperatura e densidade das soluções de formato de sódio (Fs), acetato de sódio (As), propionato de sódio (Ps) e benzoato de sódio (Bs).

Figura 5.3 - Gráficos de superfície de concentração, temperatura e densidade das soluções propionato (a), benzoato (b), acetato (c) e formato de sódio (d).



Fonte: elaborada pelo autor.

Nas Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 são apresentados os resultados para os modelos de volume molal aparente em que o desvio médio relativo (ARD%) calculado para cada componente é dado pela média das diferenças relativas absolutas entre os valores de densidade experimental e calculada pelo modelo. É visto que para todos os modelos e soluções o desvio foi <0,2%.

Tabela 5.1- Resultados do modelo de Masson para densidade.

T	Fs		As		
-	\bar{V}_{MX}^0	Sv	\bar{V}_{MX}^0	Sv	
	$cm^3 mol^{-1}$	$cm^3 kg^{1/2} / mol^{3/2}$	$cm^3 mol^{-1}$	$cm^3 kg^{1/2} / mol^{3/2}$	
10°C	21,380	3,322	37,664	2,105	
20°C	22,023	3,346	40,175	0,904	
30°C	22,931	3,177	40,779	0,929	
40°C	24,091	2,789	41,550	0,759	
50°C	24,849	2,552	41,140	1,257	
60°C	25,364	2,332	41,495	1,219	
70°C	25,595	2,339	40,761	1,811	
ARD%	-	-	0,024%	-	0,035%

T	Ps		Bs		
-	\bar{V}_{MX}^0	Sv	\bar{V}_{MX}^0	Sv	
	$cm^3 mol^{-1}$	$cm^3 kg^{1/2} / mol^{3/2}$	$cm^3 mol^{-1}$	$cm^3 kg^{1/2} / mol^{3/2}$	
10°C	50,785	2,729	82,000	2,989	
20°C	52,153	2,563	81,155	4,863	
30°C	53,106	2,505	82,677	4,774	
40°C	53,838	2,510	84,351	4,483	
50°C	54,403	2,555	86,063	4,087	
60°C	54,867	2,625	87,353	3,878	
70°C	55,291	2,707	89,726	2,506	
ARD%	-	-	0,032%	-	0,027%

Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 5.2 - Resultados do modelo de Redlich-Meyer para densidade.

T	Fs		As		
-	\bar{V}_{MX}^0	bv	\bar{V}_{MX}^0	bv	
	$cm^3 mol^{-1}$	$cm^3 kg / mol^2$	$cm^3 mol^{-1}$	$cm^3 kg / mol^2$	
10°C	21,908	0,702	37,664	0,036	
20°C	23,011	0,534	40,175	-0,524	
30°C	23,877	0,366	47,618	-3,149	
40°C	24,831	0,131	48,402	-3,374	
50°C	25,028	0,050	47,612	-3,069	
60°C	26,035	-0,370	48,226	-3,339	
70°C	25,584	-0,305	46,738	-2,880	
ARD%	-	-	0,03%	-	0,16%

T	Ps			Bs		
-	\bar{V}_{MX}^0	bv	-	\bar{V}_{MX}^0	bv	-
	$cm^3 mol^{-1}$	$cm^3 kg / mol^2$		$cm^3 mol^{-1}$	$cm^3 kg / mol^2$	
10°C	51,454	0,344	-	81,988	1,030	-
20°C	52,476	0,197	-	81,934	1,515	-
30°C	53,479	0,186	-	83,546	1,333	-
40°C	59,153	-1,342	-	84,936	1,148	-
50°C	59,999	-1,513	-	86,325	0,916	-
60°C	60,901	-1,735	-	87,505	0,689	-
70°C	60,943	-1,735	-	89,583	-0,006	-
ARD%			0,11%			0,03%

Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 5.3- Resultados do modelo de Pitzer para Densidade.

T	Fs				As					
-	\bar{V}_{MX}^0	$\beta_{MX}^{(0)v} \cdot 10^4$	$\beta_{MX}^{(1)v} \cdot 10^4$	$C^v \cdot 10^4$	-	\bar{V}_{MX}^0	$\beta_{MX}^{(0)v} \cdot 10^4$	$\beta_{MX}^{(1)v} \cdot 10^4$	$C^v \cdot 10^4$	-
	$cm^3 mol^{-1}$					$cm^3 mol^{-1}$				
10°C	21,524	0,047	1,263	0,004	-	37,544	0,884	-2,606	0,139	-
20°C	22,026	-0,091	1,881	0,019	-	38,543	1,115	-3,392	0,189	-
30°C	22,931	-0,095	1,644	0,018	-	39,166	1,104	-3,399	0,191	-
40°C	24,094	-0,023	0,873	0,008	-	39,858	1,132	-3,707	0,196	-
50°C	24,797	-0,003	0,522	0,004	-	40,324	1,054	-3,651	0,180	-
60°C	25,308	-0,005	0,459	0,006	-	41,338	0,940	-3,910	0,150	-
70°C	25,547	-0,009	0,459	0,009	-	38,864	0,649	-1,602	0,118	-
ARD%	-	-	-	-	0,021%	-	-	-	-	0,030%

T	Ps				Bs					
-	\bar{V}_{MX}^0	$\beta_{MX}^{(0)v} \cdot 10^4$	$\beta_{MX}^{(1)v} \cdot 10^4$	$C^v \cdot 10^4$	-	\bar{V}_{MX}^0	$\beta_{MX}^{(0)v} \cdot 10^4$	$\beta_{MX}^{(1)v} \cdot 10^4$	$C^v \cdot 10^4$	-
	$cm^3 mol^{-1}$					$cm^3 mol^{-1}$				
10°C	51,364	-0,227	1,507	0,046	-	82,000	0,371	-0,469	0,013	-
20°C	52,150	-0,237	1,485	0,050	-	81,156	-0,464	3,819	0,107	-
30°C	53,102	-0,314	1,592	0,061	-	82,678	-0,483	3,732	0,104	-
40°C	53,838	-0,307	1,892	0,045	-	84,352	-0,383	3,037	0,084	-
50°C	54,403	-0,225	1,828	0,021	-	84,565	-0,292	3,191	0,055	-
60°C	54,862	-0,264	1,265	0,046	-	86,440	-0,433	3,213	0,073	-
70°C	55,288	-0,114	0,436	0,029	-	89,676	0,159	-0,856	0,013	-
ARD%	-	-	-	-	0,037%	-	-	-	-	0,012%

Fonte: elaborada pelo autor.

Na condição de diluição, as moléculas de solvente estão suficientemente aproximadas umas das outras. Neste ponto, ocorre a formação de cavidades entre as moléculas de solvente em que são acomodados os íons (DAS, 1989). Cada íon fica cercado apenas por moléculas solvente e que cada um deles se encontra infinitamente

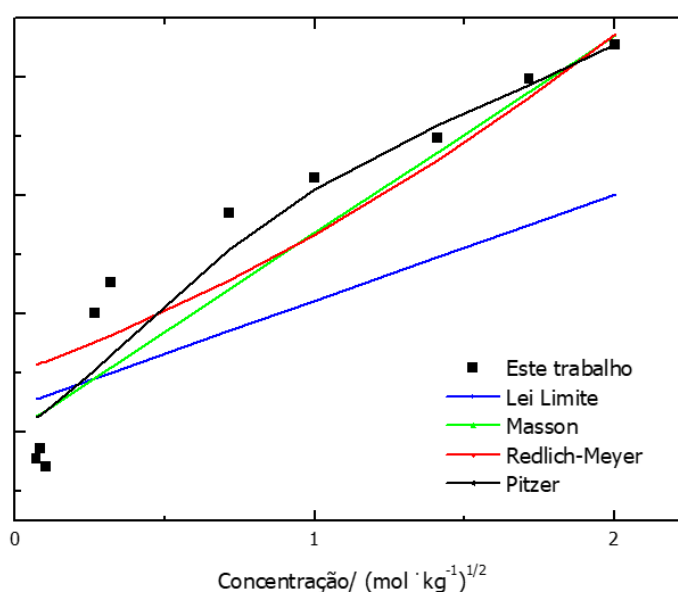
distante com outros íons (MILLERO, 1971), desta maneira, o íon não é afetado por interações entre íons e sim, apenas interação com solvente.

Observando resultados obtidos para o volume molal aparente em infinita diluição para cada sal, conclui-se que o valor cresce com o tamanho dos íons carboxilatos em solução (íon do benzoato > propionato > acetato > formato). O que sugere a necessidade de cavidades maiores para íon maiores alocarem-se dentre as moléculas de solvente, com conseqüente aumento de volume.

A Figura 5.4 mostra a variação do volume molal aparente da solução de propionato de sódio à 20°C, com a raiz quadrada da concentração do soluto. Também é plotado, no mesmo gráfico, a modelagem desta propriedade utilizando somente o cálculo de Sv^* (descrito na equação (5.8)), como sugerido por Redlich e Rosenfeld. É visto que o modelo apresenta desvios expressivos aos dados experimentais e a pouca fidelidade a variação do volume molal aparente. De acordo com a lei-limite, haveria uma variação linear do volume molal aparente com a raiz quadrada da concentração, o que de fato não acontece.

A curvatura indicada na Figura 5.4 para o volume molal aparente da solução contendo formato de sódio é semelhante para todos os sais estudados. E para todos eles, o modelo baseado puramente na teoria de Debye-Hückel apresentou desvios negativos ao comportamento real da solução. Segue na mesma figura o comportamento descrito pelos modelos estudados, demonstrando que o modelo de Pitzer é o que melhor se ajusta.

Figura 5.4- Volume molal aparente do formato de sódio a 20°C.



Fonte: elaborada pelo autor.

Para a estimativa dos valores de volume molal aparente (ou parcial) em infinita diluição pode ser utilizada três metodologias:

- i) A partir de um livre ajuste de parâmetros de equação.
- ii) A partir de um ajuste de parâmetro fixo, utilizando a equação de Redlich-Meyer (5.10). Sabendo-se que bv é uma constante estimada pelos dados experimentais, assume-se como valor zero. Esta redução do modelo é nomeada aqui como RM^{DH} . Este método é sugerido em alguns trabalhos (MILLERO e DROST-HANSEN, 1968 ; FRED, 1966) ainda que faça-se uso de outras modelagem para volume molal aparente, como a Pitzer.
- iii) A partir de tipo de ajuste descrito em (i) ou (ii) fazendo uso de extrapolação gráfica a região diluída, $m_{MX} < 0,1 mol \cdot kg^{-1}$.

O método indicado em (iii) somente é recomendado quando há falta de dados experimentais de soluções diluição (concentrações abaixo de $0,1 mol \cdot kg^{-1}$). Como há dados experimentais nessa região diluída, esse método não é necessário. Dessa forma, a avaliação se limitará aos métodos sugeridos em (i) e (ii).

Ambas metodologias podem ser utilizadas e validadas por comparações com os dados disponíveis na literatura, como será mostrado posteriormente. Nas Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 são reportados os valores de regressão do volume molal aparente em infinita diluição pelo método (i). Na Tabela 5.4 são dados os valores calculados pelo método (ii) e na Tabela 5.5 o valor da média do desvio entre os valores calculados pelo método (i) e (ii).

Tabela 5.4 - Volume molal aparente em infinita diluição calculado pelo método (ii).

T	Fs	As	Ps	Bs
10°C	24,29	38,10	51,45	84,53
20°C	24,84	38,72	52,48	85,94
30°C	32,01	39,11	60,52	87,09
40°C	32,63	39,31	61,39	88,01
50°C	31,86	39,35	60,99	88,75
60°C	32,12	39,25	61,70	89,32
70°C	30,81	39,02	60,77	89,57

Fonte: elaborada pelo autor.

O volume molal aparente em condição de diluição infinita apresenta desvios consideráveis para os valores dados pelo método de ajuste de parâmetro fixo para todos os sais, exceto para solução contendo benzoato de sódio. Para o formato de sódio, os valores determinados a partir do livre ajuste aos modelos foram muito próximos, um indicativo de baixa discordância entre os resultados. Porém, todos estão distantes daquilo que é estimado pela metodologia (ii).

Tabela 5.5 - Desvio médio relativo do volume molal aparente em infinita diluição calculada pelo método (i) e (ii).

	Fs	As	Ps	Bs
Modelo	ARD%			
Masson	19,68%	4,23%	8,19%	3,31%
Redlich-Meyer	17,69%	16,20%	2,64%	2,86%
Pitzer	19,67%	2,24%	8,04%	3,69%

Fonte: elaborada pelo autor.

No caso das soluções de acetato, é observado que os resultados obtidos pelo método proposto em (i) apresentam maior desvio aos dados experimentais pelo modelo de Redlich-Meyer, como também esta equação apresenta valores de volume molal em infinita diluição mais distante do calculado pela metodologia (ii). O que poderia indicar que esse modelo não é o mais adequado para uso. Contudo, o inverso acontece para o propionato de sódio.

Um bom ajuste aos dados experimentais não é representado somente pela extrapolação a condição de infinita diluição, como também a regressão dos diversos outros parâmetros que compõem o modelo.

O parâmetro Sv no modelo de Masson, que representa o declive dos dados experimentais, não obteve uma relação linear com a temperatura para nenhum dos sais como ocorre com o declive limite de Debye-Hückel. Ratificando sua origem totalmente empírica. Na equação de Redlich-Meyer, bv é o parâmetro empírico.

Zafarani-Moattar e Hamzehzadeh (ZAFARANI-MOATTAR e HAMZEHZADEH, 2005) estudaram as propriedades volumétricas do formato de sódio. Os autores utilizaram a equação de Redlich-Meyer para ajuste dos valores de densidade em 25, 35 e 45°C. Os resultados obtidos para bv foram de 0,035; 0,058 e 0,118 cm³ kg·mol⁻². Analisando a tendência dos resultados mostrados pela Tabela 5.2, percebe-se divergência entre os dados. Isso possivelmente ocorreu em consequência do uso de diferente equacionamento para o parâmetro Sv^* .

