Universidade de São Paulo
Instituto de Física e Química de São Carlos
Departamento de Física e Ciência dos Materiais

"Análise Teórica e Experimental
do Enriquecimento Isotópico de
Nitrogênio-15, no Sistema Monóxido de Nitrogênio e Ácido Ní
trico".

Carlos Ducatti

Tese apresentada ao Instituto de
Física e Química de São Carlos ,
USP, para obtenção do título de
Doutor em Ciências "Física Apli-
cada"

Orientador: Prof.Dr.Eiichi Matsui

São Carlos/ 1985

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____

Carlos Ducatti

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 20 DE dezembro DE 1985.

COMISSÃO JULGADORA:

Eiichi Matsui

Dr. Eiichi Matsui

- Orientador

Antonio Aparecido Mozeto

Dr. Antonio Aparecido Mozeto

Robert Lee Zimmerman

Dr. Robert Lee Zimmerman

José Talamoni

Dr. José Talamoni

Bohdan Matvienko

Dr. Bohdan Matvienko

AGRADECIMENTOS

À minha família, à

CLEIRE e à RHANI.

Ao prof. Dr. Eiichi Matsui, IPEN/CNEN/São Paulo, pela orientação, ensinamentos e dedicação.

Ao prof. Dr. Eneas Salati, CENA/USP, pelos ensinamentos e iniciação.

Ao prof. Dr. Attílio Dall'olio, DEN/UFPE, pelos ensinamentos e discussões.

Ao Dr. Reynaldo Luiz Victória, CENA/USP, pelo apoio e cooperação.

Ao Dr. Paulo Cesar Ocheuse Trivelin, CENA/USP, pelo apoio e cooperação.

Ao químico industrial José Aurélio Bonassi, pela cooperação.

À prof.^a Roseli Borghesi Ducatti, pela revisão gramatical.

Ao desenhista Antonio Aparecido Martins, pelas ilustrações.

À secretária Neisa Jovencio Narcizo, pelo trabalho datilográfico.

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura/USP, pela infraestrutura oferecida. Em consignação à Seção de Isótopos Estáveis e Hidrologia/CENA, professores e funcionários, pela colaboração e discussão.

Ao Departamento de Física, IFQSC/USP, professores e colaboradores, pelo ensino.

Ao Departamento de Biofísica, IBBMA/UNESP, professores e funcionários, pelo apoio e estímulo.

À CAPES/PICD e ao CNPq, pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que de uma forma direta ou indireta, auxiliaram neste trabalho.

ÍNDICE

	<i>Página</i>
<i>Lista das ilustrações</i>	<i>i</i>
<i>Lista das tabelas</i>	<i>ii</i>
<i>Resumo e Summary</i>	<i>vi</i>
 CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO, ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO, OBJETIVOS E DESCRIÇÃO GERAL DOS CAPÍTULOS	 1
1.1. <i>Introdução</i>	<i>1</i>
1.2. <i>Organização do trabalho</i>	<i>5</i>
1.3. <i>Objetivos e descrição geral dos capítulos.....</i>	<i>5</i>
 CAPÍTULO II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA EQUIPARTIÇÃO ISOTÓPICA, NA ESTIMATIVA DA CONSTATANTE DE EQUILÍBRIO E DO FATOR DE FRAÇIONAMENTO, EM REAÇÕES DE TROCA ISOTÓPICA	 8
2.1. <i>Introdução e revisão bibliográfica</i>	<i>8</i>
2.2. <i>Razões das funções de partição</i>	<i>14</i>
2.3. <i>Razões das funções de partição para as espécies isotópicas pertencentes à molécula diatômica da fase gasosa</i>	<i>15</i>
2.4. <i>Razões das funções de partição para as espécies isotópicas pertencentes à molécula poliatômica da fase gasosa</i>	<i>16</i>
2.5. <i>Simplificação na razão das funções de partição</i>	<i>18</i>
2.6. <i>Constante de equilíbrio isotópico, fator de fracionamento e funções de partição</i>	<i>26</i>
2.7. <i>Constante de equilíbrio isotópico, envolvendo sistema heterogêneo de fases gasosa e líquida</i>	<i>28</i>
 CAPÍTULO III - ESTIMATIVA DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO E DOS FATORES DE FRAÇIONAMENTO PARA A EQUIPARTIÇÃO DE NITROGÊNIO-15, ENTRE O ÁCIDO NÍTRICO E OS ÓXIDOS DE NITROGÊNIO	 39

3.1. Estimativa da constante de equilíbrio K_g , entre as fases homogêneas gasosas. Resultados, discussão e conclusões	39
3.2. Estimativa da constante de equilíbrio $K_{g,l}$, entre as fases heterogêneas gás-líquido. Resultados, discussão e conclusões	51

CAPÍTULO IV - FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA SEPARAÇÃO ISOTÓPICA EM COLUNA DE CONTRACORRENTE

58

4.1. Introdução e revisão bibliográfica	58
4.2. A equação de transporte isotópico	61
4.3. Coluna de troca isotópica em contracorrente	67
4.4. Número total de placas teóricas, fração molar do isótopo pesado na alimentação e produto e enriquecimento isotópico relativo	74
4.5. Determinação simultânea do número total de placas teóricas, fator de fracionamento e altura equivalente de uma placa teórica	79

CAPÍTULO V - COLUNA DE ENRIQUECIMENTO DE NITROGÊNIO-15 NO ÁCIDO NÍTRICO DA FASE LÍQUIDA, EM CONTRACORRENTE, COM OS ÓXIDOS DE NITROGÊNIO DA FASE GASOSA

82

5.1. Introdução e revisão bibliográfica	82
5.2. Construção e descrição da coluna de contracorrente, para enriquecimento de nitrogênio-15 no sistema NO/HNO ₃ em escala de laboratório	84
5.3. Resultados parciais, discussão e conclusões	92

CAPÍTULO VI - MÉTODO DE PREPARO DE AMOSTRA, PARA ANÁLISE DE NITROGÊNIO-15, POR ESPECTROMETRIA DE MASSA

97

6.1. Introdução e revisão bibliográfica	97
6.2. Método de determinação da concentração em átomo % de ¹⁵ N	98

6.3. Método de redução do ácido nítrico a nitrogênio molecular, para a análise de nitrogênio-15	99
6.4. Resultados e conclusões	102

CAPÍTULO VII - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO FATOR DE FRACIONAMENTO DO SISTEMA NO/HNO₃ E DO NÚMERO TOTAL DE PLACAS TEÓRICAS DA COLUNA DE CONTRACORRENTE

7.1. Introdução	104
7.2. Modelo do balanço de massa para o nitrogênio, na zona do produto coletado, durante o equilíbrio dinâmico isotópico	106
7.3. Resultados	109
7.3.1. Primeiro experimento	109
7.3.2. Segundo experimento	113
7.3.3. Expressões de s versus α , do primeiro e segundo experimentos	122
7.3.4. Terceiro experimento	129
7.3.5. Expressões de s versus α , do terceiro experimento	137
7.4. Discussão e conclusões	143
7.4.1. Balanço de massa de nitrogênio-15	143
7.4.2. Fator de fracionamento experimental do sistema NO/HNO ₃	146
7.4.3. Produção de H ¹⁵ NO ₃ na coluna de troca isotópica	148
7.4.4. Estimativas para altas concentrações em átomo % ¹⁵ N, na nova coluna de troca isotópica NO/HNO ₃	152

CAPÍTULO VIII - MODELO PARA O PROCESSO DE TROCA ISOTÓPICA DE NITROGÊNIO-15, NO SISTEMA NO/HNO₃

8.1. Introdução	157
8.2. Modelo	161
8.3. Fator de fracionamento independente de fase	166

8.4. Resultados, discussão e conclusões	168
---	-----

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	183
----------------------------------	-----

LISTA DAS ILUSTRAÇÕES

	Página
Figura 1 - Célula de contracorrente	61
Figura 2 - Simbolismo adotado na célula de contracorrente	63
Figura 3 - Difusão através da interface líquido-gás	64
Figura 4 - Célula de contracorrente, alimentada por uma vazão L ..	68
Figura 5 - Coluna em cascata	70
Figura 6 - Determinação gráfica do número total de placas teóricas e do fator de fracionamento, nas condições de equilíbrio dinâmico isotópico	81
Figura 7 - Diagrama das principais unidades operacionais, e as principais reações no sistema NO/HNO_3	83
Figura 8 - Coluna em contracorrente, para enriquecimento de nitrogênio-15, em escala de laboratório	85
Figura 9 - Detalhe do arranjo experimental com bomba peristáltica.	89
Figura 10 - Detalhe do arranjo experimental do refluxador secundário	90
Figura 11 - Diagrama geral em blocos, do espectrômetro de massa ...	97
Figura 12 - Diagrama geral em blocos, do método de redução do ácido nítrico a nitrogênio molecular	101
Figura 13 - Entrada modificada do sistema de admissão do espectrômetro de massa	101
Figura 14 - Diagrama da zona de produto coletado	106
Figura 15 - Curvas de s versus α do primeiro e segundo experimentos	128
Figura 16 - Curvas de s versus α do terceiro experimento	142
Figura 17 - Curvas de produção de H^{15}NO_3	151

LISTA DAS TABELAS

	Página
Tabela I.1 - Isótopos de nitrogênio	2
Tabela I.2 - Métodos utilizados para a produção de nitrogênio-15	4
Tabela II.1 - Sumário das funções de partição	12
Tabela II.2 - Valores da função $G(\mu_i^*)$ e das variações relativas de $\Delta G/\Delta \mu_i$, para os diferentes valores de μ_i^*	34
Tabela III.1 - Frequências fundamentais vibracionais, teóricas e observadas, de $H^{14}NO_3$ e $H^{15}NO_3$ na fase gasosa e as razões dos principais momentos de inércia	40
Tabela III.2 - Frequências fundamentais vibracionais, teóricas e observadas, de ^{14}NO , ^{15}NO , $^{14}NO_2$ e $^{15}NO_2$ na fase gasosa e as razões dos principais momentos de inércia..	41
Tabela III.3 - Sumário das razões de funções de partição, para moléculas di e poliatômicas	43
Tabela III.4 - Constantes para as espécies isotópicas de HNO_3 , NO e NO_2	44
Tabela III.5 - Razões das funções de partição, utilizando as frequências fundamentais teóricas	45
Tabela III.6 - Razões das funções de partição, utilizando as frequências fundamentais observadas	46
Tabela III.7 - Regra produto de Teller-Redlick	48
Tabela III.8 - Estimativa da constante de equilíbrio entre as espécies isotópicas de ácido nítrico e óxidos de nitrogênio, para as fases gás-gás	50
Tabela III.9 - Frequências fundamentais vibracionais (frequências internas), de $H^{14}NO_3$ e $H^{15}NO_3$ nas fases gasosa e líquida	54
Tabela III.10 - Razão das pressões de vapor entre $H^{14}NO_3$ e $H^{15}NO_3$..	56

Tabela III.11 - Estimativa da constante de equilíbrio, entre as espécies isotópicas de ácido nítrico e óxidos de nitrogênio, para as fases gás-líquido	57
Tabela V.1 - Parâmetros de colunas em contracorrente	93
Tabela V.2 - Parâmetros obtidos do refluxador secundário, nos equilíbrios dinâmicos isotópicos do terceiro experimento	95
Tabela VI.1 - Amostras de ácido nítrico de concentrações distintas em átomo % de ^{15}N	102
Tabela VII.1 - Dados referentes ao primeiro experimento. Controle de ácido nítrico produto coletado	110
Tabela VII.2 - Dados referentes ao primeiro experimento. Controle de ácido nítrico da alimentação	111
Tabela VII.3 - Amostras de ácido nítrico produto, retiradas durante o equilíbrio dinâmico isotópico, do primeiro experimento	112
Tabela VII.4 - Dados referentes ao segundo experimento. Controle de ácido nítrico produto	114
Tabela VII.5 - Dados referentes ao segundo experimento. Controle de ácido nítrico da alimentação	117
Tabela VII.6 - Amostras de ácido nítrico produto, retiradas durante os equilíbrios dinâmicos isotópicos, do segundo experimento	118
Tabela VII.7 - Vazões médias nos equilíbrios dinâmicos isotópicos, do primeiro e segundo experimentos e os respectivos desvios padrões	123
Tabela VII.8 - Concentrações médias da mistura isotópica, nos equilíbrios dinâmicos isotópicos, do primeiro e segundo experimentos e os respectivos desvios padrões	124

Tabela VII.9 - Produto de razões no primeiro e segundo experimentos	125
Tabela VII.10 - Expressões de s versus α para o primeiro e segundo experimentos	126
Tabela VII.11 - Retas de s versus α do primeiro e segundo experimen- tos	127
Tabela VII.12 - Parâmetros experimentais da coluna de troca isotôpi- ca, do primeiro e segundo experimentos	127
Tabela VII.13 - Dados referentes ao terceiro experimento. Controle de ácido nítrico da alimentação	130
Tabela VII.14 - Dados referentes ao terceiro experimento. Controle de ácido nítrico sub-produto, coletado no refluxador secundário	131
Tabela VII.15 - Amostras de ácido nítrico produto, retiradas durante os equilíbrios dinâmicos isotópicos do terceiro expe- rimento	134
Tabela VII.16 - Vazões médias nos equilíbrios dinâmicos isotópicos do terceiro experimento e os respectivos desvios pa- drões	138
Tabela VII.17 - Concentrações médias da mistura isotópica, nos equi- líbrios dinâmicos isotópicos do terceiro experimento e os respectivos desvios padrões	139
Tabela VII.18 - Produto de razões do terceiro experimento	140
Tabela VII.19 - Expressões de s versus α para o terceiro experimento	141
Tabela VII.20 - Retas de s versus α do terceiro experimento	141
Tabela VII.21 - Parâmetros experimentais da coluna de troca isotôpi- ca, do terceiro experimento	143
Tabela VII.22 - Balanço de massa de nitrogênio-15, referente aos e quilíbrios dinâmicos isotópicos do terceiro experi- mento	145

Tabela VII.23 - Parâmetros experimentais da coluna de troca isotópica, referentes ao primeiro, segundo e terceiro experimentos	147
Tabela VII.24 - Parâmetros experimentais para a produção de $H^{15}NO_3$..	150
Tabela VIII.1 - Fator de fracionamento experimental e a concentração de ácido nítrico à temperatura de $25^{\circ}C$	157
Tabela VIII.2 - Composição da fase gasosa em equilíbrio com a fase líquida de ácido nítrico, à temperatura de $25^{\circ}C$ e à pressão atmosférica	159
Tabela VIII.3 - Fator de fracionamento resultante $\bar{\alpha}$, versus concentração de ácido nítrico, à temperatura de $25^{\circ}C$	169
Tabela VIII.4 - Fator de fracionamento resultante $\bar{\beta}$, versus concentração de ácido nítrico, à temperatura de $25^{\circ}C$	172

RESUMO

O enriquecimento isotópico de nitrogênio-15 por troca química no sistema NO/HNO_3 foi estudado através de duas teorias distintas.

Os fatores de fracionamento isotópicos, obtidos pela teoria de contracorrente e os estimados pela teoria da equipartição isotópica, foram confrontados através de um modelo.

Construiu-se uma coluna de contracorrente, em escala de laboratório, e parâmetros tais como: número de placas teóricas, altura equivalente de uma placa teórica, tipo de enchimento, altura total da coluna, produção de H^{15}NO_3 /semana, obtidos em condições de equilíbrio dinâmico isotópico, foram estudados comparativamente aos da literatura.

SUMMARY

Nitrogen-15 isotope enrichment by chemical exchange in NO/HNO_3 system was studied using two different theories.

The isotope fractionation factors obtained by the countercurrent theory was compared to those estimated by the isotope equipartition theory were confronted through a model.

It was built a column in countercurrent at laboratory scale and parameters such as: number of theoretical plates, height equivalent to a theoretical plate, type of packing, total height of column, production of H^{15}NO_3 /week, obtained under isotope dynamic equilibrium conditions, were studied in comparison to those in the literature.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO, ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO, OBJETIVOS E DESCRIÇÃO GERAL DOS CAPÍTULOS

1.1. Introdução

De uma forma geral, os isótopos de um dado elemento químico, apresentam um comportamento físico-químico similar, principalmente entre os isótopos estáveis.

Entretanto, as eventuais diferenças nas moléculas que diferem na sua composição isotópica, são muito menores que as observáveis entre elementos distintos, mesmo se pertencentes a um grupo químico.

Estas pequenas diferenças de comportamento podem conduzir ao fracionamento isotópico, o qual, pode ser interpretado como a variação das concentrações das várias espécies isotópicas participantes, em diferentes regiões de um sistema físico, sujeito a um determinado processo.

As diferenças de comportamento podem, inclusive, influenciar o conjunto dos níveis energéticos a nível vibracional, rotacional e translacional, quando as espécies isotópicas de um mesmo elemento são comparadas entre si.

Percebe-se que o fator de fracionamento, o fator mensurável, pode ser estudado a nível:- das variações de concentrações das espécies isotópicas, objeto de estudo da Teoria geral da separação isotópica; - das variações dos níveis energéticos, através da Termodinâmica estatística, especificamente, no âmbito da Termodinâmica das reações de troca isotópica.

A determinação do fator de fracionamento, apresenta ainda dois aspectos complementares: o uso próprio do valor e suas correlações, como uma técnica de pesquisa e, conseqüentemente, a análise e a interpretação do problema, ou, a estimativa deste efeito isotópico no problema considerado.

Percebe-se entretanto, da literatura, que ambos os aspectos são utilizados de forma distinta, em separado e raramente são abordados em conjunto.

De uma forma ou de outra, a determinação desse efeito isotópico, como

fonte de informações, é utilizada em vários campos da pesquisa, como instrumento de elevada potencialidade.

Especificamente neste trabalho, os isótopos de interesse são os de nitrogênio, como ilustra a Tabela I.1, e dentre eles, os estáveis de números de massa 14 e 15.

TABELA I.1
ISÓTOPOS DE NITROGÊNIO

Isótopos	Concentração Natural em Átomo %	Tipo de Desintegração	Meia Vida
$^{12}_{7}\text{N}$		β^+	0,011 s
$^{13}_{7}\text{N}$		β^+	9,97 min
$^{14}_{7}\text{N}$	99,63	estável	
$^{15}_{7}\text{N}$	0,37	estável	
$^{16}_{7}\text{N}$		β^-	7,2 s
$^{17}_{7}\text{N}$		$\beta^-, (n)$	4,16 s
$^{18}_{7}\text{N}$		β^-	0,63 s

FONTE: HEATH (1977)

Segundo TRIVELIN et alii (1973), TRIVELIN et alii (1979), o emprego de isótopos estáveis de nitrogênio como traçadores, tanto em estudos com as variações da razão isotópica natural $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, como no uso de compostos químicos de concentrações em átomo % ^{15}N , diferentes das encontradas naturalmente, le

vam vantagem em relação ao uso dos radioativos, uma vez que, a meia vida destes é da ordem de minutos, tornando pouco viável, o emprego dos radioisótopos, principalmente em pesquisas biológicas.

Segundo estes mesmos autores, muito embora o nitrogênio-15 venha sendo empregado como traçador por mais de quarenta anos, o alto preço aquisitivo de compostos químicos enriquecidos ou empobrecidos em ^{15}N , tem-se constituído como um fator limitante, em função dos custos dos processos de separação isotópica, podendo variar conforme o grau de enriquecimento, e também, com o tipo de composto químico desejado.

O nitrogênio-15 tem sido separado e concentrado por uma variedade de métodos, e segundo KRELL (1976), os mais utilizados na produção de altas concentrações em átomo % ^{15}N , são sumarizados na Tabela I.2.

Segundo TAYLOR e SPINDEL (1957), outros métodos, e entre eles, a destilação, difusão gasosa, centrifugação gasosa, eletrólise, eletromagnético, etc., tem sido propostos na separação isotópica de nitrogênio-15.

Normalmente, os sistemas de troca química entre duas fases, líquido e gás, são os mais utilizados em relação aos demais métodos, particularmente devido à rápida troca entre as formas químicas utilizadas.

Especificamente, o sistema de troca isotópica entre solução de ácido nítrico e monóxido de nitrogênio, torna-se o mais atrativo, devido ao seu alto fator de fracionamento, como ilustra a Tabela I.2.

TABELA I.2
MÉTODOS UTILIZADOS PARA A PRODUÇÃO DE NITROGÊNIO-15

Sistemas	Métodos	Fator de Fracionamento	Autores
N_2	Termodifusão	-	CLUSIUS (1950)
N_2	Destilação a baixa temperatura ($-209^{\circ}C$)	1,006	CLUSIUS e MEYER (1953)
NO	Destilação a baixa temperatura ($-156,1^{\circ}C$)	1,030	CLUSIUS e SCHLEICH (1958)
$NH_3 - NH_4R$	Troca iônica	1,026	SPEDDING et alii (1955)
$NH_3 - NH_4^+$	Troca química	1,023	THODE e UREY (1939)
NO - HNO_3	Troca química	1,055	SPINDEL e TAYLOR (1956)
NO-NOCl	Troca química	1,026	YEATIS (1958)
NO-NO(HSO_4)	Troca química	1,033	STIEHL (1961)
NH_3	Fotoquímica	-	AMBARTSUMJAN et alii (1973)
N_2	Absorção contínua ($-195,1^{\circ}C$)	1,016	ZELVENKIJ et alii (1974)

FONTE: KRELL (1976)

STASCHEWSKI (1975), citado por KRELL e JONAS (1977), faz uma análise comparativa entre o sistema de troca química (NO, NO_2)/ HNO_3 a temperatura de $25^{\circ}C$, e o de destilação a baixa temperatura ($-121^{\circ}C$), do monóxido de nitrogênio no sistema NO liq./NO gás.

Estes autores, relatam que o sistema desenvolvido por TAYLOR e SPINDEL (1957), torna-se o mais atraente, em função do alto fator de fracionamento, 1,055 contra 1,027, e também devido ao baixo custo de ácido nítrico produto, por átomo grama de isótopo ^{15}N puro, obtido na concentração de 95 a 99 átomo % ^{15}N .

Paralelamente, esses autores, comentam que, com o apoio de uma indus

tria química de alta infraestrutura no sistema NO/HNO_3 , torna-se possível marcar com ^{15}N , mais de duzentos e cinquenta compostos químicos diferentes.

Como uma citação adicional e atrativa, ABRUDEM et alii (1981), desenvolveram uma unidade experimental a nível de laboratório, consistindo de duas colunas de troca isotópica para a separação simultânea de ^{15}N e ^{18}O , baseando-se no sistema $(\text{NO}, \text{NO}_2)/\text{HNO}_3$ de TAYLOR e SPINDEL (1957).

1.2. Organização do trabalho

Visando a organização, ordenaram-se os diferentes assuntos em capítulos, numerando-os com algarismos romanos.

As equações oriundas dos capítulos, levam a mesma numeração e na sequência destas, utilizou-se da numeração progressiva, com algarismos arábicos.

A mesma disposição foi utilizada nas tabelas. Para a sequência destas, utilizou-se da numeração progressiva, com algarismos arábicos.

As ilustrações foram numeradas em sequência com algarismos arábicos, independentemente dos capítulos.

Para os diferentes assuntos, dispostos em capítulos, citaram-se as referências específicas.

Quando possível, após o desenvolvimento dos assuntos, extraíram-se resultados e conclusões.

1.3. Objetivos e descrição geral dos capítulos

A motivação geral e o interesse maior neste trabalho, residem na implantação de uma unidade experimental do sistema NO/HNO_3 , em coluna de contracorrente, entre o monóxido de nitrogênio gasoso e a solução de ácido nítrico, para a produção de nitrogênio-15, no Centro de Energia Nuclear na Agricultura/USP/Piracicaba.

Paralelamente é objetivo também, iniciar-se nos estudos da determinação teórica e experimental, do fator de fracionamento do sistema NO/HNO_3 , uma vez que da literatura, vários valores, tanto teóricos como experimentais, são

atribuídos a este processo.

Procurar-se-á desenvolver um modelo, para contribuir na compreensão do processo de troca isotópica de nitrogênio-15 no sistema NO/HNO_3 .

Os objetivos específicos, estão correlacionados com a descrição geral de cada capítulo.

Assim, no Capítulo II, o qual se refere aos fundamentos teóricos da equipartição isotópica, procura-se como objetivo, evidenciar os conceitos e as equações necessárias, para a estimativa da constante de equilíbrio e do fator de fracionamento, entre espécies isotópicas, pertencentes a moléculas di e poliatômicas, nas fases homogêneas gás-gás.

Posteriormente, as equações complementares na correção para as fases heterogêneas, gás-líquido, explicitando-as em termos de parâmetros moleculares, principalmente em função das frequências fundamentais vibracionais.

Como aplicação e objetivo destes fundamentos, procura-se estimar no Capítulo III, a constante de equilíbrio e o fator de fracionamento das principais reações de troca isotópica de nitrogênio-15 no sistema NO/HNO_3 , à temperatura de 25°C .

Utilizando-se das constantes moleculares e das frequências vibracionais, teóricas e experimentais, obtidas por diversos autores, foram analisados os valores, através das expressões utilizadas nas razões das funções de partição para $\text{HNO}_3(\ell)/\text{NO}(\text{g})$; $\text{HNO}_3(\ell)/\text{NO}_2(\text{g})$ e $\text{HNO}_3(\ell)/\text{HNO}_3(\text{g})$, nas quais (ℓ) e (g) significam fase líquida e gasosa, respectivamente.

No Capítulo IV, referente aos fundamentos teóricos da separação isotópica em coluna de contracorrente, procura-se como objetivo, dar ênfase aos principais conceitos e definições utilizados, e à principal equação necessária no cálculo simultâneo, do fator de fracionamento e do número total de placas teócas, a partir de parâmetros de alimentação e produto, em condições de equilíbrios isotópicos dinâmicos.

Tendo-se por referência, o sistema original NO/HNO_3 , de TAYLOR e SPINDEL (1957), foi construída com modificações, uma coluna de contracorrente, para a produção em escala de laboratório, de ácido nítrico enriquecido em ^{15}N .

A descrição das principais unidades operacionais dessa coluna, são a

presentadas no Capítulo V. Neste capítulo, constam também, análises comparativas de alguns parâmetros da coluna de troca isotópica, aos da literatura.

O método de redução do ácido nítrico a nitrogênio molecular, para a análise da concentração em átomo % ^{15}N , com precisão da ordem de 1%, por espectrometria de massa, descreve-se no Capítulo VI.

No referido capítulo relata-se também, as modificações efetuadas no método de preparo de amostra, método de Dumas, bem como a alteração introduzida no sistema de entrada de amostra do espectrômetro de massa.

Como aplicação e objetivo dos fundamentos teóricos da separação isotópica em coluna de contracorrente, determina-se no Capítulo VII, o fator de fracionamento do sistema NO/HNO_3 e o número total de placas teóricas da coluna empregada, através de três experimentos.

Neste capítulo, obtiveram-se expressões de número total de placas teóricas versus fator de fracionamento. Através de determinação gráfica, pode-se explicitar simultaneamente, o fator de fracionamento do sistema NO/HNO_3 , e o número total de placas teóricas da coluna, nas condições de trabalho empregadas.

No capítulo VII, focaliza-se também a atenção para o balanço de massa de nitrogênio-15, no sentido de localizar a provável fonte de perdas de ^{15}N no sistema NO/HNO_3 .

Analisa-se também, neste capítulo, a produção de ^{15}N , sob um mesmo intervalo de tempo, através da análise de compromisso, entre a quantidade de produto retirado, e a concentração de ^{15}N obtida.

Através dos parâmetros experimentais da coluna de troca isotópica, e dos fundamentos teóricos da separação isotópica, procura-se estimar a altura de uma nova coluna de contracorrente, para a produção de ácido nítrico, com alta concentração de nitrogênio-15.

Utilizando-se dos princípios fundamentais de ambas as teorias, nas principais reações de troca isotópica de nitrogênio-15 no sistema NO/HNO_3 , e dos fatores de fracionamento, teóricos e experimentais, obtidos por diversos autores, e também neste trabalho, sugere-se como objetivo final, um modelo, para o processo de troca de nitrogênio-15 no sistema utilizado. Este modelo, descreve-se no Capítulo VIII.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA EQUIPARTIÇÃO ISOTÓPICA, NA ESTIMATIVA DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO E DO FATOR DE FRACIONAMENTO, EM REAÇÕES DE TROCA ISOTÓPICA

2.1. *Introdução e revisão bibliográfica*

A teoria do fracionamento dos isótopos estáveis, segundo RICHET et alii (1977), provavelmente iniciou-se com LINDEMANN (1919) e LINDEMANN e ASTON (1919), os quais, aplicaram a termodinâmica estatística, para calcular a diferença da pressão de vapor entre os isótopos de chumbo.

Segundo RICHET et alii (1977), após LINDEMANN (1919), os autores UREY e RITTENBERG (1933), calcularam as constantes de equilíbrio para as reações de troca, envolvendo hidrogênio e deutério, hidrogênio e compostos de halogêneos deuterados.

Segundo RICHET et alii (1977), FARKAS e FARKAS (1934), fizeram o mesmo para a troca de hidrogênio e deutério na água. UREY e GREIFF (1935), realizaram cálculos, envolvendo hidrogênio, lítio, carbono, nitrogênio, oxigênio e halogêneos, admitindo moléculas di e poliatômicas na constante de equilíbrio isotópico.

Destes autores, segundo RICHET et alii (1977), WALDMANN (1943), desenvolveu provavelmente as principais equações convenientes para os cálculos de troca isotópica. BIGELEISEN e MAYER (1947), desenvolveram independentemente as mesmas expressões que WALDMANN, assim como UREY (1947).

Desde então, segundo RICHET et alii (1977), autores de diversas áreas, tem usado as expressões de UREY (1947), ou as de WALDMANN (1943), ou as de BIGELEISEN e MAYER (1947), na estimativa da constante de equilíbrio.

Subentende-se, neste capítulo, que a estimativa da constante de equilíbrio e do fator de fracionamento, em reações de troca isotópica, refere-se à revisão bibliográfica da teoria desenvolvida por UREY e RITTENBERG (1933), UREY e GREIFF (1935), e de uma forma mais simplificada, por BIGELEISEN e MAYER (1947).

Procurar-se-á, como objetivo, conduzir o desenvolvimento das mesmas, para a estimativa da constante de equilíbrio, entre fases homogêneas gás-gás, e posteriormente corrigi-la para fases heterogêneas gás-líquido.

Devido à numerosa simbologia e conceitos empregados na teoria e na simplificação da mesma, abordar-se-ão os tópicos necessários à perfeita compreensão, a fim de evitar a necessidade de recorrer às literaturas originais.

A reação química de troca isotópica é aquela na qual, esquematicamente pode ser representada por uma reação do tipo:

onde x^* e x , são os isótopos pesado e leve do par isotópico tomado em consideração.

A concentração isotópica das espécies Bx^* e Ax^* ou Bx e Ax , segundo JOHNS (1961), difere levemente uma da outra nas condições experimentais de equilíbrio.

Métodos de troca química para a separação isotópica, fazem uso destas pequenas diferenças de concentração no equilíbrio. Estes métodos, tem mostrado serem os mais satisfatórios na separação dos isótopos para a maioria dos elementos leves.

A constante de equilíbrio da reação II.1, obtida experimentalmente, segundo JOHNS (1961), difere da obtida pela teoria da equipartição isotópica e, quanto mais as espécies isotópicas se aproximarem de um gás ideal, mais próximas as constantes, teórica e experimental, estarão entre si.

Segundo UREY e GREIFF (1935), BIGELEISEN e MAYER (1947), a estimativa do cálculo da constante de equilíbrio entre fases homogêneas gás-gás, utilizando-se da equipartição de energia nas espécies isotópicas da reação II.1, expressa-se por:

$$K_g = \frac{\prod Q \text{ produtos}}{\prod Q \text{ reagentes}} \quad (II.2)$$

Na expressão II.2, Π é o produto das funções de partição Q 's, as quais serão detalhadas oportunamente, e K_g é a constante de equilíbrio entre as espécies isotópicas envolvidas, pertencentes às fases gasosas.

O cálculo das funções de partição dos produtos e dos reagentes, permite então o cálculo da constante de equilíbrio. Tem-se para a reação II.1, que:

$$K_g = \frac{Q(Ax^*)Q(Bx)}{Q(Ax)Q(Bx^*)} = \frac{Q(Ax^*)/Q(Ax)}{Q(Bx^*)/Q(Bx)} \quad (\text{II.3})$$

O fator^(§) de fracionamento α da expressão II.1, o qual está intimamente correlacionado com a constante de equilíbrio, será detalhado oportunamente.

De uma forma geral, segundo PIERCE (1968), a energia total ϵ_i adquirida por uma molécula no equilíbrio térmico, reflete a contribuição: da energia translacional ϵ_t ; da energia rotacional ϵ_r ; da energia vibracional ϵ_v ; da energia de excitação eletrônica ϵ_e ; e da energia do spin nuclear ϵ_n .

A energia total ϵ_i em primeira aproximação, pode ser representada como uma simples soma de todas estas formas de energia.

$$\epsilon_i = \epsilon_t + \epsilon_r + \epsilon_v + \epsilon_e + \epsilon_n. \quad (\text{II.4})$$

Desde que uma espécie molecular apresente um conjunto particular de estados de energia ϵ_i , a função da distribuição destes estados de energia na molécula, pode ser expressa pela função de partição total $Q = \sum_i g_i \exp(-\epsilon_i/kT)$, na qual g_i , é a degenerescência de ϵ_i ou o fator estatístico, que indica a coalescência de dois ou mais níveis de energia em um; k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

Assim sendo, pode-se escrever que:

$$Q = \sum_i g_i \exp(-\epsilon_t/kT) \exp(-\epsilon_r/kT) \exp(-\epsilon_v/kT) \exp(-\epsilon_e/kT) \exp(\epsilon_n/kT) \quad (\text{II.5})$$

(§) As definições de fator de fracionamento α , e do enriquecimento relativo ϵ , estão explícitas no Capítulo IV e em 2.6.

ou de uma forma simplificada:

$$Q = Q_t Q_r Q_v Q_e Q_n \quad (II.6)$$

Na expressão II.6, Q_t , Q_r , Q_v , Q_e e Q_n , respectivamente, referem-se às funções de partição translacional, rotacional, vibracional, eletrônica e nuclear, e o índice i na somatória da expressão II.5, é somente artificial.

PIERCE (1968), demonstra todas as funções de partição necessárias, as quais estão explícitas na Tabela II.1, inclusive para as moléculas monoatômicas, diatômicas e poliatômicas, uma vez que a reação de troca isotópica, expressão II.1, não se restringe somente a moléculas diatômicas.

Segundo BARROW (1962), normalmente, a frequência vibracional da molécula ou da espécie isotópica, expressa-se na literatura em recíproco do centímetro, cm^{-1} , por razões históricas e por ser uma unidade conveniente para a espectroscopia. Na realidade, esta unidade refere-se ao número de onda, simbolizada por ν ou ω , e difere da frequência vibracional ν pelo fator da velocidade da luz c , através da relação $\nu = c/\lambda = \omega c$, na qual λ é o comprimento de onda e $\omega = 1/\lambda$ é o número de onda.

Para efeito de coerência com a literatura, designa-se neste trabalho, de ω a frequência vibracional em cm^{-1} , e todas as constantes e termos da Tabela II.1, expressar-se-ão no sistema CGS.

Por outro lado, segundo BARROW (1962), se três coordenadas são usadas para descrever uma molécula com n átomos, haverá um total de $3n$ coordenadas necessárias à descrição do conjunto dos n átomos. Cada uma das $3n$ coordenadas representa um grau de liberdade do sistema.

Se a molécula é linear, segundo BARROW (1962), a rotação molecular pode ocorrer somente sobre os dois eixos que cortam perpendicularmente os eixos moleculares. Para tais moléculas, as três translações totais, as quais correspondem a três graus de liberdade, e as duas rotações totais, as quais correspondem a dois graus de liberdade, serão subtraídos dos $3n$ graus de liberdade totais, e restam $(3n - 5)$ graus de liberdade, os quais são atribuídos aos modos vibracionais da molécula linear.

Se três graus de liberdade translacionais e três graus de liberdade ro-
tacionais, são necessários para uma molécula não linear, haverá então segundo
BARROW (1962), um total de (3n-6) graus de liberdade restantes, os quais, são
atribuídos aos modos vibracionais da molécula não linear.

TABELA II.1
SUMÁRIO DAS FUNÇÕES DE PARTIÇÃO

Função de Partição	Monoatômica	Diatômica	Poliatômica
Qt	$V(\frac{2\pi mkT}{h^2})^{3/2}$	$V(\frac{2\pi mkT}{h^2})^{3/2}$	$V(\frac{2\pi mkT}{h^2})^{3/2}$
Qr		$\frac{T}{\sigma \Theta_r}$	$\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma(\Theta_{r_a} \Theta_{r_b} \Theta_{r_c})^{1/2}} T^{3/2}$
Qv		$\frac{e^{-\Theta_v/2T}}{1 - e^{-\Theta_v/T}}$	$\prod_i \frac{e^{-\Theta_{v_i}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{v_i}/T}}$
Qe	$\sum_{i=0} g_i e^{-\epsilon_i/kT}$	$\sum_{i=0} g_i e^{-\epsilon_i/kT}$	$\sum_{i=0} g_i e^{-\epsilon_i/kT}$
Qn	$\sum_{i=0} g_i e^{-\epsilon_i/kT} \approx g_{n_0}$	$\sum_{i=0} g_i e^{-\epsilon_i/kT} \approx g_{n_0}$	$\sum_{i=0} g_i e^{-\epsilon_i/kT} \approx g_{n_0}$

$$\Theta_r = h^2 / 8\pi^2 I k$$

$$\Theta_{r_i} = h^2 / 8\pi^2 k I_i$$

$$i = a, b, c$$

$$\Theta_{v_i} = h\nu_i / k$$

$$\Theta_{v_i} = h\nu_i / k$$

σ = número de simetria, o qual depende de cada estrutura molecular.
 $\sigma = 1$ (heteronuclear) ; 2 (homonuclear)

A simbologia da Tabela II.1, significa:

Q_t , Q_r , Q_v , Q_e , Q_n = respectivamente, funções de partição translacional, rotacional, vibracional, eletrônica e nuclear.

V = volume molar.

m = peso molecular.

k = constante de Boltzmann.

T = temperatura absoluta.

h = constante de Planck.

Θ_r = temperatura característica de rotação para a molécula diatômica.

σ = número de simetria; fator que indica a medida do número de posições i d $\bar{e}$ nticas, às quais a molécula pode assumir quando roda 360° , através de cada eixo de simetria.

I = momento de in $\bar{e}$ rcia para a molécula diatômica.

Θ_{r_i} = temperatura característica de rotação para a molécula poliatômica; três temperaturas de rotação: Θ_{r_a} , Θ_{r_b} , Θ_{r_c} .

I_i = momento de in $\bar{e}$ rcia para a molécula poliatômica; três momentos de in $\bar{e}$ rcia: I_a , I_b , I_c .

Θ_v = temperatura característica de vibração.

ν_i = i-ésima frequência vibracional.

Π_i = produto tomado sobre os graus de liberdade vibracionais: para a molécula com n átomos, há $(3n)$ graus de liberdade; para a molécula linear há $(3n - 5)$ graus de liberdade vibracionais, enquanto que, para a molécula não linear, há $(3n - 6)$ graus de liberdade vibracionais.

ϵ_i = nível de energia eletrônica; nível de energia nuclear.

g_i = degenerescência do nível de energia eletrônica; degenerescência do n $\bar{i}$ vel de energia nuclear.

g_{n_0} = degenerescência do estado fundamental nuclear.

2.2. Razões das funções de partição

Desde que a constante de equilíbrio é uma razão entre as razões das funções de partição, tem-se para um determinado par de espécies moleculares isotópicas a seguinte relação:

$$\frac{Q(Ax^*)}{Q(Ax)} = \frac{Q^{*t} Q^{*r} Q^{*v} Q^{*e} Q^{*n}}{Q_t Q_r Q_v Q_e Q_n} \quad (II.7)$$

Para a metodologia de cálculo, assume-se que na avaliação da razão das funções de partição total, $Q(Ax^*)/Q(Ax)$ segundo UREY e GREIFF (1935), BIGELEISEN e MAYER (1947) e BIGELEISEN (1961), em primeira aproximação, toma-se somente o produto das razões das funções de partição translacional, rotacional e vibracional.

Segundo estes autores, a razão dos termos eletrônico e nuclear, na razão da função de partição total são considerados desprezíveis para o par isotópico levado em consideração na expressão II.7.

Com a exclusão dos termos eletrônico e nuclear, o cálculo da constante de equilíbrio se reduz ao cálculo da razão das funções de partição translacional, rotacional e vibracional dos produtos e reagentes. Em determinações mais acuradas, os componentes vibracionais e rotacionais devem levar em consideração, a anarmonicidade das vibrações e os efeitos associados das interações vibração-rotação.

Segundo estes mesmos autores, as informações necessárias adicionais para tais cálculos, restringem-se somente a poucas moléculas, e algumas de suas espécies isotópicas.

O cálculo da constante de equilíbrio para a maior parte dos elementos, emprega em sua estrutura molecular, o modelo simplificado dos movimentos translacionais, rotacionais e vibracionais.

O modelo mais simples e o mais aceito, o oscilador harmônico para o

modelo do rotor rígido, despreza na simplificação as correções acima citadas, e segundo os autores supra, os componentes translacionais, rotacionais e vibracionais, oferecem uma excelente aproximação na determinação da constante de equilíbrio, ainda que, as moléculas reais, obedeçam ao modelo do oscilador anarmônico e rotor não rígido.

Dessa forma, a expressão II.7 se reduz a:

$$\frac{Q(Ax^*)}{Q(Ax)} = \frac{Q^*t \ Q^*r \ Q^*v}{Q_t \ Q_r \ Q_v} \quad (II.8)$$

O cálculo da constante de equilíbrio não requer necessariamente a determinação individual das funções de partição para cada espécie isotópica em particular. Torna-se mais racional, a avaliação da razão das funções de partição para cada par de espécie isotópica, pertencente a uma mesma molécula.

A razão $Q(Ax^*)/Q(Ax)$ na expressão II.8, para efeito de simplicidade, será atribuída hipoteticamente à razão das funções de partição de moléculas diatômicas ou poliatômicas indistintamente, e que contenham somente um átomo x por molécula. Para um simbolismo mais compacto, esta razão será designada como Q_{Ax^*} / Q_{Ax} .

