



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

KELLY LENDINI TRONI

**APRIMORAMENTO DA TÉCNICA DA
CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA
DIFERENCIAL NA DETERMINAÇÃO DE DADOS
DE TEMPERATURA DE EBULIÇÃO DE
COMPOSTOS PUROS E MISTURAS BINÁRIAS**

Campinas, SP – Brasil

2017

KELLY LENDINI TRONI

**APRIMORAMENTO DA TÉCNICA DA
CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA
DIFERENCIAL NA DETERMINAÇÃO DE DADOS
DE TEMPERATURA DE EBULIÇÃO DE
COMPOSTOS PUROS E MISTURAS BINÁRIAS**

Orientadora: Profa. Dra. Roberta Ceriani

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELA ALUNA KELLY LENDINI TRONI
E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. ROBERTA CERIANI

Assinatura da Orientadora

Campinas, SP – Brasil

2017

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

T752a Troni, Kelly Lendini, 1980-
Aprimoramento da técnica da calorimetria exploratória diferencial na determinação de dados de temperatura de ebulição de compostos puros e misturas binárias / Kelly Lendini Troni. – Campinas, SP: [s.n.], 2017.

Orientador: Roberta Ceriani.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Calorimetria. 2. Pressão de vapor. 3. Misturas binárias. 4. Equilíbrio líquido-vapor. I. Ceriani, Roberta, 1976-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Improvement of the differential scanning calorimetry technique in the determination of boiling temperature data of pure compounds and binary mixtures

Palavras-chave em inglês:

Calorimetry

Vapor pressure

Binary mixtures

Vapor-liquid equilibria

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora:

Roberta Ceriani [Orientador]

Christianne Elisabete da Costa Rodrigues

Rafael Mauricio Matricarde Falleiro

Guilherme José Máximo

Patrícia Fazzio Martins Martinez

Data de defesa: 08-03-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Roberta Ceriani – Orientadora – FEQ/UNICAMP
Membro titular

Profa. Dra. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues – FZEA/USP
Membro titular

Prof. Dr. Rafael Mauricio Matricarde Falleiro – UNIFESP
Membro titular

Prof. Dr. Guilherme José Máximo – FEA/UNICAMP
Membro titular

Profa. Dra. Patrícia Fazzio Martins Martinez – FEQ/UNICAMP
Membro titular

Profa. Dra. Cintia Bernardo Gonçalves – FZEA/USP
Membro suplente

Prof. Dr. Elias de Souza Monteiro Filho – UNESP/Araraquara
Membro suplente

Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto – FEQ/UNICAMP
Membro suplente

A Ata da Defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no processo de vida acadêmica do aluno.

DEDICATÓRIA

Dedico o meu trabalho ao meu Deus, meu amigo, companheiro e mestre.

Por ter me dado essa oportunidade e por tudo o que fez,

Faz e ainda irá fazer em minha vida.

Toda honra, adoração, louvor e glória,

Entrego a ti Jesus.

Somos o que repetidamente fazemos.

A excelência, portanto, não é um feito, mas um hábito.

Aristóteles

AGRADECIMENTOS

À querida Profa. Dra. Roberta Ceriani, por sua preciosa orientação e por confiar essa tarefa em minhas mãos;

À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), juntamente com a Faculdade de Engenharia Química (FEQ) e o Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos;

À FAPESP pelo financiamento dessa pesquisa (Processo Fapesp n° 2013/12735-5);

À CAPES pela concessão da bolsa de doutorado, para que esse trabalho fosse realizado;

À querida amiga Daniela da Silva Damaceno, pela ajuda com as análises no DSC, e por se tornar minha grande amiga;

Aos membros da banca pelas sugestões, correções apresentadas, e por aceitarem mais uma vez o convite na etapa final deste trabalho;

À querida amiga Maria Thereza que me incentivou e me ajudou no início da minha caminhada em Campinas;

Aos queridos amigos que fiz no Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (LPT) ao longo de todos esses anos;

À minha querida mãe, Gracia, por entender a minha ausência, sempre com tanto amor, dedicação e cuidado, me esperando tão feliz todas as vezes que eu voltava para casa;

Ao meu querido pai, Troni, por seu amor, carinho e cuidado comigo;

À minha querida irmã Karine, pelo apoio, amizade, dedicação e amor, e por fazer parte da minha vida;

A todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo aprimorar a técnica da calorimetria exploratória diferencial (DSC) na determinação de dados de temperatura de ebulição de compostos saturados puros e misturas binárias a baixas pressões, sendo n-parafinas e álcoois graxos as classes de compostos selecionadas para esse fim. O procedimento da técnica do DSC investigado consiste no uso de um cadinho de alumínio selado com um *pinhole* de 0,8 mm na tampa e uma esfera de carboneto de tungstênio de diâmetro maior que o *pinhole* (1 mm) colocada sobre ele. Com o intuito de obter os efeitos individuais e combinados de duas das variáveis independentes que a literatura indica como sendo importantes na determinação das temperaturas de ebulição pela técnica do DSC, sendo elas a massa da amostra (3,8 a 5,0 mg) e a taxa de aquecimento (5 a 30 K/min), primeiramente foi utilizada a ferramenta estatística do planejamento fatorial composto central– Estrela ($2^2 + 4$ pontos axiais + 3 pontos centrais), sendo o n-hexadecano o composto selecionado, pois este contém bastante dados experimentais na literatura. A variável dependente estudada foi a diferença entre a temperatura de ebulição obtida experimentalmente e a estimada a partir da ferramenta *NIST Thermo Data Engine (TDE)* v. 5.0 do software *Aspen Plus* v. 8.4 ($DIF/K = T_b^{exp} - T_b^{cal}$). As medições foram realizadas à pressão de 3,47 kPa com incerteza padrão na pressão de $u(P) = 0,07$ kPa. Foi obtida uma condição otimizada em termos de combinações das variáveis independentes: taxa de aquecimento de 24,52 K/min e massa da amostra de $(4,6 \pm 0,5)$ mg. A condição otimizada mostrou-se adequada tanto na determinação da temperatura de ebulição de seis compostos saturados (massa molar dos seis compostos variou de 92,094 – 302,37 g·mol⁻¹), sendo quatro compostos graxos (tributirina, monocaprilina, ácido octanoico e 1-octadecanol), além de glicerol e n-octadecano, a 3,47 kPa com $u(P) = 0,07$ kPa, como para o n-hexadecano a pressões de até 18,66 kPa com $u(P) = 0,18$ kPa, confirmando trabalhos anteriores. A condição otimizada foi então testada em misturas binárias, sendo a temperatura de ebulição estimada a partir da modelagem termodinâmica para estes sistemas, utilizando a lei de Raoult ou a lei de Raoult modificada a partir do software *Aspen Plus*. Nesse caso, dezessete misturas binárias compostas por n-parafinas e/ou álcoois graxos saturados com diferenças nas temperaturas de ebulição dos puros entre 7 e 63 K foram selecionadas. Partindo da condição equimolar (fração molar de 0,5), foram medidas as temperaturas de ebulição

experimentais de cada uma das 17 misturas. Em 6 delas, variou-se também as frações molares entre 0 e 1. Os resultados evidenciaram que a condição otimizada pode ser considerada adequada para puros, no entanto, falha em muitas situações nas misturas binárias, nem sempre relacionada à diferença na temperatura de ebulição de seus puros.

Palavras-chaves: Calorimetria exploratória diferencial, pressão de vapor, compostos puros saturados, misturas binárias, equilíbrio líquido-vapor.

Abstract

This work aimed to improve the differential scanning calorimetry technique (DSC) for determining boiling points of saturated pure compounds and binary mixtures at low pressures placed in sealed aluminum crucibles plus lid with a pinhole (diameter of 0.8 mm) and tungsten carbide sphere with a larger diameter than the pinhole (1 mm) placed on it, with n-paraffins and fatty alcohols as classes of compounds selected for this purpose. Individual and combined effects of two independent variables pointed out in the literature as relevant for determining boiling points using the DSC technique, i.e., mass sample (3.8 a 5.0 mg) and heating rate (5 to 30 K/min), were obtained following a central composite factorial design – Star (2^2 trials plus a star configuration and 3 central points), using n-hexadecane as analytical standard. Dependent variable considered was the difference between experimental and estimated boiling points using the NIST Thermo Data Engine v. 5.0 – Aspen Plus v. 8.4 ($DIF/K = T_b^{exp} - T_b^{cal}$). Measurements were taken at 3.47 kPa com $u(P) = 0.07$ kPa. An optimized region of combinations of heating rate and sample size was obtained. Within this optimized region, an optimized condition, combining a heating rate of $24.52 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ and a sample size of (4.6 ± 0.5) mg was selected. It was feasible for determining boiling points of six different saturated compounds (molar mass of compounds from 92.094 – 302.37 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) comprising four fatty compounds (tributylin, monocaprylin, octanoic acid and 1-octadecanol), glycerol and n-octadecane, and also for n-hexadecane at pressures up to 18.66 kPa with $u(P) = 0.18$ kPa. Then, selected condition was tested for binary mixtures, with their boiling temperature estimated from thermodynamic modeling considering Raoult law or modified Raoult law using software *Aspen Plus*. In this case, seventeen binary mixtures comprising n-paraffins and/or fatty alcohols with differences in boiling points of pure saturated compounds between 7 a 63 K were selected. Considering initially the equimolar condition (molar fraction of 0.5), experimental boiling points were obtained for each of the 17 mixtures, and resulting DIF/K were compared. For 6 mixtures, molar fraction was also varied, from 0 to 1. Results evidenced that optimized condition for pure compounds fails at many situations for binary mixtures, not always related to the difference between their pure compound boiling points.

Keywords: Differential scanning calorimetry, vapor pressure, pure saturated compounds, binary mixtures, vapor-liquid equilibria.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 DSC com fluxo de calor. FONTE: SKOOG et al., 1992, adaptado por MATRICARDE FALLEIRO (2009).....	33
Figura 2. 2 Influência da quantidade de amostra - (a) insuficiente (b) excesso e (c) otimizada. FONTE: SEYLER (1976).....	35
Figura 2. 3 Desvio absoluto da temperatura em função da taxa de aquecimento. Sistema: tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) a 2,67 kPa. FONTE: MATRICARDE FALLEIRO (2012).	37
Figura 2. 4 Endotermas geradas pela técnica do DSC para o tolueno. FONTE: TILINSKI E PUDEBACH (1989).....	44
Figura 2. 5 Efeito da pré vaporização de uma amostra. FONTE: Adaptado de BROZENA (2013).....	45
Figura 2. 6 Endotermas geradas pela técnica do DSC para o etanol sob diferentes pressões. FONTE: Adaptado de WIEDEMANN (1991).....	46
Figura 2. 7 Exemplo típico de separação dos componentes durante a vaporização da mistura. Sistema: Laurato de Etila (1) + Ácido Mirístico (2) a 2,67 kPa. FONTE: MATRICARDE FALLEIRO (2012).....	49
Figura 2. 8 Separação dos componentes independente da taxa de aquecimento. Sistema: Laurato de Etila (1) + Ácido Mirístico (2) para $x_1 \approx 0,09$ a 2,67 kPa. FONTE: MATRICARDE FALLEIRO, 2012.	50
Figura 2. 9 Possibilidade de conduzir experimentos para 3 variáveis estudadas. (a) Análise de uma variável por vez, (b) Matriz com todas as combinações possíveis e (c) Delineamento composto central rotacional (DCCR). FONTE: HAALAND (1989), adaptado de RODRIGUES e IEMMA (2005).....	59
Figura 3. 1 Esquema do sistema de equipamentos. Legenda: monitor (1), computador (2), manômetro modelo Rüchen RMD com 0,25 % de precisão no fundo de escala (3), PDSC (4), nobreak (5), tanque pulmão (6) e bomba de vácuo (7). FONTE: MATRICARDE FALLEIRO (2012).....	64

Figura 3. 2 Endoterma obtida para o composto n-hexadecano: temperaturas onset extrapolada geradas variando-se o ponto de tangência na linha base entre 40 % e 70 % da temperatura máxima de pico (T_{peak})..... 65

Figura 3. 3 Endoterma gerada do DSC para n-hexadecano: temperaturas onset extrapoladas obtidas em cinco pontos diferentes ao longo da linha base para definição da tangente (entre 40% e 70% da temperatura máxima de pico, T_{peak})..... 67

Figura 3. 4 Oscilação da pressão em função da temperatura para o n-tetradecano.
..... 72

Figura 4. 1 Endotermas geradas pelo DSC para os ensaios 1, 3 – 8 para n-hexadecano em 3,47 kPa com $u(P) = 0,07$ kPa. 80

Figura 4. 2 Superfície de resposta e curva de contorno de DIF/K em função da taxa de aquecimento/K/min e quantidade de amostra/mg para o n-hexadecano. 83

Figura 4. 3 Sobreposição das curvas de contorno para DIF/K como função da taxa de aquecimento/K/min e quantidade de amostra/mg para amostras de n-hexadecano... 84

Figura 4. 4 Sobreposição das curvas de contorno para DIF/K (linhas sólidas grossas), SC/kW.gmol⁻¹ (linhas tracejadas) e SL/kW.gmol⁻¹/min (linhas sólidas finas) como função da taxa de aquecimento/K/min e quantidade de amostra/mg para amostras de n-hexadecano. 84

Figura 4. 5 Equações linearizadas para pressões de vapor $\ln p$ /kPa como uma função da temperatura T_b^{-1} /K^{-1} para os compostos selecionados. Este trabalho: ■, glicerol; ▼, ácido octanoico; ▲, monocaprilina; ●, n-hexadecano; ◆, n-octadecano; ►, 1-octadecanol; ◀, tributirina. Literatura: □, glicerol; ∇, ácido octanoico; △, monocaprilina; ○, n-hexadecano; ◇, n-octadecano; >, 1-octadecanol; <, tributirina (Para referências consultar Tabela G1 do Apêndice G)..... 86

Figura 4. 6 Sobreposição dos pontos do planejamento fatorial completo para o n-hexadecano e para os demais compostos selecionados para DIF/K versus signal change, SC/kW.gmol⁻¹. São eles: ● n-hexadecano (planejamento); ▲ monocaprilina; ■ 1-octadecanol; + glicerol; ◆ n-hexadecano; × tributirina; * ácido octanoico e – n-octadecano. 89

Figura 4. 7 Sobreposição dos pontos do planejamento fatorial completo para o n-hexadecano e para os demais compostos selecionados para DIF/K versus slope, SL/kW.gmol⁻¹/min. São eles: ● n-hexadecano (planejamento); ▲ monocaprilina; ■ 1-octadecanol; + glicerol; ◆ n-hexadecano; × tributirina; * ácido octanoico e – n-octadecano. 90

Figura 4. 8 Picos endotérmicos obtidos pela técnica DSC configurado com uma taxa de aquecimento de 24,52 K/min usada para executar os experimentos, uma taxa de aquecimento de 25 K/min usado para a realização de calibração DSC, e um tamanho de amostra de (4,6 ± 0,5) mg de compostos selecionados. 91

Figura 4. 9 Quatro diferentes pressões para o n-hexadecano: 10,37 kPa com u (P) = 0,19 kPa, 15,17 kPa com u (P) = 0,19 kPa, 18,66 kPa com u (P) = 0,18 kPa, e 22,39 kPa com u (P) = 0,23 kPa, na condição otimizada: taxa de aquecimento, 24,52 K/min e quantidade de amostra, 4,6 ± 0,5mg. 92

Figura 4. 10 Formação de apenas um pico endotérmico para os sistemas estudados na fração equimolar: Sistemas 1 – 8, 14 e 15 (Vide Tabela 4.3). 98

Figura 4. 11 Formação de dois picos endotérmicos nos sistemas 9, 10, 11, 12, 13, 16 e 17, evidenciando a separação dos compostos da mistura (Vide Tabela 4.3). 99

Figura 4. 12 Frações molares estudadas 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 e 0,9 do sistema 16 (C11 + C9OH). Formação de dois picos endotérmicos nas frações molares 0,5 e 0,7. 100

Figura 4. 13 Diferença de temperatura de ebulição experimental e calculada entre os compostos das misturas selecionados da Tabela 3.5. São eles: ■ n-parafina + n-parafina; ▲ álcool graxo + álcool graxo; ◆ n-parafina + álcool graxo. 101

Figura 4. 14 Diferença de temperatura de ebulição experimental pela calculada (PLXANT, Tabela 3.4) dos compostos puros selecionados versus signal change (SC) em kW.gmol⁻¹. São eles: ■ n-parafina C9 a C13; ▲ álcoois graxos C8OH a C13OH. 102

Figura 4. 15 Diferença de temperatura de ebulição experimental pela calculada (PLXANT, Tabela 3.4) dos os compostos puros selecionados versus slope (SL) em kW.gmol⁻¹/min. São eles: ■ n-parafina C9 a C13; ▲ álcoois graxos C8OH a C13OH. 103

Figura 4. 16 Diferença de temperatura de ebulição experimental pela calculada (UNIQUAC, NRTL, IDEAL ou UNIFAC) entre as misturasseleccionadas versos signal change (SC) em kW.gmol⁻¹. São eles: ■ n-parafina + n-parafina; ▲ álcool graxo + álcool graxo; ◆ n-parafina + álcool graxo..... 104

Figura 4. 17 Diferença de temperatura de ebulição experimental pela calculada (UNIQUAC, NRTL, IDEAL ou UNIFAC) entre as misturasseleccionadas versos slope (SL) em kW.gmol⁻¹/min para as 17 misturas binárias seleccionadas. São eles: ■ n-parafina + n-parafina; ▲ álcool graxo + álcool graxo; ◆ n-parafina + álcool graxo.... 104

Figura 4. 18 Diferença de temperatura de ebulição experimental pela calculada (UNIQUAC, NRTL, IDEAL ou UNIFAC) entre as misturasseleccionadas versos α_{AB} para as 17 misturas binárias seleccionadas. São eles: ■ n-parafina + n-parafina; ▲ álcool graxo + álcool graxo; ◆ n-parafina + álcool graxo. 105

Figura 4. 19 Diagrama P-T-x. Sistema 6: n-dodecano (1) + n-tridecano (2) à 4,97 kPa. Legenda: ● Este Trabalho; - IDEAL; - fase vapor calculada pela abordagem IDEAL. 108

Figura 4. 20 Diagrama P-T-x. Sistema 14: 1-undecanol (1) + 1-tridecanol (2) à 4,97 kPa.Legenda: ● Este Trabalho; - IDEAL; - fase vapor calculada pela abordagem IDEAL. 109

Figura 4. 21 Diagrama P-T-x. Sistema 7: 1-decanol (1) + 1-dodecanol (2) à 4,97 kPa.Legenda: ● Este Trabalho; - UNIQUAC; - fase vapor calculada pelo modelo UNIQUAC; - NRTL; - fase vapor calculada pelo modelo NRTL. 110

Figura 4. 22 Diagrama P-T-x. Sistema 15: 1-nonanol (1) + 1-undecanol (2) à 4,97 kPa.Legenda: ● Este Trabalho; -IDEAL; - fase vapor calculada pela abordagem IDEAL. 111

Figura 4. 23 Diagrama P-T-x. Sistema 16: n-undecano (1) + 1-nonanol (2) à 4,97 kPa.Legenda: ● Este Trabalho; - UNIFAC; - fase vapor calculada pelo método de contribuição de grupos UNIFAC..... 112

Figura 4. 24 Diagrama P-T-x. Sistema 17: 1-octanol (1) + n-tridecano (2) à 4,97 kPa. Legenda: ● Este Trabalho; - UNIFAC; - fase vapor calculada pelo método de contribuição de grupos UNIFAC..... 113

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 Configuração do cadinho. FONTE: Adaptado de AKISAWA SILVA (2010).	38
Tabela 2. 2 Visão geral do uso de DSC na literatura para medições de pressão de vapor. O método foi padronizado em 1996. Adaptado de SIITSMAN E OJA (2015). .	41
Tabela 3. 1 Lista de reagentes.	62
Tabela 3. 2 Temperaturas onset extrapoladas (T_{onset}/K) para n-hexadecano obtidas em cinco pontos da linha base de acordo com as Figuras 3.2 e 3.3.	66
Tabela 3. 3 Planejamento fatorial completo para composto puro n-hexadecano..	68
Tabela 3. 4 Temperaturas de ebulição experimentais T_b^{exp}/K de 6 álcoois e 5 n-parafinas, a 4,97 kPa com $u(P) = 0,12$ kPa.....	73
Tabela 3. 5 Misturas binárias compostas por n-parafinas e/ou álcoois graxos saturados.	74
Tabela 4. 1 Planejamento fatorial completo para composto puro n-hexadecano à 3,47 kPa com $u(P) = 0,07$ kPa.	78
Tabela 4. 2 Análise de variância (ANOVA) para o planejamento fatorial completo descrito na Tabela 4.1 para amostras de n-hexadecano.	82
Tabela 4. 3 Pontos de ebulição T_b^{exp}/K , DIF/K , signal change $SC/kW.gmol^{-1}$ e slope $SL//kW.gmol^{-1}/min$ para compostos selecionados a 3,47 kPa com $u(P) = 0,07$ kPa, utilizando uma taxa de aquecimento de 24,52 K/min e quantidade de amostra de $(4,6 \pm 0,5)$ mg, e dados experimentais da literatura (T_b^{lit}/K a P/kPa).	87
Tabela 4. 4 Condição selecionada na região otimizada (taxa de aquecimento, 24,52 K/min) e quantidade de amostra de $(4,6 \pm 0,5)$ mg, em quatro diferentes pressões para o n-hexadecano.	91
Tabela 4. 5 Temperatura experimental, T_b^{exp}/K , $u(T_b^{exp})$, $SC/kW.gmol^{-1}$ e $SL/kW.gmol^{-1}/min$, para 17 de misturas binárias.	94

Tabela 4. 6 Temperatura de ebulição calculada, T_b^{cal} e DIF/K para 17 misturas binárias, de acordo com Tabela 3.5.	96
Tabela 4. 7 Valores de T_{peak} do primeiro e do segundopico endotérmico obtidos dos 17 sistemas estudados.	107
Tabela 4. 8 Sistemas, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente.....	114

Sumário

Capítulo 1. Introdução	25
1.1 Objetivo geral	28
1.1.1 Objetivos específicos.....	28
1.2 Organização desse documento	29
Capítulo 2. Revisão Bibliográfica	31
2.1 Análises Térmicas	31
2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	32
2.2.1 DSC com fluxo de calor	33
2.2.2 Fatores que influenciam na qualidade dos dados de temperatura de ebulição medidos pela técnica do DSC	34
2.2.2.1 Quantidade de amostra.....	35
2.2.2.2 Taxa de aquecimento.....	36
2.2.2.3 Pureza da amostra	37
2.2.2.4 Faixa de pressão de trabalho	37
2.2.2.5 Configuração do cadinho e tamanho do <i>pinhole</i>	38
2.2.3 Efeitos combinados dos diferentes parâmetros operacionais	39
2.3 Equilíbrio Líquido Vapor (ELV)	50
2.3.1 Modelo Non-Randon, Two-Liquid (NRTL) de Renon e Prausnitz (1968).....	52
2.3.2 Modelo Universal Quasi-Chemical UNIQUAC de Abrams e Prausnitz (1975).....	53
2.3.3 Método de contribuição de grupos UNIQUAC <i>Functional-group</i> <i>Activity Coefficients</i> (UNIFAC) de FREDENSLUND <i>et al.</i> (1975).....	55
2.4 Planejamento Fatorial	57
Capítulo 3. Material e Métodos	60
3.1 Material	60
3.2 Equipamentos e utensílios	63
3.3 Descrição da técnica do DSC em estudo	64

3.4	Planejamento experimental para composto puro.....	67
3.5	Calibração do DSC	70
3.6	Calibração da pressão do manômetro	71
3.7	Transdutor interno da célula depressão.....	72
3.8	Misturas binárias (n-parafinas e álcoois)	73
3.9	Preparação das misturas binárias.....	75
3.10	Experimentos de equilíbrio líquido-vapor	76
Capítulo 4. Resultados e Discussão		77
4.1	Compostos puros	77
4.1.1	Planejamento fatorial completo com n-hexadecano.....	77
4.1.2	Análise estatística dos resultados experimentais	81
4.1.3	Compostos puros: tributirina, monocaprilina, ácido octanóico, 1- octadecanol, glicerol, n-octadecano e n-hexadecano.....	85
4.2	Misturas binárias.....	93
Capítulo 5. Conclusões.....		115
Capítulo 6. Sugestões para trabalhos futuros		117
Capítulo 7. Referências Bibliográficas.....		118
ANEXO 1 – Parâmetros das Equação de Antoine estendida (Eq. 2.5, PLXANT), Parâmetros de interação binários dos modelos NRTL e UNIQUAC.		1255
Tabela A1. 1 Constantes A – G para a Equação (2.5).....		1255
Tabela A1. 2 Parâmetros de interação binários do modelo NRTL (Eqs. 2.8 e 2.9), segundo a Tabela 3.5.		1266
Tabela A1. 3 Parâmetros de interação binários do modelo UNIQUAC (Eq. 2.18), segundo a Tabela 3.5		1277
APÊNDICE A – Estrutura molecular dos compostos.....		128
Figura A. 1 Estrutura molecular do glicerol.....		128

Figura A. 2 Estrutura molecular do ácido octanóico.....	128
Figura A. 3 Estrutura molecular da monocaprilina.....	128
Figura A. 4 Estrutura molecular da tributirina.....	128
Figura A. 5 Estrutura molecular do n-octano.....	128
Figura A. 6 Estrutura molecular do n-nonano.....	128
Figura A. 7 Estrutura molecular do n-decano.....	128
Figura A. 8 Estrutura molecular do n-undecano.....	128
Figura A. 9 Estrutura molecular do n-dodecano.....	128
Figura A. 10 Estrutura molecular do n-tridecano.....	128
Figura A. 11 Estrutura molecular do n-tetradecano.....	128
Figura A. 12 Estrutura molecular do n-hexadecano.....	128
Figura A. 13 Estrutura molecular do n-octadecano.....	128
Figura A. 14 Estrutura molecular do 1-nonanol.....	128
Figura A. 15 Estrutura molecular do 1-decanol.....	128
Figura A. 16 Estrutura molecular do 1-undecanol.....	128
Figura A. 17 Estrutura molecular do 1-dodecanol.....	129
Figura A. 18 Estrutura molecular do 1-tridecanol.....	129
Figura A. 19 Estrutura molecular do 1-octadecanol.....	129

APÊNDICE B – Tabela com as constantes A, B e C para a Equação de Antoine	130
--	-----

Tabela B. 1 Constantes A, B e C para a Equação de Antoine (Eq. 2.4) com as respectivas faixas de temperatura e de pressão, coeficiente de determinação, e os pontos de ebulição estimados em 3,47 kPa (T_{bc}/K). 130

APÊNDICE C – Variação da pressão ao longo dos ensaios131

Tabela C. 1 Variação da pressão ao longo dos ensaios do planejamento fatorial completo com o n-hexadecano à 3,47 kPa.....131

Tabela C. 2 Variação da pressão ao longo dos ensaios na condição otimizada em termos de taxa de aquecimento (24,52 K/min) e quantidade de amostra ($4,6 \pm 0,5$ mg) à 3,47 kPa.....132

Tabela C. 3 Variação da pressão ao longo dos ensaios na condição otimizada em termos de taxa de aquecimento (24,52 K/min) e quantidade de amostra ($4,6 \pm 0,5$ mg) para compostos puros utilizados nas misturas binárias, à 4,97 kPa.....133

Tabela C. 4 Variação da pressão ao longo dos ensaios na condição otimizada em termos de taxa de aquecimento (24,52 K/min) e quantidade de amostra ($4,6 \pm 0,5$ mg) para para as misturas binárias na fração molar 0,5, à 4,97 kPa.....134

Tabela C. 5 Variação da pressão ao longo dos ensaios na condição otimizada em termos de taxa de aquecimento (24,52 K/min) e quantidade de amostra ($4,6 \pm 0,5$ mg) para para a mistura binária (C11OH + C13OH) variando a fração molar de 0 a 1, à 4,97 kPa.....134

Tabela C. 6 Variação da pressão ao longo dos ensaios na condição otimizada em termos de taxa de aquecimento (24,52 K/min) e quantidade de amostra ($4,6 \pm 0,5$ mg) para para a mistura binária (C9OH + C11OH) variando a fração molar de 0 a 1, à 4,97 kPa.....135

Tabela C. 7 Variação da pressão ao longo dos ensaios na condição otimizada em termos de taxa de aquecimento (24,52 K/min) e quantidade de amostra ($4,6 \pm 0,5$ mg) para para a mistura binária (C11 + C9OH) variando a fração molar de 0 a 1, à 4,97 kPa.....135

Tabela C. 8 Variação da pressão ao longo dos ensaios na condição otimizada em termos de taxa de aquecimento (24,52 K/min) e quantidade de amostra ($4,6 \pm 0,5$ mg)

para para a mistura binária (C13 + C8OH) variando a fração molar de 0 a 1, à 4,97 kPa.....136

Tabela C. 9 Variação da pressão ao longo dos ensaios na condição otimizada em termos de taxa de aquecimento (24,52 K/min) e quantidade de amostra (4,6 ± 0,5 mg) para para a mistura binária (C12 + C13) variando a fração molar de 0 a 1, à 4,97 kPa.....136

Tabela C. 10 Variação da pressão ao longo dos ensaios na condição otimizada em termos de taxa de aquecimento (24,52 K/min) e quantidade de amostra (4,6 ± 0,5 mg) para para a mistura binária (C10OH + C12OH) variando a fração molar de 0 a 1, à 4,97 kPa.....137

APÊNDICE D – Figura do cadinho de alumínio usado neste trabalho138

Figura D. 1 Cadinho de alumínio hermético da TA Instruments com uma amostra de 8,07 mg de n-hexadecano, tendo sido atingida pelo líquido a extremidade interna na qual a tampa é selada mecanicamente.138

APÊNDICE E – Tabelas com as massas dos compostos usados nas preparações das misturas binárias.....139

Tabela E. 1 Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas na fração molar 0,5.....139

Tabela E. 2 Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistemas n-dodecano (1) + n-tridecano (2).....139

Tabela E. 3 Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistemas 1-undecanol (1) + n-tridecano (2).....139

Tabela E. 4 Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistemas 1-nonanol (1) + 1-undecanol (2).....140

Tabela E. 5 Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistemas n-undecano (1) + 1-nonanol (2).....140

Tabela E. 6 Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas.
Sistemas 1-octanol (1) + n-tridecano (2).....140

Tabela E. 7 Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas.
Sistemas 1-decanol (1) + 1-dodecanol (2).....140

APÊNDICE F – Figura do cadinho de alumínio usado neste trabalho141

Figura F. 1 Formação de dois picos endotérmicos, evidenciando a separação dos compostos da mistura do Sistema 9 (C13 + C12OH), $x_1 \approx 0,5$ (Vide Tabela 4.4).141

Figura F. 2 Formação de picos endotérmicos deformados, evidenciando o início de separação dos compostos da mistura do Sistema 10 (C11 + C13), $x_1 \approx 0,5$ (Vide Tabela 4.4).141

Figura F. 3 Formação de dois picos endotérmicos, evidenciando a separação dos compostos da mistura do Sistema 11 (C12 +C12OH), $x_1 \approx 0,5$ (Vide Tabela 4.4).142

Figura F. 4 Formação de picos endotérmicos deformados, evidenciando o início de separação dos compostos da mistura do Sistema 12 (C18OH + C12OH), $x_1 \approx 0,5$ (Vide Tabela 4.4).142

Figura F. 5 Formação de dois picos endotérmicos, evidenciando a separação dos compostos da mistura do Sistema 13 (C11 +C12OH), $x_1 \approx 0,5$ (Vide Tabela 4.4).143

Figura F. 6 Formação de dois picos endotérmicos, evidenciando a separação dos compostos da mistura do Sistema 16 (C11 +C9OH), $x_1 \approx 0,5$ (Vide Tabela 4.4).143

Figura F. 7 Formação de picos endotérmicos deformados, evidenciando o início de separação dos compostos da mistura do Sistema 16 (C11 + C9OH), $x_1 \approx 0,7$ (Vide Tabela 4.6).144

Figura F. 8 Formação de picos endotérmicos deformados, evidenciando o início de separação dos compostos da mistura do Sistema 17 (C8OH + C13), $x_1 \approx 0,3$ (Vide Tabela 4.6).144

Figura F. 9 Formação de dois picos endotérmicos, evidenciando a separação dos compostos da mistura do Sistema 17 (C8OH +C13), $x_1 \approx 0,5$ (Vide Tabela 4.4).145

APÊNDICE G – Lista de referências complementares.....	146
Tabela G. 1 Lista de referências complementares à Tabela A1.....	146
APÊNDICE H – <i>Manual de procedimentos operacionais padronizados para uso do DSC</i>	49
Figura H. 1 Calibração da linha base. FONTE: MATRICARDE FALLEIRO, 2012.....	155
Figura H. 2 Calibração da constante da célula e temperatura a partir do padrão índio. FONTE: MATRICARDE FALLEIRO, 2012.	155
Figura H. 3 Calibração da temperatura a partir do padrão zinco. FONTE: MATRICARDE FALLEIRO, 2012.....	156

Capítulo 1

Introdução

A indústria química do século XXI enfrenta vários desafios relacionados ao uso mais eficiente de capital e pessoas. Nesse contexto, o grande avanço na velocidade de processamento de computadores e no desenvolvimento de softwares em plataformas amigáveis (*user-friendly*) tem levado a um maior interesse por parte desse setor produtivo no uso das ferramentas de modelagem e simulação computacional no aprimoramento de processos e produtos (EDGAR et al., 1999). Nesse cenário, há uma demanda crescente por metodologias experimentais de elevada acurácia, dados experimentais de qualidade e métodos preditivos confiáveis. De acordo com Carlson (1996), o sucesso (ou insucesso) da simulação computacional de processos químicos está relacionado a seleção criteriosa das propriedades físicas, uma vez que quando ausentes ou inadequadas podem afetar de forma significativa sua precisão. Em processos de separação, como destilação e absorção/esgotamento, a descrição correta do equilíbrio líquido-vapor se faz necessária, baseada em modelos termodinâmicos selecionados a partir de árvores decisórias, que levam em consideração a natureza das propriedades de interesse, a composição da mistura, as condições de pressão e temperatura, e a disponibilidade de parâmetros. Dentre as propriedades essenciais na descrição do equilíbrio líquido-vapor, está a pressão de vapor/temperatura de ebulição.

De fato, a pressão de vapor ou temperatura de ebulição é uma das mais importantes propriedades termofísicas para caracterização de substâncias puras. Dentre os métodos utilizados na literatura para a determinação da temperatura de ebulição a uma dada pressão, a técnica da calorimetria exploratória diferencial (DSC) tem se destacado como um método alternativo, simples e conveniente, com algumas vantagens importantes frente à métodos mais tradicionais, como a ebulliometria: (1) requer quantidade ínfima de amostra (4 – 5 mg), fator relevante quando se trata de compostos de alto custo, (2) tempo de análise reduzido, sendo adequado para compostos termossensíveis (baixa volatilidade), e (3) no caso de misturas, não requer análises

químicas para quantificação direta ou indireta (curvas de calibração) das fases em equilíbrio (dados de equilíbrio líquido-vapor do tipo PTxy). No entanto, o uso dessa técnica é ainda pouco explorado e o seu aprimoramento se faz necessário, uma vez que uma série de fatores pode influenciar o seu desempenho. Os fatores apontados pela literatura como diretamente relacionados com a qualidade da técnica da calorimetria exploratória diferencial são: a quantidade de amostra, a taxa de aquecimento, a pureza da amostra, a faixa de pressão de trabalho, a configuração do cadinho eo tamanho do *pinhole*(orifício manufaturado na tampa do cadinho)(MATRICARDE FALLEIRO et al. 2011, 2012; AKISAWA SILVA et al. 2011a; SIITSMAN et al., 2014; BROZENA, 2013; SIITSMAN e OJA 2015; SEYLER, 1976; CONTRERAS et al., 1993).

Recentemente, Siitsman e Oja (2015) fizeram um levantamento de artigos publicados na literatura que aplicaram a técnica do DSC na medida experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor e/ou pressão de vapor de diferentes classes de compostos desde 1972, sendo 16 o total de estudos levantados. Conforme salientado por Siitsman e Oja (2015), apesar das recomendações da norma da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) E1782-14 (ASTM, 2014a), o método padronizado não tem sido largamente aplicado em sua totalidade, e muitas vezes o desenvolvimento da própria técnica, no sentido da seleção de possíveis combinações das variáveis de processamento analíticas para determinada aplicação, é o objeto desses estudos. O método padronizado pela ASTM E1782-14 (ASTM, 2014a) para determinação da pressão de vapor de compostos puros de 0,2 a 2000 kPa sugere quantidade de amostra de 1 – 5 mg, taxa de aquecimento de 5 K/min e diâmetro do *pinhole* de até 0,350 mm. De fato, Brozena (2013) mediu com sucesso dados de pressões de vapor de 1-octanol ($130,23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) usando *pinholes* de até 0,350 mm, mantendo a taxa de aquecimento de 5 K/min, aliada à pressão do sistema entre 0,197 kPa e 101,3 kPa, sendo seu estudo responsável pela atualização da norma ASTM E1782 (ASTM, 2008).

Ainda que a norma da ASTM E1782-14 (ASTM, 2014a) recomende *pinholes* de diâmetro bastante reduzido (até 0,350 mm), Tilinski e Puderback (1989) e Matricarde Falleiro et al. (2012) utilizaram *pinholes* de diâmetro maiores (0,7 mm e 0,8 mm, respectivamente) com a colocação de uma pequena esfera de diâmetro maior sobre o orifício, que atua como válvula de escape seguindo recomendações prévias (FARRITOR e TAO, 1970). Outros trabalhos na literatura também se utilizaram da técnica do DSC, com o mesmo procedimento, na determinação de dados de temperatura de ebulição de

compostos puros (Damaceno et al., 2014) e misturas binárias (Matricarde Falleiro et al., 2011; Cunico et al., 2015) com sucesso. Nesses trabalhos, a taxa de aquecimento empregada (25 K/min) foi maior que a recomendada (5 K/min). Rampas de aquecimento mais elevadas do que o valor recomendado também foram testadas por Contreras et al. (1993). Os autores investigaram a variação das temperaturas de ebulição do palmitato de isopropila ($298,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) a pressões inferiores a 5 kPa considerando três taxas de aquecimento distintas (5, 10 e 15 K/min), sendo a quantidade de amostra fixa em $(5,0 \pm 0,5)$ mg e o diâmetro do *pinhole* fixo em 0,4 mm. Por outro lado, Siitsman et al. (2014) mostraram que a acurácia da técnica do DSC é largamente influenciada pela quantidade de amostra, especialmente em pressões próximas a 15 kPa ou acima de 250 kPa, em estudos realizados com materiais relacionados ao tabaco. Os autores mantiveram o diâmetro do *pinhole* fixo em 0,5 mm e taxa de aquecimento fixa em 5 K/min. Em termos da aplicação da técnica do DSC na determinação de temperaturas de ebulição de misturas (binárias ou multicomponentes), os trabalhos são ainda mais escassos: Hazra et al. (2004), Matricarde Falleiro et al. (2010), Akizawa Silva et al. (2011b), Cunico et al. (2015) e Siitsman e Oja (2015; 2016).

Nesse contexto, essa tese de doutorado teve como objetivo aprimorar a técnica da calorimetria exploratória diferencial (DSC) na determinação de dados de temperatura de ebulição de compostos puros saturados e suas misturas binárias, sendo n-parafinas e álcoois graxos as classes de compostos selecionadas. Essa seleção levou em consideração o grande número de dados experimentais de pressão de vapor e de equilíbrio líquido-vapor, bem como a existência de parâmetros binários de modelos termodinâmicos (NRTL ou UNIQUAC) para a estimativa dos coeficientes de atividade dos compostos quando em misturas binárias. Fez-se uso da mesma condição que autores anteriores (MATRICARDE FALLEIRO, 2012; DAMACENO, 2014), utilizando uma esfera (1mm) sobre o *pinhole* (0,8 mm) na tampa do cadinho. Tanto n-parafinas quanto álcoois graxos são largamente difundidos nas indústrias químicas e petroquímicas, com destaque na fabricação de detergentes, tintas, plásticos, borrachas sintéticas, corantes, adesivos, solventes e explosivos, além de aplicações na indústria farmacêutica e cosmética.

1.1 Objetivo geral

O objetivo desta tese de doutorado foi realizar um estudo para o aprimoramento de um procedimento da técnica da calorimetria exploratória diferencial (DSC), que consiste no uso de uma esfera de carboneto de tungstênio sobre o *pinhole* da tampa do cadinho, na determinação de dados de temperatura de ebulição a baixas pressões de compostos puros saturados e suas misturas binárias, sendo n-parafinas e álcoois graxos as classes de compostos selecionadas.

1.1.1 Objetivos específicos.

- Estudo sistemático dos efeitos individuais e combinados das variáveis independentes quantidade de amostra (mg) e taxa de aquecimento (K/min) na acurácia da técnica do DSC aplicada na determinação da temperatura de ebulição do n-hexadecano (padrão analítico) a 3,47 kPa com incerteza padrão na pressão de $u(P) = 0,07$ kPa utilizando a ferramenta estatística do planejamento fatorial completo ($2^2 + 2 \times 2$ pontos axiais + 3 pontos centrais). A variável dependente estudada foi a diferença entre a temperatura de ebulição obtida experimentalmente e a estimada a partir da ferramenta *NIST Thermo Data Engine v.5.0 – Aspen Plus v.8.4* ($DIF/K = T_b^{exp} - T_b^{cal}$);
- Seleção de uma condição de operação dentro da região otimizada (condição otimizada), sendo a taxa de aquecimento de 24,52 K/min e a massa da amostra de $(4,6 \pm 0,5)$ mg, e sua aplicação na determinação da temperatura de ebulição a 3,47 kPa com $u(P) = 0,07$ kPa de seis compostos de interesse (massa molar dos seis compostos: 92,094 – 302,37 g·mol⁻¹), sendo quatro compostos graxos (tributirina, monocaprilina, ácido octanoico e 1-octadecanol), glicerol e n-octadecano;
- Aplicação da condição otimizada na determinação da temperatura de ebulição para o n-hexadecano em quatro pressões distintas, até 22,39 kPa com $u(P) = 0,23$ kPa.
- Determinação da temperatura de ebulição a 4,97 kPa com $u(P) = 0,12$ kPa de seis n-parafinas e seis álcoois graxos com cadeias carbônicas entre C8 e

C13 utilizando a condição otimizada para preparação de dezessete misturas binárias de n-parafinas e/ou álcoois graxos;

- Estimativa das temperaturas de ebulição (T_b^{cal}) a 4,97 kPa das misturas binárias utilizando a lei de Raoult (misturas ideais) ou a lei de Raoult modificada (misturas não ideais) no software *Aspen Plus*, utilizando a equação de Antoine estendida (PLXANT) para a estimativa da pressão de vapor e os parâmetros binários dos modelos NRTL e/ou UNIQUAC (quando necessário);
- Aplicação da condição otimizada na determinação da temperatura de ebulição das dezessete misturas binárias selecionadas a 4,97 kPa com $u(P) = 0,12$ kPa na condição equimolar (fração molar de 0,5);
- Aplicação da condição otimizada na determinação da temperatura de ebulição de seis misturas binárias (1 de n-parafinas, 3 de álcoois graxos e 2 de n-parafina + álcool graxo) a 4,97 kPa com $u(P) = 0,12$ kPa variando a fração molar de 0 a 1.