Eles propuseram como cálculo do parâmetro Sv^* a equação descrita por Redlich e Meyer (REDLICH e MEYER, 1964), indicada pela equação (5.26) em que o parâmetro que k é calculado pela, expressão polinomial mostrada em (5.27).

$$Sv^* = k \left[1/2 \left(\sum_i \lambda_i z_i^2 \right) \right]^{3/2} \quad (5.26)$$

$$k = 1,444 + 1,6799 \cdot 10^{-2}T - 8,4055 \cdot 10^{-6}T^2 + 5,5153 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (5.27)$$

A equação do valor de k foi formulada a partir de ajuste dos dados experimentais de eletrólitos (1:1) em solução aquosa, em função da temperatura da solução, variando entre 0 a 70°C, limitando-se apenas a essas condições de aplicabilidade. Ela foi proposta devido a limitação, na época, de dados precisos de β e $\partial \ln D / \partial P$ (referentes a equação (5.9)) (MILLERO, 1971).

Atualmente, tal limitação foi ultrapassada e há um equacionamento teoricamente mais robusto disponível, como já comentado na seção 5.2, que foi o adotado para este trabalho. Justificando a diferença dos resultados.

Para a modelagem de Pitzer, não foram encontrados na literatura os valores para os parâmetros $\beta_{MX}^{(0)v}$, $\beta_{MX}^{(1)v}$ e C^v . Salientando a importância deste trabalho em desenvolver um extenso banco de dado para soluções de eletrólitos orgânicos.

Como as variáveis das equações de Masson, Redlich-Meyer e Pitzer são dependentes da temperatura, pode-se expressá-las na forma de equação polinomial ($X = \bar{V}_{MX}^0, Sv, bv, \beta_{MX}^{(0)v}, \beta_{MX}^{(1)v}$ e C^v), como sugerido em alguns trabalhos (KUMAR, 2003; KUMAR, 1987; MILLERO e SHARP, 2013; BANIPAL, SINGH, *et al.*, 2008; HERSHEY, DAMESENO e MILLERO, 1984).

$$X (T/^{\circ}C) = A_0 + \sum_i A_i \cdot T^i \quad (5.28)$$

Em que A_0, A_1, \dots, A_n são parâmetros ajustáveis. Utilizou-se como indicador de um bom ajuste aos dados o coeficiente de determinação $Adj - R^2$. Este valor estatístico serve também como preditor do número de parâmetros essenciais, no intuito de elevar a capacidade preditiva do modelo (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

Desta maneira, é possível calcular o volume molal aparente e de modo consequente a densidade das soluções, em qualquer valor de concentração e temperatura entre as faixas estudadas. Na Tabela 5.6 são dados os valores das constantes para o cálculo do volume molal em diluição infinita para os sais em solução, seguido pela Tabela 5.7 em que mostra os coeficientes para os parâmetros das equações de Masson, Redlich-Meyer e Pitzer.

Tabela 5.6 - Coeficientes da equação (5.28) para o volume molal em infinita diluição.

		Fs			Ps		
\bar{V}_{MX}^0	Masson	Redlich-Meyer	Pitzer	ϕV_{MX}^∞	Masson	Redlich-Meyer	Pitzer
A0	21,07	20,50	21,3	A0	49,53	52,82	50,36
A1	0,00314	0,1468	$-1,48 \times 10^{-2}$	A1	0,14366	-0,29293	0,09969
A2	0,0029	-1,02E-03	$3,25 \times 10^{-3}$	A2	$-8,92 \times 10^{-4}$	0,0164	$-2,49 \times 10^{-4}$
A3	$-2,90 \times 10^{-5}$	-	$-3,12 \times 10^{-5}$	A3	-	$-1,52 \times 10^{-4}$	$-2,49 \times 10^{-6}$
R ²	1	0,97	0,99	R ²	1	0,92	0,98
		As			Bs		
\bar{V}_{MX}^0	Masson	Redlich-Meyer	Pitzer	ϕV_{MX}^∞	Masson	Redlich-Meyer	Pitzer
A0	34,5047	30,83311	37,13072	A0	83,19849	81,08759	82,08989
A1	0,39401	0,70029	0,03539	A1	-0,21557	0,05012	-0,05655
A2	-0,00708	-0,00682	0,0017	A2	0,00799	0,00101	0,00229
A3	$3,93 \times 10^{-5}$	-	$-2,05 \times 10^{-5}$	A3	$-5,17 \times 10^{-5}$	-	-
R ²	0,93	0,88	0,94	R ²	0,98	0,98	0,94

Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 5.7 - Coeficientes da equação (5.30) para Sv , bv , $\beta_{MX}^{(0)v}$, $\beta_{MX}^{(1)v}$ e C^v .

Coeficientes	A0	A1	A2	A3	A4	A5	R ²
Masson - Sv							
FS							
Sv	2,97688	0,05496	-0,00219	$1,82 \times 10^{-5}$	-	-	0,99
AS							
Sv	5,19297	-0,44838	0,0162	$-2,46 \times 10^{-4}$	$1,38 \times 10^{-6}$	-	0,83
OS							
Sv	2,99722	-0,03354	6,80E-04	$-3,72 \times 10^{-6}$	-	-	1,00
Bs							
Sv	-2,92584	0,89033	-0,03525	$5,75 \times 10^{-4}$	$-3,3 \times 10^{-6}$	-	0,99
Redlich-Meyer - bv							
FS							
bv	0,92363	-0,0204	$2,54 \times 10^{-5}$	-	-	-	0,94
As							
bv	2,27538	-0,22181	0,00213	-	-	-	0,84
OS							

bv	1,22757	-0,0649	$2,84 \times 10^{-4}$	-	-	-	0,80
Bs							
bv	0,79762	0,04072	$-7,40 \times 10^{-4}$	-	-	-	0,92
Pitzer							
FS							
$\beta_{MX}^{(0)v}$	$5,11 \times 10^{-5}$	$-6,90 \times 10^{-6}$	$2,64 \times 10^{-7}$	$-3,97 \times 10^{-9}$	$2,08 \times 10^{-11}$	-	0,96
$\beta_{MX}^{(1)v}$	$-1,64 \times 10^{-4}$	$4,47 \times 10^{-5}$	$-1,84 \times 10^{-6}$	$2,79 \times 10^{-8}$	$-1,44 \times 10^{-10}$	-	0,98
C^K	$-4,11 \times 10^{-6}$	$6,50 \times 10^{-7}$	$-2,31 \times 10^{-6}$	$3,11 \times 10^{-10}$	$-1,49 \times 10^{-12}$	-	0,96
AS							
$\beta_{MX}^{(0)v}$	0,62724	0,03298	$-5,89 \times 10^{-4}$	$2,02 \times 10^{-6}$	-	-	0,93
$\beta_{MX}^{(1)v}$	-0,07707	-0,39019	0,01655	$-3,03 \times 10^{-4}$	$1,97 \times 10^{-6}$	-	0,88
C^K	-0,07167	-0,00859	$1,70 \times 10^{-4}$	$-8,21 \times 10^{-7}$	-	-	0,96
OS							
$\beta_{MX}^{(0)v}$	$-1,19 \times 4$	$1,97 \times 10^{-5}$	$-1,36 \times 10^{-6}$	$4,08 \times 10^{-8}$	$-5,53 \times 10^{-10}$	$2,78 \times 10^{-12}$	0,87
$\beta_{MX}^{(1)v}$	$1,85 \times 10^{-4}$	$-5,87 \times 10^{-6}$	$2,66 \times 10^{-7}$	$-3,02 \times 10^{-9}$	-	-	0,97
C^K	$2,99 \times 10^{-5}$	$-5,30 \times 10^{-6}$	$3,81 \times 10^{-7}$	$-1,19 \times 10^{-8}$	$1,65 \times 10^{-10}$	$-8,46 \times 10^{-13}$	0,83
Bs							
$\beta_{MX}^{(0)v}$	3,25643	-0,43885	0,01793	$-3,03 \times 10^{-4}$	$1,82 \times 10^{-6}$	-	0,96
$\beta_{MX}^{(1)v}$	-15,7752	2,35918	-0,09908	0,00172	$-1,06 \times 10^{-5}$	-	1,00
C^K	-0,41781	0,06102	-0,00243	$3,95 \times 10^{-5}$	$-2,28 \times 10^{-7}$	-	0,94

Fonte: elaborada pelo autor.

Banipal *et al.* (BANIPAL, SINGH, *et al.*, 2008), a partir da equação de Masson, estimaram o volume molal em diluição infinita para o acetato de sódio à 25°C em $38,48 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, com uma incerteza de $\pm 0,05$. Já no trabalho de Zafarani-Moattar e Hamzehzadeh (ZAFARANI-MOATTAR e HAMZEZHARDEH, 2005) os autores utilizaram a equação de Redlich-Meyer para ajuste dos valores de densidade da solução estimando o volume molal em diluição infinita. Para o formato de sódio à 25°C o valor reportado foi de $25,14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Comparando esses valores com os indicados na Tabela 5.8, tanto os dados do acetato quanto para o formato de sódio em solução, apresentam uma diferença absoluta que chega a valer $2,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e $5,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, respectivamente. Para a equação de Redlich-Meyer já era esperado os piores resultados, devido ao seu baixo valor do $Adj - R^2$. Pois um valor $< 0,9$ é considerado um ajuste ruim aos dados (DAVIS, 2018). Na

mesma tabela, a última coluna fornece o valor calculado por RM^{DH} . Em que é apresentado valores com desvios positivos, em ambas soluções salinas.

Tabela 5.8 - Volume molal aparente em infinita diluição à 25°C.

\bar{V}_{MX}^0	Masson	Redlich-Meyer	Pitzer	RM^{DH}
Fs	22,50	23,53	22,51	28,83
As	40,55	44,07	38,78	38,91
Ps	52,56	53,37	52,66	56,84
Bs	82	82,92	82,1	86,53

Fonte: elaborada pelo autor.

Millero (MILLERO, 1971) dispôs de extensa e cuidadosa revisão literária de dados de volume molal de soluções eletrolíticas. Em seu trabalho é indicado o volume molal parcial de íons em solução. Pela regra da aditividade, o volume molal parcial (ou aparente) de um eletrólito, $\bar{V}_2^0(M_{Z^+}A_{Z^-})$, em solução é dada pela soma dos volumes ocupados por cada íon em solução de carga Z , pela equação (5.29). O verdadeiro volume molal parcial (ou aparente) de um íon, $\bar{V}^0(ion)$, de carga Z é dado por (5.30).

$$\bar{V}_2^0(M_{Z^+}A_{Z^-}) = Z^+\bar{V}^0(M^+) + Z^-\bar{V}^0(A^-) \quad (5.29)$$

$$\bar{V}^0(ion) = \bar{V}^0(conv) + Z\bar{V}^0(H^+) \quad (5.30)$$

Em que $\bar{V}^0(conv)$ é o volume molal convencional e $\bar{V}^0(H^+)$ é o volume molal parcial do próton.

Pode-se utilizar para cálculo do volume molal dos ânions a escala convencional, em que $\bar{V}^0(H^+) = 0$. Todavia, muitos autores estudaram métodos de estimativa que indicaram valores menores que zero para o próton. Millero (MILLERO, 1971) reportou numerosos valores obtidos à 25°C, o qual apresenta ser $-4,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, com a incerteza de $\pm 1,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

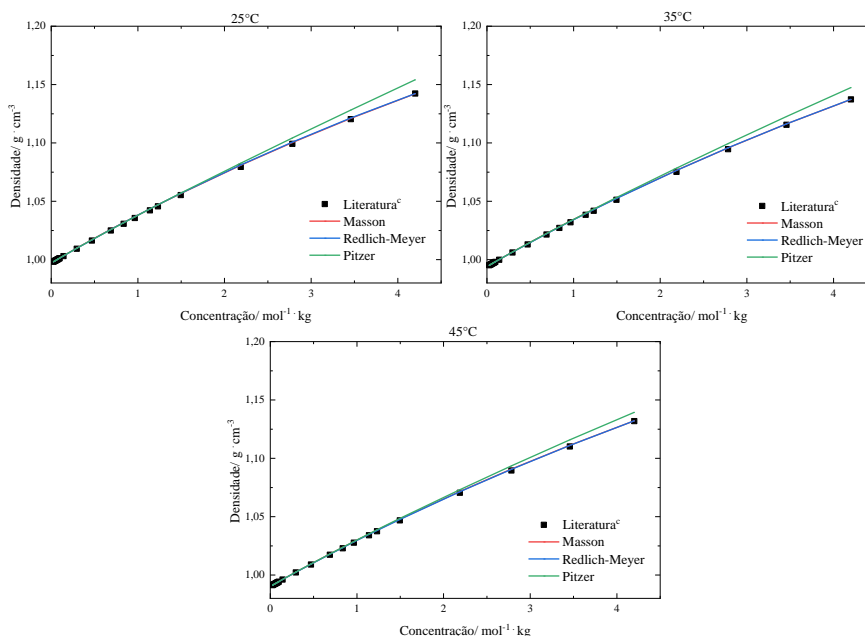
Pela Tabela 3 do trabalho de Millero (MILLERO, 1971) é dado o volume molal aparente convencional dos íons formato, acetato e propionato sendo de $26,27 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $40,46 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $54 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, respectivamente, e de $-1,21 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ do íon sódio à 25°C. Para o íon benzoato não foi encontrado na literatura valor para nenhuma temperatura. A indisponibilidade de dados limita essa investigação somente para os íons formato, acetato e propionato.

Fazendo uso das equações (5.29), (5.26) e (5.28), considerando o valor médio de $-4,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ para o próton e sua incerteza, os valores para o volume molal aparente em infinita diluição para formato, acetato e propionato de sódio são de 18,01; 32,2; 45,74; respectivamente.