2.3. Razões das funções de partição para as espécies isotópicas pertencentes à molécula diatômica da fase gasosa

Com o uso da Tabela II.1, tem-se:

Para a razão da função de partição translacional;

$$\frac{Q^*t}{Q_t} = \frac{V^*(2\pi m^*kT)^{3/2} / h^3}{V (2\pi mkT)^{3/2} / h^3} = \left(\frac{m^*}{m}\right)^{3/2} \quad (II.9)$$

Para a razão da função de partição rotacional;

$$\frac{Q^*r}{Q_r} = \frac{T / \sigma^* \Theta^*r}{T / \sigma \Theta r} = \frac{\sigma \Theta r}{\sigma^* \Theta^*r}$$

Como $\Theta_r = h^2 / 8\pi^2 I k$ e $\Theta^*_r = h^2 / 8\pi^2 I^* k$, tem-se que:

$$\frac{Q^*_r}{Q_r} = \frac{\sigma}{\sigma^*} \left(\frac{I^*}{I} \right) \quad (II.10)$$

Para a razão da função de partição vibracional;

$$\frac{Q^*_v}{Q_v} = \frac{\exp(-\Theta^*_v / 2T) / 1 - \exp(-\Theta^*_v / T)}{\exp(-\Theta_v / 2T) / 1 - \exp(-\Theta_v / T)}$$

Como $\Theta_v = h\nu_i / k = hc\omega_i / k$ e $\Theta^*_v = h\nu_i^* / k = hc\omega_i^* / k$, tem-se que:

$$\frac{Q^*_v}{Q_v} = \exp \left[- \frac{hc}{2kT} (\omega_i^* - \omega_i) \right] \frac{1 - \exp(-hc\omega_i / kT)}{1 - \exp(-hc\omega_i^* / kT)} \quad (II.11)$$

Substituindo II.9, II.10 e II.11 em II.8, obtêm-se para a razão das funções de partição da molécula diatômica, a seguinte expressão:

$$\frac{Q_{Ax^*}}{Q_{Ax}} = \frac{\sigma}{\sigma^*} \left(\frac{I^*}{I} \right) \left(\frac{m^*}{m} \right)^{3/2} \exp \left[- \frac{hc}{2kT} (\omega_i^* - \omega_i) \right] \frac{1 - \exp(-hc\omega_i / kT)}{1 - \exp(-hc\omega_i^* / kT)} \quad (II.12)$$

2.4. Razões das funções de partição para as espécies isotópicas pertencentes à molécula poliatômica da fase gasosa

Por intermédio da Tabela II.1, tem-se:

Para a razão da função de partição translacional;

$$\frac{Q^*_t}{Q_t} = \frac{V^* (2\pi m^* kT)^{3/2} / h^3}{V (2\pi m kT)^{3/2} / h^3} = \left(\frac{m^*}{m} \right)^{3/2} \quad (II.13)$$

Para a razão da função de partição rotacional;

$$\frac{Q^*_{\text{r}}}{Q_{\text{r}}} = \frac{\sqrt{\pi} T^{3/2} / \sigma^* (\theta^*_{\text{r}_a} \theta^*_{\text{r}_b} \theta^*_{\text{r}_c})^{1/2}}{\sqrt{\pi} T^{3/2} / \sigma (\theta_{\text{r}_a} \theta_{\text{r}_b} \theta_{\text{r}_c})^{1/2}}$$

Como $\theta_{\text{r}_i} = h^2 / 8\pi^2 k I_i$; $i = a, b, c$ e $\theta^*_{\text{r}_i} = h^2 / 8\pi^2 k I_i^*$, tem-se que:

$$\frac{Q^*_{\text{r}}}{Q_{\text{r}}} = \frac{\sigma}{\sigma^*} \left(\frac{I^*_a I^*_b I^*_c}{I_a I_b I_c} \right)^{1/2} \quad (\text{II.14})$$

Para a razão da função de partição vibracional;

$$\frac{Q^*_{\text{v}}}{Q_{\text{v}}} = \frac{\prod_i \left[\exp(-\theta^*_{\text{v}_i} / 2T) \right]}{\prod_i \left[\exp(-\theta_{\text{v}_i} / 2T) \right]} \frac{\left[1 - \exp(-\theta^*_{\text{v}_i} / T) \right]}{\left[1 - \exp(-\theta_{\text{v}_i} / T) \right]}$$

Pode-se escrever também que:

$$\frac{Q^*_{\text{v}}}{Q_{\text{v}}} = \prod_i \left[\exp - (\theta^*_{\text{v}_i} - \theta_{\text{v}_i}) / 2T \right] \prod_i \frac{1 - \exp(-\theta_{\text{v}_i} / T)}{1 - \exp(-\theta^*_{\text{v}_i} / T)}$$

Como $\theta^*_{\text{v}_i} = h\nu^*_i / k = hc\omega^*_i / k$, e $\theta_{\text{v}_i} = hc\omega_i / k$, tem-se que:

$$\frac{Q^*_{\text{v}}}{Q_{\text{v}}} = \exp \left[(\omega_1 - \omega^*_1) \frac{hc}{2kT} + \dots \right] \prod_i \frac{1 - \exp(-hc\omega_i / kT)}{1 - \exp(-hc\omega^*_i / kT)}$$

Assim sendo, pode-se escrever:

$$\frac{Q^*_{\text{v}}}{Q_{\text{v}}} = \exp \left[-(\sum_i \omega^*_i - \sum_i \omega_i) \frac{hc}{2kT} \right] \prod_i \frac{1 - \exp(-hc\omega_i / kT)}{1 - \exp(-hc\omega^*_i / kT)} \quad (\text{II.15})$$

Substituindo II.13, II.14 e II.15 em II.8, obtêm-se:

$$\frac{Q_{Ax^*}}{Q_{Ax}} = \frac{\sigma}{\sigma^*} \left(\frac{I^*a}{I_a} \frac{I^*b}{I_b} \frac{I^*c}{I_c} \right)^{1/2} \left(\frac{m^*}{m} \right)^{3/2} \exp \left[-(\Sigma_i \omega_i^* - \Sigma_i \omega_i) \frac{hc}{2kT} \right] \cdot$$

$$\cdot \Pi_i \frac{1 - \exp(-hc\omega_i/kT)}{1 - \exp(-hc\omega_i^*/kT)} \quad (II.16)$$

Razões semelhantes às expressões II.12 e II.16, são válidas para Q_{Bx^*} / Q_{Bx} . Note-se entretanto, que estas razões das funções de partição para moléculas di e poliatômicas foram desenvolvidas inicialmente por UREY e GREIFF (1935), UREY (1947), e apresentam a ressalva de que, não são válidas para as moléculas de hidrogênio, e referem-se exclusivamente a espécies moleculares isotópicas pertencentes à fase gasosa.

2.5. Simplificação na razão das funções de partição

A razão das funções de partição para um determinado par de espécies i isotópicas pertencentes a uma determinada molécula diatômica (expressão II.12) ou poliatômica (expressão II.16), concernente à fase gasosa, expressam-se também, respectivamente por:

$$\frac{Q_{Ax^*}}{Q_{Ax}} = \frac{\sigma}{\sigma^*} \left(\frac{I^*}{I} \right) \left(\frac{m^*}{m} \right)^{3/2} \exp \left[-\left(\frac{\mu_i^*}{2} - \frac{\mu_i}{2} \right) \right] \frac{1 - \exp(-\mu_i)}{1 - \exp(-\mu_i^*)}$$

(II.17)

para moléculas diatômicas e,

$$\frac{Q_{Ax^*}}{Q_{Ax}} = \frac{\sigma}{\sigma^*} \left(\frac{I^*a}{I_a} \frac{I^*b}{I_b} \frac{I^*c}{I_c} \right)^{1/2} \left(\frac{m^*}{m} \right)^{3/2} \exp \left[-(\Sigma_i \mu_i^* / 2 - \Sigma_i \mu_i / 2) \right] \cdot$$

$$\cdot \Pi_i \frac{1 - \exp(-\mu_i)}{1 - \exp(-\mu_i^*)} \quad (II.18)$$

para as moléculas poliatômicas.

Nestas expressões, $\mu_i = hc\omega_i/kT$ e $\mu_i^* = hc\omega_i^*/kT$, denominam-se frequências vibracionais reduzidas das espécies isotópicas leve e pesada (*), e ω_i e ω_i^* , são as frequências vibracionais características das espécies isotópicas, expressas em cm^{-1} , segundo BIGELEISEN e MAYER (1947).

A avaliação destas razões de funções de partição depende, além do conhecimento prévio das frequências vibracionais características de cada espécie isotópica, do conhecimento dos pesos moleculares, dos fatores de simetria e também, dos principais momentos de inércia, os quais, podem ser avaliados através do conhecimento da estrutura da molécula.

Uma alternativa na avaliação das razões das funções de partição sem o conhecimento prévio dos momentos de inércia, segundo os mesmos autores, fundamenta-se na regra produto de Teller-Redlich da espectroscopia, a qual, correlaciona o produto das frequências vibracionais de qualquer par de moléculas isotópicas com os seus respectivos momentos de inércia principais, através da seguinte expressão:

$$\left(\frac{I^*a}{Ia} \frac{I^*b}{Ib} \frac{I^*c}{Ic} \right)^{1/2} \left(\frac{m^*}{m} \right)^{3/2} \left(\frac{M}{M^*} \right)^{3/2} \prod_i \left(\frac{\mu_i}{\mu_i^*} \right) = 1 \quad (\text{II.19})$$

Na expressão II.19, M e M^* , referem-se às massas dos átomos isotópicos das respectivas espécies isotópicas, e as demais simbologia são as usuais.

Substituindo II.19 em II.18, obtém-se:

$$\frac{Q_{Ax^*}}{Q_{Ax}} = \frac{\sigma}{\sigma^*} \prod_i \left(\frac{\mu_i^*}{\mu_i} \right) \left(\frac{M^*}{M} \right)^{3/2} \exp \left[-(\sum_i \mu_i^* / 2 - \sum_i \mu_i / 2) \right] \prod_i \frac{1 - \exp(-\mu_i)}{1 - \exp(-\mu_i^*)} \quad (\text{II.20})$$

O objetivo final da teoria da equipartição isotópica, refere-se à estimativa da constante de equilíbrio entre as espécies participantes da reação de troca isotópica, expressa por $K = (Q_{Ax^*} / Q_{Ax}) / (Q_{Bx^*} / Q_{Bx})$.

Assim sendo, o termo $(M^*/M)^{3/2}$ torna-se comum a ambas razões, no denominador e numerador, uma vez que, refere-se às massas dos respectivos isotópos,

pesado e leve, e conseqüentemente elas se cancelarão quando da determinação do valor de K.

Portanto, "a priori", esta razão será omitida da expressão II.20, sem prejuízo do desenvolvimento. Assim sendo, a expressão II.20 torna-se:

$$\frac{Q'Ax^*}{Q'Ax} = \frac{\sigma}{\sigma^*} \prod_i \left(\frac{\mu_i^*}{\mu_i} \right) \exp \left[- \left(\sum_i \mu_i^* / 2 - \sum_i \mu_i / 2 \right) \right] \prod_i \frac{1 - \exp(-\mu_i)}{1 - \exp(-\mu_i^*)} \quad (II.21)$$

Na expressão II.21, o símbolo linha ('), subentende que a razão $(M^*/M)^{3/2}$ foi omitida.

Esta expressão, correlaciona a razão das funções de partição das espécies moleculares isotópicas com as suas respectivas frequências vibracionais reduzidas e os seus números de simetria. Como $\exp(\sum_i \mu_i) = \prod_i \exp(\mu_i)$, pode-se escrever:

$$\frac{\sigma^*}{\sigma} fA = \prod_i \left[\frac{\mu_i^*}{\mu_i} \frac{\exp(-\mu_i^* / 2)}{\exp(-\mu_i / 2)} \frac{1 - \exp(-\mu_i)}{1 - \exp(-\mu_i^*)} \right] \quad (II.22)$$

para a qual $Q'Ax^* / Q'Ax = fA$.

Desde que os números de simetria não podem por si sô, conduzir a qual quer enriquecimento isotópico e segundo BIGELEISEN e MAYER (1947), σ e σ^* , representam um fator relativo, transporta-se os mesmos para o lado esquerdo da expressão II.21, como pode ser visto na expressão II.22.

Assim sendo, BIGELEISEN e MAYER (1947), denominam $(\sigma^*/\sigma)fA$, de função de partição reduzida.

Semelhantes considerações, são válidas na avaliação das funções de partição se a razão $Q'Bx^* / Q'Bx$, simbolizada por $(\sigma^*/\sigma)fB$, referir-se à molécula di ou poliatômica.

Como o modelo inicialmente proposto refere-se ao oscilador harmônico, verifica-se que a substituição isotópica, altera a frequência vibracional da molécula.

Admita-se por um instante, que a molécula em questão, seja uma diatômica

ca, sujeita a $\omega_i^2 m_i = \text{cte}$, onde m_i refere-se à massa reduzida.

Percebe-se que, para $m_i^* > m_i$, implica que $\omega_i > \omega_i^*$. Desde que $\mu_i = hc\omega_i/kT$, nota-se que $\mu_i > \mu_i^*$.

Pode-se então, simplificar a expressão II.22, admitindo-se que $\omega_i = \omega_i^* + \Delta\omega_i$, ou que $\mu_i = \mu_i^* + \Delta\mu_i$, onde Δ representa o pequeno acréscimo na frequência vibracional, e é sempre um valor positivo: $\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^* > 0$ e $\Delta\omega_i = \omega_i - \omega_i^* > 0$.

Para todos os elementos, com exceção do hidrogênio, os acréscimos $\Delta\mu_i$ e $\Delta\omega_i$, e os seus acréscimos relativos $\Delta\mu_i/\mu_i^*$ e $\Delta\omega_i/\omega_i^*$, são extremamente pequenos: $\Delta\mu_i \ll 1$, da ordem de 0,001 a 0,01 segundo ROGINSKY (1956), de modo que torna-se possível trocar μ_i por $\mu_i^* + \Delta\mu_i$ na expressão II.22, ou seja:

$$\sigma^*/\sigma_{fA} = \Pi_i \left[\frac{\mu_i^*}{\mu_i^* + \Delta\mu_i} \cdot \frac{\exp(-\mu_i^*/2)}{\exp[-(\mu_i^* + \Delta\mu_i)/2]} \cdot \frac{1 - \exp[-(\mu_i^* + \Delta\mu_i)]}{1 - \exp(-\mu_i^*)} \right] \quad (\text{II.23})$$

O produto dos três termos da expressão II.23, pode ser analisado e simplificado separadamente.

O primeiro fator da expressão II.23, pode ser simplificada pela função $1/(1+r) = 1 - r + r^2 - r^3 + \dots$

Assim sendo, tem-se que:

$$\frac{\mu_i^*}{\mu_i^* + \Delta\mu_i} = \frac{1}{1 + \Delta\mu_i/\mu_i^*} = \frac{1}{1+r} \quad ; \quad \text{onde } r = \Delta\mu_i/\mu_i^*$$

$$\frac{\mu_i^*}{\mu_i^* + \Delta\mu_i} = 1 - \Delta\mu_i/\mu_i^* + (\Delta\mu_i/\mu_i^*)^2 - (\Delta\mu_i/\mu_i^*)^3 + \dots$$

Desde que $\frac{\Delta\mu_i}{\mu_i^*} \ll 1$, os termos de ordem superior da série podem ser desprezados, de modo que, o primeiro fator da expressão II.23, torna-se:

$$\frac{\mu_i^*}{\mu_i^* + \Delta\mu_i} \approx 1 - \Delta\mu_i/\mu_i^* \quad (\text{II.24})$$

O segundo fator da expressão II.23, pode ser simplificado pela função:

$$\exp(x) = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

Assim sendo, tem-se que:

$$\frac{\exp(-\mu_i^*/2)}{\exp[-(\mu_i^* + \Delta\mu_i)/2]} = \exp(\Delta\mu_i/2) = 1 + \frac{\Delta\mu_i}{2} + \frac{(\Delta\mu_i)^2}{8} + \frac{(\Delta\mu_i)^3}{48} + \dots$$

Desde que $\Delta\mu_i \ll 1$, os termos de ordem superior nesta expressão, $(\Delta\mu_i)^n$, podem ser desprezados, de modo que:

$$\frac{\exp(-\mu_i^*/2)}{\exp[-(\mu_i^* + \Delta\mu_i)/2]} \approx 1 + \Delta\mu_i/2 \quad (\text{II.25})$$

O terceiro fator da expressão II.23, pode ser multiplicado por $\exp(\mu_i^*) / \exp(\mu_i^*)$, de modo que:

$$\frac{1 - \exp[-(\mu_i^* + \Delta\mu_i)]}{1 - \exp(-\mu_i^*)} = \frac{\exp(\mu_i^*) - \exp(-\Delta\mu_i)}{\exp(\mu_i^*) - 1}$$

Como $\exp(-\Delta\mu_i) \approx 1 - \Delta\mu_i$, pode-se escrever que:

$$\frac{1 - \exp[-(\mu_i^* + \Delta\mu_i)]}{1 - \exp(-\mu_i^*)} \approx 1 + \Delta\mu_i / \left[\exp(\mu_i^*) - 1 \right] \quad (\text{II.26})$$

Substituindo II.24, II.25 e II.26 em II.23, obtêm-se:

$$\sigma^*/\sigma \quad fA \approx \prod_i \left[\left(1 - \frac{\Delta\mu_i}{\mu_i^*}\right) \left(1 + \frac{\Delta\mu_i}{2}\right) \left(1 + \frac{\Delta\mu_i}{\exp(\mu_i^*) - 1}\right) \right] \quad (\text{II.27})$$

Procedendo à multiplicação dos termos simplificados e desprezando os termos de ordem superior em $\Delta\mu_i$, pode-se escrever:

$$\sigma^*/\sigma \quad fA \approx \prod_i \left\{ 1 + \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{\mu_i^*} + \frac{1}{\exp(\mu_i^*) - 1} \right] \Delta\mu_i \right\} \quad (\text{II.27a})$$

Verifica-se também, que o produto dos i -termos na expressão II.27a, transforma o produto $\prod_i$ em uma soma Σ_i , desde que os termos que contenham potências e produtos de $\Delta\mu_i$ sejam rejeitados. Assim sendo, a expressão II.27a, torna-se:

$$\begin{aligned} \sigma^*/\sigma \quad fA \approx & 1 + \frac{\Delta\mu_1}{2} + \frac{\Delta\mu_2}{2} + \dots - \frac{\Delta\mu_1}{\mu_1^*} - \frac{\Delta\mu_2}{\mu_2^*} - \dots + \frac{\Delta\mu_1}{\exp(\mu_1^*) - 1} \\ & + \frac{\Delta\mu_2}{\exp(\mu_2^*) - 1} + \dots \end{aligned}$$

De uma forma compacta, obtêm-se:

$$\sigma^*/\sigma \quad fA \approx 1 + \Sigma_i \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{\mu_i^*} + \frac{1}{\exp(\mu_i^*) - 1} \right] \Delta\mu_i$$

ou também:

$$\sigma^*/\sigma \quad fA \approx 1 + \Sigma_i G(\mu_i^*) \Delta\mu_i \quad (\text{II.28})$$

Na expressão II.28, identifica-se:

$$G(\mu_i^*) = \frac{1}{2} - \frac{1}{\mu_i^*} + \frac{1}{\exp(\mu_i^*) - 1}$$

$$e; \quad \Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^*; \quad \mu_i^* = hc\omega_i^*/kT; \quad \mu_i = hc\omega_i/kT$$

Note-se entretanto, que a função de partição reduzida, expressão II.28, foi desenvolvida inicialmente por BIGELEISEN e MAYER (1947), os quais também tabelaram os valores da função $G(\mu_i^*)$; de $\mu_i^* = 0,00$ a $25,00$, explícitos na Tabela II.2.

A Tabela II.2, acha-se em apenso no final deste capítulo.

A função de partição reduzida, expressão II.28, simplificada em função das frequências vibracionais reduzidas das espécies isotópicas, pesadas (μ_i^*) e leves (μ_i), formam o conjunto de equações básicas aproximadas, para o cálculo da constante de equilíbrio, em reações de troca isotópica pertencentes à fase gasosa, com exceção, das espécies moleculares isotópicas de hidrogênio.

Para o cálculo da razão Q_{Ax^*} / Q_{Ax} , simbolizada na simplificação da função de partição reduzida $\sigma^*/\sigma fA$, deve-se multiplicar o produto final da expressão II.28, pela razão das massas dos isótopos considerados, $(M^*/M)^{3/2}$, uma vez que, esta razão foi omitida na expressão II.21.

A determinação da magnitude do efeito isotópico no equilíbrio, utilizando-se das funções de partição, torna-se importante na avaliação da distribuição dos isótopos entre as espécies moleculares isotópicas participantes.

Segundo ROGINSKY (1956), esta teoria da equipartição estatística dos isótopos, leva a obter um valor limite teórico máximo da constante de equilíbrio, para qualquer reação de troca isotópica, sendo maior ou igual à constante de equilíbrio obtido para a mesma reação de troca isotópica avaliada na prática, isto é, $K_{\text{teórico}} \geq K_{\text{experimental}}$, na mesma temperatura de reação, em concordância com as considerações iniciais de JOHNS (1961).

A simplificação proposta por BIGELEISEN e MAYER (1947), expressão II.28, não é a única a ser usada nos cálculos do fator de fracionamento, ou da constante de equilíbrio.

Existem outras aproximações propostas na literatura, e entre elas, BIGELEISEN (1957), BIGELEISEN (1961), consideram os termos $\Delta\mu_i$ de ordem superiores no desenvolvimento da expressão II.27.

Estes autores obtiveram:

$$\ln (\sigma^*/\sigma) fA = \sum_i^{3n-6} G(\mu_i^*) \Delta\mu_i + \frac{1}{2} \frac{\partial G(\mu_i^*)}{\partial \mu_i^*} (\Delta\mu_i)^2 + \dots$$

na qual, o coeficiente de $(\Delta\mu_i)^2$ expressa-se por:

$$S(\mu_i^*) = \mu_i^* \frac{\partial G(\mu_i^*)}{\partial \mu_i^*} = \left[\frac{1}{\mu_i^*} - \frac{\mu_i^* \exp(\mu_i^*)}{(\exp \mu_i^* - 1)^2} \right]$$

ou que:

$$\ln (\sigma^*/\sigma) fA = \sum_i^{3n-6} \left(1 + \frac{S(\mu_i^*) \Delta\mu_i}{2\mu_i^* G(\mu_i^*)} + \dots \right) G(\mu_i^*) \Delta\mu_i$$

O termo $S(\mu_i^*) \Delta\mu_i / 2 \mu_i^* G(\mu_i^*)$ é da ordem de 10^{-2} , e este termo, bem como os termos de $\Delta\mu_i$, de ordem superior, podem, segundo os autores, ser desprezados, sem qualquer erro significativo, na estimativa da constante de equilíbrio. Assim sendo, pode-se chegar novamente a expressão II.28.

Por outro lado, as equações simplificadas, propostas por BIGELEISEN e MAYER (1947), são menos precisas que as equações propostas por UREY e GREIFF (1935), e podem, segundo BOATO (1961), fornecer erro na determinação da constante de equilíbrio, da ordem de 0,5 % para o caso de moléculas diatômicas, e da ordem de 2 % para o caso de moléculas poliatômicas.

Entretanto, segundo ROGINSKY (1956), nem sempre torna-se possível obter todas as informações necessárias, concernentes às espécies isotópicas envolvidas numa reação de troca isotópica, no intuito de utilizar-se das equações propostas por UREY e GREIFF (1935).

Neste sentido, as equações desenvolvidas por BIGELEISEN e MAYER (1947), tornam-se as mais adequadas e as mais simples, na determinação em primeira aproximação dos efeitos isotópicos.

Segundo ROGINSKY (1956), a expressão proposta, equação II.28, depende somente do conhecimento prévio das frequências fundamentais das espécies isotópicas envolvidas, e que $G(\mu_i^*)$ desta expressão encontra-se tabelada, facilitando o cálculo na determinação da constante de equilíbrio, entre as moléculas isotópicas pertencentes à fase gasosa.

2.6. Constante de equilíbrio isotópico, fator de fracionamento e funções de partição

Considere-se novamente a reação de troca isotópica, esquematicamente dada pela expressão II.1.

No caso de misturas isotópicas binárias, a fração molar ou a concentração de um isótopo em particular, simboliza-se pela letra N, e a concentração do outro isótopo por (1 - N).

Para o sistema composto de duas fases, as letras maiúsculas referem-se a uma fase e as minúsculas à outra. De modo que, N e n, referem-se às concentrações de um isótopo em particular nas diferentes fases, e (1 - N) e (1 - n), às concentrações do outro isótopo, na fase correspondente.

Segundo estes mesmos autores, em processo de separação isotópica, e existe um efeito elementar, caracterizado por um fator (α), fator de separação isotópica ou fator de fracionamento, que no equilíbrio define-se por:

$$\alpha \equiv \frac{n}{(1 - n)} \bigg/ \frac{N}{(1 - N)} \quad (\text{II.29})$$

Admitindo-se que as moléculas A_x e B_x contenham somente um átomo x por molécula, e que estas pertençam à fase gasosa, a constante de equilíbrio, segundo ROGINSKY (1956), será:

$$K_g = \frac{[A_x^*][B_x]}{[A_x][B_x^*]} = \frac{[A_x^*] / [A_x]}{[B_x^*] / [B_x]} \quad (\text{II.30})$$

Na expressão II.30, K_g é a constante de equilíbrio de troca isotópica para a expressão II.1, na qual, os reagentes e produtos pertencem à fase gasosa.

Os símbolos, $[A_x]$, $[B_x^*]$, ..., referem-se às concentrações dos isóto

pos nas respectivas espécies moleculares isotópicas.

Desde que a constante de equilíbrio, expressa-se como a razão das funções de partição Q's, expressão II.2, e que o fator de fracionamento, expressa-se como a razão entre as concentrações isotópicas, expressão II.29, tem-se que:

$$K_g = \frac{[Ax^*] / [Ax]}{[Bx^*] / [Bx]} = \alpha = \frac{Q Ax^* / Q Ax}{Q Bx^* / Q Bx} \quad (II.31)$$

Percebe-se então, que o fator de fracionamento α e a constante de equilíbrio K_g , correlacionam-se com as funções de partição Q's.

Como $Q Ax^* / Q Ax$, simboliza-se na simplificação de Bigeleisen e Mayer por $(\sigma_2^*/\sigma_1)fA$, e $Q Bx^* / Q Bx$ por $(\sigma_3^*/\sigma_4)fB$, pode escrever que:

$$K_g = \alpha = \frac{\sigma_2^*}{\sigma_1} \cdot \frac{\sigma_4}{\sigma_3^*} \cdot \frac{fA}{fB} \quad (II.32)$$

Percebe-se também, que a constante de equilíbrio K_g , e o fator de fracionamento α , correlacionam-se com as funções de partição f's reduzidas, e com os números de simetria; $\sigma_1 = \sigma Ax$, $\sigma_2^* = \sigma Ax^*$, $\sigma_3^* = \sigma Bx^*$, $\sigma_4 = \sigma Bx$, das respectivas espécies isotópicas.

Se os números de simetria das espécies isotópicas de uma mesma molécula forem iguais, isto é, $\sigma_1 = \sigma_2^*$ e $\sigma_3^* = \sigma_4$, tem-se que:

$$K_g = \alpha = \frac{fA}{fB} = \frac{Q Ax^* / Q Ax}{Q Bx^* / Q Bx} \quad (II.33)$$

Assim sendo, a constante de equilíbrio K_g , para a reação de troca isotópica entre as espécies moleculares isotópicas pertencentes à fase gasosa, se confunde com o fator de fracionamento α , o qual evidentemente, pode ser estimado pela razão das funções de partição.

Para uma padronização da constante de equilíbrio da reação de troca isotópica da expressão II.1, SPINDEL et alii (1970) sugerem que, a condição dada por $K = (Q A / Q B) > 1$, indica que o isótopo pesado concentra-se

na espécie isotópica Ax^* , ao passo que, a condição $K = K(Q A / Q B) < 1$, indica uma concentração preferencial em Bx^* .

2.7. Constante de equilíbrio isotópico, envolvendo sistema heterogêneo de fases gasosa e líquida

Não existe nenhuma evidência, segundo DUNCAN e COOK (1968), que a função de partição total, apropriada a uma determinada espécie isotópica, pertencente a uma molécula na fase líquida (l), seja a mesma, quando considerada na fase gasosa (g). Isto leva a: $(Q Ax^* / Q Ax)_l \neq (Q Ax^* / Q Ax)_g$.

Como consequência, a constante de equilíbrio para a reação de troca isotópica de espécies moleculares pertencentes à fase líquida, K_l , será diferente da constante de equilíbrio das mesmas espécies moleculares isotópicas da fase gasosa, K_g , e diferente também, para $K_{g,l}$, em sistema heterogêneo gás-líquido:

Entretanto, esta suposição não acarreta nenhuma limitação séria, segundo JOHNS (1961) e BIGELEISEN (1961), em admitir que K_g seja extrapolada para K_l ou $K_{g,l}$.

Para tanto, a constante de equilíbrio entre as espécies moleculares isotópicas pertencentes às fases gás-líquido, $K_{g,l}$, deve ser estimada pelo produto da constante de equilíbrio das mesmas espécies isotópicas pertencentes à fase gasosa, K_g , com a razão de uma ou mais pressão de vapor das espécies puras isotópicas, envolvidas na fase líquida e gasosa, na mesma temperatura de equilíbrio.

Portanto, considere-se novamente a reação de troca isotópica esquematicamente dada pela expressão II.1, envolvendo agora, um sistema heterogêneo gás-líquido:

Nesta expressão, as espécies isotópicas binárias de uma determinada molécula (B) pertencem à fase gasosa (g), e as espécies isotópicas binárias da

outra molécula (A), pertencem à fase líquida (ℓ).

A constante de equilíbrio gás-líquido $K_{g,\ell}$, expressa-se pela razão das funções de partição dos produtos, com as funções de partição dos reagentes. De modo que:

$$K_{g,\ell} = \frac{Q_{Ax^*(\ell)} Q_{Bx(g)}}{Q_{Ax(\ell)} Q_{Bx^*(g)}} = \frac{Q_{Ax^*(\ell)} / Q_{Ax(\ell)}}{Q_{Bx^*(g)} / Q_{Bx(g)}} \quad (\text{II.35})$$

Desde que o estado final atingido no equilíbrio seja independente do caminho pelo qual tenha alcançado, a constante de equilíbrio desconhecida $K_{g,\ell}$, segundo ROGINSKY (1956), pode ser estimada a partir da constante conhecida K_g , de outro equilíbrio.

Admita-se então, que a K_g das mesmas espécies moleculares isotópicas da expressão II.34, na mesma temperatura de equilíbrio considerada para a fase gasosa (g), seja conhecida, ou que:

Para esta reação pode-se escrever:

$$K_g = \frac{Q_{Ax^*(g)} / Q_{Ax(g)}}{Q_{Bx^*(g)} / Q_{Bx(g)}} \quad (\text{II.36})$$

Como a razão $Q_{Bx^*(g)} / Q_{Bx(g)}$ torna-se comum nas expressões II.35 e II.36, obtêm-se:

$$K_{g,\ell} = K_g \frac{Q_{Ax^*(\ell)} / Q_{Ax(\ell)}}{Q_{Ax^*(g)} / Q_{Ax(g)}} = K_g \frac{Q_{Ax(g)} / Q_{Ax(\ell)}}{Q_{Ax^*(g)} / Q_{Ax^*(\ell)}} \quad (\text{II.37})$$

A pressão de vapor de líquidos puros isotopicamente, segundo ROGINSKY (1956), DUNCAN e COOK (1968), é igual à razão dos quocientes das funções de partição para cada espécie molecular isotópica na fase gasosa e líquida, respecti

vamente; $p_{Ax} = Q_{Ax(g)} / Q_{Ax(l)}$ e $p_{Ax^*} = Q_{Ax^*(g)} / Q_{Ax^*(l)}$. De modo que:

$$\frac{Q_{Ax(g)} / Q_{Ax(l)}}{Q_{Ax^*(g)} / Q_{Ax^*(l)}} = p_{Ax} / p_{Ax^*} \quad (II.38)$$

Assim, a constante de equilíbrio desconhecida $K_{g,l}$ da expressão II.34, pode ser avaliada pela relação:

$$K_{g,l} = K_g \frac{p_{Ax}}{p_{Ax^*}} \quad (II.39)$$

A razão das pressões de vapor p_{Ax} / p_{Ax^*} , torna-se um fator corretivo que deve ser aplicado, segundo os autores, na constante de equilíbrio da reação de troca isotópica pertencente à fase gasosa, quando comparada com aquela da fase gás-líquido.

Na maioria dos casos, segundo BIGELEISEN (1961), este fator torna-se muito próximo à unidade, e o fato de multiplicar K_g pela razão $p_{Ax} / p_{Ax^*} \approx 1$, torna-se desprezível, conseqüentemente $K_{g,l} \approx K_g$.

Em outros casos, menos freqüentes, onde $p_{Ax} / p_{Ax^*} \neq 1$, tem-se como conseqüência, $K_{g,l} \neq K_g$.

Segundo ROGINSKY (1956), BIGELEISEN (1961) e DUNCAN e COOK (1968) pode-se determinar a razão das pressões de vapor através de medidas experimentais, ou ainda estimá-la teoricamente, utilizando-se das freqüências vibracionais características das espécies moleculares isotópicas envolvidas.

Percebe-se da expressão II.38 que:

$$p_{Ax} / p_{Ax^*} = \frac{Q_{Ax^*(l)} / Q_{Ax(l)}}{Q_{Ax^*(g)} / Q_{Ax(g)}} = \frac{fA_{cond.}}{fA_{gas.}} \quad (II.40)$$

Na expressão II.40, a razão das pressões de vapor, identifica-se com a razão das funções de partição das espécies isotópicas pesada (*) e leve da fase condensada ($fA_{cond.}$), sobre a razão das funções de partição das mesmas espê

cies isotópicas na fase gasosa (fA gas.).

Utilizando-se de aproximação harmônica, WOLFSBERG (1963) e STERN et alii (1963), citados por JANCSO e VAN KOOK (1974), apresentam um modelo, denominado de modelo de Ster-Van Hook-Wolfsberg, para o cálculo da razão da pressão de vapor p_{Ax} / p_{Ax^*} .

Para a metodologia de cálculo, segundo estes autores, assume-se que a molécula isotópica da fase condensada, apresente $3n$ frequências vibracionais totais, e que esta molécula isotópica, apresente $(3n-6)$ modos vibracionais na fase gasosa, onde n é o número de átomos existentes.

Com o uso da expressão II.22, tem-se que:

$$\frac{\sigma^*}{\sigma} \text{ fA cond.} = \prod_i \left[\frac{\mu_i^*}{\mu_i} \frac{\exp(-\mu_i^*/2)}{\exp(-\mu_i/2)} \frac{1 - \exp(-\mu_i)}{1 - \exp(-\mu_i^*)} \right] \quad (\text{II.41})$$

Assim como:

$$\frac{\sigma^*}{\sigma} \text{ fA gas.} = \prod_i^{3n-6} \left[\frac{\mu_i^*}{\mu_i} \frac{\exp(-\mu_i^*/2)}{\exp(-\mu_i/2)} \frac{1 - \exp(-\mu_i)}{1 - \exp(-\mu_i^*)} \right] \quad (\text{II.42})$$

Para estas expressões, $\mu_i = hc\omega_i/kT$, e ω_i , é a i -ésima frequência vibracional em cm^{-1} .

Atribui-se ainda, segundo estes autores, que dos $3n$ modos vibracionais totais para cada molécula isotópica da fase condensada, $(3n-6)$ referem-se aos modos internos ou às frequências vibracionais internas, semelhantes às da fase gasosa. Os 6 modos vibracionais restantes, designam-se aos modos externos de vibração da fase condensada.

Dividindo a expressão II.41 por II.42, obtêm-se:

$$\begin{aligned}
 \frac{p_{Ax}}{p_{Ax*}} &= \frac{fA \text{ cond.}}{fA \text{ gas.}} = \frac{3n-6}{\prod_i} \frac{\text{freq. int.}}{\text{freq. int.}} \left[\frac{(\mu_i^* / \mu_i)_c}{(\mu_i^* / \mu_i)_g} \frac{\exp[(\mu_i - \mu_i^*)_c / 2]}{\exp[(\mu_i - \mu_i^*)_g / 2]} \right] \times \\
 &\quad \left[\frac{[1 - \exp(-\mu_i)_c] / [1 - \exp(-\mu_i^*)_c]}{[1 - \exp(-\mu_i)_g] / [1 - \exp(-\mu_i^*)_g]} \right] \times \\
 &\quad \frac{6}{\prod_i} \frac{\text{freq. int.}}{\text{cond.}} \left[\left(\frac{\mu_i^*}{\mu_i} \right)_c \right] \left[\exp \left(-\frac{\mu_i - \mu_i^*}{2} \right)_c \right] \left[\frac{1 - \exp(-\mu_i)_c}{1 - \exp(-\mu_i^*)_c} \right] \quad (\text{II.43})
 \end{aligned}$$

Os autores deste modelo, chamam uma particular atenção para o cálculo da razão p_{Ax} / p_{Ax*} , com o uso da expressão II.43.

As frequências vibracionais utilizadas, devem ser de preferência, frequências determinadas teoricamente com o uso de matrizes F e G, tanto para as da fase gasosa, como para as da fase líquida, no intuito de minimizar o erro introduzido, e sem o uso de computadores, este tipo de cálculo torna-se extremamente tedioso.

Por outro lado, BIGELEISEN (1961) e BIGELEISEN (1963), citados por JANCOS e VAN HOOK (1974), apresentam uma relação, como primeira aproximação desta expressão II.43, aproximação esta, utilizada em casos, onde as informações completas dos parâmetros moleculares isotópicos não forem disponíveis, quando do cálculo teórico das frequências vibracionais.

Nesta primeira aproximação, admite-se que as $3n$ frequências vibracionais totais, usualmente dispõem-se em dois grupos distintos: o primeiro, contém as altas frequências, denominadas de frequências internas, para as quais $\mu_i = hc\omega_i/kT \gg 1$; o segundo, contém as baixas frequências denominadas de frequências externas, para as quais $\mu_i = hc\omega_i/kT \leq 1$.

Reorganizando-se apropriadamente a expressão II.43, e utilizando-se somente do primeiro termo da expressão de Bernoulli, os autores, apresentam como primeira aproximação, o modelo simplificado, denominado de equação AB, para a qual:

$$\ln \frac{p_{Ax}}{p_{Ax^*}} \approx \ln \frac{fA \text{ cond.}}{fA \text{ gas.}} = \frac{A}{T^2} - \frac{B}{T} \quad (\text{II.44})$$

Nesta expressão, os termos A e B equivalem a:

$$A = \frac{1}{24} \left(\frac{hc}{K} \right)^2 \left[\sum^{\text{ext.}} (\omega_i^2 - \omega_i^{*2}) \right] \quad (\text{II.45})$$

$$B = \frac{1}{2} \left(\frac{hc}{K} \right) \left[\left(\sum^{\text{inter.}} \omega_{ig} - \sum^{\text{inter.}} \omega_{ic} \right) - \left(\sum^{\text{inter.}} \omega_{ig}^* - \sum^{\text{inter.}} \omega_{ic}^* \right) \right] \quad (\text{II.46})$$

Os termos A e B da expressão II.44, a qual é válida para todo o intervalo de temperatura, apresentam, segundo JANCSO e VAN HOOK (1974), comportamentos diferentes em T.

Para a região das baixas temperaturas, o termo A é sempre positivo e predomina-se A/T^2 na expressão II.44. Para a região das temperaturas intermediárias, o termo B poderá ser positivo, negativo ou zero, e pode predominar na expressão II.44. Com o uso das frequências internas das moléculas isotópicas, pode-se estimar a razão p_{Ax} / p_{Ax^*} no intervalo das temperaturas intermediárias.

A constante de equilíbrio isotópico, ou o fator de fracionamento, envolvendo agora, sistema heterogêneo para uma mesma molécula isotópica binária na fase líquida e gasosa, expressa no equilíbrio por:

para a qual $K_{g,l} = Q_{Ax^*(l)} Q_{Ax(g)} / Q_{Ax(l)} Q_{Ax^*(g)}$, pode ser determinada a partir da razão relativa das pressões de vapores, ou que $K_{g,l} = K_g p_{Ax} / p_{Ax^*}$.

