

Práticas de equilíbrios de fases e calorimetria aplicadas ao ensino da termodinâmica para engenharia química

Angélica Belchior Vital¹, Carlson Pereira de Souza²

Resumo

O presente artigo descreve o estudo teórico-experimental envolvendo os equilíbrios entre fases do tipo sólido-líquido (S-L), líquido-líquido (L-L) e líquido-vapor (L-V) e a determinação do calor de combustão. Os alunos podem, assim, realizar experimentos usuais na atividade de indústrias químicas, estimulando o desenvolvimento do senso crítico e a observação de fenômenos físicos. O monitor contribui para a elaboração de roteiros referentes a cada prática, auxilia no desenvolvimento dos experimentos, enfatizando a importância dos fenômenos e estimulando os alunos a refletirem sobre o processo. A utilização de softwares e equipamentos, relacionados com as operações unitárias, permitem aos alunos visualizar os equilíbrios entre fases: L-L, L-V e S-L, imprescindíveis à Engenharia Química e de Alimentos, como também à calorimetria. Os experimentos realizados têm alcançado bons resultados quando comparados aos apresentados pela bibliografia.

Palavras-chave: termodinâmica experimental; equilíbrio de fases; calorimetria; ensino de Engenharia Química.

¹ Graduanda. Curso de Engenharia Química. Centro de Tecnologia – CT. UFRN. E-mail: angelicavital.eq@gmail.com.

² Professor orientador. Departamento de Engenharia Química. Centro de Tecnologia – CT. UFRN. E-mail: carlson@ufrnet.br.

Introdução

A Engenharia Química e a Engenharia de Alimentos são cursos que possuem entre os seus principais alicerces os princípios da Termodinâmica, ciência cujos fenômenos podem ser observados rotineiramente na prática de laboratório. O presente artigo tem por finalidade demonstrar a importância da utilização de atividades experimentais, com o intuito de promover uma melhor formação do conhecimento da Termodinâmica no que diz respeito ao equilíbrio de fases e à calorimetria.

Há uma melhor aprendizagem quando os alunos compreendem as dimensões dos conteúdos e têm o conhecimento teórico, conseguindo com isso relacioná-los com seu contexto (neste caso, com situações comuns na indústria) e, portanto, com a relevância desses conteúdos para sua vida profissional. Essa melhor aprendizagem é potencializada, por sua vez, por uma maior motivação, no momento em que o aluno percebe a natureza dos resultados de suas ações e seu papel social-científico, formando, assim, cidadãos críticos e reflexivos com seu entorno. A experiência vivenciada pelos alunos na disciplina de Termodinâmica Experimental permite aplicar os principais conceitos da *Termodinâmica* no estudo do equilíbrio de fases, promovendo a integração dos conteúdos das disciplinas teóricas de Termodinâmica, através do desenvolvimento de experimentos de caráter teórico-prático e estudo das propriedades físicas.

Dessa forma, são expostas práticas experimentais para desenvolver nos alunos o conhecimento do estado dos equilíbrios termodinâmicos, buscando estabelecer uma associação entre a teoria e a prática através de aulas com experimentos envolvendo os principais conceitos da Termodinâmica, em particular o de calor de combustão e dos três tipos de equilíbrio entre fases: líquido-líquido, líquido-vapor e sólido-líquido, considerados essenciais para a compreensão das operações unitárias em Engenharia Química e de Alimentos. No âmbito do ensino dessa disciplina, entretanto, há certa dificuldade em relacionar a teoria, através da qual é geralmente fácil determinar o estado de equilíbrio de forma matemática, à prática experimental, o que requer a compreensão por parte dos discentes da relação entre propriedades físicas, teoria e processos industriais, principalmente no que diz respeito ao estado de equilíbrio.

O projeto de monitoria é interessante para atualização da disciplina, pois há uma busca constante por novos experimentos e para testá-los, como também por metodologias e sistemas. O monitor tem a incumbência de ajudar nessa revisão bibliográfica e, com isso, auxiliar na criação de roteiro para cada experimento. Também é seu papel, durante as aulas, acompanhar os alunos e sanar as dúvidas referentes aos experimentos e seus respectivos relatórios. É pertinente lembrar que o monitor, por já ter cursado a disciplina, tem consciência das dificuldades enfrentadas pelos discentes, por conseguinte, ele tem como ajudar nos cálculos e gráficos que validam os conceitos aprendidos. A presença do monitor também contribui para o desenvolvimento das atividades experimentais, uma vez que cerca de 80 a 100 alunos são matriculados por semestre.