Entre os valores obtidos, modelos estudados e os de referência mencionados acima, pode haver um desvio relativo de até 5,2%. Millero (MILLERO, 1971) conclui sobre este fato que, para eletrólitos 1:1 que apresentam um grande desvio à lei-limite, os valores de volume molal aparente, quando extrapolados para infinita diluição, podem apresentar desvios de $\pm 3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Isso demonstra haver coerência dos dados modelados com os reportados na literatura para o volume molal em infinita diluição.

Para verificar a acurácia dos modelos e parâmetros desenvolvidos, utilizou os dados de densidade dispostos por Zafarani-Moattar e Hamzehzadeh (ZAFARANI-MOATTAR e HAMZEHZADEH, 2005) para soluções de formato de sódio a 25, 35 e 45°C, que são temperaturas intermediárias àquelas obtidas neste trabalho, em que a partir dos dados das Tabelas 5.6 e 5.7 é possível realizar as estimativas para esses valores de temperatura.

Figura 5.5- Gráfico da densidade de soluções contendo formato de sódio à 25, 35, e 45°C. Comparativo entre as respostas dos modelos de Masson, Redlich-Meyer e Pitzer com os reportados por Zafarani-Moattar e Hamzehzadeh (ZAFARANI-MOATTAR e HAMZEHZADEH, 2005)^c.



Fonte: elaborada pelo autor.

A resposta dos modelos de Masson e Redlich-Meyer descrevem bem os dados experimentais da literatura, relatados por Zafarani-Moattar e Hamzehzadeh (ZAFARANI-MOATTAR e HAMZEZHAADEH, 2005), ao ponto de se sobrepor em toda faixa de dados. Já o modelo de Pitzer começa a apresentar desvio a partir de da concentração de 2 molal, o que indica seu melhor ajuste em concentrações mais baixas.

Para validação dos modelos, fez-se uso do Teste t de Student, a partir do banco de dados apresentados pela Tabela 5.9. Com esses dados foram calculadas as densidades com o uso dos parâmetros anteriormente estimados para cada modelo. Todos os dados apresentaram uma distribuição normal, sendo possível aplicar o teste de hipótese.

Tabela 5.9- Dados experimentais para validação dos modelos de densidade.

Fs		As		Ps		Bs	
m	ρ	m	ρ	m	ρ	m	ρ
$\text{mol} \cdot \text{Kg}^{-1}$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{mol} \cdot \text{Kg}^{-1}$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{mol} \cdot \text{Kg}^{-1}$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{mol} \cdot \text{Kg}^{-1}$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
T=10°C							
0,0548	1,0023	0,0513	1,0020	0,0096	1,0003	0,0507	1,0029
0,3000	1,0133	0,0589	1,0024	0,2990	1,0130	0,2993	1,0173
0,7000	1,0310	0,7021	1,0301	0,6988	1,0287	0,7008	1,0391
T=20°C							
0,0548	1,0008	0,0513	1,0004	0,0096	0,9987	0,0507	1,0013
0,3000	1,0113	0,0589	1,0008	0,2990	1,0111	0,2993	1,0152
0,7000	1,0287	0,7021	1,0278	0,6988	1,0264	0,7008	1,0363
T=30°C							
0,0548	0,9982	0,0513	0,9978	0,0096	0,9962	0,0507	0,9987
0,3000	1,0084	0,0589	0,9982	0,2990	1,0083	0,2993	1,0122
0,7000	1,0255	0,7021	1,0246	0,6988	1,0232	0,7008	1,0327
T=40°C							
0,0548	0,9947	0,0513	0,9944	0,0096	0,9927	0,0507	0,9952
0,3000	1,0048	0,0589	0,9947	0,2990	1,0046	0,2993	1,0084
0,7000	1,0216	0,7021	1,0209	0,6988	1,0169	0,7008	1,0284
T=50°C							
0,0548	0,9905	0,0513	0,9902	0,0096	0,9886	0,0507	0,9909
0,3000	1,0005	0,0589	0,9905	0,2990	1,0003	0,2993	1,0040
0,7000	1,0171	0,7021	1,0165	0,6988	1,0148	0,7008	1,0236
T=60°C							
0,0548	0,9856	0,0513	0,9853	0,0096	0,9837	0,0507	0,9861
0,3000	0,9956	0,0589	0,9857	0,2990	0,9954	0,2993	0,9989
0,7000	1,0121	0,7021	1,0115	0,6988	1,0097	0,7008	1,0182
T=70°C							
0,0548	0,9802	0,0513	0,9799	0,0096	0,9782	0,0507	0,9806
0,3000	0,9901	0,0589	0,9803	0,2990	0,9899	0,2993	0,9933

0,7000 1,0066 0,7021 1,0056 0,6988 1,0041 0,7008 1,0103

Fonte: elaborada pelo autor.

Para todos os sais o grau de liberdade ($k - 1$) foi igual a 20. Considerando $\alpha = 0,05$, obtém-se o valor de $t_{\alpha, k-1} = 2,086$. É comprovado pelos resultados dos testes que todos os modelos são capazes de descrever a densidade das soluções, na faixa de 10-70°C. Os resultados estão dispostos na Tabela 5.10.

Tabela 5.10- Resultados para o valor de t_0 no teste t de student para os modelos de densidade.

Soluto	Masson	Redilich-Meyer	Pitzer
Fs	0,1	0,11	0,15
As	0,11	0,33	0,03
Ps	0,03	0,23	0,09
Bs	-0,08	-0,09	-0,06

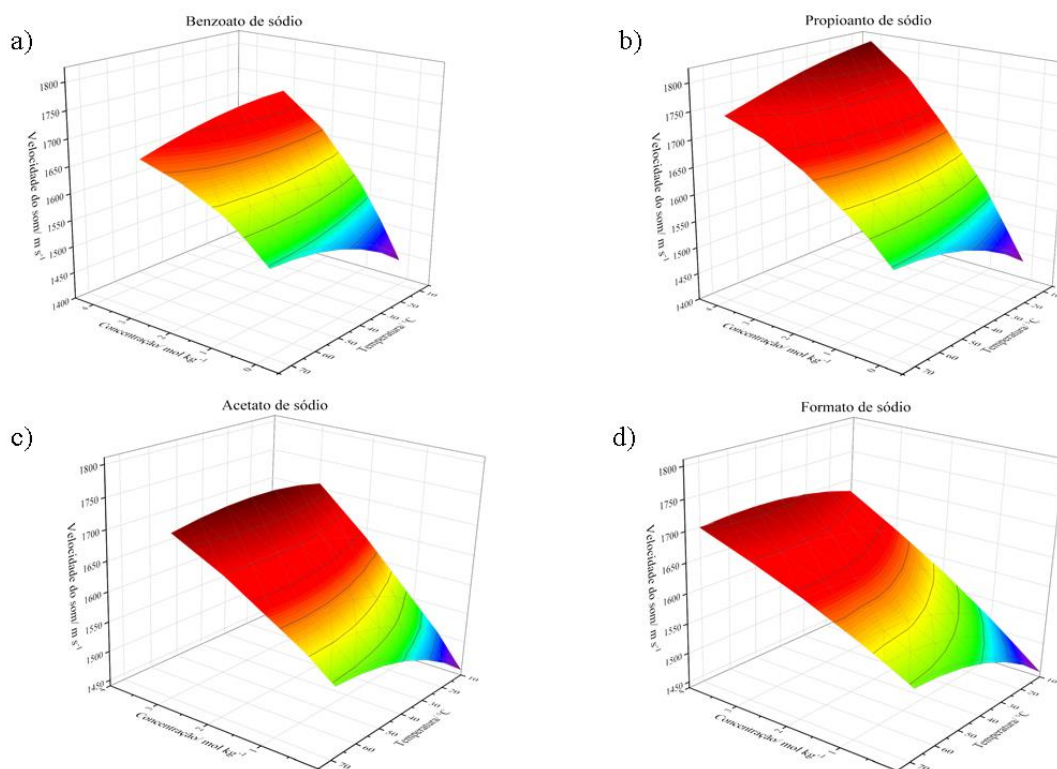
Fonte: elaborada pelo autor.

Os valores de t_0 para o benzoato de sódio foram negativos, pois a média amostral \bar{d} demonstra que os valores obtidos pelos modelos, em geral, serão maiores que os observados experimentalmente, mas dentro da faixa de erro de 5%. Diferentemente do que ocorreu para os outros sais, em que o valores obtidos pelos modelos, em geral, são menores que os observados experimentalmente. É importante salientar que o valor referido a estatística de teste é dado em módulo.

5.3.2 Modelagem da velocidade do som

As Figuras 5.6 (a), (b), (c) e (d) mostram as superfícies de concentração, temperatura e velocidade do som das soluções de formato de sódio (Fs), acetato de sódio (As), Propionato de sódio (Ps) e Benzoato de sódio (Bs).

Figura 5.6- Gráfico de superfície de concentração, temperatura e velocidade do som das soluções benzoato (a), propionato (b), acetato (c) e formato de sódio (d).



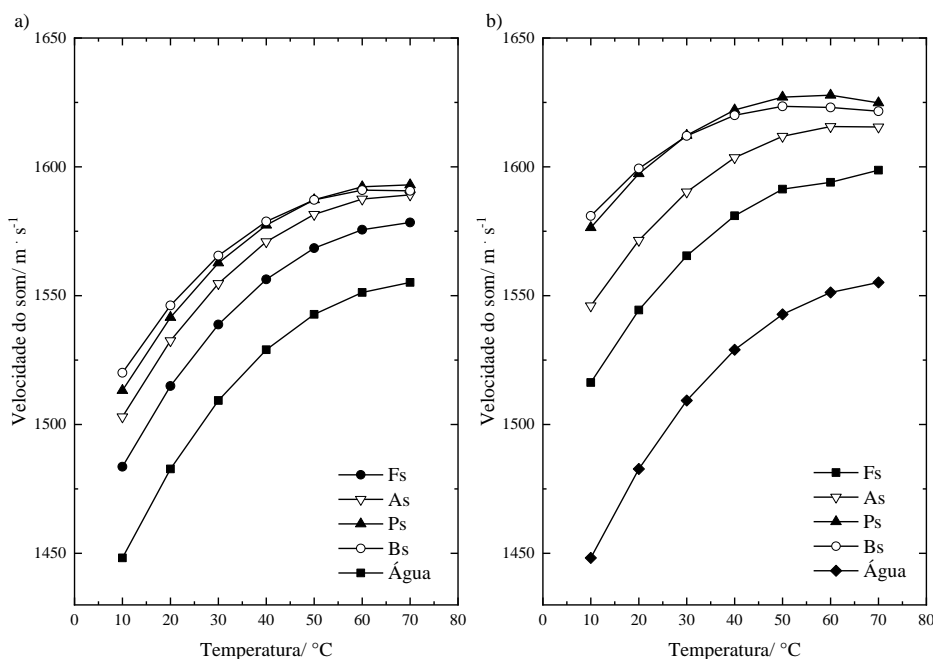
Fonte: elaborada pelo autor.

Fixando a concentração dos sais em aproximadamente 0,5 e 1 molal, as Figuras 5.7 (a) e (b) mostram a dependência da velocidade do som com a temperatura. Observa-se que todas as soluções apresentam velocidade do som maior que a água pura. As soluções salinas contendo formato, acetato e propionato de sódio descrevem curvaturas paralelas e de valores crescentes com o tamanho do ânion orgânico presente em solução (propionato > acetato > formato). Com o aumento da concentração dos sais em solução a distância aos valores da água se eleva, ou seja, o desvio da condição de água pura aumenta com o aumento da concentração salina, como comentado por Uedaira e Suzuki (UEDAIRA e SUZUKI, 1979).

O íon benzoato apresenta estrutura molecular distinta a dos outros ânions. Sua molécula de hidrocarboneto aromático faz com que o ponto máximo da velocidade do som da solução seja notoriamente rebaixado para temperaturas menores que as alcançadas pelos ânions de cadeia acíclica, próximo a 60°C e 50°C em 0,5 e 1 molal, respectivamente.

Dessa maneira, o valor de temperatura que se atinge a máxima velocidade do som, T_{mv} , varia com o valor da concentração e do tipo de íons em solução. Como o estudo foi conduzido apenas até 70°C, para concentrações salinas abaixo de 1 molal não foi visto o rebaixamento da velocidade do som, com exceção as soluções de benzoato de sódio que a partir de 0,5 molal esse valor já é atingido. Vale salientar que a água pura possui $T_{mv}=74^\circ\text{C}$, assim quanto mais baixa for a concentração, mais próximo ao valor de 74°C será o T_{mv} da solução e quanto menor for a molécula orgânica, também será mais próximo do T_{mv} da água.

Figura 5.7 - Variação da velocidade do som com a temperatura em soluções de concentração salina próximo a 0,5 (a) e 1 molal (b).

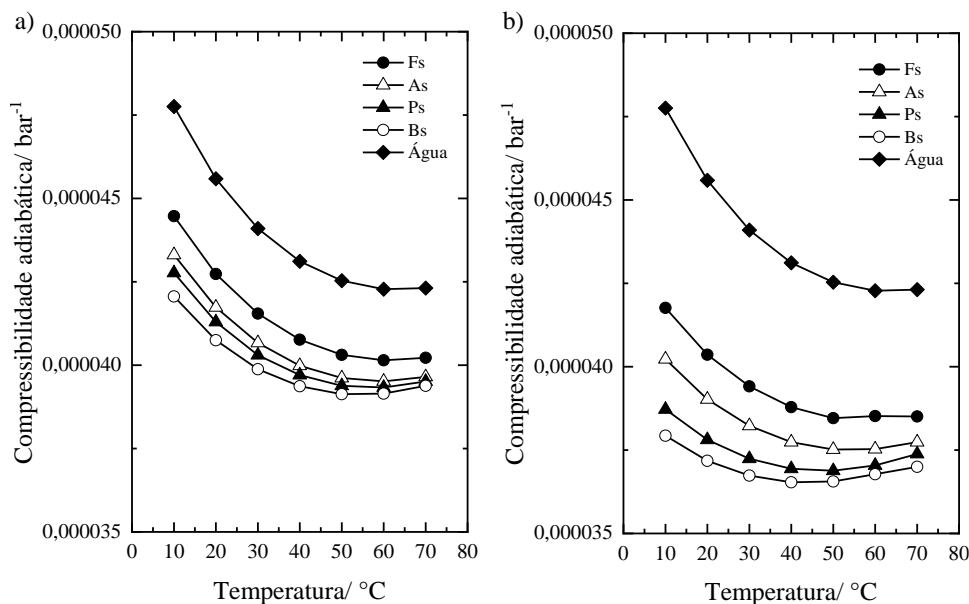


Fonte: elaborada pelo autor.