1.2 Organização desse documento

Esta tese de doutorado está dividida em seis capítulos, sendo que o **Capítulo 1 (Introdução)** traz o tema central desta tese, e os objetivos geral e específicos, o **Capítulo 2 (Revisão Bibliográfica)** contextualiza o leitor nesse trabalho de tese, o **Capítulo 3 (Material e Métodos)** lista os reagentes, cadinhos, utensílios e equipamentos utilizados nesse trabalho, além da descrição da metodologia analítica e de análise e tratamento dos dados experimentais utilizada, e está subdividido em duas etapas experimentais, uma para compostos puros (item 3.1) e outra para misturas binárias (item 3.2), o **Capítulo 4 (Resultados e Discussão)** também foi subdividido em compostos puros (item 4.1) e misturas binárias (item 4.2) e discorre sobre os resultados obtidos nesse trabalho, o **Capítulo 5 (Conclusão)** aborda as principais conclusões obtidas a partir da análise dos resultados, e por fim, o **Capítulo 6 (Sugestões para trabalhos futuros)** finaliza essa tese trazendo questões levantadas ao longo do seu desenvolvimento e que podem ser abordadas em trabalhos futuros.

No Anexo 1, estão apresentados os parâmetros da Equação de Antoine estendida (PLXANT) (Tabela A1.1), os parâmetros de interação binários do modelo NRTL

(Tabela A1.2) e os parâmetros de interação binários do modelo UNIQUAC (Tabela A1.3), obtidos no software *Aspen Plus v.8.4* e utilizados nesse trabalho.

No Apêndice A foram ilustradas as estruturas moleculares dos reagentes utilizados nesse trabalho (Figura A1 – A19). A lista dos reagentes utilizados neste trabalho está exposta na Tabela 3.1, juntamente com suas propriedades físicas.

O Apêndice B traz os parâmetros regredidos nesse trabalho para a Equação de Antoine, juntamente com as faixas de temperatura e pressão, e o número de dados experimentais utilizados na regressão (Tabela B1).

O Apêndice C traz as Tabelas (C1 – C10) que apresentam a variação máxima distribuída pela oscilação da pressão com a temperatura em K e sua incerteza, ao longo de cada ensaio experimental realizado nesse trabalho. A oscilação da pressão com a temperatura em K em função do tempo pode ser vista na Figura 3.5.

O Apêndice D mostra a imagem de um cadinho de alumínio da *TA Instruments* como os usados nesse trabalho (Figura D1). Os cadinhos para amostra e referência foram escolhidos cuidadosamente de modo que a massa de ambos fosse semelhante, ou seja, com uma diferença da massa entre ambos na primeira casa decimal, no máximo.

O Apêndice E traz as Tabelas (E1 – E7) com a massa dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas binárias, bem como sua fração molar.

O Apêndice F ilustra os sistemas que apresentaram a formação de dois picos endotérmicos e/ou picos deformados (Figuras F1 – F9), evidenciando a separação dos compostos da mistura ao longo das corridas no DSC (Sistemas 9, 10, 11, 12, 13, 16 e 17 na fração molar 0,5, além dos mesmos sistemas 16 e 17, nas frações molares 0,7 e 0,3 respectivamente – vide Tabela 3.5 para maior detalhamento dos sistemas estudados).

O Apêndice G traz uma listagem de referências complementares utilizadas na regressão dos parâmetros da Equação de Antoine de compostos puros (Tabela G1).

O Apêndice H traz um manual do procedimento experimental para o uso do DSC utilizado nesse trabalho.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Este capítulo traz o levantamento bibliográfico em periódicos das áreas de propriedades físicas, equilíbrio de fases, modelagem termodinâmica e calorimetria exploratória diferencial (foco principal desse trabalho) relatando os progressos mais recentes relacionados à pesquisa proposta.

2.1 Análises Térmicas

A definição usualmente aceita para análise térmica foi originalmente proposta pelo *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry* (ICTAC), sendo então adotada tanto pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) como pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) (WENDHAUSEN et al., 2002). Assim, o termo análise térmica abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada.

De uma forma geral, as análises térmicas têm seu campo de atuação voltado ao estudo de processos como catálises e corrosões, propriedades térmicas e mecânicas, como expansão térmica e amolecimento, diagramas de fase e transformações (WENDHAUSEN et al., 2002).

Dentre as análises térmicas, encontra-se a calorimetria exploratória diferencial (DSC), objeto de estudo desse trabalho. Uma série de trabalhos tem sido publicada na literatura especializada reportando o uso da técnica da calorimetria exploratória diferencial (DSC) para medir dados de pressão de vapor de compostos puros e/ou de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias ou multicomponentes (tendo um composto majoritário), por se tratar de uma técnica relativamente simples e conveniente (SIITSMAN e OJA, 2015). Uma de suas principais vantagens em relação a outros métodos tradicionais, como a ebuliometria, é a quantidade ínfima de amostra necessária para uma análise (4 – 5 mg por replicata).

2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Vários instrumentos novos e também o aprimoramento de instrumentos já existentes relacionados às análises térmicas vem sendo desenvolvidos desde a década de 60. Uma das maiores inovações foi o desenvolvimento da calorimetria exploratória diferencial (DSC) pela *Perkin-Elmer Co* em 1964. Outros sistemas notáveis foram desenvolvidos por *Mettler-Toledo*, *DuPont*, *NetzschSetaram*, *TA Instruments*, dentre outras (WENDHAUSEN et al., 2002). A técnica do DSC pode ser utilizada na determinação da transição vítrea, cristalização, fusão, estabilidade de produtos, cinética de cura e estabilidade oxidativa. Pode ser empregada no estudo das mudanças de fases líquido-vapor, sólido-vapor e sólido-líquido e medir as entalpias de vaporização, sublimação e fusão (MATRICARDE FALLEIRO, 2012; TA INSTRUMENTS, 2014).

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica termoanalítica usada para monitorar mudanças nas propriedades físicas ou químicas dos materiais em função da temperatura através da detecção das alterações do fluxo de calor associadas a esses processos. No DSC, o princípio de medição é o de comparar o fluxo de calor para a amostra e para um material de referência, que são aquecidos ou arrefecidos a uma mesma taxa. As alterações na amostra que estão associadas com a absorção ou liberação de calor causam uma alteração no fluxo de calor diferencial, o qual é então gravado como um pico. A área sob o pico é diretamente proporcional à mudança de entalpia e a sua direção indica se o evento é endotérmico ou exotérmico (BILIADERIS, 1983).

Existem dois tipos de equipamentos que realizam a calorimetria exploratória diferencial. O primeiro é denominado de DSC com potência compensada, que fornece ao sistema um fluxo de calor e quantifica-o de modo que este fluxo de calor seja suficiente para anular a diferença de temperatura entre a amostra e a referência. E o segundo é denominado de DSC com fluxo de calor, que é calibrado para medir o fluxo de calor através de uma diferença de temperatura. Os equipamentos com potência compensada são, geralmente, limitados a temperaturas até 725 °C, enquanto aqueles com fluxo de calor podem operar até 1500 °C (COSTA, 2004; MATRICARDE FALLEIRO, 2009).

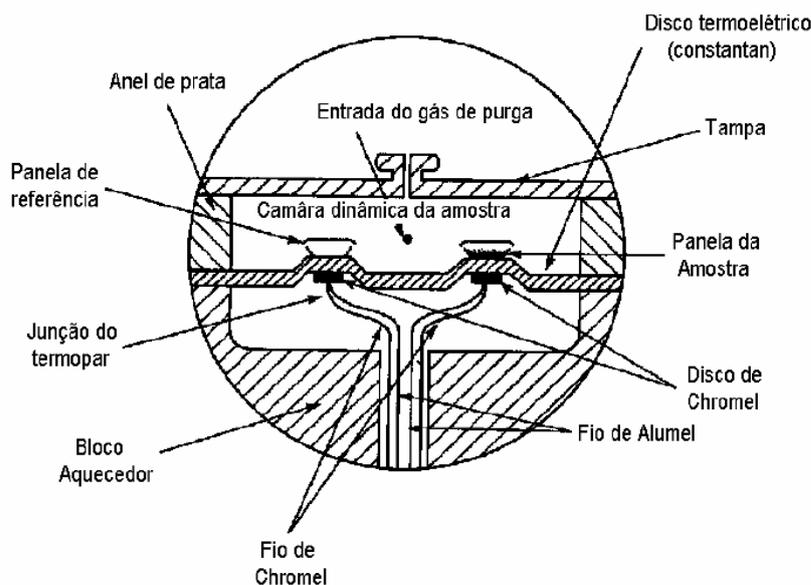
É comum ao DSC com fluxo de calor e ao DSC com potência compensada, o método diferencial de medida e a proporcionalidade do sinal medido com a taxa de fluxo de calor. Uma grande vantagem do princípio diferencial dos equipamentos de

DSC é o fato de possuírem um sistema de medida idêntico que, em uma primeira aproximação, faz com que perturbações como uma variação na temperatura de uma das amostras afete ambas da mesma forma e também faz com que estas perturbações sejam compensadas quando se forma uma diferença entre os sinais individuais (COSTA, 2004). Nesse trabalho, foi utilizado o DSC com fluxo de calor, descrito em mais detalhes a seguir.

2.2.1 DSC com fluxo de calor

No DSC com fluxo de calor, os cadinhos são dispostos sobre uma base de um metal altamente condutor, geralmente platina. A amostra e a referência são então aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de energia (Figura 2.1).

Figura 2. 1 DSC com fluxo de calor. FONTE: SKOOG et al., 1992, adaptado por MATRICARDE FALLEIRO (2009).



Cada vez que a amostra reage, um fluxo de energia se estabelece entre os cadinhos através da base de platina. Os dados na forma de potencial elétrico [μV] correspondente ao aumento da temperatura de ambos os cadinhos no interior do forno devem aumentar linearmente e simetricamente. Assim, uma curva de μV versus tempo pode ser computada. O fluxo é então mensurado através dos sensores de temperatura posicionados sob cada cadinho, obtendo assim um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre a amostra e a referência (WENDHAUSEN et al., 2002).

Nesse trabalho, a célula convencional do DSC foi substituída por uma célula de pressão. Assim, a nomenclatura correta da técnica utilizada é calorimetria exploratória diferencial sob pressão (PDSC), que realiza as mesmas medidas do DSC com fluxo de calor convencional, porém apresenta vantagens em relação à capacidade de operação, já que o sistema suporta pressões de 1Pa até 7 MPa (MATRICARDE FALLEIRO, 2009 e 2012).

A calorimetria exploratória diferencial sob pressão tem sido utilizada com resultados satisfatórios na determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias (MATRICARDE FALLEIRO, 2009, 2012; MATRICARDE FALLEIRO et al., 2010; AKISAWA SILVA, 2010; AKISAWA SILVA et al., 2011a), na determinação da entalpia de vaporização e capacidade calorífica de ácidos graxos (CEDEÑO et al., 2003), na determinação de pressão de vapor de compostos puros (CASSERINO et al., 1996; DAMACENO et al., 2014; BROZENA, 2013; BUTROW e SEYLER, 2003; AKISAWA SILVA et al., 2011b; MATRICARDE FALLEIRO et al., 2012; SIITSMAN et al., 2014), na determinação de dados de capacidade calorífica (ZANIER e JACKLE, 1996), e do comportamento térmico de álcoois (CLARAMONTE et al., 1993).

2.2.2 Fatores que influenciam na qualidade dos dados de temperatura de ebulição medidos pela técnica do DSC

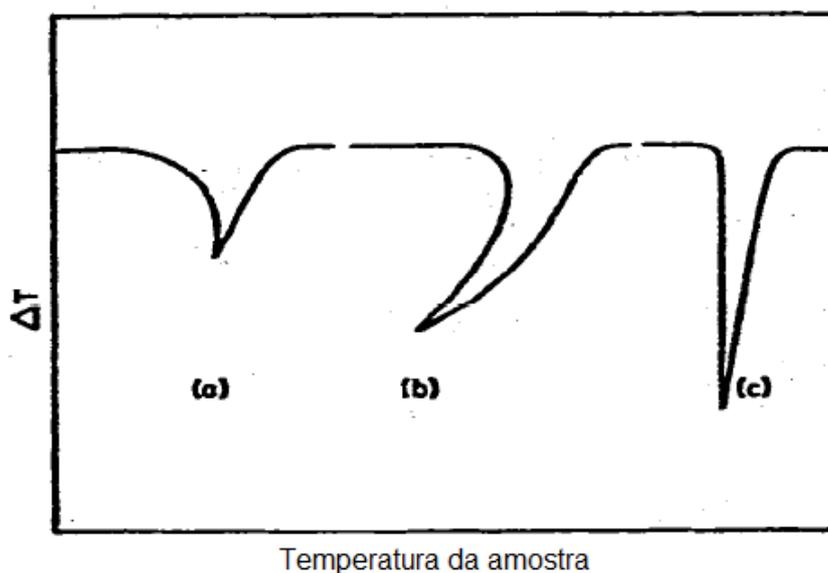
A técnica da calorimetria exploratória diferencial (DSC) vem se destacando por ser uma técnica simples, e que apresenta resultados bastante satisfatórios, porém, é uma técnica ainda pouco explorada, e seu aprimoramento se faz necessário, uma vez que muitos fatores podem influenciar na qualidade dos resultados.

De fato, há muitos fatores que podem afetar o bom desempenho da técnica da calorimetria exploratória diferencial (DSC) na determinação da temperatura de ebulição a uma dada pressão. São eles: a quantidade de amostra, a taxa de aquecimento, a pureza da amostra, a faixa de pressão de trabalho, a configuração do cadinho e o diâmetro do *pinhole* (orifício manufaturado na tampa do cadinho) (SEYLER, 1976; CONTRERAS et al., 1993; AKISAWA SILVA et al. 2011a; MATRICARDE FALLEIRO et al. 2011, 2012; BROZENA, 2013; SIITSMAN e OJA 2015; SIITSMAN et al., 2014). A seguir, estão discutidos em detalhes cada um desses fatores.

2.2.2.1 Quantidade de amostra

A quantidade de amostra é uma variável que pode exercer um efeito bastante importante no formato da endoterma de ebulição (Figura 2.2). Amostras muito pequenas são insuficientes para a formação do pico, gerando um pico achatado (a). Quando muito grandes geram deformação do pico, devido a um possível vazamento da amostra (b). A quantidade ideal de amostra pode gerar um pico bem definido com uma boa inclinação da linha base, devido a vaporização completa da amostra (c). Valores entre 1 e 15 μL são usuais em equipamentos comerciais (SEYLER, 1976). A ASTM E1782-14 (ASTM, 2014) recomenda quantidade de amostra entre 1 e 5 mg.

Figura 2. 2 Influência da quantidade de amostra - (a) insuficiente (b) excesso e (c) otimizada. FONTE: SEYLER (1976).



Siitsman et al. (2014) determinaram experimentalmente curvas de pressão de vapor de três alcaloides do tabaco, nicotina, anabasina e cotinina, através da técnica do DSC. Os autores investigaram a influência da quantidade de amostra (entre 3 – 10 mg), associada a pressão do sistema (de 101 – 500kPa). O estudo indicou que o tamanho da amostra pode influenciar consideravelmente na precisão da técnica na determinação da temperatura *onset* e no formato da endoterma de ebulição. Os autores destacam que quantidade de amostra insuficiente pode causar pré-vaporização da mesma anterior ao pico, sendo que a quantidade ideal de amostra deve ser estimada para cada componente. Isso pode ser devido à diferença de densidade, massa molar e estado físico dos diferentes compostos. Já Contreras et al. (1993) observaram que quantidades de amostra acima de

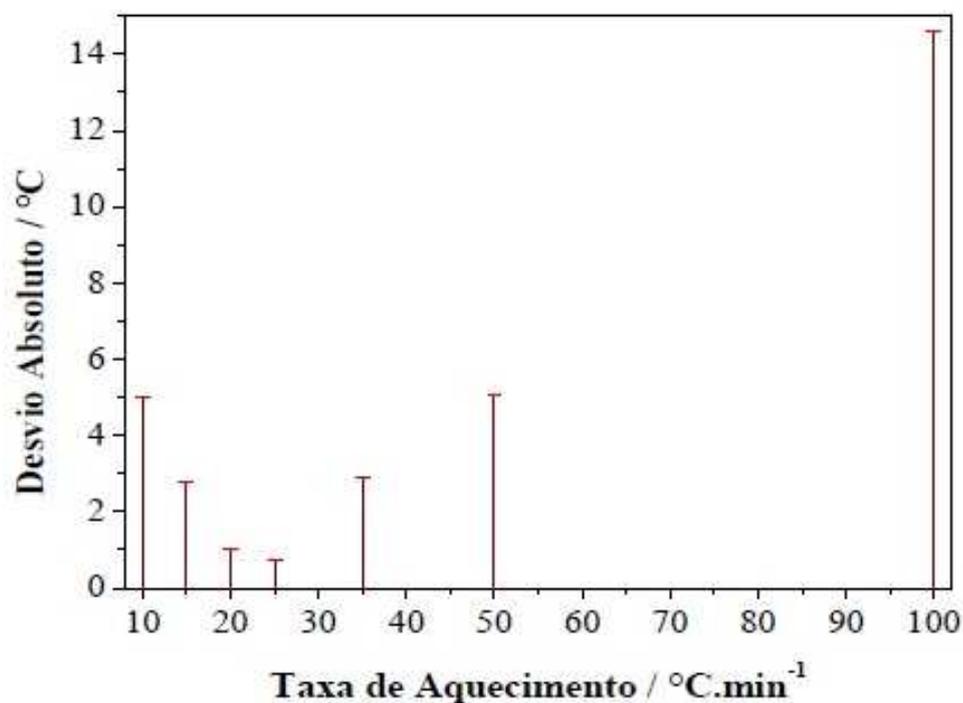
5 mg ocasionaram perda de parte da amostra pelo furo no cadinho, levando ao aparecimento de mais de um pico e distorções nos mesmos. Bons resultados foram observados por Casserino et al. (1996) usando quantidades de amostra entre 2 – 3 mg. Ressalta-se, no entanto, que a capacidade do cadinho é distinta dependendo do tipo e marca.

2.2.2.2 Taxa de aquecimento

Em relação à taxa de aquecimento, valores entre 10 K/min e 20 K/min são recomendados por Seyler (1976). Já a ASTM E1782-14 (ASTM, 2014a) recomenda taxa de aquecimento de 5 K/min. Quando mais lenta, a amostra pode perder massa devido a uma vaporização anterior à ebulição (pré-vaporização) e quando mais rápida, pode ocorrer um superaquecimento da amostra.

Matricarde Falleiro et al. (2011) avaliaram a influência de diferentes taxas de aquecimento (10, 15, 20, 25, 35, 50 e 100 K/min) na temperatura de ebulição obtida para a mistura binária tetradecano/1-hexadeceno a 2,67 kPa, para frações molares do composto mais volátil de 0,1, 0,5 e 0,9. Os autores verificaram que a taxa de aquecimento de 25 K/min foi a que minimizou os desvios absolutos da temperatura de ebulição medida pela técnica do DSC com os dados experimentais da literatura (RASMUSSEN e VAN WINKLE, 1950) medidos com técnica convencional (Figura 2.3).

Figura 2. 3 Desvio absoluto da temperatura em função da taxa de aquecimento. Sistema: tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) a 2,67 kPa. FONTE: MATRICARDE FALLEIRO (2012).



2.2.2.3 Pureza da amostra

A pureza da amostra é um parâmetro apontado como importante na determinação da pressão de vapor de compostos puros. A presença de impurezas nas amostras pode ser detectada por uma endoterma de ebulição não-isotérmica, ou seja, a temperatura da amostra aumenta durante a ebulição, gerando picos largos (MATRICARDEFALLEIRO, 2009). Nesse sentido, Seyler (1976) sugere que a presença de mais do que 5 % de impurezas solúveis não-iônicas ou iônicas, tais como os produtos de decomposição da amostra, que precedem ou são formadas durante o processo de ebulição, não produz um resultado aceitável.

2.2.2.4 Faixa de pressão de trabalho

Butrow e Seyler (2003) realizaram testes para aumentar a faixa de pressão recomendada pela ASTM E1782-96 (ASTM, 1996), para pressões abaixo de 5 kPa e com o uso de *pinholes* com diâmetros maiores que 0,125 mm que era o valor indicado pela norma vigente à época, e obtiveram uma boa aplicabilidade.

Damaceno et al. (2015) mediram dados de pressão de vapor de compostos graxos (monocaprilina, monocaprina, dicaprilina e dicaprina) e de tocoferóis, pela técnica do DSC. Os autores mostraram que há uma limitação de uso do DSC relacionado à presença de oxigênio a pressões mais elevadas (de até 13,2 kPa), que combinada às elevadas temperaturas de ebulição de compostos menos voláteis (como a dicaprina, por exemplo) geram algumas perturbações na linha base após a vaporização ou picos deformados, provavelmente devido à oxidação dos compostos. Uma possível alternativa para solucionar esse problema seria a utilização de atmosfera inerte (N₂, por exemplo), como proposto por Zeferino et al. (2016) na determinação da pressão de vapor de ácidos graxos insaturados utilizando a técnica do DSC.

2.2.2.5 Configuração do cadinho e tamanho do *pinhole*

A configuração do cadinho também influencia de forma significativa os resultados obtidos. De acordo com Seyler (1976), o cadinho selado com um orifício na tampa de 0,8 mm evita problemas gerados por outras configurações, como a rápida vaporização da amostra, endotermas largas, auto-pressurização, elevação do ponto de ebulição e endotermas múltiplas e irregulares. A Tabela 2.1 apresenta, de forma resumida, os tipos de configuração de cadinhos e os efeitos gerados.

Tabela 2. 1 Configuração do cadinho. FONTE: Adaptado de AKISAWA SILVA (2010).

Configuração do cadinho	
Configuração do cadinho	Problemas
 Aberto	Rápida volatilização da amostra. Endotermas largas.
 Selado	Auto-pressurização. Elevação do ponto de ebulição. Endotermas múltiplas e irregulares.
 Selado com <i>pinhole</i>	Pré-vaporização da amostra. Vaporização de uma parte da amostra.
 Selado com <i>pinhole</i> + esfera	Menor incidência dos problemas relacionados as outras configurações do cadinho.

Em 1967, o fabricante *Perkin Elmers* sugeriu o uso de cadinhos selados com um orifício na tampa. Esta inovação tornou-se a base para medidas de pressão de vapor por análises térmicas diferenciais, incluindo DSC. A ASTM E1782-96 (ASTM, 1996), anterior a ASTM E1782-08 (ASTM, 2008), sugere que os diâmetros do *pinhole* devem ser menores que 0,125 mm, sendo de 0,050 mm a 0,070 mm os melhores resultados. No entanto, a norma seguinte (ASTM E1782-14a) sugere diâmetros de *pinhole* de até 0,350 mm, baseando-se em evidências dos trabalhos de Brozena (2013). Sabe-se que a empresa *TA Instruments* fornece cadinhos com a tampa já perfurada com um *pinhole* de 0,050 mm confeccionado à laser. O inconveniente é o custo da tampa com *pinhole* (cerca de quatro vezes o valor sem o *pinhole*). Outra possibilidade de configuração para a tampa do cadinho já testada na literatura é a utilização de uma pequena esfera de carboneto de tungstênio sobre um orifício, cujo diâmetro do orifício é menor do que o diâmetro da esfera (TILINSKI E PUDERBACH, 1989). Esta adaptação foi usada pela primeira vez por Farrotor e Tao (1970). Uma série de trabalhos gerados no grupo de pesquisa no qual essa tese se insere fez uso de cadinhos com tampa perfurada, sendo o diâmetro do *pinhole* de 0,8 mm, e sobre a perfuração uma esfera de carboneto de tungstênio de 1 mm de diâmetro (MATRICARDE FALLEIRO *et al.* 2012; DAMACENO *et al.*, 2015; CUNICO *et al.*, 2015)

A qualidade do *pinhole* também é um parâmetro a ser considerado, pois o furo não uniforme na tampa resulta em distorções na endoterma de ebulição (JONES e SEYLER, 1994). Portanto, além de controlar o diâmetro do furo, o mesmo deve apresentar uma circunferência mais bem definida quanto possível no centro da tampa, para provocar uma difusão controlada para a vaporização (MATRICARDE FALLEIRO, 2009).

2.2.3 Efeitos combinados dos diferentes parâmetros operacionais

Recentemente, Siitsman e Oja (2015) reportaram um levantamento de artigos publicados na literatura desde 1972 que aplicaram a técnica do DSC para medir dados de equilíbrio líquido-vapor e/ou dados de pressão de vapor de diferentes classes de compostos. Os autores observaram que antes do método ser padronizado pela ASTM E1782-96 (ASTM, 1996), os estudos eram dirigidos para determinar as melhores condições de análise para obtenção de resultados confiáveis. Após a normatização, os estudos concentraram-se na extensão do método para aplicações específicas, sendo que

o método padronizado raramente tem sido aplicado em sua totalidade, existindo a priori uma preocupação em relação ao desenvolvimento da própria técnica, ou seja, a melhor combinação de condições operacionais de análise que produzirá resultados de elevada acurácia para uma aplicação escolhida.

A Tabela 2.3 apresenta uma visão geral do uso do DSC na literatura, conforme o levantamento de Siitsman e Oja, (2015), que aponta que o método padronizado é útil como ponto de partida para otimizar os parâmetros da análise, como a configuração do cadinho, o diâmetro do *pinhole*, a taxa de aquecimento, a quantidade de amostra e a faixa de pressão de trabalho. Vale lembrar que o método ASTM E1782-14 (ASTM, 2014a) sugere uma faixa de pressão de 0,2 a 2000 kPa, taxa de aquecimento de 5 K/min, quantidade de amostra de 1 – 5 mg e tamanho do *pinhole* de até 0,350 mm. De fato, essa modificação da faixa de pressão associada ao *pinhole* de tamanho maior foi baseada nos estudos de Brozena (2013) que mediu a pressão de vapor de 1-octanol utilizando *pinholes* de até 0,350 mm de diâmetro, seguindo o trabalho iniciado por Butrow e Seyler (2003).

Tabela 2. 2 Visão geral do uso de DSC na literatura para medições de pressão de vapor. O método foi padronizado em 1996. Adaptado de SIITSMAN E OJA (2015).

Referência/ Ano	Material de teste	Taxa de aquecimento (K/min)	Faixa de pressão (kPa)	Diâmetro <i>dopinhole</i> (mm)	Notas (N) e Performance (P)
Morie et al. (1972)	5 compostos puros (hexano, clorobenzeno, propionato de etila, octanol, nitrobenzeno)	10	2,7 – 98	N/A	N: Pó de carborundum adicionado como um material inerte para reduzir o sobreaquecimento e para aumentar a área de superfície da amostra. P: Desvio absoluto em relação à literatura foi de 1,2 K. Desvio médio relativo na entalpia de vaporização foi de 8,5 %.
Seyler (1976)	2 compostos puros (água, álcool isopropílico)	10 – 20	0,013 – 1333	≤ 0,800	N: Parâmetros ideais recomendados para técnicas de TGA e DSC. Amostras de 1 – 15 µl são aconselhados. Amostras pequenas e taxas de aquecimento muito lentas influenciam na precisão das medições devido à pré-vaporização da amostra (anterior ao ponto de ebulição). As quantidades de amostra que são demasiadamente grandes resultam em super-aquecimento e auto-arrefecimento parcial. P: Desvio relativo das temperaturas de ebulição em relação à literatura foi de 2,6 %.
Tilinski e Puderbach (1989)	7 compostos puros (tolueno, ácido isopalmítico, ácido benzóico, ftalato de dibutila, fragrâncias, ácido esteárico)	10 – 20	-0,1	0,700+ esfera de 1,6 mm	N: Uma modificação usando um tamanho grande de <i>pinhole</i> com uma esfera de metal sobre o <i>pinhole</i> foi sugerida. Amostras pequenas ou baixas taxas de aquecimento podem causar a pré-vaporização anterior ao ponto de ebulição. Uma grande quantidade de amostra resulta em superaquecimento. Um material inerte tal como carboneto de silício deve ser adicionado. A faixa de pressão adequada de 0,1 – 7000 kPa e temperaturas entre 243 e 873 K foram sugeridas. P: A precisão da medição foi ± 1K.
Wiedemann (1991)	2 compostos puros (etanol e ácido benzoico)	5	100 – 3000	0,1	N: Foi determinado efeito exotérmico a 3 MPa. Este efeito foi descrito como a oxidação do alumínio. ^a P: Não avaliado.
Perrenot et al. (1992)	Água	5	100 – 1890	0,030 ou 0,050	N: Ver o comentário no rodapé da tabela. ^a P: Não avaliado.
Contreras et al. (1993)	3 compostos puros (propileno glicol, palmitato de isopropila, glicerina)	5, 10, 15	0,67 – 3,23	0,4	N: Um <i>pinhole</i> de 0,4 mm é adequado para ser usado com taxas de aquecimento mais altas. P: Não avaliado.

Tabela 2.2 – Continuação

Referência/ Ano	Material de teste	Taxa de aquecimento (K/min)	Faixa de pressão (kPa)	Diâmetro do <i>pinhole</i> (mm)	Notas (N) e Performance (P)
Jones e Seyler (1994)	Compostos puros	5 – 10	7 – 2000	0,025 – 0,127	N: Parâmetros de medições práticas recomendadas com base nos estudos do grupo tarefa da ASTM. <i>Pinholes</i> $\geq 0,127$ mm dão resultados aceitáveis quando a taxa de aquecimento é suficiente para evitar perdas desnecessárias de amostra. A qualidade do <i>pinhole</i> influencia na forma do pico. Quantidade de amostra de 2 – 4 mg. ^a P: Desvio relativo de pressões de vapor da água em relação à valores da literatura foi de 2,4%.
Casserino et al. (1996)	6 compostos puros (decano, dodecano, tetradecano, 1 composto aromaticos, 2 compostos aromáticos bromados)	5	0,67 – 101,3	0,075	N: Foi recomendado para usar uma quantidade de amostra de 2-3 mg abaixo de 2,67 kPa para evitar picos largos. ^a P: Desvio padrão da estimativa de 0,1 – 0,3 K.
Butrow e Seyler (2003)	3 compostos puros (água, DMMP, DIMP ^c)	5	0,2 – 101,3	0,050 – 0,375	N: Extensão da técnica do DSC para faixas de pressão mais amplas. Um aumento do tamanho do orifício com pressões abaixo ou próximo de 5 kPa geram picos mais nítidos, mas também aumenta a pré-vaporização da amostra anterior a ebulição. Propõe-se que a inclinação da linha base seja pelo menos -3 mW/K para otimizar o diâmetro do <i>pinhole</i> como uma função da pressão. ^b P: A precisão do método para a água foi de 1K.
Hazra et al. (2004)	2 misturas multicomponentes (óleo de cravo e eucalipto)	5	5 – 35	0,076 – 0,254	N: As misturas multicomponentes continham um composto dominante. P: Desvio relativo de pressão de vapor foi de 1 – 3 %.
Füglein e Schmölzer (2009)	4 compostos puros (água, ciclo-hexano, éter acético, isopropanol)	10	4,5 - 7000	0,050	P: Não avaliado.
Matricarde Falleiro et al. (2010)	3 misturas binárias (com ácido esteárico, palmítico e linoleico)	15 e 25	6,67	0,250	N: Os pontos de ebulição das misturas com diferentes composições foram medidos a uma pressão constante. P: Desvio padrão de 0,20 K. As incertezas de temperatura e pressão são indicadas.
Akisawa Silva et al. (2011) ^b	4 misturas binárias (6 ésteres etílicos de ácidos graxos)	25	3,99; 5,33 e 9,33	0,250	N: Os pontos de ebulição das misturas com diferentes composições foram medidos a uma pressão constante. P: O desvio absoluto de 0,1 – 1,9K. Incertezas de temperatura e pressão são indicadas

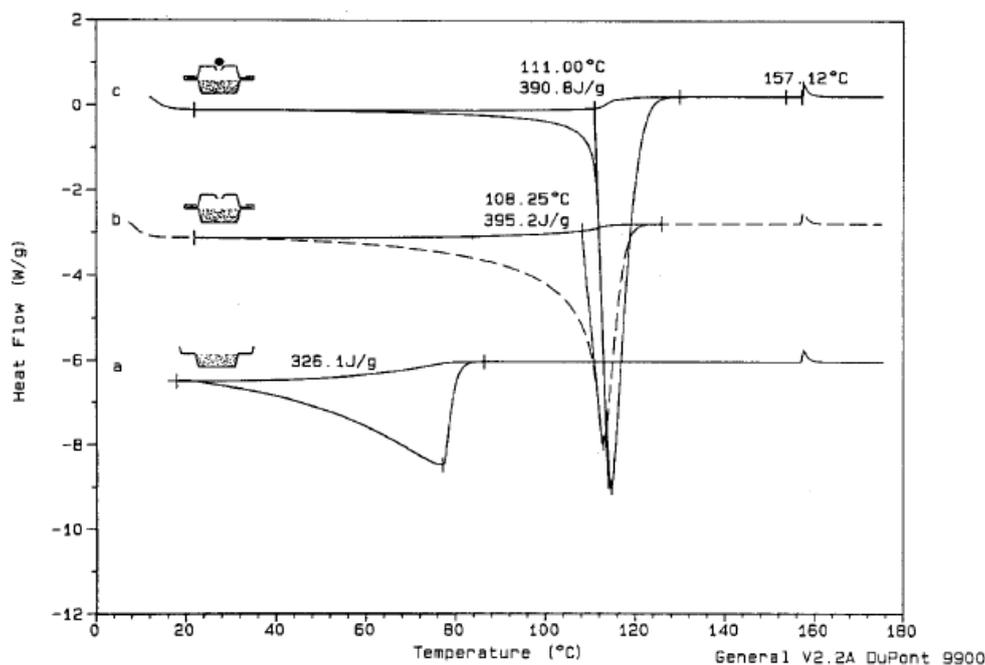
Tabela 2.2 – Continuação

Referência/ Ano	Material de teste	Taxa de aquecimento (K/min)	Faixa de pressão (kPa)	Diâmetro do <i>pinhole</i> (mm)	Notas (N) e Performance (P)
Akisawa Silva et al. (2011) ^a	6 compostos puros (ésteres etílicos selecionados)	25	1,33 - 9,33	0,250	N: Foram determinados os parâmetros ideais (taxa de aquecimento, diâmetro do <i>pinhole</i>) para pressões mais baixas .P: A incerteza de 0,4K, desvio relativo de temperaturas de ebulição para valores da literatura foi inferior a 3,5%. ^b
Matricarde Falleiro et al. (2012)	6 compostos puros (n-tetradecano, 5 ácidos graxos selecionados)	25	1,33 - 9,33	0,8 + esfera de 1,0 mm	N: Pequena esfera sobre um <i>pinhole</i> maior foi combinado com uma taxa de aquecimento mais elevada. P: Desvio padrão de 0,4 K; incertezas para pressões medidas são dadas. A média do desvio absoluto da literatura foi 0,6 – 1,5 K e a média do desvio absoluto da equação Antoine foi 0,3K. ^b
Brozena (2013)	2 compostos puros (água, 1-octanol)	5	0,2 - 101,4	0,075, 0,175, 0,250, 0,350	N: <i>Pinholes</i> de 0,075 – 0,350 mm geram picos endotérmicos mais nítidos a baixas pressões. Os autores rebatem o artigo anterior (BUTROW E SEYLER, 2003) - a inclinação da endoterma de ebulição inicial não é um critério adequado para determinar o tamanho apropriado do <i>pinhole</i> . ^b P: A média a 95% de confiança: 0,54 ± 0,33 K (<i>pinhole</i> de 0,075 mm); 0,49 ± 0,59 K (0,175 mm); 0,36 ± 0,24 K (0,250 mm); 0,42 ± 0,20 K (0,350 mm).
Siitsman et al. (2014)	3 compostos puros (nicotina, anabasina, cotinina)	5	15 - 1000	0,050	N: A quantidade de amostra influencia grandemente na inclinação da linha base endotérmica, especialmente cerca de 15 kPa e mais de 250 kPa. A quantidade de amostra incorreta pode mudar a inclinação e diminuir a precisão da medição. P: O erro da temperatura média absoluta foi de ± 0,4 K, a precisão da medição de pressão foi de 1,8 %. As incertezas com um nível de confiança de 95% para a temperatura e a pressão foram dadas.

^aEstudos foram realizados antes da aprovação da norma ASTM E1782-96 (ASTM, 1996). No entanto, as principais condições de medição relativas a quantidade de amostra, a taxa de aquecimento, ao diâmetro do *pinhole* e faixa de pressão foram as mesmas sugeridas mais tarde pelo método padrão; ^bEstudos que estenderam a norma ASTM E1782 abaixo de 5 kPa com *pinholes* maiores; ^cDMMP – dimethylmethylphosphonate (dimetil metilfosfonato); DIMP – diisopropylmethylphosphonate (metilfosfonato de diisopropilo).

Tilinski e Puderbach (1989) analisaram diferentes configurações de cadinhos, juntamente com diferentes quantidades de amostra (de 5 – 10 mg) e taxas de aquecimento (10 – 20 K/min) para curvas de ebulição de compostos orgânicos. Os autores observaram que a utilização de um cadinho aberto, leva a uma evaporação juntamente com o início do processo de aquecimento, ou seja, ocorre a pré-vaporização da amostra antes do pico do evento térmico real (curva a – Figura 2.4). No caso de um recipiente selado com um *pinhole* de 0,7 mm de diâmetro, ocorre a vaporização de apenas uma parte da amostra (curva b – Figura 2.4). Já com a utilização de um cadinho selado com uma esfera de aço sobre o *pinhole*, que serve como "válvula" de alívio, ocorre a vaporização completa da amostra (curva c – Figura 2.4). Em relação à quantidade de amostra, os autores observaram que pequena quantidade promove a vaporização antes da ebulição; por outro lado, uma quantidade grande de amostra resulta em superaquecimento. O mesmo foi observado em relação às taxas de aquecimento. Quando muito altas, geram pontos de ebulição mais elevados, e quando muito baixas, promovem uma pré vaporização da amostra e pontos de ebulição mais baixos.

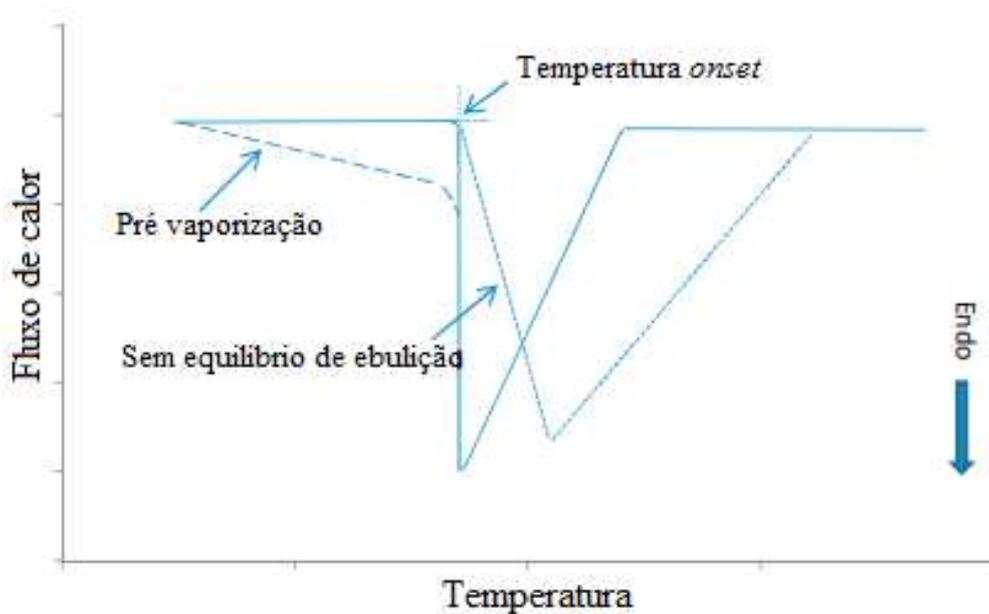
Figura 2. 4 Endotermas geradas pela técnica do DSC para o tolueno. FONTE: TILINSKI E PUDERBACH (1989).



O efeito da pré-vaporização da amostra pode ser visto principalmente pela inclinação da linha base, ou seja, quando a amostra é totalmente vaporizada, o ângulo de

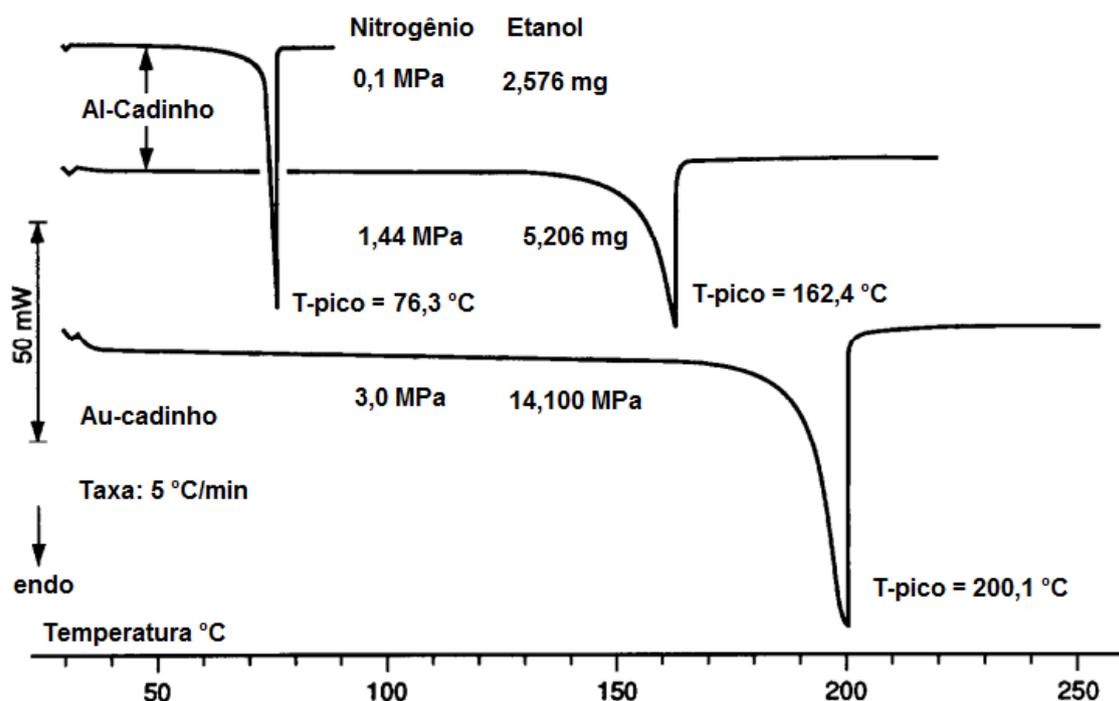
entrada do pico é mais parecido com um ângulo de 90°, já com a pré-vaporização o ângulo é mais inclinado, conforme demonstrado por Brozena (2013), na Figura 2.5.