Como $K_g = \left[Q_{Ax^*(g)} Q_{Ax(g)} \right] / \left[Q_{Ax(g)} Q_{Ax^*(g)} \right]$ é igual a um, nota-se que:

$$K_{g,l} = p_{Ax} / p_{Ax^*} = \alpha = \left[Q_{Ax(g)} / Q_{Ax(l)} \right] / \left[Q_{Ax^*(g)} / Q_{Ax^*(l)} \right]$$

TABELA II.2

VALORES DA FUNÇÃO $G(\mu_i^*)$ E DAS VARIAÇÕES
RELATIVAS DE $\Delta G/\Delta \mu_i$, PARA OS DIFERENTES VALORES DE μ_i^*

μ_i^*	$G(\mu_i^*)$	$\Delta G/\Delta \mu$	μ_i^*	$G(\mu_i^*)$	$\Delta G/\Delta \mu$
		-			0,0734
0,00	0,00000	-	1,65	0,13164	0,0728
0,05	0,004165	-	1,70	0,13528	0,0722
0,10	0,008415	-	1,75	0,13889	0,0716
0,15	0,01265	-	1,80	0,14247	0,0712
0,20	0,01671	-	1,85	0,14603	0,0704
0,25	0,02075	-	1,90	0,14955	0,0700
0,30	0,02496	-	1,95	0,15305	0,0694
0,35	0,02910	0,0832	2,00	0,15652	0,0688
0,40	0,03326	0,0824	2,05	0,15996	0,0678
0,45	0,03738	0,0824	2,10	0,16335	0,0674
0,50	0,04150	0,0822	2,15	0,16672	0,0668
0,55	0,04561	0,0818	2,20	0,17006	0,0662
0,60	0,04970	0,0818	2,25	0,17337	0,0654
0,65	0,05379	0,0816	2,30	0,17665	0,0648
0,70	0,05787	0,0812	2,35	0,17989	0,0642
0,75	0,06193	0,0808	2,40	0,18310	0,0636
0,80	0,06597	0,0804	2,45	0,18628	0,0630
0,85	0,06999	0,0804	2,50	0,18943	0,0620
0,90	0,07401	0,0798	2,55	0,19253	0,0616
0,95	0,07800	0,0796	2,60	0,19561	0,0610
1,00	0,08198	0,0790	2,65	0,19866	0,0604
1,05	0,08593	0,0788	2,70	0,20168	0,0594
1,10	0,08987	0,0782	2,75	0,20465	0,0592
1,15	0,09378	0,0780	2,80	0,20761	0,0580
1,20	0,09768	0,0774	2,85	0,21051	0,0576
1,25	0,10155	0,0770	2,90	0,21339	0,0572
1,30	0,10540	0,0764	2,95	0,21625	0,0562
1,35	0,10922	0,0760	3,00	0,21906	0,0556
1,40	0,11302	0,0756	3,05	0,22184	0,0550
1,45	0,11680	0,0750	3,10	0,22459	0,0544
1,50	0,12055	0,0746	3,15	0,22731	0,0536
1,55	0,12428	0,0738	3,20	0,22999	0,0530
1,60	0,12797		3,25	0,23264	

continua

(continuação da Tabela II.2)

μ_i^*	$G(\mu_i^*)$	$\Delta G/\Delta \mu$	μ_i^*	$G(\mu_i^*)$	$\Delta G/\Delta \mu$
3,30	0,23526	0,0524	5,10	0,31007	0,0326
3,35	0,23785	0,0518	5,15	0,31168	0,0322
3,40	0,24041	0,0512	5,20	0,31327	0,0318
3,45	0,24294	0,0506	5,25	0,31484	0,0314
3,50	0,24544	0,0500	5,30	0,31638	0,0308
3,55	0,24790	0,0492	5,35	0,31790	0,0304
3,60	0,25032	0,0484	5,40	0,31940	0,0300
3,65	0,25271	0,0478	5,45	0,32088	0,0296
3,70	0,25508	0,0474	5,50	0,32234	0,0292
3,75	0,25741	0,0466	5,55	0,32378	0,0288
3,80	0,25972	0,0462	5,60	0,32520	0,0284
3,85	0,26200	0,0456	5,65	0,32660	0,0280
3,90	0,26425	0,0450	5,70	0,32798	0,0276
3,95	0,26647	0,0444	5,75	0,32934	0,0272
4,00	0,26866	0,0438	5,80	0,33068	0,0268
4,05	0,27082	0,0432	5,85	0,33200	0,0264
4,10	0,27295	0,0426	5,90	0,33330	0,0260
4,15	0,27505	0,0420	5,95	0,33458	0,0256
4,20	0,27712	0,0414	6,00	0,33583	0,0252
4,25	0,27919	0,0408	6,10	0,33831	0,0244
4,30	0,28119	0,0402	6,20	0,34075	0,0236
4,35	0,28318	0,0398	6,30	0,34311	0,0230
4,40	0,28515	0,0394	6,40	0,34541	0,0225
4,45	0,28709	0,0388	6,50	0,34766	0,0218
4,50	0,28901	0,0384	6,60	0,34984	0,0214
4,55	0,29090	0,0378	6,70	0,35198	0,0208
4,60	0,29276	0,0372	6,80	0,35406	0,0202
4,65	0,29460	0,0368	6,90	0,35608	0,0197
4,70	0,29641	0,0362	7,00	0,35805	0,0193
4,75	0,29820	0,0358	7,10	0,35998	0,0188
4,80	0,29997	0,0354	7,20	0,36186	0,0183
4,85	0,30172	0,0350	7,30	0,36369	0,0178
4,90	0,30343	0,0342	7,40	0,36547	0,0175
4,95	0,30512	0,0338	7,50	0,36722	0,0170
5,00	0,30679	0,0334	7,60	0,36892	0,0166
5,05	0,30844	0,0330	7,70	0,37058	

continua

(continuação da Tabela II.2)

μ_i^*	$G(\mu_i^*)$	$\Delta G/\Delta \mu$	μ_i^*	$G(\mu_i^*)$	$\Delta G/\Delta \mu$
7,80	0,37220	0,0162	11,50	0,41305	0,0076
7,90	0,37379	0,0159	11,60	0,41380	0,0075
8,00	0,37534	0,0155	11,70	0,41454	0,0074
8,10	0,37684	0,0150	11,80	0,41526	0,0072
8,20	0,37832	0,0148	11,90	0,41598	0,0072
8,30	0,37977	0,0145	12,00	0,41668	0,0070
8,40	0,38117	0,0140	12,10	0,41736	0,0068
8,50	0,38255	0,0138	12,20	0,41803	0,0067
8,60	0,38390	0,0135	12,30	0,41870	0,0067
8,70	0,38523	0,0133	12,40	0,41935	0,0065
8,80	0,38651	0,0128	12,50	0,42000	0,0065
8,90	0,38778	0,0127	12,60	0,42063	0,0063
9,00	0,38901	0,0123	12,70	0,42126	0,0063
9,10	0,39022	0,0121	12,80	0,42187	0,0061
9,20	0,39140	0,0118	12,90	0,42248	0,0061
9,30	0,39256	0,0116	13,00	0,42308	0,0060
9,40	0,39370	0,0114	13,10	0,42366	0,0058
9,50	0,39481	0,0111	13,20	0,42424	0,0058
9,60	0,39590	0,0109	13,30	0,42481	0,0057
9,70	0,39697	0,0107	13,40	0,42537	0,0056
9,80	0,39802	0,0105	13,50	0,42593	0,0056
9,90	0,39904	0,0102	13,60	0,42647	0,0054
10,00	0,40005	0,0101	13,70	0,42701	0,0054
10,10	0,40103	0,0098	13,80	0,42754	0,0053
10,20	0,40200	0,0097	13,90	0,42806	0,0052
10,30	0,40294	0,0094	14,00	0,42857	0,0051
10,40	0,40388	0,0094	14,10	0,42908	0,0051
10,50	0,40479	0,0091	14,20	0,42958	0,0050
10,60	0,40568	0,0089	14,30	0,42958	0,0049
10,70	0,40656	0,0088	14,40	0,43007	0,0049
10,80	0,40743	0,0087	14,50	0,43056	0,0047
10,90	0,40828	0,0085	14,60	0,43103	0,0047
11,00	0,40911	0,0083	14,70	0,43151	0,0046
11,10	0,40993	0,0082	14,80	0,43197	0,0046
11,20	0,41072	0,0079	14,90	0,43243	0,0046
11,30	0,41151	0,0079	15,00	0,43289	0,0044
11,40	0,41229	0,0078	15,10	0,43333	0,0044
			15,20	0,43377	

continua

(continuação da Tabela II.2)

μ_i^*	$G(\mu_i^*)$	$\Delta G/\Delta \mu$	μ_i^*	$G(\mu_i^*)$	$\Delta G/\Delta \mu$
		0,0044			0,0028
15,20	0,43421	0,0043	18,90	0,44709	0,0028
15,30	0,43464	0,0042	19,00	0,44737	0,0027
15,40	0,43506	0,0042	19,10	0,44764	0,0028
15,50	0,43548	0,0042	19,20	0,44792	0,0027
15,60	0,43590	0,0041	19,30	0,44819	0,0026
15,70	0,43631	0,0040	19,40	0,44845	0,0027
15,80	0,43671	0,0040	19,50	0,44872	0,0026
15,90	0,43711	0,0039	19,60	0,44898	0,0026
16,00	0,43750	0,0039	19,70	0,44924	0,0025
16,10	0,43789	0,0038	19,80	0,44949	0,0026
16,20	0,43827	0,0038	19,90	0,44975	0,0025
16,30	0,43865	0,0037	20,00	0,45000	0,0025
16,40	0,43902	0,0037	20,10	0,45025	0,0025
16,50	0,43939	0,0037	20,20	0,45050	0,0024
16,60	0,43976	0,0036	20,30	0,45074	0,0024
16,70	0,44012	0,0036	20,40	0,45098	0,0024
16,80	0,44048	0,0035	20,50	0,45122	0,0024
16,90	0,44083	0,0035	20,60	0,45146	0,0023
17,00	0,44118	0,0034	20,70	0,45169	0,0023
17,10	0,44152	0,0034	20,80	0,45192	0,0023
17,20	0,44186	0,0034	20,90	0,45215	0,0023
17,30	0,44220	0,0033	21,00	0,45238	0,0023
17,40	0,44253	0,0033	21,10	0,45261	0,0022
17,50	0,44286	0,0032	21,20	0,45283	0,0022
17,60	0,44318	0,0032	21,30	0,45305	0,0022
17,70	0,44350	0,0032	21,40	0,45327	0,0022
17,80	0,44382	0,0031	21,50	0,45349	0,0021
17,90	0,44413	0,0031	21,60	0,45370	0,0022
18,00	0,44444	0,0031	21,70	0,45392	0,0021
18,10	0,44475	0,0030	21,80	0,45413	0,0021
18,20	0,44505	0,0031	21,90	0,45434	0,0021
18,30	0,44536	0,0029	22,00	0,45455	0,0020
18,40	0,44565	0,0030	22,10	0,45475	0,0020
18,50	0,44595	0,0029	22,20	0,45494	0,0021
18,60	0,44624	0,0028	22,30	0,45516	0,0020
18,70	0,44652	0,0029	22,40	0,45536	0,0020
18,80	0,44681		22,50	0,45556	

continua

(continuação da Tabela II.2)

μ_i^*	$G(\mu_i^*)$	$\Delta G/\Delta \mu$	μ_i^*	$G(\mu_i^*)$
		0,0019		
22,60	0,45575	0,0020	23,90	0,45816
22,70	0,45595	0,0019	24,00	0,45833
22,80	0,45614	0,0019	24,10	0,45851
22,90	0,45633	0,0019	24,20	0,45868
23,00	0,45652	0,0019	24,30	0,45885
23,10	0,45671	0,0019	24,40	0,45902
23,20	0,45690	0,0018	24,50	0,45918
23,30	0,45708	0,0018	24,60	0,45935
23,40	0,45726	0,0019	24,70	0,45951
23,50	0,45745	0,0018	24,80	0,45968
23,60	0,45763	0,0018	24,90	0,45984
23,70	0,45781	0,0017	25,00	0,46000
23,80	0,45798			

FONTE: BIGELEISEN e MAYER (1947)

CAPÍTULO III

ESTIMATIVA DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO E DOS FATORES DE FRACIONAMENTO PARA A EQUIPARTIÇÃO DE NITROGÊNIO-15, ENTRE O ÁCIDO NÍTRICO E OS ÓXIDOS DE NITROGÊNIO

3.1. Estimativa da constante de equilíbrio K_g , entre as fases homogêneas gasosas. Resultados, discussão e conclusões

O sistema de troca química, especialmente a coluna de troca isotópica em contracorrente, na qual, o ácido nítrico na fase líquida equilibra-se isotopicamente, com os óxidos de nitrogênio na fase gasosa, tem sido usado, segundo SPINDEL e TAYLOR (1955), TAYLOR e SPINDEL (1957), para concentrar o nitrogênio-15 no HNO_3 .

Estes autores admitem neste sistema, que a principal reação de troca isotópica no equilíbrio seja dada por:

Entretanto, ABRUDEAN et alii (1981), admitem também que a reação isotópica no equilíbrio seja completada por:

Os parâmetros moleculares para a determinação da constante de equilíbrio K_g , tais como: a razão dos momentos de inércia, as frequências fundamentais vibracionais das espécies isotópicas envolvidas nestas reações, determinadas teoricamente e observadas experimentalmente por diversos autores, estão explícitas na Tabela III.1, para as espécies isotópicas de HNO_3 na fase gasosa, e na Tabela III.2, para as espécies isotópicas gasosas de NO e NO_2 .

TABELA III.1

FREQUÊNCIAS FUNDAMENTAIS VIBRACIONAIS, TEÓRICAS E OBSERVADAS, DE H^{14}NO_3 E H^{15}NO_3
NA FASE GASOSA, E AS RAZÕES DOS PRINCIPAIS MOMENTOS DE INÉRCIA

Frequências Fundamentais, em cm ⁻¹	H ¹⁴ NO ₃ (g) H ¹⁵ NO ₃ (g)		H ¹⁴ NO ₃ (g) H ¹⁵ NO ₃ (g)		I*/I ^(c)	σ ^(d)
	Observadas ^(a)		Teōricas ^(b)			
ω ₁	3550,0	3550,0	3566,04	3566,04	I*a/Ia=0,9999	σ = 1
ω ₂	1708,7	1672,0	1710,32	1671,08		
ω ₃	1330,7	1327,0	1329,07	1321,64	I*b/Ib=1,0003	σ* = 1
ω ₄	1324,9	1320,6	1318,66	1295,02		
ω ₅	878,6	870,8	878,76	877,73	I*c/Ic=1,0001	
ω ₆	646,6	646,6	652,56	650,75		
ω ₇	579,0	578,0	572,26	571,05		
ω ₈	762,2	743,6	764,30	744,60		
ω ₉	455,8	455,9	457,51	457,40		

FONTE: (a) McGRAW et alii (1965)

(b) MONSE et alii (1969)

(c) Razões dos momentos de inércia. MILLEN e MORTON (1960)

(d) Número de simetria. SPINDEL e STERN (1969)

TABELA III.2

FREQÜÊNCIAS FUNDAMENTAIS VIBRACIONAIS, TEÓRICAS E OBSERVADAS, DE ^{14}NO , ^{15}NO , $^{14}\text{NO}_2$ e $^{15}\text{NO}_2$ NA FASE GASOSA, E AS RAZÕES DOS PRINCIPAIS MOMENTOS DE INÉRCIA

Espécies Isotópicas	Frequências Fundamentais Observadas, em cm^{-1}			I^*a/Ia	I^*b/Ib	I^*c/Ic	$\sigma^{(c)}$
	ω_1	ω_2	ω_3				
$^{14}\text{NO(g)}^{(a)}$	1906,54			1,0369 ^(a)			1
$^{15}\text{NO(g)}$	1872,34						1
$^{14}\text{NO}_2\text{(g)}^{(b)}$	1320	648	1621	1,0044 ^(d)	1,0486	1,0000	1
$^{15}\text{NO}_2\text{(g)}$	1313	636	1587				1
Frequências Fundamentais ^(e) Teóricas, em cm^{-1}							
$^{14}\text{NO(g)}$	1876,25						
$^{15}\text{NO(g)}$	1842,70						
$^{14}\text{NO}_2\text{(g)}$	1318,44	750,34	1617,20				
$^{15}\text{NO}_2\text{(g)}$	1305,96	739,80	1581,35				

FONTE: (a) UREY e GREIFF (1935), SPINDEL (1954), ROGINSKY (1956)

(b) SPINDEL (1954), ROGINSKY (1956)

(c) SPINDEL e STERN (1969)

(d) LEIFER (1940)

(e) MONSE et alii (1969)

No sentido de verificar quais expressões das teorias da equipartição isotópica no equilíbrio, e quais os conjuntos das frequências fundamentais são os mais indicados nas estimativas dos cálculos das razões das funções de partição e, conseqüentemente, na estimativa da constante de equilíbrio K_g , utilizar-se-ã das expressões II.12 e II.16, da teoria de UREY e GREIFF (1935), assim como, das expressões II.22 e II.28, da teoria de BIGELEISEN e MAYER (1947).

Segundo THODE et alii (1965), e MONSE et alii (1969), a expressão II.22, da teoria de BIGELEISEN e MAYER (1947), denomina-se de Exata, por não haver simplificações nas razões das funções de partição, quando comparada com a expressão II.28.

Todas estas expressões, acham-se dispostas no sumário da Tabela III.3.

As constantes adicionais necessárias para os cálculos das razões das funções de partição destas teorias, explicitam-se na Tabela III.4.

Admite-se inicialmente que, na determinação das funções de partição e na estimativa das constantes de equilíbrio K_g a 25°C, as espécies isotópicas de HNO_3 , NO e NO_2 das expressões III.1 e III.2, pertençam à fase homogênea gasosa (g).

As funções de partição, bem como as constantes de equilíbrio para as duas reações de troca isotópica na fase gasosa, determinadas a partir das frequências vibracionais fundamentais teóricas, estão explícitas na Tabela III.5, e as determinadas a partir das frequências fundamentais vibracionais observadas, estão explícitas na Tabela III.6.

TABELA III. 3

SUMÁRIO DAS RAZÕES DE FUNÇÕES DE PARTIÇÃO, PARA MOLÉCULAS DI E POLI ATÔMICAS

Teoria de UREY e GREIFF (1935)		Expressões
Moléculas diatômicas	$\frac{Q_{Ax^*}}{Q_{Ax}} = \frac{\sigma}{\sigma^*} \left(\frac{I^*}{I} \right) \left(\frac{m^*}{m} \right)^{3/2} \exp \left[- \frac{hc}{2kT} (\omega_i^* - \omega_i) \right] \frac{1 - \exp(-hc\omega_i/kT)}{1 - \exp(-hc\omega_i^*/kT)}$	(II.12)
Moléculas poliatômicas	$\frac{Q_{Ax^*}}{Q_{Ax}} = \frac{\sigma}{\sigma^*} \left(\frac{I^*aI^*bI^*c}{Ia Ib Ic} \right)^{1/2} \left(\frac{m^*}{m} \right)^{3/2} \exp \left[- (\sum_i \omega_i^* - \sum_i \omega_i) \frac{hc}{2kT} \right] \prod_i \frac{1 - \exp(-hc\omega_i/kT)}{1 - \exp(-hc\omega_i^*/kT)}$	(II.16)
Teoria de BIGEISEN e MAYER (1947) (a)		
Exata (b)	$\frac{\sigma^*}{\sigma} fA = \prod_i \left[\frac{\mu_i^*}{\mu_i} \frac{\exp(-\mu_i^*/2)}{\exp(-\mu_i/2)} \frac{1 - \exp(-\mu_i)}{1 - \exp(-\mu_i^*)} \right]$	(II.22)
Simplificada	$\frac{\sigma^*}{\sigma} fA = 1 + \sum_i G(\mu_i^*) \Delta\mu_i \quad ; \quad \Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^*$	(II.28)
$(c) G(\mu_i^*) = \frac{1}{2} - \frac{1}{\mu_i^*} + \frac{1}{\exp(\mu_i^*) - 1} \quad ; \quad \mu_i = hc\omega_i/kT \quad ; \quad \mu_i^* = hc\omega_i^*/kT$		

FONTE: (a) A razão das massas dos isótopos $(M^*/M)^{3/2}$, a qual multiplica-se na expressão II.22 e II.28, foi omitida, devido à simplificação da teoria.

(b) Denominação atribuída por THODE et alii (1965) e MONSE et alii (1969).

(c) A função $G(\mu_i^*)$ encontra-se disponível na Tabela II.2.

TABELA III.4

CONSTANTES PARA AS ESPÉCIES ISOTÓPICAS DE HNO_3 , NO E NO_2

		$T = 298,15$ graus Kelvin	$\frac{hc}{kT} = 4,82573 \cdot 10^{-3}$ cm
(a)		$h = 6,62618 \cdot 10^{-27}$ erg . s	
		$c = 2,99793 \cdot 10^{10}$ cm/s	$\frac{hc}{2kT} = 2,41287 \cdot 10^{-3}$ cm
		$k = 1,38066 \cdot 10^{-16}$ erg/graus Kelvin	
<hr/>			
(b)	$\text{H}^{14}\text{NO}_3 = 63,00924$	μ	$\text{H} = 1,00797$
	$\text{H}^{15}\text{NO}_3 = 64,00628$	μ	$^{14}\text{N} = 14,00307$
	$^{14}\text{NO} = 30,00247$	μ	$^{15}\text{N} = 15,00011$
	$^{15}\text{NO} = 30,99951$	μ	$\text{O} = 15,99940$
	$^{14}\text{NO}_2 = 46,00187$	μ	
	$^{15}\text{NO}_2 = 46,99891$	μ	

FONTE: (a) CODATA (1977)

(b) HEATH (1977)

TABELA III.5
RAZÕES DAS FUNÇÕES DE PARTIÇÃO, UTILIZANDO AS
FREQUÊNCIAS FUNDAMENTAIS TEÓRICAS

$\text{H}^{14}\text{NO}_3(\text{g}) + {}^{15}\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^{15}\text{NO}_3(\text{g}) + {}^{14}\text{NO}(\text{g})$				Constante de Equilíbrio
Teorias	$\frac{Q \text{H}^{15}\text{NO}_3(\text{g})}{Q \text{H}^{14}\text{NO}_3(\text{g})}$	$\frac{Q {}^{15}\text{NO}(\text{g})}{Q {}^{14}\text{NO}(\text{g})}$	K_g a 25°C	
UREY e GREIFF (Expressões II.16 e II.12)	1,2901	1,1809	1,093	
EXATA ^(a) (Expressão II.22)	1,2903	1,1807	1,093	
BIGELEISEN e MAYER ^(a) (Expressão II.28)	1,2761	1,1783	1,083	

$\text{H}^{14}\text{NO}_3(\text{g}) + {}^{15}\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^{15}\text{NO}_3(\text{g}) + {}^{14}\text{NO}_2(\text{g})$				
Teorias	$\frac{Q \text{H}^{15}\text{NO}_3(\text{g})}{Q \text{H}^{14}\text{NO}_3(\text{g})}$	$\frac{Q {}^{15}\text{NO}_2(\text{g})}{Q {}^{14}\text{NO}_2(\text{g})}$	K_g a 25°C	
UREY e GREIFF (Expressão II.16)	1,2901	1,2236	1,054	
EXATA ^(a) (Expressão II.22)	1,2903	1,2223	1,056	
BIGELEISEN e MAYER ^(a) (Expressão II.28)	1,2761	1,2165	1,049	

(a) Os valores obtidos pelas razões das funções de partição, foram multiplicados pela razão das massas dos isótopos de nitrogênio 15 e 14:

$$(M^*/M)^{3/2} = (15,00011 / 14,00307)^{3/2} = 1,10868.$$

TABELA III.6
 RAZÕES DAS FUNÇÕES DE PARTIÇÃO, UTILIZANDO AS
 FREQUÊNCIAS FUNDAMENTAIS OBSERVADAS

$\text{H}^{14}\text{NO}_3(\text{g}) + {}^{15}\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^{15}\text{NO}_3(\text{g}) + {}^{14}\text{NO}(\text{g})$				Constante de Equilíbrio
Teorias	$\frac{Q \text{H}^{15}\text{NO}_3(\text{g})}{Q \text{H}^{14}\text{NO}_3(\text{g})}$	$\frac{Q {}^{15}\text{NO}(\text{g})}{Q {}^{14}\text{NO}(\text{g})}$	K_g a 25°C	
UREY e GREIFF (Expressões II.16 e II.12)	1,2224	1,1827	1,034	
EXATA ^(a) (Expressão I.22)	1,2428	1,1825	1,051	

$\text{H}^{14}\text{NO}_3(\text{g}) + {}^{15}\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^{15}\text{NO}_3(\text{g}) + {}^{14}\text{NO}_2(\text{g})$				
Teorias	$\frac{Q \text{H}^{15}\text{NO}_3(\text{g})}{Q \text{H}^{14}\text{NO}_3(\text{g})}$	$\frac{Q {}^{15}\text{NO}_2(\text{g})}{Q {}^{14}\text{NO}_2(\text{g})}$	K_g a 25°C	
UREY e GREIFF (Expressão II.16)	1,2224	1,2078	1,012	
EXATA ^(a) (Expressão II.22)	1,2428	1,2077	1,029	

(a) Os valores obtidos pelas razões das funções de partição, foram multiplicados pela razão das massas dos isótopos de nitrogênio 15 e 14:
 $(M^*/M)^{3/2} = 1,10868$.

Utilizando a regra produto de Teller-Redlick;

$(I^*a I^*b I^*c / I_a I_b I_c)^{1/2} (m^*/m)^{3/2} (M/M^*)^{3/2} \prod_i (\mu_i/\mu_i^*) = 1$ para as moléculas poliatômicas e $(I^*a/I_a) (m^*/m)^{3/2} (M/M^*)^{3/2} (\mu_i/\mu_i^*) = 1$ para as moléculas diatômicas, segundo LIBBY (1943) e SPINDEL e STERN (1969), como um dos critérios para a avaliação simultânea, do conjunto dos parâmetros moleculares, e do conjunto das frequências fundamentais vibracionais reduzidas, obtiveram-se os resultados explícitos na Tabela III.7.

Percebe-se da Tabela III.7 que, com o conjunto das frequências vibracionais fundamentais observadas, utilizado na razão $H^{15}NO_3(g) / H^{14}NO_3(g)$ da regra produto, o resultado obtido apresenta o maior erro relativo em módulo (1,6%), comparativamente com os demais pares isotópicos, indicando que o uso destas frequências observadas, acarreta em uma estimativa menos precisa no cálculo da respectiva função de partição e, posteriormente, na estimativa da constante de equilíbrio com as razões $^{15}NO(g) / ^{14}NO(g)$ ou $^{15}NO_2(g) / ^{14}NO_2(g)$.

Por outro lado, para os demais pares isotópicos da Tabela III.7, percebe-se uma equivalência de valores em utilizar-se do conjunto dos parâmetros com as frequências teóricas e ou observadas, uma vez que a regra produto é obedecida.

Admitindo-se como um segundo critério, a análise das razões das funções de partição, percebe-se da Tabela III.5, uma equivalência nos resultados obtidos pelas teorias de Urey e Greiff (expressões II.12 e II.16) e a teoria de Bigeleisen e Mayer (expressão II.22, exata), quando se utiliza somente as frequências fundamentais teóricas nas razões $Q H^{15}NO_3(g) / Q H^{14}NO_3(g)$, $Q ^{15}NO(g) / Q ^{14}NO(g)$ e $Q ^{15}NO_2(g) / Q ^{14}NO_2(g)$, e conseqüentemente, nas estimativas das constantes de equilíbrio nas duas reações de troca isotópica.

Pela Tabela III.6, na qual se utiliza as frequências fundamentais observadas, percebe-se uma discrepância de valores obtidos em $Q H^{15}NO_3(g) / Q H^{14}NO_3(g)$ pelas duas teorias acima citadas, e uma equivalência nos valores obtidos pelas duas teorias nas razões $Q ^{15}NO(g) / Q ^{14}NO(g)$ e $Q ^{15}NO_2(g) / Q ^{14}NO_2(g)$, e conseqüentemente, obtêm-se resultados distintos na estimativa de K_g pelas duas teorias, nas duas reações.

TABELA III.7
REGRA PRODUTO DE TELLER-REDLICK

Regra Produto de Teller-Redlick = 1,000						
Pares Isotópicos	Razão dos Momentos de Inércia	Razão dos Pesos Moleculares	Razão das Massas Isotópicas	Produto das Frequências Fundamentais Reduzidas	Produto	Módulo do Erro Relativo ^(a)
Com frequências fundamentais teóricas						
H ¹⁵ NO ₃ (g) / H ¹⁴ NO ₃ (g)	1,00015	1,02383	0,90197	1,08256	1,000	0,0%
¹⁵ NO(g) / ¹⁴ NO(g)	1,03690	1,05026	0,90197	1,01821	1,000	0,0%
¹⁵ NO ₂ (g) / ¹⁴ NO ₂ (g)	1,02626	1,03269	0,90197	1,04715	1,001	0,1%
Com frequências fundamentais observadas						
H ¹⁵ NO ₃ (g) / H ¹⁴ NO ₃ (g)	1,00015	1,02383	0,90197	1,06490	0,984	1,6%
¹⁵ NO(g) / ¹⁴ NO(g)	1,03690	1,05026	0,90197	1,01827	1,000	0,0%
¹⁵ NO ₂ (g) / ¹⁴ NO ₂ (g)	1,02626	1,03269	0,90197	1,04624	1,000	0,0%

(a) Módulo do erro relativo = $\left| (1,000 - x)/1,000 \right| 100$, na qual x refere-se ao valor final obtido pela regra produto, no par isotópico em consideração.

A discordância de valores, existente entre as Tabelas III.5 e III.6, resume-se na razão $Q \text{ H}^{15}\text{NO}_3(\text{g}) / Q \text{ H}^{14}\text{NO}_3(\text{g})$, na qual utilizou-se das frequências fundamentais vibracionais observadas.

Torna-se oportuno citar o comentário de SPINDEL e STERN (1969), o qual relata que, o cálculo de qualquer efeito isotópico, efetuado "diretamente com as frequências fundamentais observadas", oferece a desvantagem que a regra produto de Teller-Redlick "não é necessariamente obedecida", exatamente como se o cálculo fosse efetuado com as frequências fundamentais teóricas.

Dessa forma, segundo estes autores, as relações dos vários fatores, tais como: a razão dos momentos de inércia, dos pesos moleculares, etc, contribuem também para que o cálculo da estimativa do efeito isotópico, não ocorra necessariamente com extrema precisão.

Segundo SPINDEL e STERN (1969), o uso das frequências fundamentais "teóricas" elimina as inconsistências matemáticas nos cálculos das funções de partição e, conseqüentemente, na estimativa da constante de equilíbrio.

Como exemplo de cálculo, MONSE et alii (1964) admitem que, um erro de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ nas frequências fundamentais observadas, induz a um erro total de $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ na razão da função de partição do N_2O_3 à temperatura de 193,1 graus Kelvin, para ambas as espécies com ^{15}N e ^{18}O .

Admitindo-se como um terceiro critério, as considerações de SPINDEL e STERN (1969) e as ponderações efetuadas anteriormente, adota-se as frequências fundamentais teóricas como as mais indicadas.

Admitindo-se portanto, a utilização das frequências fundamentais teóricas como as mais apropriadas, e a teoria de Urey e Greiff comparativamente como a mais precisa, percebe-se da Tabela III.5, que a teoria simplificada de Bigeleisen e Mayer, expressão II.28, induz a erro relativo em módulo, de 1,1% na razão das funções de partição das moléculas poliatômicas; 0,6% nas moléculas triatômicas e 0,2% nas moléculas diatômicas, em concordância com a ordem de grandeza dos valores citados por BOATO (1961); 0,5% para moléculas diatômicas e 2% para moléculas poliatômicas.

Da análise conjunta das Tabelas III.5 e III.6, nota-se também que, em quanto a expressão II.28 da teoria simplificada de Bigeleisen e Mayer, torna-se

comparativamente a menos precisa na estimativa das constantes de equilíbrio K_g , por outro lado, sente-se que é a mais conveniente no propósito da simplificação dos cálculos das funções de partição, especialmente pelo fato dos valores $G(\mu_i^*)$ desta expressão, disporem-se tabelados (Tabela II.2).

Observa-se também que, as expressões II.12 e II.16 da teoria de Urey e Greiff, fornecem estimativas dos valores das constantes de equilíbrio, e quivalentes aos obtidos pela expressão II.22, denominada exata, na teoria de Bigeleisen e Mayer, quando do uso das frequências fundamentais teóricas.

Desse modo, a estimativa teórica admitida para K_g , utilizando-se das frequências fundamentais teóricas na teoria de Urey e Greiff, ou na teoria de Bigeleisen e Mayer, expressão exata, nas reações de troca isotópica, entre o ácido nítrico e os óxidos de nitrogênio, todos na fase gasosa a 25°C, estão ex plícitas na Tabela III.8.

TABELA III.8

ESTIMATIVA DA CONSTANCE DE EQUILÍBRIO ENTRE AS ESPÉCIES ISOTÓPICAS DE ÁCIDO NÍTRICO E ÓXIDOS DE NITROGÊNIO, PARA AS FASES GÁS-GÁS

Reações de Troca Isotópica no Equilíbrio	Constante de Equilíbrio
	K_g a 25°C
$H^{14}NO_3(g) + {}^{15}NO(g) \rightleftharpoons H^{15}NO_3(g) + {}^{14}NO(g)$	${}^1K_1 = 1,093$
$H^{14}NO_3(g) + {}^{15}NO_2(g) \rightleftharpoons H^{15}NO_3(g) + {}^{14}NO_2(g)$	${}^1K_7 = 1,054$

Desde que os números de simetria σ de todas as espécies isotópicas de HNO_3 , NO e NO_2 nas reações da Tabela III.8 são unitários, percebe-se através da expressão II.33 que $\alpha = K_g$ para as duas reações de troca isotópica, ou que, a constante de equilíbrio K_g envolvendo espécies isotópicas na fase gasosa, se confunde com o fator de fracionamento α . Nota-se também que, o nitro

gênio-15, concentra-se preferencialmente no $\text{H}^{15}\text{NO}_3(\text{g})$ para ambas as reações, uma vez, que $K_g > 1$, como ilustra a Tabela III.8.

3.2. Estimativa da constante de equilíbrio $K_{g,l}$, entre as fases heterogêneas gás-líquido. Resultados, discussão e conclusões

Considere as reações de troca isotópica no equilíbrio, dadas pelas expressões III.1 e III.2:

para as quais, as constantes de equilíbrio entre as fases heterogêneas gás-líquido ($K_{g,l}$) desconhecidas, são expressas por:

$$K_{g,l} = \frac{Q \text{H}^{15}\text{NO}_3(\ell) / Q \text{H}^{14}\text{NO}_3(\ell)}{Q {}^{15}\text{NO}(\text{g}) / Q {}^{14}\text{NO}(\text{g})} = K_1 \quad (\text{III.3})$$

$$K_{g,l} = \frac{Q \text{H}^{15}\text{NO}_3(\ell) / Q \text{H}^{14}\text{NO}_3(\ell)}{Q {}^{15}\text{NO}_2(\text{g}) / Q {}^{14}\text{NO}_2(\text{g})} = K_7 \quad (\text{III.4})$$

Através das considerações nas expressões II.38 e II.39, pode-se escrever:

$$K_1 = {}^1K_1 \frac{p_{\text{H}^{14}\text{NO}_3}}{p_{\text{H}^{15}\text{NO}_3}} \quad (\text{III.5})$$

$$K_7 = {}^1K_7 \frac{p_{\text{H}^{14}\text{NO}_3}}{p_{\text{H}^{15}\text{NO}_3}} \quad (\text{III.6})$$

nas quais, as constantes de equilíbrio entre as fases homogêneas gás-gás, 1K_1 e 1K_7 , se identificam com:

$${}^1K_1 = \frac{Q \text{ H}^{15}\text{NO}_3(\text{g}) / Q \text{ H}^{14}\text{NO}_3(\text{g})}{Q \text{ }^{15}\text{NO}(\text{g}) / Q \text{ }^{14}\text{NO}(\text{g})}$$

e

$${}^1K_7 = \frac{Q \text{ H}^{15}\text{NO}_3(\text{g}) / Q \text{ H}^{14}\text{NO}_3(\text{g})}{Q \text{ }^{15}\text{NO}_2(\text{g}) / Q \text{ }^{14}\text{NO}_2(\text{g})}$$

constantes estas, determinadas teoricamente em (3.1), obtendo-se os valores de ${}^1K_1 = 1,093$ e ${}^1K_7 = 1,054$ a 25°C , explícitas na Tabela III.8.

Resta então a determinação da razão das pressões de vapor das substâncias puras isotópicas, $p_{\text{H}^{14}\text{NO}_3} / p_{\text{H}^{15}\text{NO}_3} = \left[Q \text{ H}^{14}\text{NO}_3(\text{g}) / Q \text{ H}^{14}\text{NO}_3(\ell) \right] / \left[Q \text{ H}^{15}\text{NO}_3(\text{g}) / Q \text{ H}^{15}\text{NO}_3(\ell) \right]$ no equilíbrio, à temperatura de 25°C , para consequentemente determinar K_1 e K_7 .

Para sistemas que envolvem fases condensadas, segundo BIGELEISEN(1961) e JOHNS (1961), a constante de equilíbrio da fase gasosa é multiplicada por uma ou mais razões de pressão de vapor, de modo que, a constante de equilíbrio entre as fases heterogêneas pode ser estimada.

Normalmente a determinação destas constantes de equilíbrio $K_{g,\ell}$, são da mesma ordem de grandeza das constantes de equilíbrio que envolvem somente as fases gasosas K_g .

As considerações destes autores, implicam que a ordem de grandeza da razão das pressões de vapor de uma forma geral, torna-se próxima à unidade, ou que:

$$Q \text{ H}^{15}\text{NO}_3(\ell) / Q \text{ H}^{14}\text{NO}_3(\ell) \approx Q \text{ H}^{15}\text{NO}_3(\text{g}) / Q \text{ H}^{14}\text{NO}_3(\text{g})$$

discordando das observações de DUNCAN e COOK (1968).

Espera-se no geral, segundo DUNCAN e COOK (1968), que a constante de equilíbrio K_g não seja diferente de $K_{g,\ell}$, mas não existe nenhuma evidência que a razão das funções de partição, apropriadas à fase líquida, seja a mesma da fase gasosa.

Em alguns casos, segundo estes autores, a concentração dos reagentes e dos produtos no equilíbrio, é profundamente afetada pela transferência do es

tado gasoso para o estado líquido. A pressão de vapor das espécies isotópicas leves, normalmente é maior do que a das pesadas, mas em alguns casos, como os haletos de boro, o inverso é verdadeiro, indicando que a razão das funções de partição na fase líquida, pode estar sendo significativamente afetada pelas atrações intermoleculares.

Uma vez que na literatura, as frequências fundamentais internas ($\mu_i = hc\omega_i/kT \gg 1$), e as externas ($\mu_i = hc\omega_i/kT \ll 1$), de $H^{15}NO_3$ na fase condensada não foram determinadas, nem experimentalmente e nem teoricamente, estimou-se estas frequências (internas) de uma forma grosseira, segundo VAN HOOK^(§) (1982).

As frequências internas, foram estimadas através da relação III.7, as quais estão explícitas na Tabela III.9.

A relação entre as frequências internas (conhecidas e desconhecidas), expressa-se por:

$$\omega_i^* (H^{15}NO_3)_\ell \approx \omega_i (H^{14}NO_3)_\ell \left[\omega_i^* (H^{15}NO_3)_g / \omega_i (H^{14}NO_3)_g \right] \dots \dots \text{ (III.7)}$$

Na expressão III.7, $\omega_i^* (H^{15}NO_3)_\ell$, refere-se às frequências fundamentais vibracionais internas desconhecidas de $H^{15}NO_3$ na fase condensada, em cm^{-1} e os demais termos do lado direito desta relação, referem-se às frequências fundamentais internas conhecidas, em cm^{-1} , de $H^{14}NO_3(g)$; $H^{15}NO_3(g)$ e $H^{14}NO_3(\ell)$, as quais estão explícitas na Tabela III.9.

Efeitos isotópicos na pressão de vapor (VPIE), normalmente exprimem-se como o logaritmo neperiano da razão das pressões de vapor, $\ln (p/p^*)$. Nesta expressão, p e p^* , representam a pressão de vapor em mm Hg, das espécies puras isotópicas leve e pesada, respectivamente, a uma determinada temperatura.

Segundo JANCSO e VAN HOOK (1974), adota-se como normal, se $\ln (p/p^*) > 0$, e inverso se $\ln (p/p^*) < 0$. A temperatura na qual $\ln (p/p^*) = 0$, denomina-se de temperatura de "crossover".

(§) A. Van Hook, University of Tennessee / USA, 1982.

Em comunicação pessoal.

TABELA III.9

FREQÜÊNCIAS FUNDAMENTAIS VIBRACIONAIS (FREQÜÊNCIAS INTERNAS),
DE H^{14}NO_3 E H^{15}NO_3 NAS FASES GASOSA E LÍQUIDA^(**)

Frequências Fundamentais Internas, em cm^{-1}	Fase Gasosa (g) ^(a)		Fase Condensada (l)	
	H^{14}NO_3	H^{15}NO_3	H^{14}NO_3 (a)	H^{15}NO_3 (b)
ω_1	3550,0	3550,0	3410	3410,0
ω_2	1708,2	1672,0	1675	1639,5
ω_3	1330,7	1327,0	1395	1391,1
ω_4	1324,9	1320,6	1303	1298,8
ω_5	878,6	870,8	926	917,8
ω_6	646,6	646,6	677	677,0
ω_7	579,0	578,0	612	610,9
ω_8	762,2	743,6	771	752,2
ω_9	455,8	455,9	485	485,1
$\Sigma (\omega_i)_g = 11236,0 \quad \Sigma (\omega_i^*)_g = 11164,5 \quad \Sigma (\omega_i)_c = 11254,0 \quad \Sigma (\omega_i^*)_c = 11182,4$				

FONTE: (a) Frequências fundamentais internas observadas, determinadas por McGRAW et alii (1965).

(b) Estimativa a partir das frequências fundamentais observadas na fase gasosa e condensada (expressão III.7), e merecem ser reavaliadas.

(**) Das 15 frequências vibracionais totais, faltam 6 frequências (frequências externas) da fase condensada; ω_{10} a ω_{15} .

No intuito de verificar se a razão das pressões de vapor $p_{\text{H}^{14}\text{NO}_3} / p_{\text{H}^{15}\text{NO}_3}$, apresenta o comportamento geral, ou que o valor desta razão seja praticamente unitário na temperatura de interesse, procurou-se estimá-la através da

expressão II.46, $\ln (p_{Ax} / p_{Ax*}) \approx - (B/T)$.

Para efeito de coerência, utilizou-se das frequências fundamentais observadas (frequências internas) em vez das teóricas, nas espécies isotópicas de HNO_3 na fase condensada e gasosa, explícitas na Tabela III.9, obtendo-se a seguinte relação:

$$\ln \frac{p_{\text{H}^{14}\text{NO}_3}}{p_{\text{H}^{15}\text{NO}_3}} = \frac{719,40 \cdot 10^{-4}}{T} \quad (\text{III.8})$$

Na expressão III.8, T refere-se à temperatura, em graus Kelvin.

A expressão III.8, não se refere à relação final, para determinar a razão da pressão de vapor para todo o intervalo de temperatura (das baixas às altas temperaturas), devido à ausência do termo A/T^2 , o qual seria estimado pela relação II.45, através das 6 frequências fundamentais externas não determinadas de H^{14}NO_3 e H^{15}NO_3 na fase condensada.

Contudo, segundo JANCSO e VAN HOOK (1974), a determinação do termo B/T , com o uso das 9 frequências internas da fase gasosa e condensada conhecidas, abrangem na determinação de $p_{\text{H}^{14}\text{NO}_3} / p_{\text{H}^{15}\text{NO}_3}$, o intervalo das temperaturas intermediárias.

Através da revisão bibliográfica, teórica e experimental, dos Efeitos Isotópicos na Fase Condensada, de JANCSO e VAN HOOK (1974), e da Bibliografia dos Efeitos Isotópicos na Pressão de Vapor, de ILLY e JANCSO (1976), encontrou-se um único trabalho de determinação experimental, da razão da pressão de vapor das espécies isotópicas de H^{14}NO_3 e H^{15}NO_3 , efetuada por HOLMBERG (1960).

Pode-se então, verificar a estimativa da expressão III.8, cujos resultados explicitam-se na Tabela III.10.