Com base nessas mesmas concentrações, as Figuras 5.8 (a) e (b) mostram a dependência da compressibilidade adiabática com a temperatura. Todos os valores de compressibilidade das soluções são menores do que a água pura. De forma semelhante a velocidade do som, as soluções salinas contendo formato, acetato e propionato de sódio descrevem curvaturas paralelas e de valores crescentes com o tamanho do ânion orgânico

presente em solução, sendo que a solução contendo benzoato de sódio possui o menor valor em todas as temperaturas e ambas concentrações.

Figura 5.8 - Variação da compressibilidade adiabática com a temperatura em soluções de concentração salina próximo a 0,5 (a) e 1 molal (b).



Fonte: elaborada pelo autor.

Com o aumento da temperatura, a compressibilidade adiabática da água chega a seu valor mínimo em 64°C (T_{mc}). Em concentrações baixas, as soluções tendem a apresentar um mínimo próximo de 64°C. Quanto mais elevada for a concentração, o valor do mínimo acontecerá em temperaturas <64°C. Para concentração de 1 molal ocorre próximo a 50°C para o formato, acetato e propionato e de 40°C para o benzoato de sódio.

Para a análise da compressibilidade molal aparente, faz-se uso dos modelos descritos por Masson, Redlich-Meyer e Pitzer. O comportamento anormal da velocidade do som e as propriedades derivadas dela é refletido no ajuste dos modelos matemáticos, não sendo atingido o mesmo nível de excelência na convergência aos dados experimentais como ocorreu para os modelos densidade.

Nas Tabelas 5.11, 5.12 e 5.13 são apresentados os resultados para os modelos de compressibilidade adiabática molal aparente, utilizando método de livre ajuste de parâmetros de equação para estimativa da condição em infinita diluição. A média do desvio relativo (ARD%) calculado para cada componente é dado pela diferença entre os valores da velocidade do som experimental e a calculada pelo modelo. É visto que para

os modelos de Masson e Redlich-Meyer o desvio foi de até 0,6%. Para o modelo de Pitzer o desvio foi maior, chegando ao valor de 4,1% para solução contendo o formato de sódio.

Tabela 5.11 - Resultados do modelo de Masson para velocidade do som pelo método de livre ajuste.

T	Fs		As			
-	$\bar{K}_{MX}^0 \cdot 10^3$	$s_k \cdot 10^3$	-	$\bar{K}_{MX}^0 \cdot 10^3$	$s_k \cdot 10^3$	-
	cm^3	$cm^3 kg^{\frac{1}{2}}$		cm^3	$cm^3 kg^{\frac{1}{2}}$	
	$\overline{bar mol}$	$\overline{bar mol}$		$\overline{bar mol}$	$\overline{bar mol}$	
10°C	-6,5776	1,6295	-	-8,2739	2,2578	-
20°C	-5,4927	1,3241	-	-7,0624	1,9387	-
30°C	-4,7873	1,1392	-	-6,0955	1,6573	-
40°C	-4,3212	1,0266	-	-5,4539	1,4970	-
50°C	-6,5776	1,6295	-	-8,2739	2,2578	-
60°C	-5,4927	1,3241	-	-7,0624	1,9387	-
70°C	-4,7873	1,1392	-	-6,0955	1,6573	-
ARD%	-	-	0,034%	-	-	0,066%

T	Ps		Bs			
-	$\bar{K}_{MX}^0 \cdot 10^3$	$s_k \cdot 10^3$	-	$\bar{K}_{MX}^0 \cdot 10^3$	$s_k \cdot 10^3$	-
	cm^3	$cm^3 kg^{\frac{1}{2}}$		cm^3	$cm^3 kg^{\frac{1}{2}}$	
	$\overline{bar mol}$	$\overline{bar mol}$		$\overline{bar mol}$	$\overline{bar mol}$	
10°C	-9,8810	3,0765	-	-10,7616	4,1946	-
20°C	-8,2061	2,5683	-	-8,5279	3,3921	-
30°C	-7,0320	2,2356	-	-6,9476	2,8564	-
40°C	-6,1666	2,0069	-	-5,8147	2,5024	-
50°C	-9,8810	3,0765	-	-10,7616	4,1946	-
60°C	-8,2061	2,5683	-	-8,5279	3,3921	-
70°C	-7,0320	2,2356	-	-6,9476	2,8564	-
ARD%	-	-	0,043%	-	-	0,031%

Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 5.12 - Resultados do modelo de Redlich-Meyer para Velocidade do som método de livre ajuste.

T	Fs		As			
-	$\bar{K}_{MX}^0 \cdot 10^3$	$b_k \cdot 10^3$	-	$\bar{K}_{MX}^0 \cdot 10^3$	$b_k \cdot 10^3$	-
	cm^3	$cm^3 kg$		cm^3	$cm^3 kg$	
	$\overline{bar mol}$	$\overline{bar mol}^2$		$\overline{bar mol}$	$\overline{bar mol}^2$	
10°C	-6,8564	1,1674	-	-8,8326	1,8515	-
20°C	-5,6517	1,0110	-	-7,1163	1,5090	-
30°C	-4,6565	0,8774	-	-5,9417	1,3144	-
40°C	-4,1542	0,8727	-	-5,3006	1,2917	-
50°C	-6,8564	1,1674	-	-8,8326	1,8515	-
60°C	-5,6517	1,0110	-	-7,1163	1,5090	-
70°C	-4,6565	0,8774	-	-5,9417	1,3144	-
ARD%	-	-	0,575%	-	-	0,507%

T	Ps		Bs			
-	$\bar{K}_{MX}^0 \cdot 10^3$	$b_k \cdot 10^3$	-	$\bar{K}_{MX}^0 \cdot 10^3$	$b_k \cdot 10^3$	-
	cm^3	$cm^3 kg$		cm^3	$cm^3 kg$	
	$\overline{bar mol}$	$\overline{bar mol}^2$		$\overline{bar mol}$	$\overline{bar mol}^2$	
10°C	-9,4733	1,7243	-	-9,8840	2,4380	-
20°C	-7,5696	1,4285	-	-7,6344	1,9879	-

30°C	-6,1773	1,2387	-	-5,9163	1,6682	-
40°C	-5,3688	1,1978	-	-4,8443	1,5454	-
50°C	-4,7447	1,1966	-	-3,9027	1,4461	-
60°C	-4,2262	1,2225	-	-3,1456	1,4038	-
70°C	-3,7675	1,2695	-	-2,5600	1,4216	-
ARD%	-	-	0,609%	-	-	0,398%

Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 5.13- Resultados do modelo de Pitzer para Velocidade do som método de livre ajuste.

T	Fs					As			
	$\bar{K}_{MX}^0 \cdot 10^3$ $cm^3/bar\ mol$	$\beta_{MX}^{(0)K} \cdot 10^8$	$\beta_{MX}^{(1)K} \cdot 10^8$	$C^K \cdot 10^8$		$\bar{K}_{MX}^0 \cdot 10^3$ $cm^3/bar\ mol$	$\beta_{MX}^{(0)K} \cdot 10^8$	$\beta_{MX}^{(1)K} \cdot 10^8$	$C^K \cdot 10^8$
10°C	-8,3786	2,0760	7,6560	0,5210	-	-	-	-	
20°C	-7,8816	2,1760	7,5560	0,5220	-	-	-	-	
30°C	-7,5642	2,3290	7,6470	0,5110	-	-	-	-	
40°C	-7,4343	2,3120	7,7710	0,5240	-	-	-	-	
50°C	-7,4976	2,2900	7,6470	0,5240	-	-	-	-	
60°C	-7,6973	2,3020	7,5120	0,5170	-	-	-	-	
70°C	-7,9524	2,2040	7,6530	0,5230	-	-	-	-	
ARD%	-	-	-	-	4,147%	-	-	-	1,675%

T	Ps					Bs			
	$\bar{K}_{MX}^0 \cdot 10^3$ $cm^3/bar\ mol$	$\beta_{MX}^{(0)K} \cdot 10^8$	$\beta_{MX}^{(1)K} \cdot 10^8$	$C^K \cdot 10^8$		$\bar{K}_{MX}^0 \cdot 10^3$ $cm^3/bar\ mol$	$\beta_{MX}^{(0)K} \cdot 10^8$	$\beta_{MX}^{(1)K} \cdot 10^8$	$C^K \cdot 10^8$
10°C	-9,2498	1,7860	6,4460	0,5230	-	-	-	-	
20°C	-8,4670	1,8820	6,5260	0,5540	-	-	-	-	
30°C	-8,0234	2,0090	6,8300	0,5370	-	-	-	-	
40°C	-7,7269	1,9810	6,7830	0,5540	-	-	-	-	
50°C	-7,6592	1,9930	6,7690	0,5500	-	-	-	-	
60°C	-7,7238	1,9770	6,7840	0,5550	-	-	-	-	
70°C	-7,9837	2,0050	6,8050	0,5380	-	-	-	-	
ARD%	-	-	-	-	3,523%	-	-	-	1,951%

Fonte: elaborada pelo autor.

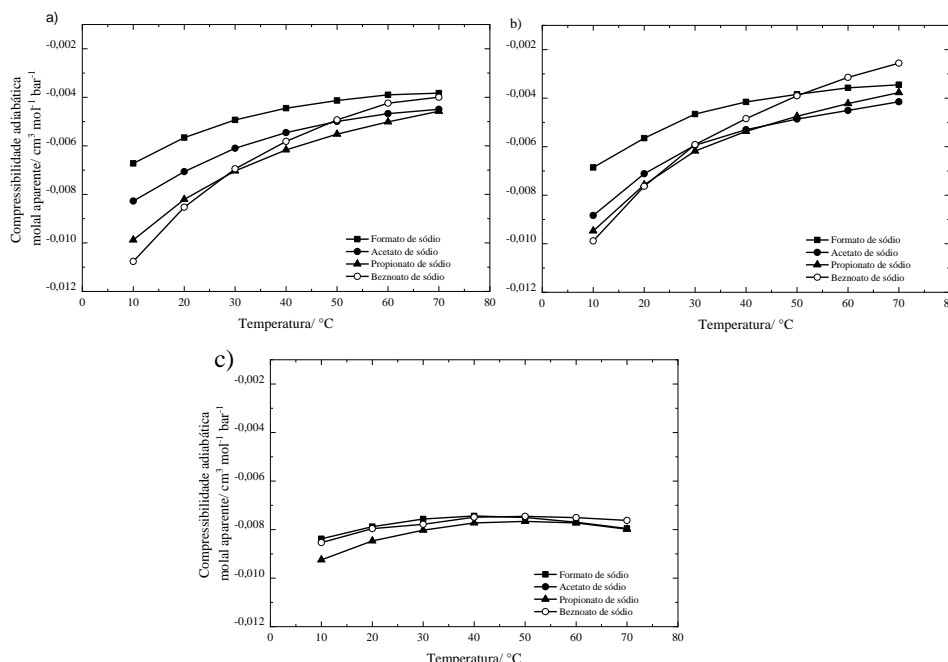
Apesar da equação de Pitzer ser a mais consistente, teoricamente, em comparação com os modelos de Masson e Redlich-Meyer, não foi a que obteve maior exatidão na descrição da velocidade do som das soluções. Além de que o método de minimização da função objetivo (Quase-Newton), que foi bem empregada para todos os outros modelos estudados, não foi capaz de convergir o modelo de Pitzer para a

velocidade do som. A utilização de método matemático que previna a convergência prematura para soluções locais pode ser a solução para problemas como esse.

Os métodos de otimização livre de derivadas (Derivative-Free Optimization - DFO) não exigem a especificação de um único ponto de partida e podem escapar de mínimos locais (GOMES, BEZERRA, *et al.*, 2017). No Matlab[®] existe implementado em seu pacote a função *fminsearch* que é um tipo de DFO. O *fminsearch* utiliza o método de pesquisa simplex de Lagarias *et al.* (LAGARIAS, REEDS, *et al.*, 1998) e se mostrou útil na resolução do modelo de Pitzer.

Para entender melhor os desvios ocorridos nos modelos, avaliou-se inicialmente os valores obtidos para compressibilidade adiabática molal aparente (ou parcial) em infinita diluição. Os valores obtidos em cada modelo foram produzidos pelo método de livre ajuste, como comentado anteriormente na seção 5.3.1. É visto pelas análises gráficas nas Figuras 5.9 (a), (b) e (c) que as soluções assumem valores e tendências de curvatura diferentes em cada modelo, demonstrando pouca confiabilidade desses resultados.

Figura 5.9 - Resultados obtidos para compressibilidade adiabática molal aparente pelos modelos de Masson (a), Redlich-Meyer (b) e Pitzer (c).



Fonte: elaborada pelo autor.