Figura 2. 5 Efeito da pré vaporização de uma amostra. FONTE: Adaptado de BROZENA (2013).



Wiedemann (1991) investigou a influência de diferentes quantidades de amostra aliada a diferentes pressões na temperatura de pico do etanol. Os experimentos foram realizados com cadinhos de alumínio e ouro com tampas perfuradas (diâmetro do orifício de 0,1 mm), a diferentes pressões (0,1 MPa, 1,44 MPa e 3,0 MPa) e diferentes quantidades de amostra (2 – 14 mg). As endotermas geradas pela técnica do DSC demonstraram que a temperatura de pico é dependente da pressão, sendo que, quanto maior a pressão, maior a temperatura de pico (Figura 2.5). Em adição, o autor notou que sob pressões elevadas é necessária quantidade de amostra de 5 a 10 mg.

Figura 2. 6 Endotermas geradas pela técnica do DSC para o etanol sob diferentes pressões. FONTE: Adaptado de WIEDEMANN (1991).



Contreraset al. (1993) investigaram a influência de três variáveis, taxa de aquecimento, quantidade de amostra foi estabelecido em 4 – 5 μL e diâmetro do orifício de 0,4 mm na tampa do cadinho, na determinação da pressão de vapor de propileno glicol, glicerol e palmitato de isopropilapela técnica do DSC. Os cadinhos utilizados no estudo eram de alumínio (6 mm de diâmetro e cerca de 40 μL de volume), com um orifício na tampa do cadinho de 0,4 mm. Dentre os cuidados, os autores destacam o controle da pressão e a distribuição uniforme da amostra em toda a base interna do cadinho, o que foi conseguido com um volume de 4 a 5 μL de amostra. Amostras maiores vazaram durante o aquecimento através do orifício. Em relação à taxa de aquecimento, foram testados os valores de 5 K/min, 10 K/min e 15 K/min. A taxa de 5 K/min gerou temperaturas de ebulição cerca de 10 K abaixo dos valores gerados para as duas taxas maiores, que diferiram de 2 a 3 K entre si para o palmitato de isopropila, evidenciando a inadequação da taxa de aquecimento de 5 K/min.

Casserino et al. (1996) mediram a pressão de vapor do decano, dodecano e tetradecano a uma taxa de aquecimento de 5 K/min e quantidades de amostra de 2 a 3 mg. Utilizaram cadinhos com furos a *laser*. Os autores comparam os resultados obtidos pela técnica do DSC com resultados da literatura utilizando a técnica da ebuliometria.

Observaram que há três importantes diferenças entre a técnica do DSC e da ebulliometria. O DSC utiliza menos do que 1 mL da amostra, leva menos de 2 horas de tempo de operação e fornece dados de alta precisão em um único conjunto de medições. Já a ebulliometria necessita de 40 ml de amostra e 12 h de tempo de operação para medir dois conjuntos de dados para obter o mesmo erro padrão estimado pelo DSC.

Butrowe Seyler (2003) realizaram testes numa tentativa de estender a faixa da pressão proposta pela ASTM E1782-96 para as análises de temperatura de ebulição pela técnica do DSC. Segundo a norma, o diâmetro do orifício na tampa do cadinho (*pinhole*) deve ser menor que 0,125 mm, sendo de 0,050 mm a 0,070 mm os de melhores resultados para pressões entre 5 kPa e 2000 kPa. De fato, Butrowe Seyler (2003) identificaram que para pressões inferiores a 5 kPa, o orifício tão pequeno gera picos endotérmicos largos. Em estudo recente, Brozena (2013) fez uma investigação sistemática da influência do tamanho do orifício na tampa do cadinho (0,075 mm a 0,350 mm), aliada à pressão do sistema (0,197 kPa a 101,3 kPa), na temperatura de ebulição do 1-octanol. A combinação da menor pressão com o menor orifício gerou a formação de um pico endotérmico largo e um consequente valor de temperatura de ebulição que diferiu em 6,5 K do valor esperado, confirmando as observações de Butrowe Seyler (2003). Da mesma forma, a combinação do orifício de 0,350 mm com a pressão de 40,47 kPa (maior valor analisado nesse caso) gerou um pico endotérmico curto (endoterma curta) e uma temperatura de ebulição 2,5 K maior que o valor esperado. De uma forma geral, a autora concluiu que, conforme a pressão é reduzida, o aumento do tamanho do orifício na tampa do cadinho gera um pico bem definido e estreito, e uma melhor precisão no valor da temperatura de ebulição obtido.

Recentemente, dados de pressão de vapor de ácidos graxos, ésteres graxos e acilglicéris parciais foram determinados utilizando a técnica da calorimetria exploratória diferencial pelo grupo de pesquisa no qual esse projeto está inserido (MATRICARDE FALLEIRO, 2012; MATRICARDE FALLEIRO et al., 2010, 2012, AKISAWA SILVA et al., 2011a, 2011b, DAMACENO, 2014).

Conforme destacado na Tabela 2.2, a técnica do DSC é mais utilizada para medidas de pressões de vapor de compostos puros. No entanto, alguns trabalhos utilizaram essa técnica na determinação da temperatura de ebulição de misturas multicomponentes (com um composto majoritário) (HAZRA et al., 2004; SIITSMAN e

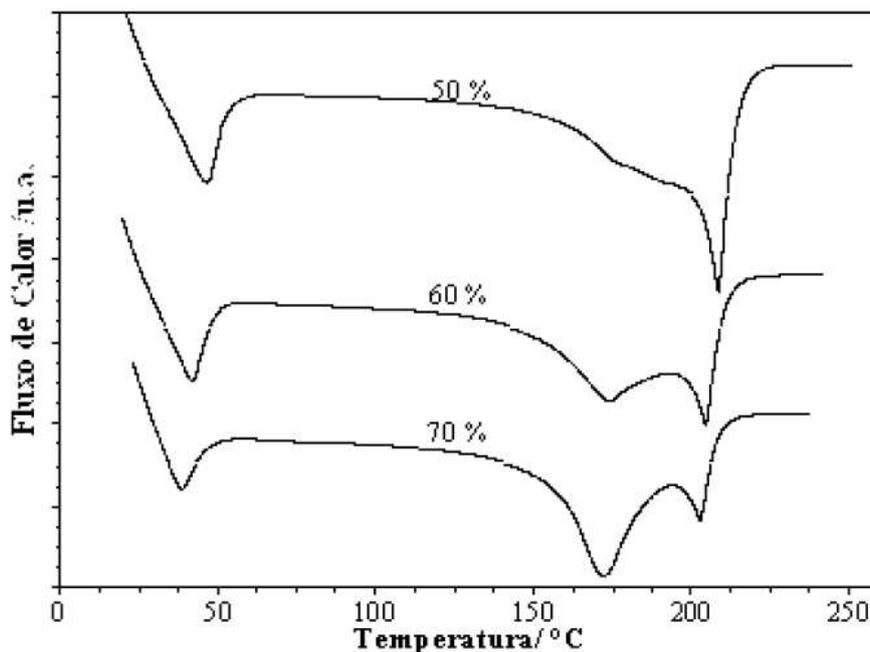
OJA,2015, 2016) ou de misturas binárias (MATRICARDE FALLEIRO et al., 2011; AKISAWA SILVA et al., 2011; CUNICO et al., 2015).Matricarde Falleiro et al. (2010) mediram as temperaturas de ebulição de três sistemas binários graxos: ácido mirístico (C14:0)+ácido palmítico (C16:0), ácido mirístico (C14:0)+ ácido esteárico (C18:0) e ácido palmítico (C16:0)+ ácido esteárico (C18:0). Diferentes massas (2,5 – 5 mg) e duas diferentes taxas de aquecimento foram utilizadas (15 K/min, para sistemas com uma diferença de 2-carbonos ou a 25 K/min, para sistemas com uma diferença de 4-carbonos), e cadinhos com *pinhole* de 0,25 mm.As taxas de 15 e 25 K/minmostraram ser suficientemente rápidas para evitar uma perda de vapor através de um orifício de 0,25 mm de diâmetro, resultando em maior estabilidade.

Akisawa Silva et al. (2011a) mediram a pressão de vapor de seis compostos puros, utilizando duas taxas diferentes de aquecimento, 5 e 25 K/min, dois diâmetros diferentes de *pinhole*, 0,25 e 0,45 mm e quantidades de amostra entre 2 a 5 mg. As melhores condições de operação, com menores desvios, foram as que utilizaram uma taxa de aquecimento de 25K/min com orifício de 0,25 mm de diâmetro. Akisawa Silva et al. (2011b) mediram as temperaturas de ebulição de quatro misturas binárias utilizando das mesmas condições operacionais anteriores.Por sua vez, MatricardeFalleiro et al. (2012) mediram a pressão de vapor de ácidos graxos puros, com algumas modificações nas condições operacionais utilizadas , incluindo o uso de uma pequena esfera de carboneto de tungstênio de 1 mm de diâmetrocolocada sobre o orifício do cadinho, cujo *pinhole*possuidiâmetro de 0,8 mm, o que tornou possível a utilização de uma taxa de aquecimento mais rápida do que a do método padrão, sendo essa taxa de 25 K/min. A presença da esfera de carboneto de tungstênio permite um melhor controle da vaporização da amostra mesmo sob taxas de aquecimento mais rápidas, uma vez que se comporta como uma válvula de alívio, a qual libera a fase vapor gerada de maneira controlada.

Outro fator importante na determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor pela técnica do DSC é a diferença na temperatura de ebulição dos compostos puros da mistura binária para uma dada pressão. De uma forma geral, a literatura mostra que, no caso de misturas mais próximas do comportamento ideal, quando a diferença de temperatura é elevada (acima de $\pm 30^{\circ}\text{C}$) pode ocorrer à vaporização prévia do componente mais volátil, formando um pico ou deformação da endoterma anterior ao

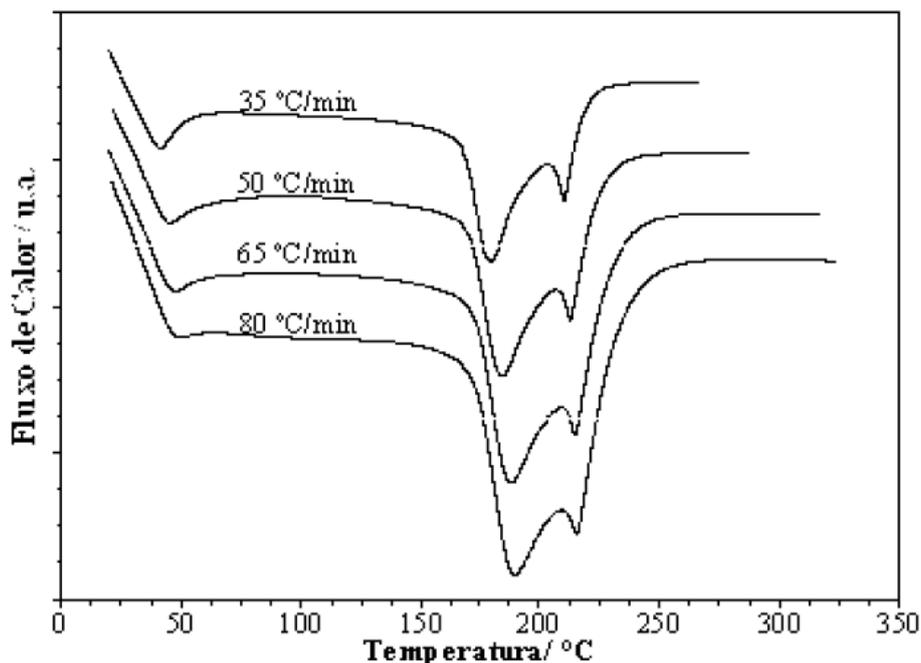
ponto de ebulição. Por outro lado, se essa diferença de temperatura for menor (inferior a 10 °C), a metodologia também passa a ser inviável, uma vez que as curvas térmicas diferenciais ficam sobrepostas, independentemente da composição, gerando assim temperaturas praticamente iguais para cada ponto do diagrama de fases, levando a uma interpretação errônea de não-idealidade do sistema (MATRICARDE FALLEIRO, 2012). A Figura 2.6 (MATRICARDE FALLEIRO, 2012) exemplifica a separação dos componentes durante a vaporização da mistura binária Laurato de etila e ácido mirístico a 2,67 kPa, sendo ela dependente da fração molar. Nesse trabalho, optou-se por utilizar como condição inicial, a condição equimolar da mistura.

Figura 2. 7 Exemplo típico de separação dos componentes durante a vaporização da mistura. Sistema: Laurato de Etila (1) + Ácido Mirístico (2) a 2,67 kPa. FONTE: MATRICARDE FALLEIRO (2012).



Matricarde Falleiro (2012) reporta ainda que esse comportamento independe da taxa de aquecimento utilizada, conforme evidenciado na Figura 2.7.

Figura 2. 8 Separação dos componentes independente da taxa de aquecimento.
Sistema: Laurato de Etila (1) + Ácido Mirístico (2) para $x_1 \approx 0,09$ a 2,67 kPa. FONTE:
MATRICARDE FALLEIRO, 2012.



2.3 Equilíbrio Líquido Vapor (ELV)

A Equação 2.1 corresponde ao critério da isofugacidade das fases em equilíbrio, e é utilizada no cálculo do equilíbrio líquido-vapor de uma ampla variedade de misturas. Para sistemas a baixas e moderadas pressões costuma-se utilizar o coeficiente de fugacidade para expressar as não idealidades da fase vapor e o coeficiente de atividade para não idealidades da fase líquida. Esta abordagem é também conhecida como “*gamma-phi*” (PRAUSNITZ *et al.*, 1999).

$$\phi_i \cdot y_i \cdot P = \gamma_i \cdot x_i \cdot p_i \cdot \phi_i^{sat} \cdot \exp\left[\frac{v_i}{R.T} \cdot (P - p_i)\right] \quad (2.1)$$

onde p_i é a pressão de vapor do composto i , ϕ_i^{sat} é o coeficiente de fugacidade do composto i na saturação, ϕ_i é o coeficiente de fugacidade do composto i na fase vapor, γ_i é o coeficiente de atividade do composto i na fase líquida, v_i é o volume molar do líquido para o composto i , P e T são, respectivamente a pressão e temperatura do sistema. O termo exponencial é o fator de Poynting.

Para sistemas ideais (lei de Raoult) considera-se o fator de Poynting, as fugacidades ϕ_i e ϕ_i^{sat} e o coeficiente de atividade γ_i iguais à unidade (PRAUSNITZ *et al.*, 1999; WALAS, 1985). Para sistemas a baixas pressões, considera-se a lei de Raoult modificada (Equação 2.2), na qual a não-idealidade do sistema está na fase líquida e é expressa pelo coeficiente de atividade γ_i :

$$y_i \cdot P = \gamma_i \cdot x_i \cdot p_i \quad (2.2)$$

Nesse trabalho, a lei de Raoult (Equação 2.2 com $\gamma_i = 1$) e a lei de Raoult modificada (Equação 2.3) foram utilizadas para se calcular a temperatura de ebulição (T_b^{cal}/K) das misturas binárias nas condições estabelecidas. A partir do cálculo flash ponto de bolha (WALAS, 1985). Nesse caso, determina-se a temperatura na qual a primeira bolha de vapor se forma a partir do líquido. Conhecidas a pressão do sistema (P) e a composição da fase líquida, é possível calcular a temperatura (ponto de bolha) que satisfaça a condição abaixo (Equação 2.3), a partir de um método que minimize o erro, de forma a garantir que ele seja menor que ε :

$$\sum_i \left(\frac{\gamma_i \cdot x_i \cdot p_i}{P} \right) - 1 \leq \varepsilon \quad (2.3)$$

A Equação 2.3 também pode ser utilizada para se obter a temperatura de ebulição de um composto puro, uma vez que nesse caso p (pressão de vapor do composto puro) se iguala a P (pressão do sistema).

Na equação acima, os coeficientes de atividade γ_i podem ser determinados utilizando modelos moleculares, NRTL (*Non-Random Two-Liquid*) ou UNIQUAC (*Universal Quasi-Chemical*) (RENON e PRAUSNITZ, 1968; ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975), ou métodos de contribuições de grupo, como o UNIFAC (*UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients*) (FREDENSLUND *et al.* 1975) e as pressões de vapor p_i (kPa) podem ser estimadas pelas equações empíricas, como a equação de Antoine e a equação de Antoine estendida (PLXANT no software *Aspen Plus*®).

A equação de Antoine está representada a seguir:

$$\ln p = A + \frac{B}{T + C} \quad (2.4)$$

onde p é a pressão do vapor do composto puro em kPa, T é a temperatura em K e, A , B e C são constantes específicas para cada composto e ajustadas à dados experimentais.

A equação de Antoine estendida (PLXANT) permite representar faixas de temperatura maiores (desde o ponto triplo até a condição crítica), além de permitir extrapolações mais seguras. Essa equação possui a forma:

$$\ln p = A + \frac{B}{T + C} + D.T + E \ln T + F.T^G \quad (2.5)$$

onde A , B , C , D , E , F e G são os parâmetros ajustáveis a dados experimentais e que estão disponíveis no banco de dados do software *Aspen Plus*®. No Apêndice B Tabela B1 e Anexo 1, Tabela A1.1, estão apresentados, respectivamente os parâmetros das equações de Antoine e de Antoine estendida (PLXANT) para os compostos puros utilizados nesse trabalho de tese. Os parâmetros das equações de Antoine foram obtidos a partir da regressão de dados experimentais da base *Thermo Data Engine 5.0 – Aspen Plus v. 8.4*®.

Os modelos NRTL e UNIQUAC e o método UNIFAC estão brevemente descritos a seguir.

2.3.1 Modelo Non-Random, Two-Liquid (NRTL) de Renon e Prausnitz (1968)

Renon e Prausnitz (1968) desenvolveram a equação NRTL (*Non-Random, Two-Liquid*) baseada no conceito de composição local de Wilson. A equação do modelo NRTL é dada por pela Equação 2.6:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (2.6)$$

onde:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (2.7)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \cdot \ln T + f_{ij} \cdot T \quad (2.8)$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T - 273,15) \quad (2.9)$$

$$\tau_{ii} = 0 \quad (2.10)$$

$$G_{ii} = 1 \quad (2.11)$$

onde a_{ij} , b_{ij} , e_{ij} , e f_{ij} não são simétricos, ou seja, a_{ij} não é necessariamente igual a a_{ji} , e assim por diante. Ressalta-se que os parâmetros d_{ij} , e_{ij} , e_{ji} , f_{ij} e f_{ji} considerados foram iguais a zero, conforme pode ser visto na Tabela A1.2 do Anexo 1.

Os parâmetros de interação binários, τ_{ij} , são ajustáveis aos dados experimentais de equilíbrio. O parâmetro α_{ij} está relacionado a não-randomicidade (ou não-aleatoriedade) da mistura, sendo também regredido a partir de dados experimentais.

Para sistemas fortemente não ideais, o modelo NRTL pode fornecer uma boa representação dos dados experimentais de equilíbrio. A equação NRTL pode ser aplicada para sistemas multicomponentes líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor. O Anexo 1, Tabela A1.2, traz os parâmetros de interação binários do modelo NRTL utilizados nesse trabalho (Equação 2.7), que foram obtidos no software *Aspen Plus*® v.8.4.

2.3.2 Modelo Universal Quasi-Chemical UNIQUAC de Abrams e Prausnitz (1975)

Abrams e Prausnitz (1975) desenvolveram uma equação para moléculas não randômicas e misturas contendo componentes de diferentes tamanhos. Esta extensão foi chamada de Teoria Quasi-química Universal, ou, pelas siglas em inglês, UNIQUAC. Esse modelo para G^E consiste em uma porção combinatorial, que descreve as contribuições entrópicas dos componentes, e uma porção residual, que expressa às forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia de mistura. A parte

combinatorial depende apenas da composição, do tamanho e da forma das moléculas, já que depende apenas das propriedades dos componentes puros. No entanto, a parte residual depende das forças intermoleculares, de onde aparecem os dois parâmetros ajustáveis. A equação do modelo UNIQUAC tem a forma:

$$\ln \gamma_i = \frac{\ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} - q'_i \ln t'_i - q'_i \sum_j \theta_j \tau_{ij}}{t'_j + l_i + q'_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j} \quad (2.12)$$

onde o número de coordenação z (vizinhos dentro de uma região) é igual a 10. As frações de segmentos, Φ_i , e as frações de área, θ_i e θ'_i são dadas por:

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{r_T}; \quad r_T = \sum_k r_k x_k \quad (2.13)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{q_T}; \quad q_T = \sum_k q_k x_k \quad (2.14)$$

$$\theta'_i = \frac{x_i q'_i}{q'_T}; \quad q'_T = \sum_k q'_k x_k \quad (2.15)$$

$$t'_i = \sum_k \theta'_k \tau_{ki} \quad (2.16)$$

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) + 1 - r_i \quad (2.17)$$

Os parâmetros r , q e q' são constantes da estrutura molecular do componente puro i , e dependem do tamanho da molécula e da área superficial externa da mesma. Na formulação original do método, $q = q'$. Para cada binário existem dois parâmetros ajustáveis τ_{ij} , dados por:

$$\tau_{ij} = \exp \left(a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T + d_{ij} T + \frac{e_{ij}}{T^2} \right) \quad (2.18)$$

onde a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} , d_{ij} , e_{ij} não são simétricos, ou seja, a_{ij} não é necessariamente igual a a_{ji} , e assim por diante. Os parâmetros c_{ij} , c_{ji} , d_{ij} , e d_{ji} foram considerados iguais a zero, conforme pode ser visto na Tabela A1.3 do Anexo 1.

O modelo UNIQUAC é aplicável a uma variedade de misturas líquidas não eletrolíticas, contendo componentes polares e não polares, incluindo sistemas com miscibilidade parcial. O Anexo 1, Tabela A1.3, traz os parâmetros de interação binários do modelo UNIQUAC utilizados nesse trabalho (Equação 2.18), que foram obtidos no software *Aspen Plus*® v.8.4.

2.3.3 Método de contribuição de grupos UNIQUAC *Functional-group Activity Coefficients*(UNIFAC) de FREDENSLUND *et al.* (1975)

O Método UNIFAC (UNIQUAC *Functional-group Activity Coefficients*) foi desenvolvido originalmente por FREDENSLUND *et al.* (1975), combinando o modelo UNIQUAC (ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975) com o conceito de solução de grupos (WILSON e DEAL, 1962). Este método preditivo arranja os grupos primeiramente em grupos principais, os quais se subdividem em subgrupos. Nos cálculos considera-se que os parâmetros energéticos entre os grupos principais se estendem aos subgrupos respectivos, o que é uma vantagem, já que um número relativamente pequeno de subgrupos pode ser usado para formar um número muito grande de moléculas.

No método UNIFAC, o coeficiente de atividade é calculado considerando-se uma contribuição entrópica, relacionada à diferença de tamanho e forma das moléculas e uma contribuição residual, devido a interações intermoleculares:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{com}} + \ln \gamma_i^{\text{res}} \quad (2.19)$$

A parte combinatorial é dada por:

$$\ln \gamma_i^{\text{com}} = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} \left[\ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right] \quad (2.20)$$

onde as frações de volume e área são:

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j^{nc} x_j r_j} \quad (2.21)$$

$$\theta_i = \frac{x_i \frac{z}{2} q_i}{\sum_j^{nc} x_j \frac{z}{2} q_j} \quad (2.22)$$

onde nc é o número de componentes na mistura, z é o número de coordenação e é igual a 10, Φ_i e θ_i são, respectivamente, a fração de volume e a fração de superfície da molécula i . O volume e a superfície molecular de van der Waals, r_i e q_i , são obtidos a partir dos parâmetros UNIFAC de volume (R_k) e superfície (Q_k) dos grupos,

$$r_i = \sum_k^{ng} v_{ki} R_k \quad (2.23)$$

$$q_i = \sum_k^{ng} v_{ki} Q_k \quad (2.24)$$

onde v_{ki} é o número de grupos do tipo k na molécula i , e ng é o número de grupos na mistura.

Os parâmetros R_k e Q_k estão disponíveis na forma de tabela para cada subgrupo UNIFAC (FREDENSLUND *et al.*, 1977). O termo residual do método UNIFAC é representado pela parte residual da equação UNIQUAC aplicada a uma mistura de grupos:

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_k^{ng} v_{ki} \left[\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i \right] \quad (2.25)$$

onde Γ_k é o coeficiente de atividade do grupo k na mistura, e Γ_k^i é o coeficiente de atividade do grupo k em uma mistura de grupos correspondentes ao composto puro i . Os parâmetros Γ_k e Γ_k^i são definidos por:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \sum_m^{ng} \theta_m \tau_{mk} - \sum_m^{ng} \left(\frac{\theta_m \tau_{km}}{\sum_n^{ng} \theta_n \tau_{nm}} \right) \right) \quad (2.26)$$

onde:

$$\theta_k = \frac{X_k \frac{z}{2} Q_k}{\sum_m^{ng} X_m \frac{z}{2} Q_m} \quad (2.27)$$

O parâmetro de interação de grupos, τ_{mn} é função da temperatura e a dependência é dada por:

$$\tau_{mn} = \exp\left(\frac{-b_{mn}}{T}\right) \quad (2.28)$$

O parâmetro X_k é a fração molar do grupo k no líquido:

$$X_k = \frac{\sum_j^{ng} v_{kj} x_j}{\sum_j^{ng} \sum_m^{ng} v_{mj} x_j} \quad (2.29)$$

2.4 Planejamento Fatorial

A metodologia do planejamento fatorial é uma ferramenta fundamental na teoria estatística, que fornece informações seguras sobre o processo, minimizando o empirismo que envolve a técnica de tentativa e erro, e tornando possível a otimização de mais de uma resposta ao mesmo tempo (RODRIGUES e IEMMA, 2005). Segundo Balestracci e Blue (2000), noventa por cento do sucesso da realização de experimentos está atribuído ao uso apropriado do planejamento fatorial.

Para Rodrigues e Iemma (2005), "o planejamento experimental, baseado nos fundamentos estatísticos é, sem dúvida alguma, uma ferramenta poderosa para se chegar às condições otimizadas de um processo, desenvolvimento da formulação de produtos

dentro das especificações desejadas ou simplesmente para avaliar efeitos ou impactos que os fatores têm nas respostas desejadas".

A utilização de planejamentos experimentais que estejam embasados em fundamentos estatísticos proporciona aos pesquisadores a obtenção de um número máximo de informações do sistema em estudo, a partir de um número mínimo de experimentos (BARROS NETO et al., 2007).

Experimentos delineados em esquemas fatoriais são aqueles que envolvem combinações entre os níveis de dois ou mais fatores. Se todas as combinações possíveis, entre todos os níveis de cada fator, estão presentes, o esquema fatorial é dito completo (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

Os delineamentos em esquema fatorial 2^k , ocorrem quando se tem k fatores, todos com dois níveis. Já um Delineamento Composto Central que tem pontos axiais assim definidos é dito Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). De modo geral, num DCCR com 2 níveis originais, temos 2^k pontos fatoriais + $2 \times k$ pontos axiais + um número arbitrário de pontos centrais (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

Quando se desenvolve ou se quer melhorar um processo ou a formulação de um produto, é interessante o uso de um procedimento experimental para avaliar os efeitos que as variáveis independentes têm sobre as respostas, procurando-se por métodos científicos que diminuam o número de ensaios e aumentem a precisão dos resultados. Rodrigues e Iemma (2005) discorrem sobre três diferentes caminhos que podem ser adotados para resolução de um problema experimental:

A forma mais tradicional é se avaliar um fator (ou variável) por vez, mantendo-se as outras variáveis fixadas, ou seja, determinar as condições ótimas avaliando separadamente os fatores (*one-at-a-time*). Conforme mostrado na (Figura 2.8a), esse método é bastante ineficiente, já que, na presença de interações entre as variáveis, não encontra a solução ótima para o problema experimental por não explorar completamente o espaço de soluções. Uma segunda opção é a busca do resultado procurado através de uma matriz, onde todas as combinações possíveis entre as variáveis investigadas são consideradas. Este método tem a vantagem de explorar todo o espaço experimental, porém tem a grande desvantagem de necessitar de um número grande de experimentos, o que muitas vezes inviabiliza a sua utilização, sendo muito demorado e de elevado

custo. Além disso, por não ter nenhum ensaio repetido, não se pode calcular nenhum tipo de erro padrão inerente às manipulações experimentais (Figura 2.8b). Já na resolução do problema através de um planejamento estatístico, conhecido como planejamento experimental fatorial, para solução do problema experimental pode ser feita usando um número menor de medidas e explorando todo o espaço experimental, podendo-se calcular o erro experimental, quando há repetições no ponto central, o qual é indispensável para avaliar a reprodutibilidade do processo (Figura 2.8c). É possível, ainda, elaborar um modelo matemático, que se validado estatisticamente pode ser usado para obtenção da superfície de resposta e através desta análise determina-se as condições otimizadas, conhecendo-se a significância estatística das respostas.

Figura 2. 9 Possibilidade de conduzir experimentos para 3 variáveis estudadas. (a) Análise de uma variável por vez, (b) Matriz com todas as combinações possíveis e (c) Delineamento composto central rotacional (DCCR). FONTE: HAALAND (1989), adaptado de RODRIGUES e IEMMA (2005).



Nesse trabalho, foi realizado um estudo sistemático da influência de dois fatores que a literatura indica como importantes para a técnica do DSC: massa de amostra (mg) e taxa de aquecimento (K/min), na precisão da técnica da calorimetria exploratória diferencial (DSC) aplicada à dados de pressão de vapor de compostos saturados puros, utilizando a ferramenta estatística do planejamento fatorial de experimentos ($2^2 + 4$ pontos axiais + 3 pontos centrais). A ferramenta estatística do planejamento fatorial foi escolhida para esse trabalho para análise dos efeitos individuais e combinados desses dois fatores, dentre aqueles discutidos nos itens 2.2.2 e 2.2.3. Ressalta-se que, embora muitos trabalhos na literatura tenham investigado efeitos combinados de parâmetros de configuração da técnica do DSC, essa é a primeira vez que uma ferramenta estatística é utilizada para tal fim.

Capítulo 3

Material e Métodos

Neste capítulo, serão apresentados os reagentes e equipamentos utilizados neste trabalho, além da descrição da metodologia analítica e de análise e tratamento dos dados experimentais utilizada. Este trabalho possui duas etapas experimentais, sendo uma etapa para compostos puros e outra para misturas binárias, contemplando as n-parafinas e os álcoois graxos como compostos selecionados.

3.1 Material

A lista dos reagentes utilizados neste trabalho está apresentada na Tabela 3.1, juntamente com os nomes IUPAC, os números de registro CAS, a pureza em fração mássica, a massa molar (MM em $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), as temperaturas normais de ebulição (T_{nb} , K) e fusão ($T_{fusão}$, K), e os nomes dos fornecedores. Todos os reagentes químicos foram utilizados sem quaisquer purificações adicionais.

Pode haver dois tipos de cadinhos herméticos de alumínio selados a serem utilizados para medir pressões de vapor pela técnica do DSC: um consiste de um cadinho com um *pinhole* (confeccionado a *laser*) na tampa e o outro consiste de um cadinho em cuja tampa é confeccionada manualmente um orifício centralizado de 0,8 mm (*pinhole*) com o auxílio de uma broca, sobre o qual é colocada uma pequena esfera de carboneto de tungstênio de maior diâmetro (MATRICARDE FALLEIRO et al., 2012; FARRITOR e TAO, 1970). Para esse trabalho foi utilizado o segundo tipo de cadinho, ou seja, cadinhos de alumínio selados (tampa e base) com um orifício feito na tampa (volume máximo de 10 μL aproximadamente) fornecidos pela *TA Instruments*.

A partir da desmontagem de uma caneta esferográfica (Bic Cristal[®]), obteve-se a esfera de carboneto de tungstênio de diâmetro igual a 1mm, seguindo trabalhos anteriores (DAMACENO et al., 2014; MATRICARDE FALLEIRO et al., 2012; CUNICO et al., 2015).

Ressalta-se que existe uma limitação experimental para variar a quantidade de amostra (mg) a ser avaliada como variável dependente no planejamento fatorial, dada a capacidade limitada do cadinho. Assim, a seleção da faixa de quantidade de amostra estudada nesse trabalho de tese baseou-se em experiência prática, sendo ela de 3,5 a 5 mg. Grandes quantidades de amostra vazaram quando os cadinhos (base+ tampa) foram selados com o auxílio de uma prensa encapsuladora. Para melhor ilustrar esta limitação, a Figura D1 (vide Apêndice D) mostra a imagem de um cadinho de alumínio da *TA Instruments* como os usados nesse trabalho. Setas foram desenhadas para indicar a extremidade interna na qual a tampa é selada mecanicamente. No cadinho em questão, foi acondicionada uma amostra de 8,07 mg de n-hexadecano, tendo sido atingido pelo líquido essa extremidade. Isso ilustra que essa quantidade de amostra não é adequada, uma vez que transpassa um limite experimental razoável, na qual o excesso de líquido, e o conseqüente, transbordo, são evitados.

Tabela 3. 1 Lista de reagentes.

Reagentes	IUPAC	CAS	Pureza ^a	Fornecedor	MM (g.mol ⁻¹)	T_{nb} (K) ^b	$T_{fusão}$ (K) ^d
Glicerol	Propane-1,2,3-triol	56-81-5	≥ 0,995	Sigma–Aldrich	92,094	563,06 ± 4,26	291,06
Ácido Octanóico	Octanoic acid	124-07-2	≥ 0,99	Sigma–Aldrich	144,21	512,60 ± 0,406	289,66
Monocaprilina	2,3-Dihydroxypropyl octanoate	502-54-5	≥ 0,99	Nu Chek Prep.	218,29	591,39 ^c	328,71 ^e
Tributirina	1,3-Di(butanoyloxy)propan-2-yl butanoate	60-01-5	≥ 0,99	Sigma–Aldrich	302,37	588,44 ± 8,95	198,15
n-Octano	Octane	111-65-9	≥ 0,99	Sigma–Aldrich	114,23	398,79 ± 0,0414	216,41
n-Nonano	Nonane	111-84-2	≥ 0,99	Sigma–Aldrich	128,25	423,79 ± 0,882	219,68
n-Decano	Decane	124-18-5	≥ 0,99	Sigma–Aldrich	142,28	447,27 ± 0,0332	243,53
n-Undecano	Undecane	1120-21-4	≥ 0,99	Sigma–Aldrich	156,31	469,04 ± 0,0831	247,61
n-Dodecano	Dodecane	112-40-3	≥ 0,99	Sigma–Aldrich	170,33	489,44 ± 0,0759	263,6
n-Tridecano	Tridecane	629-50-5	≥ 0,99	Vetec	184,36	508,60 ± 0,0818	267,8
n-Tetradecano	Tetradecane	629-59-4	≥ 0,99	Sigma–Aldrich	198,39	526,69 ± 0,150	279,02
n-Hexadecano	Hexadecane	544-76-3	> 0,99	Sigma–Aldrich	226,45	560,04 ± 0,626	291,33
n-Octadecano	Octadecane	593-45-3	≥ 0,99	Vetec	254,50	589,58 ± 2,49	301,32
1-Nonanol	Nonan-1-ol	143-08-8	≥ 0,98	Sigma–Aldrich	144,25	486,71 ± 5,23	268,1
1-Decanol	Decan-1-ol	112-30-1	≥ 0,99	Sigma–Aldrich	158,28	504,18 ± 0,0759	279,8
1-Undecanol	Undecan-1-ol	112-42-5	≥ 0,99	Sigma–Aldrich	172,31	522,15 ± 1,45	289,76
1-Dodecanol	Dodecan-1-ol	112-53-8	≥ 0,98	Sigma–Aldrich	186,33	537,69 ± 0,0462	297,24
1-Tridecanol	Tridecan-1-ol	112-70-9	≥ 0,99	Sigma–Aldrich	200,36	560,30 ± 62,2	304,4
1-Octadecanol	Octadecan-1-ol	112-92-5	≥ 0,99	Sigma–Aldrich	270,49	523,74 ± 1,54	331,15

^aPureza informada pelo fabricante; ^bTemperatura normal de ebulição e incerteza obtida da base de dados *NIST Thermo Data Engine v.5.0 – Aspen Plus v.8.4®*; ^cCalculada pelo método Marrero e Gani (2001), tal como referido em Damaceno et al. (2014); ^dTemperatura de fusão obtida da base de dados *NIST Thermo Data Engine v.5.0 – Aspen Plus v.8.4®*; ^eCalculada pelo método Marrero e Gani (2001). As estruturas moleculares dos reagentes estão incluídas no Apêndice A.

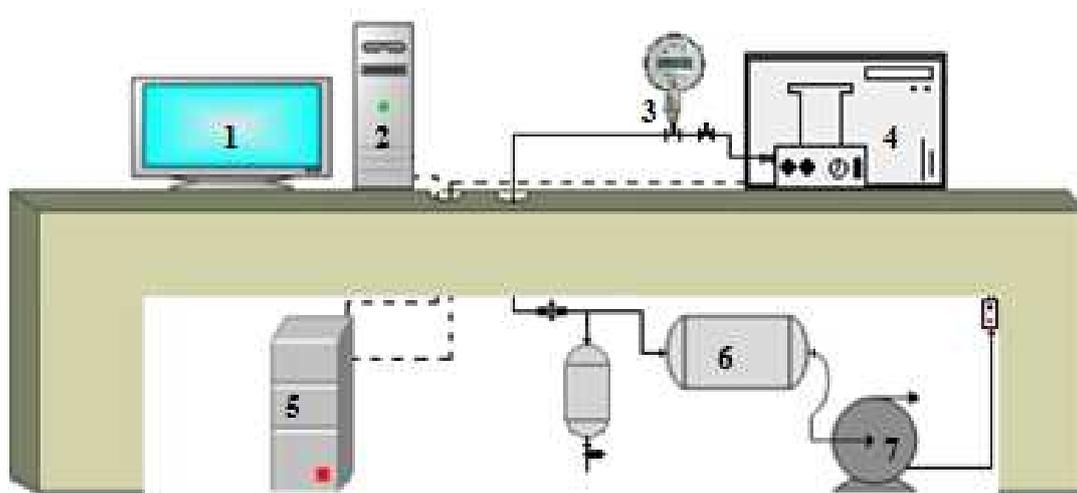
3.2 Equipamentos e utensílios

A lista de equipamentos e utensílios utilizados, definidos conforme a ASTM E1782-14 (ASTM, 2014), adaptado de Matricarde Falleiro (2012), está colocada abaixo:

- Prensa encapsuladora (*TA Instruments*) e sistema de prensagem dos cadinhos (Modelo SN6205 – *TA Instruments*);
- Sistema de perfuração constituído de mandril e broca (Modelo Multi-Micro NEVONI);
- Calorímetro Diferencial Exploratório (DSC – *TA Instruments* Modelo Q20P), constituído de célula de pressão (PDSC), controlador de temperatura e registrador eletrônico;
- Sistema de vácuo acoplado ao DSC, constituído por bomba de alto vácuo (Edwards – Modelo RV5), tanque pulmão, e válvulas;
- Balança micro-analítica (*Thermo Scientific* Modelo Orion Cahn C33) para pesagem das amostras e cadinhos com uma incerteza de 0,0001 mg;
- Balança Radwag (Modelo AS220/C/2) utilizada para preparação das misturas binárias, com uma incerteza de 0,0001 g;
- Chapa de aquecimento com agitação da Tecnal (Modelo TE-0851);
- Computador LG com *Windows XP* (PC) que permite executar os experimentos no DSC e gravar os resultados de cada ensaio experimental;
- Micropipetas Eppendorf de 0,5 – 10 μL e 100 μL .

A Figura 3.1 apresenta o sistema de montagem dos equipamentos de uma forma simplificada.

Figura 3. 1 Esquema do sistema de equipamentos. Legenda: monitor (1), computador (2), manômetro modelo Rüchen RMD com 0,25 % de precisão no fundo de escala (3), PDSC (4), nobreak (5), tanque pulmão (6) e bomba de vácuo (7). FONTE: MATRICARDE FALLEIRO (2012).



3.3 Descrição datécnica do DSC em estudo

A técnica do DSC para determinação da temperatura de ebulição a uma determinada pressão consiste basicamente em se pesar certa quantidade de amostra (em mg) em um cadinho de alumínio, cuja tampa possui um pequeno orifício ou *pinhole* (diâmetro de 0,8 mm), feito manualmente pelo auxílio de uma broca. Em seguida, esse conjunto (cadinho + tampa) é selado por uma prensa encapsuladora e levado para dentro da célula de pressão juntamente com o cadinho de referência (vazio). Então, é colocada uma pequena esfera de carboneto de tungstênio (diâmetro de 1,0 mm) sobre o *pinhole* do cadinho contendo a amostra. A esfera de carboneto de tungstênio foi obtida pela desmontagem de caneta esferográfica (Bic Cristal[®]). Cabe mencionar que foi feita uma seleção cuidadosa dos cadinhos para amostra e referência, de modo que a massa de ambos fosse semelhante, ou seja, com uma diferença entre ambos na primeira casa decimal apenas.