TABELA III.10
 RAZÃO DAS PRESSÕES DE VAPOR ENTRE $H^{14}NO_3$ E $H^{15}NO_3$

Razão da Pressão de Vapor	Temperaturas		
	121°C		25°C
	Experimental ^(a)	Teórica ^(b)	Teórica ^(b)
$\frac{p_{H^{14}NO_3}}{p_{H^{15}NO_3}}$	$1,0003 \pm 0,0012$	$1,00_{018}$	$1,00_{024}$

FONTE: (a) Determinação experimental. HOLMBERG (1960).

(b) Estimativa através da expressão III.8;

$$\ln (p_{H^{14}NO_3} / p_{H^{15}NO_3}) = 719,40 \cdot 10^{-4} / T$$

Apesar dos valores obtidos na razão das pressões de vapor, $p_{H^{14}NO_3} / p_{H^{15}NO_3}$, explícitos na Tabela III.10, apresentarem-se concordantes, percebe-se que a precisão nestes resultados teóricos, a diferentes temperaturas, compromete-se em virtude de:

- utilizar-se das frequências fundamentais observadas para o $H^{14}NO_3$ e $H^{15}NO_3$ na fase gasosa e condensada, em vez das teóricas, as quais são as mais recomendadas;
- utilizar-se do método empregado, expressão III.7, na estimativa das frequências fundamentais da espécie isotópica $H^{15}NO_3$ na fase condensada, o qual é um método grosseiro;
- por último, não se utilizar da expressão completa, II.43 ou II.44, as quais são recomendadas para todo o intervalo de temperatura, desde que se conheçam as frequências externas de ω_{10} a ω_{15} .

Por outro lado, a ordem de grandeza destes valores de $p_{H^{14}NO_3} / p_{H^{15}NO_3}$ da Tabela III.10, oferece como uma indicação que, a razão das pressões de vapor

seja praticamente unitária na temperatura de interesse, seguindo-se portanto o comportamento geral, segundo BIGELEISEN (1961), JOHNS (1961) e DUNCAN e COOK (1968).

Neste sentido, admite-se que os valores desconhecidos de $K_{g,l}$ a 25°C , para ambas as reações III.1 e III.2, podem ser extrapolados dos valores de K_g , ou que $K_1 \approx 'K_1$ e $K_7 \approx 'K_7$, explícitos na Tabela III.11.

TABELA III.11

ESTIMATIVA DA CONSTATANTE DE EQUILÍBRIO, ENTRE AS ESPÉCIES ISOTÓPICAS DE ÁCIDO NÍTRICO E ÓXIDOS DE NITROGÊNIO, PARA AS FASES GÁS-LÍQUIDO

Reações de Troca Isotópica no Equilíbrio	Constante de Equilíbrio $K_{g,l}$ a 25°C
$\text{H}^{14}\text{NO}_3(\ell) + {}^{15}\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^{15}\text{NO}_3(\ell) + {}^{14}\text{NO}(\text{g})$	$K_1 = 1,093$
$\text{H}^{14}\text{NO}_3(\ell) + {}^{15}\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^{15}\text{NO}_3(\ell) + {}^{14}\text{NO}_2(\text{g})$	$K_7 = 1,054$
$\text{H}^{14}\text{NO}_3(\ell) + \text{H}^{15}\text{NO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^{15}\text{NO}_3(\ell) + \text{H}^{14}\text{NO}_3(\text{g})$	$K_8 = 1,000$

Como consequência, o fator de fracionamento α para ambas as reações, se identifica com o valor de $K_{g,l}$: $\alpha_1 = K_1 \approx 'K_1 = 1,093$;
 $\alpha_7 = K_7 \approx 'K_7 = 1,054$, indicando uma concentração preferencial de nitrogênio-15 no ácido nítrico da fase líquida.

CAPÍTULO IV

FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA SEPARAÇÃO ISOTÓPICA EM COLUNA DE CONTRACORRENTE

4.1. *Introdução e revisão bibliográfica*

Subentende-se neste capítulo, que os fundamentos teóricos da separação isotópica em coluna de contracorrente, referem-se à revisão bibliográfica da Teoria geral da separação isotópica, desenvolvida por COHEN (1951).

Procurar-se-á como objetivo, o desenvolvimento de uma equação de trabalho, na qual, o número de placas teóricas s , e o fator de fracionamento α , parâmetros a serem detalhados oportunamente, possam ser determinados simultaneamente, dos parâmetros experimentais da coluna em contracorrente, no equilíbrio dinâmico isotópico.

Devido à numerosa simbologia e conceitos empregados na teoria geral, e mesmo nesta teoria em particular, faz-se necessário a forma resumida, abordando apenas os tópicos necessários à interpretação teórica, a fim de evitar a necessidade de recorrer frequentemente à literatura original.

Torna-se oportuno entretanto, comentar algumas definições específicas, citadas por DALL'OLIO (1976), e correlacioná-las com a separação isotópica em coluna de contracorrente, na qual, utilizou-se de um simbolismo mais condensado.

a) Abundância ou concentração isotópica

Define-se como abundância da espécie isotópica i , ou simplesmente a abundância isotópica de i , a relação:

$$R_i \equiv \frac{[A_i]}{\sum_j [A_j]}$$

Nesta razão, o símbolo $[A_i]$ pode indicar o número de átomos, número de moléculas, número de moles (neste caso, R_i identifica-se com a fração molar

lar), massa, etc., da espécie isotópica i .

Para um simbolismo mais compacto, a fração molar ou a concentração isotópica, será identificada pela letra N . Para o caso de misturas isotópicas binárias, as duas frações molares serão respectivamente N e $(1 - N)$.

Se o sistema compõem-se de duas fases, as letras maiúsculas referem-se a uma fase, e as minúsculas a outra. De modo que, N e n referem-se às frações molares de um isótopo i , nas diferentes fases, e $(1 - N)$ e $(1 - n)$ às frações molares correspondentes ao outro isótopo, do par isotópico tomado em consideração.

Assim sendo, para uma fase, no simbolismo compacto, define-se que:

$$R \equiv N / (1 - N) \quad (IV.1)$$

A correspondência para a outra fase, será: $r \equiv n / (1 - n)$.

b) Fator de fracionamento

Dadas duas regiões, ou fases distintas em um sistema físico, define-se como fator de fracionamento α , da espécie isotópica i , na região (ou fase) a , relativamente à região (ou fase) b , a relação:

$$\alpha_i(a, b) \equiv R_{a_i} / R_{b_i}$$

Nos processos de separação isotópica em equilíbrio, este efeito elementar, será caracterizado no simbolismo compacto por:

$$\alpha = r / R = \frac{n}{(1 - n)} \bigg/ \frac{N}{(1 - N)} \quad (IV.2)$$

Na expressão IV.2, as letras minúsculas e maiúsculas, referem-se respectivamente à concentração isotópica das duas fases ou espécies químicas, as quais estão em equilíbrio.

c) Enriquecimento relativo

Define-se como enriquecimento de uma espécie isotópica i , na região ou

fase a , relativo à região ou fase b , a relação:

$$\epsilon^i(a,b) \equiv \frac{Ra_i - Rb_i}{Rb_i} = \alpha_i(a,b) - 1$$

No simbolismo compacto, adota-se que:

$$\epsilon = \alpha - 1 \quad (IV.3)$$

O efeito caracterizado pelo fator de fracionamento α , ou pelo enriquecimento ϵ , fornece evidências de certas propriedades do sistema, mas não é necessariamente o processo da separação.

Este efeito no equilíbrio, representa uma relação estática entre as frações molares envolvidas, e para determiná-lo, tem-se que perturbar o equilíbrio alcançado.

Utilizando-se da expressão IV.2, obtêm-se:

$$(1-n) N \alpha = n(1-N)$$

Com o uso da expressão IV.3, pode-se escrever:

$$\begin{aligned} (1-n) N (\epsilon + 1) &= n(1-N) \\ (n-N) &= \epsilon N(1-n) \end{aligned} \quad (IV.4)$$

A expressão IV.4, interpreta-se como a diferença das concentrações do isótopo i , nas fases ou regiões a e b .

De uma forma geral, o fator de fracionamento na maioria dos processos da separação isotópica, é próximo à unidade.

Considerando-se que $\alpha \approx 1$, implica que $\epsilon \ll 1$, ou que $n \approx N$. Assim sendo, a expressão IV.4, pode assumir a seguinte correspondência:

$$(n-N) \approx \epsilon N(1-N) \approx \epsilon n(1-n) \quad (IV.5)$$

Com a suposição de $n \approx N$, o fator de fracionamento α e o enriquecimento relativo ϵ , podem ser considerados independentes da concentração isotópica e podem ser admitidos como constantes, nos desenvolvimentos subseqüentes.

Por outro lado, em condições de equilíbrio dinâmico, alcançado na prática por sistemas de troca isotópica, o fator α depende das condições de trabalho empregado na coluna de troca isotópica, como por exemplo: os parâmetros externos, temperatura, pressão, concentração dos reagentes, arranjo e dimensões do elemento de separação empregado no enchimento da coluna, etc., os quais, serão ilustrados em capítulos posteriores.

4.2. A equação de transporte isotópico

Admita-se a interface entre duas fases distintas, como por exemplo, líquido e vapor, como mostra a Figura 1.

As duas fases, não necessariamente necessitam ser líquido e vapor. Dois líquidos, ou um líquido e um sólido, apresentarão o mesmo resultado. O contato em contracorrente, segundo BIGELEISEN (1969), realiza-se mais facilmente, se uma fase for líquida e a outra gasosa, e na realidade, as duas fases esquemáticas da Figura 1 estariam sobrepostas.

Figura 1 - Célula de contracorrente

Na Figura 1, a simbologia empregada significa:

N e n = fração molar da fase líquida e gasosa respectivamente. Adimensionais.

L e ℓ = vazão da fase líquida e gasosa respectivamente, em moles/s.

z = espaço em cm.

Admita-se que a fração molar de uma determinada fase a ser enriquecida, seja função do espaço z e do tempo t .

$$n = f(z, t) \quad (IV.6)$$

A variação total da fração molar ao longo da célula de comprimento z , tomado como positivo na direção da vazão, será para a fase gasosa:

$$dn = \left(\frac{\partial n}{\partial z} \right) dz + \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right) dt \quad (IV.7)$$

Uma vez que a vazão ℓ , em moles/s, atingiu o equilíbrio dinâmico, a expressão IV.7, torna-se:

$$dn \ell = \left(\frac{\partial n}{\partial z} \right) \ell dz + \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right) \ell dt$$

Para esta relação, COHEN (1951), define os seguintes parâmetros:

$T = dn \ell / dz$: como a taxa de transferência do isótopo desejado através da interface por unidade de comprimento, em moles/(s cm).

$a = \ell dt / dz$: como a capacidade de retenção, peculiar à célula, ou à quantidade total de material processado na célula (holdup), em moles/cm.

Assim sendo, pode-se escrever:

$$+T = a \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right) + \ell \left(\frac{\partial n}{\partial z} \right) \quad (IV.8)$$

As quantidades correspondentes para a outra fase, explicitam-se pela expressão IV.9.

$$-T = A \left(\frac{\partial N}{\partial t} \right) - L \left(\frac{\partial N}{\partial z} \right) \quad (IV.9)$$

A taxa de transferência (T) do isótopo desejado, através da interface por unidade de comprimento; $T = a \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right) + \ell \left(\frac{\partial n}{\partial z} \right)$, reflete simultaneamente, a variação da fração molar no tempo e espaço, levando-se em consideração a vazão admitida e a capacidade de retenção peculiar à célula.

De uma forma geral, fornece o transporte isotópico carregado ao longo da célula, em condições dinâmicas.

O simbolismo adotado, ilustra-se pela Figura 2.

Figura 2 - Simbolismo adotado na célula de contracorrente

A taxa de transferência (T), dada pelas expressões IV.8 ou IV.9, depende de dois processos: da taxa de obtenção do equilíbrio químico, a qual pode ser correlacionada com $a \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)$ ou $A \left(\frac{\partial N}{\partial t} \right)$, e da taxa de difusão, através das camadas limites do fluido, a qual pode ser correlacionada com $\ell \left(\frac{\partial n}{\partial z} \right)$ ou $L \left(\frac{\partial N}{\partial z} \right)$.

Dos dois processos mencionados, o processo de difusão através das camadas limites é o mais lento, e o processo químico é o mais rápido.

Para o processo de difusão entre as camadas limites dos fluidos, como ilustra a Figura 3, correlaciona-se a taxa de transferência (T), por área da interface, por unidade de comprimento z , simbolizada por ϕ , em cm^2/cm , com a e

quação de difusão.

Assim sendo, pode-se escrever:

$$\frac{T}{\phi} = -DC \frac{\partial N_i}{\partial x} = -dc \frac{\partial n_i}{\partial x} \quad (\text{IV.10})$$

Para a expressão IV.10, identifica-se:

D e d = coeficientes de difusão da fase líquida e gasosa respectivamente, em cm^2/s .

C e c = concentrações da fase líquida e gasosa respectivamente, em moles/ cm^3 .

ϕ = área da interface por unidade de comprimento, em cm .

T/ϕ = densidade de fluxo, em moles/(s cm^2).

N e n = frações molares da fase líquida e gasosa respectivamente, adimensionais.

O sinal negativo na expressão IV.10, reflete que a variação da fração molar com a distância, é no sentido de diminuir esta variação.

Figura 3 - Difusão através da interface líquido-gás.

FONTE: COHEN (1951)

Com referência à Figura 3, o simbolismo empregado significa:

N e n = fração molar da fase líquida e gasosa respectivamente. Adimensionais.

N_i e n_i = fração molar nas camadas limites da fase líquida e gasosa respectivamente. Adimensionais.

B e b = espessura dos filmes, em cm.

Como o processo de difusão é um processo lento, admite-se que N_i e n_i , comportam-se como variáveis contínuas e que os coeficientes diferenciáveis em IV.10, podem ser substituídos respectivamente por $(N_i - N)/B$ e $(n - n_i)/b$, onde B e b são as espessuras dos filmes.

Para esta suposição, admite-se que:

$$\lim_{B \rightarrow 0} \left(\frac{N_i - N}{B} \right) = \left(\frac{\partial N_i}{\partial x} \right)_{N, N_i}$$

Assim sendo, a expressão IV.10 torna-se:

$$\frac{T}{\phi} = -DC \left(\frac{N_i - N}{B} \right) = -dc \left(\frac{n - n_i}{b} \right) \quad (\text{IV.11})$$

Admitindo-se que as expressões IV.2 e IV.4 para o equilíbrio, sejam válidas nas camadas limites, pode-se escrever que:

$$\left(\frac{n_i}{1 - n_i} \right) \left(\frac{1 - N_i}{N_i} \right) = \alpha$$

Para a diferença entre as fases, obtêm-se:

$$n_i - N_i = \epsilon N_i (1 - n_i) \quad (\text{IV.12})$$

Isolando n_i e N_i em IV.11, pode-se escrever:

$$\frac{TB}{\phi DC} = -N_i + N, \text{ para a qual: } N_i = N - \frac{TB}{\phi DC} \quad (\text{IV.13})$$

$$\frac{Tb}{\phi dc} = -n + n_i, \quad \text{para a qual: } n_i = n + \frac{TB}{\phi dc} \quad (\text{IV.14})$$

Substituindo IV.13 e IV.14 em IV.12, obtêm-se:

$$\left(n + \frac{Tb}{\phi dc} \right) - \left(N - \frac{TB}{\phi DC} \right) = \epsilon N_i (1 - n_i) \quad ; \quad \text{ou}$$

$$n - N + \frac{Tb}{\phi dc} + \frac{TB}{\phi DC} = \epsilon N_i (1 - n_i) \quad ; \quad \text{ou}$$

$$T \left(\frac{b}{\phi dc} + \frac{B}{\phi DC} \right) = - (n - N) + \epsilon N_i (1 - n_i) \quad ; \quad \text{ou}$$

$$T = -K \left[(n - N) - \epsilon N_i (1 - n_i) \right] \quad (\text{IV.15})$$

Na expressão IV.15, identifica-se:

$$\frac{1}{K} = \frac{B}{DC\phi} + \frac{b}{dc\phi}, \quad \text{e que } K = \text{moles}/(\text{cm s}).$$

Assumindo que as frações molares na interface líquido-gás (N_i e n_i), não diferem apreciavelmente das frações molares da fase líquida e gasosa (N e n), pode-se simplificar a expressão IV.15, ou que:

$$T = -K \left[(n - N) - \epsilon N(1 - n) \right] \quad (\text{IV.16})$$

Substituindo IV.16 em IV.8 e IV.9, obtêm-se:

$$a \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right) + \ell \left(\frac{\partial n}{\partial z} \right) = +T = -K \left[(n - N) - \epsilon N(1 - n) \right] \quad (\text{IV.17})$$

$$A \left(\frac{\partial N}{\partial t} \right) - L \left(\frac{\partial N}{\partial z} \right) = -T = +K \left[(n - N) - \epsilon N(1 - n) \right] \quad (\text{IV.18})$$

Assumindo que $\alpha \approx 1$ implica que $\epsilon \ll 1$, e que $n \approx N$, como pode ater-se na expressão IV.5.

$$(n - N) \approx \epsilon N(1 - N) \approx \epsilon n(1 - n) \quad (\text{IV.5})$$

Assim sendo, a expressão IV.17 ou a expressão IV.18, sob esta aproximação, torna-se:

$$T = K \left[\epsilon N(1 - N) - (n - N) \right] \quad (\text{IV.19})$$

A expressão IV.19, interpreta-se como a taxa de transferência da mistura isotópica em moles/(cm s), carreada ao longo da célula de comprimento z , tanto para a fase gasosa como para a fase líquida, dependendo da convenção do sinal empregado na Figura 2.

4.3. Coluna de troca isotópica em contracorrente

O interesse maior na separação isotópica em coluna de contracorrente, reside em multiplicar o fator de fracionamento, com o intuito de aumentar a concentração isotópica de qualquer fase indistintamente.

Para tanto, necessita-se preparar a expressão IV.19, a equação de transporte isotópico de uma única célula.

Inicialmente, utilizar-se-á da célula de contracorrente, de comprimento z , como ilustra a Figura 4.

Na Figura 4, as duas fases são alimentadas pela mesma vazão L , em moles/s, com frações molares N e n , e que elas deixam a célula sob a mesma vazão L , mas com frações molares alteradas para N'' e n' , no equilíbrio dinâmico isotópico.

Figura 4 - Célula de contracorrente, alimentada por uma vazão L .

FONTE: LONDON (1961)

Pela conservação de massa, pode-se escrever:

$$L(N - n') = L(N'' - n) \quad (\text{IV.20})$$

Admita-se também que esta mesma diferença nas frações molares prevaleça em toda a célula. Este fluxo isotópico cruzado, obedece à relação IV.19 e causa a alteração de N para N'' e de n para n' .

Assim sendo, a expressão IV.19, torna-se:

$$T' = K \left[\epsilon N(1 - N) - (n' - N) \right] \quad (\text{IV.21})$$

A taxa de transferência (T') do isótopo desejado, expressa-se em moles/(s cm). Esta taxa, pode ser interpretada como uma vazão simbolizada por τ , por unidade de comprimento.

A constante K , expressa-se em moles/(s cm). Esta constante, pode ser interpretada como uma vazão, simbolizada por L , por unidade de comprimento.

Assim sendo, pode-se reescrever a expressão IV.21 como:

$$\tau = L \left[\epsilon N(1-N) - (n' - N) \right]$$

ou

(IV.22)

$$\tau = L \left[\epsilon N(1-N) - (n - N'') \right]$$

desde que a expressão IV.20 seja obedecida.

As expressões IV.22, podem ser interpretadas como o transporte da mistura isotópica τ , carregada ao longo da célula em moles/s. Como elas advêm da suposição que $\epsilon \ll 1$, em consequência de $n \approx N$, a expressão IV.22 torna-se:

$$\tilde{\tau} = L \left[\epsilon N(1-N) - (N - N'') \right] \quad (IV.23)$$

A expressão IV.23, pode ser interpretada como o transporte isotópico líquido $\tilde{\tau}$, em moles/s, carregado ao longo da célula pela fase líquida, ou uma similar para a fase gasosa.

Se a unidade de comprimento z da célula da Figura 4, for identificada como $z = h$, onde h assume a simbologia da Altura Equivalente de uma Placa Teórica (HETP), a expressão IV.23 é interpretada também, segundo LONDON (1961), como a equação de transporte isotópico líquido de um único estágio, ou a equação de uma única placa teórica.

Desse modo, na célula de comprimento h , denominada agora de placa teórica, se reproduz o simples processo de fracionamento.

Para processos em equilíbrio dinâmico, segundo VILLANI (1976), a multiplicação do efeito elementar de um único fator de fracionamento, obtém-se através das conexões hidráulicas em séries, de um número de unidades de separação.

Este arranjo das placas teóricas em série, recebe o nome de cascata, pois tal configuração, lembra a imagem de uma queda d'água, com os seus respectivos degraus ou quedas.

Considerando-se as placas teóricas conectadas em série, tem-se uma cascata, como ilustra a Figura 5.

Fig. 5(a)

Fig. 5(b)

Figura 5 - Coluna em cascata. Figura 5(a), em contracorrente. Figura 5(b), uma simples placa teórica (s).

FONTE: LONDON (1961)

Para uma coluna em contracorrente de comprimento total Z , pode-se escrever:

$$s = Z/h \quad (\text{IV.24})$$

onde h , é a altura equivalente de uma placa teórica e s é o número total de placas teóricas da coluna em contracorrente.

Usualmente deseja-se retirar algum produto P da seção final enriquecida da coluna. Supõe-se que esta pequena vazão de retirada, em moles/s, não perturbe o próprio processo de separação, se $P \ll L$.

Dessa maneira, tem-se uma vazão adicional do isótopo desejado, simbolizada como $\tau' = NP$, e que, o transporte total do isótopo desejado na fase líquida será:

$$\tau = \tilde{\tau} + \tau'$$

Para esta suposição, a expressão IV.23, torna-se:

$$\tau = L \left[\epsilon N(1 - N) - (N - N'') \right] + NP \quad (\text{IV.25})$$

Na Figura 5, as placas teóricas foram conectadas em série, ordenando-as em ordem numérica de s .

Para efeito de simplicidade, as frações molares empobrecidas, tanto para a fase líquida, como para a fase gasosa, não foram esquematizadas.

Generalizando a expressão IV.25, para as placas teóricas s , obtêm-se:

$$\tau = L \left[\epsilon N_s(1 - N_s) - (N_s - N_s'') \right] + N_s P$$

No equilíbrio dinâmico isotópico, Figura 5(a), assume-se que:

$$N_s'' = N_{s-1} \quad (\text{IV.26})$$

Assim sendo, pode-se escrever:

$$\tau = L \left[\epsilon N_s(1 - N_s) - (N_s - N_{s-1}) \right] + N_s P \quad (\text{IV.27})$$

Como as frações molares isotópicas, variam lentamente ao longo da coluna, pode-se admitir (N) e (s) como variáveis contínuas.

Neste sentido, a diferença das concentrações entre placas subsequentes $(N_s - N_{s-1})$, pode ser interpretada, como uma razão de acréscimos, entre a concentração e a placa teórica, ou que; $(N_s - N_{s-1}) / s - (s-1)$.

Assim sendo, esta razão pode ser interpretada como dN/ds , desde que:

$$\lim_{s \rightarrow s-1} \left[\frac{N_s - N_{s-1}}{s - (s-1)} \right] = \left(\frac{dN}{ds} \right)_{N_s, N_{s-1}}$$

Desse modo, a equação de transporte, expressão IV.27, torna-se genéricamente:

$$\tau = L \left[\epsilon N(1-N) - dN/ds \right] + NP \quad (\text{IV.28})$$

Esta expressão IV.28, segundo COHEN (1951), é a equação de transporte que governa todo o processo de fracionamento, no equilíbrio dinâmico isotópico.

Admita-se agora, que a coluna tenha alcançado a condição de equilíbrio dinâmico; assim sendo, o transporte isotópico τ carregado ao longo da coluna é constante, ou que:

$$\tau = \bar{\tau} + \tau' = \bar{\tau} + NP = N_p P = \text{constante} \quad (\text{IV.29})$$

onde N_p é a fração molar do produto transportado ao longo da coluna.

Substituindo IV.29 em IV.28, obtêm-se:

$$N_p P = L \left[\epsilon N(1-N) - dN/ds \right] + NP \quad (\text{IV.30})$$

Reagrupando a expressão IV.30, pode-se escrever:

$$\frac{1}{\epsilon} \frac{dN}{ds} = N(1-N) - (N_p - N) \frac{P}{\epsilon L} \quad (\text{IV.31})$$

ou seja, a variação da fração molar na expressão IV.28, não é uma função única do número de placas teóricas.

A equação diferencial IV.31 fornece a relação entre a variação da fração molar enriquecida na fase líquida e o número total de placas teóricas, quando se efetua uma pequena vazão P de retirada.

As mesmas considerações, tornam-se válidas para uma similar na fase gasosa.

Para a condição $P = 0$, denominada de refluxo total, onde não se efetua nenhuma vazão de retirada, a expressão IV.31, torna-se:

$$\frac{dN}{N(1-N)} = \epsilon ds$$

Admitindo que N_0 refere-se à fração molar em $s = 0$, e N , a fração molar em s , tem-se que:

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N(1-N)} = \epsilon \int_{s=0}^s ds$$

A solução da integral, do lado esquerdo da igualdade será do tipo:

$$\int \frac{dx}{x(ax+b)} = \frac{1}{b} \ln \left(\frac{x}{ax+b} \right)$$

Assim sendo, pode-se escrever:

$$\ln \frac{[N/(1-N)]}{[N_0/(1-N_0)]} = \epsilon s$$

Na teoria geral da separação isotópica, define-se o fator de separação isotópica total (E), como a razão entre a concentração da mistura isotópica na base, sobre a concentração da mistura isotópica no topo da coluna de troca isotópica, a uma determinada altura relativa Z .

Assim sendo, pode-se escrever:

$$\ln \frac{[N/(1-N)]_{\text{base}}}{[N_0/(1-N_0)]_{\text{topo}}} = \ln E = (\alpha - 1)s$$

Para $\alpha \approx 1$, $\ln \alpha \approx (\alpha - 1)$, obtêm-se:

$$E = \frac{[N/(1-N)]_{\text{base}}}{[N_0/(1-N_0)]_{\text{topo}}} = \alpha^s$$

Sob as condições de refluxo total e equilíbrio dinâmico, o fator de

separação isotópica total E , indica que a concentração da mistura isotópica na base da coluna, $\bar{e}$ é o resultado da multiplicação do fator de fracionamento α , s vezes.

Como $s = Z/h$, indica também nas mesmas condições de h , que quanto maior for a altura total da coluna Z , maior será o enriquecimento total E na base da coluna.

Estas considerações são oriundas, também, de interpretações experimentais, a partir da relação empírica $E = \alpha^s$.

Por outro lado, efetuando-se a retirada de algum produto enriquecido, $P \neq 0$, na base da coluna de troca isotópica, durante o equilíbrio dinâmico, necessita-se então, da equação diferencial completa, expressão IV.31.

A expressão IV.31 completa, permitirá a determinação simultânea do fator de fracionamento α e do número total de placas teóricas s , nas condições de trabalho da coluna de troca isotópica.

Este assunto será mostrado nos sub-capítulos subsequentes 4.4 e 4.5.

Salienta-se, entretanto, que os parâmetros como fator de fracionamento α e número total de placas teóricas s , são fatores desconhecidos para um processo específico de troca isotópica, em uma determinada coluna, com um tipo de enchimento, sujeita a condições de espécie dos parâmetros externos.

4.4. Número total de placas teóricas, fração molar do isótopo pesado na alimentação e produto e enriquecimento isotópico relativo

A solução geral da equação diferencial IV.31, pode ser explicitada como $s = f(\epsilon, N)$.

Inicialmente, admite-se que:

$$\psi = P/\epsilon L \quad (IV.32)$$

Na expressão IV.32, ψ identifica-se como a razão do produto normalizado.

Assim sendo, a expressão IV.31 torna-se:

$$\frac{dN}{-N^2 + (1+\psi)N - \psi N_p} = \epsilon ds$$

Admitindo-se que N_0 , é a fração molar no estágio a $s=0$, e N , a fração molar no estágio genérico s , obtêm-se:

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{-N^2 + (1+\psi)N - \psi N_p} = \epsilon \int_{s=0}^s ds$$

A solução da integral, do lado esquerdo da igualdade será do tipo:

$$\int \frac{dx}{ax^2 + bx + c} = \frac{1}{\sqrt{b^2 - 4ac}} \ln \left[\frac{2ax + b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2ax + b + \sqrt{b^2 - 4ac}} \right]$$

Identificando-se:

$$a = -1 ; \quad b = 1 + \psi ; \quad c = -\psi N_p ;$$

$$\sqrt{b^2 - 4ac} = \Delta\psi = \left[1 + 2\psi(1 - 2N_p) + \psi^2 \right]^{1/2} \quad (\text{IV.33})$$

Resolvendo a integral, obtêm-se:

$$\frac{1}{\Delta\psi} \ln \left[\frac{-2N + (1 + \psi) - \Delta\psi}{-2N + (1 + \psi) + \Delta\psi} \right] \Bigg|_{N_0}^N = \epsilon (s - 0)$$

Explicitando-a, pode-se escrever:

$$\ln \frac{4NN_0 - 2N - 2N\psi - 2\Delta\psi(N - N_0) - 2N_0 + 1 + 2\psi - 2N_0\psi + \psi^2 - (\Delta\psi)^2}{4NN_0 - 2N - 2N\psi + 2\Delta\psi(N - N_0) - 2N_0 + 1 + 2\psi - 2N_0\psi + \psi^2 - (\Delta\psi)^2} = \Delta\psi \epsilon s$$

Lembrando que $(\Delta\psi)^2 + 4\psi N_p = 1 + 2\psi + \psi^2$, da expressão IV.33, tem-se que:

$$\ln \frac{4NN_0 - 2N - 2N\psi - 2\Delta\psi (N - N_0) - 2N_0 - 2N_0\psi + 4\psi N_p}{4NN_0 - 2N - 2N\psi + 2\Delta\psi (N - N_0) - 2N_0 - 2N_0\psi + 4\psi N_p} = \Delta\psi \in s$$

Reagrupando os termos $-2N - 2N\psi$ e $-2N_0 - 2N_0\psi$, e dividindo o numerador e o denominador por dois, obtêm-se:

$$\ln \frac{-2NN_0 + (N + N_0)(1 + \psi) - 2\psi N_p + \Delta\psi (N - N_0)}{-2NN_0 + (N + N_0)(1 + \psi) - 2\psi N_p - \Delta\psi (N - N_0)} = \Delta\psi \in s \quad (IV.34)$$

Identificando na expressão IV.34:

$$A = -2NN_0 + (N + N_0)(1 + \psi) - 2\psi N_p \quad \text{e} \quad B = \Delta\psi(N - N_0),$$

pode-se escrever que:

$$\ln \left(\frac{A + B}{A - B} \right) = \ln \left(\frac{1 + B/A}{1 - B/A} \right) = \Delta\psi \in s \quad (IV.35)$$

Identificando na expressão IV.35, $x = B/A$, obtêm-se:

$$\ln \left(\frac{1 + x}{1 - x} \right) = \Delta\psi \in s \quad (IV.36)$$

O logaritmo neperiano da função $(1 + x) / (1 - x)$ na expressão IV.36, identifica-se com o arco da tangente hiperbólica de x , através da seguinte relação:

$$\text{arc tangh } x = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1 + x}{1 - x} \right); \quad -1 < x < 1$$

Assim sendo, a expressão IV.34, torna-se:

$$\Delta\psi \text{ e } s = 2 \text{ arc tangh } \left[\frac{(N - N_o) \Delta\psi}{(N + N_o)(1 + \psi) - 2NN_o - 2N_p\psi} \right]$$

Explicitando-se s , obtêm-se:

$$s = \frac{2}{\epsilon\Delta\psi} \text{ tangh}^{-1} \left[\frac{(N - N_o) \Delta\psi}{(N + N_o)(1 + \psi) - 2NN_o - 2N_p\psi} \right] \quad (\text{IV.37})$$

Desejando retirar a fração molar N_p da coluna, substitui-se N por N_p na expressão IV.37, ou seja:

$$s = \frac{2}{\epsilon\Delta\psi} \text{ tangh}^{-1} \left[\frac{(N_p - N_o) \Delta\psi}{(N_p + N_o)(1 + \psi) - 2N_pN_o - 2N_p\psi} \right]$$

Simplificando-a, obtêm-se:

$$s = \frac{2}{\epsilon\Delta\psi} \text{ tangh}^{-1} \left[\frac{(N_p - N_o)\Delta\psi}{N_p - 2N_pN_o + N_o - (N_p - N_o)\psi} \right] \quad (\text{IV.38})$$

O número total de placas teóricas s , em uma coluna de contracorrente, expressa pela equação IV.38, será função conhecida dos parâmetros da experimentação: N_o , N_p , P e L , e do parâmetro desconhecido ϵ .

Se a coluna em contracorrente, estiver operando com baixos valores de N , isto é, $N_p \ll 1$, a expressão IV.38 pode ser simplificada. Lembrando que:

$$\Delta\psi \text{ e } s = 2 \text{ arc tangh } \left[\frac{(N_p - N_o)\Delta\psi}{N_p - 2N_pN_o + N_o - (N_p - N_o)\psi} \right]$$

$$\Delta\psi \text{ e } s = \ln \left[\frac{N_p + N_o (1 - 2N_p) - (N_p - N_o) (\psi - \Delta\psi)}{N_p + N_o (1 - 2N_p) - (N_p - N_o) (\psi + \Delta\psi)} \right] \quad (\text{IV.38})$$

Para a suposição de que $N_p \ll 1$, a expressão IV.33, torna-se:

$$(\Delta\psi) = \left[1 + 2\psi (1 - 2N_p) + \psi^2 \right]^{1/2} = \left[1 + 2\psi + \psi^2 \right]^{1/2} = (1 + \psi) \quad (\text{IV.39})$$

Na expressão IV.39, admite-se para esta suposição que:

$$2\psi (1 - 2N_p) \approx 2\psi.$$

Assim sendo, a expressão IV.38, torna-se:

$$\Delta\psi\epsilon s = \ln \left[\frac{N_p + N_0 - (N_p - N_0) (\psi - 1 - \psi)}{N_p + N_0 - (N_p - N_0) (\psi + 1 + \psi)} \right]$$

Simplificando-a, obtêm-se:

$$\Delta\psi\epsilon s = \ln \left[\frac{2N_p}{2N_0 - 2(N_p - N_0) \psi} \right]$$

Explicitando s , e lembrando que $\Delta\psi = (1 + \psi)$, pode-se escrever:

$$s = \frac{1}{\epsilon (1 + \psi)} \ln \left[\frac{N_p}{N_0 - (N_p - N_0) \psi} \right]$$

Usando-se das expressões IV.26 e IV.3, para as quais $\psi = P/\epsilon L$ e $\epsilon = \alpha - 1$, pode-se escrever a equação final, ou a equação de trabalho.

$$s = \frac{1}{(\alpha - 1) + P/L} \ln \left[\frac{1}{N_0/N_p - \frac{P/L}{(\alpha - 1)} (1 - N_0/N_p)} \right] \quad (\text{IV.40})$$

para a qual, N_0 e $N_p \ll 1$, $\epsilon \ll 1$.

O simbolismo empregado na expressão IV.40, significa:

s = número total de placas teóricas. Adimensional.

α = fator de fracionamento. Adimensional.

N_o = fração molar do isótopo pesado na alimentação. Adimensional.

N_p = fração molar do isótopo pesado no produto. Adimensional.

L = vazão molar da mistura isotópica na alimentação, em moles por unidade de tempo.

P = vazão molar da mistura isotópica, no produto retirado, em moles por unidade de tempo.

Note-se, entretanto, que a equação IV.40, foi obtida inicialmente por COHEN (1951).

No intuito de verificar a expressão IV.40, nas condições de equilíbrio isotópico e refluxo total, $P = 0$, observa-se que:

$$s = \frac{1}{(\alpha - 1)} \ln (N_p / N_o)$$

Como a relação entre a concentração isotópica na base, sobre a concentração isotópica no topo da coluna de troca isotópica, define-se pelo fator de separação total $E \equiv N_p / N_o$, percebe-se que: $(\alpha - 1)s = \ln E$.

Para $\alpha \approx 1$, admite-se que $\ln \alpha \approx (\alpha - 1)$, ou que $E = \alpha^s$.

Obtém-se assim, a mesma expressão particular, a partir da equação diferencial IV.31, sugerindo que, a expressão IV.40, denominada de expressão de trabalho, seja uma solução geral para $P \geq 0$.

4.5. Determinação simultânea do número total de placas teóricas, fator de fraçãoamento e altura equivalente de uma placa teórica

Admita-se que a coluna de troca isotópica atinja o equilíbrio dinâmico isotópico, e que todas as variáveis da expressão IV.40, mais os parâmetros externos, permaneçam constantes para as pequenas coletas, constantes e lentas do produto retirado.

Nestas condições e para a suposição de $P \approx 0\%L$, a razão do produto normalizado, expressão IV.32, tenderá a zero.

$$\psi = \frac{P}{\epsilon L} \rightarrow 0 \quad (IV.41)$$

Assim como:

$$N_p / N_o = K_o = \text{constante} \quad (IV.42)$$

Substituindo as expressões IV.41 e IV.42 em IV.40, obtêm-se:

$$s = \frac{1}{\epsilon} \ln K_o \quad (IV.43)$$

Sob estas suposições, a expressão IV.43, apresentará o seguinte comportamento:

- a) Para $\alpha \rightarrow 1$, $\epsilon \rightarrow 0$ e $s \rightarrow \infty$.
- b) Para $\alpha \rightarrow \infty$, $\epsilon \rightarrow \infty$ e $s \rightarrow 0$.

Graficando-se s versus α , o número total de placas teóricas apresentará o comportamento assintótico para $\alpha \rightarrow 1$ e $\alpha \rightarrow \infty$, como ilustra a Figura 6.

Aumentando-se a vazão de retirada do produto, com $P = x\%L$, e $x > 0$, a coluna de troca isotópica entrará em uma nova condição de equilíbrio, com $N_p / N_o = K'_o = \text{constante}$.

Deste novo patamar de equilíbrio dinâmico isotópico alcançado, uma nova expressão de $s = f(\epsilon)$, do tipo IV.40 será obtida.

Atribuindo-se valores hipotéticos de $\alpha > 1$, as expressões do tipo IV.40, cruzar-se-ão em um único ponto de intersecção, como ilustra a Figura 6, e simultaneamente, como sugerem BEGUN et alii (1956), KAUDER et alii (1959), s e α poderão ser obtidos graficamente.

Figura 6 - Determinação gráfica do número total de placas teóricas e do fator de fracionamento, nas condições de equilíbrio dinâmico isotópico.

Uma vez determinado s , e sabendo a altura total Z da coluna de troca isotópica, obtêm-se pela expressão IV.24, o parâmetro h a altura equivalente de uma placa teórica.

Na prática, torna-se difícil manter por longo período de tempo, vazões e outras condições constantes, enquanto se efetua a vazão lenta do produto P retirado.

Neste sentido, admite-se para efeitos práticos, vazões, concentrações médias e parâmetros externos médios, nos parâmetros dinâmicos isotópicos.

Subentende-se nestas condições, que a expressão IV.40, a expressão de trabalho, esteja sujeita a erros:

CAPÍTULO V

COLUNA DE ENRIQUECIMENTO DE NITROGÊNIO-15 NO ÁCIDO NÍTRICO DA FASE LÍQUIDA, EM CONTRACORRENTE, COM OS ÓXIDOS DE NITROGÊNIO DA FASE GASOSA

5.1. Introdução e revisão bibliográfica

O sistema de troca química, para o enriquecimento de ^{15}N no ácido nítrico na fase líquida, em contracorrente com o óxido de nitrogênio, foi desenvolvido experimentalmente, por SPINDEL e TAYLOR (1955), TAYLOR e SPINDEL (1957).

Em sistemas de um e dois estágios de cascatas em série, estes autores, obtiveram enriquecimentos no ácido nítrico, da ordem de 5 a 99 átomo % de ^{15}N , respectivamente.

O diagrama da Figura 7, ilustra as principais unidades operacionais, a principal reação de troca isotópica e as principais reações químicas do sistema NO / HNO_3 , o qual na literatura, refere-se às vezes como Sistema Nitrox.

O sistema NO / HNO_3 , explícito na Figura 7, genericamente consta de três unidades operacionais principais.

O Refluxador Principal, onde o ácido nítrico, na presença de dióxido de enxofre, dissocia-se em óxidos de nitrogênio, sendo que, o dióxido de nitrogênio na presença da água, regenera-se novamente a ácido nítrico e, como consequência destas reações, ocorre a formação de ácido sulfúrico como sub-produto.

A Coluna de Troca Isotópica, na qual, o nitrogênio-15 acumula-se lentamente no ácido nítrico e nos óxidos de nitrogênio, a partir da base da coluna.

Por último, o Refluxador Secundário, no qual o monóxido de nitrogênio na presença da água e oxigênio, regenera-se a ácido nítrico como sub-produto.

Segundo os autores, o sistema NO / HNO_3 torna-se um processo relativamente simples, devido ao fato do Refluxador Principal não necessitar de unidades operacionais adicionais, para reprocessar o produto final H^{15}NO_3 . Dos subprodutos, todos reaproveitáveis, especificamente, o ácido nítrico obtido no Refluxador Secundário, pode ser parcialmente reutilizado no sistema NO / HNO_3 .

Segundo os mesmos autores, o acoplamento em série de um novo sistema NO / HNO₃ similar, acoplado no ponto (1) da Figura 7, no qual, os óxidos de ni trogênio ou o ácido nítrico produzido como produto, com baixo enriquecimento em ¹⁵N, seriam os componentes básicos opcionais, para a produção de alto enriquecimento em ¹⁵N no novo sistema.

PRINCIPAIS REAÇÕES

Figura 7 - Diagrama das principais unidades operacionais, e as principais reações no sistema NO / HNO₃.

FONTE: Adaptado de TAYLOR e SPINDEL (1957).

Segundo KRELL e JONAS (1977), as principais desvantagens deste sistema resumem-se no largo consumo de dióxido de enxofre, e a produção de uma tonelada de ácido sulfúrico como sub-produto, para cada átomo grama de ^{15}N puro obtido.

5.2. Construção e descrição da coluna de contracorrente, para enriquecimento de nitrogênio-15 no sistema NO/HNO_3 em escala de laboratório

Tendo-se como base o sistema original de SPINDEL e TAYLOR (1955), construiu-se com modificações, um sistema NO/HNO_3 para enriquecimento de ^{15}N no ácido nítrico, o qual sumariza-se na Figura 8.