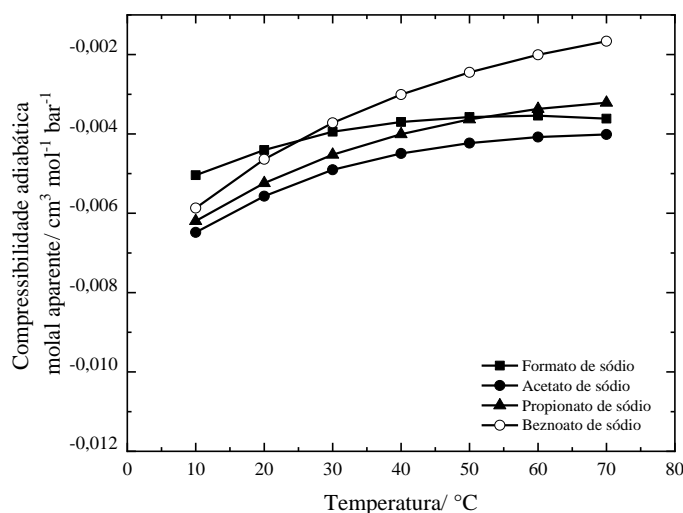
Millero *et al.* (MILLERO, VINOKUROVA, *et al.*, 1987) relata a dificuldade de obter dados confiáveis da compressibilidade adiabática molal aparente em diluição

infinita. A escolha dentre as variadas metodologias varia de acordo com o sistema estudado e a quantidade de dados disponíveis. A seleção fica a cargo daquela que fornece maior conformidade aos dados experimentais.

A má adequação do ajuste livre para estimativa em condição de infinita diluição para a compressibilidade molal aparente, provavelmente deveu-se a um super ajuste dos dados. Esse mau ajustamento também ocorreu utilizando a equação de Redlich-Meyer, fixando o valor de $b_k = 0$.

Como proposta, a estimativa seria pela utilização da equação de Pitzer, porém contando somente o termo de interações de longo alcance do modelo ($K_{\phi, MX} = \bar{K}_{MX}^0 + v|z_M z_X| \left(\frac{A_k}{2b}\right) \ln(1 + bI^{0,5})$), nomeada de Pitzer^{DH}, pois este tipo de interações prevalece em baixas concentrações, além de interações soluto-solvente. Millero *et al.* (MILLERO, VINOKUROVA, *et al.*, 1987) afirma que a inclusão dos termos B_{MX}^K e C_{MX}^K não fornecem valores de diluição infinita confiáveis. Assim, a Figura 5.10 expõe os resultados pela estimativa usando a equação Pitzer^{DH} e na Tabela 5.14 os coeficientes da equação polinomial (5.30) para a condição de infinita diluição.

Figura 5.10- Resultado obtidos para compressibilidade adiabática molal aparente pelo modelo Pitzer^{DH}.



Fonte: elaborada pelo autor.

De acordo com Harada *et al.* (HARADA , NAKAJIMA , *et al.*, 1978), a compressibilidade adiabática molal aparente em infinita diluição parte de valores negativos a positivos com um aumento de temperatura. Este comportamento pode ser

interpretado em termos de liberação de moléculas de água estruturadas em torno do grupo orgânico com o aumento da temperatura.

Como observado na Figura 5.10, maiores moléculas tendem a promover a liberação da água em temperaturas mais brandas que estruturas moleculares menores, levando a elevação da compressibilidade adiabática molal aparente. Dessa forma, quanto mais complexa a estrutura molecular do ânion orgânico, maior será a inclinação da curva de compressibilidade adiabática molal aparente em infinita diluição com a temperatura.

Tabela 5.14- Coeficientes da equação (5.30) para compressibilidade adiabática molal aparente em infinita diluição.

\bar{K}_{MX}^0	FS	AS	PS	BS
A0	-0,0057	-0,00742	-0,00573	-0,00907
A1	9,92E-05	1,07E-04	7,92E-05	6,32E-05
A2	-7,05E-07	-8,46E-07	-7,05E-07	-6,12E-07
$Adj - R^2$	1,00	1,00	0,99	0,97

Fonte: elaborada pelo autor.

Recalculando os parâmetros dos modelos e utilizando equação (5.30) para ajustá-los em forma de equação polinomial, obtém-se os valores dos coeficientes na Tabela 5.15. Os novos valores do ARD% por componente em cada modelo é dado na Tabela 5.16.

Adotando o novo valor da compressibilidade adiabática molal aparente em infinita diluição, os modelos de Redlich-Meyer e Pitzer se ajustaram melhor aos dados experimentais, porém elevando o erro para o modelo de Masson. Apesar da modelagem de Pitzer apresentar o valor mais alto de ARD% (reportou-se igual a 1,14 para a solução de benzoato de sódio), no geral é o que melhor se ajusta aos dados, até a concentração de 1 molal. Após esse valor o erro cresce muito. Este é o fato que ocasionou ao modelo de Pitzer apresentar o valor de desvio mais alto no total de dados avaliado. Essa análise é mais evidente quando feita graficamente.

Tabela 5.15- Coeficientes da equação (5.28) para Sk , bk , $\beta_{MX}^{(0)k}$, $\beta_{MX}^{(1)k}$ e C^k , com a condição de infinita diluição estimada a partir da equação Pitzer^{DH}.

	A0	A1	A2	A3	A4	A5	$Adj - R^2$
	Masson						
FS							
	$9,45 \times 10^{-4}$	$-1,49 \times 10^{-5}$	$2,41 \times 10^{-7}$	$-6,73 \times 10^{-10}$	-	-	0,988
AS							

		$-3,72 \times 10^{-5}$	$6,89 \times 10^{-7}$	$-3,76 \times 10^{-9}$	-	-	0,998
OS	0,00153						
		$-2,19 \times 10^{-5}$	$2,97 \times 10^{-7}$	$-9,97 \times 10^{-10}$	-	-	1,000
Bs	0,00131						
		$-5,62 \times 10^{-5}$	$9,70 \times 10^{-7}$	$-5,84 \times 10^{-9}$	-	-	0,988
	0,00183						
Redlich-Meyer							
FS							
	$6,11 \times 10^{-4}$	$-2,66 \times 10^{-6}$	$1,14 \times 10^{-7}$	$2,53 \times 10^{-10}$	-	-	1,000
AS							
	$9,76 \times 10^{-4}$	$-1,09 \times 10^{-5}$	$2,73 \times 10^{-7}$	$-6,72 \times 10^{-10}$	-	-	0,999
Ps							
	$8,02 \times 10^{-4}$	$-6,06 \times 10^{-6}$	$1,40 \times 10^{-7}$	$1,08 \times 10^{-10}$	-	-	1,000
Bs							
	0,00103	$-1,20 \times 10^{-5}$	$2,07 \times 10^{-7}$	$-2,55 \times 10^{-10}$	-	-	0,999
Pitzer							
FS							
$\beta_{MX}^{(0)K}$	$-2,166 \times 10^{-8}$	$6,28 \times 10^{-10}$	$-2,55 \times 10^{-11}$	$4,59 \times 10^{-13}$	$-2,81 \times 10^{-15}$	-	0,993
$\beta_{MX}^{(1)K}$	$1,06 \times 10^{-7}$	$-1,19 \times 10^{-9}$	$1,11 \times 10^{-11}$	-	-	-	0,931
C^K	$4,06 \times 10^{-9}$	$-2,11 \times 10^{-11}$	$2,47 \times 10^{-13}$	-	-	-	0,615
AS							
$\beta_{MX}^{(0)K}$	$-3,70 \times 10^{-8}$	$3,90 \times 10^{-10}$	$-2,94 \times 10^{-12}$	-	-	-	0,931
$\beta_{MX}^{(1)K}$	$9,29 \times 8$	$5,53 \times 10^{-14}$	$-4,33 \times 10^{-13}$	-	-	-	0,955
C^K	$3,51 \times 10^{-9}$	$-6,28 \times 10^{-11}$	$-1,87 \times 10^{-13}$	$8,43 \times 10^{-14}$	$-1,84 \times 10^{-15}$	$1,21 \times 10^{-17}$	0,998
Ps							
$\beta_{MX}^{(0)K}$	$-2,03 \times 10^{-4}$	$4,38 \times 10^{-10}$	$-5,86 \times 10^{-12}$	$3,45 \times 10^{-14}$	-	-	0,998
$\beta_{MX}^{(1)K}$	$5,15 \times 10^{-8}$	$2,06 \times 10^{-10}$	$-3,42 \times 10^{-11}$	$1,46 \times 10^{-12}$	$-2,40 \times 10^{-14}$	$1,35 \times 10^{-16}$	0,983
C^K	$7,72 \times 10^{-9}$	$-7,41 \times 10^{-10}$	$3,94 \times 10^{-11}$	$-9,51 \times 10^{-13}$	$1,09 \times 10^{-14}$	$-4,78 \times 10^{-17}$	0,980
Bs							
$\beta_{MX}^{(0)K}$	$-6,75 \times 10^{-8}$	$3,92 \times 10^{-9}$	$-2,49 \times 10^{-10}$	$7,23 \times 10^{-12}$	$-9,65 \times 10^{-14}$	$4,75 \times 10^{-16}$	0,811
$\beta_{MX}^{(1)K}$	$9,52 \times 10^{-9}$	$6,02 \times 10^{-10}$	$-3,81 \times 10^{-11}$	$1,10 \times 10^{-12}$	$-1,45 \times 10^{-14}$	$7,00 \times 10^{-17}$	0,882
C^K	$1,54 \times 10^{-9}$	$5,62 \times 10^{-11}$	$-2,73 \times 10^{-12}$	$6,63 \times 10^{-14}$	$-8,25 \times 10^{-16}$	$4,03 \times 10^{-18}$	0,997

Fonte: elaborada pelo autor

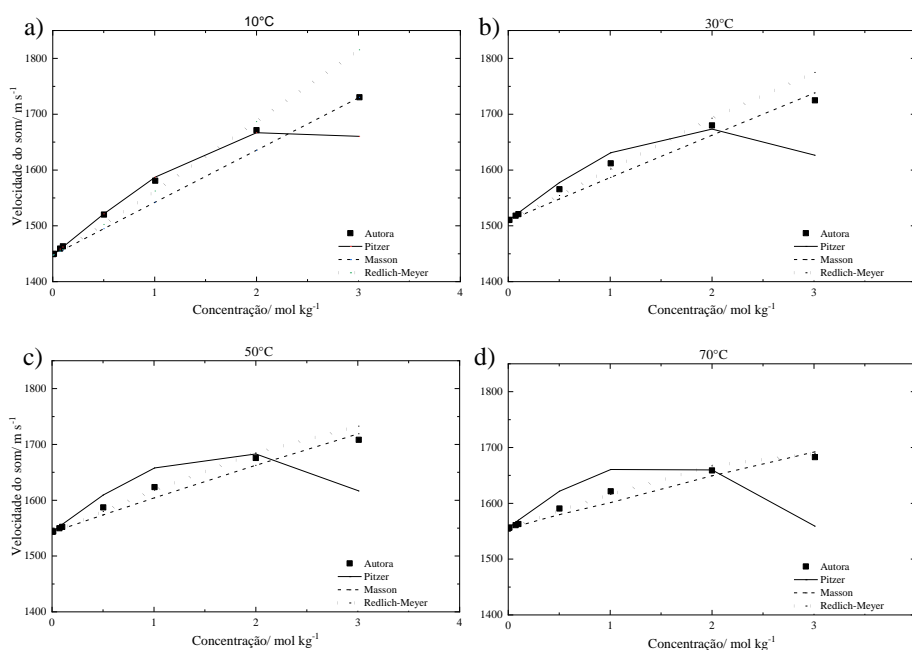
Tabela 5.16- ARD% da compressibilidade adiabática molal aparente por solução pelos modelos de Masson, Redlich-Meyer e Pitzer.

Modelo	FS	AS	PS	BS
Masson	0,18%	0,23%	0,59%	0,60%
Redlich-Meyer	0,33%	0,23%	0,27%	0,32%
Pitzer	0,57%	0,35%	0,25%	1,14%

Fonte: elaborada pelo autor.

Na Figura 5.11 são mostrados os resultados para solução de benzoato de sódio à 10, 30, 50 e 70°C e pode-se observar a tendência da redução da velocidade do som pelo aumento de ambos, concentração e temperatura. O modelo de Pitzer prevê tal comportamento, porém de maneira mais acentuada do que ocorre na realidade. Já os modelos de Masson e de Redlich-Meyer projetam um comportamento próximo ao linear.

Figura 5.11- Gráfico da compressibilidade adiabática molal aparente do benzoato de sódio experimental e a ajustada pelos modelos de Masson, Redlich-Meyer e Pitzer à 10 (a), 30(b), 50 (c) e 70°C(d).



Fonte: elaborada pelo autor.

Para as soluções contendo formato, acetato e propionato de sódio as tendências dos modelos são semelhantes as observadas para o benzoato de sódio, porém com desvios menores em elevadas concentrações pelo modelo de Pitzer. Isso fica evidente ao comparar os desvios médios (ARD%) de cada componente pelo modelo de Pitzer. Para demonstrar a autenticidade da modelagem de Pitzer comparou-se com os dados presentes na literatura.

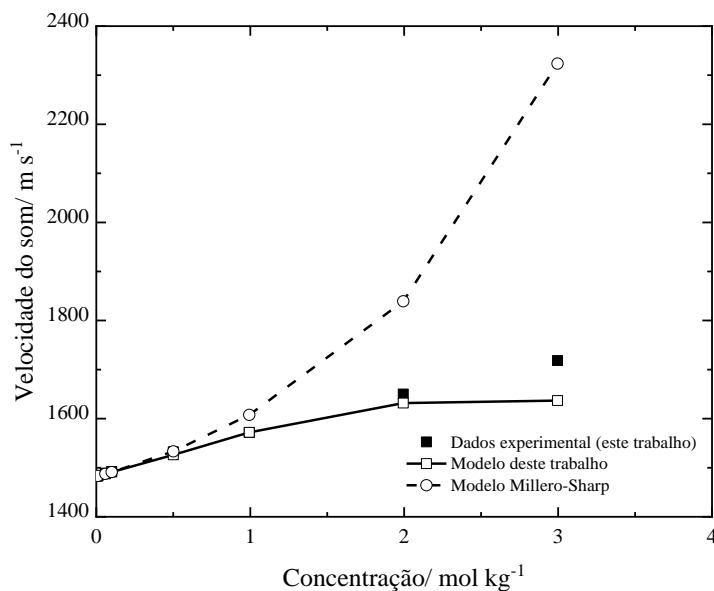
Devido à escassez de dados publicados referente a compressibilidade adiabática molal aparente de soluções contendo sais eletrolíticos orgânicos, a comparação dos resultados obtidos se limitará ao acetato de sódio à 25°C.