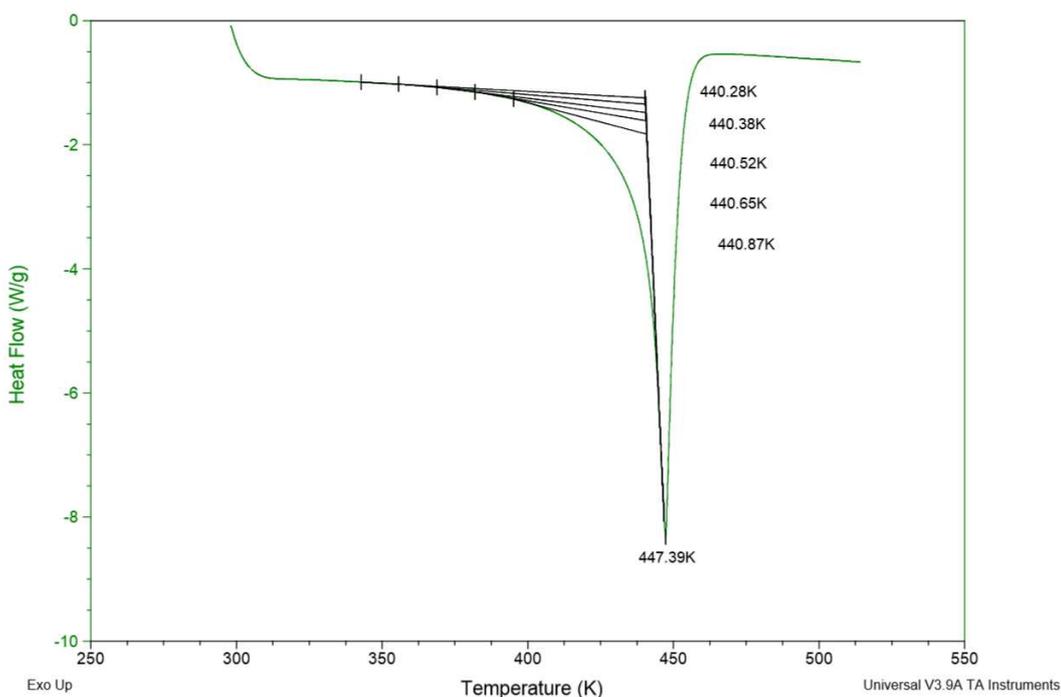
A célula de pressão é fechada e regula-se a pressão desejada por meio do sistema de vácuo. Após 30 minutos de estabilização da pressão do sistema (SIITSMAN et al., 2014) na temperatura ambiente, a rampa de aquecimento é iniciada numa determinada

taxa de aquecimento em K/min, aumentando a temperatura até 600 K ou mais, para que a linha base após o evento térmico seja restabelecida. Finalizando o procedimento, restaura-se a célula de pressão para a condição ambiente, desligando a bomba de vácuo e pressurizando a célula pela válvula de alívio. O Apêndice H traz um manual do procedimento experimental utilizado nesse trabalho.

O registro gráfico da técnica do DSC (Figura 3.2) é expresso em temperatura ($^{\circ}\text{C}$ ou K) ou tempo (min) no eixo das abscissas e em fluxo de calor (mW/mg ou W/g) no eixo das ordenadas. Transições de primeira ordem (endotérmicas ou exotérmicas) são caracterizadas como picos, mesmo que eles possam sobrepujar um ao outro. A área do pico diretamente sob a curva W/g é proporcional à entalpia em J/g envolvida no processo de liberação ou absorção de energia (MATRICARDE FALLEIRO, 2012).

A partir de uma endoterma gerada durante uma corrida experimental, registrada pelo *software* do DSC (fluxo de calor em W/g versus a temperatura em K), a temperatura de ebulição pode ser determinada como sendo a temperatura *onset* extrapolada, que é definida como a interseção das tangentes da linha base com o pico do evento térmico (vide Figura 3.2).

Figura 3. 2 Endoterma obtida para o composto n-hexadecano: temperaturas onset extrapolada geradas variando-se o ponto de tangência na linha base entre 40 % e 70 % da temperatura máxima de pico (T_{peak}).



Nesse trabalho, a temperatura *onset* extrapolada (T_{onset}/K) foi obtida a partir da definição de cinco pontos diferentes, subjetivamente selecionados ao longo da linha base, para definir sua tangente, a fim de analisar a influência da perda de massa (dada pela inclinação da linha base) na temperatura de ebulição. O primeiro ponto foi localizado a 40% do valor da temperatura máxima de pico (T_{peak}/K) da endoterma, e o último a 70% deste, com três pontos intermediários, 47,5%, 55% e 62,5% da T_{peak} (Tabela 3.2 e Figura 3.2). A temperatura máxima de pico (T_{peak}) e a T_{onset} podem ser obtidas usando o *software Thermal Analysis* da *TA Instruments*. Matricarde Falleiro et al. (2010) observaram que a temperatura *onset* extrapolada obtida a partir de diferentes pontos ao longo da linha de base pode ser ligeiramente diferente (até 0,8 K). De fato, o resultado obtido nesse trabalho indica uma pequena variação na T_{onset} (Tabela 3.2). A importância desse procedimento nas endotermas geradas nesse trabalho reside no interesse em se obter o efeito da perda de massa devido à pré-vaporização da amostra na temperatura de ebulição obtida pela técnica do DSC em estudo.

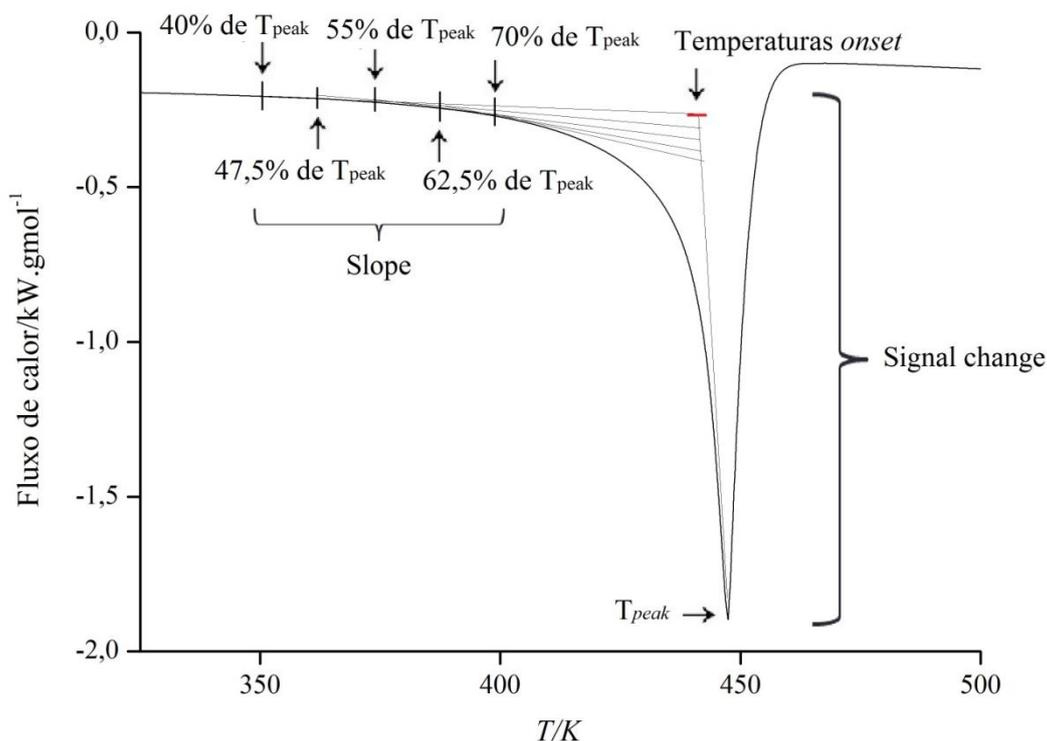
Tabela 3. 2 Temperaturas onset extrapoladas (T_{onset}/K) para n-hexadecano obtidas em cinco pontos da linha base de acordo com as Figuras 3.2 e 3.3.

T_{peak}/K	447,39
	T_{onset}/K
40% de T_{peak}	440,28
47,5% de T_{peak}	440,38
55% de T_{peak}	440,52
62,5% de T_{peak}	440,65
70% de T_{peak}	440,87
Valor médio	440,54
Desvio padrão	0,21

Outras características da endoterma consideradas adequadas para a determinação correta da temperatura *onset* extrapolada são (Figura 3.3): a altura do pico (*signal change* em $W.g^{-1}$) e a inclinação da linha base (*slope* em $W.gmol^{-1}/min$) anterior à ebulição. Uma vez que esses parâmetros podem ser relacionados com a precisão da técnica do DSC, ambos foram analisados nesse trabalho. A altura do pico (*signal change*) é usada para calcular o valor máximo de alteração do sinal entre dois pontos selecionados, e a inclinação da linha base (*slope*) é usada para calcular o declive médio em uma região selecionada da curva. A altura do pico (*signal change*) e a inclinação da linha base (*slope*) também podem ser determinadas pelo *software Thermal Analysis*. A

altura de pico é dependente principalmente da taxa de aquecimento, mas também de outros fatores, tais como a quantidade de amostra, propriedades termofísicas do composto e a sua pureza (HÖHNE et al. 2003). A inclinação da linha base (linha base não-horizontal) e a abertura do ângulo de entrada do pico endotérmico são indicativas da ocorrência de pré-vaporização da amostra anterior à ebulição (BROZENA, 2013).

Figura 3. 3 Endoterma gerada do DSC para n-hexadecano: temperaturas onset extrapoladas obtidas em cinco pontos diferentes ao longo da linha base para definição da tangente (entre 40% e 70% da temperatura máxima de pico, T_{peak}).



3.4 Planejamento experimental para composto puro

Nesse trabalho, foram selecionados os fatores massa da amostra (mg) e taxa de aquecimento (K/min) para a análise estatística, utilizando a ferramenta do planejamento fatorial composto central ($2^2 + 4$ pontos axiais + 3 pontos centrais), sendo estudadas nove combinações diferentes dessas duas variáveis independentes. Ao todo, foram realizados onze experimentos, além de quatro ensaios adicionais (Tabela 3.3), nos quais se variou a taxa de aquecimento da calibração do DSC (vide item 3.5). Cada ensaio foi repetido em triplicata no mínimo, contabilizando-se pelo menos 45 experimentos individuais no total. O composto selecionado para esta etapa do trabalho foi o n-hexadecano, devido a sua estabilidade à temperatura ambiente e ao grande

número de dados experimentais deste no banco de dados *NIST TDE*. A temperatura de ebulição medida (T_b^{exp}/K) para um determinado ensaio foi a média das replicatas e seu respectivo desvio padrão. Esse valor foi então comparado com a temperatura de ebulição calculada (T_b^{cal}/K) para o n-hexadecano na pressão de trabalho, utilizando a Equação 2.4, com os parâmetros reportados no Apêndice B Tabela B1. A variável dependente estudada foi a diferença entre a temperatura de ebulição experimental e a temperatura de ebulição estimada, que deve estar entre $(-1,3 < DIF/K < +1,3)$, para ser considerado adequado, segundo trabalhos anteriores (MATRICARDE FALLEIRO et al., 2012; MATRICARDE FALLEIRO, 2012). As faixas de valores para as variáveis independentes foram assim consideradas:

- (1) Taxa de aquecimento (X_1 , t em K/min): níveis $-\alpha = 5$ K/min e $+\alpha = 30$ K/min;
- (2) Quantidade de amostra (X_2 , m em mg): níveis $-\alpha = 3,5$ mg e $+\alpha = 5$ mg, de acordo com o limite recomendado pelo fabricante para o tipo de cadinho selecionado.

Tabela 3. 3 Planejamento fatorial completo para composto puro n-hexadecano.

	Ensaio	t_{CAL}^a K/min	Variáveis codificadas		Variáveis reais	
			X_1	X_2	$t^b/K/min$	m^c/mg
Planejamento fatorial	1	10	-1	-1	8,6	3,7
	2		1	-1	26,4	3,7
	3		-1	1	8,6	4,8
	4		1	1	26,4	4,8
Pontos axiais	5		-1,41	0	5,0	4,3
	6		+1,41	0	30,0	4,3
	7		0	-1,41	17,5	3,5
	8		0	+1,41	17,5	5,0
Pontos centrais	9		0	0	17,5	4,3
	10		0	0	17,5	4,3
	11		0	0	17,5	4,3
Repetições adicionais	5	5 30	-1,41	0	5,0	4,3
	6	5 30	+1,41	0	30,0	4,3

^a Taxa de aquecimento em K/min usado para realizar a calibração DSC; ^b Taxa de aquecimento em K/min usada para executar o planejamento fatorial; ^c Quantidade de amostra em mg.

Para cada ensaio do planejamento fatorial, uma amostra de n-hexadecano (composto selecionado para esta etapa do trabalho) com quantidade de amostra em mg estabelecida pelo planejamento fatorial foi considerada. A pressão de trabalho foi de 3,47 kPa com $u(P) = 0,07$ kPa, sendo T_b^{cal}/K igual a 444,73 K pela Equação 2.4. Para cada ensaio, também foram obtidas as respostas *signal change* em $kW.gmol^{-1}$ e *slope* em $kW.gmol^{-1}/min$, calculadas para cada ensaio (em triplicata, no mínimo) convertendo o tamanho do pico endotérmico de $W.g^{-1}$ para $kW.gmol^{-1}$ e o *slopede* $W.g^{-1}/min$ para $kW.gmol^{-1}/min$ usando a massa molar do composto em questão (MM do n-hexadecano) em $g.mol^{-1}$ de acordo com a Tabela 3.1.

O *software Statistica (Statsoft, v.5.0)* foi utilizado na análise estatística dos resultados experimentais para a aplicação da metodologia de análise de superfície de resposta. Feita a análise de variância (ANOVA) para as respostas selecionadas, DIF em K, *signal change* (SC) em $kW.gmol^{-1}$ e *slope* (SL) em $kW.gmol^{-1}/min$, foram construídas superfícies de resposta e curvas de contorno utilizando os modelos obtidos para as variáveis estatisticamente significativas, e uma região otimizada para possíveis combinações destas duas variáveis independentes foi alcançada.

Por fim, uma condição selecionada dentro da região otimizada determinada pela metodologia de superfície de resposta foi verificada experimentalmente para o n-hexadecano e outros seis compostos, compreendendo quatro compostos graxos (tributirina, monocaprilina, ácido octanoico e 1-octadecanol), glicerol e n-octadecano. Adicionalmente, esta condição também foi testada em quatro diferentes pressões para n-hexadecano: 10,37 kPa com $u(P) = 0,19$ kPa, 15,17 kPa com $u(P) = 0,19$ kPa, 18,66 kPa com $u(P) = 0,18$ kPa, e 22,39 kPa com $u(P) = 0,23$ kPa, e em misturas binárias de hidrocarbonetos e álcoois conforme descrito adiante. Para a estimativa da temperatura de ebulição esperada para cada composto na pressão de trabalho T_b^{cal}/K , utilizou-se a equação de Antoine (Equação 2.4), cujos parâmetros estão reportados na Tabela B1 do Apêndice B, juntamente com as faixas de temperatura e pressão, e o número de dados experimentais utilizados na regressão dos parâmetros. Para a monocaprilina, as constantes da equação de Antoine foram obtidas de Damaceno et al. (2014). Todas as referências utilizadas na regressão dos dados estão reportadas no rodapé da Tabela B1, do Apêndice B.

3.5 Calibração do DSC

A calibração do DSC foi executada de acordo com as orientações do método padrão da ASTM E967-08 (14) (ASTM, 2014b). O método consiste em aquecer os materiais de calibração a uma taxa controlada, em uma atmosfera controlada através de uma região de transição térmica conhecida. O fluxo de calor para o material de calibração ou a diferença de temperatura entre o material de calibração e uma amostra de referência são monitorados continuamente e registrados.

A transição de fases, que no caso dos padrões selecionados é a fusão, é caracterizada pela absorção de energia pelo espécime, resultando em um pico endotérmico no termograma. Índio e zinco foram os padrões utilizados para calibrar a temperatura, sendo as suas temperaturas de fusão 156,598 °C e 419,527 °C, respectivamente ASTM E967-08/14 (ASTM, 2014b).

A calibração da linha base (Figura 1 do Apêndice H) é definida como a curva entre a temperatura inicial e a temperatura final na região do pico de fusão. Esta linha deve ser o mais horizontal possível e próxima do valor zero, em μV . Este tipo de calibração envolve aquecimento da célula vazia ou com dois cadinhos vazios dentro da célula na faixa de temperatura na qual os experimentos serão realizados. O programa de calibração é usado para calcular os valores de inclinação e de *offset* necessários para alinhar a linha base e zerar o sinal do fluxo de calor, respectivamente. O procedimento de calibração da faixa de temperatura é essencialmente baseado na determinação da temperatura onset (tópico 3.3) envolvendo substâncias padrões o mais próximo possível da temperatura na qual irá ocorrer o evento térmico do experimento (MATRICARDE FALLEIRO, 2012).

Para fins práticos, a calibração da linha base, constante de célula e temperatura foram feitas a pressão atmosférica com taxa de aquecimento fixada em 10 K/min para todos os experimentos do planejamento fatorial completo (Tabela 3.3). Sendo assim, a taxa de aquecimento usada na calibração do DSC ($t_{\text{CAL}}/\text{K}/\text{min}$) foi diferente de todos os cinco níveis de taxas de aquecimento ($t/\text{K}/\text{min}$) utilizados nos ensaios experimentais (5, 8,6, 17,5, 26,4 e 30 K/min).

Repetições adicionais foram feitas para os ensaios 5 (taxa de aquecimento de 5 K/min, X_1 em $-\alpha$) e 6 (taxa de aquecimento de 30 K/min, X_1 em $+\alpha$) depois de realizar a calibração do DSC com taxas de aquecimento de 5 K/min e 30 K/min. Os resultados das médias desses ensaios foram comparados por meio do teste t (MURRAY, 2005). Essa preocupação se deve à característica da ferramenta estatística utilizada, na qual o efeito da variável independente taxa de aquecimento (X_1) é o conjunto de todos os efeitos causados por sua variação, inclusive o consequente efeito da diferença entre as taxas de aquecimento utilizadas nos ensaios do planejamento fatorial e na calibração do DSC.

Deve-se ressaltar que, para experimentos realizados utilizando a condição otimizada, em termos de taxa de aquecimento e da quantidade de amostra, para tributirina, monocaprilina, ácido octanóico, 1-octadecanol, glicerol, n-octadecano, n-hexadecano (nas diferentes pressões) e também para as misturas binárias de n-parafinas e/ou álcoois, a taxa de aquecimento de 25 K/min foi utilizada para a realização da calibração do DSC.

3.6 Calibração da pressão do manômetro

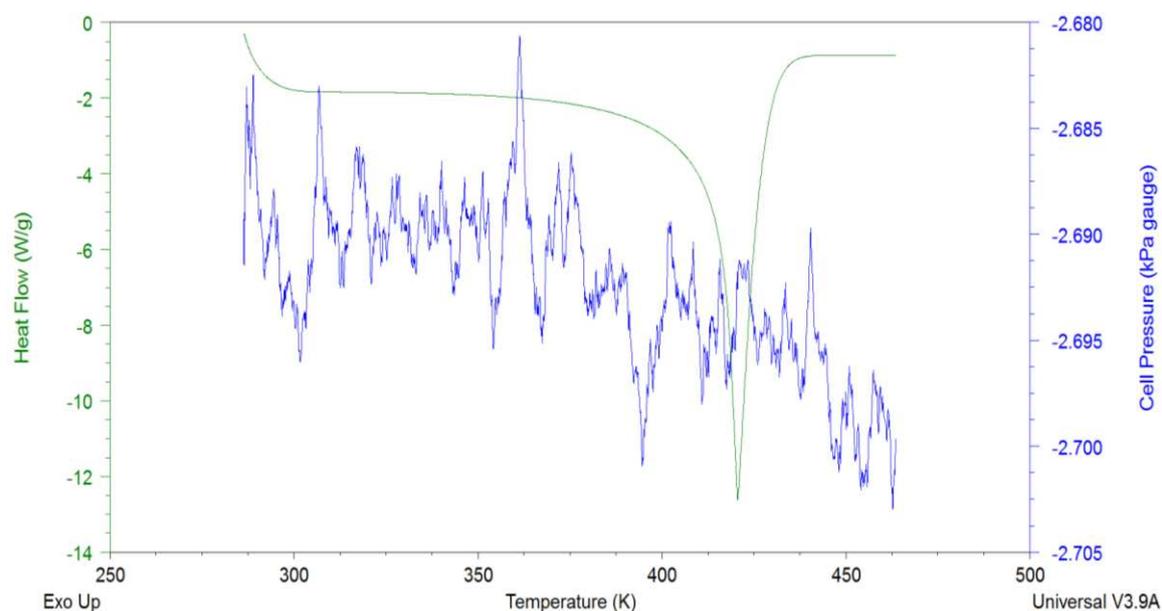
A pressão dada pelo manômetro digital não é a pressão real do sistema. Assim, é necessária uma calibração do manômetro a partir de um componente com vasta soma de dados na literatura para a temperatura de ebulição a diferentes pressões. O composto utilizado nesse trabalho foi o n-tetradecano 99 % m/m (Sigma-Aldrich), o mesmo usado por Matricarde Falleiro (2012) e Damaceno (2014). Para a calibração da pressão do manômetro realizou-se o procedimento padrão para a determinação de pressão de vapor, descrito no item 3.3. A partir do termograma gerado pelo DSC, obteve-se a temperatura *onset* extrapolada, confirmando-se a pressão do sistema calculada através da equação de Antoine (Equação 2.4) utilizando-se os parâmetros apresentados na Tabela B1 do Apêndice B. Para cada pressão utilizada nesse trabalho, foram realizadas várias replicatas ao longo dos dias de trabalho nessa pressão, para se obter um valor médio e sua incerteza. Para cada endoterma, foram selecionados os cinco pontos ao longo da linha base, conforme visto no item 3.3 (Tabela 3.2 e Figura 3.3), para se obter a temperatura *onset* extrapolada, e então, fez-se uma média das T_{onset}/K de cada replicata. Para compostos puros, as medições foram realizadas nas pressões de 3,47 kPa com $u(P) = 0,07$ kPa, 4,97 kPa com $u(P) = 0,12$ kPa, 10,37 kPa com $u(P) = 0,19$ kPa, 15,17 kPa

com $u(P) = 0,19$ kPa, 18,66 kPa com $u(P) = 0,18$ kPa e, por fim, 22,39 kPa com $u(P) = 0,23$ kPa. No caso de misturas, a pressão selecionada foi 4,97 kPa com $u(P) = 0,12$ kPa.

3.7 Transdutor interno da célula de pressão

Através do transdutor interno da célula de pressão do DSC, é possível acompanhar a oscilação de pressão em função da temperatura (tempo) no decorrer de cada ensaio experimental. A Figura 3.4 representa o comportamento obtido para o n-tetradecano, composto utilizado para calibração da pressão, para ilustração da oscilação de pressão em função da temperatura. A Tabela C1 A C10 do Apêndice C mostra a variação máxima distribuída pela oscilação da pressão com a temperatura em K, dentro da incerteza de $\pm 0,0084$ kPa. O desvio obtido foi baixo, demonstrando os cuidados que foram tomados neste trabalho em condições de baixas pressões.

Figura 3. 4 Oscilação da pressão em função da temperatura para o n-tetradecano.



Essa análise foi realizada para todas as pressões utilizadas neste trabalho, obtendo a incerteza experimental da pressão.

3.8 Misturas binárias (n-parafinas e álcoois)

Inicialmente, utilizando o procedimento descrito anteriormente (item 3.3), foram medidas as temperaturas de ebulição experimentais T_b^{exp}/K de 11 compostos puros distintos, sendo 5 n-parafinas (C9 – C13) e 6 álcoois (C8OH – C13OH) (Tabela 3.4).

A partir da equação de Antoine estendida (Equação 2.5), cujos parâmetros estão reportados na Tabela A1.1 do Anexo 1, foram calculadas as temperaturas de ebulição esperadas T_b^{cal}/K na condição de pressão selecionada para essa parte do trabalho, 4,97 kPa com $u(P) = 0,12kPa$ (Tabela 3.4). Selecionou-se essa pressão de trabalho devido à necessidade de uma diferença de pelo menos 40 K da temperatura ambiente para o composto mais volátil na pressão de trabalho, permitindo a formação do pico endotérmico a partir da condição inicial. Sendo assim, a mínima pressão que se conseguiu atingir para esses compostos foi de 4,97 kPa, basendo-se no composto n-nonano (Tabela 3.4).

Os valores de DIF/K foram então calculados (Tabela 3.4) para os compostos puros, validando mais uma vez a condição otimizada para puros, à exceção do 1-tridecanol, cujo valor de DIF foi de -3,26 K. Este alto valor de DIF pode ser consequência de uma estimativa ruim de T_b^{calc}/K , considerando que apenas quarenta valores experimentais para pressão de vapor estão disponíveis no banco de dados de *NIST TDE* para este composto.

Tabela 3. 4 Temperaturas de ebulição experimentais T_b^{exp}/K de 6 álcoois e 5 n-parafinas, a 4,97 kPa com $u(P) = 0,12 kPa$.

Nome	Sigla	T_b^{exp}/K	$u(T_b^{exp}/K)$	T_b^{cal}/K^a	DIF/K
1-Octanol	C8OH	387,08	0,20	385,79	1,29
1-Nonanol	C9OH	401,19	0,42	400,17	1,02
1-Decanol	C10OH	414,08	0,6	413,84	0,24
1-Undecanol	C11OH	426,73	0,22	425,94	0,79
1-Dodecanol	C12OH	439,8	0,39	439,94	-0,14
1-Tridecanol	C13OH	449,42	0,54	452,69	-3,26
n-Nonano	C9	338,97	0,45	337,86	1,11
n-Decano	C10	358,41	0,46	357,75	0,66
n-Undecano	C11	376,75	0,40	376,07	0,68
n-Dodecano	C12	394,61	0,35	393,38	1,23
n-Tridecano	C13	411,04	0,08	409,89	1,15

^aTemperatura de ebulição calculada pela Equação de Antoine estendida (PLXANT) (Vide Equação 2.5), com os parâmetros reportados na Tabela A1.1 do Anexo 1.

A partir desses resultados, construiu-se a Tabela 3.5, na qual aparecem as 17 combinações de misturas binárias estudadas nesse trabalho, compostas por n-parafinas e/ou álcoois graxos saturados, variando-se entre elas a diferença da temperatura de ebulição dos puros entre 7 e 63 K, apontada por Matricarde Falleiro (2012) como um fator relevante na precisão da técnica do DSC em misturas binárias.

Tabela 3. 5 Misturas binárias compostas por n-parafinas e/ou álcoois graxos saturados.

Sistema	Componente 1	Componente 2	$\Delta T_b^{puros}/K^a$	UNIQUAC ^b	NRTL ^b	IDEAL ^c
1	C12	C8OH	7,5	---	X	---
2	C11	C8OH	10,3	X	X	---
3	C9OH	C10OH	12,9	X	X	X
4	C8OH	C9OH	14,1	X	X	X
5	C11	C12	17,9	---	---	X
6 ^e	C12	C13	16,4	---	---	X
7 ^e	C10OH	C12OH	25,7	X	X	X
8	C8OH	C10OH	27,0	X	X	X
9	C13	C12OH	28,8	X	X	---
10	C11	C13	34,3	---	---	X
11	C12	C12OH	45,2	X	X	---
12	C8OH	C12OH	52,7	X	X	---
13	C11	C12OH	63,0	X	X	---
14 ^e	C11OH	C13OH	22,7	---	---	X
15 ^e	C9OH	C11OH	25,5	---	---	X
16 ^{d,e}	C11	C9OH	24,4	---	---	---
17 ^{d,e}	C13	C8OH	24,0	---	---	---

^aDiferença na temperatura de ebulição entre os compostos puros de cada sistema (conforme Tabela 3.4); ^bParâmetros binários disponíveis no software *Aspen Plus* v. 8.4®; ^cMisturas binárias nas quais foram utilizadas a abordagem ideal; ^dMisturas binárias cujos coeficientes de atividades dos compostos foram preditos pelo método UNIFAC; ^eMisturas binárias nas quais variou-se também as frações molares entre 0,1 a 0,9.

Ressalta-se que muitas outras combinações de compostos seriam possíveis de serem analisadas. A seleção das misturas para essa investigação levou em consideração principalmente a possibilidade de se prever a temperatura de ebulição esperada (T_b^{cal}/K) da mistura binária, que deve ser a melhor possível, uma vez que é baseado nessa informação que se calcula DIF/K, mostrando a adequação ou in adequação da técnica do DSC em estudo. Assim, dentre todas as possíveis combinações binárias de compostos, buscou-se no software *Aspen Plus* v. 8.4®, aquelas misturas as quais possuíam parâmetros binários dos modelos moleculares UNIQUAC e/ou NRTL, dando

preferência a essas misturas para compor o banco de estudo. Ademais, foram consideradas misturas binárias ideais e outras tiveram os coeficientes de atividade de seus compostos preditos pelo método de contribuição de grupos UNIFAC.

As temperaturas de ebulição esperadas (T_b^{cal}/K) foram calculadas a partir da Equação 2.3 (cálculo do ponto de bolha) na condição equimolar, utilizando lei de Raoult ou a lei de Raoult modificada, conforme exposto na Tabela 3.5. Em 6 das 17 misturas binárias, variou-se também as frações molares entre 0,1 e 0,9 (Tabela 3.5). São elas: C12 + C13, C10OH + C12OH, C11OH + C13OH, C9OH + C11OH, C11 + C9OH e C8OH + C13. Em duas delas, C11 + C9OH e C8OH + C13, as estimativas de T_b^{cal}/K foram feitas exclusivamente com o método de contribuição de grupos UNIFAC, uma vez que parâmetros dos modelos moleculares NRTL e UNIQUAC não foram encontrados no banco de dados *software Aspen Plus v. 8.4*®.

3.9 Preparação das misturas binárias

Para a preparação das misturas binárias primeiramente foi calculada qual a massa dos dois compostos (m_1 e m_2 em gramas) da mistura para se obter uma fração molar para o composto mais volátil (x_1) igual a 0,5 (condição equimolar). Em 6 delas (sistemas 6, 7, 14-17), as massas dos compostos também foram calculadas para x_1 igual a 0,1, 0,3, 0,7 e 0,9 (Equação 3.1). A massa total de cada sistema foi de aproximadamente 0,2 g, segundo trabalhos anteriores (Cunico et al., 2015). A partir desse cálculo foi possível obter os valores de m_1 e m_2 para pesagem e posterior mistura dos compostos.

$$x_1 = \frac{m_1 / MM_1}{m_1 / MM_1 + m_2 / MM_2} \quad (3.1)$$

onde, x_1 , m_1 e MM_1 são a fração molar, massa (g), massa molar (g/mol) do componente 1, respectivamente. O subíndice 2 refere-se ao composto menos volátil (2).

Foram calculadas as incertezas para cada fração molar estudada, em relação a massa total de cada sistema ($\approx 0,2$ g), a partir de uma análise de propagação de erros. Os valores estão reportados como incerteza padrão na fração molar $u(x)$ no rodapé das Tabelas 4.4 e 4.5.

3.10 Experimentos de equilíbrio líquido-vapor

Partindo da condição equimolar (fração molar de 0,5) sugerida por Matricarde Falleiro (2012), foram medidas as temperaturas de ebulição experimentais (T_b^{exp}/K) de cada mistura binária. Com o valor de T_b^{cal}/K , foi calculado o parâmetro DIF/K em cada caso. De cada endoterma obtida nessa parte do trabalho, também foram retiradas informações a respeito de *signal change* (SC) em kW.gmol⁻¹ e *slope* (SL) em kW.gmol⁻¹/min, para fins de comparação, numa tentativa de mapear as possíveis causas das inadequações encontradas da condição otimizada aplicada à misturas binárias.

Posteriormente, foram obtidas as temperaturas de ebulição experimentais (T_b^{exp}/K) nas demais frações molares para 6 misturas binárias selecionadas, conforme Tabela 3.5. Ao todo, foram realizados 40 ensaios com misturas binárias, sendo executadas para cada um deles corridas no DSC em até quintuplicata, quando necessário.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Este capítulo está subdividido em dois itens principais e seus subitens, sendo o item 4.1 referente à compostos puros e o item 4.2 relacionado às misturas binárias.

4.1 Compostos puros

4.1.1 Planejamento fatorial completo com n-hexadecano

Os ensaios foram realizados com o n-hexadecano para diferentes combinações de taxa de aquecimento e massa, dentro das faixas escolhidas para estas duas variáveis: $5,0 \text{ K/min} < t < 30,0 \text{ K/min}$ e $3,5 \text{ mg} < m < 5,0 \text{ mg}$, seguindo um planejamento fatorial completo 2^2 mais a configuração estrela e três pontos centrais, de modo a se obter um modelo quadrático. A Tabela 4.1 apresenta as combinações das taxas de aquecimento e massas estudadas, e os resultados obtidos (valores médios) a $3,47 \text{ kPa}$ com $u(P) = 0,07 \text{ kPa}$ para a diferença (DIF/K) entre a temperatura de ebulição experimental (T_b^{exp}/K) e a temperatura de ebulição calculada (T_b^{calc}/K), *signal change*(SC) em $\text{kW} \cdot \text{gmol}^{-1}$ e *slope* (SL) em $\text{kW} \cdot \text{gmol}^{-1}/\text{min}$, bem como suas respectivas incertezas.

Tabela 4. 1 Planejamento fatorial completo para composto puro n-hexadecano à 3,47 kPa com $u(P) = 0,07$ kPa.

Ensaio	$t_{CAL}/$ K/min ^a	Variáveis codificadas ^b		Variáveis reais		T_b^{exp}/K^e	(DIF/K) ^f	$u(T)/K^g$	Signal change/ kW·gmol ^{-1h}	$u(SC)/$ kW·gmol ⁻¹ⁱ	Slope/ kW·gmol ^{-1/min} ^j	$u(SL)/$ kW·gmol ^{-1/min} ^k	
		X ₁	X ₂	t ^c /K/min	m ^d /mg								
Planejamento fatorial	1		-1	-1	8,6	3,7	425,40	-19,33	1,06	0,65	0,02	-0,0091	0,0007
	2		1	-1	26,4	3,7	442,49	-2,24	0,70	2,4	0,1	-0,036	0,004
	3		-1	1	8,6	4,8	432,97	-11,76	0,78	0,74	0,02	-0,007	0,002
	4		1	1	26,4	4,8	444,06	-0,66	0,32	2,43	0,07	-0,031	0,005
Pontos axiais	5	10	-1,41	0	5,0	4,3	418,74	-25,98	0,34	0,377	0,005	-0,0042	0,0001
	6		+1,41	0	30,0	4,3	445,86	+1,14	0,24	2,81	0,05	-0,036	0,007
	7		0	-1,41	17,5	3,5	438,27	-6,46	0,17	1,51	0,02	-0,023	0,002
	8		0	+1,41	17,5	5,0	441,51	-3,21	0,67	1,71	0,07	-0,018	0,003
Pontos centrais	9		0	0	17,5	4,3	440,97	-3,75	0,50	1,69	0,04	-0,019	0,004
	10		0	0	17,5	4,3	440,75	-3,98	0,57	1,70	0,06	-0,019	0,003
	11		0	0	17,5	4,3	440,19	-4,53	0,71	1,67	0,07	-0,019	0,003
Repetições adicionais	5	5	-1,41	0	5,0	4,3	417,61	-27,12	0,34	0,297	0,004	-0,0003	0,0004
		30					418,64	-26,09	0,80	0,287	0,006	-0,0006	0,0036
	6	5	+1,41	0	30,0	4,3	443,96	-0,77	0,63	2,50	0,09	-0,0007	0,0026
		30					443,58	-1,15	0,77	2,45	0,08	-0,003	0,004

^a Taxa de aquecimento em K/min usado para realizar a calibração DSC; ^b Variáveis codificadas X₁ (taxa de aquecimento em K/min, sendo os níveis $-\alpha = 5$ K/min e $+\alpha = 30$ K/min) e X₂ (quantidade de amostra em mg, sendo os níveis $-\alpha = 3,5$ mg e $+\alpha = 5$ mg); ^c Taxa de aquecimento em K/min usada para executar o planejamento fatorial; ^d Quantidade de amostra em mg; ^e Temperatura de ebulição experimental média de uma triplicata em K; ^f DIF = $(T_b^{exp} - T_b^{cal})$ em K; ^g Incerteza u(t) em K; ^h Valor experimental médio do *signal change* em kW·gmol⁻¹ (calculado a partir do tamanho do pico endotérmico, Fig. 3.3 em W·g⁻¹ convertido em kW·gmol⁻¹ usando MM de n-hexadecano em g·mol⁻¹ vide Tabela 3.1); ⁱ Incerteza padrão u(SC) em kW·gmol⁻¹; ^j Valor experimental médio do *slope* em kW·gmol⁻¹/min (calculado a partir da inclinação da linha base, Fig. 3.3 em W·g⁻¹/min convertido em kW·gmol⁻¹/min usando MW de n-hexadecano em g·mol⁻¹ vide Tabela 3.1); ^k Incerteza padrão u(SL) em kW·gmol⁻¹/min.

Em uma primeira análise, observando-se a Tabela 4.1, nota-se que tanto a taxa de aquecimento quanto a massa apresentaram influência significativa sobre a resposta. Analisando os resultados dois a dois, é possível identificar os efeitos individuais destes dois fatores. Nos experimentos nos quais as variáveis codificadas mudaram de -1 para $+1$, ou seja, nos ensaios 1 e 2 (X_1 variando de -1 para $+1$), ensaios 3 e 4 (X_1 variando de -1 para $+1$), ensaios 1 e 3 (X_2 variando de -1 para $+1$), ensaios 2 e 4 (X_2 variando de -1 para $+1$), ensaios 5 e 6 (X_1 variando de $-\alpha$ para $+\alpha$), e, por fim, ensaios 7 e 8 (X_2 variando de $-\alpha$ para $+\alpha$), DIF/K, que representa a diferença entre as temperaturas de ebulição experimental e estimada para o n-hexadecano à 3,47 kPa com $u(P) = 0,07$ kPa, diminuiu com o aumento da taxa de aquecimento, ou com um aumento na quantidade de amostra. Isso mostra que a precisão da técnica do DSC é uma função das duas variáveis estudadas. Pode-se observar ainda que efeitos combinados também estavam presentes. Valores de DIF diminuíram 8,6 vezes entre os ensaios 1 e 2 (X_1 variando de -1 para $+1$ enquanto X_2 foi mantido a -1) e 17,6 vezes entre os ensaios 3 e 4 (X_1 variando de -1 para $+1$ enquanto X_2 foi mantida a $+1$).

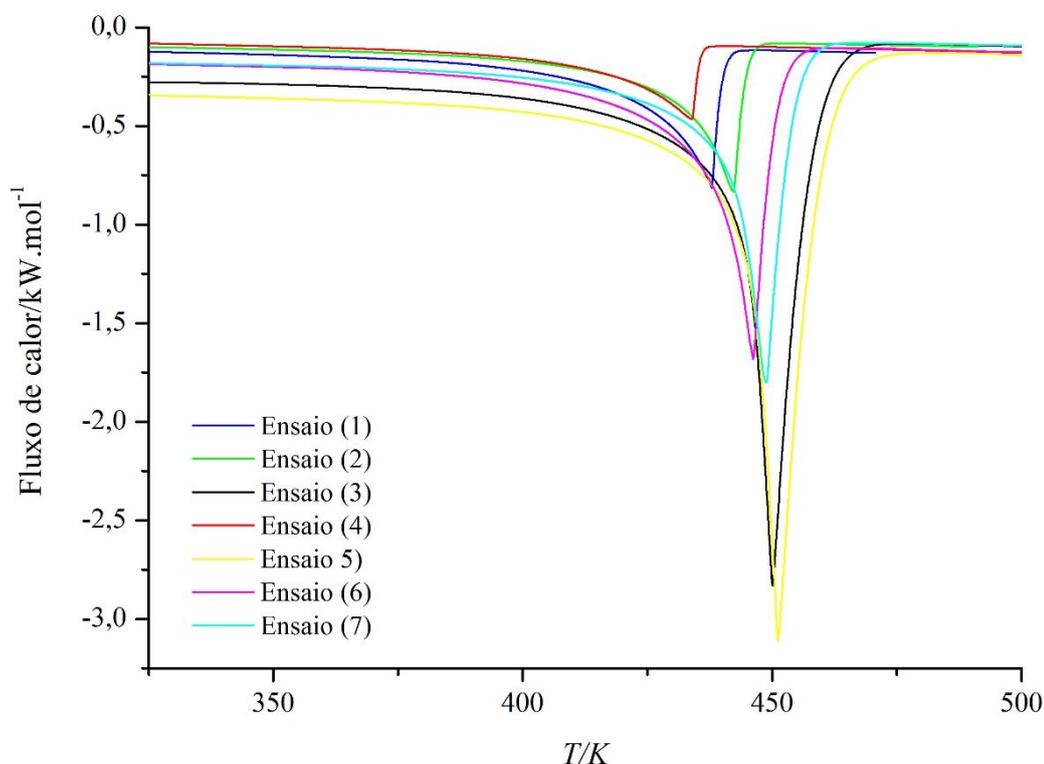
O ensaio 6 (X_1 em $+\alpha$ e X_2 em 0) foi o único com um valor de DIF positivo. O menor desvio absoluto para DIF (0,67 K) foi alcançado no ensaio 4 (X_1 em $+1$ e X_2 em $+1$) e o maior valor (25,99 K) no ensaio de número 5 (X_1 em $-\alpha$ e X_2 em 0), indicando mais uma vez efeitos relevantes das duas variáveis sobre a precisão da técnica do DSC.

Analisando os pontos centrais do planejamento fatorial completo da Tabela 4.1, pode-se observar que os valores de T_b^{exp}/K diferiam apenas 0,78 K (máximo) entre os ensaios 9, 10 e 11, o que é um excelente resultado do ponto de vista estatístico, e revela a qualidade dos dados experimentais obtidos nesse trabalho, reflexo dos cuidados na execução de cada experimento.

A Figura 4.1 apresenta as endotermas selecionadas obtidas para os ensaios 1, 3 – 8. Analisando a Tabela 4.1, pode-se notar que os maiores valores de desvios absolutos para DIF (+11,76 K, +19,33 K e +25,99 K) foram obtidos nos ensaios 1 (X_1 em -1), 3 (X_1 em -1) e 5 (em X_1 em $-\alpha$), respectivamente. Estes ensaios foram os que apresentaram picos endotérmicos mais largos e mais curtos, evidenciando a influência da taxa de aquecimento na forma do pico, e, conseqüentemente, na precisão da técnica do DSC. A partir da Tabela 4.1, nota-se que o ensaio 5 foi executado com uma quantidade de

amostra de 4,3 mg e uma taxa de aquecimento de 5 K/min, enquanto que os ensaios 1 e 3 foram executados com quantidades de amostra de 3,7 mg e 4,8 mg, respectivamente, e a mesma taxa de aquecimento para ambos, de 8,6 K/min. Por outro lado, o ensaio 4 (X_1 em +1 e $DIF = -0,67$ K) não apresentou qualquer deformação no formato do pico. Corroborando com esses fatos, os ensaios 1, 3 e 5 geraram os menores valores de tamanho do pico, ou seja, picos rasos (*signal change*), 0,65, 0,74 e 0,377 kW.gmol⁻¹ e também *deslope*, -0,0091, -0,007 e -0,0042 kW.gmol⁻¹/min, respectivamente, o que pode ser visto na Figura 4.1

Figura 4. 1 Endotermas geradas pelo DSC para os ensaios 1, 3 – 8 para *n*-hexadecano em 3,47 kPA com $u(P) = 0,07$ kPa.