Metodologia

A metodologia empregada nas aulas consiste na elaboração de roteiros referentes a cada prática, seguida da realização do experimento com o professor e um monitor, auxiliando nas explicações dos fenômenos e procedimentos experimentais. Ao longo da aula, são realizadas perguntas que estimulam os alunos a refletirem sobre a prática que estão executando, destacando a importância de seu funcionamento e a explicação termodinâmica bem como o tratamento matemático. Após a conclusão dos experimentos, os alunos elaboram um relatório no qual expõem os conhecimentos apreendidos. Depois da correção dos relatórios, os alunos apresentam um seminário no intuito de consolidar os conhecimentos adquiridos.

As atividades executadas em sala são ordenadas de forma que estimulem o desenvolvimento do senso crítico

dos alunos, através dos questionamentos que englobam cada sistema e exemplificações de situações importantes já ocorridas, sempre com a tentativa de sensibilizá-los em relação à consciência ambiental. Com isso, as competências dos alunos são avaliadas em expressão escrita e oral, trabalho em equipe e destreza.

Obtenção dos dados de calor de combustão

O experimento de calorimetria utiliza como substância padrão o ácido benzoico, a partir do qual se busca conhecer o calor de combustão de outras substâncias, tais como azeite de oliva e biscoito. A cada uma das reações elementares de combustão completa está associada uma quantidade de calor liberada característica, denominada calor de combustão. Essa prática é aplicada principalmente às indústrias de alimentos, química e de petróleo para determinar, experimentalmente, a quantidade de calor liberada (poder calorífico) por uma amostra, mediante a realização de ensaio em laboratório, sob condições padronizadas. Como exemplo, podemos citar as calorias dos alimentos, as quais podem ser determinadas utilizando essa técnica, de forma que os alunos comparem os resultados obtidos com os apresentados nas tabelas nutricionais.

Obtenção dos dados de equilíbrio sólido-líquido

O experimento de equilíbrio sólido-líquido reúne os componentes água, cloreto de sódio e cloreto de potássio. A importância de estudar a solubilidade de um sal ou sais está no fato de que o comportamento de fases envolvendo os estados sólido e líquido é a base para o processo da cristalização. O procedimento se desenvolve em meio à mudança de temperatura ocasionada pela adição contínua do solvente à mistura.

A técnica utilizada para obtenção das composições de solubilidade das amostras é a termometria quase-isotérmica (TQI), um método que evidencia os efeitos térmicos que ocorrem em um sistema mediante o surgimento ou desaparecimento de uma fase, com a adição contínua de outro componente (solvente). Com o objetivo de produzir um diagrama

ternário com as solubilidades das substâncias sólidas, esse experimento é fundamental para compreensão de processos de cristalização.

Obtenção dos dados do equilíbrio líquido-líquido

Os experimentos de equilíbrio líquido-líquido empregam os componentes água, ácido acético e querosene/clorofórmio. Essa prática proporciona ao aluno o conhecimento da miscibilidade entre os componentes, permitindo a construção de diagramas ternários/diagramas de solubilidade, através dos quais é possível identificar os limites de solubilidade entre os componentes e a distinção entre a região homogênea e a heterogênea da mistura. Esse experimento é fundamental para a compreensão de processos de extração de misturas de líquidos.

Obtenção dos dados do equilíbrio líquido-vapor

O experimento de equilíbrio líquido-vapor envolve os componentes água e ácido acético. Essa prática é de fundamental importância para o processo de destilação. Nesse processo é necessário haver um gradiente de temperatura de ebulição dos componentes, o que permite separá-los durante o aquecimento. Para obter o diagrama de fase de equilíbrio líquido-vapor, são preparadas três misturas com diferentes composições e cada uma delas, no equilíbrio, terá uma temperatura característica ao sistema. A partir dos dados experimentais, traça-se um gráfico das composições de várias concentrações do sistema à pressão constante, no qual estão presentes as curvas de ponto de bolha e ponto de orvalho, que são os limites da região bifásica.

O método consiste em determinar o ponto de ebulição das misturas binárias em diferentes concentrações. O gráfico gerado estará em função da temperatura de ebulição (equilíbrio) e da composição de um componente.

Resultados

Com o somatório dos conhecimentos práticos experimentais e teóricos, durante o período inicial do projeto, ocorreu uma adaptação dos alunos à metodologia experimental. A princípio, houve uma diminuição do rendimento acadêmico, em comparação à abordagem anterior oferecida aos alunos. Com o decorrer do projeto, o interesse e a busca pela monitoria para solucionar dúvidas aumentou perceptivelmente. O resultado vem sendo satisfatório, alunos têm desempenhado um bom trabalho e apresentado boa compreensão dos diferentes tipos de equilíbrios de fase, buscando outras fontes de informação e se apresentam mais interessados nos tratamentos dos dados.