No trabalho de Millero e Sharp (MILLERO e SHARP, 2013) é apresentado os dados para a solução de acetato de sódio à 25°C, pela modelagem de Pitzer. A compressibilidade adiabática molal aparente em infinita diluição foi reportada como igual a $5,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, com um erro padrão de 0,09. Utilizando os coeficientes da equação polinomial na Tabela 5.14 para o acetato de sódio, o valor estimado neste trabalho à 25°C foi de $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, que se mostra de acordo com o esperado. Porém, na avaliação dos valores de $\beta_{MX}^{(0)K}$, $\beta_{MX}^{(1)K}$ e C_{MX}^K existem diferenças.

Os dados indicados pelos autores foram de $1,969 \cdot 10^{-8}$, $4,995 \cdot 10^{-8}$ e $-4,6 \cdot 10^{-9}$, respectivamente. Utilizando os coeficientes da equação polinomial na Tabela 5.15 obtém-se como $-2,91 \cdot 10^{-8}$, $9,27 \cdot 10^{-8}$ e $2,54 \cdot 10^{-9}$, respectivamente. O motivo de tal discrepância é pelo limite máximo de concentração a qual o modelo é ajustado. Para Millero e Sharp (MILLERO e SHARP, 2013) esse limite foi de 1 molal. Se forem reajustados para este mesmo limite de concentração, os novos valores assumidos para $\beta_{MX}^{(0)K}$, $\beta_{MX}^{(1)K}$ e C_{MX}^K serão de $1,61 \cdot 10^{-08}$, $4,38 \cdot 10^{-08}$ e $-4,53 \cdot 10^{-09}$, respectivamente, havendo coerência com os dados da literatura.

A mudança dos valores das constantes de negativos para positivos e o inverso muda a curvatura do modelo. Considerando que os valores das constantes são próximos àqueles prováveis a 20°C, na Figura 5.12 mostra as diferentes tendências do modelo de Pitzer se utilizado os valores estimados por Millero e Shap (MILLERO e SHARP, 2013). Apesar do modelo de Millero e Sharp apresentar baixo desvio aos dados experimentais, não revela a real tendência comportamental fenomenológica da velocidade do som, mesmo até em concentrações abaixo de 1 molal.

Figura 5.12- Dados experimentais e estimados pelo modelo de Pitzer neste trabalho e por Millero e sharp (MILLERO e SHARP, 2013) para a velocidade do som da solução de acetato de sódio, à 20°C.

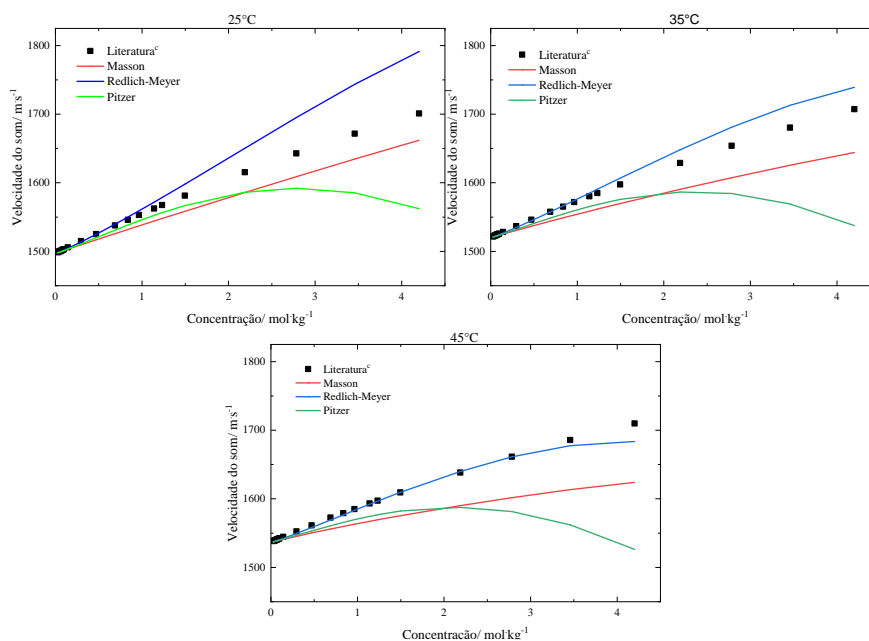


Fonte: elaborada pelo autor.

Apesar de a modelagem de Masson, Redlich-Meyer e Pitzer ter apresentado excelentes resultados para o volume molal, para compressibilidade adiabática molal isto não se repete. A limitação de bom ajuste até o valor de 1 molal está presente para todos os sistemas.

Para avaliação do desempenho dos modelos e parâmetros desenvolvidos, utilizou-se os dados de velocidade do som dispostos por Zafarani-Moattar e Hamzehzadeh (ZAFARANI-MOATTAR e HAMZEZHARZADEH, 2005) para soluções de formato de sódio a 25, 35 e 45°C, que são temperaturas intermediárias àquelas obtidas neste trabalho, em que a partir dos dados das Tabela 5.14 Tabela 5.15 é possível realizar as estimativas para esses valores de temperatura.

Figura 5.13- Gráfico da velocidade do som de soluções contendo formato de sódio à 25, 35, e 45°C. Comparativo entre as respostas dos modelos de Masson, Redlich-Meyer e Pitzer com os reportados por Zafarani-Moattar e Hamzehzadeh (ZAFARANI-MOATTAR e HAMZEZHACHEH, 2005)^c



Fonte: elaborada pelo autor.

Pelas Figura 5.13, nota-se que o erro aumenta com a elevação da concentração. O desvio se eleva também com o aumento da temperatura para os modelos de Masson e Pitzer, e o contrário ocorre para a modelagem de Redlich-Meyer, com este, apresentando-se como melhor resposta a descrição da propriedade.

Para verificar a validade dos modelos é necessário fazer uso de testes estatísticos apropriados para esse fim. Dessa forma, um segundo banco de dados de velocidade do som (Tabela 5.17) foi desenvolvido, contendo dados de velocidade do som com concentrações máximas de 1 molal, para a aplicação do teste t de Student. Todos dados apresentaram uma distribuição normal, sendo possível aplicar o teste de hipótese.

Tabela 5.17- Dados experimentais para validação dos modelos de velocidade do som.

Fs		As		Ps		Bs	
m	u	m	u	m	u	m	u
$\text{mol} \cdot \text{Kg}^{-1}$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{mol} \cdot \text{Kg}^{-1}$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{mol} \cdot \text{Kg}^{-1}$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{mol} \cdot \text{Kg}^{-1}$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
T=10°C							
0,0548	1452,4	0,0513	1453,7	0,0096	1449,4	0,0507	1456,1
0,3000	1469,9	0,0589	1454,9	0,2990	1488,1	0,2993	1491,7
0,7000	1499,6	0,7021	1521,7	0,6988	1536,2	0,7008	1544,3
T=20°C							
0,055	1486,8	0,051	1487,7	0,010	1483,8	0,051	1489,6
0,300	1502,5	0,059	1488,9	0,299	1518,8	0,299	1521,4
0,700	1529,5	0,702	1549,5	0,699	1562,0	0,701	1567,5
T=30°C							
0,055	1513,1	0,051	1513,7	0,010	1510,1	0,051	1515,2
0,300	1527,4	0,059	1514,8	0,299	1542,1	0,299	1543,7
0,700	1551,8	0,702	1570,4	0,699	1581,1	0,701	1584,2
T=40°C							
0,055	1532,2	0,051	1533,2	0,010	1529,9	0,051	1534,4
0,300	1545,8	0,059	1534,3	0,299	1559,1	0,299	1559,3
0,700	1568,5	0,702	1585,2	0,699	1594,5	0,701	1595,2
T=50°C							
0,055	1545,9	0,051	1546,6	0,010	1543,6	0,051	1547,5
0,300	1558,5	0,059	1547,7	0,299	1570,3	0,299	1569,8
0,700	1579,7	0,702	1594,8	0,699	1602,7	0,701	1601,7
T=60°C							
0,055	1554,2	0,051	1554,9	0,010	1552,0	0,051	1555,6
0,300	1566,2	0,059	1555,9	0,299	1576,7	0,299	1575,5
0,700	1586,2	0,702	1599,8	0,699	1606,3	0,701	1603,8
T=70°C							
0,055	1557,9	0,051	1558,6	0,010	1555,8	0,051	1559,1
0,300	1569,4	0,059	1559,4	0,299	1578,7	0,299	1576,9
0,700	1588,4	0,702	1600,7	0,699	1605,9	0,701	1602,1

Fonte: Autora, 2020.

Para todos os sais o grau de liberdade ($k - 1$) foi igual a 20. Considerando $\alpha = 0,05$, obtém-se o valor de $t_{\alpha, k-1} = 2,086$. É comprovado pelos resultados dos testes que todos os modelos são capazes de descrever a velocidade do som das soluções, na faixa de 10-70°C. Os resultados estão dispostos na Tabela 5.18. Tais resultados indicam boa aplicabilidade dos modelos em contrações máximas de até 1 molal.

Tabela 5.18- Resultados para o valor de t_0 no teste t de student para os modelos de velocidade do som.

Soluto	Masson	Redilich-Meyer	Pitzer
Fs	0,4	0,05	0,1
As	0,3	0,04	-0,11
Ps	0,65	0,29	0,21
Bs	0,85	0,46	-1,96

Fonte: Autora, 2020.

5.4 Conclusões

Foram analisadas as propriedades volumétricas de soluções aquosas contendo formato, acetato, propionato e benzoato de sódio. Foi visto que ao aumentar a cadeia carbônica, as interações entre o soluto e o solvente causam diferentes intensidades de perturbações na densidade e velocidade do som.

Em diluição infinita, o volume molal aparente e a compressibilidade adiabática molal aparente crescem proporcionalmente ao passo que se eleva a peso molecular e o tamanho do seguimento hidrocarboneto.

Todos os modelos estudados para a descrição do volume molal aparente demonstram ser adequados próximo a faixa de erro de até 0,16%, porém o mesmo não ocorreu para a compressibilidade adiabática molal aparente.

Os modelos utilizados para densidade e para velocidade do som são os mesmos, contudo, comportamentos distintos são observados para cada uma dessas propriedades. Enquanto a velocidade do som exprime um valor máximo com aumento da concentração e temperatura, a densidade varia linearmente com a temperatura e com a raiz quadrada em relação a concentração. Dessa forma, comportamentos diferentes necessitam ser descritos por expressões matemáticas específicas para cada tipo de desvio.

É importante salientar que a validação dos modelos foi realizada utilizando dados de concentração abaixo de 1 molal, o que indica uma boa utilidade deles até esse valor de concentração.

6 CONCLUSÕES GERAIS

No presente trabalho, dados experimentais de tensão superficial, densidade e velocidade do som para soluções aquosas de formato, acetato, propionato e benzoato de sódio foram obtidos em uma ampla faixa de concentração (0 a 4 molal) e temperatura (10 a 70°C) à pressão ambiente. Além disso, avaliou-se os modelos desenvolvidos por de Onsager e Samara (tensão superficial), Masson (densidade e velocidade do som), Redlich e Meyer (densidade e velocidade do som) e Pitzer (tensão superficial, densidade e velocidade do som) para o ajuste com os dados experimentais.

Para todas as propriedades foi observado variações decorrentes ao tamanho, peso molecular e arranjo do segmento hidrocarboneto. O que ressalta o comportamento diferenciado desse tipo de sais quando comparado a sais inorgânicos.

Para tensão superficial, viu-se que a tendência da redução de coesão das moléculas de água se acentua com a presença de ânions maiores. Assim, o declive da tensão superficial cresce do íon de formato para o benzoato, com exceção ao acetato, que apresenta inicialmente tal comportamento e após 0,1 molal mostra-se como maior afinidade com a fase superficial, elevando a tensão de superfície.

Para as propriedades volumétricas, o oposto é visto para a densidade, que cresce com o tamanho do ânion e o mesmo acontece para os valores do volume molal aparente em infinita diluição. Quando se trata da velocidade do som, a avaliação é mais sensível, voltada ao ponto de valor máximo, que é reduzido com o aumento do tamanho do ânion. Para a compressibilidade adiabática molal aparente em diluição infinita, quanto mais complexo o arranjo molecular do ânion orgânico, maior será a inclinação da curva de diluição com a temperatura.

Na avaliação dos modelos, apenas foi visto bom desempenho para descrição do volume molal aparente e com certas restrições a concentrações elevadas. Isso se deve ao fato de os modelos, de forma geral, terem sido desenvolvidos a partir da análise de soluções contendo eletrólitos inorgânicos. Soluções contendo sais de origem orgânica apresentam alterações peculiares diferentemente do que se pode ver em sais inorgânicos, como a hidrofobicidade dos sais, além da formação de micelas em altas concentrações que alteram toda a física das soluções.

A maior problemática de lidar com soluções eletrolíticas é que, até o momento, não foi apresentado um modelo teórico que se ajuste em qualquer faixa de composição e para qualquer tipo de eletrólito.

Para a modelagem de Pitzer, são pouquíssimos os dados repostados em literatura e este trabalho torna-se de grande importância pela estimativa dos parâmetros $\beta_{MX}^{(0)\varphi,v,K}$, $\beta_{MX}^{(1)\varphi,v,K}$ e $C_{MX}^{\varphi,v,K}$ que possibilita ir além da previsão de comportamento de soluções monocomponente, pois, a partir de dados monocomponentes podem ser estimadas as propriedades de soluções multicomponentes, por regra de mistura.