Comparando as endotermas obtidas para os ensaios 5 e 6, (X_1 variando de $-\alpha$ para $+\alpha$ mantendo X_2 em 0), e os ensaios 7 e 8 (X_2 variando de $-\alpha$ para $+\alpha$ mantendo X_1 em 0), é possível observar os efeitos individuais da taxa de aquecimento (X_1) e da quantidade de amostra (X_2) nas características dos picos endotérmicos, respectivamente. De uma forma geral, nota-se que o tamanho da amostra teve uma influência pequena na forma do pico dentro da faixa estudada (3,5 – 5 mg). Por outro lado, o efeito principal da taxa de aquecimento, foi diretamente proporcional na agudeza do pico, ou seja, quanto maior a taxa de aquecimento maior a agudeza do pico. Esse fato fica bastante

evidente comparando-se os ensaios 4 (4,8 mg de amostra) e 5 (4,3 mg de amostra), nos quais existe uma drástica diferença na agudeza do pico. Embora exista uma pequena variação nas massas, a principal diferença entre eles está na taxa de aquecimento: no ensaio 4, foi utilizada uma taxa de aquecimento de 26,4 K/min, enquanto que o ensaio 5 foi realizado com uma taxa de aquecimento de 5,0 K/min.

De uma forma geral, os resultados experimentais do planejamento experimental deixam claro que, independentemente da quantidade de amostra (na faixa de 3,5 mg a 5,0 mg), taxas de aquecimento mais adequadas para a técnica do DSC considerando um cadinho de alumínio selado, com um *pinhole* (diâmetro de 0,8 mm) feito na tampa e uma esfera de carboneto de tungstênio com um diâmetro de 1,0 mm sobre ela, são muito mais elevadas do que o valor recomendado de 5K/min (ASTM E1782, 2014a). Essa observação corrobora com trabalhos anteriores (DAMACENO et al., 2014, MATRICARDEFALLEIRO, 2010, 2011).

Ressalta-se que, a faixa selecionada para esse estudo para as quantidades de amostra (3,5 – 5 mg) evitou o transbordamento do líquido durante a vedação do cadinho com a prensa (veja Figura D1 no Apêndice D). No entanto, maiores quantidades de amostra poderiam compensar o evento da pré-vaporização em baixas taxas de aquecimento (SEYLER, 1976, SIITSMAN e OJA, 2015), gerando picos endotérmicos mais agudos, e conseqüentemente, menores valores de DIF/K do que os obtidos neste trabalho (veja ensaios 1, 3 e 5 na Figura 4.1).

4.1.2 Análise estatística dos resultados experimentais

A análise estatística dos resultados experimentais dados na Tabela 3.3 permitiu formular modelos como funções das variáveis estatisticamente significativas para as respostas de interesse, DIF/K, SC/kW.gmol⁻¹ e SL/kW.gmol⁻¹/min, onde o número de casas decimais dos parâmetros codificados tem base na incerteza dos parâmetros ajustados. As Equações 4.1, 4.2 e 4.3 representam os modelos para DIF/K, SC/kW.gmol⁻¹ e SL/kW.gmol⁻¹/min, respectivamente. A Tabela 4.1 traz a análise de variância (ANOVA) para estas três respostas a 95,0 % de confiança, através da qual, é possível avaliar a qualidade do ajuste dos modelos. Todas as respostas apresentaram coeficientes de correlação (R²) elevados, o que confirma o bom ajuste dos modelos. Em adição, o teste F mostrou que os modelos são preditivos, uma vez que, os valores de F

obtidos são, pelo menos, 4 vezes maiores, do que os valores tabelados (BOX et al., 1978).

$$\text{DIF(K)} = -4,4024 + 8,3284 \cdot X_1 + 1,7217 \cdot X_2 - 4,0537 \cdot X_1^2 - 1,4975 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (4.1)$$

$$\text{SC/kW.gmol}^{-1} = 1,6865 + 0,8621 \cdot X_1 + 0,0492 \cdot X_2 - 0,0574 \cdot X_1^2 - 0,0516 \cdot X_2^2 \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} \text{SL/kW.gmol}^{-1}/\text{min} = & -0,0191 - 0,0119 \cdot X_1 + 0,0018 \cdot X_2 - 0,0006 \cdot X_1^2 - 0,0007 \cdot X_2^2 \\ & + 0,0007 \cdot X_1 \cdot X_2 \end{aligned} \quad (4.3)$$

onde X_1 é a variável codificada para a taxa de aquecimento (K/min) e X_2 é a variável codificada para a quantidade de amostra (mg).

Tabela 4. 2 Análise de variância (ANOVA) para o planejamento fatorial completo descrito na Tabela 4.1 para amostras de n-hexadecano.

	Fonte de variação	SQ ^a	GL ^b	MQ ^c	Teste F
DIF/K	Regressão	686,45	4	171,61	61,51 ^d
	Residual	16,74	6	2,79	
	Total	703,19	10		
	R ²	0,976			
SC/kW.mol⁻¹	Regressão	5,97	4	1,49	1022,29 ^d
	Residual	0,01	6	0,0015	
	Total	5,98	10		
	R ²	0,998			
SL/kW.gmol⁻¹/min	Regressão	0,0012	5	0,0002	215,40 ^e
	Residual	0	5	0	
	Total	0,0012	10		
	R ²	0,995			

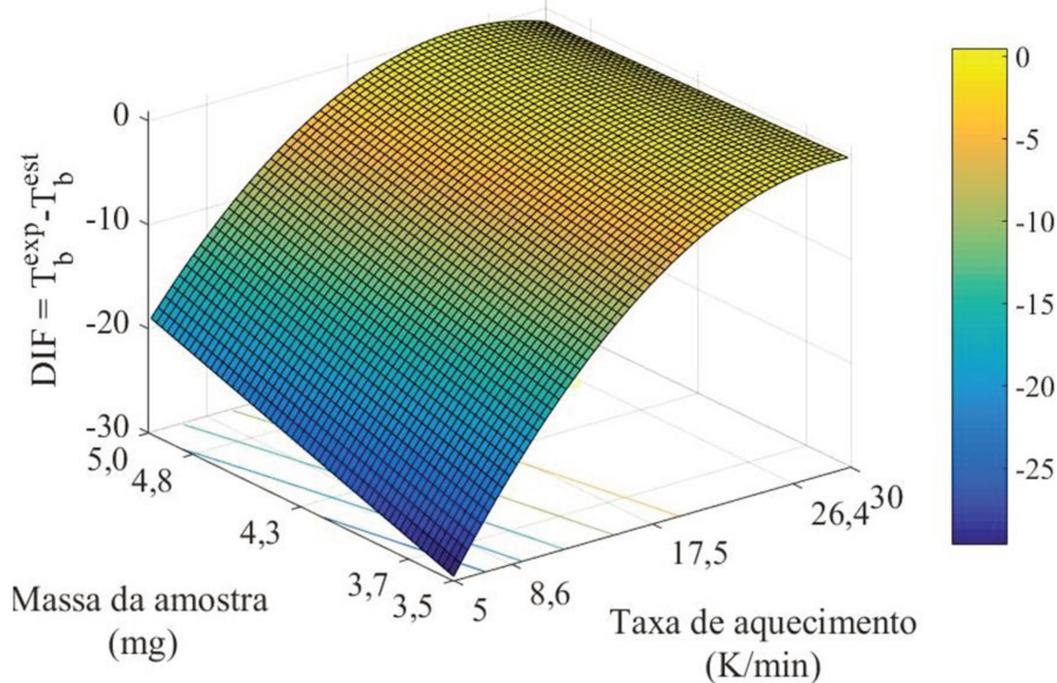
^a Soma dos quadrados; ^b Graus de liberdade; ^c Média quadrática; ^d $F_{0,95; 4,6} = 4,53$; ^e $F_{0,95; 5,5} = 5,05$

Os modelos estatísticos revelaram que o efeito da taxa de aquecimento quadrática foi predominante para todas as respostas. Para DIF/K e SL/kW.gmol⁻¹/min, a interação entre a taxa de aquecimento e quantidade de amostra também foi estatisticamente significativa em 95,0% de confiança.

A partir dos modelos quadráticos apresentados nas Equações 4.1, 4.2 e 4.3, foi possível traçar superfícies de resposta e curvas de contorno que descrevem os efeitos da taxa de aquecimento e quantidade de amostra nas respostas de interesse. A Figura 4.2 revela que, dentro da faixa estudada das variáveis independentes, foi possível obter uma

região otimizada para DIF/K, isto é, uma combinação de condições de taxa de aquecimento e quantidade de amostra que maximizasse a precisão de uma variação da técnica do DSC, tal como considerada neste trabalho. A Figura 4.3 mostra a sobreposição das curvas de contorno para DIF/K em função da taxa de aquecimento/K/min e da quantidade de amostra/mg.

Figura 4. 2 Superfície de resposta e curva de contorno de DIF/K em função da taxa de aquecimento/K/min e quantidade de amostra/mg para o n-hexadecano.



A partir da superfície de resposta (Figura 4.2) e das curvas de contorno de DIF/K em função da taxa de aquecimento e quantidade de amostra, selecionou-se uma condição otimizada dentre as possíveis combinações das variáveis independentes para $DIF = 0$ K, sendo ela taxa de aquecimento = 24,52 K/min e quantidade de amostra = $(4,6 \pm 0,5)$ mg (Figura 4.3).

Na Figura 4.4 pode-se observar que além da sobreposição das curvas de contorno para DIF/K, foi selecionado também $SC/kW.gmol^{-1}$ e $SL/kW.gmol^{-1}/min$ em função da taxa de aquecimento/K/min e da quantidade de amostra/mg, para visualização do efeito dos três fatores.

Figura 4. 3 Sobreposição das curvas de contorno para DIF/K como função da taxa de aquecimento/K/min e quantidade de amostra/mg para amostras de n-hexadecano.

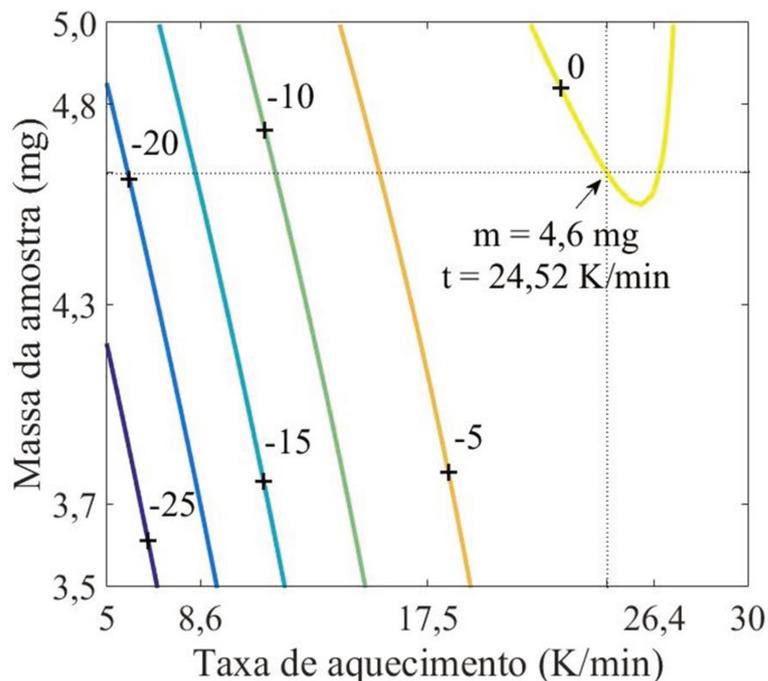
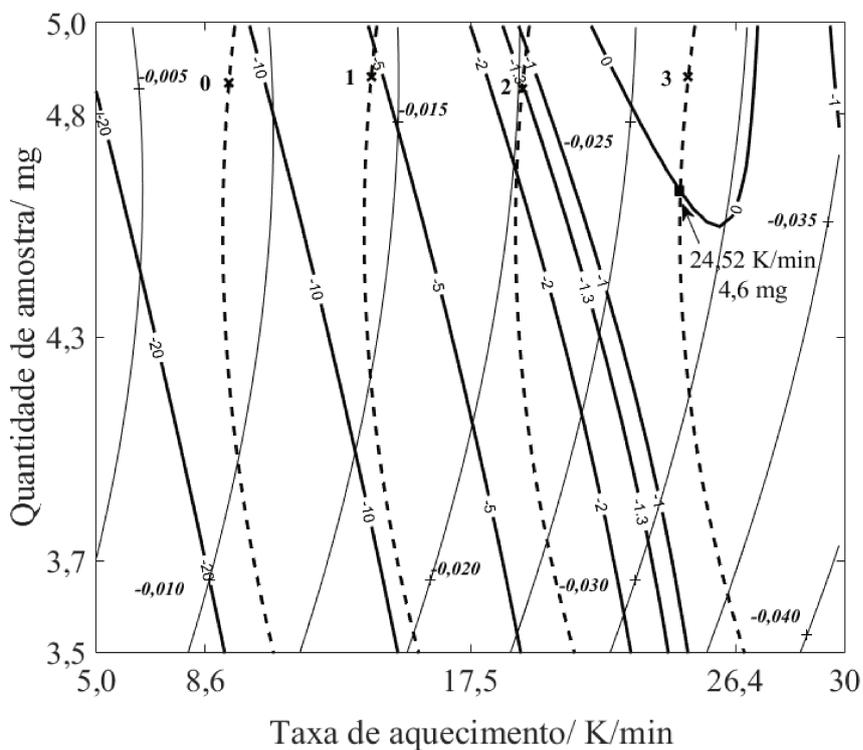


Figura 4. 4 Sobreposição das curvas de contorno para DIF/K (linhas sólidas grossas), $SC/kW.gmol^{-1}$ (linhas tracejadas) e $SL/kW.gmol^{-1}/min$ (linhas sólidas finas) como função da taxa de aquecimento/K/min e quantidade de amostra/mg para amostras de n-hexadecano.



Dentro da região otimizada, na qual DIF é considerada adequada ($-1,3 < \text{DIF}/\text{K} < +1,3$), a quantidade de amostra não mostrou um efeito relevante, e SC e SL assumiram valores não inferiores a $2 \text{ kW}\cdot\text{gmol}^{-1}$ e $-0,02 \text{ kW}\cdot\text{gmol}^{-1}/\text{min}$, respectivamente. De fato, quantidades de amostras de 3,5 mg a 5 mg proporcionariam resultados corretos desde que combinadas com taxa de aquecimento adequada.

4.1.3 Compostos puros: tributirina, monocaprilina, ácido octanóico, 1-octadecanol, glicerol, n-octadecano e n-hexadecano

Para análise adicional, uma condição selecionada em termos de taxa de aquecimento ($24,52 \text{ K}/\text{min}$) e da quantidade de amostra ($4,6 \pm 0,5$) mg dentro da região otimizada (Figura 4.3), foi aplicada para a determinação do ponto de ebulição de seis compostos diferentes, além do n-hexadecano, que compreende quatro compostos graxos (tributirina, monocaprilina, ácido octanóico e 1-octadecanol), glicerol e n-octadecano à $3,47 \text{ kPa}$ com $u(P) = 0,07 \text{ kPa}$. Os valores médios e incertezas padrão para a T_b^{exp}/K , DIF/K , *signal change*, $\text{SC}/\text{kW}\cdot\text{gmol}^{-1}$ e *slope*, $\text{SL}/\text{kW}\cdot\text{gmol}^{-1}/\text{min}$ são dados na Tabela 4.2. A Figura 4.4 mostra as relações linearizadas de pressões de vapor como uma função da temperatura ($\ln p/\text{kPa}$ contra T_b^{-1}/K^{-1}) para os sete compostos descritos no Apêndice B Tabela B1, utilizando os dados da literatura retirados do *NIST ThermoData Engine v. 5.0 – Aspen Plus v. 8.4*®. A lista suplementar de referências está incluída na Tabela G1 do Apêndice G. Para fins de comparação, os dados experimentais obtidos neste trabalho (Tabela 4.2) e linhas correspondentes para equações ajustadas (Equação 2.4), também foram incluídos na Figura 4.4.

Figura 4. 5 Equações linearizadas para pressões de vapor $\ln p/\text{kPa}$ como uma função da temperatura T_b^{-1}/K^{-1} para os compostos selecionados. Este trabalho: ■, glicerol; ▼, ácido octanoico; ▲, monocaprilina; ●, n-hexadecano; ◆, n-octadecano; ►, 1-octadecanol; ◄, tributirina. Literatura: □, glicerol; ∇, ácido octanoico; △, monocaprilina; ○, n-hexadecano; ◇, n-octadecano; >, 1-octadecanol; <, tributirina (Para referências consultar Tabela G1 do Apêndice G)

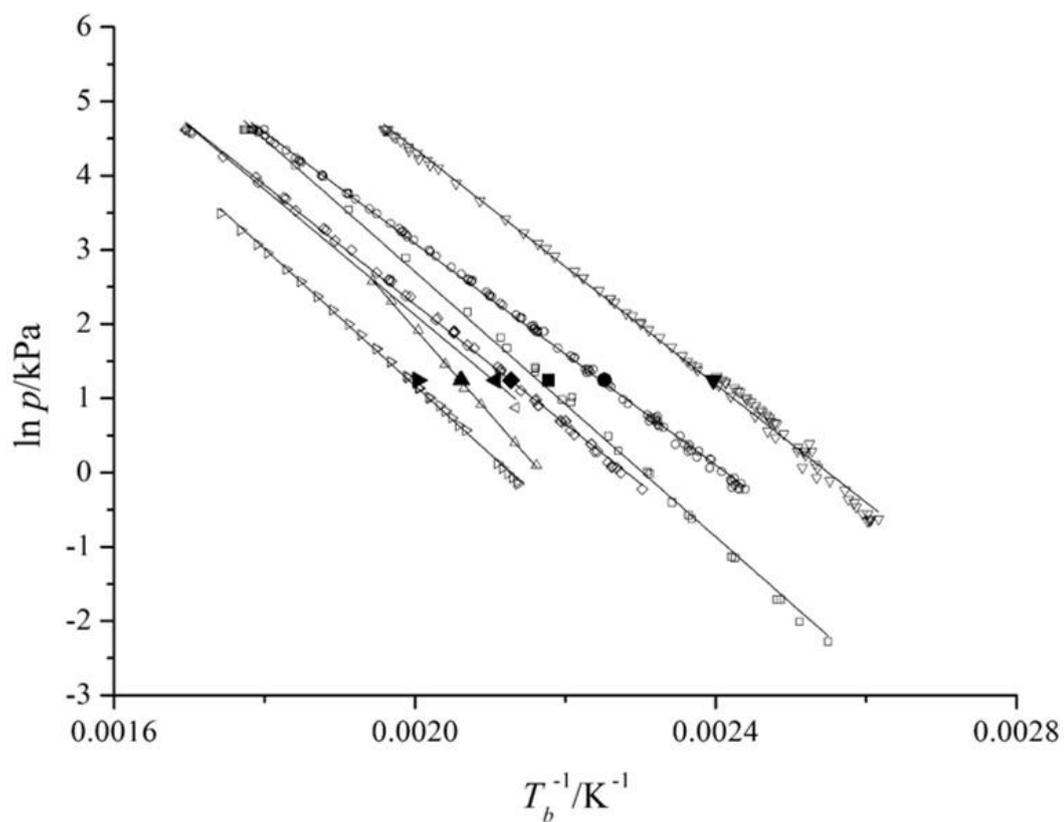


Tabela 4. 3 Pontos de ebulição T_b^{exp}/K , DIF/K , signal change $SC/kW.gmol^{-1}$ e slope $SL/kW.gmol^{-1}/min$ para compostos selecionados a 3,47 kPa com $u(P) = 0,07$ kPa, utilizando uma taxa de aquecimento de 24,52 K/min e quantidade de amostra de $(4,6 \pm 0,5)$ mg, e dados experimentais da literatura (T_b^{lit}/K a P/kPa).

Compostos	T_b^{exp}/K^b	DIF/K^c	$u(T)/K^d$	Signal change [u(SC)]/ $kW.gmol^{-1}e$	Slope [u(SL)]/ $kW.gmol^{-1}/min^f$	Dados da literatura $^gT_b^{lit}/K - P/kPa$
Glicerol	459,28	-0,40	0,15	2,10 [0,08]	-0,01 [0,04]	452,64 – 2,747 [Mokbel et al., 2012], 463 – 3,850 [Yan e Suppes, 2008]
Ácido octanóico	417,19	-0,30	0,44	2,34 [0,09]	-0,02 [0,01]	417,15 – 3,433 [Ambrose e Ghiase, 1987]
Monocaprilina	485,05	-0,38	0,46	1,76[0,05]	-0,002[0,012]	485,63 – 3,60 [Damaceno et al., 2014]
N-hexadecano	444,06	-0,67	0,98	2,39 [0,05]	-0,02[0,01]	443,08 – 3,273 [Morgan e Kobayashi, 1994], 443,99 – 3,620 [Zuiderweg, 1952]
N-octadecano	469,96	0,45	0,46	2,27 [0,02]	-0,011 [0,008]	467,13 – 3,015 [Viton et al., 1996], 473,13 – 3,870 [Morgan e Kobayashi, 1994]
1-Octadecanol	499,04	-2,41	0,43	2,21 [0,03]	-0,003[0,004]	498,7 – 3,132 [Ambrose et al., 1974], 502,34 – 3,585 [Ambrose e Sprake, 1970]
Tributirina	474,55	-3,58	0,45	2,5 [0,1]	-0,0100 [0,0008]	468,65 – 2,3998 [Reychler, 1908], 508,17 – 13,1989 [Timmermans, 1922]

^a taxa de aquecimento em K/min usada para executar os experimentos. A taxa de aquecimento usado para realizar a calibração do DSC foi de 25 K/min; ^b Valor médio do ponto de ebulição experimental de uma triplicata em K; ^c $DIF = (T_b^{exp} - T_b^{cal})$ em K; ^d Incerteza padrão $u(T)$ em K; ^e SC em $kW.gmol^{-1}$ (tamanho do pico endotérmico na Fig. 3.2) e sua incerteza padrão $u(SC)$; ^f SL em $kW.gmol^{-1}/min$ (inclinação da linha basena Fig. 3.2) e sua incerteza padrão $u(SL)$; ^gDados recuperado do *NIST ThermoData Engine v 5.0 - Aspen Plus v. 8.4*®.

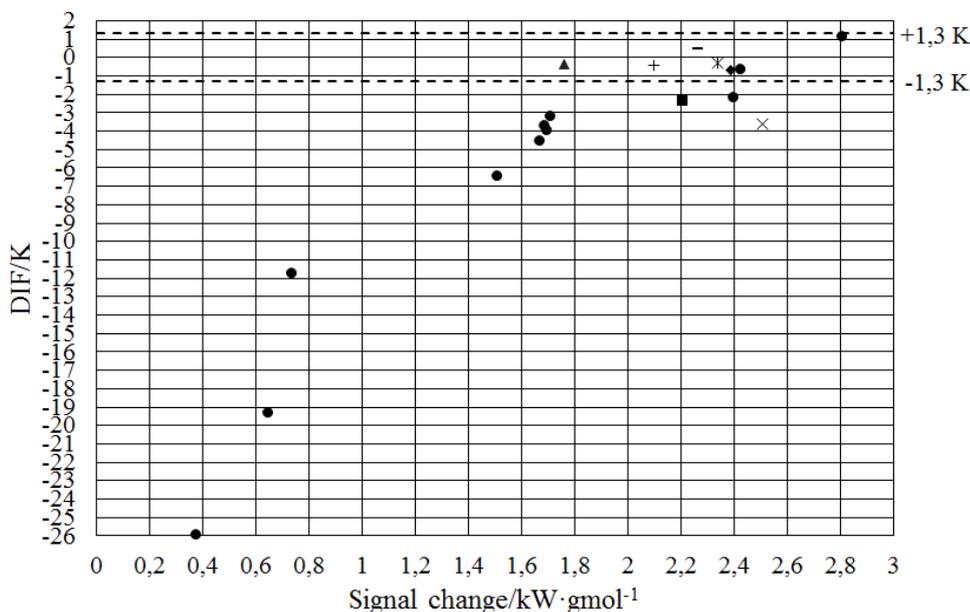
Em geral, os valores experimentais obtidos neste trabalho para T_b^{exp}/K a 3,47 kPa com $u(P) = 0,07$ kPa, utilizando as condições selecionadas dentro da região otimizada (Tabela 4.2) são muito razoáveis, em comparação com pontos de ebulição (T_b^{lit}/K para p/kPa) da literatura dentro do mesmo intervalo de pressão. Ao comparar os valores experimentais de T_b^{exp}/K na Tabela 4.2 e T_b^{calc}/K relatados no Apêndice B Tabela B1, bons resultados foram obtidos para todos os compostos selecionados, menos para o 1-octadecanol ($270,49 \text{ g.gmol}^{-1}$) e a tributirina ($302,37 \text{ g.gmol}^{-1}$) para os quais valores de DIF foram $-2,41 \text{ K}$ e $-3,58 \text{ K}$, respectivamente. Ainda assim, em relação ao T_b^{exp}/K , os desvios calculados foram menores do que $0,8 \%$. No caso da tributirina, este alto valor de DIF pode ser uma consequência de uma estimativa ruim de T_b^{calc}/K , considerando que apenas dezesseis valores experimentais para pressão de vapor estão disponíveis em uma ampla faixa de pressão, isto é, $(2,3998 - 101) \text{ kPa}$. Para o caso do 1-octadecanol, foram encontrados apenas trinta e dois pontos experimentais na faixa de $0,857$ a $32,809 \text{ kPa}$. Esses valores podem ser vistos no Apêndice B, Tabela B.1. No entanto, ainda menos valores experimentais para os compostos estudados estão disponíveis no banco de dados de *NIST TDE*, próximo da faixa de pressão estudada, ou seja, $3,47 \text{ kPa}$: glicerol, 3 pontos experimentais ($2,747 - 4,040 \text{ kPa}$); ácido octanoico, 9 pontos experimentais ($3,120 - 4,141 \text{ kPa}$); n-hexadecano, 11 pontos experimentais ($3,116 - 4 \text{ kPa}$); n-octadecano, 5 pontos experimentais ($3,015 - 4 \text{ kPa}$); 1-octadecanol, 5 pontos experimentais ($3,11 - 4,436 \text{ kPa}$); tributirina, 1 ponto experimental ($2,3998 \text{ kPa}$). A estimativa para a monocaprilina foi feita por Damaceno (2014): 3 pontos experimentais ($3,1 - 4,3 \text{ kPa}$).

As Figuras 4.5 e 4.6 trazem uma sobreposição dos pontos do planejamento fatorial completo para o n-hexadecano e para os demais compostos selecionados. Nelas pode-se observar DIF/K versus $SC/kW.gmol^{-1}$ e $SL/kW.gmol^{-1}/min$, respectivamente.

Observa-se na Figura 4.5, que alguns dos compostos selecionados apresentam valores adequados de DIF/K , ou seja, a temperatura de ebulição experimental desses compostos está dentro da faixa considerada adequada para DIF/K ($+1,3$ até $-1,3 \text{ K}$), exceto o n-octadecanol, a tributirina e grande partados pontos do planejamento fatorial com o n-hexadecano (já esperado). Ainda que alguns dos compostos estudados apresentem valores próximos de $SC/kW.gmol^{-1}$ calculado pelo modelo estatístico, os valores de DIF/K são bastante distintos, saindo da faixa adequada. Pelo modelo

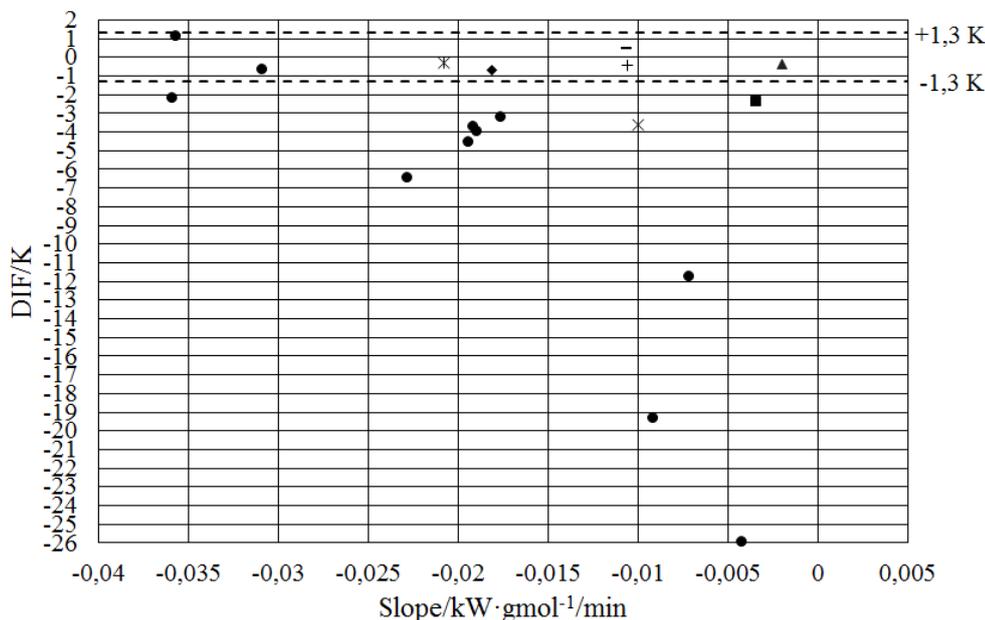
estatístico (Equação 4.2), o valor de SC calculado combinando-se a taxa de aquecimento de 24,52 K/min e quantidade de amostra de 4,6 mg é igual a 2,36 kW.gmol⁻¹, o que é relativamente próximo aos valores experimentais encontrados para os compostos à exceção da grande maioria dos pontos para o n-hexadecano (planejamento) e monocaprilina, que apresentou o menor tamanho de pico em relação ao esperado.

Figura 4. 6 Sobreposição dos pontos do planejamento fatorial completo para o n-hexadecano e para os demais compostos selecionados para DIF/K versus signal change, SC/kW.gmol⁻¹. São eles: ● n-hexadecano (planejamento); ▲ monocaprilina; ■ 1-octadecanol; + glicerol; ◆ n-hexadecano; × tributirina; * ácido octanoico e - n-octadecano.



A Figura 4.6 mostra a relação entre DIF/K e SL/kW.gmol⁻¹/min. Para a condição otimizada, a Equação 4.3 gera um valor de SL = -0,027kW.gmol⁻¹/min. Pode-se observar que houve uma ampla faixa de variação de SL dentro da faixa considerada adequada de DIF. Esses resultados evidenciam que não é possível correlacionar DIF/K para compostos distintos com SC/kW.gmol⁻¹ e SL/kW.gmol⁻¹/min.

Figura 4. 7 Sobreposição dos pontos do planejamento fatorial completo para o *n*-hexadecano e para os demais compostos selecionados para DIF/K versus slope, $SL/kW \cdot gmol^{-1}/min$. São eles: ● *n*-hexadecano (planejamento); ▲ monocaprilina; ■ 1-octadecanol; + glicerol; ◆ *n*-hexadecano; × tributirina; * ácido octanoico e - *n*-octadecano.



Para ilustração da consistência dos resultados obtidos para os demais compostos puros, a Figura 4.7 traz as endotermas obtidas para os ensaios na condição otimizada para os compostos listados na Tabela 4.2, onde todos apresentam picos e linha base bem definidos.

Complementarmente, a condição selecionada na região otimizada (taxa de aquecimento, 24,52 K/min) e quantidade de amostra de $(4,6 \pm 0,5)$ mg, também foi testada em quatro diferentes pressões para o *n*-hexadecano: 10,37 kPa com $u(P) = 0,19$ kPa, 15,17 kPa com $u(P) = 0,19$ kPa, 18,66 kPa com $u(P) = 0,18$ kPa, e 22,39 kPa com $u(P) = 0,23$ kPa. A estas pressões, a Equação (2.4) resultou em 474,93 K, 486,63 K, 493,30 K e 499,34 K para T_b^{calc} para este composto. Os valores experimentais de temperaturas de ebulição, T_b^{exp} , foram 474,05 K com $u(T) = 0,31$ K, 486,81 K com $u(T) = 0,16$ K, 493,60 K com $u(T) = 1,07$ K e 496,42 K e $u(t) = 0,90$ K, respectivamente, e os valores calculados para DIF foram -0,88 K, +0,18 K, +0,30 K e -2,92 K, em conformidade. A partir da literatura, T_b^{lit} , os valores encontrados foram 475,7 K a 10,666 kPa (MYERS e FENSKE, 1955), 488,16 K a 15,824 kPa (CAMIN et al., 1954), 493,13 K a 18,414 kPa (MORGAN E KOBAYASHI, 1994), e 500,5 K a

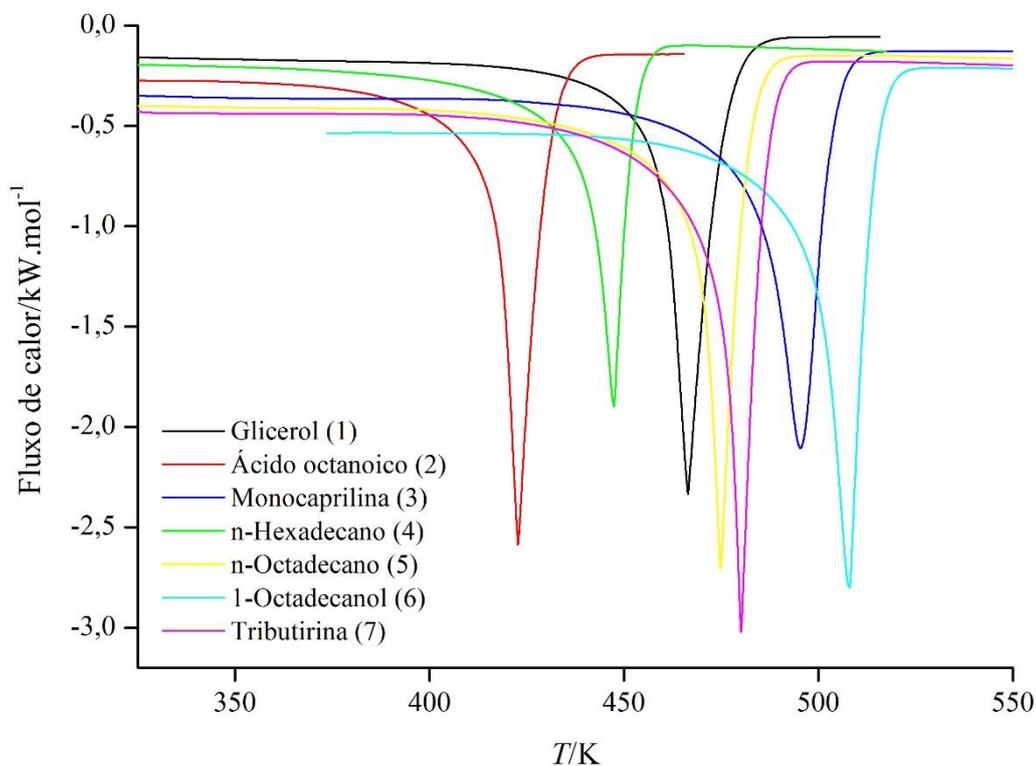
22,8861 kPa (CAMIN et al., 1954), respectivamente, conforme pode ser visto na Tabela 4.3.

Tabela 4. 4 Condição selecionada na região otimizada (taxa de aquecimento, 24,52 K/min) e quantidade de amostra de $(4,6 \pm 0,5)$ mg, em quatro diferentes pressões para o n-hexadecano.

Pressão (kPa)	u (P)	T_b^{exp} (K) ^b	T_b^{calc} (K) ^c	DIF/K ^d	T_b^{lit} (K) ^e	Dados da literatura T_b^{lit}/K (kPa)
10,37	0,19	474,05	474,93	0,43	475,70	MYERS e FENSKE (1955)
15,17	0,19	486,81	486,63	0,18	488,16	CAMIN et al. (1954)
18,66	0,18	493,6	493,30	0,30	493,13	MORGAN E KOBAYASHI (1994)
22,39	0,23	496,42	499,34	-2,92	500,50	CAMIN et al. (1954)

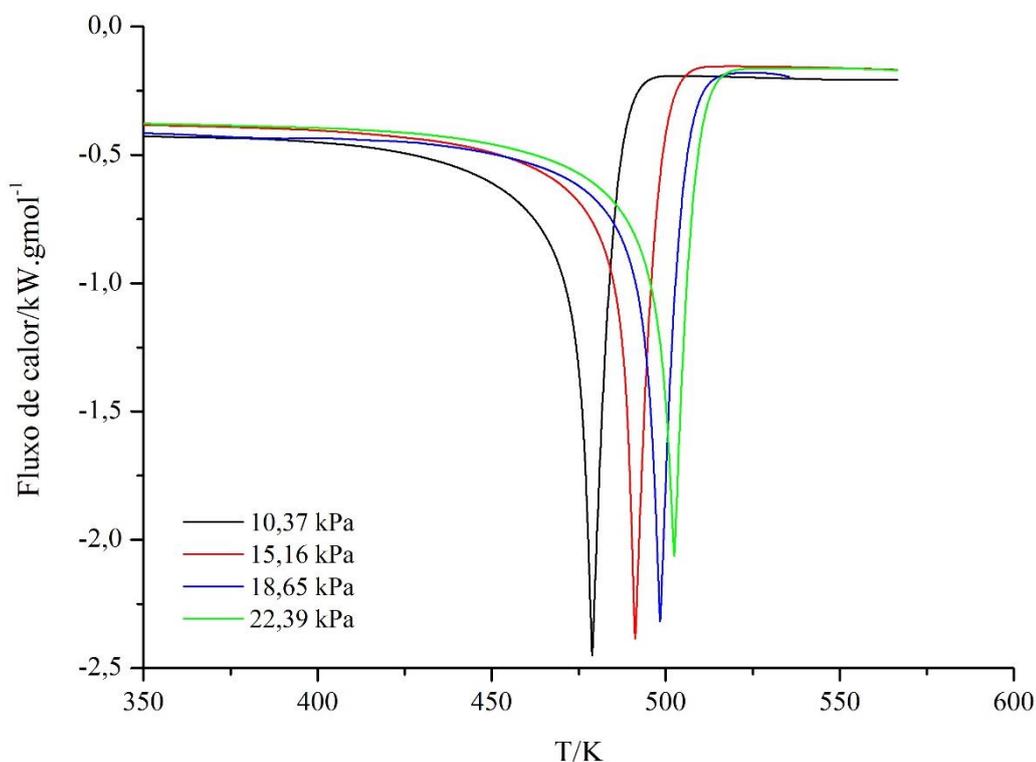
^a taxa de aquecimento em K/min usada para executar os experimentos. A taxa de aquecimento usada para realizar a calibração do DSC foi de 25 K/min; ^b Valor médio da temperatura de ebulição experimental de uma triplicata em K; ^c Temperatura de ebulição calculada pela Equação de Antoine (Vide Equação 2.4), com os parâmetros reportados na Tabela B1 do Apêndice B; ^d DIF = $(T_b^{exp} - T_b^{calc})$ em K; ^e Dados obtidos no NIST ThermoData Engine v 5.0 - Aspen Plus v. 8.4®.

Figura 4. 8 Picos endotérmicos obtidos pela técnica DSC configurado com uma taxa de aquecimento de 24,52 K/min usada para executar os experimentos, uma taxa de aquecimento de 25 K/min usado para a realização de calibração DSC, e um tamanho de amostra de $(4,6 \pm 0,5)$ mg de compostos selecionados.



A partir dos resultados obtidos na Tabela 4.3, pode-se perceber através da Figura 4.8, que a condição testada dentro da região otimizada para taxa de aquecimento e quantidade de amostra obtida neste trabalho ainda é válida até 18,66 kPa com $u(P) = 0,18$ kPa, apesar do fato de nenhum pico disforme ou deterioração da linha base terem sido observados em qualquer um dos picos endotérmicos obtidos. Nenhuma pressão acima de 22,39 kPa foi testada, devido ao elevado valor de DIF/K obtido (-2,92 K) nesse caso. A Figura 4.8 ainda evidencia uma ligeira diminuição na altura de pico ($SC/kW.gmol^{-1}$) com o aumento da pressão.

Figura 4. 9 Quatro diferentes pressões para o n-hexadecano: 10,37 kPa com $u(P) = 0,19$ kPa, 15,17 kPa com $u(P) = 0,19$ kPa, 18,66 kPa com $u(P) = 0,18$ kPa, e 22,39 kPa com $u(P) = 0,23$ kPa, na condição otimizada: taxa de aquecimento, 24,52 K/min e quantidade de amostra, $4,6 \pm 0,5$ mg.



A partir dos resultados obtidos nesse trabalho, pode-se concluir que, a condição otimizada em termos de taxa de aquecimento (24,52 K/min) e quantidade de amostra ($4,6 \pm 0,5$ mg), é válida para diferentes classes de compostos saturados a pressões de até 18,66 kPa com $u(P) = 0,18$ kPa.

4.2 Misturas binárias

A partir da metodologia proposta no tópico anterior para a aplicação da técnica do DSC, aplicou-se as mesmas condições otimizadas para taxa de aquecimento (24,52 K/min) e quantidade de amostra ($4,6 \pm 0,5$) mg para 17 misturas binárias selecionadas (Tabela 3.5), na tentativa de validar a condição otimizada também para misturas, sendo 3 misturas de n-parafinas + n-parafinas, 7 misturas de álcool graxo + álcool graxo e 7 misturas de n-parafinas + álcool graxo.

A Tabela 4.5 apresenta a temperatura de ebulição experimental (T_b^{exp}/K), e seus respectivos desvios (T_b^{exp}), SC em kW.gmol⁻¹ e SL em kW.gmol⁻¹/min para as 17 misturas binárias selecionadas, descritas na Tabela 3.5. As temperaturas de ebulição calculadas (T_b^{calc}/K) pela Equação 2.3 (cálculo do ponto de bolha) utilizando as abordagens ideal ou não-ideal, conforme Tabela 3.5, podem ser vistas na Tabela 4.6.

Assume-se que os valores dos cálculos do ponto de bolha (Equação 2.3), utilizando as abordagens ideal ou não-ideal, conforme Tabela 3.5, são os valores das temperaturas de ebulição calculadas (T_b^{calc}/K) válidas para esse trabalho, utilizadas como base para os cálculos de DIF/K para as misturas binárias estudadas, onde DIF/K deve estar entre (-1,3 < DIF/K < +1,3) para ser considerado adequado.

Em geral, os sistemas apresentaram a formação de apenas um pico endotérmico, como pode ser visto na Figura 4.9. Para a Figura 4.9, foram selecionados os gráficos equivalentes às frações equimolares das misturas para os sistemas 6, 7, 14 e 15, sendo esta a mesma fração equimolar de todos os sistemas apresentados nesta figura ($x_1 \approx 0,5$). Em alguns casos, dentre os 17 sistemas estudados (sistemas 9, 10, 11, 12, 13, 16 e 17), houve a formação de dois picos endotérmicos e/ou picos deformados (esses picos podem ser vistos separadamente no Apêndice F, Figuras F1 a F9), evidenciando a separação dos compostos da mistura, conforme exemplificado nas Figuras 4.10 e 4.11. Nestes casos, não se obteve valores experimentais, não sendo, portanto, possível reportá-los nas Tabelas 4.5 e 4.6.

Tabela 4. 5 Temperatura experimental, T_b^{exp}/K , $u(T_b^{exp})$, $SC/kW.gmol^{-1}$ e $SL/kW.gmol^{-1}/min$, para 17 de misturas binárias.