Com ácido benzoico foi possível determinar a constante da bomba calorífica. Esse valor foi utilizado para efetuar os cálculos de calor de combustão das amostras de biscoito e azeite. Os erros relativos encontrados foram baixos, com índice inferior a 5%, demonstrando que os resultados foram bons e que a energia liberada pelo sistema está dentro do previsto, de acordo com os rótulos contidos nas embalagens das substâncias. O uso do oxigênio em excesso para pressurizar o sistema, de forma a obter rendimento máximo da reação (combustão total), levou aos resultados observados na Tabela 1.

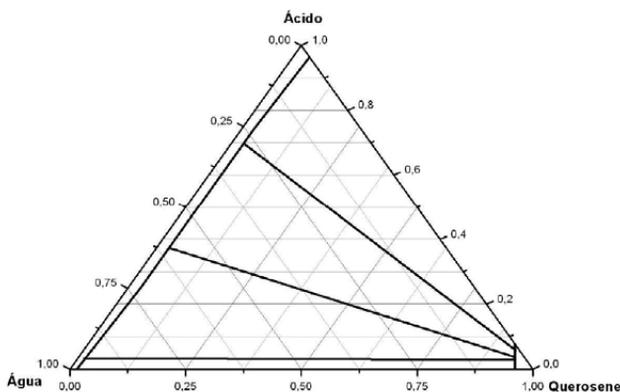
Tabela 1 – Comparação dos dados experimentais com os teóricos de calorimetria

Substância	Dado teórico (cal/g)	Dado experimental (cal/g)	Erro (%)
Biscoito	4266,6667	4473,2208	4,841112
Azeite	9974,4175	10096,4119	1,223073

O sistema ternário da Figura 1 ilustra o gráfico de equilíbrio líquido-líquido nas condições de temperatura e pressão ambiente. A região majoritária, localizada no centro do gráfico, representa as composições em que há duas fases líquidas visíveis em equilíbrio, sendo dessa forma caracterizada como região heterogênea, sobre a qual o processo de separação de fases é empregado. A primeira região do gráfico, localizada do lado esquerdo, corresponde à região homogênea chamada de fase aquosa (por apresentar em pequena quantidade o componente orgânico, querosene). A última região apresenta as composições em que há novamente uma única fase; essa região, entretanto, contém alta porcentagem de querosene e baixa de água, sendo por isso conhecida como fase orgânica.

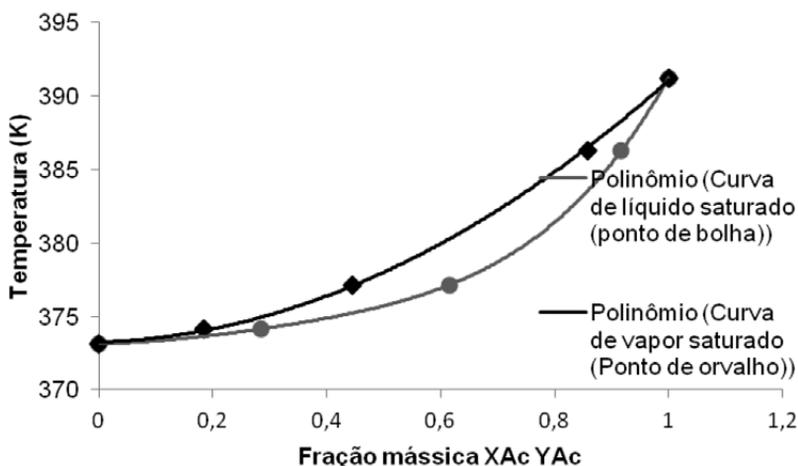
As linhas inclinadas são as tie lines, que indicam a composição das fases do sistema em equilíbrio. Partindo de uma mistura heterogênea, suas inclinações demonstram que o ácido acético tem mais afinidade com a água do que com o querosene.

Figura 1 – Equilíbrio líquido-líquido do sistema água-querosene-ácido acético



O diagrama formado com os dados experimentais de várias concentrações da mistura água-ácido acético, sob pressão atmosférica, é apresentado na Figura 2. Com o diagrama, são fornecidas as temperaturas de ebulição para cada componente a partir de uma determinada concentração inicial. A partir desses pontos foi possível determinar as curvas de vapor saturado, formada pelos pontos de orvalho e a curva de líquido saturado, formada pelos pontos de bolha. O diagrama apresenta 3 regiões, sendo a região entre as curvas a região heterogênea com duas fases, uma líquida e outra vapor; a região abaixo da curva inferior contendo a fase líquida, e a região acima da curva superior constituída por vapor. Essa configuração demonstra que o ácido acético é menos volátil que a água.