No sistema NO/HNO_3 da Figura 8, realizaram-se três experimentos, visando retiradas lentas e distintas do produto enriquecido na forma H^{15}NO_3 , com o intuito de não perturbar o equilíbrio dinâmico alcançado.

Os experimentos denominam-se de primeiro, segundo e terceiro experimentos e os resultados obtidos serão detalhados em momento oportuno, no Capítulo VII.

Estas distinções nos experimentos, tornam-se convenientes em virtude das novas modificações introduzidas no sistema da Figura 8. Tornam-se também oportunas, a citação das mesmas neste sub-capítulo.

No segundo experimento realizado, Figura 8, o ácido nítrico, de concentração natural em átomo % de ^{15}N , flui por gravidade do reservatório (1) até o Refluxador Principal (5), passando pela Coluna de Troca Isotópica (4), em contracorrente com o óxido de nitrogênio gerado no Refluxador Principal (5). A vazão de alimentação de ácido nítrico em $\text{cm}^3/\text{minuto}$ mantém-se constante através do capilar de vidro (3).

A Coluna de Troca Isotópica (4) consiste de um tubo único de aço inox, de 390 cm de comprimento e 1,8 cm de diâmetro interno.

O material de enchimento, da Coluna de Troca Isotópica (4), consiste de unidades de telas de aço inox de 60 mesh, de dimensões ϕ 0,4 x h 0,4 cm, enroladas na forma aproximada da letra maiúscula G, semelhante a espiral de GAUZE, de DUNCAN e COOK (1968).

A Coluna de Troca Isotópica (4) acopla-se na base, com o Refluxador Principal (5) de vidro, através de uma flange de teflon a, utilizando-se como material de vedação, fitas de teflon.

O Refluxador Principal (5) consiste de uma peça única de vidro, tipo pyrex nº 7740, de 110 cm de comprimento e 4 cm de diâmetro interno. O material de enchimento do mesmo consiste em unidades de vidro, denominadas de miçangas, de 0,2 cm de diâmetro, 0,15 cm de espessura, com um furo central de 0,08 cm de diâmetro.

A partir da flange de teflon a, a entrada de dióxido de enxofre localiza-se a 91 cm, o sistema de dreno (22) do produto a 25 cm, a sonda (7) termostática a 36 cm da mesma.

A sonda termostática (7), colocada externamente no Refluxador Principal (5), consiste em um colar de dez sensores de NTC em série, de 470 ohms cada.

Na região da zona de reação, no Refluxador Principal (5), localizada abaixo da sonda termostática (7), o dióxido de enxofre proveniente do cilindro (21), reage com o ácido nítrico, liberando óxidos de nitrogênio e produzindo ãcido sulfúrico como sub-produto. Recolhe-se o mesmo na proveta (12) de 2000 cm³, e sua vazão é medida em cm³/minuto.

Segundo TAYLOR e SPINDEL (1957), as principais reações químicas que ocorrem no Refluxador Principal (5) são:

A água necessária nesta coluna modificada, advém das soluções diluídas de ácido nítrico.

A zona de reação exotérmica, mantém-se em posição média, abaixo do sensor (7) no Refluxador Principal (5).

A estabilidade alcançada pela reação, em função da posição média, de ve-se às custas do sensor (7) e Controle Termostático, os quais, comandam a válvula "by pass" (14), reguladora dos pulsos de alimentação de dióxido de enxôfre.

Adiciona-se um pulso de dióxido de enxôfre ao Refluxador Principal (5), contendo ácido nítrico no seu interior, deslocando-se a zona de reação lentamente para cima, em direção ao sensor (7).

Com o aumento da temperatura gerada pela reação da ordem de 50 a 80°C no sensor (7), este aciona a válvula "by pass" (14), fechando-a momentaneamente, e interrompendo o pulso de dióxido de enxôfre e impedindo assim, que a zona de reação atinja o sistema de dreno (22) do produto coletado.

Conseqüentemente, a zona de reação desloca-se lentamente para abaixo do sensor (7), esfriando-o, o qual aciona novamente a válvula "by pass" (14) a brindo-a para a introdução de um novo pulso de dióxido de enxôfre, e assim sucessivamente.

A linha de dióxido de enxôfre, compõe-se de mangueira média de presão Cipla de 1/4", contendo na sua extensão, "traps" (16), (17) e (18), com pequenas quantidades de ácido sulfúrico diluído no seu interior, no intuito de reter impurezas provenientes do cilindro de dióxido de enxôfre (21).

Estes "traps" adicionais, apresentam o objetivo de manter sempre limpo o capilar de vidro (13), de 400 cm³/(cm² minuto), durante as passagens dos pulsos de dióxido de enxôfre.

O óxido de nitrogênio gerado na zona de reação, entra em equilíbrio isotópico com o ácido nítrico na Coluna de Troca Isotópica (4).

Segundo TAYLOR e SPINDEL (1957), a principal reação de troca isotópica no equilíbrio, processa-se segundo a reação:

Entretanto, ABRUDEAN et alii (1981) admitem que a principal reação se ja dada por:

De qualquer maneira, o ácido nítrico enriquecido em ^{15}N , no equilíbrio isotópico, acumula-se lentamente na região acima da zona de reação.

Através do sistema de dreno (22), retira-se lentamente o produto H^{15}NO_3 pelo registro (8) de teflon, e medem-se as vazões em $\text{cm}^3/\text{minuto}$ na proveta (9).

O sistema de dreno (22), compõe-se de quatro calhas de vidro, para direcionar o produto enriquecido. Estas calhas, dispoem-se intercaladas duas a duas, com bolas de vidro, de tamanhos e formas irregulares.

Na condução do primeiro experimento, utilizou-se de todo o aparato da Figura 8, com exceção do sistema de dreno (22) do produto enriquecido, como ilustra a Figura 9.

Em vez deste, acoplou-se uma única calha (2) direcional e através de uma bomba peristáltica de rotação constante, Ismatec 8031 tipo Mini-S-840, fluxava-se lentamente o ácido nítrico produto, do amostrador de vidro (5) para o tubo de vidro (8) coletor.

No tubo de vidro (8) coletor, mede-se a vazão do produto enriquecido, em $\text{cm}^3/\text{minuto}$ na proveta (10).

As pequenas quantidades de óxidos de nitrogênio, possivelmente fluxados, retornam ao Refluxador Principal (1), via (9) e (6).

Neste arranjo da Figura 9, preencheu-se todo o Refluxador Principal (1), com miçangas de vidro (4).

Após a realização do primeiro experimento, abandonou-se este sistema de dreno com bomba peristáltica, pois a formação de bolhas de gás no tygon interno da mesma, dificultava o modo operacional.

LEGENDA

1. Refluxador Principal
2. Calha de vidro
3. Sonda externa termostática
4. Miçangas de vidro
5. Amostrador
6. Retorno de gás
7. Bomba peristáltica
8. Tubo de vidro
9. Tygon
10. Proveta

Figura 9 - Detalhe do arranjo experimental com bomba peristáltica

Na realização do terceiro experimento, o qual basicamente se refere à repetição do primeiro e segundo experimentos, em função das retiradas lentas e distintas de ácido nítrico produto, utilizou-se de todo o aparato da Figura 8, mais um Refluxador Secundário de óxido de nitrogênio.

Acoplou-se este sistema adicional ao topo da Coluna de Troca Isotópica, como ilustra a Figura 10, através da conexão de vidro (11), vedada com fita de teflon.

O Refluxador Secundário (2) da Figura 10 consiste em uma peça única de vidro, tipo pirex nº 7740, de 137 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro interno, preenchido com miçangas (3) de vidro.

A partir do topo do mesmo, no qual se localiza a entrada de água deionizada, a entrada de óxido de nitrogênio localiza-se a 98 cm, e a entrada de oxigênio, a 122 cm.

LEGENDA

1. Coluna de Troca Isotópica
2. Refluxador Secundário
3. Miçangas de vidro
4. "Trap" com HNO_3
5. Sifão
6. Proveta de 2000 cm^3
7. Cilindro para O_2
8. Fluxômetro para O_2
9. Capilar de vidro para O_2
10. Capilar de vidro para H_2O
11. Conexão de vidro

Figura 10 - Detalhe do arranjo experimental do refluxador secundário.

O oxigênio para o Refluxador Secundário provém de um cilindro (7) e o controle do fluxo, em cm^3/cm^2 minuto, efetua-se pelo fluxômetro (8).

O óxido de nitrogênio, proveniente do topo da Coluna Principal (1), re age exotermicamente com água e o oxigênio no Refluxador Secundário (2).

Segundo TAYLOR e SPINDEL (1957), as principais reações químicas nesta unidade, processam-se por:

Como sub-produto destas reações, o ácido nítrico formado, empobrecido em ^{15}N , flui por gravidade até a proveta (6), na qual se mede a vazão em $\text{cm}^3/\text{minuto}$.

A zona de reação formada no Refluxador Secundário (2), mantém-se está vel na altura da entrada de óxido de nitrogênio e existe, enquanto ocorrer a in trodução do pulso de dióxido de enxôfre no Refluxador Principal.

Uma vez interrompido o pulso de dióxido de enxôfre diminuem-se as rea ções e o ácido nítrico existente na Coluna Principal (1), o qual alimenta o Re fluxador Principal, flui para baixo, em direção ao sensor termostático, aspiran do o óxido de nitrogênio liberado no topo da Coluna Principal (1).

Para evitar o arraste de óxidos de nitrogênio e oxigênio, no Refluxa dor Secundário (2), intercalou-se um "trap" de vidro (4), contendo uma pequena quantidade de ácido nítrico no seu interior, entre a Coluna Principal (1) e o Refluxador Secundário (2), no sentido de impedir a passagem de volta dos gases, para o topo da Coluna Principal (1).

Em uma analogia grosseira, o "trap" (4) funciona como uma válvula "by pass", comandada pela admissão ou não, dos pulsos de dióxido de enxôfre introdu zidos no Refluxador Principal.

Salienta-se entretanto que, em momento algum acoplou-se unidades adi cionais para o controle de temperatura, tanto na Coluna de Troca Isotópica, co mo nos Refluxadores Principal e Secundário.

Devido à toxicidade das substâncias empregadas e produzidas, principalmente os gases, dióxido de enxofre e óxidos de nitrogênio, construiu-se todo o sistema NO / HNO_3 em escala de laboratório, em ambiente aberto, com exceção de uma pequena cobertura no Refluxador Principal.

Por outro lado, pode-se admitir que o Refluxador Secundário introduzido, constitui-se em uma unidade despoluidora do meio ambiente, uma vez que os óxidos de nitrogênio produzidos, são processados novamente a ácido nítrico.

5.3. Resultados parciais, discussão e conclusões

Adiantando-se alguns resultados experimentais obtidos no Capítulo VII, percebe-se da Tabela V.1, que com o uso da Coluna de Troca Isotópica empregada, Figura 8, e Figura 10, torna-se possível enriquecer o ácido nítrico de concentração $0,369 \pm 0,001$ a $5,188 \pm 0,161$ átomo % de ^{15}N .

De uma forma simples e prática, é possível coletá-lo pelo uso do sistema de dreno, utilizado no Refluxador Principal.

Nota-se também, que a concentração de ácido nítrico enriquecido em nitrogênio-15 é da mesma ordem de grandeza, das obtidas pelas colunas de enriquecimento, citadas na Tabela V.1.

Devido ao grande número de placas teóricas requeridas para aumentar a concentração em átomo % de ^{15}N , torna-se importante o tipo de enchimento empregado, que resulte em um pequeno valor para a altura equivalente de uma placa teórica (HETP).

Utilizando-se destes parâmetros, como elementos comparativos, percebe-se da Tabela V.1, que o tipo de enchimento utilizado, Espiral de Gauze, apresenta uma pequena desvantagem em relação ao enchimento Helipack # 3013.

TABELA V.1
PARÂMETROS DE COLUNAS EM CONTRACORRENTE

Ácido Nítrico da Alimentação		Altura Equivalente de uma Placa Teórica (HETP)	Número de Placas Teóricas (s)	Átomo % de ^{15}N no Produto (A% ^{15}N)	Coluna de Troca Isotópica		
Concentração (M)	Vazão (cm ³ / minuto)				Comprimento (cm)	Diâmetro Interno (cm)	Tipo de Enchimento
(a) 8	1,86	5	38	3,5	190	1,6	Mola de fio triangul lar 2,3 x 2,3 x 0,2 mm
(b) 10	1,60	8,8	17,1	5,0	150	1,0	Hélices de vidro de 1/16"
10	1,60	2,8	33,9	5,0	95	2,5	Helipack # 3013 Espiral retangular 0,050" x 0,100" x 0,100"
(c) 4,7 ± 0,2	1,4 ± 0,2	9,1 ± 1,6	45,3 ± 7,1	5,2 ± 0,2	390	1,8	Espiral de Gauze φ 0,4 x h 0,4 cm

FONTE: (a) ABRUDEAN et alii (1980). Com controle de temperatura a 25°C.

(b) TAYLOR e SPINDEL (1957). À temperatura ambiente.

(c) Este trabalho (Capítulo VII). À temperatura ambiente.

O uso do Refluxador Secundário, Figura 10, permite a reutilização dos óxidos de nitrogênio liberados no topo da coluna principal, os quais foram regenerados na forma de ácido nítrico como sub-produto. Alguns resultados do terceiro experimento, Capítulo VII, estão explícitos na Tabela V.2.

Um dos objetivos principais deste trabalho, constituiu-se na determinação simultânea do número de placas teóricas s da Coluna de Troca Isotópica empregada e do fator de fracionamento α do sistema NO/HNO_3 , através da expressão VII.1, obtendo-se deste estudo, os valores médios em três experimentos de, $s = 45,3 \pm 7,1$, e $\alpha = 1,062 \pm 0,001$.

Por outro lado, utilizando-se dos valores médios nos equilíbrios dinâmicos isotópicos, em átomo % de ^{15}N de ácido nítrico da alimentação e de ácido nítrico sub-produto obtido no Refluxador Secundário, Tabela V.2, e pela própria definição de fator de fracionamento,

$$\alpha \equiv \left[\frac{(N/l - N)}{(n/l - n)} \right] \text{ fase líquida} / \left[\frac{(n/l - n)}{(N/l - N)} \right] \text{ fase gasosa}$$

obteve-se o valor de $\alpha = 1,065 \pm 0,004$.

Ou seja, ao longo da Coluna de Troca Isotópica, entre o ponto de retirada e o ponto de alimentação, o fator de fracionamento do sistema NO/HNO_3 , mantém-se praticamente constante em cada placa teórica.

Na base da coluna, a concentração em átomo % de ^{15}N para o ácido nítrico pertencente à fase líquida, e os óxidos de nitrogênio, pertencentes à fase gasosa, respectivamente, apresentam os valores de $5,188 \pm 0,161$ medido e $4,885 \pm 0,152$ estimado.

Por outro lado, no topo da coluna de troca isotópica, o ácido nítrico pertencente à fase líquida, e os óxidos de nitrogênio pertencentes à fase gasosa, respectivamente, apresentam os valores de $0,369 \pm 0,001$ medido e $0,347 \pm 0,002$ estimado.

Estes valores, indicam que no equilíbrio dinâmico isotópico, as concentrações em átomo % de ^{15}N , entre as fases gasosa e líquida, diferem uma da outra, sendo levemente maior na fase líquida.

TABELA V.2
PARÂMETROS OBTIDOS DO REFLUXADOR SECUNDÁRIO, NOS EQUILÍBRIOS
DINÂMICOS ISOTÓPICOS DO TERCEIRO EXPERIMENTO

Ácido Nítrico da Alimentação			Ácido Nítrico Sub-Produto			Fator de Fracionamento (α)**	
Vazão	Concentração		Vazão	Concentração			
(cm ³ /minuto)	(M)	(Átomo % ¹⁵ N)	(cm ³ /minuto)	(M)	(Átomo % ¹⁵ N)		
1,5 ± 0,1	4,9 ± 0,1	0,368 ± 0,001	1,3 ± 0,1	4,6 ± 0,1	0,347 ± 0,001	1,061 ± 0,005	
1,3 ± 0,1	4,9 ± 0,1	0,368 ± 0,001	1,1 ± 0,3	6,1 ± 1,7	0,346 ± 0,002	1,064 ± 0,007	
1,3 ± 0,1	4,9 ± 0,1	0,368 ± 0,001	1,3 ± 0,4	4,4 ± 0,4	0,344 ± 0,001	1,069 ± 0,005	
$\bar{x} \pm \sigma^*$	1,4 ± 0,1	4,9 ± 0,0	0,368 ± 0,000	1,2 ± 0,1	5,0 ± 0,9	0,346 ± 0,002	1,065 ± 0,004

* refere-se ao desvio padrão.

** $\alpha \equiv \left[\frac{(N/l - N) \text{ fase líquida}}{(n/l - n) \text{ fase gasosa}} \right] \text{ topo da coluna}$

Neste sentido, visando a construção de um segundo estágio de contracorrente, para um maior enriquecimento de ^{15}N no ácido nítrico, e tomando-se como parâmetro, as concentrações das fases líquida e gasosa, torna-se indiferente u tilizar-se do ácido nítrico enriquecido, na fase líquida, ou os óxidos de nitrogênio, na fase gasosa, como substâncias primárias, para a alimentação do segundo estágio.

CAPÍTULO VI

MÉTODO DE PREPARO DE AMOSTRA, PARA ANÁLISE DE NITROGÊNIO-15,
POR ESPECTROMETRIA DE MASSA

6.1. Introdução e revisão bibliográfica

Na determinação da concentração em átomo % de ^{15}N , por espectrometria de massa, torna-se conveniente, segundo PROKSCH (1969), TRIVELIN et alii (1973) e LACOSTE et alii (1976), que o nitrogênio esteja na fase gasosa, na forma molecular N_2 .

O diagrama geral em blocos da Figura 11, ilustra as principais unidades do espectrômetro de massa empregado, modelo MAT-230.

Figura 11 - Diagrama geral em blocos, do espectrômetro de massa.

FONTE: DUCATTI et alii (1982)

Genericamente, o espectrômetro de massa da Figura 11 consta de quatro unidades principais: - O sistema de Admissão, no qual se introduz a amostra a ser analisada na fase gasosa. - A Fonte de Ionização, na qual as moléculas transformam-se em íons por impactos de elétrons. - O Analisador, pelo qual os

feixes de íons são separados e focalizados de acordo com a relação massa/carga.

O valor desta relação, expressa-se por:

$$\frac{m}{e} = \frac{\text{unidade atômica de massa}}{\text{carga elétrica elementar}} \approx \frac{A}{e} = \frac{\text{número de massa}}{\text{carga elétrica elementar}}$$

No Detector, cada feixe de íons produz uma corrente elétrica, cuja intensidade é proporcional à intensidade do próprio feixe.

6.2. Método de determinação da concentração em átomo % de ^{15}N

Quando se introduz N_2 na Fonte de Ionização do espectrômetro de massa, vários íons são formados, segundo TRIVELIN et alii (1973).

Dentre eles, os de massa $28 \left[^{14}\text{N} \ ^{14}\text{N} \right]^+$, $29 \left[^{14}\text{N} \ ^{15}\text{N} \right]^+$, $30 \left[^{15}\text{N} \ ^{15}\text{N} \right]^+$ e $32 \left[^{16}\text{O} \ ^{16}\text{O} \right]^+$, são os utilizados para a varredura da amostra, na determinação da concentração, em átomo % de ^{15}N .

Estes autores, na análise isotópica absoluta, com precisão da ordem de 1‰, sugerem a expressão VI.1.

$$A \% ^{15}\text{N} = \frac{(I_{29} - R_2 I_{32}) + 2I_{30}}{2 \left[(I_{28} - R_1 I_{32}) + (I_{29} - R_2 I_{32}) + I_{30} \right]} \times 100 \quad (\text{VI.1})$$

Na expressão VI.1, o simbolismo empregado significa:

$A \% ^{15}\text{N}$ = concentração em átomo % de ^{15}N .

I_{28} , I_{29} , I_{30} e I_{32} = intensidades das correntes elétricas, proporcionais aos feixes de íons, de números de massa $28 \left[^{14}\text{N} \ ^{14}\text{N} \right]^+$, $29 \left[^{14}\text{N} \ ^{15}\text{N} \right]^+$, $30 \left[^{15}\text{N} \ ^{15}\text{N} \right]^+$ e $32 \left[^{16}\text{O} \ ^{16}\text{O} \right]^+$, as quais, representam os impulsos elétricos registrados graficamente na varredura efetuada. Para o efeito de simplicidade, esses impulsos são denominados picos.

R_1 = razão entre as intensidades de correntes elétricas, proporcionais aos feixes de íons, de números de massa 28 e 32, de uma amostra de ar

R_2 = razão entre as intensidades de correntes elétricas proporcionais aos feixes de íons, de números de massa 29 e 32, de uma amostra de ar.

Mesmo tomando-se as maiores precauções na linha de vácuo, para o preparo da amostra de N_2 , existe sempre a possibilidade da contaminação pelo ar atmosférico.

A expressão VI.1, segundo os autores, apresenta em si, correção para a pequena contaminação devida ao ar, obtida pela determinação da intensidade de corrente de número de massa $32 \left[\begin{smallmatrix} 16 & 16 \\ 0 & 0 \end{smallmatrix} \right]^+$, durante a varredura da amostra.

Na varredura da amostra de N_2 , entre os de números de massa 28 a 32, o valor da intensidade do pico correspondente registrado graficamente, determina-se pela multiplicação da altura do mesmo em mm, pela sensibilidade de detecção em volt ou milivolt. Do valor obtido, desconta-se o valor do pico correspondente, do "back-ground" do aparelho.

Utilizando-se do valor médio de três repetições para cada pico, determina-se pela expressão VI.1, a concentração em átomo % de ^{15}N na amostra de N_2 .

6.3. Método de redução do ácido nítrico a nitrogênio molecular, para a análise de nitrogênio-15

O método de preparo, baseado no método de Dumas, da transformação do ácido nítrico a nitrogênio molecular, segundo LACOSTE et alii (1976), consiste, como ilustra a expressão VI.2, em solidificar o ácido nítrico sob vácuo, à temperatura (∇) de $-195,8^\circ C$.

Em seguida, sob temperatura elevada (Δ), o ácido nítrico é reduzido, sob a ação de óxido de cobre, a óxidos de nitrogênio e estes, na presença do cobre, a nitrogênio molecular.

Os autores, constataram a redução total de ácido nítrico a nitrogênio molecular, após o tempo de quatro horas, sob temperatura (Δ) de 500°C.

No sentido de agilizar o método proposto, modificou-se quanto à forma de redução de ácido nítrico.

Em tubo de vidro Pyrex, tipo Fiolax Branco, de 9,35 mm de diâmetro in terno, 1,30 mm de espessura da parede e 170 mm de comprimento, fechado em uma das extremidades e previamente queimado a 400°C por uma hora, constituiu-se o forno individual para a redução total de ácido nítrico da amostra a nitrogênio molecular.

Deposita-se no fundo deste, algumas gotas de ácido nítrico ($0,04 \text{ cm}^3$), por meio de uma pipeta manual, Finnpiquette de 5-50 μl de ponta descartável, a qual consiste de "tip" cônico de polipropileno.

Neutraliza-se o ácido, adicionando-se em excesso, dois volumes ($0,08 \text{ cm}^3$) de hidróxido de sódio de concentração semelhante à do ácido nítrico, por meio de um outro "tip".

Em uma linha de vácuo, evapora-se a solução obtida à temperatura am biente, por duas horas, até secar.

No sal formado, nitrato de sódio, adiciona-se em excesso, os seguintes reagentes: 200 mg de óxido de cobre, 500 mg de cobre metálico pulverizado e 1000 mg de óxido de cálcio. A adição de óxido de cálcio tem a finalidade de re ter as moléculas de água liberadas durante o processo de combustão.

Salienta-se entretanto, que tanto o óxido de cobre como o óxido de cálcio adicionados, são queimados previamente a 850°C por três horas e 1000°C por cinco horas, respectivamente, antes de serem utilizados.

Posteriormente à adição dos reagentes sob a amostra, o tubo de vidro sofre um estrangulamento na parte superior e em seguida, é produzido vácuo da ordem de 10^{-3} Torr, selando-o sob a chama de maçarico.

Em uma mufla, submete-se a ampola obtida ou tubo de Dumas modificado, ao processo de queima, a 550°C por oito horas.

As diferentes etapas do método de preparo da amostra de ácido nítrico a nitrogênio molecular, ilustra-se na Figura 12.

Figura 12 - Diagrama geral em blocos, do método de redução de ácido nítrico a nitrogênio molecular.

Em virtude da modificação introduzida no tubo de Dumas, necessitou-se também modificar^(§) o Sistema de Admissão do espectrômetro de massa, para o recebimento da ampola de N_2 , como ilustra a Figura 13.

LEGENDA

1. Tubo de Dumas modificado
2. Mola
3. Macho de aço inox
4. "Kajon"
5. Peneira de vidro sinterizado
6. Sistema de Admissão

Figura 13 - Entrada modificada do sistema de admissão do espectrômetro de massa.

(§) Modificação elaborada pelo Dr. Eiichi Matsui, José Eduardo Rampazzo e José Aurélio Bonassi. Respectivamente, Chefe e Técnicos da Divisão de Ciências Ambientais do CENA em 1983.

Após ter-se produzido vácuo, da ordem de 10^{-3} Torr em todo o sistema da Figura 13, gira-se o macho (3) quebrando a ponta de vidro da ampola, liberando o gás nitrogênio, para posterior análise de varredura dos picos de massa de 28 a 32.

6.4. Resultados e conclusões

Amostras de ácido nítrico, de concentrações distintas em átomo % de ^{15}N , foram preparadas e analisadas de acordo com os métodos dos itens 6.2 e 6.3.

Os resultados obtidos de sete ampolas da amostra A-283 e sete ampolas da amostra A-362, das quais uma quebrou-se no preparo, explicitam-se na Tabela VI.1.

TABELA VI.1

AMOSTRAS DE ÁCIDO NÍTRICO DE CONCENTRAÇÕES DISTINTAS EM ÁTOMO % DE ^{15}N

A-362		A-283	
Repetição	A % ^{15}N (b)	Repetição	A % ^{15}N (b)
1º	2,248	1º	0,348
2º	2,253	2º	0,347
3º	2,247	3º	0,347
4º	2,247	4º	0,347
5º	2,243	5º	0,348
6º	2,250	6º	0,346
7º	-	7º	0,348
$\bar{X} \pm \sigma^{(a)} = 2,248 \pm 0,003$		$\bar{X} \pm \sigma^{(a)} = 0,347 \pm 0,001$	

(a) σ refere-se ao desvio padrão;

(b) concentração em átomo % de ^{15}N

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum x^2 - (\sum x)^2/n}{n-1}}$$

Percebe-se da Tabela VI.1, que o método proposto de Dumas, modificado para a metodologia de preparo e o método de análise da amostra, apresentam um coeficiente de variação ($\sigma/\bar{X}$) 1000 da ordem de 1,3‰ para a amostra A-362, e 2,9‰ para a amostra A-283, na determinação da concentração em átomo % de ^{15}N no ácido nítrico. A precisão obtida na amostra mais rica em nitrogênio-15, é maior que a precisão da amostra menos rica em ^{15}N .

Durante as análises de rotina, adotou-se o critério de preparo de duas repetições por amostra, com erro analítico relativo da ordem de 3‰, e uma terceira repetição adicional, se necessária, quando excedesse a ordem de grandeza adotada.

O sistema de preparo de amostra proposto, torna-se um processo simples e prático, permitindo a manufatura de aproximadamente 40 ampolas de N_2 diárias.

CAPÍTULO VII

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO FATOR DE FRACIONAMENTO DO SISTEMA NO / HNO_3 E DO
NÚMERO TOTAL DE PLACAS TEÓRICAS DA COLUNA DE CONTRACORRENTE

7.1. Introdução

Obtêm-se dos fundamentos teóricos da separação isotópica em coluna de contracorrente, a expressão IV.40, a qual correlaciona os parâmetros desconhecidos, número de placas teóricas s da coluna de troca isotópica e o fator de fracionamento α das reações de troca isotópica no sistema NO / HNO_3 .

Admite-se nesta expressão, que as concentrações de ^{15}N na alimentação N_0 e no produto N_p , bem como as vazões, em moles/s, da mistura isotópica na alimentação L e no produto P , devam permanecer constantes. Admite-se também, que os parâmetros N_0 e N_p sejam menores do que a unidade, durante os equilíbrios dinâmicos isotópicos.

Em princípio, a partir de duas observações experimentais, nas razões dos parâmetros, P/L e N_0/N_p , obtidas em condições dinâmicas de equilíbrio isotópico, seriam suficientes para determinar o número de placas teóricas e o fator de fracionamento.

Atribuindo-se valores hipotéticos para $\alpha > 1$, nas duas relações obtidas a partir da expressão IV.40, estas cruzar-se-ão em um único ponto de intersecção, e simultaneamente, determinam-se s e α graficamente.

Subentende-se entretanto, que a coluna de troca isotópica, mantenha-se sob temperatura, pressão e vazões constantes, e que a pequena coleta no produto retirado, $P = x\%L$, não perturbe o equilíbrio isotópico alcançado.

Entretanto na prática, torna-se difícil manter estas condições constantes por longos intervalos de tempo, em regime de 24 horas, enquanto se coleta lentamente o produto enriquecido.

Admite-se para efeitos práticos, vazões e concentrações médias nos equilíbrios dinâmicos isotópicos alcançados, assim como, o uso da expressão VII.1

para a determinação de s e α .

$$s = \frac{1}{(\alpha - 1) + \bar{P}/\bar{L}} \ln \left[\frac{1}{\frac{\bar{N}_o}{\bar{N}_p} - \frac{\bar{P}/\bar{L}}{(\alpha - 1)} \left(1 - \frac{\bar{N}_o}{\bar{N}_p} \right)} \right] \quad (\text{VII.1})$$

O símbolo barra, utilizado em cada parâmetro da expressão VII.1, refere-se ao valor médio, admitido no equilíbrio dinâmico isotópico, alcançado pela coluna de troca isotópica. Os demais significam:

s = número total médio de placas teóricas. Adimensional.

α = fator médio de fracionamento. Adimensional.

$\bar{N}_o$ = concentração média de ^{15}N , no ácido nítrico da alimentação.

$\bar{N}_p$ = concentração média de ^{15}N , no ácido nítrico produto.

$\bar{L}$ = vazão média, da mistura isotópica no ácido nítrico da alimentação, em mol de nitrogênio por unidade de tempo.

$\bar{P}$ = somatória das vazões médias, da mistura isotópica do ácido nítrico, coletado como produto, em mol de nitrogênio por unidade de tempo.

Durante a retirada lenta do produto enriquecido, na forma de ácido nítrico, proporcional à alimentação, $\bar{P} = x\bar{L}$, a coluna de troca isotópica atinge um novo equilíbrio dinâmico isotópico, proporcionando um patamar característico.

Como resultado das flutuações e dos erros, o conjunto de curvas correspondentes aos equilíbrios dinâmicos isotópicos gerados, a partir da expressão VII.1, cruzar-se-ão em uma pequena região, em vez de um único ponto, permitindo a determinação simultânea de s e α .

A expressão de trabalho VII.1, contém os parâmetros desconhecidos s e α e suas avaliações estão sujeitas aos erros contidos nas determinações das razões $\bar{N}_o/\bar{N}_p$ e $\bar{P}/\bar{L}$, e dos oriundos das flutuações nos equilíbrios dinâmicos isotópicos.

No intuito de estimá-los conjuntamente, utilizar-se-á da propagação dos erros, nos parâmetros desta expressão, segundo os conceitos de FURTADO

Neste modelo, admite-se que não ocorra perdas de ^{15}N , e adota-se o seguinte simbolismo:

$\bar{L}$ = vazão média, líquida, da mistura isotópica de ácido nítrico em direção ao produto final, em mol de nitrogênio por unidade de tempo.

$\bar{P}$ = somatória das vazões médias da mistura isotópica de ácido nítrico, retirado lentamente como produto, em mol de nitrogênio por unidade de tempo.

$\bar{L}'$ = vazão média, da mistura isotópica de ácido nítrico, em direção à zona de reação, em mol de nitrogênio por unidade de tempo.

$\bar{L}_{\text{NO}_x}$ = vazão média, da mistura isotópica de óxidos de nitrogênio, gerados na zona de reação, em mol de nitrogênio por unidade de tempo.

Para tais propósitos, admite-se que todo o nitrogênio do ácido nítrico, que alimenta a zona de reação no refluxador principal, convirta-se a óxidos de nitrogênio e que todas as substâncias presentes, apresentem a mesma concentração de ^{15}N no equilíbrio.

Como existem duas possibilidades para a retirada do produto enriquecido, ou na forma de óxidos de nitrogênio, ou na forma de ácido nítrico, optou-se pela retirada de ácido nítrico.

Admite-se as seguintes suposições, no balanço de massa da Figura 14:

a) Se o sistema NO / HNO_3 , mantêm-se em equilíbrio isotópico a refluxo total, isto é, quando não se retira nenhum produto, tem-se que:

$$\bar{P} = 0 \quad ; \quad \bar{L} - \bar{L}_{\text{NO}_x} = 0 \quad ; \quad \bar{L}' - \bar{L}_{\text{NO}_x} = 0$$

Consequentemente: $\bar{L} = \bar{L}' = \bar{L}_{\text{NO}_x}$.

Todo o ácido nítrico que chega à zona do produto coletado e que alimenta a zona de reação, converte-se a óxidos de nitrogênio.

b) Retirando-se uma pequena fração do produto, no equilíbrio isotópico,

$\bar{P} = x\bar{L}$, tem-se que:

$$\bar{P} > 0 \quad ; \quad \bar{L} = \bar{P} + \bar{L}'$$

Como $\bar{L}' = \bar{L}_{NO_x}$, pode-se escrever:

$$\bar{L} = \bar{P} + \bar{L}_{NO_x} = \bar{P} + \bar{L}' \quad (\text{VII.2})$$

Assim sendo, coleta-se uma fração de ácido nítrico que chega à zona do produto e, o restante deste, alimenta a zona de reação.

Admite-se nesta suposição, que a fração retirada, $\bar{P} > 0$, seja efetuada lentamente, sem perturbar o equilíbrio global.

A vazão média da mistura isotópica tomada como produto retirado, em mol de nitrogênio por unidade de tempo, abreviadamente $\bar{P}$, expressa-se por:

$$\bar{P} = \frac{\Sigma V \cdot \bar{M}}{\Delta t} \quad (\text{VII.3})$$

Na expressão VII.3, identifica-se:

ΣV = refere-se à somatória dos volumes em cm^3 , de ácido nítrico enriquecido, coletado lentamente durante o equilíbrio isotópico.

$\bar{M}$ = refere-se à concentração média de ácido nítrico produto, em mol de nitrogênio por litro, durante o equilíbrio isotópico.

$\Delta t = t_f - t_i$ = refere-se ao intervalo de tempo em minutos, no qual i e f correspondem ao início e fim do equilíbrio isotópico considerado.

A vazão média, da mistura isotópica de ácido nítrico, em direção à zona de reação, em mol de nitrogênio por unidade de tempo, abreviadamente, $\bar{L}'$, expressa-se por:

$$\bar{L}' = \bar{F} \cdot \bar{M} \quad (\text{VII.4})$$

Na expressão VII.4, identifica-se que:

$\bar{F}$ = refere-se à vazão média, de ácido sulfúrico coletado, em cm^3 por unidade de tempo, produzido como sub-produto no refluxador principal, durante o equilíbrio isotópico considerado.

7.3. Resultados

7.3.1. Primeiro experimento

Mantendo-se o sistema NO / HNO_3 , da Figura 8, em equilíbrio dinâmico durante o período de vinte e dois dias em regime de 24 horas, retirou-se sistematicamente um volume aproximado de 2 cm^3 de ácido nítrico diário, com o auxílio da bomba peristáltica da Figura 9. Obedeceu-se a um intervalo mínimo de vinte e quatro horas entre as coletas e um tempo médio de retirada de uma hora.

Os resultados do ácido nítrico produto e os da alimentação, estão explícitos nas Tabelas VII.1 e VII.2, respectivamente.

Através dos dados de concentração em átomo % de ^{15}N , da Tabela VII.1, percebe-se que, durante o período de nove dias consecutivos, o sistema NO/HNO_3 , apresentou-se em fase de enriquecimento.

No período seguinte, estabilizou-se, fornecendo um equilíbrio dinâmico isotópico, no qual, consideraram-se as seguintes amostras explícitas na Tabela VII.3.

Neste primeiro experimento, esperava-se obter equilíbrios isotópicos distintos, mas considerou-se somente um, em equilíbrio dinâmico, correspondente ao período de 22/03 a 28/03, como ilustra a Tabela VII.3, situação esta, obtida em virtude da retirada do produto ser praticamente constante, durante o período total realizado.

TABELA VII.1
DADOS REFERENTES AO PRIMEIRO EXPERIMENTO. CONTROLE
DE ÁCIDO NÍTRICO PRODUTO COLETADO

Data	Amostra	Tempo Acumulado (horas)	Volume Retirado (cm ³)	Concentração Média		Vazão de H ₂ SO ₄ (cm ³ /min)
				(M)	(Átomo % ¹⁵ N)	
10/03	105	23	1,3	4,1±0,0	3,207±0,002	
11/03	106	45	2,4	4,5±0,1	3,232±0,002	
12/03	107	69	2,6	4,8±0,1	3,616±0,004	
13/03	109	96	1,5	4,8±0,1	3,338±0,004	
14/03	111	117	1,2	4,8±0,1	3,263±0,002	2,0
15/03	113	141	1,2	5,0±0,2	3,594±0,004	
16/03	114	167	2,4	4,8±0,1	3,966±0,002	2,0
17/03	116	193	3,0	5,0±0,0	3,857±0,004	1,9
18/03	117	210	1,3	5,1±0,1	4,192±0,004	1,9
	118	216	1,8	5,1±0,0	4,132±0,004	
20/03	119	262	1,4	5,2±0,1	5,356±0,004	
21/03	122	286	1,5	6,8±0,3	5,906±0,002	
22/03	124	310	2,4	4,5±0,1	5,148±0,004	
23/03	126	334	2,1	5,0±0,0	5,334±0,004	1,7
24/03	128	357	1,8	5,1±0,1	5,362±0,004	1,7
25/03	130	381	2,6	4,7±0,1	5,031±0,002	1,6
26/03	132	405	3,4	4,9±0,1	4,938±0,004	1,6
27/03	134	430	3,2	4,8±0,1	5,190±0,001	
28/03	136	455	2,9	4,9±0,0	5,310±0,004	
29/03	138	477	3,5	4,9±0,0	5,465±0,004	
30/03	139	501	3,6	5,0±0,1	5,194±0,001	1,4
31/03	141	525	4,8	4,6±0,1	4,565±0,004	1,4

 $\bar{X} \pm \sigma^{(a)}$

M = 4,9±0,5

F = 1,7±0,2

(a) σ refere-se ao desvio padrão.

TABELA VII.2
DADOS REFERENTES AO PRIMEIRO EXPERIMENTO. CONTROLE
DE ÁCIDO NÍTRICO DA ALIMENTAÇÃO

Dia/Mês	Amostra	Volume Retirado (cm ³)	Concentração Média	
			(M)	(Átomo % ¹⁵ N)
11/03	107	1,6	4,3±0,1	0,374±0,001
13/03	108	1,4	4,3±0,1	0,370±0,002
14/03	110	1,7	4,7±0,1	0,373±0,001
15/03	112	1,8	4,4±0,1	0,368±0,001
17/03	115	---	4,8±0,1	0,367±0,001
20/03	120	1,5	4,6±0,2	0,370±0,001
21/03	121	1,7	5,0±0,1	0,374±0,001
22/03	123	1,7	4,6±0,2	0,364±0,002
23/03	125	1,5	4,5±0,1	0,370±0,002
24/03	127	1,5	4,8±0,1	0,368±0,001
25/03	129	1,4	4,5±0,0	0,370±0,001
26/03	131	1,5	4,8±0,1	0,364±0,002
27/03	133	1,5	4,8±0,2	0,373±0,002
28/03	135	1,4	4,8±0,1	0,374±0,001
29/03	137	1,6	5,0±0,3	0,367±0,002
31/03	140	1,5	4,5±0,1	0,373±0,001
$\bar{X} \pm \sigma^{(a)}$			$M_0 = 4,7 \pm 0,2$	$\bar{N}_0 = 0,370 \pm 0,003$

(a) σ refere-se ao desvio padrão.

TABELA VII.3

AMOSTRAS DE ÁCIDO NÍTRICO PRODUTO, RETIRADAS DURANTE O EQUILÍBRIO DINÂMICO ISOTÓPICO, DO PRIMEIRO EXPERIMENTO

Dia/Mês	Amostra	Tempo* Acumulado (horas)	Volume Retirado (cm ³)	Concentração Média		Vazão Média de H ₂ SO ₄ (cm ³ /min)
				(M)	(Átomo % ¹⁵ N)	
22/03	124	t _i = 310	2,4	4,5±0,1	5,148±0,004	
23/03	126	334	2,1	5,0±0,0	5,334±0,004	1,7
24/03	128	357	1,8	5,1±0,1	5,362±0,004	1,7
25/03	130	381	2,6	4,7±0,1	5,031±0,002	1,6
26/03	132	405	3,4	4,9±0,1	4,938±0,004	1,6
27/03	134	430	3,2	4,8±0,1	5,190±0,001	
28/03	136	t _f = 455	2,9	4,9±0,0	5,310±0,004	
		Δt = 145	ΣV = 18,40±0,35**	$\bar{M} = 4,9 \pm 0,2^{***}$	$\bar{N}_p = 5,188 \pm 0,161^{***}$	$\bar{F} = 1,7 \pm 0,1^{***}$

*t_i = tempo inicial; t_f = tempo final.

** = erro experimental = erro de uma medida x nº de medições = 0,05 cm³ x 7 = 0,35 cm³.

*** = refere-se ao desvio padrão.

7.3.2. Segundo experimento

Mantendo-se o sistema NO/HNO_3 , da Figura 8, em equilíbrio dinâmico durante o período de vinte e sete dias em regime de 24 horas, retiraram-se volumes de 10, 20, 30, 40 e 50 cm^3 de ácido nítrico diários, assim distribuídos: para cada conjunto, metade do volume coletava-se lentamente na parte da manhã, e a outra metade, coletava-se lentamente na parte da tarde, obedecendo a um intervalo mínimo de nove horas entre as coletas.