Sistema	Comp 1	Comp 2	Fração molar (x_1)	T_b^{exp} (K)	$u(T_b^{exp})$	$SL, kW.gmol^{-1}/min$	$u(SL)/kW.gmol^{-1}/min$	SC, kW/gmol	$u(SC)/kW/gmol$
1	C12	C8OH	0,4994	381,99	0,43	-0,0442	0,0537	1,6374	0,4131
2	C11	C8OH	0,5005	372,3	0,49	-0,0307	0,1392	1,0464	0,0213
3	C9OH	C10OH	0,4906	407,5	0,62	-0,0263	0,0156	2,0084	0,6704
4	C8OH	C9OH	0,4946	393,63	0,46	-0,0342	0,0180	2,1704	0,3283
5	C11	C12	0,4974	383,24	0,36	-0,026	0,0186	1,3383	0,3002
6	C12	C13	0,1000	409,31	0,38	-0,0221	0,0122	1,9052	0,7226
			0,3009	405,04	0,35	-0,0257	0,0307	1,6221	0,3845
			0,4972	400,38	0,08	-0,0176	0,0152	1,5008	0,3405
			0,7007	397,94	0,28	-0,0259	0,0110	1,517	0,1706
			0,8923	396,13	0,32	-0,0284	0,0070	1,7953	0,3472
7	C10OH	C12OH	0,1000	439,02	0,09	-0,0176	0,0104	2,2832	0,4511
			0,3007	434,22	0,65	-0,0224	0,0125	1,7419	0,5793
			0,4960	424,27	0,55	-0,0205	0,0042	1,3603	0,2866
			0,7002	416,13	1,52	-0,0261	0,0028	1,304	0,4425
8	C8OH	C10OH	0,4972	397,35	0,26	-0,0437	0,0191	1,2245	0,2602
9	C13	C12OH	0,4972	-	-	-	-	-	-
10	C11	C13	0,4981	-	-	-	-	-	-
11	C12	C12OH	0,4955	-	-	-	-	-	-
12	C8OH	C12OH	0,4998	-	-	-	-	-	-
13	C11	C12OH	0,4999	-	-	-	-	-	-
14	C11OH	C13OH	0,0997	448,85	0,16	-0,0081	0,0042	1,3091	0,1454
			0,3001	442,85	0,56	-0,012	0,0035	1,4519	0,2372
			0,4998	436,42	0,22	-0,014	0,0068	1,2727	0,3061
			0,7007	430,04	0,52	-0,0172	0,0137	1,2886	0,3738
			0,9005	428,33	0,53	-0,014	0,0141	1,7391	0,7119

Tabela 4.5 – Continuação

Sistema	Comp 1	Comp 2	Fração molar (x_1)	T_b^{exp} (K)	$u(T_b^{exp})$	SL, kW.gmol ⁻¹ .min ^{-k}	u(SL)/kW.gmol ⁻¹ .min ^{-k}	SC, kW/gmol	u(SC)/kW/gmol
15	C9OH	C11OH	0,1001	425,73	0,04	-0,0221	0,0072	2,0843	0,1915
			0,2997	420,66	0,28	-0,0248	0,0137	1,7691	0,3364
			0,5008	407,12	0,51	-0,0305	0,0087	1,1896	0,3015
			0,7006	403,12	0,81	-0,0296	0,0117	1,188	0,2602
			0,8979	401,53	0,59	-0,0292	0,0205	1,5885	0,1603
16	C11	C9OH	0,1003	399,49	0,31	-0,0351	0,0139	1,9343	0,2822
			0,3019	398,13	0,37	-0,0544	0,0041	1,2777	0,4517
			0,5002	-	-	-	-	-	-
			0,7008	376,35	0,16	-0,0402	0,0172	0,9862	0,4803
			0,9005	376,81	0,19	-0,0435	0,0355	1,6757	0,5123
17	C13	C8OH	0,1002	410,16	0,45	-0,0199	0,0075	0,007550	0,0838
			0,2999	408,58	0,53	-0,0413	0,0185	0,018477	0,1858
			0,5001	-	-	-	-	-	-
			0,7002	384,07	0,17	-0,0416	0,0165	0,016467	0,1762
			0,8993	386,1	0,23	-0,0365	0,0318	0,031762	0,7391

Incerteza padrão na fração molar $u(x) = 0,0004$.

Tabela 4.6 – Continuação

Sistema	Comp 1	Comp 2	Fração molar (x_1)	T _{bc} al (K) UNIQUAC	DIF/K UNIQUAC	T _b ^{cal} (K) NRTL	DIF/K NRTL	T _b ^{cal} (K) IDEAL	DIF/K IDEAL	T _b ^{cal} (K) UNIFAC	DIF/K UNIFAC	Desvio relativo				
												UNIQUAC	NRTL	IDEAL	UNIFAC	
15	C9OH	C11OH	0,1001					421,64	4,09							0,96
			0,2997					414,81	5,85							1,39
			0,5008					409,5	-2,38							-0,58
			0,7006					405,26	-2,14							-0,53
			0,8979					401,77	-0,24							-0,06
16	C11	C9OH	0,1003							391,13	8,36					2,09
			0,3019								382,29	15,84				3,98
			0,5002								378,6	-				
			0,7008								376,81	-0,46				-0,12
			0,9005								375,89	0,92				0,24
17	C13	C8OH	0,1002							395,77	14,39					3,51
			0,2999								389,41	19,17				4,69
			0,5001								387,44	-				
			0,7002								386,26	-2,19				-0,57
			0,8993								385,65	0,45				0,12

Incerteza padrão na fração molar $u(x) = 0,0004$.

Figura 4. 10 Formação de apenas um pico endotérmico para os sistemas estudados na fração equimolar: Sistemas 1 – 8, 14 e 15 (Vide Tabela 4.3).

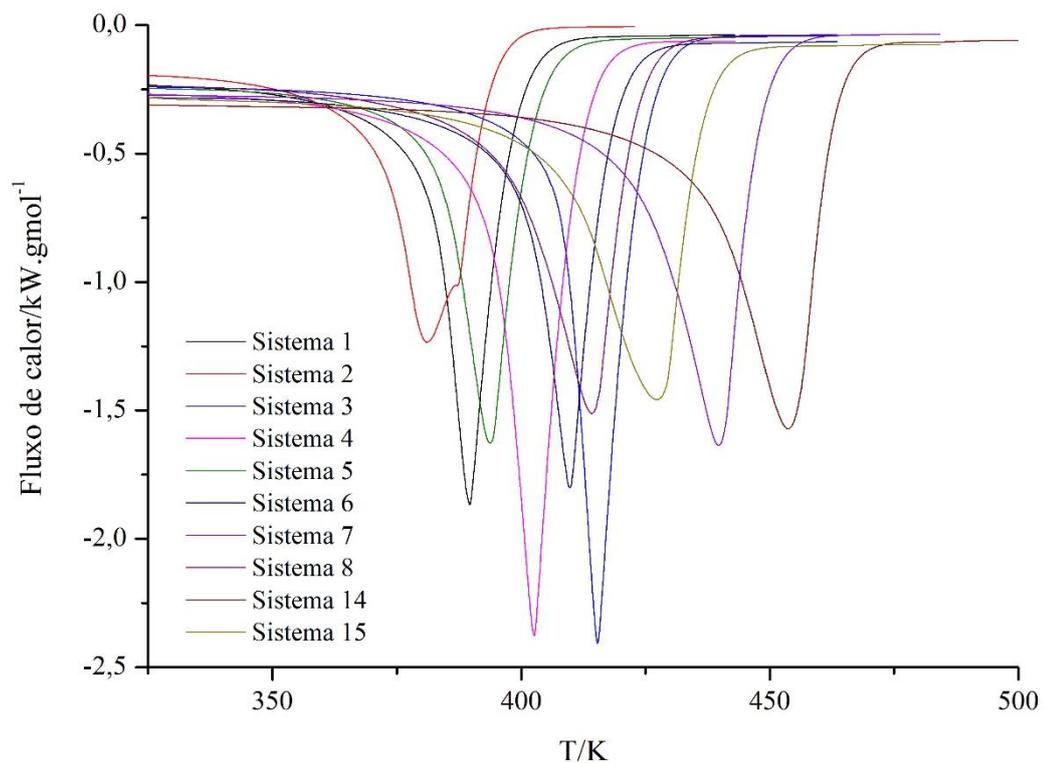
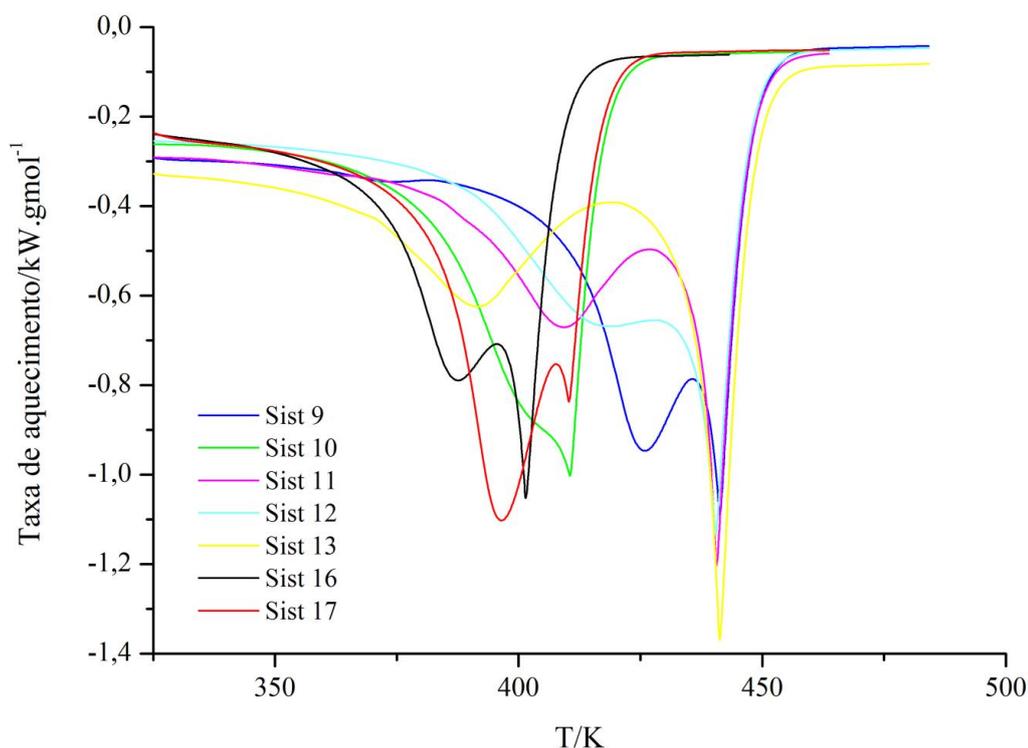
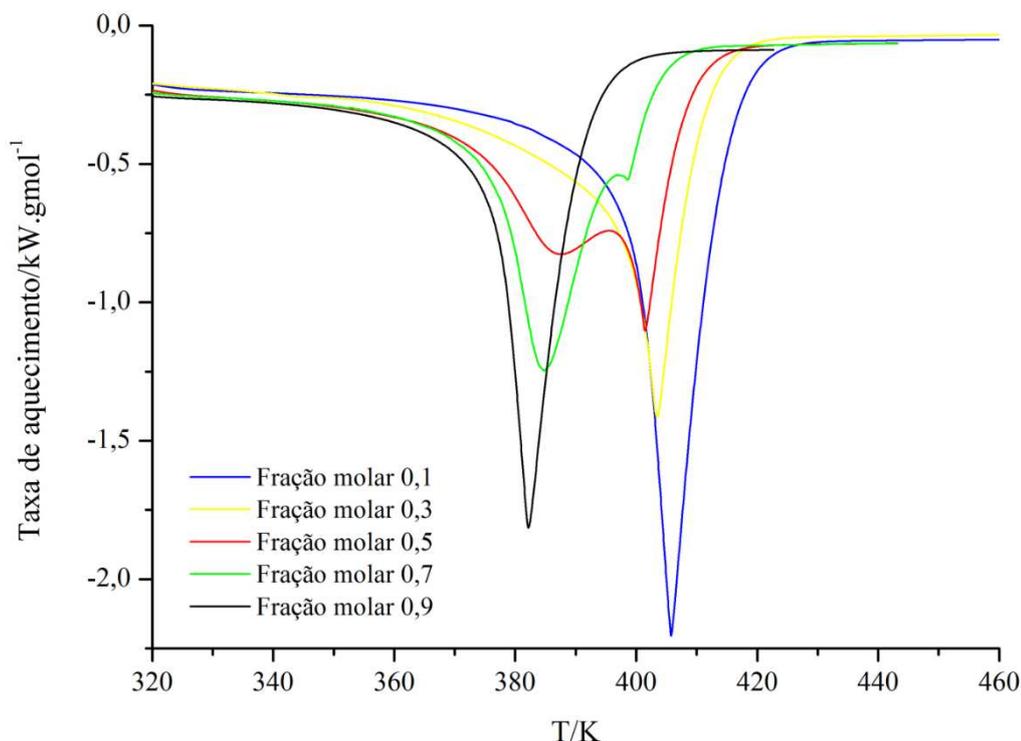


Figura 4. 11 Formação de dois picos endotérmicos nos sistemas 9, 10, 11, 12, 13, 16 e 17, evidenciando a separação dos compostos da mistura (Vide Tabela 4.3).



Note ainda que na Figura 4.11, ocorreu à separação dos compostos apenas em duas das frações molares testadas, sendo elas 0,5 e 0,7. Esse mesmo comportamento foi obtido para os sistemas 16 (C11 + C9OH) e 17 (C8OH + C13). Os sistemas 9 (C13 + C12OH) a 13 (C11 + C12OH) apresentam diferenças na temperatura de ebulição dos puros (ΔT_b^{puros}) variando entre 28,8 a 63,0 K, o que pode ser o indicativo da inadequação da técnica do DSC na configuração estudada, corroborando com achados anteriores de Matricarde Falleiro (2012). De fato, o autor conseguiu determinar dados de temperatura de ebulição para misturas com ΔT_b^{puros} de no máximo 31 K, sendo que, acima desse valor, ocorreu a formação de dois picos e/ou picos deformados.

Figura 4. 12 Frações molares estudadas 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 e 0,9 do sistema 16 (C11 + C9OH). Formação de dois picos endotérmicos nas frações molares 0,5 e 0,7.



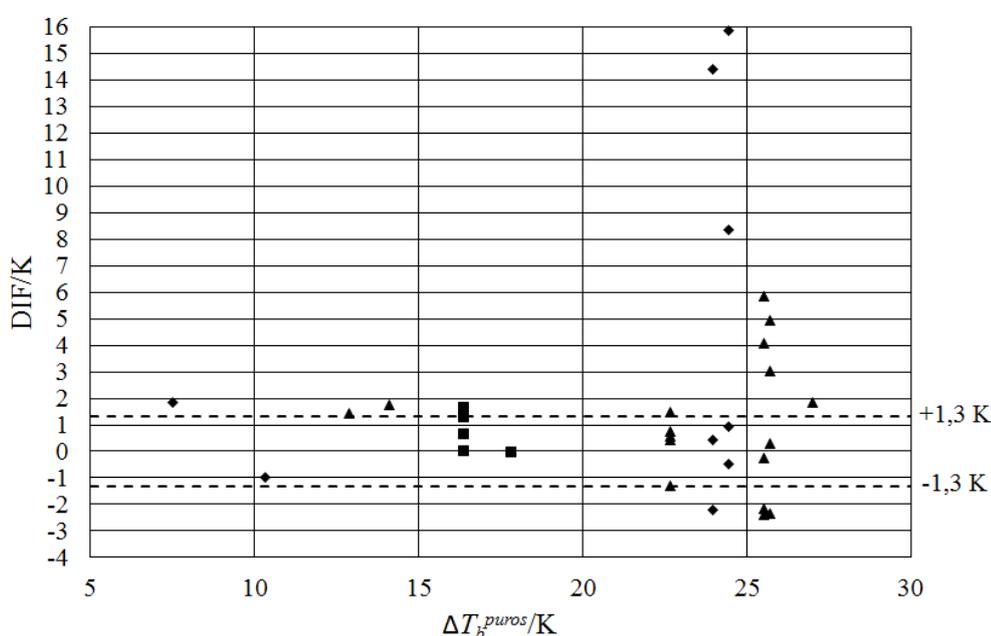
No caso dos sistemas 16 e 17, embora as frações molares estudadas diferentes que a condição equimolar tenham sido obtidas a formação de um só pico endotérmico, os valores de DIF/K foram bem diferentes do esperado. Para esses sistemas, ΔT_b^{puros} é de 24,4 K e 24,0 K, respectivamente. Todos os sistemas que apresentaram a formação de dois picos endotérmicos e/ou picos deformados tem suas endotermas reportadas no Apêndice F.

Analisando ponto a ponto os valores de DIF/K na Tabela 4.6, constatou-se que o sistema 2 (C11 + C8OH), o sistema 5 (C11 + C12), o sistema 6 (C12 + C13) e o sistema 14 (C11OH + C13OH) apresentaram boa conformidade com o DIF/K, sendo que nos sistemas 6 e 14, foram estudadas cinco frações molares, e a maioria delas apresentaram bons resultados. Nesses casos, ΔT_b^{puros} está em 10,33 K, 17,85 K, 16,43 K e 22,70 K, respectivamente.

A Figura 4.12 traz $\Delta T_b^{puros}/K$ versus DIF/K para as misturas estudadas. Nota-se que, a maioria das misturas contendo n-parafina + n-parafina está dentro do limite considerado adequado para DIF, sendo que $\Delta T_b^{puros}/K$ para estas misturas variou entre 15 e 20 K. Para as misturas álcool graxo + álcool graxo e n-parafina + álcool graxo, a

maior parte delas com $\Delta T_b^{puros}/K$ entre 20 a 25 K também tiveram valores adequados de DIF. No entanto, aquelas misturas de n-parafina + álcool graxo para as quais se variaram as frações molares tiveram valores de DIF tanto dentro da faixa adequada, como também valores bastante inadequados. As misturas de álcool graxo + álcool graxo com $\Delta T_b^{puros}/K$ acima de 25 K apresentaram comportamento semelhante, chegando a 6 K de DIF/K. Ressalta-se que, para cada mistura, foram considerados os menores valores de DIF apresentados na Tabela 4.6.

Figura 4. 13 Diferença de temperatura de ebulição experimental e calculada entre os compostos das misturas selecionados da Tabela 3.5. São eles: ■ n-parafina + n-parafina; ▲ álcool graxo + álcool graxo; ◆ n-parafina + álcool graxo.



De uma forma geral, os resultados obtidos para misturas binárias evidenciam que a técnica do DSC na configuração estudada nessa tese apresenta algumas restrições em relação à ΔT_b^{puros} . Em alguns sistemas ocorreu ainda a separação dos componentes durante o processo de vaporização da amostra.

Em relação aos valores de SC e SL, as Figuras 4.13 e 4.14 trazem DIF/K versus SC/kW.gmol⁻¹ e SL/kW.gmol⁻¹/min, respectivamente, para os compostos puros utilizados na confecção das misturas em estudo. Conforme os dados apresentados na Tabela 3.5, todos eles, exceto o álcool C13OH, apresentaram valores de DIF/K dentro do limite considerado adequado (-1,3 < DIF/K < +1,3). No caso de SC/kW.gmol⁻¹ (Figura 4.13), a maior parte dos álcoois teve valores entorno do valor calculado para

SC = 2,36 kW.gmol⁻¹ (vide Equação 4.2), e dentro da região otimizada (> 2 kW.gmol⁻¹, Figura 4.3), embora todos os compostos estão dentro da faixa considerada adequada para DIF/K, exceto o álcool graxo C13OH. O mesmo comportamento pode ser visto para o SL/kW.gmol⁻¹/min, onde alguns compostos se distribuem em torno da região otimizada para SL = -0,027kW.gmol⁻¹/min (vide Equação 4.3). Embora o álcool graxo C13OH apresente valores de DIF/K fora do limite considerado adequado, tanto na Figura 4.13 quanto na Figura 4.14, ele se encontra dentro da mesma faixa para SC/kW.gmol⁻¹ e SL/kW.gmol⁻¹/min apresentada pelos outros compostos, evidenciando que não é possível relacionar os valores de DIF/K esperados com valores de SC/kW.gmol⁻¹ e SL/kW.gmol⁻¹/min esperados, tendo sido utilizados apenas numa tentativa de mapear as possíveis causas das inadequações encontradas. No entanto, pode-se observar que existe uma interdependência entre os elementos estudados (DIF/K, SC/kW.gmol⁻¹ e SL/kW.gmol⁻¹/min) que é caracterizada por cada composto químico, ou seja, dentro de uma mesma classe de compostos, é possível relacionar os elementos estudados entre si.

Figura 4. 14 Diferença de temperatura de ebulição experimental pela calculada (PLXANT, Tabela 3.4) dos compostos puros selecionados versus signal change (SC) em kW.gmol⁻¹. São eles: ■ n-parafina C9 a C13; ▲ álcoois graxos C8OH a C13OH.

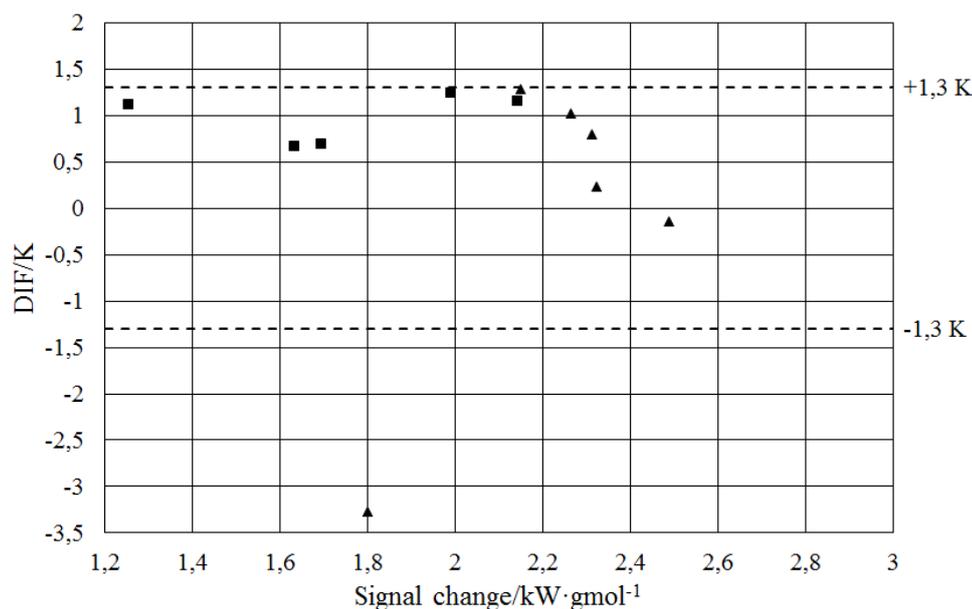
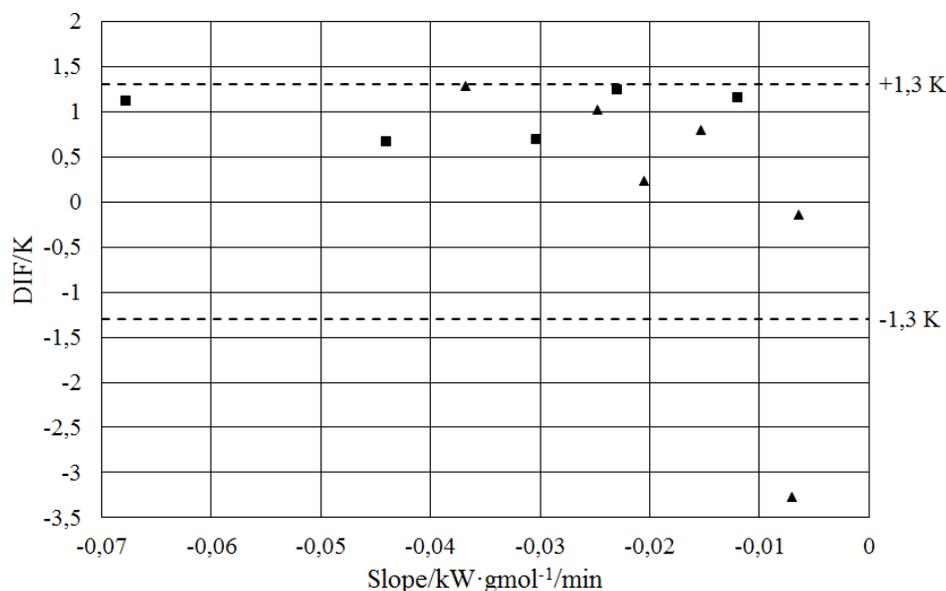


Figura 4. 15 Diferença de temperatura de ebulição experimental pela calculada (PLXANT, Tabela 3.4) dos os compostos puros seleccionados versus slope (SL) em $\text{kW}\cdot\text{gmol}^{-1}/\text{min}$. São eles: ■ *n*-parafina C9 a C13; ▲ álcoois graxos C8OH a C13OH.



Quando se trata de misturas (Figuras 4.15 e 4.16), observa-se uma diminuição na altura do pico esperado (SC, na Figura 4.15), ou seja, a grande maioria das misturas não ultrapassou valores de $1,7 \text{ kW}\cdot\text{gmol}^{-1}$, mesmo apresentando valores adequados de DIF/K. No caso de SL (Figura 4.16), nota-se que boa parte das misturas apresentaram valores entre $-0,001$ e $-0,004 \text{ kW}\cdot\text{gmol}^{-1}/\text{min}$, ainda que DIF/K esteja fora da faixa de valores adequados. Mais uma vez, as informações a respeito de *signal change* (SC) em $\text{kW}\cdot\text{gmol}^{-1}$ e *slope* (SL) em $\text{kW}\cdot\text{gmol}^{-1}/\text{min}$, para cada sistema estudado, foi uma tentativa de mapear as possíveis causas das inadequações encontradas da condição otimizada aplicada às misturas binárias. No entanto, não foi possível correlacionar os valores de DIF/K esperados com esses dois elementos.

Figura 4. 16 Diferença de temperatura de ebulição experimental pela calculada (UNIQUAC, NRTL, IDEAL ou UNIFAC) entre as misturasseleccionadas versus signal change (SC) em $\text{kW}\cdot\text{gmol}^{-1}$. São eles: ■ *n*-parafina + *n*-parafina; ▲ álcool graxo + álcool graxo; ◆ *n*-parafina + álcool graxo.

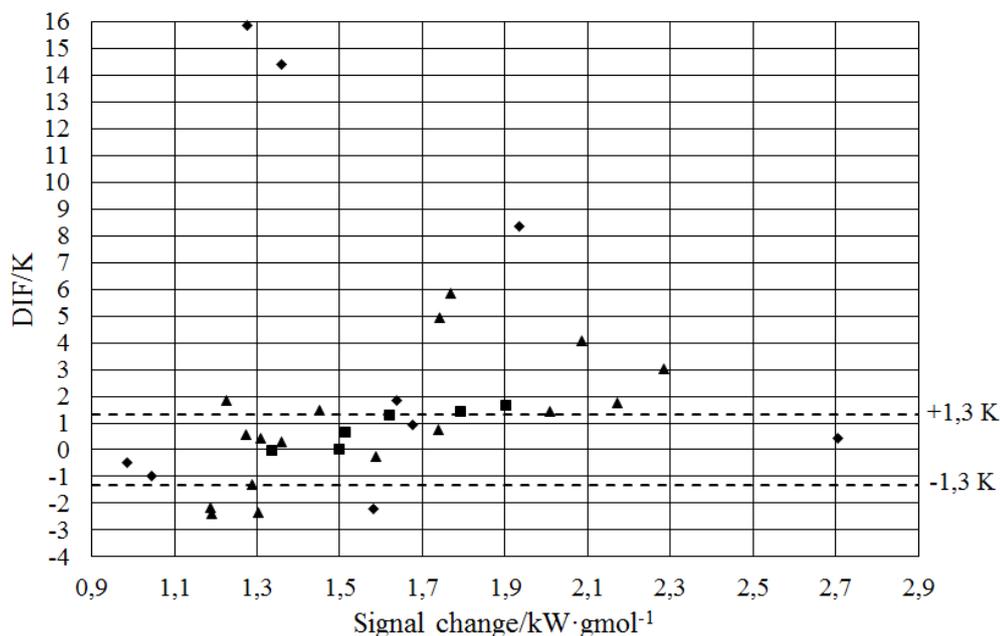
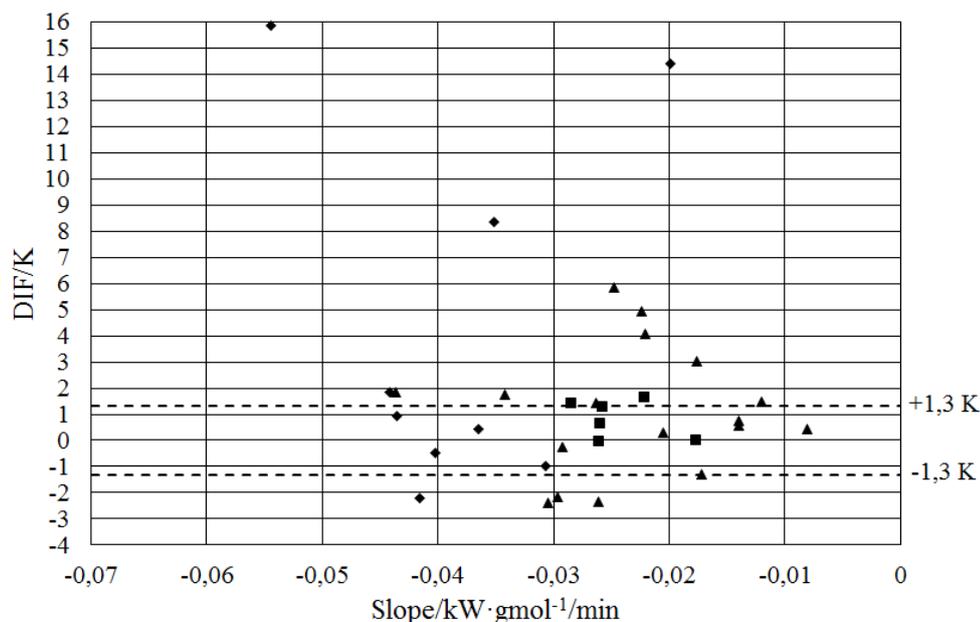
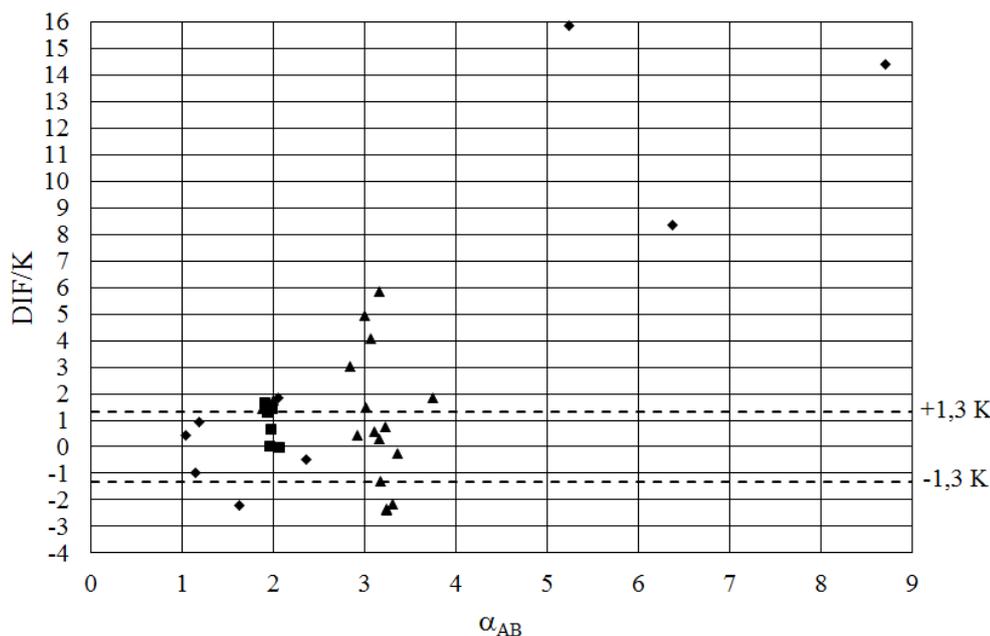


Figura 4. 17 Diferença de temperatura de ebulição experimental pela calculada (UNIQUAC, NRTL, IDEAL ou UNIFAC) entre as misturasseleccionadas versus slope (SL) em $\text{kW}\cdot\text{gmol}^{-1}/\text{min}$ para as 17 misturas binárias seleccionadas. São eles: ■ *n*-parafina + *n*-parafina; ▲ álcool graxo + álcool graxo; ◆ *n*-parafina + álcool graxo.



Outra tentativa de mapear as informações e resultados obtidos a partir da técnica do DSC na configuração estudada nessa tese foi a de relacionar os valores de DIF/K com a volatilidade relativa dos compostos das misturas binárias (α_{AB}) estudadas conforme demonstrado na Figura 4.17. Pode-se notar que a maior parte das misturas que estão dentro da faixa adequada para DIF/K, apresentam valores de α_{AB} entre 1 e 4, e em sua grande maioria são misturas ideais. Porém, dentro desta mesma faixa de α_{AB} (entre 1 e 4) algumas misturas chegam a apresentar até 6 K de DIF/K, principalmente as misturas contendo álcool graxo + álcool graxo. Em três misturas não-ideais de n-parafina + álcool graxo, altos valores de α_{AB} foram obtidos (valores entre 5 e 9), justamente aquelas misturas que apresentaram os maiores valores para DIF/K, chegando a 16 K.

Figura 4. 18 Diferença de temperatura de ebulição experimental pela calculada (UNQUAC, NRTL, IDEAL ou UNIFAC) entre as misturas selecionadas versus α_{AB} para as 17 misturas binárias selecionadas. São eles: ■ n-parafina + n-parafina; ▲ álcool graxo + álcool graxo; ◆ n-parafina + álcool graxo.



Outra tentativa foi feita no sentido de entender melhor o fenômeno da separação de picos endotérmicos, sendo ela a comparação das temperaturas T_{onset}/K e T_{peak}/K dos compostos puros que foram utilizados nas misturas e a T_{peak}/K das respectivas misturas (Tabela 4.7). Em alguns sistemas, dentre os 17 sistemas estudados (sistemas 9, 10, 11, 12, 13, 16 e 17), houve a formação de dois picos endotérmicos e/ou picos deformados, conforme pode ser visto na Figura 4.10. Com isso não foi possível a obtenção das temperaturas de ebulição experimental dessas misturas. Para as misturas que

apresentaram dois picos, a Tabela 4.7 traz os valores de T_{peak}/K tanto do primeiro como do segundo pico endotérmico.

Diante da Tabela 4.7, nota-se que em alguns casos, a T_{peak} obtida para as misturas está mais próxima dos valores obtidos tanto para T_{peak} quanto para T_{onset} do componente 1 (mais volátil); em outros casos, mais próximas aos valores do componente 2 (menos volátil). Para os sistemas 9, 11, 13, 16 e 17, nos quais houve a formação de dois picos na fração equimolar, é possível perceber que T_{peak} do pico 1 está mais próxima da T_{peak} do composto 1 enquanto que a T_{peak} do pico 2, se aproxima mais da T_{peak} do composto 2. Para o sistema 11, só foi possível relacionar a T_{peak} do pico 2 com a T_{onset} do componente 2. Observou-se que essa tendência na separação dos componentes foi mais evidente próximo à região equimolar das misturas estudadas, para as quais se variou também a fração molar (de 0 a 1).

De uma forma geral, todas as tentativas de mapear possíveis características das misturas binárias em si nos valores de DIF, SC e SL permitiram conclusões parciais, que não englobaram todas as misturas investigadas.

Para os sistemas 6, 7, 14, 15, 16 e 17, nos quais foram estudadas as frações molares de 0 a 1, foram feitas as estimativas dos diagramas de fases tipo P-T-x com o auxílio do *software Aspen Plus v. 8.4*®, utilizando a abordagem conforme Tabela 3.5. Os parâmetros de interação binária dos sistemas analisados e as faixas de temperatura utilizadas em relação aos modelos propostos (NRTL e UNIQUAC) estão expostos no Anexo 1, Tabelas A1.2 e A1.3, respectivamente.

Analisando a modelagem (abordagem IDEAL) do sistema 6, n-dodecano (1) + n-tridecano (2) à pressão de 4,97 kPa (Figura 4.18), observou-se que as temperaturas de ebulição obtidas a partir da técnica do DSC aliada ao procedimento desenvolvido, e à condição otimizada utilizada, apresentaram resultados concordantes com o modelo utilizado, já que este se ajustou perfeitamente aos dados experimentais, apresentando baixos desvios.

De maneira análoga, observam-se resultados satisfatórios para o sistema 14, 1-undecanol (1) + 1-tridecanol (2), no qual os pontos experimentais tiveram tendência similar à gerada pela abordagem IDEAL (Figura 4.19).

Tabela 4. 7 Valores de T_{peak} do primeiro e do segundopico endotérmico obtidos dos 17 sistemas estudados.

Sistemas	Comp 1	Comp 2	Fração molar (x_1)	T_{onset}/K Puros		T_{peak}/K Puros		T_{peak}/K 1	T_{peak}/K 2				
				Comp 1	Comp 2	Comp 1	Comp 2						
1	C8OH	C12	0,4994	387,08	394,61	393,47	399,37	389,71					
2	C11	C8OH	0,5005	376,75	387,08	382,06	393,47	381,52					
3	C9OH	C10OH	0,4906	401,19	414,08	407,17	419,81	415,56					
4	C8OH	C9OH	0,4946	387,08	401,19	393,47	407,17	402,40					
5	C11	C12	0,4974	376,75	394,61	382,06	399,37	394,03					
6	C12	C13	0,100	394,61	411,04	399,37	415,76	415,25					
			0,3009					413,61					
			0,4972					409,89					
			0,7007					407,75					
7	C10OH	C12OH	0,8923	414,08	439,80	419,81	445,10	403,20					
			0,100					445,51					
			0,3007					443,58					
			0,496					439,80					
8	C8OH	C10OH	0,7002	387,08	414,08	393,47	419,81	432,99					
			0,4972					414,37					
			0,4972					411,04	439,80	415,76	445,10	424,78	441,05
			0,4981					376,75	411,04	382,06	415,76	410,84	
9	C13	C12OH	0,4972	411,04	439,80	415,76	445,10	424,78	441,05				
10	C11	C13	0,4981	376,75	411,04	382,06	415,76	410,84					
11	C12	C12OH	0,4955	394,61	439,80	399,37	445,10	405,79	439,20				
12	C8OH	C12OH	0,4998	387,08	439,80	393,47	445,10	440,44					
13	C11	C12OH	0,4999	376,75	439,80	382,06	445,10	395,10	440,64				
14	C11OH	C13OH	0,0997	426,73	449,42	432,88	459,79	460,86					
			0,3001					457,39					
			0,4998					453,50					
			0,7007					445,73					
15	C9OH	C11OH	0,9005	401,19	426,73	407,17	432,88	439,07					
			0,1001					432,22					
			0,2997					430,05					
			0,5008					427,42					
16	C11	C9OH	0,7006	376,75	401,19	382,06	407,17	419,12					
			0,8979					412,09					
			0,1003					405,52					
			0,3019					403,83					
17	C8OH	C13	0,5002	387,08	411,04	393,47	415,76	386,42	401,55				
			0,7008					385,17					
			0,9005					382,01					
			0,1002					415,26					
17	C8OH	C13	0,2999	387,08	411,04	393,47	415,76	413,24					
			0,5001					396,51	410,56				
			0,7002					394,62					
			0,8993					392,75					

Para estes sistemas, desvios médios absolutos de aproximadamente 0,7 K (Tabela 4.6) foram observados em relação ao DIF/K. Para esses sistemas (sistemas 6 e 14), até então nunca estudados experimentalmente, a ΔT_b^{puros} foi de 16,4 e 22,7 K, respectivamente.

Figura 4. 19 Diagrama P-T-x. Sistema 6: n-dodecano (1) + n-tridecano (2) à 4,97 kPa.
Legenda: ● Este Trabalho; - IDEAL; - fase vapor calculada pela abordagem IDEAL.

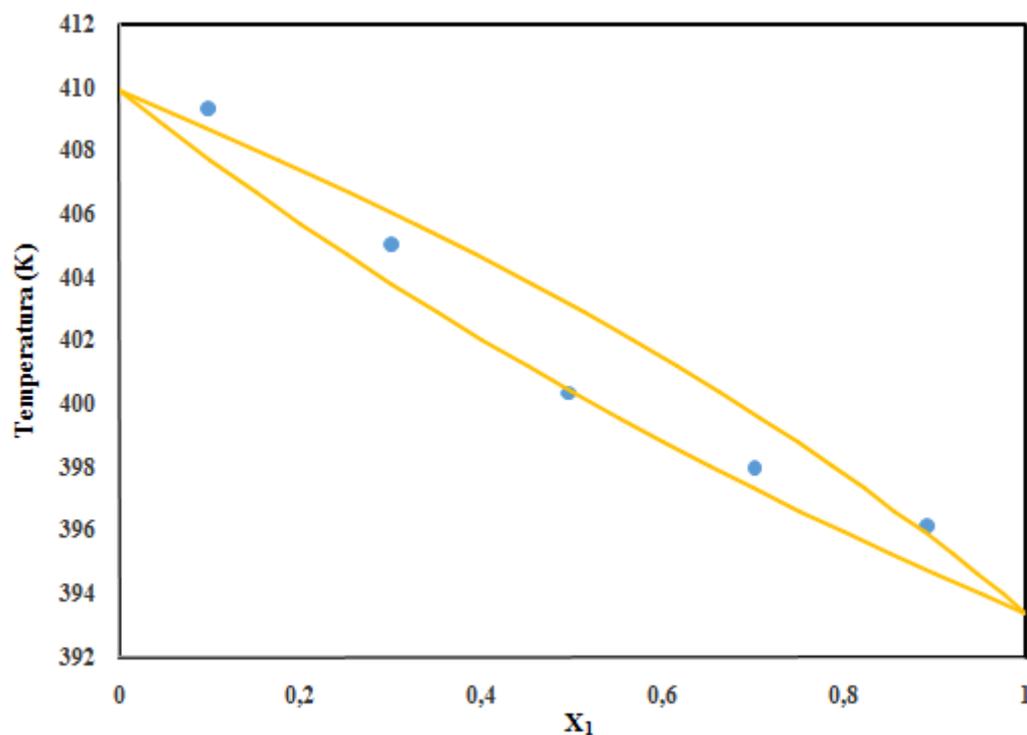
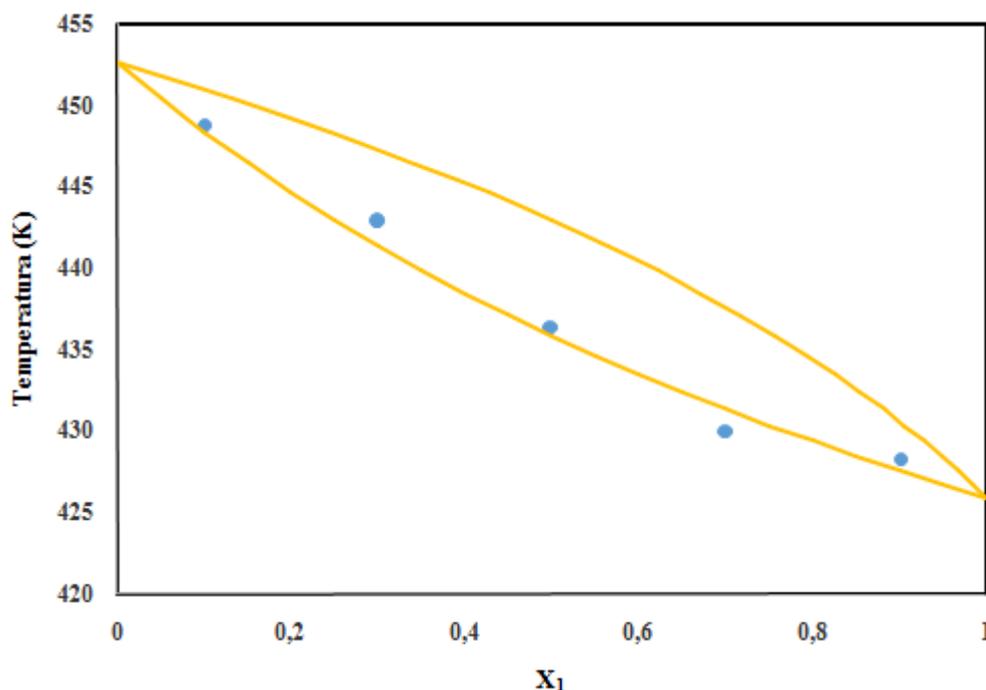


Figura 4. 20 Diagrama P-T-x. Sistema 14: 1-undecanol (1) + 1-tridecanol (2) à 4,97 kPa. Legenda: ● Este Trabalho; - IDEAL; - fase vapor calculada pela abordagem IDEAL.