Contudo, para o cálculo do coeficiente osmótico, realizar a estimativa dos parâmetros $\beta_{MX}^{(0)\varphi}$, $\beta_{MX}^{(1)\varphi}$ e C_{MX}^{φ} a partir de dados experimentais de uma propriedade secundária, neste caso a tensão superficial, gera resultados diferentes, em ordem de grandeza que chega até 10^3 superior, que aos valores esperados se estimados pelos dados de pressão osmótica.

Este trabalho propôs-se a obter resultados que podem ser considerados satisfatórios, além de disponibilizar uma nova e extensa base de dados de propriedades de eletrólitos orgânicos e parâmetros de equação.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho representa um estágio de uma série de procedimentos que podem ser desenvolvidos com a intenção de promover um melhor entendimento dos fenômenos presentes na descrição das propriedades termodinâmicas de soluções eletrolíticas.

Como etapa inicial, foi avaliada a adequabilidade de modelo pré-existent na literatura. Após esse estágio, avaliou-se o que é possível contribuir como inovação na modelagem ou melhoramento dos modelos já existentes.

Os resultados demonstram que há pouco ajuste dos dados experimentais aos modelos. Isso ocorreu, possivelmente, pelos modelos não levarem em consideração fatores relevantes que causam alterações em sistemas orgânicos.

Observando que os modelos tendem a se ajustar melhor em baixas concentrações, faz com que a teoria de Debye-Huckel também seja válida para este tipo de solução, em que a natureza química não é fator relevante em baixas concentrações. Porém, elevando a concentração é visto interações químicas muito diferenciadas das que ocorrem em soluções de sais inorgânicos. Tal fato impossibilita a aplicação fidedigna dos modelos desenvolvido a partir das análises de sais inorgânicos em soluções contendo sais orgânicos.

Pode-se considerar como resolução para estender a faixa de ajustamento dos modelos, a introdução de parâmetros específicos para os ânions orgânicos. Um exemplo a isto seriam coeficientes que tenham relação aos valores de K_{ps} , hidrofobicidade, dureza e moleza dos íons, distribuição eletrônica ou até a polarização dos íons. Outro fator que pode auxiliar na dedução de modelos mais eficientes é avaliação de contribuição por grupos orgânicos.

Este é um ramo da termodinâmica ainda pouco explorado. Contudo há demanda para desenvolvimento e otimização de processos que necessitam de pesquisas pioneiras na modelagem de propriedade de soluções aquosas contendo sais orgânicos.

REFERÊNCIAS

- ARIYAMA, K. A theory of surface tension of aqueous solution of inorganic acids. **Bulletin of the Chemical Society of Japan** , v. 12, n. 3, p. 109-113, 1937.
- ARRHENIUS, S. Über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe. **International journal of research in physical chemistry and chemical physics**, v. 1, p. 631-648, 1887.
- AZEVEDO, E. G. D. **Termodinâmica Aplicada**. 3. ed. Lisboa: Escolar, p. 333-334, 2011.
- BADARAYANI, R.; KUMAR, A. Densities and speed of sound of glycine in concentrated aqueous NaBr, KCl, KBr and MgCl₂ at T= 298,15K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 35, n. 6, p. 897–908, 2003.
- BANIPAL, T. S. et al. Volumetric and Viscometric Studies of Some Metal Acetates in Aqueous Solutions at T =(288.15 to 318.15)K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 53, n. 12, p. 2758–2765, 2008.
- BANIPAL, T. S.; KAUR, D.; BANIPAL, P. K. Apparent Molar Volumes and Viscosities of Some Amino Acids in Aqueous Sodium Acetate Solutions at 298.15 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 49, n. 5, p. 1236-1246, 2004.
- BARNARTT, S. The Velocity of Sound in Electrolytic Solutions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 20, n. 2, p. 278-279, 1952.
- BUTLER, J. A. V. The thermodynamics of the surfaces of solutions. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences** , v. 135, n. 827, p. 348-375, 1932.
- CHEN , C.; EVANS , B. A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems. **AIChE Journal**, v. 32, n. 3, p. 444-454, 1986.
- CHEN, C. C.; BOKIS, C. P.; MATHIAS, P. Segment-Based Excess Gibbs Energy Model for Aqueous Organic Electrolyte. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 47, n. 11, p. 2593-2602, 2001.
- CHEN, C. C.; BRITT, H. I.; BOSTON, J. F. Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems Part I: Single Solvent, Single Completely Dissociated Electrolyte Systems. **AIChE Journal**, v. 28, n. 4, p. 588-596, 1982.
- CHMIELEWSKA, A.; WYPYCH-STASIEWICZ, A.; BALD, A. Viscometric studies of aqueous solutions of salts of carboxylic acids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 122, p. 110-115, 2005.
- DAS, K. Single Ionic Partial Molar Volumes and Solvation of Ions. **Journal of Solution Chemistry**, v. 18, n. 11, p. 1085-1093, 1989.

DAS, N. C.; DAS, P. B. Ion-Solvent Interaction: Viscosity and Apparent Molar Volume of univalent electrolytes in dioxane-water mixture at different temperatures. **Electrochimica Acta**, v. 25, n. 5, p. 725-728, 1980.

DAVIDSON, P. M.; TAYLOR, T.; SCHMIDT, E. **Chemical Preservatives and Natural Antimicrobial Compounds. In Food Microbiology: Fundamentals and Frontiers**. 4th ed. Washington D.C.: AMS Press, 2013.

DAVIS, A. **Practical Numerical Methods for Chemical Engineers Using Excel with VBA**. 4th ed. Duluth: Richard A. Davis, 2018.

DEBYE, P. J. W.; HÜCKEL, E. A. A. J. Zur theorie der elektrolyte. **Physikalische Zeitschrift**, n. 24, p. 185-203, 1923.

DUTCHER, C. S.; WEXLER, A. S.; CLEGG, S. L. Surface Tensions of Inorganic Multicomponent Aqueous Electrolyte Solutions and Melts. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 46, p. 12216–12230, 2010.

FOOD INGREDIENTS BRASIL. Conservação dos Alimentos por Aditivos Químicos. Em Dossiê Proteínas. **Food Ingredients Brasil**, v. 14, n. 22, p. 34-42, 2012. Disponível em: https://revista-fi.com.br/upload_arquivos/201606/2016060331891001467132636.pdf. Acesso em: 15 Janeiro 2020.

FRED, V. The Apparent Molal Volumes of the Alkali Metal Chlorides in Aqueous Solution and Evidence for Salt-Induced Structure Transitions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 70, n. 7, p. 2286-2294, 1966.

FROSCH, M.; BILDE, M.; NIELSEN, O. F. From Water Clustering to Osmotic Coefficients. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 114, p. 11933-11942, 2010.

GOMES, F. I. F. N. et al. Estratégia híbrida de otimização sem derivadas para a inversão completa da forma da onda. **Holos**, v. 33, n. 2, p. 2-34, 2017.

GUGGENHEIM, E. A. L. The specific thermodynamic properties of aqueous solutions of strong electrolytes. **Magazine and Journal of Science**, v. 19, n. 127, p. 588-643, 1935.

HARADA, S. et al. Apparent Molal Volumes and Adiabatic Compressibilities of Ethylene Glycol Derivatives in Water at 5, 25, and 45 °C. **Journal of Solution Chemistry**, v. 7, n. 6, p. 463–474, 1978.

HERSHEY, J. P.; DAMESENO, R.; MILLERO, F. J. Densities and Compressibilities of Aqueous HCl and NaOH from 0 to 45°C. The Effect of Pressure on the Ionization of Water. **Journal of Solution Chemistry**, v. 13, n. 12, p. 825-848, 1984.

HEYDWEILLER, A. Über physikalische Eigenschaften von Lösungen in ihrem Zusammenhang. II. Oberflächenspannung und elektrisches Leitvermögen wässriger Salzlösungen. **Annalen Der Physik**, v. 33, n. 4, p. 145-185, 1910.

HEYROVSKA, R. Volumes of ions, ion pairs, and electrostriction of alkali halides in aqueous solutions at 25°C. **Marine Chemistry**, v. 70, p. 49-59, 2000.

HORVATH, A. L. **Handbook of Aqueous Electrolyte Solutions: Physical Properties, Estimation and Correlation Methods** (Ellis Horwood series in physical chemistry). [S.l.]: Halsted Press, 1985.

JONES, G.; RAY, W. A. the surface Tension of Electrolytes as a function of the Concentration. **Journal of the American Chemical Society**, v. 59, n. 1, p. 187-198, 1937.

KELL, G. S. Isothermal Compressibility of liquid Water at 1 Atm. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 15, n. 1, p. 119-122, 1970.

KELL, G. S. Density, thermal expansivity and compressibility of liquid water from 0 to 150°C: Correlations and Tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 20, n. 1, p. 97-105, 1975.

KIRCHHEIM, S. et al. **Preparation For Production of Formic acid Formates**. US n. 690622-2 B2, 15 maio 2003, 14 jun. 2005.

KUMAR, A. Volume Properties of Aqueous Electrolytes. 2. Application of the Pitzer Model in Estimating Apparent Molal Compressibility and Expansibility. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 32, n. 1, p. 109-112, 1987.

KUMAR, A. Speed of Sound in Concentrated Aqueous KCl Solutions from 278.15 to 338,15K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 48, n. 2, p. 388-391, 2003.

LAGARIAS, C. et al. Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimensions. **Journal of Optimization**, v. 9, n. 1, p. 112-147, 1998.

LALIBERTÉ, M.; COOPER, W. E. Model for calculating the density of aqueous electrolyte solution. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 49, n. 5, p. 1141-1151, 2004.

MACEDO, E. A.; SKOVBOG, P.; RASMUSSEN, P. Calculation of phase equilibria for solutions of strong electrolytes in solvent—water mixtures. **Chemical Engineering Science**, v. 45, n. 4, p. 875-882, 1990.

MASSON, D. O. Ion-solvent interaction. **Philosophical Magazine**, v. 8, n. 7, p. 218-223, 1929.

MASSON, D. O. XXVIII. Solute Molecular Volumes in Relation to Solvation and Ionization. **Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 8, n. 49, p. 218-235, 1929.

MILLERO, J.; DROST-HANSEN, W. Apparent Molal Volumes of Aqueous Monovalent Salt Solutions at Various Temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 13, n. 3, p. 330-333, 1968.

MILLERO, F. J. The Apparent and Partial Molal Volume of Aqueous Sodium Chloride Solutions at Various Temperatures. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 74, n. 2, p. 356-362, 1970.

MILLERO, F. J. The Molal Volume of Electrolytes. **Chemical Reviews**, v. 71, n. 2, p. 147-176, 1971.

MILLERO, F. J. et al. PVT Properties of Concentrated Electrolytes. VI. The Speed of Sound and Apparent Molal Compressibilities of NaCl, Na₂SO₄, MgCl₂, and MgSO₄ Solutions from 0 to 100°C. **Journal of Solution Chemistry**, v. 16, n. 4, p. 269-284, 1987.

MILLERO, F. J.; SHARP, J. D. Estimation of the Partial Molal Adiabatic Compressibility of Ions in Mixed Electrolyte Solutions Using the Pitzer Equations. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, n. 12, p. 3458-3463, 2013.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Applied Statistics and Probability for Engineers**. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2003.

MORGAN, L. R.; MCKIRAHAN, W. J. The Weight of a Falling Drop and The Laws of Tate; XIV. THE Drop Weight of Aqueous Solutions of The Salts of Organic Acids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 35, n. 11, p. 1759-1767, 1913.

MYERS, J. A.; SANDLER, S. I.; WOOD, R. H. An Equation of State for Electrolyte Solutions Covering Wide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 13, p. 3282-3297, 2002.

NADAL, C. A.; JULIANO, K. A.; RATTON, E. Testes Estatísticos Utilizados para a Validação de Regressões Múltiplas Aplicadas na Avaliação de Imóveis Urbanos. **Boletim de Ciências Geodésicas**, v. 9, n. 2, p. 243-262, 2003.

NGUYEN, N. H.; FAZLE, H.; CHAU-CHYUN, C. Correlations for Densities of Aqueous Electrolyte Solutions. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 61, p. 740-747, 2016.

ONSAGER, L.; SAMARAS, N. N. T. The Surface Tension of Debye-Hückel Electrolytes. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 2, p. 528-536, 1934.

PADOVA, J. Solvation approach* to ion solvent interaction. **The Journal of Chemical Physics**, v. 40, p. 691-694, 1964.

PIERROT, D.; MILLERO, F. J. The Apparent Molal Volume and Compressibility of Seawater Fit to the Pitzer Equations. **Journal of Solution Chemistry**, v. 29, n. 8, p. 719-742, 2000.

PITZER, K. S. **Activity Coefficients in Electrolyte Solutions**. 2nd ed. Florida: CRC Press, Inc., 1991.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. D. **Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria**. 3rd ed. New Jersey: Prentice Hall, 1999.

REDLICH, O.; MEYER, D. M. The Molal Volumes of Electrolytes. **Chemical Reviews**, v. 64, n. 3, p. 221-227, 1964.

ROBINSON, R. A.; STOKES, R. H. **Electrolyte Solutions**. 1st ed. New York: Butterworth & Co., 1959.

RODRIGUEZ, C.; MILLERO, F. J. Estimating the densities and and Compressibility of Seawater to High Temperatures Using the Pitzer Equations. **Aquatic Geochemistry** , v. 19, n. 2, p. 115–133, 2013.

SANDER , O.; FREDENSLUND , A. A. G. E.; RASMUSSEN , P. Calculation of Vapour-Liquid Equilibria in Mixed Solvent/Salt System Using na Extended UNIQUAC Equation. **Chemical Engineering Science**, v. 41, n. 5, p. 1171-1183, 1986.

SCOTT, A. F. The Apparent Volumes of Salts in Solutions. I. The Test of Emperical Rule of Masson. **The Journal of Physical Chemistry** , v. 35, n. 8, p. 2315-2329, 1931.