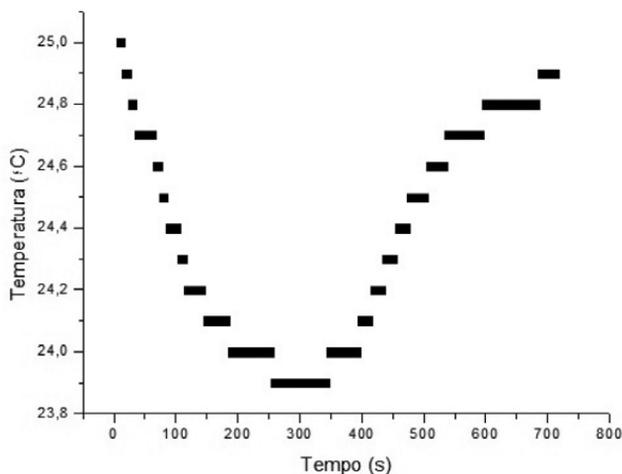
Figura 2 – Equilíbrio líquido-vapor do sistema água e ácido acético à pressão atmosférica



A Figura 3 exemplifica os dados obtidos através da técnica TQI para o sistema água-cloreto de potássio no estudo de equilíbrio sólido-líquido. Com a adição contínua do solvente à mistura, a resposta que o sistema fornece a essa perturbação ao equilíbrio é a variação da temperatura, como mostra a Figura 3. Essa diminuição inicial da temperatura da amostra indica que a reação de dissolução ocorrida foi endotérmica e a reação de diluição da amostra foi exotérmica. Desse modo, com a construção dos gráficos de temperatura versus tempo foi possível determinar a solubilidade. Com

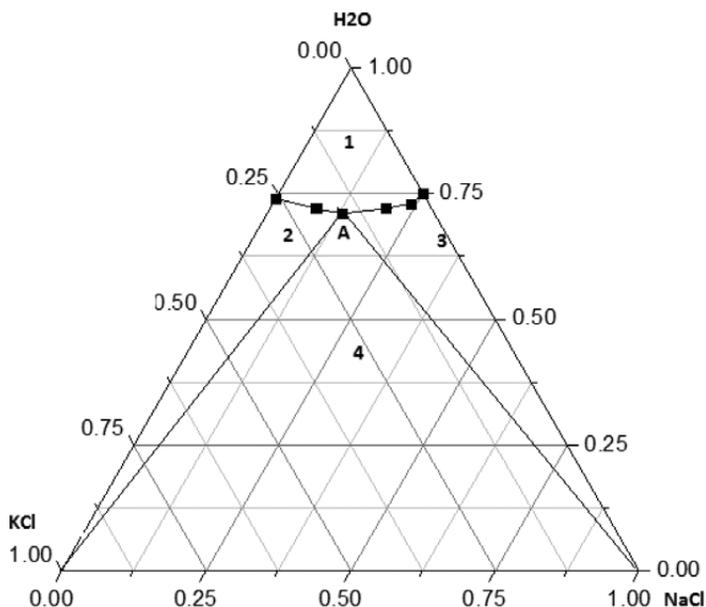
essas composições de solubilidade foi gerado o diagrama ternário a 25°C (Figura 4).

Figura 3 – Curva de dissolução e curva de diluição do cloreto de potássio



A Figura 4 mostra as quatro regiões do diagrama ternário do sistema cloreto de sódio-cloreto de potássio-água. O ponto A, cuja composição apresenta menos concentração de água, é chamado de ponto eutético, no qual a fase líquida está em equilíbrio com a fase sólida. Abaixo desse ponto os dois sólidos estão presentes em forma de precipitado. Na região 4 do diagrama, é observada uma grande região trifásica constituída por água e cristais dos cloretos de sódio e potássio. A região 1 apresenta todos os sais dissolvidos em água, sendo uma região monofásica. As regiões 2 e 3 são regiões bifásicas, ou seja, constituídas por duas fases. Na região 2, uma fase sólida com o KCl e a outra líquida com íons de NaCl. A região 3 também apresenta 2 fases, um líquida com íons de KCl e outra sólida com NaCl em abundância. A solubilidade dos dois sais é semelhante; o aumento da concentração de um dos sais diminui a solubilidade do outro.