No caso da mistura 1-decanol (1) + 1-dodecanol (2) (Figura 4.20), que foi proposta neste estudo, a diferença de temperatura entre os puros da mistura (ΔT_b^{puros}) é de 25,7 K. De uma forma geral, altos valores de DIF/K foram observados, chegando a 6,07 K para a composição $x_1 \approx 0,3$ e 3,58 K para a composição $x_1 \approx 0,1$ (Tabela 4.6). Os modelos utilizados para essa mistura, UNIQUAC e NRTL não descreveram bem os dados experimentais obtidos pela técnica do DSC em estudo, revelando a falha da técnica para misturas.

Da mesma forma, os pontos experimentais do sistema 1-nonanol (1) + 1-undecanol (2) (Figura 4.21) apresentaram comportamento bastante distinto dos estimados pelo modelo utilizado (IDEAL). Para esse sistema, a ΔT_b^{puros} foi de 25,5 K, valor semelhante ao encontrado para o sistema 7, podendo mais uma vez ser um indicativo da inadequação da técnica. Em relação ao DIF/K, desvios altos foram observados nas mesmas frações molares observadas para o sistema 7, chegando a 5,85 K para a composição $x_1 \approx 0,3$ e 4,09 K para a composição $x_1 \approx 0,1$ (Tabela 4.4).

Figura 4. 21 Diagrama P-T-x. Sistema 7: 1-decanol (1) + 1-dodecanol (2) à 4,97 kPa. Legenda: ● Este Trabalho; - UNIQUAC; - fase vapor calculada pelo modelo UNIQUAC; - NRTL; - fase vapor calculada pelo modelo NRTL.

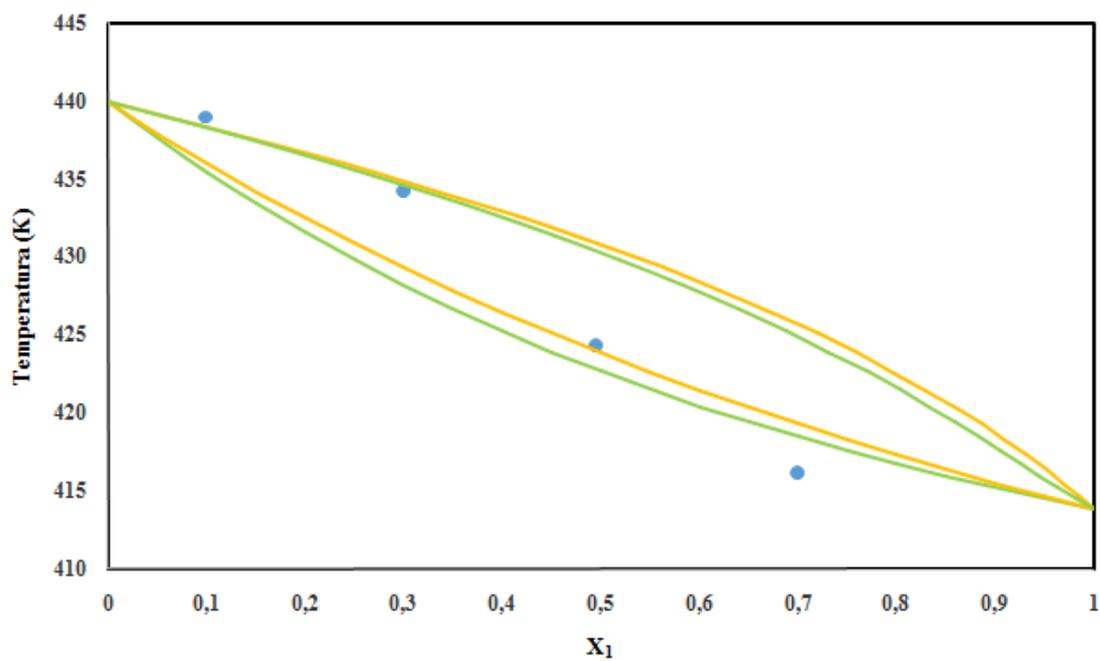
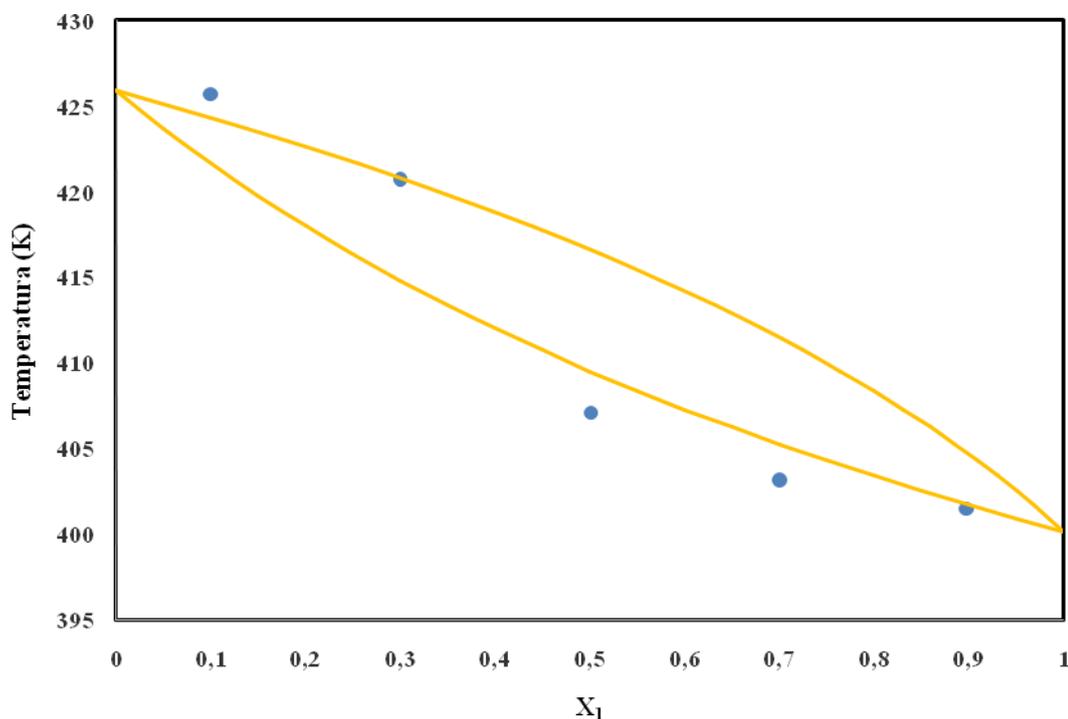


Figura 4. 22 Diagrama P-T-x. Sistema 15: 1-nonanol (1) + 1-undecanol (2) à 4,97 kPa. Legenda: ● Este Trabalho; - IDEAL; - fase vapor calculada pela abordagem IDEAL.



Os sistemas 16, n-undecano (1) + 1-nonanol (2) (Figura 4.22) e 17, 1-octanol (1) + n-tridecano (2) (Figura 4.23), que não possuem parâmetros binários dos modelos moleculares, tiveram os coeficientes de atividade de seus compostos preditos pelo método UNIFAC, a partir de parâmetros de grupos disponíveis na literatura. Nota-se uma discrepância no comportamento estimado pelo método UNIFAC e os dados experimentais obtidos pela técnica do DSC, sendo os maiores desvios para o DIF/K, de 15,84 K para o sistema 16 e 19,17 K para o sistema 17 (Tabela 4.6). As diferenças de temperatura entre os puros das misturas (ΔT_b^{puros}) nesses casos ficaram em torno de 24 K. Vale ressaltar mais uma vez que valores bastante próximos aos estimados foram obtidos nas frações molares de 0,7 e 0,9 para ambas as misturas.

Figura 4. 23 Diagrama P-T-x. Sistema 16: n-undecano (1) + 1-nonanol (2) à 4,97 kPa. Legenda: ● Este Trabalho; - UNIFAC; - fase vapor calculada pelo método de contribuição de grupos UNIFAC.

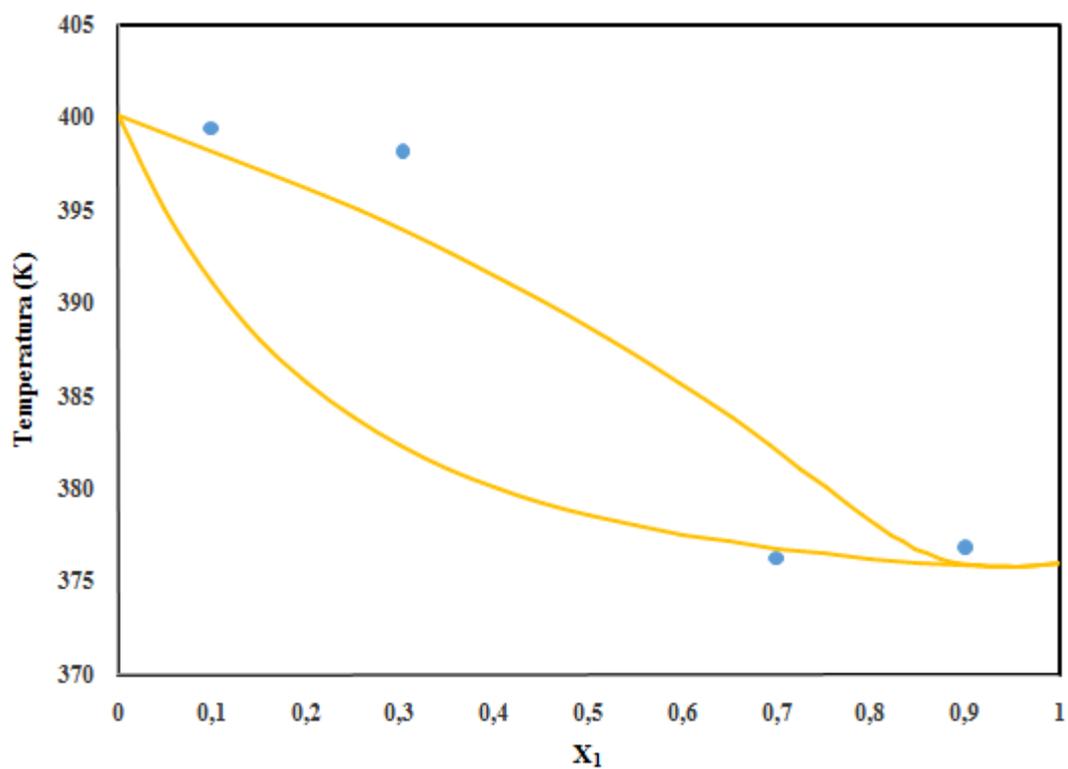
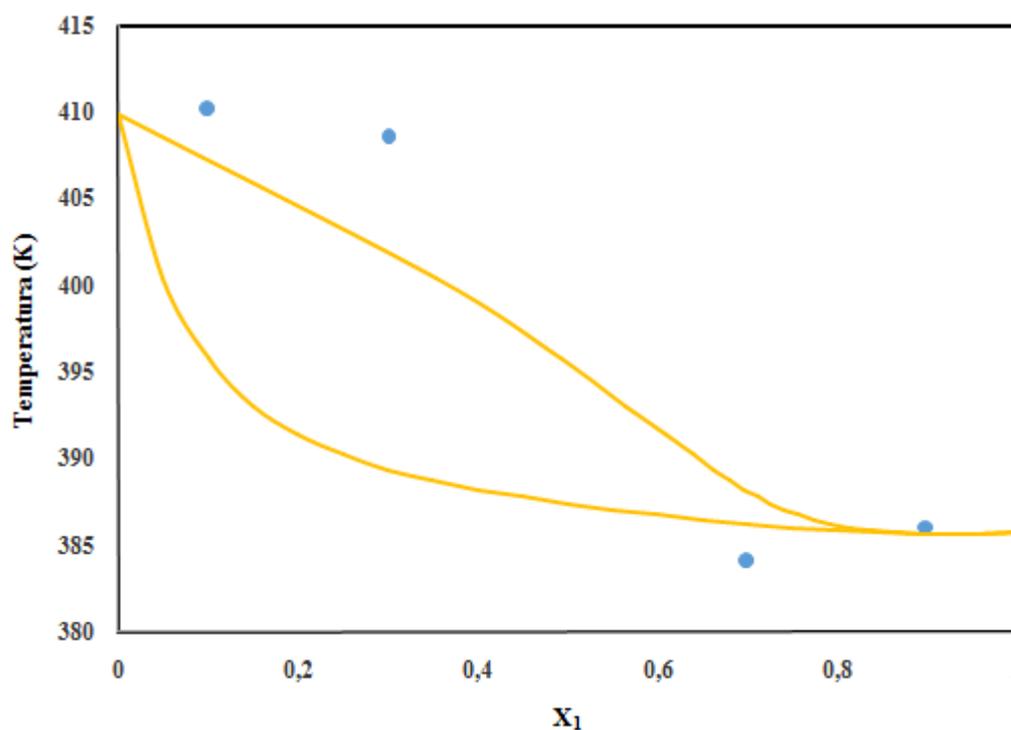


Figura 4. 24 Diagrama P-T-x. Sistema 17: 1-octanol (1) + n-tridecano (2) à 4,97 kPa. Legenda: ● Este Trabalho; - UNIFAC; - fase vapor calculada pelo método de contribuição de grupos UNIFAC.



Em relação aos sistemas 7 e 15 (Figuras 4.20 e 4.21, respectivamente) existe uma tendência dos pontos experimentais em relação aos modelos utilizados, apresentando baixos desvios. De fato, para frações molares próximas de 1, o método utilizado representou bem os dados obtidos experimentalmente (Sistemas 16 e 17, Figuras 4.22 e 4.23, respectivamente). Esse comportamento pode estar diretamente relacionado com a composição (fração molar) da mistura binária. Os gráficos dos sistemas binários corroboram com o observado na Tabela 4.7, que indica os valores de T_{peak} do primeiro e do segundo pico endotérmico obtidos para os sistemas binários estudados, sendo que o valor de T_{peak} do primeiro pico pode ser do primeiro composto e o valor de T_{peak} do segundo pico pode ser do segundo composto.

A Tabela 4.8 apresenta os valores calculados para os coeficientes de atividade dos compostos 1 e 2 pelos modelos ou métodos considerados, conforme Tabela 3.5. Nota-se claramente que apenas os sistemas 16 e 17, misturas de n-parafina + álcool graxo apresentaram não idealidade na fase líquida relevante, sendo os coeficientes de atividade maiores que 1, ou seja, misturas com desvio positivo da idealidade, nas quais a temperatura de ebulição é menor que aquela estimada pela lei de Raoult.

Tabela 4. 8 Sistemas, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente.

Sistemas	Comp 1	Comp 2	Fração molar		Coeficiente de Atividade	
			x_1 *	y_1 **	γ_1	γ_2
6 ^a	C12	C13	0,1000	0,1760	1,0000	1,0000
			0,3009	0,4559	1,0000	1,0000
			0,4972	0,6605	1,0000	1,0000
			0,7007	0,8231	1,0000	1,0000
			0,8923	0,9432	1,0000	1,0000
7 ^b	C10OH	C12OH	0,1000	0,2580	1,0479	0,9996
			0,3007	0,5843	1,0543	0,9981
			0,496	0,7660	1,0474	1,0025
			0,7002	0,8835	1,0279	1,0317
14 ^a	C11OH	C13OH	0,0997	0,2451	1,0000	1,0000
			0,3001	0,5652	1,0000	1,0000
			0,4998	0,7568	1,0000	1,0000
			0,7007	0,8817	1,0000	1,0000
			0,9005	0,9671	1,0000	1,0000
15 ^a	C9OH	C11OH	0,1001	0,2552	1,0000	1,0000
			0,2997	0,5761	1,0000	1,0000
			0,5008	0,7656	1,0000	1,0000
			0,7006	0,8861	1,0000	1,0000
			0,8979	0,9675	1,0000	1,0000
16 ^c	C11	C9OH	0,1003	0,4157	2,2525	1,0072
			0,3019	0,6941	1,7738	1,0753
			0,5002	0,7909	1,4212	1,2553
			0,7008	0,8469	1,1710	1,6958
			0,9005	0,9148	1,0239	2,9896
17 ^c	C8OH	C13	0,1002	0,4922	3,0795	1,0194
			0,2999	0,6617	1,8554	1,1608
			0,5001	0,7258	1,3407	1,4426
			0,7002	0,7922	1,1062	1,9263
			0,8993	0,9029	1,0112	2,7561

*composição molar da fase líquida. ** composição molar da fase vapor (calculada); ^aAbordagem IDEAL; ^b Coeficiente de atividade calculado pelo modelo UNIQUAC; ^c Coeficiente de atividade calculado pelo método de contribuição de grupos UNIFAC.

De uma forma geral, os resultados obtidos para as misturas são fortes indicativos das limitações de uso da técnica do DSC para a determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor do tipo P-T-x. De fato, ainda não foi possível estabelecer uma faixa de diferença de temperatura de ebulição dos compostos puros (ΔT_b^{puros}) na qual a técnica se mostre eficiente em todas as frações molares, sendo esse um desafio para o avanço da metodologia em questão.

Capítulo 5

Conclusões

Esse estudo utilizou a ferramenta estatística do planejamento fatorial para mapear a melhor condição experimental de trabalho para uma variação da técnica do DSC na determinação de temperatura de ebulição à pressões subatmosféricas. Essa variação consiste na utilização de um cadinho de alumínio selado, com um *pinhole* (diâmetro de 0,8 mm) feito sobre a tampa e uma esfera metálica (carboneto de tungstênio) com um diâmetro de 1,0 mm sobre ele. Nesse estudo, diferentes configurações em termos de taxas de aquecimento e tamanhos de amostra foram testadas e uma região otimizada para a diferença entre a temperatura de ebulição experimental e a estimada (DIF/K), em termos de taxa de aquecimento e quantidade de amostra foi obtida a 3,47 kPa com $u(P) = 0,07$ kPa utilizando como padrão analítico o n-hexadecano. Dentro da região otimizada, uma condição em termo das duas variáveis estudadas, 24,52 K/min e $(4,6 \pm 0,5)$ mg foi aplicada para outros compostos selecionados, sendo quatro compostos graxos (tributirina, monocaprilina, ácido octanóico e 1-octadecanol), glicerol e n-octadecano, além do próprio n-hexadecano. Também foram consideradas outras quatro pressões para o n-hexadecano, sendo que a condição otimizada pode ser considerada adequada até 18,66 kPa com $u(P) = 0,18$ kPa.

Ainda, dentro das taxas de aquecimento utilizadas neste trabalho nas corridas do DSC (5 K/min a 30 K/min), a taxa de aquecimento utilizada na calibração do equipamento (5, 10, 25 e 30 K/min), não influenciou os resultados obtidos a 95% de confiança.

No caso de misturas binárias, algumas limitações da técnica em estudo foram encontradas. De uma maneira geral, os resultados obtidos corroboraram com estudos anteriores, demonstrando que a diferença entre a temperatura de ebulição dos puros exerce influência na precisão da técnica. Porém, esse não é o único fator, uma vez que para algumas misturas, DIF/K variou consideravelmente com a fração molar e/ou houve a formação de dois picos endotérmicos, durante o processo de vaporização. Não foi possível correlacionar DIF/K com *signal change* (SC) em $\text{kW} \cdot \text{gmol}^{-1}$ e *slope* (SL) em

$\text{kW}\cdot\text{gmol}^{-1}/\text{min}$, bem como se obter uma faixa de diferença de temperatura de ebulição dos puros na qual a técnica apresente elevada acurácia em todos os casos.

Ademais, esse estudo contribuiu com dados inéditos de equilíbrio líquido-vapor das misturas binárias $\text{C}_{11}\text{OH} + \text{C}_{13}\text{OH}$ e $\text{C}_{12} + \text{C}_{13}$, cujos valores de DIF/K obtidos pela abordagem ideal foram considerados bastante adequados.

Capítulo 6

Sugestões para trabalhos futuros

Através das dificuldades que surgiram ao longo desse trabalho, foi possível identificar as deficiências relacionadas à metodologia em questão. Embora a técnica desenvolvida tenha sido eficiente para compostos puros, para misturas binárias apresentou algumas limitações. Assim, são sugestões para trabalhos futuros:

- Estudo envolvendo outras classes de compostos para confecção das misturas binárias, estreitando a faixa da diferença entre a temperatura de ebulição dos puros para a região de melhor desempenho da técnica investigada;
- Estudo com ferramenta estatística de outras configurações de cadinhos do DSC para compostos puros;
- Estudo de outras configurações de cadinhos do DSC para misturas binárias;
- Trabalhar os dados obtidos experimentalmente em termos da entalpia de vaporização;
- Estudo de um novo planejamento fatorial envolvendo misturas binárias.

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AICHE Journal**, vol.21, nº 1, p. 116-128, 1975.

AKISAWA SILVA, L. Y.; MATRICARDE FALLEIRO, R. M.; MEIRELLES, A. J. A.; KRÄHENBÜHL, M. A. Determination of the vapor pressure of ethyl esters by differential scanning calorimetry. **J. Chem. Thermodyn.**, Volume 43, p. 943 – 947, 2011a.

AKISAWA SILVA, L. Y.; MATRICARDE FALLEIRO, R. M.; MEIRELLES, A. J. A.; KRÄHENBÜHL, M. A. Vapor–liquid equilibrium of fatty acid ethyl esters determined using DSC, **Thermochimica Acta**, Volume 512, p. 178 –182, 2011b.

AKISAWA SILVA, L. Y. Determinação experimental de dados de pressão de vapor e de equilíbrio líquido-vapor de componentes do biodiesel através da calorimetria exploratória diferencial. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 2010 (Tese de Doutorado em Engenharia Química).

AMBROSE, D.; ELLENDER, J. H.; SPRAKE, C. H. S. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XXXV. Vapour pressures of aliphatic alcohols, **J. Chem. Thermodyn.** Volume,6, p. 909 – 914, 1974.

AMBROSE, D.; GHIASSEE, N. B. Vapour pressures and critical temperatures and critical pressures of some alkanolic acids: C1 to C10, **J. Chem. Thermodyn.** Volume, 19 505 – 519, 1987.

AMBROSE, D.; SPRAKE, C. H. S.; **J. Chem. Thermodyn.** Volume, 2, p. 631 – 645, 1970

ASTM (American Society for Testing and Materials) E1782-96, 1996. Standard test method for determining vapor pressure by thermal analysis.

ASTM (American Society for Testing and Materials)E1782-08, 2008. Standard Test Method for Determining Vapor Pressure by Thermal Analysis.

ASTM (American Society for Testing and Materials)E1782-14, 2014. Standard Test Method for Determining Vapour Pressure by Thermal Analysis 1405.

ASTM (American Society for Testing and Materials)E967-08 (14), 2014. Standard Practice for Temperature Calibration of Differential Scanning Calorimeters and Differential Thermal Analyzers 1405.

BALESTRACCI, D.;BLUE C.BLUE SHIELD OF MINNESOTA, J. **-Quality Improvement: Data “Sanity”**:Statistical Thinking Applied to Everyday Data , *2nd Edition, 2000.*

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. - Como fazer experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria, Unicamp, 2007.

BILIADERIS, C. G.Differential Scanning Calorimetry in Food Research AReview*. **Food Chemistry** 10 (1983) 239-265.

BROZENA, A. Vapor pressure of 1-octanol below 5 kPa using DSC.**Thermochimica Acta** 561, 72– 76, 2013.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. Statistics for Experimenters, John Wiley & Sons, New York, 1978.

BUTROW ANN B.; SEYLER, R. J., Vapor Pressure by DSC: extending ASTM E 1782 below 5 kPa.**Thermochimica Acta**, v. 402, p.145 – 152, 2003.

CAMIN, D. L.; FORZIATI, A. F.; ROSSINI, F. D. Physical Properties of n-Hexadecane, n-Decylcyclopentane, n-Decylcyclohexane, 1-Hexadecene and n-Decylbenzene, **J. Phys. Chem.**v.58, p. 440,1954.

CARLSON, E.C., Don't gamble with physical properties for simulations. **Chemical Engineering Progress**, p. 35-46, Outubro 1996.

CASSERINO, M.; BLEVINS, D. R. e SANDERS, R. N. An improved method for measuring vapor pressure by DSC with automated pressure control. **Thermochimica Acta**, vol. 284, p. 145-1452, 1996.

CEDENO, F. O.; PRIETO, M. M.; ESPINA, A. Fast method for the experimental determination of vaporization enthalpy by differential scanning calorimetry, **Journal of thermal analysis and calorimetry**. Volume, 73, p. 775 – 782, 2003.

CLARAMONTE, M. D. C.; VILCHEZ, F. G.; VIALARD, A. P. Thermal behaviour and heat capacity of some highmolecular weight alcohols and esters used in pharmaceutical preparations. **Thermochimica Acta**, 222 (1993) 209-218 Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.

CONTRERAS, M. D.; GIRELA, F.; PARERA, A. The perfection of a method for the determination of the temperature/vapour-pressure function of liquids by differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 219, n. 27, p. 167-172, 1993.

COSTA, M. C. Determinação Experimental e Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Sólido-Líquido de Misturas Binárias de Ácidos Graxos Saturados usando a Calorimetria Exploratória Diferencial. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 2004. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química).

CUNICO, L. P.; DAMACENO, D.S.; MATRICARDE FALLEIRO, R.M.; SARUP, B.; ABILDSKOV, J.; CERIANI, R.; GANI, R. Vapour liquid equilibria of monocaprylin plus palmitic acid or methyl stearate at $P = (1.20 \text{ and } 2.50) \text{ kPa}$ by using DSC technique, **J. Chem. Thermodyn.** Volume 91 p. 108 – 115, 2015.

DAMACENO, D. S. Determinação de dados de temperatura de ebulição de acilgliceróis parciais e tocoferol por calorimetria diferencial exploratória, Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 2014. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – FEQ UNICAMP).

DAMACENO, D.S.; MATRICARDE FALLEIRO, R.M.; KRÄHENHÜHL, M.A.; MEIRELLES, A.J.A.; CERIANI, R. Boiling Points of Short-Chain Partial Acylglycerols and Tocopherols at Low Pressures by the Differential Scanning Calorimetry Technique, **J. Chem. Eng. Data**, Volume 59, p. 1515 – 1520, 2014.

EDGAR, T.F.; DIXON, D.A. REKLAITIS, G.V. Vision 2020: Computational Needs of the Chemical Industry, In: Impact of Advances in Computing and Communications Technologies on Chemical Science and Technology, 236p., National Academic Press: Washington, 1999.

FARROTOR, R.; TAO, L. An improved method of measurement of vaporization heat of volatile liquids with a differential scanning calorimeter. **Thermochimica Acta**, Volume 1, pp. 297-304, 1970.

FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. "Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC," (*Amsterdam: Elsevier*, 1977).

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. H. Group Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. **AICHE Journal**, Volume, 21, p. 1086 – 1099, 1975.

HAALAND, P. D. Experimental Design in Biotechnology. Marcel Dekker, INC. N. Y. 1989.

HAZRA, A.; ALEXANDER, K.; DOLLIMORE, D.; RIGA, R. Characterization of some essential oils and their key components, **J. Therm. Anal. Calorim.**, Volume, 75 p. 317–330, 2004.

HÖHNE, G. W. H.; HEMMINGER, W. F.; FLAMMERSHEIM, H. J. Differential Scanning Calorimetry, Springer, 2003.

JONES, K.; SEYLER, R. Differential scanning calorimetry for boiling points and vapor pressure. TA Instruments notes, 1994.

MARRERO, J.; GANI, R. Group-contribution based estimation of pure component properties. **Fluid Phase Equilib.** Volume, 183 – 184, p. 183 – 208, 2001.

MATRICARDE FALLEIRO, R. M. Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias de ésteres graxos etílicos e ácidos graxos através de calorimetria exploratória diferencial. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 2012. (Dissertação de Doutorado em Engenharia Química – FEQ UNICAMP).

MATRICARDE FALLEIRO, R. M. Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias de componentes de óleos vegetais através da calorimetria diferencial exploratória. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 2009. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – FEQ UNICAMP).

MATRICARDE FALLEIRO, R. M.; MEIRELLES, A. J. A.; KRÄHENHÜHL, M. A. Experimental determination of the (vapor + liquid) equilibrium data of binary mixtures of fatty acids by differential scanning calorimetry. **J. Chem. Thermodyn.** Volume 42, p. 70 – 77, 2010.

MATRICARDE FALLEIRO, R. M.; AKISAWA SILVA, L. Y.; MEIRELLES, A. J. A.; KRÄHENBÜHL, M. A. A Influência da taxa de aquecimento na determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor por calorimetria exploratória diferencial. Salvador: VI Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, 2011.

MATRICARDE FALLEIRO, R. M.; AKISAWA SILVA, L. Y.; MEIRELLES, A. J. A.; KRAHENBUHL, M. A. Vapor pressure data for fatty acids obtained using an adaptation of the DSC technique. **Thermochimica Acta**, Volume 547, pp. 6-12. 2012.

MOKBEL, I.; RAZZOUK, A.; HAJJAJI, A.; MSAKNI, N.; JOSE, J. A Gas Saturation Apparatus for Very Low Vapor or Sublimation Pressure Measurements (10^{-3} Pa): Vapor-Liquid Equilibria of *n*-Alkanes (*n*-C₁₀, *n*-C₂₄, *n*-C₂₈). **J. Chem. Eng. Data** 2007, 52, 1720-1725.

MOKBEL, I.; SAWAYA, T.; ZANOTA, M.-L.; NACCOUL, R. A.; JOSE, J.; BELLEFON, C. **J. Chem. Eng. Data**. Volume, 57 (2), p. 284–289, 2012.

MORGAN, D. L.; KOBAYASHI, R. Direct vapor pressure measurements of ten *n*-alkanes in the C₁₀-C₂₈ range, **Fluid Phase Equilib.** Volume, 97, p. 211 – 242, 1994.

MURRAY, R. W. Analytical Chemistry, American Chemical Society, Washington, DC, 2005.

MYERS, H. S.; FENSKE, M. R. Measurement and Correlation of Vapor Pressures Data for High Boiling Hydrocarbons, **Ind. Eng. Chem.** Volume 47, p. 1652 – 1658, 1955.

PRAUSNITZ, J. M.; LINCHTENTHALER, N. L. e AZEVEDO, E. G. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. Upper Saddle River-Prentice Hall, 1999.

RASMUSSEN, R. R.; VAN WINCLE, M. Vapor-liquid equilibria at subatmospheric pressures. Tetradecane-hexadecane system. **Ind.Eng.Chem.** Volume, 42, p. 2121 – 2124, 1950.

RENON, H. E PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in the thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AICHE Journal**, vol. 14, p. 135-144, 1968.

REYCHLER, A. **Chem. Cent. I** (1908) 1042.

RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos: Uma estratégia Sequencial de Experimentos. Campinas: Casa do Pão Editora, 2005.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. E NIEMAN, T. A. Principles of Instrumental Analysis. Saunders Brace College Publishers, 1992.

SEYLER, R. J. Parameters Affecting the Determination of Vapor Pressure by Differential Thermal Methods. **Thermochimica Acta**, vol. 17, p. 129-136, 1976.

SIITSMAN, C.; KAMENEV, I.; OJA, V. Vapor pressure data of nicotine, anabasine and cotinine using differential scanning calorimetry, **Thermochimica Acta**, Volume 595, p. 35 –42, 2014.

SIITSMAN, C.; OJA, V. Extension of the DSC method to measuring vapor pressures of narrow boiling range oil cuts, **Thermochimica Acta**, Volume 622, p. 31 – 37, 2015.

SIITSMAN, C.; OJA, V. Application of a DSC based vapor pressure method for examining the extent of ideality in associating binary mixtures with narrow boiling range oil cuts as a mixture component, **Thermochimica Acta**, Volume 637, p. 24 – 30, 2016.

TA INSTRUMENTS, <http://www.tainstruments.com/>. Acesso em 11/06/2016.

TILINSKI, D.; PUDERBACK, H. Experiences with the use of DSC in the determination of vapor pressure of organic compounds. **Journal of Thermal Analysis**, Volume 35, p. 503 – 513, 1989.

TIMMERMANS, J. **Bull. Soc. Chim. Belg.** Volume, 31, p. 389 – 397, 1922.

VITON,C.; CHAVRET,M.; BEHAR,E.; JOSE, J. **Int. Electron. J. Phys. Chem. Data** Volume, 2, p. 215–224, 1996.

WALAS, S.M. Phase Equilibria in Chemical Engineering, Butterworth-Heinemann, 1985.

WENDHAUSEN, P. A. P.; RODRIGUES G. V. e MARCHETTO O., Apostila de Análises Térmicas, Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, 2002.

WIEDEMANN, H. G. New pressure DSC module for applications to 7 Mpa. **Thmnochimica Acta**, Volume, 187, p. 245 – 255, 1991.

WILSON, G. M.; DEAL, C. H. Activity coefficients and molecular structure. Activity coefficients in changing environments-solutions of groups. **Industrial & Enginnering Chemistry Fundamentals**, Volume, 1, p. 20 – 23, 1962.

YAN, W.; SUPPES,G.J. Vapor Pressures and Evaporation Studies of Sugars and Sugar Alcohols **J. Chem. Eng. Data**. Volume, 53, p. 2033–2040, 2008.

ZANIER, A.; JACKLE, H. W.Heat capacity measurements of petroleum fuelsby modulated DSC. **Thermochimica Acta** 287 (1996) 203 - 212.

ZEFERINO, L. B., MATRICARDE FALLEIRO, R. M., DAMACENO, D. S., CERIANI, R., MEIRELLES, A. J. A. Determinação experimental de dados de pressão de vapor de ácidos graxos insaturados por calorimetria exploratória diferencial, XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Fortaleza, Ceará, 25 a 29 de setembro, 2016.

ZUIDERWEGF. Vacuum distillation I: Test mixtures for evaluation of low pressure columns, **J. Chem. Eng. Sci.** Volume, 1, p. 164 – 174, 1952.

ANEXO 1 – Parâmetros das Equação de Antoine estendida (Eq. 2.5, PLXANT), Parâmetros de interação binários dos modelos NRTL e UNIQUAC.

Tabela A1. 1 Constantes A – G para a Equação (2.5).

Compostos	Constantes						
	A	B	C	D	E	F	G
1-Octanol	137,20	-13667	0	0	-16,826	9,37E-18	6
1-Nonanol	155,94	-15205	0	0	-19,424	1,07E-17	6
1-Decanol	149,33	-15212	0	0	-18,424	8,50E-18	6
1-Undecanol	175,66	-17112	0	0	-22,125	1,13E-17	6
1-Dodecanol	180,08	-17927	0	0	-22,64	9,84E-18	6
1-Tridecanol	170,80	-17736	0	0	-21,27	8,05E-18	6
N-Nonano	102,44	-9030,4	0	0	-12,882	7,85E-06	2
N-Decano	105,82	-9749,6	0	0	-13,245	7,13E-06	2
N-Undecano	124,09	-11143	0	0	-15,855	8,19E-06	2
N-Dodecano	130,56	-11976	0	0	-16,698	8,09E-06	2
N-Tridecano	130,54	-12549	0	0	-16,543	7,13E-06	2

Tabela A1. 2 Parâmetros de interação binários do modelo NRTL (Eqs. 2.8 e 2.9), segundo a Tabela 3.5.

		NRTL								
Sistema	1	2	3	4	7	8	9	11	12	13
Componente i	1-Octanol	N-Undecano	1-Nonanol	1-Octanol	1-Decanol	1-Octanol	N-Tridecano	N-Dodecano	1-Octanol	N-undecano
Componente j	N-Dodecano	1-Octanol	1-Decanol	1-Nonanol	1-Dodecanol	1-Decanol	1-Dodecanol	1-Dodecanol	1-Dodecanol	1-Dodecanol
a_{ij}	5,57037	-3,01119	4,57191	-3,0536	0,867001	-0,5643	-0,594781	-2,34957	0,166938	0
a_{ji}	-2,76859	5,28202	2,63336	10,1623	-0,851332	1,3277	0,218089	3,14107	-0,0783291	0
$b_{ij} (K)$	108,57	309,798	-670,992	58,6913	-0,639387	-44,092	177,827	497,137	0,289613	691,7562
$b_{ji} (K)$	124,456	9,92873	-1892,81	-2166,11	-1,06978	-162,795	433,738	-91,0073	0,236753	-238,3444
c_{ij}	0,1	0,100169	0,1	0,1	0,1	0,3	0,5	0,25105	0	0,3
$d_{ij} (K)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
e_{ij}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
e_{ji}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$f_{ij} (1/K)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$f_{ji} (1/K)$	0	0	0	0	0	0	0	0		0
$T_{\min} (K)$	255,17	246,5	373,444	360,847	402,63	376,95	298,144	277,9	252,11	393,15
$T_{\max} (K)$	413,116	413,116	416,616	418,155	489,159	459,05	453,111	433,113	295,19	413,15

APÊNDICE A – Estrutura molecular dos compostos.

Figura A. 1 Estrutura molecular do glicerol.

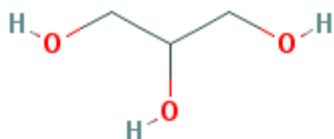


Figura A. 2 Estrutura molecular do ácido octanóico.

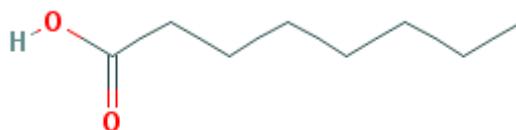


Figura A. 3 Estrutura molecular da monocaprilina.

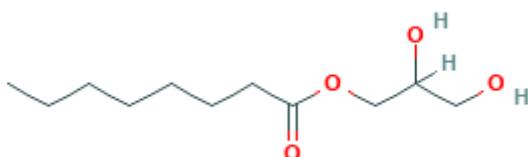


Figura A. 4 Estrutura molecular da tributirina.

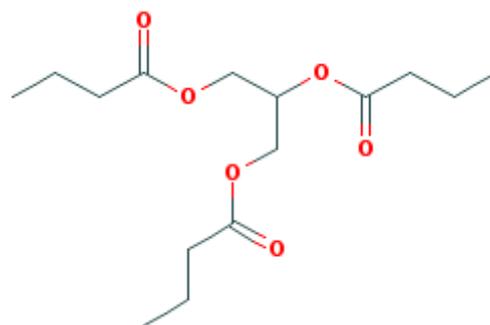


Figura A. 5 Estrutura molecular do n-octano.



Figura A. 6 Estrutura molecular do n-nonano.



Figura A. 7 Estrutura molecular do n-decano.



Figura A. 8 Estrutura molecular do n-undecano.



Figura A. 9 Estrutura molecular do n-dodecano.



Figura A. 10 Estrutura molecular do n-tridecano.



Figura A. 11 Estrutura molecular do n-tetradecano.



Figura A. 12 Estrutura molecular do n-hexadecano.



Figura A. 13 Estrutura molecular do n-octadecano.



Figura A. 14 Estrutura molecular do 1-nonanol.



Figura A. 15 Estrutura molecular do 1-decanol.



Figura A. 16 Estrutura molecular do 1-undecanol.



Figura A. 17 Estrutura molecular do 1-dodecanol.



Figura A. 19 Estrutura molecular do 1-octadecanol.



Figura A. 18 Estrutura molecular do 1-tridecanol.



APÊNDICE B – Tabela com as constantes A, B e C para a Equação de Antoine.

Tabela B. 1 Constantes A, B e C para a Equação de Antoine (Eq. 2.4) com as respectivas faixas de temperatura e de pressão, coeficiente de determinação, e os pontos de ebulição estimados em 3,47 kPa (T_b^{cal}/K).

Compostos	Constantes			Faixa de temperatura (K)	Faixa de pressão (kPa)	Numero de pontos	R ²	(T_b^{cal}/K)
	A	B	C					
Glicerol	14,574	-4070,6	-154,3	392,18 – 563,13	0,102 – 101,33	31	0,9996	459,68
Ácido octanoico	15,426	-4233,1	-119,0	383,93 – 510,17	0,520 – 101,33	90	0,9992	417,49
Monocaprilina	24,554	-11083,3	-9,951	462,66 – 792,13	1,1 – 13,2	9	0,9990	485,43
N-Hexadecano	15,58	-5237,79	-79,36	409,98 – 495,41	0,800 – 199,98	87	0,9994	444,73
N-Octadecano	13,945	-4219,3	-137,3	434,39 – 590,04	0,800 – 101,33	60	0,9996	469,51
1-Octadecanol	13,907	-4291,3	-162,5	467,83 – 574,27	0,857 – 32,809	32	0,9999	501,38
Tributirina	17,947	-7343,1	-38,5	468,65 – 589,30	2,3998 – 101	16	0,9991	478,13

³Os valores experimentais foram obtidos a partir do do NIST ThermoData Engine v. 5.0 – Aspen Plus v. 8.4®, incluindo Refs. [DAMACENO et al., 2014; MOKBEL et al., 2012; YAN E SUPPES 2008; AMBROSE e GHASSEE 1987; MORGAN E KOBAYASHI 1994; ZUIDERWEG 1952; VITON et al., 1996; AMBROSE et al., 1974; AMBROSE et al., 1970; REYCHLER 1908; TIMMERMANS 1922; MYERS E FENSKE 1955; CAMIN et al., 1954], e as referências suplementares dadas noTabela G1, no apêndice G.