Durante a coleta de um determinado conjunto de volume, aguardava-se o sistema NO/HNO_3 entrar em equilíbrio dinâmico isotópico característico, para processar-se um novo conjunto de retiradas.

Em um gráfico, não explícito no trabalho, de átomo % de ^{15}N na ordenada, versus tempo acumulado em horas na abcissa, obteve-se inicialmente uma reta crescente durante a coleta de 5 cm^3 por amostra, expressa por:

$$A\% ^{15}\text{N} = 0,141 + 0,011t \quad ; \quad r = 0,97,$$

para a qual, r representa o coeficiente de correlação.

A partir de 10 cm^3 / amostra, obteve-se um desenho contínuo, de forma aproximada de uma escada decrescente, evidenciando os equilíbrios dinâmicos isotópicos, correspondentes às retiradas de 10, 15, 20 e 25 cm^3 /amostra.

Os dados do ácido nítrico produto e os da alimentação, estão explícitos nas Tabelas VII.4 e VII.5, respectivamente.

TABELA VII.4

DADOS REFERENTES AO SEGUNDO EXPERIMENTO.

CONTROLE DE ÁCIDO NÍTRICO PRODUTO.

Data	Amostra	Tempo	Volume	Concentração Média		Vazão Média
		Acumulado (horas)	Retirado (cm ³)	(M)	(Átomo % ¹⁵ N)	de H ₂ SO ₄ (cm ³ /min)

Retirada de 5 cm³/amostra

22/05	156	39	5,0	4,6±0,0	0,608±0,001	1,4
23/05	157	62	5,1	-	0,602±0,001	1,6
	158	71	5,0	4,6±0,1	0,836±0,003	
24/05	159	87	5,0	4,4±0,0	1,041±0,001	1,4
	160	95	5,0	4,6±0,1	1,215±0,003	
25/05	161	111	5,0	4,6±0,1	1,396±0,002	1,4
	162	119	5,0	4,8±0,1	1,460±0,004	
26/05	164	135	4,7	4,8±0,1	1,537±0,002	1,2
	165	143	4,8	4,7±0,0	1,595±0,004	

Retirada de 10 cm³/amostra

27/05	166	160	9,9	4,6±0,0	1,742±0,004	1,2
	167	167	9,9	4,7±0,1	1,740±0,002	
28/05	169	184	9,5	4,6±0,0	1,777±0,004	1,3
	170	192	10,0	4,6±0,0	1,841±0,002	
29/05	171	208	10,0	4,9±0,1	1,732±0,004	1,2
	172	217	9,5	4,8±0,1	1,727±0,004	
30/05	174	231	9,5	4,3±0,0	1,779±0,004	1,3
	175	239	9,5	4,5±0,1	1,721±0,003	
31/05	176	255	10,0	4,6±0,0	1,728±0,004	1,2
	177	263	10,0	4,6±0,1	1,648±0,001	

continua

(continuação da Tabela VII.4)

Data	Amostra	Tempo	Volume	Concentração Média		Vazão Média
		Acumulado (horas)	Retirado (cm ³)	(M)	(Átomo % ¹⁵ N)	de H ₂ SO ₄ (cm ³ /min)

Retirada de 15 cm³/amostra

01/06	179	279	15,0	4,8±0,1	1,690±0,004	1,1
	180	288	15,5	4,5±0,2	1,552±0,004	
02/06	181	304	15,0	4,7±0,1	1,502±0,004	1,1
	182	311	15,0	4,7±0,1	1,402±0,001	
03/06	184	328	14,5	4,8±0,0	1,422±0,004	1,1
	185	335	15,0	4,8±0,1	1,321±0,004	
04/06	186	352	15,0	4,8±0,1	1,363±0,004	1,0
	187	360	15,0	4,6±0,0	1,281±0,001	
05/06	189	376	15,0	4,7±0,1	1,262±0,002	1,0
	190	384	15,0	4,5±0,2	1,266±0,001	

Retirada de 20 cm³/amostra

06/06	191	399	20,0	4,5±0,1	1,236±0,001	1,1
	192	407	19,5	4,6±0,0	1,138±0,003	
07/06	194	423	20,0	4,6±0,1	1,175±0,001	1,1
	195	430	20,0	4,6±0,0	1,031±0,000	
08/06	196	447	20,0	4,6±0,1	1,008±0,002	1,2
	197	455	20,0	4,6±0,0	0,996±0,003	
09/06	199	471	20,0	4,5±0,1	1,127±0,001	1,1
	200	480	20,0	4,5±0,1	1,040±0,001	
10/06	201	495	20,0	4,7±0,1	1,123±0,003	1,1
	202	503	20,0	4,7±0,0	1,046±0,001	

continua

(continuação da Tabela VII.4)

Data	Amostra	Tempo	Volume	Concentração Média		Vazão Média
		Acumulado (horas)	Retirado (cm ³)	— (M)	(Átomo % ¹⁵ N)	de H ₂ SO ₄ (cm ³ /min)
Retirada de 25 cm ³ /amostra						
11/06	204	520	25,0	4,9±0,1	1,130±0,003	1,3
	205	529	25,0	4,7±0,1	1,025±0,001	
12/06	206	542	25,0	4,8±0,1	1,064±0,001	1,2
	207	554	25,0	4,7±0,1	1,054±0,003	
13/06	209	567	25,0	4,6±0,1	1,017±0,002	1,1
	210	576	25,0	4,8±0,0	0,961±0,001	
14/06	211	591	25,0	4,6±0,0	0,985±0,000	1,0
	212	598	25,0	4,7±0,0	0,926±0,002	
15/06	214	615	25,0	4,6±0,0	0,963±0,003	1,0
	215	625	25,0	4,7±0,1	0,867±0,000	

TABELA VII.5
DADOS REFERENTES AO SEGUNDO EXPERIMENTO. CONTROLE
DE ÁCIDO NÍTRICO DA ALIMENTAÇÃO

Dia/Mês	Amostra	Tempo Acumulado (horas)	Volume Retirado (cm ³)	Concentração Média	
				(M)	(Átomo % ¹⁵ N)
26/05	163	135	2,0	4,4±0,2	0,370±0,001
28/05	168	184	2,4	4,4±0,0	0,368±0,000
30/05	173	231	2,2	4,5±0,1	0,368±0,000
01/06	178	279	2,0	4,6±0,1	0,370±0,001
03/06	183	328	2,5	4,5±0,0	0,364±0,000
05/06	188	376	2,0	4,6±0,1	0,373±0,001
07/06	193	423	2,1	4,5±0,0	0,374±0,001
09/06	198	471	1,9	4,5±0,0	0,367±0,001
11/06	203	520	2,3	4,6±0,0	0,367±0,001
13/06	208	567	1,9	4,6±0,0	0,373±0,001
15/06	213	615	1,8	4,6±0,1	0,374±0,001
$\bar{X} \pm \sigma^{(a)}$				$\bar{M}_0 = 4,5 \pm 0,1$	$\bar{N}_0 = 0,370 \pm 0,003$

(a) σ refere-se ao desvio padrão.

Na Tabela VII.6, estão explícitos os dados dos equilíbrios isotópicos considerados, levando-se em conta somente os resultados dos três dias finais consecutivos, para cada equilíbrio em particular. Critério este, adotado em virtude do amostrador de produto apresentar um volume morto de aproximadamente 5 cm³.

TABELA VI.6

AMOSTRAS DE ÁCIDO NÍTRICO PRODUTO, RETIRADAS DURANTE OS EQUILÍBRIOS DINÂMICOS ISOTÓPICOS, DO SEGUNDO EXPERIMENTO

Dia/Mês	Amostra	Tempo ^(a)	Volume	Concentração Média		Vazão Média
		Acumulado (horas)	Retirado (cm ³)	(M)	(Átomo % ¹⁵ N)	de H ₂ SO ₄ (cm ³ /min)
Retirada de 10 cm ³ por amostra						
29/05	171	t _i = 208	10,0	4,9±0,1	1,732±0,004	1,2
	172	217	9,5	4,8±0,1	1,727±0,004	
30/05	174	231	9,5	4,3±0,0	1,779±0,004	1,3
	175	239	9,5	4,5±0,1	1,721±0,003	
31/05	176	255	10,0	4,6±0,0	1,728±0,004	1,2
	177	t _f = 263	10,0	4,6±0,1	1,648±0,001	
		Δt = 55	ΣV = 58,5±1,5**	M ₁ = 4,6±0,2*	N _{p1} = 1,723±0,042*	F ₁ = 1,2±0,1*
continua						

(a) t_i = tempo inicial ; t_f = tempo final.

* = refere-se ao desvio padrão.

** = erro experimental = erro de uma medida x nº de medidas = 0,25 cm³ x 6 = 1,5 cm³.

(continuação da Tabela VII.6)

Dia/Mês	Amostra	Tempo ^(a)	Volume	Concentração Média		Vazão Média
		Acumulado (horas)	Retirado (cm ³)	(M)	(Atomo % ¹⁵ N)	de H ₂ SO ₄ (cm ³ /min)
Retirada de 15 cm ³ por amostra						
03/06	184	t _i = 328	14,5	4,8±0,0	1,422±0,004	1,1
	185	335	15,0	4,8±0,1	1,321±0,004	
04/06	186	352	15,0	4,8±0,1	1,363±0,004	1,0
	187	360	15,0	4,6±0,0	1,281±0,001	
05/06	189	376	15,0	4,7±0,1	1,262±0,002	1,0
	190	t _f = 384	15,0	4,5±0,2	1,266±0,001	
		Δt = 56	ΣV = 89,5±1,5**	M ₂ = 4,7±0,1*	N _{p2} = 1,319±0,063*	F ₂ = 1,0±0,1*
continua						

(a) t_i = tempo inicial ; t_f = tempo final.

* = refere-se ao desvio padrão.

** = erro experimental = erro de uma medida x nº de medidas = 0,25 cm³ x 6 = 1,5 cm³.

(continuação da Tabela VII.6)

Dia/Mês	Amostra	Tempo ^(a)	Volume	Concentração Média		Vazão Média
		Acumulado (horas)	Retirado (cm ³)	(M)	(Átomo % ¹⁵ N)	de H ₂ SO ₄ (cm ³ /min)
Retirada de 20 cm ³ por amostra						
08/06	196	t _i = 447	20,0	4,6±0,1	1,008±0,002	1,2
	197	455	20,0	4,6±0,0	0,996±0,003	
09/06	199	471	20,0	4,5±0,1	1,127±0,001	1,1
	200	480	20,0	4,5±0,1	1,040±0,001	
10/06	201	495	20,0	4,7±0,1	1,123±0,003	1,1
	202	t _f = 503	20,0	4,7±0,0	1,046±0,001	
		Δt = 56	ΣV = 120,0±1,5**	M ₃ = 4,6±0,1*	N _{p3} = 1,057±0,056*	F ₃ = 1,1±0,1*
continua						

(a) t_i = tempo inicial ; t_f = tempo final.

* = refere-se ao desvio padrão.

** = erro experimental = erro de uma medida x nº de medidas = 0,25 cm³ x 6 = 1,5 cm³.

(continuação da Tabela VII.6)

Dia/Mês	Amostra	Tempo ^(a)	VOLUME	Concentração Média		Vazão Média
		Acumulado	Retirado			de H ₂ SO ₄
		(horas)	(cm ³)	(M)	(Átomo % ¹⁵ N)	(cm ³ /min)
Retirada de 25 cm ³ por amostra						
13/06	209	t _i = 567	25,0	4,6±0,1	1,017±0,002	1,1
	210	576	25,0	4,8±0,0	0,961±0,001	
14/06	211	591	25,0	4,6±0,0	0,985±0,000	1,0
	212	598	25,0	4,7±0,0	0,926±0,002	
15/06	214	615	25,0	4,6±0,0	0,963±0,003	1,0
	215	t _f = 625	25,0	4,7±0,1	0,867±0,000	
		Δt = 58	ΣV = 150,0±1,5**	M ₄ = 4,7±0,1*	N _{p4} = 0,953±0,052*	F ₄ = 1,0±0,1*

(a) t_i = tempo inicial ; t_f = tempo final.

* = refere-se ao desvio padrão.

** = erro experimental = erro de uma medida x nº de medidas = 0,25 cm³ x 6 = 1,5 cm³.

7.3.3. Expressões de s versus α , do primeiro e segundo experimentos

Consideram-se os parâmetros necessários para a expressão VII.1, para cada equilíbrio isotópico admitido, durante a coleta de 2 cm^3 de ácido nítrico por amostra, do primeiro experimento, e 10, 15, 20 e 25 cm^3 de ácido nítrico por amostra, do segundo experimento.

Os parâmetros obtidos, estão explícitos nas Tabelas VII.7, VII.8 e VII.9.

Durante o cálculo do valor dos parâmetros experimentais e suas relações para a expressão VII.1, levou-se em consideração o erro médio de cada parâmetro, através da teoria dos erros, segundo os conceitos de FURTADO (1967), exceto nos valores de s e α .

Com os dados das Tabelas VII.7, VII.8 e VII.9, na expressão VII.1, chegou-se a cinco equações de s versus α , respectivamente: s , s_1 , s_2 , s_3 e s_4 , as quais estão explícitas na Tabela VII.10.

Admite-se para cada expressão de s da Tabela VII.10, valores hipotéticos de $\alpha > 1$, gerando ponto a ponto, curvas distintas de s versus α .

As cinco curvas geradas, plotadas na Figura 15, parte (A), ilustram o comportamento geral das mesmas.

Apesar de admitir inicialmente que durante as retiradas de 15 e 25 cm^3 de ácido nítrico por amostra, estas estivessem em equilíbrios dinâmicos isotópicos, percebe-se pela parte (A), da Figura 15, que as curvas geradas correspondentes às retiradas de $\bar{P} = 2,6\% \bar{L}$ e $\bar{P} = 4,1\% \bar{L}$, estão deslocadas à direita, da região do maior número de intersecções.

Entende-se por isso que o sistema NO/HNO_3 não atingiu a condição de equilíbrio dinâmico isotópico, indicando também, que as expressões de s_2 e s_4 , correspondem às retiradas de $\bar{P} = 2,6\% \bar{L}$ e $\bar{P} = 4,1\% \bar{L}$, não são adequadas no cômputo geral, para a determinação simultânea de s e α .

TABELA VII.7

VAZÕES MÉDIAS NOS EQUILÍBRIOS DINÂMICOS ISOTÓPICOS, DO PRIMEIRO E SEGUNDO EXPERIMENTOS E OS RESPECTIVOS DESVIOS PADRÕES*

Retiradas em cm ³ /amostra	$\bar{P} = \left(\frac{\Sigma V \bar{M}}{\Delta t} \right) \pm \sigma_{\bar{P}}$ (Mol de Nitrogênio/minuto)	$\bar{L}' = (\bar{F} \cdot \bar{M}) \pm \sigma_{\bar{L}'}$ (Mol de Nitrogênio/minuto)	$\bar{L} = (\bar{L}' + \bar{P}) \pm \sigma_{\bar{L}}$ (Mol de Nitrogênio/minuto)	$(\bar{P}/\bar{L}) \pm \sigma_{\bar{P}/\bar{L}}$	$\bar{P} = \% \bar{L}$
2	$(10,3 \pm 0,4) 10^{-6}$	$(82 \pm 4) 10^{-4}$	$(82 \pm 4) 10^{-4}$	$(0,13 \pm 0,001) 10^{-2}$	0,13
10	$(82 \pm 4) 10^{-6}$	$(55 \pm 5) 10^{-4}$	$(56 \pm 5) 10^{-4}$	$(1,5 \pm 0,2) 10^{-2}$	1,5
15	$(125 \pm 3) 10^{-6}$	$(47 \pm 5) 10^{-4}$	$(48 \pm 5) 10^{-4}$	$(2,6 \pm 0,3) 10^{-2}$	2,6
20	$(164 \pm 4) 10^{-6}$	$(51 \pm 5) 10^{-4}$	$(53 \pm 5) 10^{-4}$	$(3,1 \pm 0,3) 10^{-2}$	3,1
25	$(203 \pm 5) 10^{-6}$	$(47 \pm 5) 10^{-4}$	$(49 \pm 5) 10^{-4}$	$(4,1 \pm 0,3) 10^{-2}$	4,1

* FURTADO (1967)

$$\sigma_{\bar{P}} = \pm \frac{1}{\Delta t} \sqrt{(\Sigma V)^2 (\sigma_{\bar{M}})^2 + (\bar{M})^2 (\sigma_{\Sigma V})^2} \quad ; \quad \sigma_{\bar{L}'} = \pm \sqrt{(\bar{F})^2 (\sigma_{\bar{M}})^2 + (\bar{M})^2 (\sigma_{\bar{F}})^2}$$

$$\sigma_{\bar{P}/\bar{L}} = \pm \sqrt{(\bar{P})^2 (\bar{L})^{-4} (\sigma_{\bar{L}})^2 + (\sigma_{\bar{P}})^2 (\bar{L})^{-2}} \quad ; \quad \sigma_{\bar{L}} = \pm \sqrt{(\sigma_{\bar{L}'})^2 + (\sigma_{\bar{P}})^2}$$

TABELA VII.8

CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DA MISTURA ISOTÓPICA, NOS EQUILÍBRIOS DINÂMICOS ISOTÓPICOS, DO PRIMEIRO E SEGUNDO EXPERIMENTOS E OS RESPECTIVOS DESVIOS PADRÕES*

Retiradas em cm ³ /amostra	$\bar{N}_o \pm \sigma_{\bar{N}_o}$ (Átomo % ¹⁵ N)	$\bar{N}_p \pm \sigma_{\bar{N}_p}$ (Átomo % ¹⁵ N)	$(\bar{N}_o/\bar{N}_p) \pm \sigma_{\bar{N}_o/\bar{N}_p}$	$\left[1 - \bar{N}_o/\bar{N}_p\right] \pm \sigma \left[1 - \bar{N}_o/\bar{N}_p\right]$
2	0,370±0,003	5,188±0,161	0,071±0,002	0,929±0,002
10	0,370±0,003	1,723±0,042	0,215±0,006	0,785±0,006
15	0,370±0,003	1,319±0,063	0,281±0,014	0,719±0,014
20	0,370±0,003	1,057±0,056	0,350±0,019	0,650±0,019
25	0,370±0,003	0,953±0,052	0,388±0,021	0,612±0,021

* FURTADO (1967)

$$\sigma = \pm \sqrt{\left[\sum x^2 - (\sum x)^2/n\right]/n-1} \quad ; \quad \sigma_{\bar{N}_o/\bar{N}_p} = \pm \sqrt{(\bar{N}_o)^2 (\bar{N}_p)^{-4} (\sigma_{\bar{N}_p})^2 + (\sigma_{\bar{N}_o})^2 (\bar{N}_p)^{-2}}$$

TABELA VII.9
PRODUTO DE RAZÕES NO PRIMEIRO E SEGUNDO EXPERIMENTOS

$(\bar{P}/\bar{L}) \pm \sigma \bar{P}/\bar{L}$	$\left[1 - \bar{N}_o/\bar{N}_p\right] \pm \sigma \left[1 - \bar{N}_o/\bar{N}_p\right]$	$\left\{ (\bar{P}/\bar{L}) \left[1 - \bar{N}_o/\bar{N}_p\right] \right\} \pm \sigma^*$
$(0,13 \pm 0,01) 10^{-2}$	$0,929 \pm 0,002$	$0,0012 \pm 0,0001$
$(1,5 \pm 0,2) 10^{-2}$	$0,785 \pm 0,006$	$0,012 \pm 0,002$
$(2,6 \pm 0,3) 10^{-2}$	$0,719 \pm 0,012$	$0,019 \pm 0,002$
$(3,1 \pm 0,3) 10^{-2}$	$0,650 \pm 0,019$	$0,020 \pm 0,002$
$(4,1 \pm 0,3) 10^{-2}$	$0,612 \pm 0,021$	$0,025 \pm 0,002$

* FURTADO (1967)

$$\sigma^* = \pm \sqrt{(\bar{P}/\bar{L})^2 \left[\sigma(1 - \bar{N}_o/\bar{N}_p) \right]^2 + \left[1 - \bar{N}_o/\bar{N}_p \right]^2 (\sigma \bar{P}/\bar{L})^2}$$

TABELA VII.10

EXPRESSÕES DE s VERSUS α PARA O PRIMEIRO E SEGUNDO EXPERIMENTOS

$\bar{P} = x \% \bar{L}$	$\bar{N}_p$ (Átomo % ^{15}N)	Expressões de s versus α
0,13	5,188	$s = \frac{1}{(\alpha - 1) + 0,0013} \ln \frac{1}{0,071 - 0,0012/(\alpha - 1)}$
1,5	1,723	$s_1 = \frac{1}{(\alpha - 1) + 0,015} \ln \frac{1}{0,215 - 0,012/(\alpha - 1)}$
2,6	1,319	$s_2 = \frac{1}{(\alpha - 1) + 0,026} \ln \frac{1}{0,281 - 0,019/(\alpha - 1)}$
3,1	1,057	$s_3 = \frac{1}{(\alpha - 1) + 0,031} \ln \frac{1}{0,350 - 0,020/(\alpha - 1)}$
4,1	0,953	$s_4 = \frac{1}{(\alpha - 1) + 0,041} \ln \frac{1}{0,388 - 0,025/(\alpha - 1)}$

Obedecendo à condição inicial de que, no equilíbrio dinâmico isotópico, as curvas de s versus α , devem interseccionar uma região comum, levou-se em consideração somente três expressões; s , s_1 e s_3 , como representativas dos equilíbrios, correspondentes às retiradas de $\bar{P} = 0,13 \% \bar{L}$, $\bar{P} = 1,5 \% \bar{L}$ e $\bar{P} = 3,1 \% \bar{L}$.

Para cada uma das três expressões consideradas, na região da intersecção, geraram-se retas, nas quais os valores hipotéticos de α variam de 1,058 a 1,054. Obtendo-se na parte (B), da Figura 15, uma intersecção de três retas, as quais estão explícitas na Tabela VII.11.

TABELA VII.11

RETAS DE s VERSUS α , DO PRIMEIRO E SEGUNDO EXPERIMENTOS

$\bar{P} = \%L$	s = número de placas teóricas α = fator de fracionamento	Coefficiente de correlação
0,13	$s = 891,573 - 796,393 \alpha$	0,999
1,5	$s_1 = 2940,038 - 2722,821 \alpha$	0,989
3,1	$s_3 = 6843,864 - 6411,886 \alpha$	0,998

Da intersecção das três retas na parte (B) da Figura 15, obteve-se um triângulo plano de vértice: (1,0600; 47,4), (1,0584; 58,8) e (1,0634; 44,7).

Do cruzamento de suas bissetrizes, obtiveram-se os valores de $s = 50,3$ e $\alpha = 1,0605$, ou tomando-se a média dos valores correspondentes aos vértices do triângulo, obtêm-se $\bar{s} = 50,3 \pm 7,5$ e $\bar{\alpha} = 1,061 \pm 0,003$.

Os parâmetros experimentais, estimados e obtidos para a coluna de troca isotópica empregada, no sistema NO/HNO_3 , durante o primeiro e segundo experimentos estão resumidos na Tabela VII.12.

TABELA VII.12

PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DA COLUNA DE TROCA ISOTÓPICA,
DO PRIMEIRO E SEGUNDO EXPERIMENTOS

Concentração de Ácido Nítrico da Alimentação (M)	Fator de Fracionamento (α)	Número de Placas Teóricas (s)	Altura Equivalente de uma Placa Teórica (HETP*)
$4,6 \pm 0,1$	$1,061 \pm 0,003$	$50,3 \pm 7,5$	$7,9 \pm 1,7$

* HETP. Determinada pela expressão IV.24.

s NÚMERO DE PLACAS

Figura 15 - Curvas de s versus α do primeiro e segundo experimentos.

7.3.4. Terceiro experimento

Basicamente se refere à repetição do primeiro e segundo experimentos, quanto à determinação do fator de fracionamento do sistema NO / HNO_3 , e do número de placas teóricas da coluna de troca isotópica.

Como alteração, introduziu-se o refluxador secundário, no topo da coluna de troca isotópica, pelo qual, os óxidos de nitrogênio regeneram-se a ácido nítrico, como sub-produto.

Os resultados do ácido nítrico da alimentação, e do ácido nítrico sub-produto, explicitam-se nas Tabelas VII.13 e VII.14, respectivamente.

Os resultados do ácido nítrico produto, referentes aos equilíbrios dinâmicos isotópicos, correspondentes às retiradas de 10, 20 e 30 cm^3 diários, explicitam-se na Tabela VII.15.

As coletas efetuadas dos produtos enriquecidos, foram assim distribuídas: para cada conjunto, coletava-se lentamente metade do volume na parte da manhã, e a outra metade na parte da tarde, obedecendo a um intervalo mínimo de nove horas entre as coletas. Cada coleta, constituiu-se em uma amostra.

O intervalo de tempo total considerado no equilíbrio dinâmico isotópico, foi maior do que os considerados no primeiro e segundo experimentos.

Para cada amostra de ácido nítrico produto enriquecido, coletada no refluxador principal, retirava-se simultaneamente, amostra de ácido nítrico sub-produto, empobrecido, do refluxador secundário.

TABELA VII.13
DADOS REFERENTES AO TERCEIRO EXPERIMENTO. CONTROLE
DE ÁCIDO NÍTRICO DA ALIMENTAÇÃO

Data	Amostra	Concentração Média	
		(M)	(Átomo % ^{15}N)
20/09	219	$5,0 \pm 0,1$	$0,368 \pm 0,001$
21/09	224	$5,1 \pm 0,0$	$0,367 \pm 0,001$
22/09	229	$5,0 \pm 0,1$	$0,367 \pm 0,000$
23/09	234	$5,0 \pm 0,0$	$0,368 \pm 0,001$
24/09	239	$4,8 \pm 0,0$	$0,368 \pm 0,001$
25/09	244	$4,8 \pm 0,1$	$0,367 \pm 0,000$
26/09	249	$5,0 \pm 0,0$	$0,368 \pm 0,001$
27/09	254	$4,9 \pm 0,1$	$0,368 \pm 0,001$
28/09	259	$4,9 \pm 0,0$	$0,367 \pm 0,000$
29/09	264	$4,9 \pm 0,0$	$0,369 \pm 0,004$
30/09	269	$5,0 \pm 0,0$	$0,367 \pm 0,000$
01/10	274	$4,9 \pm 0,0$	$0,368 \pm 0,001$
02/10	279	$4,8 \pm 0,1$	$0,367 \pm 0,001$
14/11	418	$4,7 \pm 0,0$	$0,368 \pm 0,001$
16/11	419	$4,9 \pm 0,0$	$0,367 \pm 0,001$
17/11	424	$4,8 \pm 0,0$	$0,369 \pm 0,001$
18/11	429	$5,1 \pm 0,1$	$0,368 \pm 0,000$
20/11	439	$4,8 \pm 0,1$	$0,366 \pm 0,001$
22/11	449	$4,8 \pm 0,1$	$0,368 \pm 0,002$
24/11	459	$5,1 \pm 0,1$	$0,367 \pm 0,001$
25/11	464	$4,8 \pm 0,0$	$0,367 \pm 0,000$
26/11	469	$4,8 \pm 0,1$	$0,369 \pm 0,001$
28/11	479	$4,8 \pm 0,0$	$0,369 \pm 0,001$
29/11	484	$4,9 \pm 0,1$	$0,369 \pm 0,001$
01/12	494	$4,9 \pm 0,0$	$0,367 \pm 0,000$
02/12	499	$5,1 \pm 0,1$	$0,366 \pm 0,001$
03/12	504	$4,9 \pm 0,2$	$0,368 \pm 0,001$
04/12	509	$5,0 \pm 0,1$	$0,365 \pm 0,001$
05/12	514	$5,1 \pm 0,1$	$0,367 \pm 0,001$
$\bar{X} \pm \sigma^{(a)}$		$\bar{M}_0 = 4,9 \pm 0,1$	$\bar{N}_0 = 0,368 \pm 0,001$

(a) σ refere-se ao desvio padrão.

TABELA VII.14

DADOS REFERENTES AO TERCEIRO EXPERIMENTO.

CONTROLE DE ÁCIDO NÍTRICO SUB-PRODUTO, COLETADO NO REFLUXADOR SECUNDÁRIO

Data	Amostra	Tempo	Concentração Média		Vazão do
		Acumulado			Ácido Nítrico
		(horas)	(M)	(Átomo % ¹⁵ N)	Sub-Produto (cm ³ /min)
Durante a Retirada de 5 cm ³ /amostra					
03/10	281	323	4,2±0,1	0,347±0,001	1,3
	283	337	4,5±0,1	0,347±0,000	
	286	347	4,2±0,0	0,347±0,001	
04/10	288	361	4,2±0,0	0,347±0,001	1,3
	291	370	4,4±0,0	0,347±0,001	
05/10	293	384	4,7±0,1	0,347±0,000	1,3
	296	395	4,6±0,0	0,348±0,001	
06/10	298	409	4,7±0,1	0,346±0,001	1,2
	301	418	4,4±0,1	0,345±0,001	
07/10	303	433	4,3±0,0	0,344±0,001	1,4
	306	442	4,4±0,1	0,344±0,000	
08/10	308	457	5,0±0,0	0,345±0,001	1,3
	311	468	4,9±0,1	0,346±0,001	
09/10	313	481	5,3±0,1	0,348±0,001	1,3
	316	492	5,2±0,0	0,347±0,000	
10/10	318	505	5,0±0,1	0,349±0,001	1,3
		$\overline{M}_{sp1} = 4,6 \pm 0,4^*$	$\overline{N}_{sp1} = 0,347 \pm 0,001^*$	1,3±0,1*	

continua

* refere-se ao desvio padrão.

(continuação da Tabela VII.14)

Data	Amostra	Tempo	Concentração Média		Vazão do Ácido Nítrico Sub-Produto (cm ³ /min)
		Acumulado (horas)	(M)	(Átomo % ¹⁵ N)	
Durante a Retirada de 10 cm ³ /amostra					
16/11	418	534	6,5±0,0	0,350±0,000	0,8
	421	543	8,7±0,1	0,349±0,000	
17/11	423	558	5,0±0,0	0,346±0,001	1,0
	426	567	6,9±0,1	0,344±0,001	
18/11	428	582	7,5±0,1	0,346±0,000	0,9
	431	591	8,9±0,1	0,346±0,001	
19/11	433	607	9,0±0,0	0,346±0,000	0,7
	436	616	4,6±0,1	0,344±0,001	
20/11	438	631	4,3±0,0	0,342±0,004	1,2
	441	642	6,4±0,1	0,343±0,001	
21/11	443	655	6,8±0,1	0,345±0,001	0,8
	446	663	4,4±0,1	0,345±0,001	
22/11	448	678	4,2±0,0	0,345±0,001	1,4
	451	688	4,6±0,1	0,345±0,001	
23/11	453	702	4,7±0,0	0,348±0,001	1,3
24/11	461	735	4,7±0,1	0,346±0,001	1,4
$\overline{M}_{sp_2} = 6,1 \pm 1,7^{**}$ $\overline{N}_{sp_2} = 0,346 \pm 0,002^*$					1,1±0,3*

continua

* refere-se ao desvio padrão.

** O aumento no desvio padrão e na própria média, foi devido à presença de bolhas de ar no sistema de alimentação de água no refluxador secundário.

(continuação da Tabela VII.14)

Data	Amostra	Tempo	Concentração Média		Vazão do
		Acumulado			Ácido Nítrico
		(horas)	(M)	(Átomo % ^{15}N)	Sub-Produto (cm^3/min)
Durante a Retirada de $15 \text{ cm}^3/\text{amostra}$					
29/11	483	846	$4,2 \pm 0,1$	$0,344 \pm 0,002$	1,4
	486	855	$4,6 \pm 0,1$	$0,343 \pm 0,001$	
30/11	488	870	$4,6 \pm 0,1$	$0,343 \pm 0,001$	1,2
	491	879	$5,3 \pm 0,1$	$0,343 \pm 0,000$	
01/12	493	894	$4,6 \pm 0,1$	$0,345 \pm 0,000$	1,3
	496	903	$4,1 \pm 0,0$	$0,343 \pm 0,000$	
02/12	498	918	$4,0 \pm 0,1$	$0,344 \pm 0,001$	1,4
	501	927	$4,5 \pm 0,0$	$0,345 \pm 0,000$	
03/12	503	942	$4,4 \pm 0,0$	$0,344 \pm 0,002$	1,2
	506	953	$4,3 \pm 0,1$	$0,347 \pm 0,001$	
04/12	508	967	$3,9 \pm 0,0$	$0,344 \pm 0,001$	1,4
	511	979	$4,3 \pm 0,0$	$0,342 \pm 0,002$	
05/12	513	990	$4,3 \pm 0,0$	$0,343 \pm 0,000$	1,3
$\overline{M}_{\text{sp}_3} = 4,4 \pm 0,4^*$ $\overline{N}_{\text{sp}_3} = 0,344 \pm 0,001^*$					$1,3 \pm 0,1^*$

* refere-se ao desvio padrão.

TABELA VII.15

AMOSTRAS DE ÁCIDO NÍTRICO PRODUTO, RETIRADAS DURANTE OS EQUILÍBRIOS
DINÂMICOS ISOTÓPICOS DO TERCEIRO EXPERIMENTO

Data	Amostra	Tempo ^(a)	Volume	Concentração Média		Vazão Média
		Acumulado (horas)	Retirado (cm ³)	(M)	(Átomo % ¹⁵ N)	de H ₂ SO ₄ (cm ³ /min)
Retirada de 5 cm ³ /amostra						
08/10	307	t _i = 457	5	5,0±0,1	2,610±0,004	1,4
	310	468	5	5,2±0,1	2,619±0,001	
09/10	312	481	5	5,0±0,1	2,557±0,004	1,5
	315	492	5	5,2±0,1	2,613±0,004	
10/10	317	t _f = 505	5	5,0±0,1	2,633±0,004	1,5
		Δt = 48	$\bar{M}_1 = 5,1 \pm 0,1^{**}$		$\bar{F}_1 = 1,5 \pm 0,1^{**}$	
		$\Sigma V = 25,00 \pm 0,25^*$		$\bar{N}_{p1} = 2,606 \pm 0,029^{**}$		
continua						

(a) t_i = tempo inicial ; t_f = tempo final.

* erro experimental = erro de uma medida x nº de medidas.
= 0,05 cm³ x 5 = 0,25 cm³.

** refere-se ao desvio padrão.

(continuação da Tabela VII.15)

Data	Amostra	Tempo ^(a)	Volume Retirado (cm ³)	Concentração Média		Vazão Média de H ₂ SO ₄ (cm ³ /min)
		Acumulado (horas)		(M)	(Átomo % ¹⁵ N)	
Retiradas de 10 cm ³ /amostra						
16/11	417	t _i = 534	10	5,3±0,1	1,838±0,004	1,2
	420	543	10	5,5±0,1	1,832±0,001	
17/11	422	558	10	5,5±0,0	1,810±0,004	1,3
	425	567	10	5,2±0,1	1,814±0,002	
18/11	427	582	10	5,3±0,0	1,835±0,002	1,4
	430	591	10	5,3±0,1	1,845±0,000	
19/11	432	607	10	5,2±0,1	1,859±0,005	1,3
	435	616	10	5,2±0,1	1,849±0,004	
20/11	437	631	10	5,7±0,1	1,922±0,003	1,3
	440	642	10	5,2±0,1	1,879±0,004	
21/11	442	655	10	5,7±0,0	1,862±0,005	1,2
	445	663	10	5,7±0,1	1,801±0,001	
22/11	447	678	10	6,1±0,1	1,766±0,001	1,4
	450	688	10	5,5±0,0	1,852±0,000	
23/11	452	702	10	5,9±0,1	1,826±0,004	1,3
	455	711	10	5,1±0,1	1,756±0,003	
24/11	457	727	10	5,4±0,0	1,810±0,002	1,4
	460	t _f = 735	10	5,4±0,1	1,835±0,005	
		Δt = 201	$\bar{M}_2 = 5,5 \pm 0,3^{**}$		$\bar{F}_2 = 1,3 \pm 0,1^{**}$	
		$\Sigma V = 180,0 \pm 4,5^*$		$\bar{N}_{p2} = 1,833 \pm 0,039^{**}$		
continua						

(a) t_i = tempo inicial ; t_f = tempo final.

* erro experimental = erro de uma medida x nº de medidas.
= 0,25 cm³ x 18 = 4,5 cm³.

** refere-se ao desvio padrão.

(continuação da Tabela VII.15)

Data	Amostra	Tempo ^(a)	Volume	Concentração Média		Vazão Média
		Acumulado (horas	Retirado (cm ³)	(M)	(Átomo % ¹⁵ N)	de H ₂ SO ₄ (cm ³ / min)
Retirada de 15 cm ³ /amostra						
29/11	482	t _i = 846	15	5,1±0,1	1,519±0,001	1,3
	485	855	15	5,3±0,1	1,492±0,003	
30/11	487	870	15	5,6±0,1	1,499±0,000	1,3
	490	879	15	5,2±0,1	1,451±0,004	
01/12	492	894	15	5,1±0,1	1,456±0,004	1,3
	495	903	15	5,2±0,1	1,489±0,003	
02/12	497	918	15	5,3±0,1	1,471±0,004	1,3
	500	927	15	5,3±0,1	1,509±0,000	
03/12	502	942	15	5,1±0,0	1,480±0,004	1,3
	505	953	15	5,1±0,0	1,502±0,004	
04/12	507	967	15	5,2±0,0	1,498±0,004	1,2
	510	979	15	5,2±0,0	1,546±0,001	
05/12	512	t _f = 990	15	5,4±0,0	1,444±0,000	1,2
		Δt = 144	$\bar{M}_3 = 5,2 \pm 0,1^{**}$		$\bar{F}_3 = 1,3 \pm 0,1^{**}$	
		$\Sigma V = 195,00 \pm 3,25^*$		$\bar{N}_{p3} = 1,489 \pm 0,029^{**}$		

(a) t_i = tempo inicial ; t_f = tempo final.

* erro experimental = erro de uma medida x nº de medidas.
= 0,25 cm³ x 13 = 3,25 cm³.

** desvio padrão.

7.3.5. Expressões de s versus α , do terceiro experimento

Os parâmetros necessários para a expressão VII.1, para cada equilíbrio dinâmico isotópico, durante a coleta de 5, 10 e 15 cm³ de ácido nítrico enriquecido por amostra, estão explícitos nas Tabelas VII.16, VII.17 e VII.18.

As três expressões de s versus α , s , s_1 e s_2 , estão explícitas na Tabela VII.19.

As três curvas geradas ponto a ponto, plotadas na Figura 16, parte (A), ilustram o comportamento geral das mesmas.

Para cada uma das três curvas de s versus α , na região da intersecção, geraram-se retas, nas quais os valores hipotéticos de α variaram de 1,053 a 1,069, obtendo-se na parte (B), da Figura 16, uma intersecção de três retas, as quais estão explícitas na Tabela VII.20.

Da intersecção das três retas, na parte (B) da Figura 16, obteve-se um triângulo, cujas vértices apresentam as seguintes coordenadas: (1,0545 ; 49,1), (1,0621 ; 40,1) e (1,0687 ; 31,6).

Do cruzamento de suas bissetrizes, obtiveram-se os valores de $s = 40,1$ e $\alpha = 1,0618$, ou, tomando-se a média dos valores correspondentes aos vértices do triângulo, obtêm-se $\bar{s} = 40,3 \pm 8,8$ e $\bar{\alpha} = 1,062 \pm 0,007$.

Os parâmetros experimentais, estimados e obtidos para a coluna de troca isotópica empregada no sistema NO/HNO₃, durante o terceiro experimento, resumem-se na Tabela VII.21.