Figura 4 – Diagrama ternário para o sistema NaCl-KCl-H₂O a 25°C



disciplina Termodinâmica Experimental, do Laboratório de Termodinâmica e Reatores, do Departamento de Engenharia Química, propicia a visualização de fenômenos termodinâmicos, os quais são vistos em outras três disciplinas teórico-tradicionais. Com esses experimentos o aluno adquire experiência e familiaridade com processos químicos, além de possibilitar maior integração harmônica e estimular o convívio e discussão em grupo.

Esse primeiro contato com a sala de aula é importante para o monitor reconhecer e desenvolver suas potencialidade com relação à docência e adquirir experiência em sala, além de aprofundar os conhecimentos teóricos na disciplina e estimular em outros alunos o trabalho docente.

Conclusões

A metodologia adotada apresenta bom desempenho, com o somatório dos conhecimentos práticos experimentais e teóricos, e oferece aos alunos a compreensão de fenômenos que ocorrem no estado de equilíbrio e a previsão de tendências de comportamento de um sistema; a migração de um componente de uma fase para outra; a constatação de qual fase é mais rica de um determinado componente. Assim, ao se depararem com sistemas mais complexos, são capazes de melhor avaliar os sistemas utilizados.

Quando se trabalha com sistemas desconhecidos, é necessário efetuar a medição de parâmetros termodinâmicos em escala de bancada, seguido pela elaboração de um diagrama ternário no qual as fases estarão bem definidas. A partir da leitura do diagrama, pode-se determinar previamente a viabilidade técnica do processo e a melhor rota de operação.

Além dos conhecimentos construídos no âmbito da Termodinâmica, a disciplina propicia aos discentes o confronto com alguns sistemas de equilíbrio, retendo o conhecimento sobre instrumentação e a técnica aplicada a cada sistema, que contribui para o bom relacionamento em grupo. Assim, podemos concluir que os conhecimentos de sistemas, equilíbrio de fases e calorimetria estimulam o entorno profissional e o desenvolvimento do senso crítico, embasando na tomada de decisões sensatas pertinentes ao engenheiro químico.

Agradecimento

Este trabalho foi realizado com apoio financeiro (bolsa de monitoria) da UFRN-PROGRAD.

Referências

ATKINS, P. W.; “**Physical Chemistry**”, 6th Edition, 1999.

BERTHET, J.; SAID, J.; COUNIOUX, J. J. **Etude des équilibres solide-líquide par thermometrie.**

BUENO, W.^a, DEGRÉVE, L.; “**Manual de laboratório de Físico-Química**”. McGraw-Hill, São Paulo, 1980. Experimento 2, p. 29-33.

Quasi-isotherme, **17^{ème} Journée des Equilibres Entre Phases (JEEP)**, Utrecht, 1991.

CHIAVONE-FILHO, O. **Phase Behavior of Aqueous Glycol Ether Mixtures: (1) Vapor-Liquid Equilibria and (2) Salt Solubility**, Tese de Doutorado, Technical University of Denmark (DTU)/IKT. 1993.

GMEHLING, J. **Dortmund Data Bank – Vapor-Liquid Equilibria – Electrolyte Systems.**

DDBST Software Separation Technology GmbH. Oldenburg - Germany. 1995.

Daubert, T. E.; Danner, R. P., DIPPR Data Compilation, New York: AICHE, 1995.

Linke, W. F. e Seidell, A. **Solubilities of inorganic and metal organic compounds**, Am. Chem. Society. 1965.

Nevers, N.; **Physical and Chemical Equilibrium for Chemical Engineers.** John Wiley & Sons, New York, 2002.

PERRY, R. H., GREEN, D. H., MALONEY, J. O. **Perry’s chemical engineer’s handbook.** 7 ed. New York: mcgraw-hill. 1997.

SANDLER, S. I., **Chemical and Engineering Thermodynamics.** John Wiley & Sons, 2nd edition, 1989.

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7. ed. LTC, 2007.

SOLIMO, H. N. **Equilíbrios de Fase**, Curso de Pós-Graduação, PPGEQ, UFRN.

SOUZA, C. P. **Le système Quarternaire Réciproque Co^{++} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{--} , H_2O , Etude a 25°C** . Thèse Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon, France. 1992.

RANGEL, R. **Práticas de Físico-Química**, 3. ed. São Paulo, Ed. Blucher, 2006.

VYGOTSKY, L. S. **Pensamento e linguagem**. 3. ed. São Paulo: Martins Fontes, 1991.

WALAS, S. M. 1985. **Phase Equilibria in Chemical Engeneering**.