SHAFIUR RAHMAN, M. **Handbook of Food Preservation**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.

SHARP, J. D. et al. Estimating the Density and Compressibility of Natural Hypersaline Brines Using the Pitzer Ionic Interaction Model. **Aquatic Geochemistry**, v. 21, n. 1, p. 11–29, 2015.

SHEN, V. K. et al. NIST Standard Reference Simulation Website. **NIST Standard Reference Database Number 173**. ISSN 20899. Disponivel em: <<http://doi.org/10.18434/T4M88Q>>. Acesso em: 1 Setembro 2019.

SILVA, L. G. et al. Sodium propionate and sodium butyrate effects on histone deacetylase (HDAC) activity, histone acetylation, and inflammatory gene expression in bovine mammary epithelial cells. **Journal of Animal Science**, v. 96, n. 12, p. 5244-5252, 2018.

SURDO, A. L.; ALZOLA, E. M.; MILLERO, F. J. The (p, V, T) properties of concentrated aqueous electrolytes I. Densities and apparent molar volumes of NaCl, Na₂SO₄, MgCl₂ and MgSO₄ solutions from 0.1 molkg⁻¹ to saturation and from 273.15 to 323.15 K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 14, n. 7, p. 649-662 , 1982.

UEDAIRA, H.; SUZUKI, Y. Ultrasonic Velocity and Compressibility in Aqueous Solutions of Alkali Metal Chlorides. **Bulletin of The Chemical Society of Japan** , v. 52 , n. 10, p. 2787-2790, 1979.

VÁZQUEZ, G.; ALVAREZ, E.; NAVAZA, J. M. Surface Tension of Alcohol + Water from 20 to 50 °C. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 40, n. 3, p. 611—614, 1995.

VIKINGSTAD, E.; SKAUGE, A.; HOILAND, H. Partial Molal Volumes and Compressibilities of the Homologous Series of Sodium Alkylcarboxylates, R₆COONa-R₁₃COONa, in Aqueous Solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 66, n. 2, p. 240-246, 1978.

WAGNER, C. Die Oberflächenspannung verdünnter elektrolytlösungen. **Physikalische Zeitschrift**, v. 25, p. 474-477, 1924.

WATSON, R. Experiments and observations on various phaenomena attending the solution of salts. **Philosophical Transactions of the Royal Society**, v. 60, p. 325-254, 1770.

YANG-XIN, Y.; GUANG-HUA, G.; YI-GUI, L. Surface tension for aqueous electrolyte solutions by the modified mean spherical approximation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 173, p. 23–38, 2000.

ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; HAMZEHZADEH, S. Measurement and Correlation of Densities, Ultrasonic Velocities, and Compressibilities for Binary Aqueous Poly(ethylene glycol), Disodium Succinate, or Sodium Formate and Ternary Aqueous Poly(ethylene glycol) Systems Containing Disodium Succinate CONTINUA. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 50, n. 2, p. 603-607, 2005.

ZEMAITIS JR, J. F. et al. **Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics**. New York: John Wiley & Sons, 1986.

ZEUTHEN, P.; BOGH-SORENSEN, L. **Food Preservation Techniques**. Boca Raton: CRC Press LLC, 2003.

ZHI-BAO, L.; YI-GUI, L.; JIU-FANG, L. Surface Tension Model for Concentrated Electrolyte Aqueous Solutions by the Pitzer Equation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 3, p. 1133-1139, 1999.

ZHIPING, L.; WENCHUAN, W.; YIGUI, L. An equation of state for electrolyte solutions by a combination of low-density expansion of non-primitive mean spherical approximation and statistical associating fluid theory. **Fluid Phase Equilibria**, n. 227, p. 147–156, 2005.

**ANEXO 1 - Dados experimentais de densidade e velocidade do som para os sais
Formato de sódio (Fs), Acetato de sódio (As), Propionato de sódio (Ps) e
Benzoato de sódio (Bs).**

m	ρ	u	m	ρ	u
mol · Kg ⁻¹	g · cm ⁻³	m · s ⁻¹	mol · Kg ⁻¹	g · cm ⁻³	m · s ⁻¹
Fs					
T=10°C					
0,0050	0,9999	1448,5	0,5111	1,0216	1483,6
0,0071	1,0000	1448,6	0,9985	1,0414	1516,3
0,0109	1,0002	1449,1	1,9897	1,0791	1575,9
0,0703	1,0029	1453,2	2,9456	1,1111	1626,1
0,1023	1,0043	1455,6	4,0157	1,1449	1678,6
T=20°C					
0,0050	0,9985	1483,4	0,5111	1,0195	1515,0
0,0071	0,9985	1483,3	0,9985	1,0388	1544,4
0,0109	0,9987	1483,8	1,9897	1,0756	1598,1
0,0703	1,0013	1487,5	2,9456	1,1071	1643,6
0,1023	1,0026	1489,5	4,0157	1,1403	1690,7
T=30°C					
0,0050	0,9959	1510,1	0,5111	1,0165	1538,8
0,0071	0,9960	1509,6	0,9985	1,0354	1565,5
0,0109	0,9961	1510,4	1,9897	1,0716	1614,4
0,0703	0,9987	1513,8	2,9456	1,1026	1656,1
0,1023	1,0000	1515,3	4,0157	1,1354	1698,6
T=40°C					
0,0050	0,9925	1529,4	0,5111	1,0128	1556,4
0,0071	0,9925	1529,4	0,9985	1,0314	1581,0
0,0109	0,9927	1529,8	1,9897	1,0671	1626,2
0,0703	0,9952	1532,8	2,9456	1,0977	1664,1
0,1023	0,9965	1534,8	4,0157	1,1301	1703,4
T=50°C					
0,0050	0,9883	1543,2	0,5111	1,0084	1568,5
0,0071	0,9883	1543,0	0,9985	1,0268	1591,3
0,0109	0,9885	1543,6	1,9897	1,0622	1633,3
0,0703	0,9910	1546,5	2,9456	1,0925	1668,5
0,1023	0,9923	1548,2	4,0157	1,1246	1704,8
T=60°C					
0,00504	0,98341	1551,7	0,51111	1,00340	1575,6
0,00710	0,98350	1551,5	0,99851	1,02169	1594,0
0,01086	0,98367	1552,1	1,98968	1,05750	1636,5
0,07033	0,98611	1554,8	2,94556	1,08781	1669,4
0,10233	0,98740	1556,5	4,01574	1,11882	1703,1
T=70°C					
0,0050	0,9780	1555,6	0,5111	0,9979	1578,4
0,0071	0,9781	1555,4	0,9985	1,0161	1598,7

0,0109	0,9782	1555,7	1,9897	1,0511	1636,1
0,0703	0,9807	1558,5	2,9456	1,0810	1667,2
0,1023	0,9820	1560,3	4,0157	1,1127	1698,8
As					
T=10°C					
0,0069	1,0001	1449,0	0,5008	1,0222	1503,0
0,0108	1,0002	1449,6	0,9944	1,0401	1546,0
0,0589	1,0024	1454,9	1,9941	1,0766	1633,2
0,1001	1,0042	1458,8	2,9971	1,1090	1708,9
T=20°C					
0,0069	0,9986	1483,3	0,5008	1,0202	1532,5
0,0108	0,9987	1484,0	0,9944	1,0376	1571,5
0,0589	1,0008	1488,9	1,9941	1,0733	1650,2
0,1001	1,0026	1492,4	2,9971	1,1051	1718,3
T=30°C					
0,0069	0,9960	1510,1	0,5008	1,0172	1554,7
0,0108	0,9961	1510,4	0,9944	1,0344	1590,3
0,0589	0,9982	1514,8	1,9941	1,0695	1661,8
0,1001	0,9999	1517,9	2,9971	1,1008	1723,6
T=40°C					
0,0069	0,9926	1529,7	0,5008	1,0135	1570,9
0,0108	0,9927	1530,1	0,9944	1,0304	1603,6
0,0589	0,9947	1534,3	1,9941	1,0651	1669,0
0,1001	0,9965	1537,0	2,9971	1,0960	1724,8
T=50°C					
0,0069	0,9884	1543,4	0,5008	1,0091	1581,6
0,0108	0,9885	1543,8	0,9944	1,0259	1611,9
0,0589	0,9905	1547,7	1,9941	1,0602	1672,0
0,1001	0,9922	1550,4	2,9971	1,0907	1722,8
T=60°C					
0,0069	0,9835	1551,9	0,5008	1,0042	1587,5
0,0108	0,9837	1552,3	0,9944	1,0208	1615,7
0,0589	0,9857	1555,9	1,9941	1,0549	1671,2
0,1001	0,9874	1558,4	2,9971	1,0852	1717,7
T=70°C					
0,0069	0,9781	1555,8	0,5008	0,9987	1589,2
0,0108	0,9782	1556,3	0,9944	1,0153	1615,5
0,0589	0,9803	1559,4	1,9941	1,0491	1668,0
0,1001	0,9817	1561,8	2,9971	1,0792	1709,8
Os					
T=10°C					
0,0049	1,0000	1448,5	0,5012	1,0212	1513,2
0,0096	1,0003	1449,4	1,0014	1,0392	1576,4
0,0503	1,0022	1455,0	2,0272	1,0755	1676,3
0,0701	1,0030	1457,7	2,9981	1,1044	1759,1
0,1006	1,0042	1461,4	3,9831	1,1289	1816,6
T=20°C					

0,0049	0,9985	1483,1	0,5012	1,0191	1541,5
0,0096	0,9987	1483,8	1,0014	1,0365	1597,3
0,0503	1,0006	1488,9	2,0272	1,0719	1687,4
0,0701	1,0015	1491,5	2,9981	1,0998	1760,2
0,1006	1,0026	1494,7	3,9831	1,1239	1809,9
T=30°C					
0,0049	0,9960	1509,6	0,5012	1,0161	1562,7
0,0096	0,9962	1510,1	1,0014	1,0331	1612,2
0,0503	0,9980	1514,8	2,0272	1,0677	1693,6
0,0701	0,9988	1517,4	2,9981	1,0952	1757,9
0,1006	0,9999	1520,2	3,9831	1,1184	1800,7
T=40°C					
0,0049	0,9925	1529,4	0,5012	1,0123	1577,4
0,0096	0,9927	1529,9	1,0014	1,0289	1622,1
0,0503	0,9945	1534,0	2,0272	1,0630	1695,8
0,0701	0,9954	1536,2	2,9981	1,0900	1752,4
0,1006	0,9964	1538,9	3,9831	1,1126	1789,1
T=50°C					
0,0049	0,9883	1543,0	0,5012	1,0079	1587,3
0,0096	0,9886	1543,6	1,0014	1,0242	1627,0
0,0503	0,9903	1547,5	2,0272	1,0578	1694,0
0,0701	0,9911	1549,4	2,9981	1,0843	1743,9
0,1006	0,9922	1552,0	3,9831	1,1064	1775,5
T=60°C					
0,0049	0,9835	1551,5	0,5012	1,0029	1592,3
0,0096	0,9837	1552,0	1,0014	1,0189	1627,8
0,0503	0,9855	1555,7	2,0272	1,0522	1688,8
0,0701	0,9863	1557,4	2,9981	1,0781	1732,8
0,1006	0,9873	1559,7	3,9831	1,1000	1760,0
T=70°C					
0,0049	0,9781	1555,4	0,5012	0,9973	1593,0
0,0096	0,9782	1555,8	1,0014	1,0132	1624,8
0,0503	0,9800	1559,3	2,0272	1,0461	1680,5
0,0701	0,9808	1560,9	2,9981	1,0711	1719,5
0,1006	0,9819	1563,0	3,9831	1,0932	1744,2
Bs					
T=10°C					
0,0050	1,0000	1449,2	0,5029	1,0289	1520,1
0,0117	1,0005	1450,0	1,0066	1,0548	1580,9
0,0727	1,0041	1459,2	1,9999	1,0982	1671,4
0,1003	1,0060	1463,3	3,0098	1,1333	1730,3
T=20°C					
0,0050	0,9985	1484,0	0,5029	1,0264	1546,2
0,0117	0,9989	1484,5	1,0066	1,0515	1599,4
0,0727	1,0025	1492,6	1,9999	1,0936	1678,0
0,1003	1,0043	1496,0	3,0098	1,1278	1729,0
T=30°C					

0,0050	0,9960	1510,3	0,5029	1,0231	1565,6
0,0117	0,9964	1510,6	1,0066	1,0475	1612,0
0,0727	0,9998	1518,2	1,9999	1,0885	1680,0
0,1003	1,0016	1520,9	3,0098	1,1220	1724,7
T=40°C					
0,0050	0,9925	1529,9	0,5029	1,0191	1578,8
0,0117	0,9929	1530,6	1,0066	1,0429	1620,0
0,0727	0,9963	1536,6	1,9999	1,0830	1679,8
0,1003	0,9980	1539,5	3,0098	1,1159	1717,8
T=50°C					
0,0050	0,9884	1543,5	0,5029	1,0144	1587,2
0,0117	0,9887	1543,9	1,0066	1,0378	1623,5
0,0727	0,9920	1549,7	1,9999	1,0771	1675,7
0,1003	0,9938	1552,2	3,0098	1,1095	1708,4
T=60°C					
0,0050	0,9835	1552,0	0,5029	1,0092	1591,0
0,0117	0,9839	1552,2	1,0066	1,0322	1623,1
0,0727	0,9871	1557,5	1,9999	1,0709	1668,7
0,1003	0,9889	1559,7	3,0098	1,1028	1696,6
T=70°C					
0,0050	0,9781	1555,7	0,5029	1,0035	1590,7
0,0117	0,9783	1556,6	1,0066	1,0279	1621,6
0,0727	0,9817	1560,9	1,9999	1,0643	1659,0
0,1003	0,9834	1562,7	3,0098	1,0959	1682,8

Fonte: elaborado pelo autor.