TABELA VII.16

VAZÕES MÉDIAS NOS EQUILÍBRIOS DINÂMICOS ISOTÓPICOS DO TERCEIRO EXPERIMENTO E OS RESPECTIVOS DESVIOS PADRÕES*

Retiradas em cm ³ /amostra	$\bar{P} = \left(\frac{\Sigma V \bar{M}}{\Delta t} \right) \pm \sigma_{\bar{P}}$ (Mol de Nitrogênio/minuto)	$\bar{L}' = (\bar{F} \cdot \bar{M}) \pm \sigma_{\bar{L}'}$ (Mol de Nitrogênio/minuto)	$\bar{L} = (\bar{L}' + \bar{P}) \pm \sigma_{\bar{L}}$ (Mol de Nitrogênio/minuto)	$(\bar{P}/\bar{L}) \pm \sigma_{\bar{P}/\bar{L}}$	$\bar{P} = \% \bar{L}$
5	$(44 \pm 1) 10^{-6}$	$(77 \pm 5) 10^{-4}$	$(77 \pm 5) 10^{-4}$	$(0,57 \pm 0,04) 10^{-2}$	0,57
10	$(82 \pm 5) 10^{-6}$	$(72 \pm 7) 10^{-4}$	$(73 \pm 7) 10^{-4}$	$(1,12 \pm 0,13) 10^{-2}$	1,12
15	$(117 \pm 3) 10^{-6}$	$(68 \pm 5) 10^{-4}$	$(69 \pm 5) 10^{-4}$	$(1,70 \pm 0,13) 10^{-2}$	1,70

* FURTADO (1976)

$$\sigma_{\bar{P}} = \pm \frac{1}{\Delta t} \sqrt{(\Sigma V)^2 (\sigma_{\bar{M}})^2 + (\bar{M})^2 (\sigma_{\Sigma V})^2} \quad ; \quad \sigma_{\bar{L}'} = \pm \sqrt{(\bar{F})^2 (\sigma_{\bar{M}})^2 + (\bar{M})^2 (\sigma_{\bar{F}})^2}$$

$$\sigma_{\bar{P}/\bar{L}} = \pm \sqrt{(\bar{P})^2 (\bar{L})^{-4} (\sigma_{\bar{L}})^2 + (\sigma_{\bar{P}})^2 (\bar{L})^{-2}} \quad ; \quad \sigma_{\bar{L}} = \pm \sqrt{(\sigma_{\bar{L}'})^2 + (\sigma_{\bar{P}})^2}$$

TABELA VII.17

CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DA MISTURA ISOTÓPICA, NOS EQUILÍBRIOS DINÂMICOS ISOTÓPICOS DO TERCEIRO EXPERIMENTO E OS RESPECTIVOS DESVIOS PADRÕES*

Retiradas em cm ³ /amostra	$\bar{N}_O \pm \sigma \bar{N}_O$ (Átomo % ¹⁵ N)	$\bar{N}_p \pm \sigma \bar{N}_p$ (Átomo % ¹⁵ N)	$(\bar{N}_O / \bar{N}_p) \pm \sigma \bar{N}_O / \bar{N}_p$	$\left[1 - \bar{N}_O / \bar{N}_p\right] \pm \sigma \left[1 - \bar{N}_O / \bar{N}_p\right]$
5	0,368±0,001	2,606±0,029	0,141±0,002	0,859±0,002
10	0,368±0,001	1,833±0,039	0,201±0,004	0,799±0,004
15	0,368±0,001	1,489±0,029	0,247±0,005	0,753±0,005

* FURTADO (1967)

$$\bar{N}_O / \bar{N}_p = \pm \sqrt{(\bar{N}_O)^2 (\bar{N}_p)^{-4} (\sigma \bar{N}_p)^2 + (\sigma \bar{N}_O)^2 (\bar{N}_p)^2} ; \sigma = \pm \sqrt{[\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2 / n] / n - 1}$$

TABELA VII.18
PRODUTO DE RAZÕES DO TERCEIRO EXPERIMENTO

$(\bar{P}/\bar{L}) \pm \sigma_{\bar{P}/\bar{L}}$	$\left[1 - \bar{N}_0/\bar{N}_p\right] \pm \sigma_{\left[1 - \bar{N}_0/\bar{N}_p\right]}$	$\left\{ \bar{P}/\bar{L} \left[1 - \bar{N}_0/\bar{N}_p\right] \right\} \pm \sigma^*$
$(0,57 \pm 0,04) 10^{-2}$	$0,859 \pm 0,002$	$0,0049 \pm 0,0003$
$(1,12 \pm 0,13) 10^{-2}$	$0,799 \pm 0,004$	$0,009 \pm 0,001$
$(1,70 \pm 0,13) 10^{-2}$	$0,753 \pm 0,005$	$0,013 \pm 0,001$

* FURTADO

$$\sigma^* = \pm \sqrt{(\bar{P}/\bar{L})^2 \left[\sigma_{(1 - \bar{N}_0/\bar{N}_p)} \right]^2 + \left[1 - \bar{N}_0/\bar{N}_p \right]^2 (\sigma_{\bar{P}/\bar{L}})^2}$$

TABELA VII.19

EXPRESSÕES DE s VERSUS α PARA O TERCEIRO EXPERIMENTO

$\bar{P} = x\% \bar{L}$	$\bar{N}_p$ (Átomo % ^{15}N)	Expressões de s versus α
0,57	2,606	$s = \frac{1}{(\alpha - 1) + 0,0057} \ln \frac{1}{0,141 - 0,0049/(\alpha - 1)}$
1,12	1,833	$s_1 = \frac{1}{(\alpha - 1) + 0,0112} \ln \frac{1}{0,201 - 0,009 / (\alpha - 1)}$
1,70	1,489	$s_2 = \frac{1}{(\alpha - 1) + 0,0170} \ln \frac{1}{0,247 - 0,013 / (\alpha - 1)}$

TABELA VII.20

RETAS DE s VERSUS α DO TERCEIRO EXPERIMENTO

$\bar{P} = x\% \bar{L}$	s = número de placas teóricas α = fator de fracionamento	Coefficiente de correlação r
0,57	$s = 1199,507 - 1090,903 \alpha$	0,998
1,12	$s_1 = 1345,569 - 1230,357 \alpha$	0,991
1,70	$s_2 = 1524,627 - 1396,970 \alpha$	0,993

Figura 16 - Curvas de s versus α do terceiro experimento.

TABELA VII.21
PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DA COLUNA DE TROCA ISOTÓPICA,
DO TERCEIRO EXPERIMENTO

Concentração do Ácido Nítrico da Alimentação (M)	Fator de Fracionamento (α)	Número de Placas Teóricas (s)	Altura Equivalente de uma Placa Teórica (HETP*)
$4,9 \pm 0,1$	$1,062 \pm 0,007$	$40,3 \pm 8,8$	$10,2 \pm 3,1$

* HETP. Determinada pela expressão IV.24.

7.4. *Discussão e conclusões*

7.4.1. *Balanço de massa de nitrogênio-15*

No intuito de verificar o balanço de massa em mol de ^{15}N /minuto, no sistema NO / HNO_3 , durante os equilíbrios dinâmicos isotópicos do terceiro experimento, efetuou-se, através das expressões VII.2 e VII.5 e das respectivas concentrações em átomo % ^{15}N , o balanço, cujos resultados explicitam-se na Tabela VII.22.

O balanço de massa de nitrogênio-15, na coluna de troca isotópica, em equilíbrio dinâmico, expressa-se por:

$$\bar{L} \bar{N}_o = \bar{P} \bar{N}_p + \bar{L}' \bar{N}_{sp} \quad (\text{VII.5})$$

Na expressão VII.5, o simbolismo empregado significa:

$\bar{L}$ = vazão média da mistura isotópica no ácido nítrico da alimentação, em mol de nitrogênio por unidade de tempo.

$\bar{N}_0$ = concentração média de ^{15}N , no ácido nítrico da alimentação.

$\bar{P}$ = somatória das vazões médias, da mistura isotópica do ácido nítrico produzido, em mol de nitrogênio por unidade de tempo.

$\bar{N}_p$ = concentração média de ^{15}N , no ácido nítrico produto.

$\bar{L}'$ = vazão média da mistura isotópica no ácido nítrico sub-produto, representativa dos óxidos de nitrogênio, em mol de nitrogênio por unidade de tempo.

$\bar{N}_{sp}$ = concentração média de ^{15}N , no ácido nítrico sub-produto, representativa dos óxidos de nitrogênio.

$\bar{L} \bar{N}_0$; $\bar{P} \bar{N}_p$; $\bar{L}' \bar{N}_{sp}$ = (mol de nitrogênio/minuto) x (concentração de ^{15}N) = mol de ^{15}N /minuto.

Através da Tabela VII.22, a diferença $(\bar{L} \bar{N}_0) - (\bar{P} \bar{N}_p + \bar{L}' \bar{N}_{sp}) = \Delta$ pode ser interpretada como a fonte de perdas totais do sistema NO / HNO_3 e apresenta em média, o valor $(5,21 \pm 3,00) \mu\text{mol } ^{15}\text{N}/\text{minuto}$.

Uma vez que o sistema NO / HNO_3 , não representa um sistema ideal, em termos de não haver perdas no próprio sistema, possivelmente esta perda total pode estar localizada ou no refluxador principal, onde uma fração de ácido nítrico produto, pode estar sendo carregada juntamente com o ácido sulfúrico produzido, ou no sistema de coleta do produto, onde uma fração dos óxidos de nitrogênio dissolvidos, pode estar sendo carregada juntamente com o ácido nítrico produto coletado, ou no refluxador secundário, onde possivelmente não ocorra uma regeneração completa dos óxidos de nitrogênio a ácido nítrico sub-produto.

Descarta-se a hipótese da fonte de perdas localizar-se no sistema de coleta, uma vez que, basicamente, o ácido nítrico produto, foi coletado sob refluxo total, ou que:

$$\bar{P} = x \% \bar{L} \quad ; \quad x = 0,13 \quad ; \quad 1,5 \text{ e } 3,1$$

TABELA VII.22

BALANÇO DE MASSA DE NITROGÊNIO-15, REFERENTE AOS EQUILÍBRIOS DINÂMICOS ISOTÓPICOS DO TERCEIRO EXPERIMENTO

Coleta de Ácido Nítrico (cm ³ /amostra)	Ácido Nítrico da Alimentação ($\bar{L} \bar{N}_o$) $\pm \sigma^*$ (mol ¹⁵ N/min)	Ácido Nítrico Produto ($\bar{P} \bar{N}_p$) $\pm \sigma^*$ (mol ¹⁵ N/min)	Ácido Nítrico Sub - Produto ($\bar{L} \bar{N}_{sp}$) $\pm \sigma^*$ (mol ¹⁵ N/min)	Diferença $\Delta \pm \sigma^{**}$ (μ mol ¹⁵ N/min)
5	(28,34 $\pm$ 1,84) 10 ⁻⁶	(1,15 $\pm$ 0,03) 10 ⁻⁶	(20,82 $\pm$ 2,43) 10 ⁻⁶	6,37 $\pm$ 3,05
10	(26,86 $\pm$ 2,58) 10 ⁻⁶	(1,50 $\pm$ 0,10) 10 ⁻⁶	(23,18 $\pm$ 9,00) 10 ⁻⁶	***
15	(25,39 $\pm$ 1,84) 10 ⁻⁶	(1,74 $\pm$ 0,06) 10 ⁻⁶	(19,61 $\pm$ 2,41) 10 ⁻⁶	4,04 $\pm$ 3,03
$\bar{X} \pm \sigma^{****}$				5,21 $\pm$ 3,00

$$* \sigma_{AB} = \sqrt{(\bar{A})^2 (\sigma_B)^2 + (\bar{B})^2 (\sigma_A)^2}$$

$$** \sigma = \sqrt{(\sigma_A)^2 + (\sigma_B)^2 + (\sigma_C)^2}$$

*** o desvio padrão, apresentou-se maior que a média ; (2,18 $\pm$ 9,36) μ mol ¹⁵N/minuto.

**** refere-se ao desvio padrão.

Apesar de não ter sido efetuada uma análise quantitativa nas possíveis fontes de perdas, TAYLOR e SPINDEL (1957) indicam que o carreamento de ácido nítrico no ácido sulfúrico produzido no refluxador principal, apresenta-se da ordem de 19 partes por milhão do fluxo de ácido nítrico da alimentação.

Neste sentido, esta perda representa no terceiro experimento, a fração de $5 \cdot 10^{-4} \mu\text{mol } ^{15}\text{N}/\text{minuto}$, aproximadamente, ou seja, não ocorrem perdas substanciais no refluxador principal.

TAYLOR e SPINDEL (1957), por sua vez, admitem que, possivelmente a fonte de perdas localize-se no refluxador secundário, uma vez que a regeneração dos óxidos de nitrogênio, na presença da água e do oxigênio, a ácido nítrico sub-produto, o faça mais eficientemente sob pressão maior do que uma atmosfera.

Neste caso, o fator de fracionamento determinado pela própria definição, expressão IV.2, através das concentrações de ^{15}N das fases líquida e gasosa, Tabela V.2, no topo da coluna de troca isotópica, $\alpha = 1,065 \pm 0,004$, compromete-se em relação às repetições determinadas no refluxador principal, através da expressão VII.1; $\alpha = 1,061 \pm 0,003$ e $\alpha = 1,062 \pm 0,007$.

7.4.2. Fator de fracionamento experimental do sistema NO / HNO_3

A análise conjunta dos parâmetros experimentais do primeiro, segundo e terceiro experimentos, explicita-se pela Tabela VII.23.

Durante a determinação simultânea de s versus α , através da expressão VII.1, supõem-se que os parâmetros do segundo experimento, os quais geraram as curvas s_2 e s_4 , correspondentes às retiradas de $\bar{P} = 2,6\% \bar{L}$ e $\bar{P} = 4,1\% \bar{L}$, não fossem adequadas para a determinação de s versus α .

Entende-se que o sistema NO / HNO_3 , nestas condições experimentais, não atingiu a condição de equilíbrio dinâmico isotópico.

Com as curvas restantes deste segundo experimento, s , s_1 e s_3 , determinou-se graficamente o fator de fracionamento, obtendo-se em média, o valor $\alpha = 1,061 \pm 0,003$.

TABELA VII.23

PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DA COLUNA DE TROCA ISOTÓPICA, REFERENTES AO PRIMEIRO, SEGUNDO E TERCEIRO EXPERIMENTOS

Ácido Nítrico da Alimentação ($\bar{L}$)			Ácido Nítrico Produto ($\bar{P}$)			Fator de Fracionamento (α)	Número de Placas Teóricas (s)	Altura Equivalente de uma Placa Teórica (HETP)*, cm
Vazão (cm ³ /min)	Concentração Média		$\bar{P} = x\% \bar{L}$	Concentração Média				
	(M)	(Átomo % ¹⁵ N)		(M)	(Átomo % ¹⁵ N)			
Primeiro Experimento								
1,7±0,1	4,7±0,2	0,370±0,003	0,13	4,9±0,2	5,188±0,161			
Segundo Experimento								
1,2±0,1	4,5±0,1	0,370±0,003	1,50	4,6±0,2	1,723±0,042			
1,1±0,1	4,5±0,1	0,370±0,003	3,10	4,6±0,1	1,057±0,056			
						1,061±0,003	50,3±7,5	7,9±1,7
Terceiro Experimento								
1,5±0,1	4,9±0,1	0,368±0,001	0,57	5,1±0,1	2,606±0,029			
1,3±0,1	4,9±0,1	0,368±0,001	1,12	5,5±0,3	1,833±0,039			
1,3±0,1	4,9±0,1	0,368±0,001	1,70	5,2±0,1	1,489±0,029			
						1,062±0,007	40,3±8,8	10,2±3,1
$\bar{X} \pm \sigma^{**}$ 1,4±0,2	4,7±0,2	0,369±0,001		5,0±0,4		1,062±0,001	45,3±7,1	9,2±1,6

* HETP determinada pela expressão IV.24.

** refere-se ao desvio padrão.

Um dos objetivos da realização do terceiro experimento, resume-se na obtenção de novos equilíbrios dinâmicos isotópicos, suficientes para o confronto dos fatores de fracionamentos obtidos.

Através das curvas s , s_1 e s_2 do terceiro experimento, obteve-se graficamente o valor médio $\alpha = 1,062 \pm 0,007$. Neste mesmo experimento, determinou-se o fator de fracionamento pela própria definição.

Subentende-se que o primeiro, segundo e terceiro experimentos, são repetições de um mesmo objetivo e por isso tomar-se-á a média dos parâmetros experimentais, explícitos na Tabela VII.23.

Nas condições de trabalho utilizadas na coluna de troca isotópica, sob temperatura ambiente, pressão atmosférica, enchimento da coluna com telas de aço inox, tipo espiral de Gauze de ϕ 0,4 x h 0,4 cm, vazão de alimentação $1,4 \pm 0,2 \text{ cm}^3/\text{minuto}$, concentração da alimentação $4,7 \pm 0,2 \text{ M}$ e $0,369 \pm 0,001$ átomo % ^{15}N , considerar-se-á em média, o fator de fracionamento do sistema NO/HNO_3 como sendo $\alpha = 1,062 \pm 0,001$.

O número total de placas teóricas s , e a altura equivalente de uma placa teórica (HETP) da coluna de troca isotópica, serão considerados como sendo $45,3 \pm 7,1$ e $9,1 \pm 1,6 \text{ cm}$ respectivamente.

O uso da expressão VII.1, permite determinar simultaneamente o fator de fracionamento α , e o número de placas teóricas s . De uma forma indireta, permite ainda determinar a altura equivalente de uma placa teórica (HETP), pela expressão IV.24.

Por outro lado, o uso da expressão VII.1, necessita de experimentos relativamente longos e apresenta o inconveniente de ser um método gráfico e trabalhoso, sujeito a erros.

7.4.3. Produção de H^{15}NO_3 na coluna de troca isotópica

Através da análise conjunta dos parâmetros experimentais em equilíbrios dinâmicos isotópicos do primeiro, segundo e terceiro experimentos, sob as condições de trabalho empregadas na coluna de troca isotópica, descritas em

7.4.2, obtêm-se uma análise de compromisso, entre o enriquecimento obtido em $\bar{a}$ tomo % ^{15}N , e o volume retirado de ácido nítrico produto em $\text{cm}^3/\text{semana}$, explícita na Tabela VII.24 e Figura 17.

Na Figura 17, a abcissa representa uma abcissa dupla, intercâvele, na qual correlaciona-se o volume de ácido nítrico produto retirado, em $\text{cm}^3 \text{H}^{15}\text{NO}_3/\text{semana}$, (x), com a massa dada em gramas de $\text{H}^{15}\text{NO}_3/\text{semana}$, (y), através da expressão:

$$y = 3,37 + 0,29 x \quad ; \quad r = 0,99$$

Nesta expressão, e nas demais, r, representa o coeficiente de correlação.

Graficando-se as concentrações de ácido nítrico produto em átomo % de ^{15}N , (z), na ordenada à esquerda, versus o volume do produto retirado, em $\text{cm}^3 \text{H}^{15}\text{NO}_3/\text{semana}$, (x), obtêm-se na Figura 17 uma curva, representada pela linha cheia, expressa por:

$$z = 29,177 x^{-0,552} \quad ; \quad r = 0,996$$

Graficando-se a quantidade de ^{15}N em moles por semana (w), na ordenada à direita, versus o volume do produto retirado em $\text{cm}^3 \text{H}^{15}\text{NO}_3/\text{semana}$ (x), obtêm-se na Figura 17, uma curva representada pela linha tracejada, expressa por:

$$w = 0,0015 x^{0,4399} \quad ; \quad r = 0,9762$$

A retirada de 20 cm^3 de $\text{H}^{15}\text{NO}_3/\text{semana}$ ou $9,2 \text{ g}$ de $\text{H}^{15}\text{NO}_3/\text{semana}$, no patamar de equilíbrio isotópico dinâmico, alcançado pela coluna de troca isotópica, caracterizado pela concentração da ordem de $5,0$ átomo % ^{15}N , equivale à retirada de $0,55 \times 10^{-2} \text{ mol}$ de $^{15}\text{N}/\text{semana}$.

TABELA VII.24

PARÂMETROS EXPERIMENTAIS PARA A PRODUÇÃO DE H^{15}NO_3

Produto Retirado em Função da Alimentação	Mol de Nitrogênio por minuto	Átomo % ^{15}N	Peso Molecular* do H^{15}NO_3 (g)	Mol de ^{15}N /semana	Gramas de H^{15}NO_3 /semana	cm^3 de H^{15}NO_3 /semana
$\bar{P} = x\% \bar{L}$	$\bar{P} \pm \sigma$	$\bar{N}_p \pm \sigma$	$\pm \sigma$	$\pm \sigma$	$\pm \sigma$	$\pm \sigma$
Primeiro Experimento						
0,13	$(10,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$5,188 \pm 0,161$	$63,060 \pm 0,002$	$(0,54 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$	$6,6 \pm 0,3$	$21,32 \pm 0,35$
Segundo Experimento						
1,50	$(82 \pm 4) \cdot 10^{-6}$	$1,723 \pm 0,042$	$63,025 \pm 0,001$	$(1,42 \pm 0,08) \cdot 10^{-2}$	$52,1 \pm 2,5$	$178,69 \pm 1,50$
3,10	$(164 \pm 4) \cdot 10^{-6}$	$1,057 \pm 0,056$	$63,019 \pm 0,001$	$(1,75 \pm 0,10) \cdot 10^{-2}$	$104,2 \pm 2,5$	$360,00 \pm 1,50$
Terceiro Experimento						
0,57	$(44 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$2,606 \pm 0,029$	$63,034 \pm 0,000$	$(1,16 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$	$28,0 \pm 0,6$	$87,50 \pm 0,25$
1,12	$(82 \pm 5) \cdot 10^{-6}$	$1,833 \pm 0,039$	$63,026 \pm 0,001$	$(1,52 \pm 0,10) \cdot 10^{-2}$	$52,1 \pm 3,2$	$150,45 \pm 4,50$
1,70	$(117 \pm 3) \cdot 10^{-6}$	$1,489 \pm 0,029$	$63,023 \pm 0,000$	$(1,76 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$	$74,3 \pm 1,9$	$227,50 \pm 3,25$

* Corrigiu-se o peso molecular do ácido nítrico, em função da concentração em átomo % ^{15}N e átomo % ^{14}N .

Figura 17 - Curvas de produção de H^{15}NO_3 .

Aumentando-se a retirada do produto para 130 cm^3 de H^{15}NO_3 /semana ou 41 g de H^{15}NO_3 /semana, obtêm-se um novo patamar de equilíbrio dinâmico isotópico, caracterizado pela concentração da ordem de 2,0 átomo % ^{15}N , retirando-se o equivalente a $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ de ^{15}N /semana.

Neste sentido, obtêm-se uma análise de compromisso sob um mesmo intervalo de tempo, em retirar pequena quantidade de H^{15}NO_3 sob alta concentração, ou retirar grande quantidade de H^{15}NO_3 sob baixa concentração em átomo % de ^{15}N .

A não existência de um ponto ótimo de retirada, nas condições de trabalho empregadas na coluna de troca isotópica, sob o prisma da análise de compromisso, poderá ser estimada^(§) em análise conjunta, com o mínimo da curva de custo, a qual grosseiramente, será função do custo do dióxido de enxofre.

Normalmente, em experimentos biológicos de fixação do nitrogênio, concentrações entre 5,0 a 2,0 átomo % de ^{15}N , são suficientes para tais propósitos^(§).

7.4.4. Estimativas para altas concentrações em átomo % ^{15}N , na nova coluna de troca isotópica NO/HNO_3 .

No equilíbrio dinâmico isotópico, alcançado pela coluna de troca isotópica, assume-se que os parâmetros N_0 , ϵ , s , L , permaneçam constantes para as pequenas retiradas do produto $P = x\%L$. Para cada experimento conduzido, em que se coleta P distinto, a coluna entra em novo equilíbrio dinâmico isotópico, caracterizado por N_p .

Neste sentido, pode-se analisar o comportamento do sistema em duas situações distintas, $N_p \approx 1$ e $N_p \ll 1$, ou seja, para as altas e as baixas concentrações em átomo % ^{15}N respectivamente.

(§) P.C.O. TRIVELIN, CENA/USP, 1984. Em comunicação pessoal.

A expressão IV.38, torna-se válida para as altas concentrações de ^{15}N , como se pode observar no Capítulo IV.

$$s = \frac{2}{\epsilon \Delta \psi} \tanh^{-1} \left[\frac{(N_p - N_o) \Delta \psi}{N_p - 2N_p N_o + N_o - (N_p - N_o) \psi} \right] \quad (\text{IV.38})$$

Na expressão IV.38, subentende-se que:

$$N_p \approx 1$$

$$\Delta \psi = \left[1 + 2\psi (1 - 2N_p) + \psi^2 \right]^{1/2} \quad (\text{IV.33})$$

$$\psi = P/\epsilon L \quad (\text{IV.32})$$

Sob a condição de refluxo total, na qual não se retira nenhum produto da coluna de troca isotópica, $P = 0$, $\psi = 0$ e $\Delta \psi = 1$, a expressão IV.38, torna-se:

$$s = \frac{2}{\epsilon} \tanh^{-1} \left[\frac{(N_p - N_o)}{N_p - 2N_p N_o + N_o} \right] \quad (\text{VII.6})$$

Desde que:

$$\text{arc-tangh } x = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+x}{1-x} \right)$$

pode-se simplificar a expressão VIII.2. De modo que:

$$s = \frac{1}{\epsilon} \ln \left[\frac{N_p/(1-N_p)}{N_o/(1-N_o)} \right] \quad (\text{VII.7})$$

A expressão VII.7, reflete uma relação entre s , ϵ , N_o e N_p no equilíbrio dinâmico isotópico, sob a condição de refluxo total. Isolando N_p , a rela

ção VII.7, torna-se:

$$N_p = \frac{N_0 e^{s\epsilon}}{1 - N_0 + N_0 e^{s\epsilon}} \quad (\text{VII.8})$$

Assim sendo, a expressão VII.8, estima a máxima concentração N_p alcançada pela coluna, uma vez conhecidos os parâmetros ϵ , s e N_0 da experimentação.

Nas condições de trabalho empregadas na coluna de troca isotópica experimental, Tabela VII.23, obtiveram-se os seguintes valores:

$$N_0 = 0,369 \cdot 10^{-2} \text{ átomo } ^{15}\text{N}$$

$$s = 45,3$$

$$\epsilon = \alpha - 1 = 0,062$$

Utilizando-se destes dados na expressão VII.8, estima-se o N_p da ordem de 5,788 átomo % ^{15}N . Nas condições do primeiro experimento, onde a retirada do produto foi da ordem de $P = 0,13\%L$, obteve-se $N_p = 5,188$ átomo % ^{15}N .

Para as baixas concentrações em átomo % ^{15}N , tem-se que:

$$N_p \ll 1, \quad \Delta\psi = (1 + \psi) \quad \text{e} \quad \psi = P/\epsilon L$$

Nestas condições, a expressão IV.38, torna-se:

$$s = \frac{1}{\epsilon (1 + \psi)} \ln \left[\frac{N_p}{N_0 - (N_p - N_0) \psi} \right] \quad (\text{VII.9})$$

Através da definição de logaritmo, pode-se explicitar:

$$N_p = f(N_0, \epsilon, s, P, L).$$

Assim sendo, obtêm-se:

$$N_p = \frac{N_0 (\epsilon + P/L) e^{s(\epsilon + P/L)}}{\epsilon + (P/L) e^{s(\epsilon + P/L)}} \quad (\text{VII.10})$$

Sob a condição $P = L$, para a qual, a ordem de grandeza de retirada do produto é da mesma ordem da alimentação, a expressão VII.10, torna-se:

$$N_p = \frac{N_0 (\epsilon + 1) e^{s(\epsilon + 1)}}{\epsilon + e^{s(\epsilon + 1)}} \quad (\text{VII.11})$$

Utilizando-se dos parâmetros experimentais s , N_0 e ϵ , obtêm-se da expressão VII.11, que $N_p = 0,392$ átomo % ^{15}N , ou seja, sob a condição de $P = L$, a concentração em átomo % ^{15}N no produto, é da mesma ordem de grandeza da alimentação $N_0 = 0,369$ átomo % ^{15}N .

Para os valores intermediários de P entre 0 a L , nas condições de equilíbrio dinâmico isotópico, as expressões VII.8 e VII.11, sob as suposições de $N_p \approx 1$ e $N_p \ll 1$, fornecem curvas exponenciais do tipo da Figura 17, para N_p versus P .

Portanto, utilizando-se da expressão VII.7, nas condições de refluxo total e equilíbrio dinâmico isotópico, pode-se estimar o número de placas teóricas s necessárias para um N_p desejado, da ordem de $N_p \approx 1$.

Conseqüentemente, através da expressão IV.24, $s = Z/h$, pode-se estimar a altura total Z da nova coluna de troca isotópica, admitindo-se a mesma altura equivalente de uma placa teórica h , nas mesmas condições de trabalho empregado.

Para um produto enriquecido, desejado, da ordem de $N_p = 50$ átomo % ^{15}N , nas condições de $N_0 = 0,369$ átomo % ^{15}N , e enriquecimento relativo $\epsilon = 0,062$, obtêm-se pela expressão VII.7, que a estimativa do número de placas teóricas é da ordem de $s = 90,3$.

Com o uso da expressão IV.24, $s = Z/h$, nas mesmas condições de $h = 9,2$ cm, pode-se estimar a altura total da nova coluna de troca isotópica, $Z = 8,3$ metros.

Admitindo-se um erro, da ordem de 17 %, oriundo da determinação de $h = 9,2 \pm 1,6$ cm, a altura total da nova coluna de troca isotópica, será em média, de $8,3 \pm 1,4$ metros, ou duas unidades ligadas em série, de aproximadamente 5 metros.

Observe-se, entretanto, que as estimativas efetuadas referem-se às mesmas condições de trabalho empregadas experimentalmente na coluna de troca isotópica.

Percebe-se também que para $N_p = 1$, $s = \infty$ e $Z = \infty$, necessita-se de infinitas placas teóricas para a produção de $N_p = 100$ átomo % ^{15}N .

CAPÍTULO VIII

MODELO PARA O PROCESSO DE TROCA ISOTÓPICA DE NITROGÊNIO-15, NO SISTEMA NO/HNO₃

8.1. Introdução

Medidas efetuadas por TAYLOR e SPINDEL (1957), STERN et alii (1962) e pelo autor deste trabalho, apresentadas na Tabela VIII.1, indicam que o fator de fracionamento isotópico α , no equilíbrio dinâmico, aumenta com o decrêscimo da concentração de ácido nítrico.

TABELA VIII.1

FATOR DE FRACIONAMENTO EXPERIMENTAL E CONCENTRAÇÃO
DE ÁCIDO NÍTRICO À TEMPERATURA DE 25°C

Concentração de HNO ₃ (M)	Fator de Fracionamento Experimental (α)
0,98 (a)	1,063 $\pm$ 0,001
1 (b)	1,062
4,7 $\pm$ 0,2 ^(c)	1,062 $\pm$ 0,001
6 (a)	1,063 $\pm$ 0,001
6 (b)	1,060
9,9 (a)	1,057 $\pm$ 0,001
10 (b)	1,055
11,8 (a)	1,047 $\pm$ 0,001
12 (b)	1,044

FONTE: (a) STERN et alii (1962)

(b) TAYLOR e SPINDEL (1957)

(c) Tabela VII.23

Quando o ácido nítrico e os óxidos de nitrogênio atingem o equilíbrio, qualitativamente, segundo TAYLOR e SPINDEL (1957), a fase gasosa contém as espécies químicas NO , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 , H_2O , HNO_3 e HNO_2 , e a fase líquida, em adição ao ácido nítrico e à água, contém NO , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 e HNO_2 .

LACOSTE (1976), admite que a composição da fase líquida seja constituída das espécies NO_3^- , NO_2^- , HNO_3 , HNO_2 , H_2O , N_2O_3 e N_2O_4 e que a fase gasosa, das espécies NO , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 , HNO_2 , HNO_3 e H_2O .

Quantitativamente, LACOSTE (1976), expressa-se em termos de coeficiente estequiométrico, para caracterizar a fase líquida (X_L), e a fase gasosa (X_G), tomando a razão dos números de átomos de oxigênio sobre os números de átomos de nitrogênio, para uma determinada fase, sem entretanto, especificar a composição química individual de cada espécie.

STERN et alii (1962), baseados em dados termodinâmicos e admitindo que as espécies químicas da fase gasosa apresentem um comportamento ideal, fornecem quantitativamente a composição individual das espécies da fase gasosa, em equilíbrio com as da fase líquida. Esta composição aproximada, explicita-se na Tabela VIII.2.

Segundo estes autores, a fase gasosa, constitui-se das espécies químicas NO , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_3 , HNO_2 , HNO_3 e H_2O , e a fase líquida, das espécies HNO_3 , HNO_2 e N_2O_3 .

O equilíbrio entre as espécies químicas, segundo TAYLOR e SPINDEL (1957), permite que o mecanismo para a troca isotópica de nitrogênio-15, na coluna de troca isotópica NO/HNO_3 , seja rápida.

Por esta razão, segundo TAYLOR e SPINDEL (1957), a estimativa do fator de fracionamento resultante no sistema NO/HNO_3 , envolvendo todas as espécies isotópicas em equilíbrio, a uma dada concentração de ácido nítrico, torna-se extremamente difícil.

Um sistema químico, composto de óxido de nitrogênio e ácido nítrico, em equilíbrio, segundo STERN et alii (1962), é extremamente complexo.

TABELA VIII.2
COMPOSIÇÃO DA FASE GASOSA EM EQUILÍBRIO COM A FASE LÍQUIDA DE
ÁCIDO NÍTRICO, À TEMPERATURA DE 25°C E A PRESSÃO ATMOSFÉRICA

HNO ₃ (M)	Fase Líquida (Mol % N)			Fase Gasosa (Mol % N)					
	HNO ₃ N ₁	HNO ₂ N ₂	N ₂ O ₃ 2 N ₃	NO n ₆	NO ₂ n ₅	N ₂ O ₄ 2 n ₄	N ₂ O ₃ 2 n ₃	HNO ₂ n ₂	HNO ₃ n ₁
0,98	81,982	18,018	0,000	98,867	0,206	0,000	0,206	0,721	0,000
6,0	88,785	0,000	11,215	95,551	2,022	0,607	1,820	0,000	0,000
9,9	91,699	0,000	8,301	76,620	7,981	9,202	6,197	0,000	0,000
11,8	91,572	0,000	8,428	59,032	11,668	21,608	7,606	0,000	0,086

FONTE: Dados adaptados de STERN et alii (1962)

Quando o monóxido de nitrogênio, e ácido nítrico são misturados, uma série de reações ocorre e como resultado, segundo estes mesmos autores, várias espécies químicas aparecem, tanto na fase líquida como na fase gasosa.

Os equilíbrios químicos mais importantes para a fase gasosa, segundo STERN et alii (1962), são:

Para baixas concentrações, da ordem de 1M no ácido nítrico, forma-se HNO_2 na fase líquida, de acordo com a reação:

Para concentração maior do que, aproximadamente 2M, o HNO_2 rapidamente se decompõe, pelas seguintes reações:

O monóxido de nitrogênio é relativamente insolúvel e passa para a fase gasosa.

O NO_2 ou N_2O_4 é continuamente hidratado, segundo a reação:

e então removido do equilíbrio.

Conseqüentemente, a concentração de HNO_2 decresce e a concentração de ácido nítrico aumenta, de modo que a reação:

não representa um equilíbrio verdadeiro.

Assim sendo, a espécie secundária formada no líquido, para altas concentrações, é N_2O_3 em vez de HNO_2 .

Para concentrações maiores, da ordem de 11M, o N_2O_3 se decompõe de acordo com a reação:

STERN et alii (1962) admitem que, a fase líquida consista de nitrato (HNO_3 ou NO_3^-) e HNO_2 , para baixas concentrações, da ordem de 1M, no ácido nítrico.

Estes autores admitem também, que a fase líquida consista de nitrato e N_2O_3 , para altas concentrações.

A presença na fase líquida, de pequenas quantidades de outras espécies, tais como, NO , NO_2 , e N_2O_4 , segundo estes autores, são consideradas desprezíveis.

Para concentrações da ordem de 1M, em soluções de ácido nítrico, a presença de HNO_2 na fase líquida, introduz uma pequena quantidade de HNO_2 na fase gasosa.

Apesar da complexidade química do sistema NO/HNO_3 , procurar-se-á desenvolver um modelo para o fracionamento de nitrogênio-15, levando-se em consideração as diferentes concentrações de ácido nítrico, bem como as diferentes concentrações individuais das espécies químicas das fases líquida e gasosa, simultaneamente, à temperatura de 25°C e pressão atmosférica.

Utilizar-se-á também, dos fundamentos teóricos da equipartição isotópica, para cada reação de troca isotópica em particular, à temperatura de 25°C.

8.2. Modelo

Em primeira aproximação, admite-se que a fase gasosa em equilíbrio com a fase líquida, no interior da coluna de troca isotópica, do sistema NO/HNO_3 em contracorrente, seja constituída das espécies químicas e das proporções, expres

sas na Tabela VIII.2.

Admite-se também, que a concentração de ácido nítrico produto, seja da mesma ordem da concentração de ácido nítrico da alimentação.

Segundo SPINDEL e TAYLOR (1955), TAYLOR e SPINDEL (1957), os óxidos de nitrogênio da fase gasosa, liberados no topo da coluna, constituem-se basicamente de monóxido de nitrogênio.

Segundo STERN et alii (1962), esta espécie química participa basicamente de todas as reações químicas que pressupõe-se ocorrer no interior do sistema Nitrox, como pode ser observado em 8.1.

Em primeira aproximação tomar-se-á então, do monóxido de nitrogênio, como a molécula de referência da fase gasosa para a troca dos isótopos de nitrogênio, ^{15}N e ^{14}N no sistema NO/HNO_3 .

Assim sendo, admite-se que as principais reações de troca isotópica no equilíbrio, sejam:

Os símbolos (G) e (L) destas reações de troca isotópica, referem-se à fase gasosa e líquida, respectivamente. O símbolo linha (') no fator de fracionamento, refere-se à reação de troca isotópica gás-gás.

Procurar-se-á através destas suposições expressar simultaneamente, os respectivos fatores de fracionamento individuais, com as respectivas frações molares, em mol % de nitrogênio das espécies químicas participantes, em

uma única expressão, para o sistema NO/HNO_3 .

VARSHAVSKII e VAISBERG (1957), citados por ZHAVORONKOV et alii (1980), demonstram que, se os isótopos de um determinado elemento, são distribuídos ao acaso, sobre todas as posições possíveis, a constante de equilíbrio para a reação de troca isotópica do átomo X, entre as espécies AX_n e BX_m , correlaciona-se com o fator de fracionamento pela expressão:

$$K_{(\text{AX}_n/\text{BX}_m)} = \alpha^{nm} \quad (\text{VIII.1})$$

Na expressão VIII.1, n e m, referem-se ao número de átomo X intertrocável entre as espécies A e B.

De uma forma simplificada, expressa-se por:

$$K^{1/nm} = \alpha$$

Identificando-se o átomo X intertrocável, existente na molécula, com as letras maiúsculas (A, B, C,...) para a fase líquida, e as minúsculas (a, b, c,...) para a fase gasosa, observa-se as seguintes correspondências:

para a fase gasosa;

Utilizando-se da definição da constante de equilíbrio de troca isotópica e dos conceitos de VARSHAVSKII e VAISBERG (1957), citados por ZHAVORONKOV et alii (1980), obtêm-se as seguintes relações:

$$K_1 = \frac{Bh}{Ag} = \alpha_1 \quad {}^1K_1 = \frac{bh}{ag} = \alpha'_1 \quad {}^1K_4^{1/2} = \frac{jh}{ig} = \alpha'_4$$

$$K_2 = \frac{Dh}{Cg} = \alpha_2 \quad {}^1K_2 = \frac{dh}{cg} = \alpha'_2 \quad {}^1K_5 = \frac{lh}{kg} = \alpha'_5$$

$$K_3^{1/2} = \frac{Fh}{Eg} = \alpha_3 \quad {}^1K_3^{1/2} = \frac{fh}{eg} = \alpha'_3 \quad {}^1K_6 = \frac{gh}{hg} = \alpha'_6$$

O símbolo linha ('), refere-se às reações de troca isotópica gás-gás.

Tomando-se a somatória dos átomos de ^{15}N da fase líquida ($\Sigma ^{15}\text{N}$) e dos átomos de ^{14}N da fase líquida ($\Sigma ^{14}\text{N}$), identifica-se a relação:

$$(\Sigma ^{15}\text{N} / \Sigma ^{14}\text{N}) \text{ fase líquida} = \text{I}$$

Procedendo da mesma forma para a fase gasosa, identifica-se:

$$(\Sigma ^{15}\text{N} / \Sigma ^{14}\text{N}) \text{ fase gasosa} = \text{II}$$

Dividindo ambas as razões, pode-se escrever que:

$$\frac{(\Sigma ^{15}\text{N} / \Sigma ^{14}\text{N}) \text{ fase líquida}}{(\Sigma ^{15}\text{N} / \Sigma ^{14}\text{N}) \text{ fase gasosa}} = \frac{\text{I}}{\text{II}} = \bar{\alpha}'$$

O símbolo alfa barra linha $\bar{\alpha}'$, reflete uma relação cuja interpretação será verificada subsequentemente.

Substituindo os termos correspondentes, obtêm-se:

$$\frac{B + D + F}{A + C + 2E + F} = \bar{\alpha}' \quad \frac{b + d + f + j + l + g}{a + c + 2e + 2i + k + h + f + j}$$

Com o uso dos fatores de fracionamentos individuais, pode-se escrever:

$$\frac{(A\alpha_1 + C\alpha_2 + E\alpha_3) \text{ g/h}}{A + C + 2E + F} = \bar{\alpha}', \quad \frac{(a\alpha'_1 + c\alpha'_2 + e\alpha'_3 + i\alpha'_4 + k\alpha'_5 + h\alpha'_6) \text{ g/h}}{a + c + 2e + 2i + k + h + f + j}$$

Utilizando-se do conceito de fração molar, identifica-se:

$A/(A + \dots + F) = N_1$; fração molar em mol % N, na espécie HNO_3 da fase líquida.

$C/(A + \dots + F) = N_2$; fração molar em mol % N, na espécie HNO_2 da fase líquida.

$E/(A + \dots + F) = 2N_3$; fração molar em mol % N, na espécie N_2O_3 da fase líquida.

$a/(a + \dots + j) = n_1$; fração molar em mol % N, na espécie HNO_3 da fase gasosa.

$c/(a + \dots + j) = n_2$; fração molar em mol % N, na espécie HNO_2 da fase gasosa.

$e/(a + \dots + j) = 2n_3$; fração molar em mol % N, na espécie N_2O_3 da fase gasosa.

$i/(a + \dots + j) = 2n_4$; fração molar em mol % N, na espécie N_2O_4 da fase gasosa.

$k/(a + \dots + j) = n_5$; fração molar em mol % N, na espécie NO_2 da fase gasosa.

$h/(a + \dots + j) = n_6$; fração molar em mol % N, na espécie NO da fase gasosa.

Assim sendo, obtêm-se a seguinte expressão:

$$\bar{\alpha}' = \frac{N_1\alpha_1 + N_2\alpha_2 + 2N_3\alpha_3}{n_1\alpha'_1 + n_2\alpha'_2 + 2n_3\alpha'_3 + 2n_4\alpha'_4 + n_5\alpha'_5 + n_6\alpha'_6}$$

ou que, de uma forma compacta expressa-se por:

$$\bar{\alpha}' = \frac{\sum_{i=1}^3 N_i \alpha_{ir}}{\sum_{i=1}^6 n_i \alpha'_{ir}} \quad (\text{VIII.2})$$

para a qual i representa as espécies químicas e r a espécie de referência, monóxido de nitrogênio.

Na expressão VIII.2, o numerador pode ser interpretado como o fator de fracionamento resultante para a fase líquida e o denominador, como o fator de

fracionamento resultante, para a fase gasosa.

Por analogia à definição do fator de fracionamento, o símbolo alfa barra ra linha $\bar{\alpha}'$, pode ser interpretado como o fator de fracionamento resultante, para o sistema $\text{NO}(\text{g}) / \text{HNO}_3(\text{l})$.

Utilizando-se dos argumentos de BIGELEISEN (1961) e JOHNS (1961), despreza-se em primeira aproximação os efeitos estruturais da molécula, considerando que esta apresenta o comportamento semelhante, tanto na fase líquida como na fase gasosa.

Assim sendo, pode-se admitir que: $\alpha_1 \approx \alpha'_1$; $\alpha_2 \approx \alpha'_2$; $\alpha_3 \approx \alpha'_3$; $\alpha_4 \approx \alpha'_4$; $\alpha_5 \approx \alpha'_5$; $\alpha_6 \approx \alpha'_6$ e consequentemente a expressão VIII.2, torna-se:

$$\bar{\alpha} = \frac{N_1\alpha_1 + N_2\alpha_2 + 2N_3\alpha_3}{n_1\alpha_1 + n_2\alpha_2 + 2n_3\alpha_3 + 2n_4\alpha_4 + n_5\alpha_5 + n_6\alpha_6}$$

ou que, de uma forma compacta expressa-se por:

$$\bar{\alpha} = \frac{\sum_{i=1}^3 N_i \alpha_{ir}}{\sum_{i=1}^6 n_i \alpha_{ir}} \quad (\text{VIII.3})$$

Na expressão VIII.3, o símbolo alfa barra $\bar{\alpha}$, pode ser interpretado como o fator de fracionamento resultante, independente de fase, para o sistema NO / HNO_3 e as demais simbologias são as usuais.

8.3. Fator de fracionamento independente de fase

O fator de fracionamento α_1 , à temperatura de 25°C , para a reação HNO_3 / NO , foi estimado no Capítulo III e vale $Q_{\text{HNO}_3} / Q_{\text{NO}} = 1,093$.

MONSE et alii (1969) estimam teoricamente, através da razão das funções de partição reduzida, expressão exata, pelo método de Bigeleisen e Mayer, que a razão das funções de partição, para as espécies cis ($\text{QH}^{15}\text{NO}_2 / \text{QH}^{14}\text{NO}_2$) e trans ($\text{QH}^{15}\text{NO}_2 / \text{QH}^{14}\text{NO}_2$), valem respectivamente 1,0863 e 1,0894.

Estes autores, estimam também que, a razão das funções de partição pa

ra $Q^{15}\text{NO}/Q^{14}\text{NO}$ vale 1,0649, valor este, da mesma ordem de grandeza do obtido no Capítulo III, ou seja: $Q^{15}\text{NO}/Q^{14}\text{NO} = 1,065$ a 25°C .

Com esses valores, obtêm-se para as razões cis $Q\text{HNO}_2/Q\text{NO} = 1,0863 / 1,0649 = 1,020$ e trans $Q\text{HNO}_2/Q\text{NO} = 1,0894 / 1,0649 = 1,023$.

Para a reação de troca isotópica

admite-se para a média de valores de $Q\text{HNO}_2/Q\text{NO}$, que o fator de fracionamento seja igual a $\alpha_2 = 1,022$ à temperatura de 25°C .

STERN et alii (1962) estimam teoricamente através da expressão exata do método de Bigeleisen e Mayer, que a razão das funções de partição ($Q^{15}\text{N}_2\text{O}_3 / Q^{14}\text{N}_2\text{O}_3$) ; ($Q^{15}\text{N}_2\text{O}_4 / Q^{14}\text{N}_2\text{O}_4$) ; ($Q^{15}\text{NO}_2 / Q^{14}\text{NO}_2$) e ($Q^{15}\text{NO} / Q^{14}\text{NO}$), valem respectivamente: 1,111 ; 1,138 ; 1,107 e 1,065, todas à temperatura de 25°C . Com esses valores, obtêm-se os seguintes fatores de fracionamento:

$$\alpha_3 = Q\text{N}_2\text{O}_3 / Q\text{NO} = 1,111 / 1,065 = 1,043$$

$$\alpha_4 = Q\text{N}_2\text{O}_4 / Q\text{NO} = 1,138 / 1,065 = 1,069$$

$$\alpha_5 = Q\text{NO}_2 / Q\text{NO} = 1,107 / 1,065 = 1,039$$

A razão $Q\text{NO}_2 / Q\text{NO} = 1,039$, estimada por estes autores, pode ser confrontada com os valores das razões obtidas no Capítulo III.

Pelo método de Urey e Greiff, à temperatura de 25°C , obtêm-se:

$$(Q\text{HNO}_3 / Q\text{NO}) / (Q\text{HNO}_3 / Q\text{NO}_2) = 1,093 / 1,054 = Q\text{NO}_2 / Q\text{NO} = 1,037$$

A mesma razão de razões, pelo método de Bigeleisen e Mayer, expressão exata, à temperatura de 25°C , fornece o seguinte valor:

$$1,093 / 1,056 = Q\text{NO}_2 / Q\text{NO} = 1,035$$

Estes valores, indicam que a sistemática de cálculo empregada por STERN et alii (1962), equivale à sistemática utilizada no Capítulo III.

LACOSTE (1976) estima pelo método de Bigeleisen e Mayer, expressão exata as seguintes razões de funções de partição a 25°C :

$$\alpha_4 = \text{QN}_2\text{O}_4 / \text{QNO} = 1,1383 / 1,0656 = 1,068$$

$$\alpha_5 = \text{QNO}_2 / \text{QNO} = 1,1079 / 1,0656 = 1,040$$

Estes valores são semelhantes aos utilizados por STERN et alii (1962), entretanto, esses autores utilizam a mais, de constantes anarmônicas para as espécies NO_2 e NO , tornando o cálculo das razões das funções de partição, menos aproximativo.

Assim sendo, adotar-se-ã o conjunto de valores para os fatores de fracionamento, α_3 , α_4 e α_5 de STERN et alii (1962).

Resumidamente, admite-se que as constantes de equilíbrio e os fatores de fracionamento isotópico, à temperatura de 25°C , para as reações de troca isotópica do modelo, sem levar em consideração as fases, são:

$$\text{QHNO}_3 / \text{QNO} = K_1 = 1,093 = \alpha_1$$

$$\text{QHNO}_2 / \text{QNO} = K_2 = 1,022 = \alpha_2$$

$$\text{QN}_2\text{O}_3 / \text{QNO} = K_3^{1/2} = 1,043 = \alpha_3$$

$$\text{QN}_2\text{O}_4 / \text{QNO} = K_4^{1/2} = 1,069 = \alpha_4$$

$$\text{QNO}_2 / \text{QNO} = K_5 = 1,039 = \alpha_5$$

$$\text{QNO} / \text{QNO} = K_6 = 1,000 = \alpha_6$$

Independentemente do mecanismo interno pelo qual se processa cada reação de troca isotópica em particular e independentemente da ordem sequencial das mesmas, assume-se também, que no modelo , expressão VIII.3, cada reação em particular comporte-se individualmente na condição de equilíbrio isotópico.

8.4. Resultados, discussão e conclusões

Uma vez estimados os fatores de fracionamento individuais α 's indepen

dente de fase e com o uso da composição das espécies químicas participantes, N's e n's da Tabela VIII.2, pode-se estimar o fator de fracionamento resultante $\bar{\alpha}$.

Através da expressão aproximada VIII.3, os valores de $\bar{\alpha}$ para cada concentração de ácido nítrico em particular, explicita-se pela Tabela VIII.3.

TABELA VIII.3
FATOR DE FRACIONAMENTO RESULTANTE^(a) $\bar{\alpha}$, VERSUS CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO
NÍTRICO, À TEMPERATURA DE 25°C

Concentração de HNO ₃ (M)	Fator de Fracionamento Resultante ($\bar{\alpha}$) ^(a)	Fator de Fracionamento Experimental (α)
0,98	1,080	1,063 ± 0,001
1		1,062
4,7 ± 0,2		1,062 ± 0,001
6	1,085	1,063 ± 0,001
6		1,060
9,9	1,076	1,057 ± 0,001
10		1,055
11,8	1,065	1,047 ± 0,001
12		1,044

(a) Estimado pela expressão VIII.3.

Nota-se pela Tabela VIII.3, que o fator de fracionamento resultante $\bar{\alpha}$ do sistema NO/HNO₃, decresce com o aumento da concentração de ácido nítrico. Este mesmo efeito é observado com os resultados obtidos experimentalmente.

Por outro lado, o fator de fracionamento resultante $\bar{\alpha}$, quando compara

do individualmente como correspondente experimental α , mostra-se relativamente superior, com um erro relativo da ordem de:

$$x = 1,57 \% \text{ a } 2,03 \% , \quad \text{onde } x = \left| (\bar{\alpha} - \alpha) / \bar{\alpha} \right| \cdot 100$$

KRELL e JONAS (1977) e ABRUDEAN et alii (1981), admitem que o método de SPINDEL e TAYLOR (1955), para a separação de nitrogênio-15, seja baseado na troca química entre óxidos de nitrogênio (NO , NO_2) da fase gasosa, e solução de ácido nítrico. Estes autores, explicitam o sistema Nitrox como $(\text{NO}$, $\text{NO}_2)/\text{HNO}_3$.

Utilizando-se da hipótese do NO_2 participar como a molécula de referência na fase gasosa para a troca dos isótopos de nitrogênio, ^{15}N e ^{14}N , o provável conjunto de reações, para o sistema Nitrox em equilíbrio, expressa-se pelas seguintes reações:

O símbolo β refere-se ao fator de fracionamento. O símbolo linha ('), refere-se à reação de troca isotópica gás-gás.

Utilizando-se dos mesmos argumentos, das mesmas definições e simplificações em 8.2., obtém-se a seguinte expressão:

$$\bar{\beta} = \frac{N_1\beta_1 + N_2\beta_2 + 2N_3\beta_3}{n_1\beta_1 + n_2\beta_2 + 2n_3\beta_3 + 2n_4\beta_4 + n_5\beta_5 + n_6\beta_6}$$

ou que, de uma forma compacta expressa-se por:

$$\bar{\beta} = \frac{\sum_{i=1}^3 N_i \beta_{ir}}{\sum_{i=1}^6 n_i \beta_{ir}} \quad (\text{VIII.4})$$

para a qual, i representa as espécies químicas e r a espécie de referência, dióxido de nitrogênio.

Na expressão VIII.4, o símbolo $\bar{\beta}$ interpreta-se como o fator de fraçãoamento resultante, independente de fase, para o sistema NO_2/HNO_3 .

Nesta mesma expressão, os símbolos N 's e n 's, referem-se às frações molares das espécies químicas participantes, as quais, estão explícitas na Tabela VIII.2.

Os fatores de fracionamento individuais β 's, independente de fase, calculadas teoricamente, pelo método de Bigeleisen e Mayer, expressão exata, para a temperatura de 25°C , foram obtidos por STERN et alii (1962), MONSE et alii (1969) e valem:

$$\text{QHNO}_3 / \text{QNO}_2 = {}^*K_1 = 1,056 = \beta_1$$

$$\text{QHNO}_2 / \text{QNO}_2 = {}^*K_2 = 0,987 = \beta_2$$

$$\text{QN}_2\text{O}_3 / \text{QNO}_2 = {}^*K_3^{1/2} = 1,004 = \beta_3$$

$$\text{QN}_2\text{O}_4 / \text{QNO}_2 = {}^*K_4^{1/2} = 1,028 = \beta_4$$

$$\text{QNO}_2 / \text{QNO}_2 = {}^*K_5 = 1,000 = \beta_5$$

$$\text{QNO} / \text{QNO}_2 = {}^*K_6 = 0,966 = \beta_6$$

Utiliza-se do símbolo asterístico (*) nas constantes de equilíbrio para distingui-las das constantes anteriores.

A razão $\text{QHNO}_3 / \text{QNO}_2 = 1,056$ obtida por estes autores, é da mesma ordem de grandeza da obtida no Capítulo III, ou seja:

$$(\text{QH}^{15}\text{NO}_3 / \text{QH}^{14}\text{NO}_3) / (\text{Q}^{15}\text{NO}_2 / \text{Q}^{14}\text{NO}_2) = 1,056 \text{ a } 25^\circ\text{C}.$$

A razão $\text{QHNO}_2 / \text{QNO}_2 = 0,987$, foi calculada da média de valores em

tre cis $\text{QHNO}_2/\text{QNO}_2 = 0,9853$ e trans $\text{QHNO}_2/\text{QNO}_2 = 0,9881$, obtidos por MONSE et alii (1969), à temperatura de 25°C .

Com o uso dos fatores de fracionamentos individuais β 's e com a composição das espécies químicas participantes, Tabela VIII.2, pode-se estimar o fator de fracionamento resultante $\bar{\beta}$.

Os resultados obtidos com a expressão VIII.4, estão explícitos na Tabela VIII.4.

TABELA VIII.4
FATOR DE FRACIONAMENTO RESULTANTE^(a) $\bar{\beta}$, VERSUS CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO
NÍTRICO, À TEMPERATURA DE 25°C

Concentração de HNO_3 (M)	Fator de Fracionamento Resultante $(\bar{\beta})^{(a)}$	Fator de Fracionamento Experimental (α)
0,98	1,080	$1,063 \pm 0,001$
1		1,062
$4,7 \pm 0,2$		$1,062 \pm 0,001$
6	1,085	$1,063 \pm 0,001$
6		1,060
9,9	1,077	$1,057 \pm 0,001$
10		1,055
11,8	1,066	$1,047 \pm 0,001$
12		1,044

(a) Estimado pela expressão VIII.4.

Percebe-se que os valores obtidos para o fator de fracionamento resul-
tante $\bar{\beta}$, são semelhantes aos de α , através da comparação de valores das Ta

belas VIII.3 e VIII.4.

Nesta comparação, as observações efetuadas para a Tabela VIII.3 são válidas para a Tabela VIII.4.

Observa-se entretanto, quanto aos valores obtidos, que o modelo proposto, expressão VIII.3 ou VIII.4, independe da molécula tomada como referência, seja ela NO ou NO₂.

Neste sentido, pode-se dizer que o modelo proposto torna-se invariante quanto à molécula de referência, uma vez que não leva-se em consideração, as fases das espécies químicas participantes

Tendo em vista as várias simplificações introduzidas, o modelo torna-se passível de críticas e considerações:

1) - A suposição^(§) do modelo mascara a hipótese de que, as várias reações químicas e isotópicas, possam apresentar um ou vários graus de dependência, refletindo ou não, uma propriedade do sistema NO/HNO₃.

2) - O modelo admite a correspondência das espécies químicas, com as suas respectivas concentrações, Tabela VIII.2, e admite também esta correspondência com as do sistema NO/HNO₃, no interior da coluna em contracorrente, no equilíbrio dinâmico isotópico.

Na realidade, as concentrações de ácido nítrico, expressas na primeira coluna da Tabela VIII.1, referem-se às concentrações da alimentação no topo da coluna, em vez de, no interior da coluna, em equilíbrio dinâmico isotópico.

3) - É interessante observar que o sistema NO/HNO₃, na suposição para a independência de fase, torna-se invariante quanto à molécula de referência, seja ela monóxido ou dióxido de nitrogênio.

Considerando-se ambas as moléculas NO e NO₂, como as de referência, e que as reações de troca isotópica entre as espécies *i* e qualquer espécie

(§) ATTÍLIO DALL'OLIO, DEN/UFP, 1984. Em comunicação pessoal.

de referência r a façam independentemente, o fator de fracionamento resultante, gama barra $\bar{\gamma}$, para o sistema Nitrox independente de fase, pode ser estimado pela expressão:

$$\bar{\gamma} = \frac{\left[N_1 (\alpha_1 + \beta_1 \alpha_5) + N_2 (\alpha_2 + \beta_2 \alpha_5) + 2N_3 (\alpha_3 + \beta_3 \alpha_5) \right]}{\left[n_1 (\alpha_1 + \beta_1 \alpha_5) + n_2 (\alpha_2 + \beta_2 \alpha_5) + 2n_3 (\alpha_3 + \beta_3 \alpha_5) + 2n_4 (\alpha_4 + \beta_4 \alpha_5) + n_5 (\alpha_5 + \beta_5 \alpha_5) + n_6 (\alpha_6 + \beta_6 \alpha_5) \right]}$$

ou que, de uma forma compacta, expressa-se por:

$$\bar{\gamma} = \frac{\sum_{i=1}^3 N_i (\alpha_{ir} + \beta_{ir} \alpha_5)}{\sum_{i=1}^6 n_i (\alpha_{ir} + \beta_{ir} \alpha_5)}$$

para a qual as simbologias são as usuais e $\alpha_5 = QNO_2 / QNO$.

Esta expressão para gama barra $\bar{\gamma}$, fornece os mesmos valores nas estimativas teóricas dos fatores de fracionamento resultantes, obtidos com $\bar{\alpha}$ ou $\bar{\beta}$, expressos nas Tabelas VIII.3 ou VIII.4, à temperatura de 25°C.

4) - Durante os cálculos da estimativa do fator de fracionamento resultante, expressão VIII.3, percebe-se que, para cada determinação individual de $\bar{\alpha}$, o fator de fracionamento $\alpha_1 = QHNO_3 / QNO = 1,093$, é o que mais contribui para o aumento global do valor de $\bar{\alpha}$.

Utilizando-se da teoria das funções de partição de UREY e GREIFF (1935), UREY (1947), BIGELEISEN e MAYER (1947) e suas simplificações, outros autores, estimam valores da mesma ordem de grandeza para a razão $QHNO_3 / QNO$.

Assim, TAYLOR e SPINDEL (1957), admitindo o comportamento do ácido nítrico em solução, como íon NO_3^- , estimam teoricamente que este fator de fracionamento vale $QNO_3^- / QNO = 1,096$.

BROWN e BEGUN (1959), obtiveram $QNO_3^- / QNO = 1,080$. STERN et alii (1962), obtiveram $QNO_3^- / QNO = 1,080$.

MONSE et alii (1969), estimaram que $QHNO_3 / QNO = 1,093$ e $QNO_3^- / QNO = 1,080$.

LACOSTE (1976) obteve $QHNO_3 / QNO = 1,115$ e $QNO_3^- / QNO = 1,080$.

Todas as estimativas teóricas destes autores supra citados, referem-se à temperatura de 25°C.

5) - As estimativas das constantes de equilíbrio e dos fatores de fracionamento individuais, admitem a suposição de $K_{g,l} \approx K_{g,g}$, ou que, as moléculas isotópicas apresentem o comportamento semelhante, tanto na fase líquida como na fase gasosa, à mesma temperatura.

Esta simplificação origina-se genericamente dos comentários de BIGELEI SEN (1961) e JOHNS (1961). Entretanto supõe-se que seja um dos fatores que possa ocasionar a diferença de valores, entre o fator de fracionamento resultante teórico e o experimental.

Segundo as palavras textuais de UREY (1947), "*se as constantes de equilíbrio para a troca isotópica entre substâncias gasosas e substâncias das fases condensadas são desejadas, cálculos para tais constantes serão realizados a partir das constantes de equilíbrio para as substâncias gasosas e pressões de vapor relativas apropriadas, se elas forem conhecidas. Desde que substâncias iônicas estão presentes em soluções ou na fase sólida, deve-se esperar que as constantes calculadas, desprezando tais efeitos, podem ocasionar um erro, expresso por um fator, da ordem de 1,01. Tais diferenças, podem ser devidas à aplicação das equações da mecânica estatística, válidas para substâncias gasosas ideais, quando aplicadas às substâncias das fases condensadas, sem levar em consideração os efeitos das interações entre as vibrações internas da molécula e os campos produzidos pelas outras moléculas da fase condensada*".

A teoria da equipartição estatística dos isótopos, segundo ROGINSKY (1956), leva a obter um valor limite teórico máximo para a constante de equilíbrio, em qualquer reação de troca isotópica, sendo maior ou igual à constante de equilíbrio obtido para a mesma reação de troca isotópica avaliada na prática, isto é, $K_{teórico} > K_{experimental}$, na mesma temperatura da reação.

Assim, o fator citado por UREY (1947), pode ser interpretado como a razão entre o fator de fracionamento teórico e o fator de fracionamento experimental, para cada reação de troca isotópica em particular.

Levando-se em consideração a observação de UREY (1947), não para cada reação de troca isotópica em particular, mas para o conjunto de reações entre as moléculas da fase condensada e fase gasosa, que pressupõe-se compor o sistema Nitrox, nota-se que o fator, para o modelo proposto, é da ordem de 1,018, como pode observar pela relação de valores da Tabela VIII.3 ou Tabela VIII.4. Fator este, 1,018 muito próximo ao valor 1,01 do fator citado por UREY (1947).

No intuito de minimizar este fator, utiliza-se da expressão completa VIII.2, a qual leva em consideração a razão das pressões de vapor individuais, das espécies puras isotópicas de HNO_3 , HNO_2 e N_2O_3 , pertencentes a fase líquida, ou que:

$$p_{\text{H}^{14}\text{NO}_3(\text{g})} / p_{\text{H}^{14}\text{NO}_3(\text{l})} / p_{\text{H}^{15}\text{NO}_3(\text{g})} / p_{\text{H}^{15}\text{NO}_3(\text{l})} = p_{\text{H}^{14}\text{NO}_3} / p_{\text{H}^{15}\text{NO}_3}$$

$$p_{\text{H}^{14}\text{NO}_2(\text{g})} / p_{\text{H}^{14}\text{NO}_2(\text{l})} / p_{\text{H}^{15}\text{NO}_2(\text{g})} / p_{\text{H}^{15}\text{NO}_2(\text{l})} = p_{\text{H}^{14}\text{NO}_2} / p_{\text{H}^{15}\text{NO}_2}$$

$$p_{^{14}\text{N}_2\text{O}_3(\text{g})} / p_{^{14}\text{N}_2\text{O}_3(\text{l})} / p_{^{15}\text{N}_2\text{O}_3(\text{g})} / p_{^{15}\text{N}_2\text{O}_3(\text{l})} = p_{^{14}\text{N}_2\text{O}_3} / p_{^{15}\text{N}_2\text{O}_3}$$

as quais, são os termos corretivos que devem ser aplicados nos fatores de fracionamento correspondentes α_1 , α_2 e α_3 respectivamente, no numerador da expressão VIII.2.

Destas três pressões de vapor supra citadas, estimou-se de uma forma grosseira no Capítulo III, a pressão de vapor para o ácido nítrico, ou que:

$$p_{\text{H}^{14}\text{NO}_3} / p_{\text{H}^{15}\text{NO}_3} = 719,40 \cdot 10^{-4} / T$$

para a qual, T é a temperatura em graus Kelvin e p é a pressão de vapor em mmHg.

Para a expressão da pressão de vapor relativa, estimou-se teoricamente para a temperatura de 25°C , $p_{\text{H}^{14}\text{NO}_3} / p_{\text{H}^{15}\text{NO}_3} = 1,00_{024}$ e para 121°C o valor $1,00_{018}$.

A razão das pressões de vapor $p_{\text{H}^{14}\text{NO}_3} / p_{\text{H}^{15}\text{NO}_3}$ à temperatura de 121°C

é da mesma ordem de grandeza, da obtida por HOLMBERG (1960), cujo valor experimental vale $1,0003 \pm 0,0012$.

Devido ao não conhecimento das outras pressões de vapores, $p_{H^{14}NO_2} / p_{H^{15}NO_2}$ e $p_{H^{14}N_2O_3} / p_{H^{15}N_2O_3}$, e devido também a estimativa grosseira de $p_{H^{14}NO_3} / p_{H^{15}NO_3}$ a $25^\circ C$, a expressão não simplificada, expressão VIII.2, para a estimativa do fator de fracionamento resultante $\bar{\alpha}'$, não foi verificada.

Uma vez estimada teoricamente ou obtida experimentalmente a razão das pressões de vapores para as moléculas puras isotópicas supra citadas, pode-se verificar a validade da expressão completa, expressão VIII.2, para o sistema Nitrox, à temperatura de $25^\circ C$.

6) - STERN et alii (1962), apresentam uma relação empírica, semelhante a expressão VIII.2, para a estimativa do fator de fracionamento resultante do sistema Nitrox. Os resultados experimentais obtidos, podem ser interpretados em função das contribuições das espécies isotópicas individuais de ambas as fases para a troca total.

O fator de fracionamento efetivo α_{eff} , definido por estes autores, expressa-se pela relação:

$$\alpha_{eff} = (\sum_i x_i f_i^{1/n_i})_{liq} / (\sum_i x_i f_i^{1/n_i})_{gas}$$

para a qual, i representa as espécies químicas; x a fração de átomos de nitrogênio total em ambas as fases, líquida (liq) e gasosa (gas); f a razão da função de partição reduzida, expressão exata, de Bigeleisen e Mayer; n o número de átomo de nitrogênio equivalente, intertrocável, existente na molécula.

Como alternativa, estes autores expressam uma outra relação para α_{eff} , dada por:

$$\alpha_{eff} = (\sum_i x_i \alpha_{ir})_{liq} / (\sum_i x_i \alpha_{ir})_{gas}$$

para a qual, α_{ir} refere-se ao fator de fracionamento individual, entre a espécie i e a espécie de referência r , ou que:

$$\alpha_{ir} = (^{15}\text{N} / ^{14}\text{N})_i / (^{15}\text{N} / ^{14}\text{N})_r$$

STERN et alii (1962), verificaram a constância do fator de fracionamento teórico α ($\text{NO}_3^- / \text{NO}$), com três sais de nitratos diferentes: nitrato de cálcio, de lítio e de tório. Observaram também, que o efeito isotópico obtido, in depende da natureza e do grau de complexidade do íon nitrato. Constataram que a troca isotópica, o faz entre NO gás puro e o íon NO_3^- em solução. Os resul tados experimentais e teóricos, expressam por:

$$\begin{array}{ll} 4,5 \text{ M} & \text{Ca} (\text{NO}_3)_2 ; \alpha_{\text{obs}} = 1,073 \pm 0,001 \\ & \alpha_{\text{calc}} = 1,079 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} 5,0 \text{ M} & \text{Li NO}_3 \quad \alpha_{\text{obs}} = 1,074 \pm 0,001 \\ & \alpha_{\text{calc}} = 1,079 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} 2,0 \text{ M} & \text{Th} (\text{NO}_3)_4 ; \alpha_{\text{obs}} = 1,071 \pm 0,001 \\ & \alpha_{\text{calc}} = 1,079 \end{array}$$

todos a temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Para o sistema NO / HNO_3 , estes autores, sugerem que para baixas con centrações, da ordem de 1M, o ácido nítrico apresente o comportamento de íon NO_3^- em solução, assim como, o ácido nitroso, apresente o comportamento de íon NO_2^- em solução. Estimam também, as razões das funções de partição reduzida, pe lo método de Bigeleisen e Mayer, expressão exata, como sendo: $\text{QNO}_3^- / \text{QNO} = 1,150 / 1,065 = 1,080$ e $\text{QNO}_2^- / \text{QNO} = 1,080 / 1,065 = 1,014$ para as rea ções de troca isotópica, independente de fase;

a temperatura de 25°C . Valores estes, semelhantes aos obtidos por LACOSTE

(1976).

No intuito de minimizar o fator citado por UREY (1947), utiliza-se da sugestão de STERN et alii (1962), em substituir no numerador da expressão VIII.3, as razões das funções de partição $QHNO_3 / QNO$ e $QHNO_2 / QNO$ da fase líquida, por QNO_3^- / QNO e QNO_2^- / QNO respectivamente, obtendo-se a seguinte relação para a estimativa do fator de fracionamento resultante:

$$\bar{\alpha} = \frac{N_1(1,080) + N_2(1,014) + 2N_3(1,043)}{n_1(1,093) + n_2(1,022) + 2n_3(1,043) + 2n_4(1,069) + n_5(1,039) + n_6(1,000)}$$

para a qual, N's e n's referem-se as frações molares de N, nas espécies químicas da fase líquida e gasosa respectivamente, expressas na Tabela VIII.2.

Com o uso desta expressão e com os valores numéricos de N's e n's, obtêm-se os seguintes valores para o fator de fracionamento resultante do sistema NO / HNO₃ :

para 0,98 M (HNO₃) ;

$$\begin{aligned}\bar{\alpha}_{\text{teórico}} &= 106,811 / 100,033 &= 1,068 \\ \alpha_{\text{experimental}} &= 1,063 \pm 0,001 \\ \Delta &= 0,005\end{aligned}$$

para 6 M (HNO₃) ;

$$\begin{aligned}\bar{\alpha}_{\text{teórico}} &= 107,585 / 100,199 &= 1,074 \\ \alpha_{\text{experimental}} &= 1,063 \pm 0,001 \\ \Delta &= 0,011\end{aligned}$$

para 9,9 M (HNO₃) ;

$$\begin{aligned}\bar{\alpha}_{\text{teórico}} &= 107,693 / 101,213 &= 1,064 \\ \alpha_{\text{experimental}} &= 1,057 \pm 0,001 \\ \Delta &= 0,007\end{aligned}$$

para 11,8 M (HNO₃) ;

$$\bar{\alpha}_{\text{teórico}} = 107,688 / 102,281 = 1,053$$

$$\alpha_{\text{experimental}} = 1,044 \pm 0,001$$

$$\Delta = 0,009$$

para as quais, todas as estimativas teóricas de $\bar{\alpha}$, e todos os valores experimentais de α , referem-se à temperatura de 25°C.

O valor de Δ , refere-se a diferença, entre o fator de fracionamento teórico e o experimental, expresso por $\Delta = |\bar{\alpha} - \alpha|$.

As estimativas dos valores de $\bar{\alpha}$, são semelhantes às obtidas com α_{eff} , por STERN et alii (1962), ou que:

$$\text{para } 0,98 \text{ M (HNO}_3\text{)} ; \quad \alpha_{\text{eff}} = 1,067$$

$$\text{para } 6 \text{ M (HNO}_3\text{)} ; \quad \alpha_{\text{eff}} = 1,073$$

$$\text{para } 9,9 \text{ M (HNO}_3\text{)} ; \quad \alpha_{\text{eff}} = 1,063$$

$$\text{para } 11,8 \text{ M (HNO}_3\text{)} ; \quad \alpha_{\text{eff}} = 1,052$$

todas à temperatura de 25°C.

Nota-se que a sugestão de STERN et alii (1962), leva a obter um erro relativo menor $x = |(\bar{\alpha} - \alpha) / \bar{\alpha}| \cdot 100$ da ordem de 0,47% a 1,02%, na estimativa do fator de fracionamento resultante $\bar{\alpha}$, independente de fase.

Observa-se também, que o fator sugerido por UREY (1947), ou a razão entre o fator de fracionamento teórico sobre o experimental, diminui de 1,018 para 1,008, quando efetua-se a substituição de $\text{QHNO}_3 / \text{QNO} = 1,093$ e $\text{QHNO}_2 / \text{QNO} = 1,022$ por $\text{QNO}_3^- / \text{QNO} = 1,080$ e $\text{QNO}_2^- / \text{QNO} = 1,014$ respectivamente, no numerador da expressão VIII.3.

7) - A expressão VIII.2, a qual estima o fator de fracionamento resultante $\bar{\alpha}'$, para o sistema Nitrox, $\text{NO(g)} / \text{HNO}_3(\text{l})$, contém fatores de fracionamento individuais, envolvendo fases líquida e gasosa simultaneamente, e expressa-se por:

$$\bar{\alpha}' = \frac{\sum_{i=1}^3 N_i \alpha_{ir}}{\sum_{i=1}^6 n_i \alpha'_{ir}} \quad (\text{VIII.2})$$

Como citado anteriormente, a expressão VIII.2 não foi verificada na sua totalidade.

Como alternativa, utilizou-se da expressão VIII.3, simplificada, a qual estima o fator de fracionamento resultante $\bar{\alpha}$, para o sistema NO/HNO_3 in dependente de fase, expressa por:

$$\bar{\alpha} = \frac{\sum_{i=1}^3 N_i \alpha_{ir}}{\sum_{i=1}^6 n_i \alpha_{ir}} \quad (\text{VIII.3})$$

expressão esta, semelhante à relação empírica de STERN et alii (1962).

Apesar das simplificações e aproximações utilizadas, nota-se que a expressão VIII.3, estima fatores de fracionamento resultantes $\bar{\alpha}$, à temperatura de 25°C e pressão atmosférica, com um erro relativo, $x = \left| (\bar{\alpha} - \alpha) / \bar{\alpha} \right| \cdot 100$ da ordem de 1,57 % a 2,03 %. Nesta simplificação, o fator 1,01 citado por UREY (1947), é da ordem de 1,018.

Com o uso da sugestão de STERN et alii (1962), em substituir as razões $\alpha_1 = \text{QHNO}_3 / \text{QNO}$ e $\alpha_2 = \text{QHNO}_2 / \text{QNO}$ por $\text{QNO}_3^- / \text{QNO}$ e $\text{QNO}_2^- / \text{QNO}$ respectivamente, o erro relativo $x = \left| (\bar{\alpha} - \alpha) / \bar{\alpha} \right| \cdot 100$ em $\bar{\alpha}$, apresenta-se menor, da ordem de 0,47 % a 1,02 %, assim como, o fator citado por UREY (1947), decresce para 1,008.

Cria-se assim, um impasse, em função das estimativas dos valores de $\bar{\alpha}$, em admitir quais razões, se $\text{QHNO}_3 / \text{QNO}$ e $\text{QHNO}_2 / \text{QNO}$, ou $\text{QNO}_3^- / \text{QNO}$ e $\text{QNO}_2^- / \text{QNO}$ são as razões representativas mais indicadas para o sistema Nitrox, uma vez que, ambas as suposições, fornecem estimativas diferentes para o fator de fracionamento resultante $\bar{\alpha}$.

Como prerrogativa maior, como expressa STERN et alii (1962), torna-se difícil supor que os efeitos isotópicos, caracterizados pelas razões $\text{QHNO}_3 / \text{QNO}$ ou $\text{QNO}_3^- / \text{QNO}$, e $\text{QHNO}_2 / \text{QNO}$ ou $\text{QNO}_2^- / \text{QNO}$, alterem o fator de fracionamento resultante, uma vez que, as bases teóricas para a estimativa do fator de fracionamento individual, advêm de equações da equipartição estatística isotópica, válidas para moléculas gasosas, as quais, não levam em consideração as interações entre as moléculas participantes na fase líquida, além de que, o suposto siste

ma químico, expresso pelas espécies da Tabela VIII.2, contém quantidades de HNO_3 e HNO_2 moleculares em ambas as fases.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRUDEAN, M.; AXENTE, D.; BĂLDEA, S. Enrichment of ^{15}N and ^{18}O by chemical exchange reaction between nitrogen oxides (NO , NO_2) and aqueous nitric acid. *Isotopenpraxis*, 17(1): 377-382, 1981.
- BARROW, G.M. *Introduction to molecular spectroscopy*. New York, McGraw-Hill, 1962.
- BEGUN, G.M. Nitrogen isotope effect in the distillation of N_2O_4 . *J. Chem. Phys.*, 25: 1279-1280, 1956.
- BEGUN, G.M.; PALKO, A.A.; BROWN, L.L. The ammonia-ammonium carbonate system for the concentration of nitrogen-15. *J. Phys. Chem.*, 60: 48-51, 1956.
- BIGELEISEN, J. The significance of the product and sum rules to isotope fractionation processes. In: SYMPOSIUM ON ISOTOPE SEPARATION 9, Amsterdam, 1957. p. 121-157. *Proceedings*.
- BIGELEISEN, J. The theory of chemical exchange equilibria. In: London, H., ed. *Separation of isotopes*. London, George Newnes, 1961. Cap. 5, p. 100-122.
- BIGELEISEN, J. & MAYER, M.G. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *J. Chem. Phys.*, 15(5): 261-267, 1947.
- BOATO, G. Isotope fractionation processes in nature. In: Summer Course on Nuclear Geology, Varenna, 1961. Lecture 6. Pisa, Laboratorio di Geologia Nucleare, p. 129-149.
- BROWN, L.L. & BEGUN, G.M. Nitrogen isotopic fractionation between nitric acid and the oxides of nitrogen. *J. Chem. Phys.*, 30(5): 1206-1209, 1959.

CODATA. Recommended consistent values of the Fundamental Physical Constants.

In: WEAST, R.C., ed., *Handbook of chemistry and Physics*. 57 ed.,
Cleveland, Chemical Rubber, 1977. p. F-242.

COHEN, K. *The theory of isotope separation as applied to the large-scale production of U^{235}* . New York, McGraw-Hill, 1951 (National Nuclear Energy Series). Div.III Vol.1B.

DALL'OLIO, A. A composição isotópica das precipitações do Brasil: modelos isotérmicos e a influência da evapotranspiração na Bacia Amazônica. Piracicaba, ESALQ/USP, 1976. 180 p. (Dissertação de Mestrado).

DUCATTI, C.; MATSUI, E.; SALATI, E. Fundamentos teóricos dos fatores de correção, para a análise das variações relativas das razões $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, por espectrometria de massa. *Energ. Nucl. Agric.*, Piracicaba, 4(1): 41-58, 1982.

DUNCAN, J.F. & COOK, G.B. *Isotopes in chemistry*. Oxford, Claredon Press, 1968.

FURTADO, N.F. Sistema de unidades: Teoria dos erros. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, 1967.

HEATH, R.L. Table of isotopes. In: WEAST, R.C., ed., *Handbook of Chemistry and Physics*. 57 ed. Cleveland, Chemical Rubber, 1977. p. B-272.

HOLMBERG, K.E. Physical properties of isotopic forms of some inorganic acid-water Azeotropes. *Acta Chem. Scand.*, 14(7): 1660-1666, 1960.

ILLY, H. & JANCSCÓ, G. Bibliography on vapour pressure isotope effects. Budapest, Hungarian Academy of Sciences, 1976. 62 p. (KFKI, 10)

JANCSÓ, G & VAN HOOK, W.A. Condensed phase isotope effects (especially vapour pressure isotope effects). *Chem. Reviews*, 74(6): 689-750, 1974.

JOHNS, T.F. Chemical exchange. In: London, H., ed. *Separation of Isotopes*. London, George Newnes, 1961. Cap. 5 p. 95-100.

KAUDER, L.N.; TAYLOR, T.I.; SPINDEL, W. Isotope enrichment factors for nitrogen-15 in the nitric oxide-nitric acid exchange system. *J. Chem. Phys.*, 37(1): 232-235, 1959.

KRELL, E. Zur entwicklung der ^{15}N -Produktion in der DDR. *Isotopenpraxis*, 12(5): 188-193, 1976.

KRELL, E. & JONAS, C. Industrial plants for production of highly enriched nitrogen-15. In: IAEA. *Stable Isotopes in the Life Sciences*. Vienna, IAEA, 1977. p. 59-68.

LACOSTE, G. Echange D'azote 15 entre composés oxygénés de L'azote. Toulouse, INP, 1976. 106 p. (These de Docteur).

LACOSTE, G.; OLIVE, H.; ROUTIE, R. Contribution à la détermination de la teneur isotopique en azote 15 d'une solution d'acide nitrique, par spectrométrie de masse. *Analusis*, 4(4): 172-176, 1976.

LEIFER, E. The exchange of oxygen between NO and NO₂. *J. Chem. Phys.*, 8: 301-303, 1940.

LIBBY, W.F. Vibrational frequencies of the isotopic water molecules: equilibria with the isotopic hydrogens. *J. Chem. Phys.*, 11(3): 101-109, 1943.

LONDON, H., ed. *Separation of isotopes*. London, George Newnes, 1961.

- McGRAW, G.E.; BERNITT, D.L.; HISATSUNE, I.C. Vibrational spectra of isotopic nitric acids. *J. Chem. Phys.*, 42(1): 237-244, 1965.
- MILLEN, D.J. & MORTON, J.R. The microwave spectrum of nitric acid. *J. Chem. Soc.*: 1523-1528, 1960.
- MONSE, E.U.; KAUDER, L.N.; SPINDEL, W. Analysis of isotope exchange reactions among nitrogen oxides involving N_2O_3 . *J. Chem. Phys.*, 41(12): 3898-3905, 1964.
- MONSE, E.U.; SPINDEL, W.; STERN, M.J. Analysis of isotope-effect calculations illustrated with exchange equilibria among oxynitrogen compounds. *Advan. Chem. Ser.*, 89: 148-184, 1969.
- NESMEYANOV, An.N. *Radiochemistry*. Moscow, Mir Publishers, 1974. 643 p.
- PIERCE, F.J. *Microscopic thermodynamics: The kinetic theory and statistical thermodynamics of dilute gas systems*. Scranton, Pennsylvania, International Textbook, 1968. 492 p.
- PROKSCH, G. Routine analysis of N^{15} in plant material by mass-spectrometry. *Plant and Soil*, XXXI(2): 380-384, 1969.
- RICHT, P.; BOTTINGA, Y.; JAVOY, M. A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur, and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 5: 65-110, 1977.
- ROGINSKY, S.Z. *Theoretical principles of isotope methods for investigating chemical reactions*. Trad. Consultants Bureau. Oak Ridge, Technical Information Service Extension, 1956. (AEC-TR, 2873)

- SPINDEL, W. The calculation of equilibrium constants for several exchange reactions of nitrogen-15 between oxy compounds of nitrogen. *J. Chem. Phys.*, 22: 1271-1272, 1954.
- SPINDEL, W. & STERN, M.J. Comment on the fractionation of nitrogen isotopes between NO_2^- and NO_3^- and between NO and NO_2^- . *J. Chem. Phys.*, 50: 569-571, 1969.
- SPINDEL, W.; STERN, M.J. MONSE, E.U. Further studies on temperature dependence of isotope effects. *J. Chem. Phys.*, 52(4): 2022-2035, 1970.
- SPINDEL, W. & TAYLOR, T.I. Separation of nitrogen isotopes by chemical exchange between NO and HNO_3 . *J. Chem. Phys.*, 23:981-982, 1955.
- STERN, S.A.; MULLHAUPT, J.T.; KAY, W.B. The physicochemical properties of pure nitric acid. *Chem. Revs.*, 60: 185-207, 1960.
- STERN, M.J.; KAUDER, L.N.; SPINDEL, W. Isotopic fractionation of nitrogen in the nitrogen oxide-nitrate exchange system. *J. Chem. Phys.*, 36(3): 764-771, 1962.
- TAYLOR, T.I. & SPINDEL, W. Preparation of highly enriched nitrogen-15 by chemical exchange of NO with HNO_3 . In: SYMPOSIUM ON ISOTOPE SEPARATION, Amsterdam, 1957. Cap. 10 p. 158-177. *Proceedings*.
- THODE, H.G.; SHIMA, M.; REES, C.E.; KRISHNAMURTY, K.V. Carbon-13 isotope effects in systems containing carbon dioxide, bicarbonate, carbonate and metal ions. *Can. J. Chem.*, 43: 582-595, 1965.

TRIVELIN, P.C.O.; SALATI, E.; MATSUI, E. Preparo de amostras para análise de ^{15}N por espectrometria de massa. Piracicaba, CENA, 1973. 41 p. (Boletim técnico, 2)

TRIVELIN, P.C.O.; MATSUI, E.; SALATI, E. Enriquecimento isotópico de ^{15}N por cromatografia de troca iônica. II. Produção de sulfato de amônia enriquecido a 5 átomo % em ^{15}N . *Energ. Nucl. Agric.*, Piracicaba, 1(2): 59-75, 1979.

UREY, H.C. & RITTENBERG, D. Some thermodynamic properties of the H^1H^2 , H^2H^2 molecules on compounds containing the H^2 atom. *J. Chem. Phys.*, 1: 137-143, 1933.

UREY, H.C. & GREIFF, L.J. Isotopic exchange equilibria. *J. Am. Chem. Soc.*, 57(1): 321-327, 1935.

UREY, H.C. The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc.*, 1: 562-581, 1947.

VILLANI, S. *Isotope separation*. Hinsdale, American Nuclear Society, 1976.

ZHAVORONKOV, N.M.; KNYAZEV, D.A.; IVLEV, A.A.; KLINSKII, G.D. Thermodynamics of isotope exchange reactions. *Russian Chemical Reviews*, 49(3): 203-221, 1980.