APÊNDICE C – Variação da pressão ao longo dos ensaios.

Tabela C. 1 Variação da pressão ao longo dos ensaios do planejamento fatorial completo com o n-hexadecano à 3,47 kPa.

Ensaio	Variação Pressão Kpa		
	Maior	Menor	Diferença var. Pressão ^a
1	-2,491	-2,506	-0,015
1	-2,514	-2,539	-0,025
1	-2,744	-2,764	-0,02
2	-2,139	-2,156	-0,017
2	-2,084	-2,101	-0,017
2	-2,165	-2,16	-0,005
2	-2,214	-2,211	-0,003
3	-2,012	-2,009	-0,003
3	-1,997	-2,012	-0,015
3	-2,166	-2,175	-0,009
3	-2,206	-2,229	-0,023
4	-1,904	-1,914	-0,01
4	-2,065	-2,066	-0,001
4	-2,088	-2,079	-0,009
5	-1,915	-1,925	-0,01
5	-1,892	-1,883	-0,009
5	-2,024	-2,026	-0,002
5	-2,067	-2,088	-0,021
6	-1,848	-1,866	-0,018
6	-1,907	-1,923	-0,016
6	-2,006	-2,012	-0,006
7	-2,015	-2,025	-0,01
7	-2,079	-2,094	-0,015
7	-2,120	-2,139	-0,019
8	-1,931	-1,919	-0,012
8	-1,896	-1,906	-0,01
8	-2,015	-2,022	-0,007
8	-2,040	-2,051	-0,011
9	-2,186	-2,203	-0,017
9	-2,305	-2,322	-0,017
9	-2,321	-2,308	-0,013
10	-2,138	-2,154	-0,016
10	-2,106	-2,099	-0,007
10	-2,178	-2,174	-0,004
11	-1,927	-1,931	-0,004
11	-1,964	-1,977	-0,013
11	-2,006	-2,026	-0,02
11	-2,053	-2,075	-0,022
11	-2,112	-2,132	-0,02

Média da variação da pressão total $u(P) = 0,0084$ kPa. ^a $u(P) = 0,0064$ kPa.

Tabela C. 2 Variação da pressão ao longo dos ensaios na condição otimizada em termos de taxa de aquecimento (24,52 K/min) e quantidade de amostra ($4,6 \pm 0,5$ mg) à 3,47 kPa.

Ensaio	Variação Pressão kPa		
	Maior	Menor	Diferença var. Pressão ^a
Hexadecano	-2,864	-2,875	-0,011
Hexadecano	-2,934	-2,947	-0,013
Hexadecano	-2,902	-2,916	-0,014
Hexadecano	-2,946	-2,961	-0,015
Tributirina	-3,080	-3,110	-0,030
Tributirina	-3,083	-3,091	-0,008
Tributirina	-3,126	-3,136	-0,010
Glicerol	-3,260	-3,264	-0,004
Glicerol	-3,363	-3,383	-0,020
Glicerol	-3,362	-3,372	-0,010
Ac octanoico	-3,207	-3,220	-0,013
Ac octanoico	-3,247	-3,257	-0,010
Ac octanoico	-3,280	-3,284	-0,004
Monocaprilina	-3,056	-3,067	-0,011
Monocaprilina	-3,208	-3,223	-0,015
Monocaprilina	-3,213	-3,219	-0,006
Octadecane	-3,331	-3,345	-0,014
Octadecane	-3,425	-3,439	-0,014
Octadecane	-3,504	-3,512	-0,008
Octadecanol	-3,235	-3,25	-0,015
Octadecanol	-3,302	-3,313	-0,011
Octadecanol	-3,349	-3,363	-0,014

Média da variação da pressão total $u(P) = 0,0084$ kPa. ^a $u(P) = 0,0055$ kPa.

Tabela C. 3 Variação da pressão ao longo dos ensaios na condição otimizada em termos de taxa de aquecimento (24,52 K/min) e quantidade de amostra (4,6 ± 0,5 mg) para os compostos puros utilizados nas misturas binárias, à 4,97 kPa.

Composto puro	Variação Pressão Kpa		
	Maior	Menor	Diferença var. Pressão ^a
C9	-5,324	-5,323	-0,001
C9	-5,382	-5,369	-0,013
C9	-5,427	-5,417	-0,01
C10	-5,604	-5,597	-0,007
C10	-5,689	-5,683	-0,006
C10	-5,727	-5,718	-0,009
C11	-5,566	-5,556	-0,01
C11	-5,656	-5,646	-0,01
C11	-5,577	-5,566	-0,011
C12	-5,594	-5,584	-0,01
C12	-5,346	-5,336	-0,01
C12	-5,505	-5,487	-0,018
C13	-5,536	-5,524	-0,012
C13	-5,59	-5,575	-0,015
C13	-5,623	-5,557	-0,066
C8 OH	-5,565	-5,553	-0,012
C8 OH	-5,651	-5,641	-0,01
C8 OH	-5,706	-5,701	-0,005
C9 OH	-4,94	-4,926	-0,014
C9 OH	-5,091	-5,08	-0,011
C9 OH	-5,117	-5,112	-0,005
C10 OH	-5,138	-5,125	0,013
C10 OH	-5,203	-5,186	-0,017
C10 OH	-5,268	-5,26	-0,008
C11 OH	-5,405	-5,396	-0,009
C11 OH	-5,46	-5,448	-0,012
C11 OH	-5,49	-5,485	-0,005
C12 OH	-5,326	-5,315	-0,011
C12 OH	-5,392	-5,38	-0,012
C12 OH	-5,443	-5,427	-0,016
C13 OH	-5,803	-5,789	-0,014
C13 OH	-5,855	-5,842	-0,013
C13 OH	-5,338	-5,33	-0,008

Média da variação da pressão total $u(P) = 0,0084$ kPa. ^a $u(P) = 0,0112$ kPa.

Tabela C. 4 Variação da pressão ao longo dos ensaios na condição otimizada em termos de taxa de aquecimento (24,52 K/min) e quantidade de amostra (4,6 ± 0,5 mg) para as misturas binárias na fração molar 0,5, à 4,97 kPa.

Misturas binárias		Variação Pressão Kpa		
		Maior	Menor	Diferença var. Pressão ^a
C8OH	C12	-5,415	-5,406	0,009
C8OH	C12	-5,571	-5,557	-0,014
C8OH	C12	-5,571	-5,555	-0,016
C11	C8OH	-5,668	-5,654	-0,014
C11	C8OH	-5,706	-5,701	-0,005
C11	C8OH	-5,766	-5,752	-0,014
C9OH	C10OH	-5,66	-5,649	-0,011
C9OH	C10OH	-5,725	-5,719	-0,006
C9OH	C10OH	-5,766	-5,75	-0,016
C9OH	C10OH	-5,764	-5,748	-0,016
C8OH	C9OH	-5,345	-5,336	-0,009
C8OH	C9OH	-5,39	-5,378	-0,012
C8OH	C9OH	-5,429	-5,418	-0,011
C11	C12	-5,497	-5,486	-0,011
C11	C12	-5,619	-5,607	-0,012
C11	C12	-5,671	-5,661	-0,01
C8OH	C10OH	-5,791	-5,779	-0,012
C8OH	C10OH	-5,819	-5,81	-0,009
C8OH	C10OH	-5,374	-5,358	-0,016

Média da variação da pressão total $u(P) = 0,0084$ kPa. ^a $u(P) = 0,0057$ kPa.

Tabela C. 5 Variação da pressão ao longo dos ensaios na condição otimizada em termos de taxa de aquecimento (24,52 K/min) e quantidade de amostra (4,6 0,5 mg) para a mistura binária (C11OH + C13OH) variando a fração molar de 0 a 1, à 4,97 kPa.

Misturas binárias		Fração molar	Variação Pressão Kpa		
			Maior	Menor	Diferença var. Pressão ^a
C11OH	C13OH	0,1	-5,51	-5,495	0,015
C11OH	C13OH	0,1	-5,538	-5,529	0,009
C11OH	C13OH	0,1	-5,589	-5,579	0,01
C11OH	C13OH	0,3	-5,361	-5,345	0,016
C11OH	C13OH	0,3	-5,469	-5,451	0,018
C11OH	C13OH	0,3	-5,536	-5,518	0,018
C11OH	C13OH	0,5	-5,573	-5,557	0,016
C11OH	C13OH	0,5	-5,644	-5,632	0,012
C11OH	C13OH	0,5	-5,718	-5,703	0,015
C11OH	C13OH	0,7	-5,829	-5,814	0,015
C11OH	C13OH	0,7	-5,9	-5,889	0,011
C11OH	C13OH	0,7	-5,514	-5,493	0,021
C11OH	C13OH	0,9	-5,411	-5,4	0,011
C11OH	C13OH	0,9	-5,482	-5,472	0,01
C11OH	C13OH	0,9	-5,599	-5,584	0,015

Média da variação da pressão total $u(P) = 0,0084$ kPa. ^a $u(P) = 0,0035$ kPa.

Tabela C. 6 Variação da pressão ao longo dos ensaios na condição otimizada em termos de taxa de aquecimento (24,52 K/min) e quantidade de amostra (4,6 0,5 mg) para a mistura binária (C9OH + C11OH) variando a fração molar de 0 a 1, à 4,97 kPa.

Misturas binárias		Fração molar	Variação Pressão Kpa		
			Maior	Menor	Diferença var. Pressão ^a
C9OH	C11OH	0,1	-5,621	-5,612	0,009
C9OH	C11OH	0,1	-5,647	-5,632	0,015
C9OH	C11OH	0,1	-5,696	-5,681	0,015
C9OH	C11OH	0,3	-5,761	-5,754	0,007
C9OH	C11OH	0,3	-5,833	-5,82	0,013
C9OH	C11OH	0,3	-5,905	-5,895	0,01
C9OH	C11OH	0,5	-5,588	-5,577	0,011
C9OH	C11OH	0,5	-5,62	-5,608	0,012
C9OH	C11OH	0,5	-5,654	-5,646	0,008
C9OH	C11OH	0,5	-5,697	-5,685	0,012
C9OH	C11OH	0,7	-5,826	-5,817	0,009
C9OH	C11OH	0,7	-5,875	-5,868	0,007
C9OH	C11OH	0,7	-5,54	-5,529	0,011
C9OH	C11OH	0,7	-5,591	-5,578	0,013
C9OH	C11OH	0,9	-5,633	-5,627	0,006
C9OH	C11OH	0,9	-5,682	-5,673	0,009
C9OH	C11OH	0,9	-5,721	-5,707	0,014

Média da variação da pressão total $u(P) = 0,0084$ kPa. ^a $u(P) = 0,0028$ kPa.

Tabela C. 7 Variação da pressão ao longo dos ensaios na condição otimizada em termos de taxa de aquecimento (24,52 K/min) e quantidade de amostra (4,6 0,5 mg) para a mistura binária (C11 + C9OH) variando a fração molar de 0 a 1, à 4,97 kPa.

Misturas binárias		Fração molar	Variação Pressão Kpa		
			Maior	Menor	Diferença var. Pressão ^a
C11	C9OH	0,1	-5,741	-5,736	0,005
C11	C9OH	0,1	-5,847	-5,838	0,009
C11	C9OH	0,1	-5,847	-5,834	0,013
C11	C9OH	0,3	-5,609	-5,595	0,014
C11	C9OH	0,3	-5,766	-5,761	0,005
C11	C9OH	0,3	-5,686	-5,673	0,013
C11	C9OH	0,7	-5,635	-5,625	0,01
C11	C9OH	0,7	-5,694	-5,687	0,007
C11	C9OH	0,7	-5,746	-5,735	0,011
C11	C9OH	0,9	-5,399	-5,385	0,014
C11	C9OH	0,9	-5,436	-5,423	0,013
C11	C9OH	0,9	-5,49	-5,479	0,011

Média da variação da pressão total $u(P) = 0,0084$ kPa. ^a $u(P) = 0,0033$ kPa.

Tabela C. 8 Variação da pressão ao longo dos ensaios na condição otimizada em termos de taxa de aquecimento (24,52 K/min) e quantidade de amostra (4,6 0,5 mg) para a mistura binária (C13 + C8OH) variando a fração molar de 0 a 1, à 4,97 kPa.

Misturas binárias		Fração molar	Variação Pressão Kpa		
			Maior	Menor	Diferença var. Pressão ^a
C13	C8OH	0,1	-5,571	-5,56	0,011
C13	C8OH	0,1	-5,618	-5,597	0,021
C13	C8OH	0,1	-5,65	-5,633	0,017
C13	C8OH	0,3	-5,701	-5,687	0,014
C13	C8OH	0,3	-5,741	-5,727	0,014
C13	C8OH	0,3	-5,785	-5,773	0,012
C13	C8OH	0,7	-5,732	-5,723	0,009
C13	C8OH	0,7	-5,791	-5,778	0,013
C13	C8OH	0,7	-5,559	-5,541	0,018
C13	C8OH	0,9	-5,635	-5,623	0,012
C13	C8OH	0,9	-5,699	-5,693	0,006
C13	C8OH	0,9	-5,745	-5,727	0,018

Média da variação da pressão total $u(P) = 0,0084$ kPa. ^a $u(P) = 0,0042$ kPa.

Tabela C. 9 Variação da pressão ao longo dos ensaios na condição otimizada em termos de taxa de aquecimento (24,52 K/min) e quantidade de amostra (4,6 0,5 mg) para a mistura binária (C12 + C13) variando a fração molar de 0 a 1, à 4,97 kPa.

Misturas binárias		Fração molar	Variação Pressão Kpa		
			Maior	Menor	Diferença var. Pressão ^a
C12	C13	0,1	-5,821	-5,749	0,072
C12	C13	0,1	-5,78	-5,771	0,009
C12	C13	0,1	-5,832	-5,822	0,01
C12	C13	0,3	-5,466	-5,46	0,006
C12	C13	0,3	-5,53	-5,518	0,012
C12	C13	0,3	-5,589	-5,574	0,015
C12	C13	0,5	-5,718	-5,706	-0,012
C12	C13	0,5	-5,768	-5,75	-0,018
C12	C13	0,5	-5,781	-5,774	-0,007
C12	C13	0,7	-5,658	-5,648	0,01
C12	C13	0,7	-5,73	-5,715	0,015
C12	C13	0,7	-5,794	-5,781	0,013
C12	C13	0,9	-5,837	-5,768	0,069
C12	C13	0,9	-5,79	-5,778	0,012
C12	C13	0,9	-5,883	-5,876	0,007

Média da variação da pressão total $u(P) = 0,0084$ kPa. ^a $u(P) = 0,0249$ kPa.

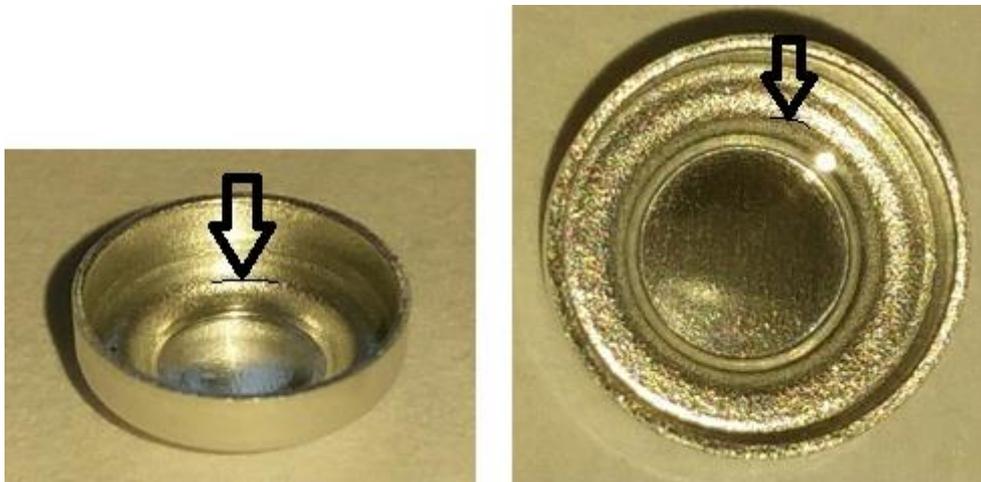
Tabela C. 10 Variação da pressão ao longo dos ensaios na condição otimizada em termos de taxa de aquecimento (24,52 K/min) e quantidade de amostra (4,6 0,5 mg) para a mistura binária (C10OH + C12OH) variando a fração molar de 0 a 1, à 4,97 kPa.

Misturas binárias		Fração molar	Variação Pressão Kpa		
			Maior	Menor	Diferença var. Pressão
C10OH	C12OH	0,1	-5,881	-5,871	0,01
C10OH	C12OH	0,1	-5,385	-5,378	0,007
C10OH	C12OH	0,1	-5,463	-5,46	0,003
C10OH	C12OH	0,3	-5,534	-5,523	0,011
C10OH	C12OH	0,3	-5,59	-5,58	0,01
C10OH	C12OH	0,3	-5,655	-5,643	0,012
C10OH	C12OH	0,3	-5,781	-5,799	-0,018
C10OH	C12OH	0,5	-5,556	-5,541	-0,015
C10OH	C12OH	0,5	-5,606	-5,591	-0,015
C10OH	C12OH	0,5	-5,757	-5,742	-0,015
C10OH	C12OH	0,7	-5,919	-5,917	0,002
C10OH	C12OH	0,7	-5,48	-5,47	0,01
C10OH	C12OH	0,7	-5,506	-5,494	0,012

Média da variação da pressão total $u(P) = 0,0084$ kPa. $^a u(P) = 0,0121$ kPa.

APÊNDICE D – Figura do cadinho de alumínio usado neste trabalho.

Figura D. 1 Cadinho de alumínio hermético da TA Instruments com uma amostra de 8,07 mg de n-hexadecano, tendo sido atingida pelo líquido a extremidade interna na qual a tampa é selada mecanicamente.



APÊNDICE E – Tabelas com as massas dos compostos usados nas preparações das misturas binárias.

Tabela E. 1 Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas na fração molar 0,5.

Sistemas		Quantidade de amostra / g					
Comp 1	Comp 2	x_1 calc	m_1 calc	m_2 calc	m_1 obtido	m_2 obtido	x_1 obtido
C8 OH	C12	0,5	0,0867	0,1133	0,0868	0,1138	0,4994
C11	C8 OH	0,5	0,1091	0,0909	0,1092	0,0908	0,5005
C9 OH	C10 OH	0,5	0,0954	0,1046	0,0955	0,1088	0,4906
C8 OH	C9 OH	0,5	0,0949	0,1051	0,0948	0,1073	0,4946
C11	C12	0,5	0,0957	0,1043	0,0957	0,1055	0,4974
C10 OH	C12 OH	0,5	0,0919	0,1081	0,0918	0,1098	0,4960
C8 OH	C10 OH	0,5	0,0903	0,1097	0,0903	0,1110	0,4972
C13	C12 OH	0,5	0,0995	0,1005	0,0996	0,1018	0,4972
C11	C13	0,5	0,0917	0,1083	0,0917	0,1090	0,4981
C12	C12 OH	0,5	0,0955	0,1045	0,0957	0,1066	0,4955
C8 OH	C12 OH	0,5	0,8220	0,1178	0,0826	0,1183	0,4998
C13	C12 OH	0,5	0,0912	0,1088	0,0914	0,1090	0,4999

Tabela E. 2 Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistema: n-dodecano (1) + n-tridecano (2).

x_1 calc	Quantidade de amostra / g				
	m_1 calc	m_2 calc	m_1 obtido	m_2 obtido	x_1 obtido
0,1	0,0186	0,1814	0,0186	0,1811	0,1000
0,3	0,0567	0,1433	0,0569	0,1431	0,3009
0,5	0,0960	0,1040	0,0962	0,1053	0,4972
0,7	0,1366	0,0634	0,1365	0,0631	0,7007
0,9	0,1785	0,0215	0,1784	0,0233	0,8923
Massa total / g	0,4865	0,5136	0,4866	0,5159	

Tabela E. 3 Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistema: 1-undecanol (1) + 1-tridecanol (2).

x_1 calc	Quantidade de amostra / g				
	m_1 calc	m_2 calc	m_1 obtido	m_2 obtido	x_1 obtido
0,1	0,0174	0,1826	0,0175	0,1838	0,0997
0,3	0,0539	0,1461	0,0538	0,1459	0,0331
0,5	0,0925	0,1075	0,0927	0,1079	0,4998
0,7	0,1335	0,0665	0,1337	0,0664	0,7007
0,9	0,1770	0,0230	0,1774	0,0228	0,9005
Massa total / g	0,4742	0,5257	0,4751	0,5268	

*Tabela E. 4 Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas.
Sistema: 1-nonanol (1) +1-undecanol (2).*

x_{1calc}	Quantidade de amostra / g				
	m_{1calc}	m_{2calc}	m_1 obtido	m_2 obtido	x_1 obtido
0,1	0,0170	0,1830	0,0169	0,1815	0,1001
0,3	0,0528	0,1472	0,0528	0,1474	0,2997
0,5	0,0911	0,1089	0,0912	0,1086	0,5008
0,7	0,1321	0,0679	0,1322	0,0675	0,7006
0,9	0,1766	0,0234	0,1766	0,0240	0,8979
Massa total / g	0,4697	0,5304	0,4697	0,5290	

*Tabela E. 5 Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas.
Sistema: n- undecano (1) +1-nonanol (2).*

x_{1calc}	Quantidade de amostra / g				
	m_{1calc}	m_{2calc}	m_1 obtido	m_2 obtido	x_1 obtido
0,1	0,0215	0,1785	0,0217	0,1796	0,1003
0,3	0,0634	0,1366	0,0633	0,1351	0,3019
0,5	0,1040	0,0960	0,1042	0,0961	0,5002
0,7	0,1434	0,0566	0,1434	0,0565	0,7008
0,9	0,1814	0,0186	0,1814	0,0185	0,9005
Massa total / g	0,5137	0,4863	0,5140	0,4858	

*Tabela E. 6 Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas.
Sistema: 1- octanol (1) +n- tridecano (2).*

x_{1calc}	Quantidade de amostra / g				
	m_{1calc}	m_{2calc}	m_1 obtido	m_2 obtido	x_1 obtido
0,1	0,0146	0,1854	0,0145	0,1843	0,1002
0,3	0,0465	0,1535	0,0466	0,1540	0,2999
0,5	0,0828	0,1172	0,0829	0,1173	0,5001
0,7	0,1244	0,0756	0,1247	0,0756	0,7002
0,9	0,1727	0,0273	0,1728	0,0274	0,8993
Massa total / g	0,4410	0,5590	0,4415	0,5586	

*Tabela E. 7 Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas.
Sistema: 1- decanol (1) +1- dodecanol (2).*

x_{1calc}	Quantidade de amostra / g				
	m_{1calc}	m_{2calc}	m_1 obtido	m_2 obtido	x_1 obtido
0,1	0,0172	0,1828	0,0173	0,1833	0,1000
0,3	0,0534	0,1466	0,0535	0,1465	0,3007
0,5	0,0918	0,1082	0,0918	0,1098	0,4960
0,7	0,1329	0,0671	0,1329	0,0670	0,7002
0,9	0,1767	0,0233	0,1766	0,0231	0,9000
Massa total / g	0,4721	0,5280	0,4721	0,5297	

APÊNDICE F – Picos endotérmicos irregulares.

Figura F. 1 Formação de dois picos endotérmicos, evidenciando a separação dos compostos da mistura do Sistema 9 (C13 + C12OH), $x_1 \approx 0,5$ (Vide Tabela 4.4).

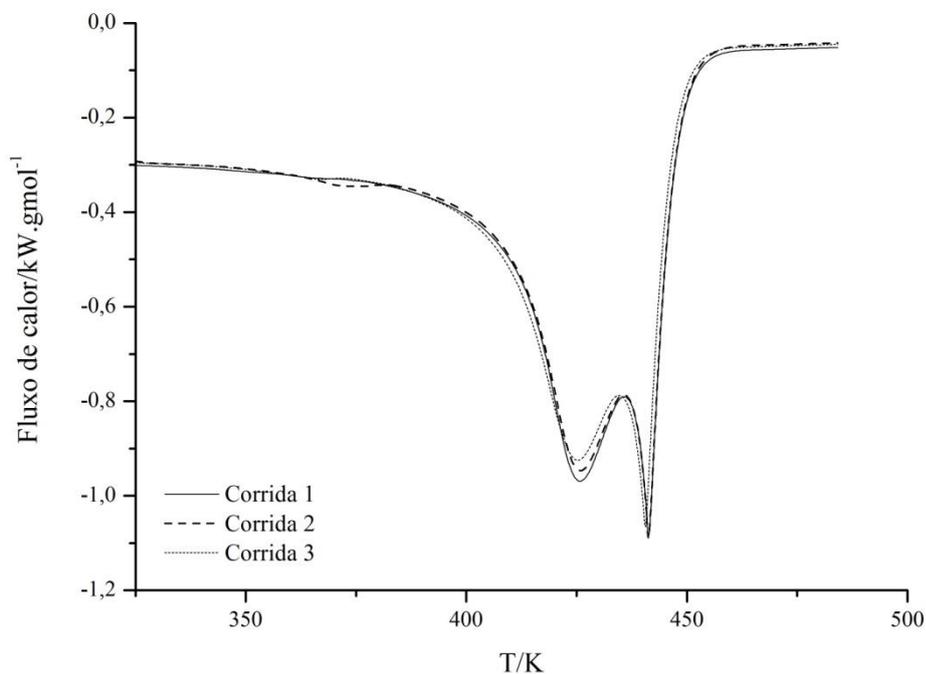


Figura F. 2 Formação de picos endotérmicos deformados, evidenciando o início de separação dos compostos da mistura do Sistema 10 (C11 + C13), $x_1 \approx 0,5$ (Vide Tabela 4.4).

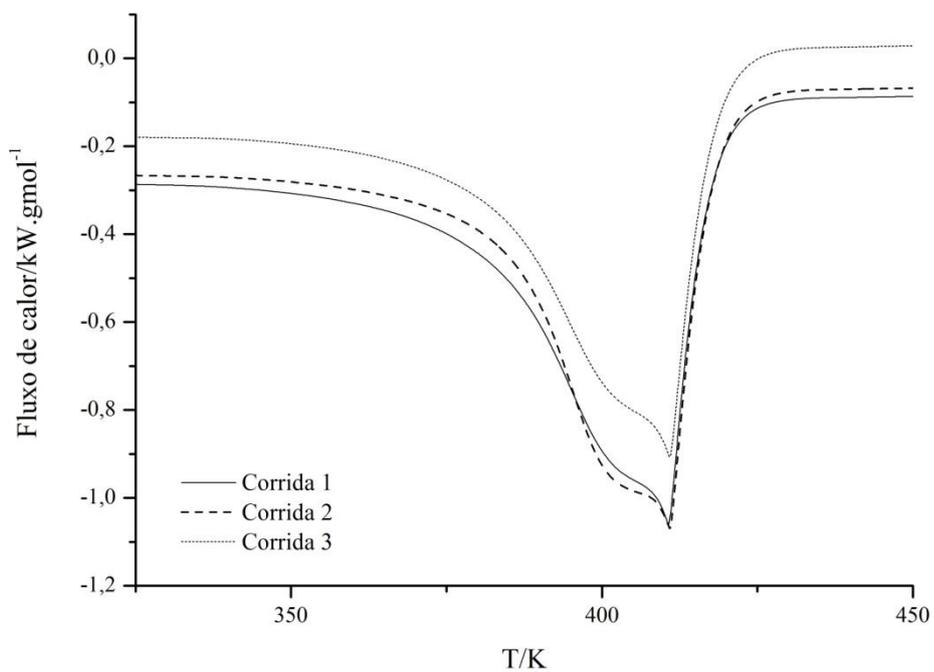


Figura F. 3 Formação de dois picos endotérmicos, evidenciando a separação dos compostos da mistura do Sistema 11 (C12 + C12OH), $x_1 \approx 0,5$ (Vide Tabela 4.4).

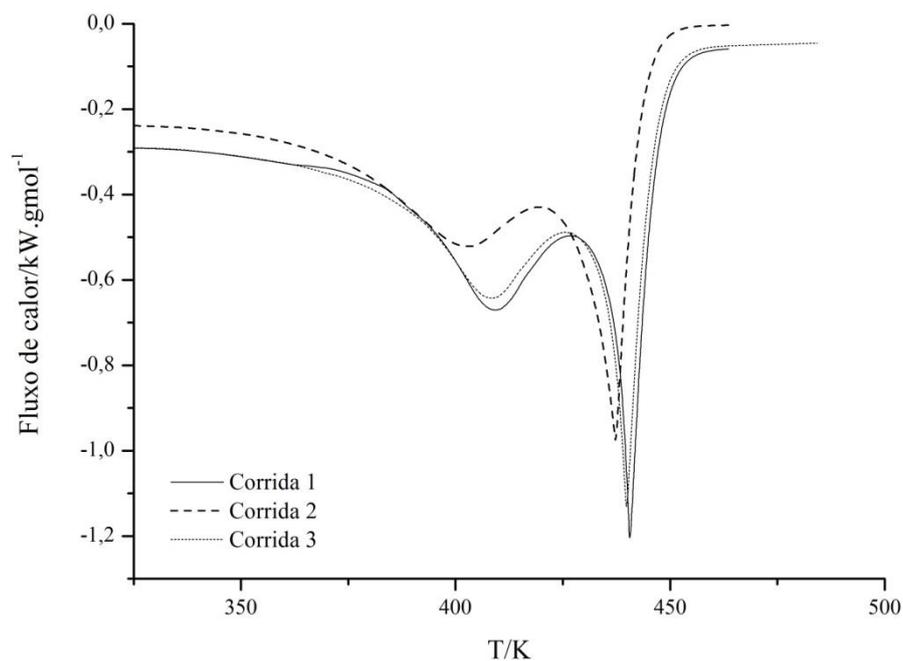


Figura F. 4 Formação de picos endotérmicos deformados, evidenciando o início de separação dos compostos da mistura do Sistema 12 (C18OH + C12OH), $x_1 \approx 0,5$ (Vide Tabela 4.4).

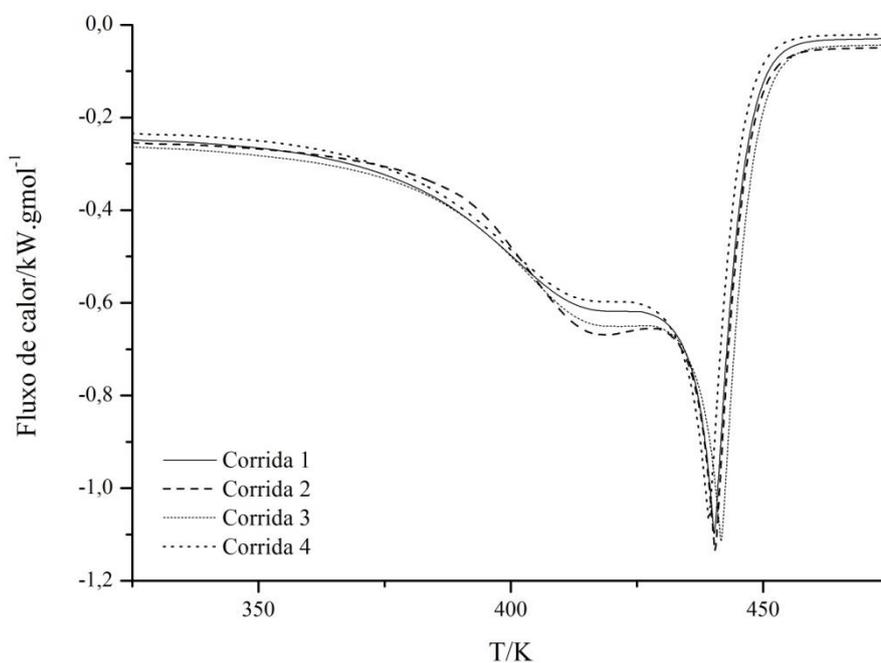


Figura F. 5 Formação de dois picos endotérmicos, evidenciando a separação dos compostos da mistura do Sistema 13 (C11 + C12OH), $x_1 \approx 0,5$ (Vide Tabela 4.4).

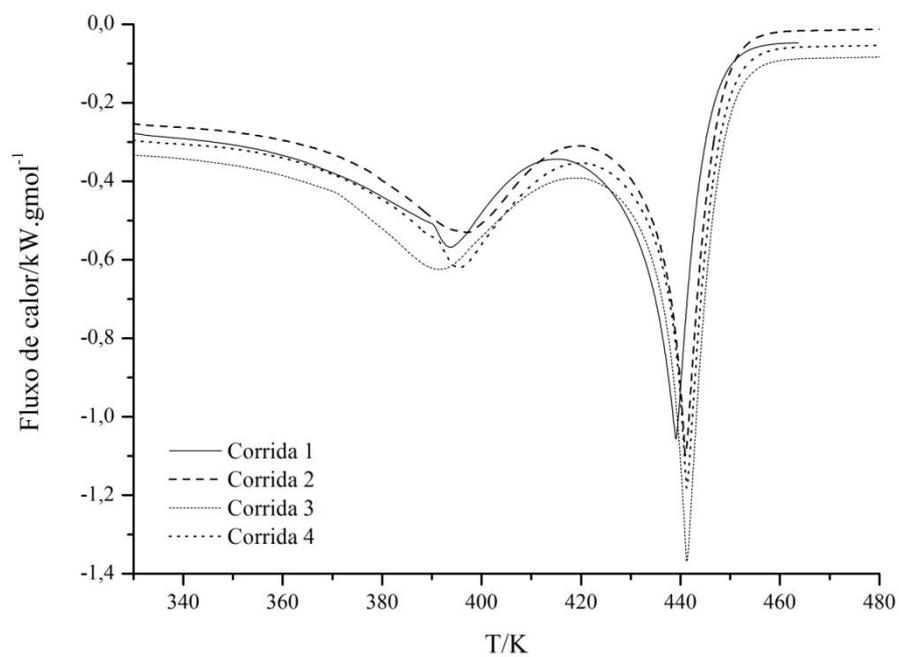


Figura F. 6 Formação de dois picos endotérmicos, evidenciando a separação dos compostos da mistura do Sistema 16 (C11 + C9OH), $x_1 \approx 0,5$ (Vide Tabela 4.4).

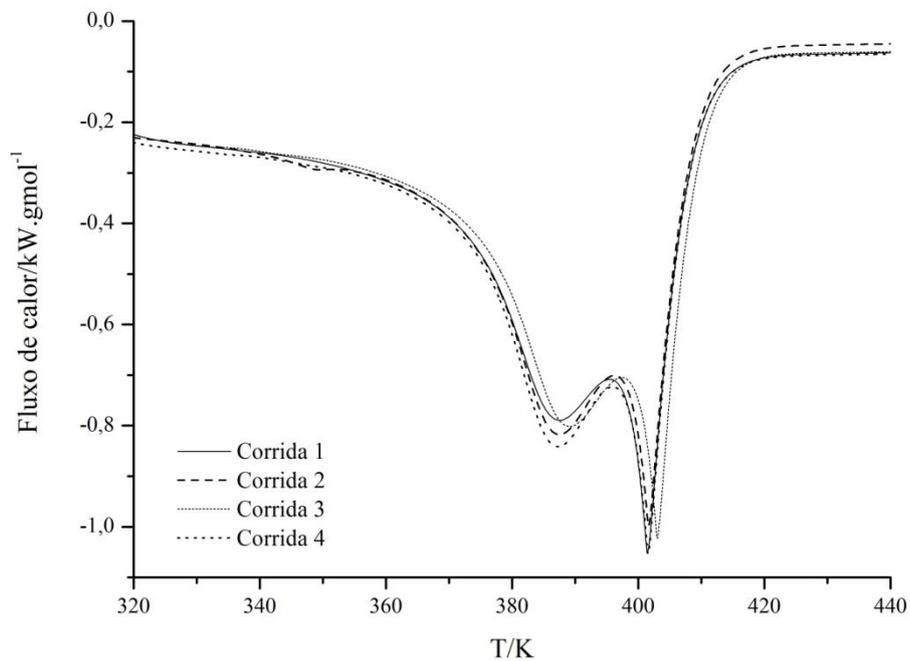


Figura F. 7 Formação de picos endotérmicos deformados, evidenciando o início de separação dos compostos da mistura do Sistema 16 (C11 + C9OH), $x_1 \approx 0,7$ (Vide Tabela 4.6).

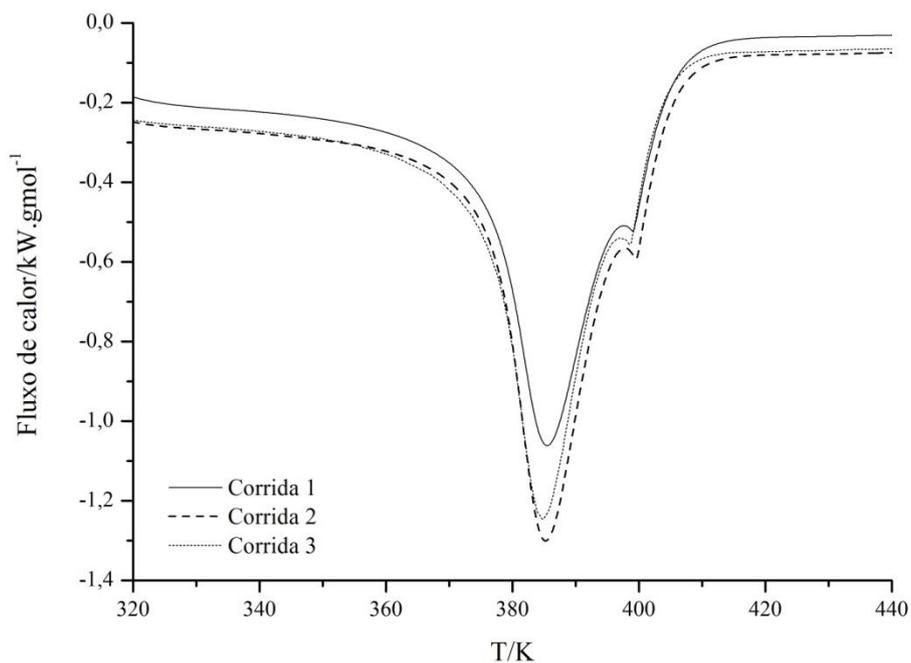


Figura F. 8 Formação de picos endotérmicos deformados, evidenciando o início de separação dos compostos da mistura do Sistema 17 (C8OH + C13), $x_1 \approx 0,3$ (Vide Tabela 4.6).

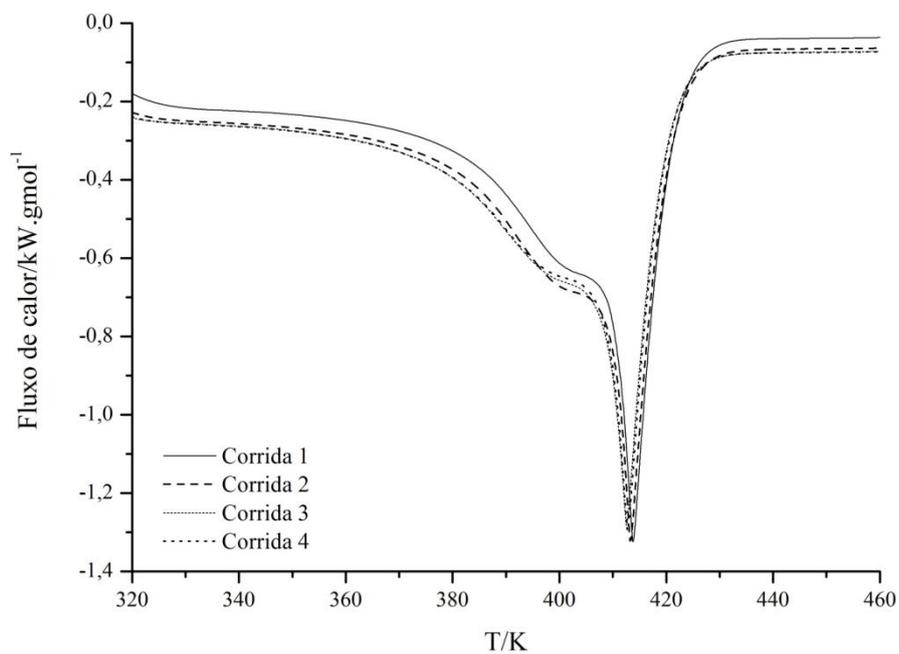
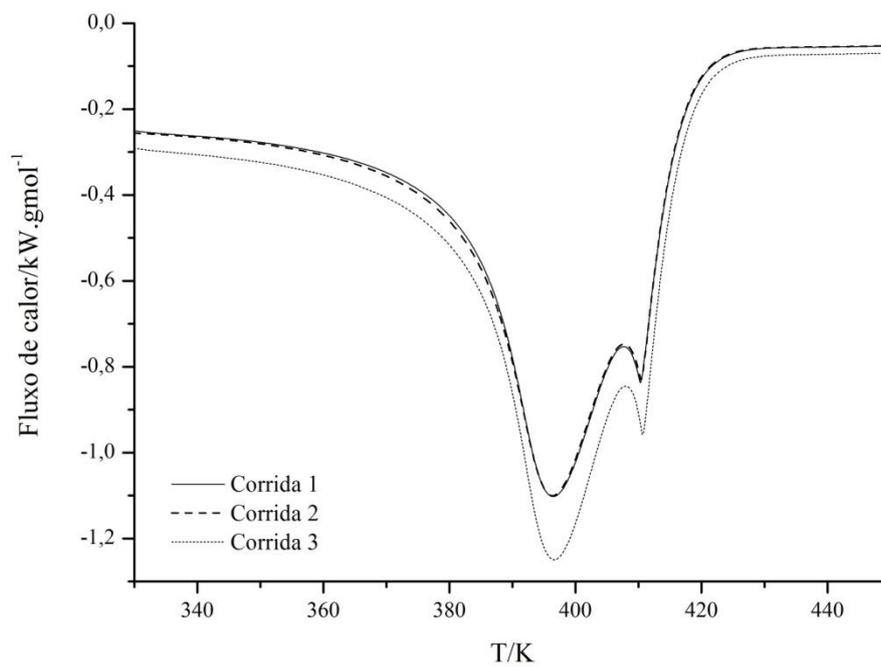


Figura F. 9 Formação de dois picos endotérmicos, evidenciando a separação dos compostos da mistura do Sistema 17 (C8OH + C13), $x_1 \approx 0,5$ (Vide Tabela 4.4).



APÊNDICE G – Lista de referências complementares.

Tabela G. 1 Lista de referências complementares à Tabela A1

Compostos	Referências
Glicerol	[S1-S9]
Ácido octanoico	[S10-S48]
N-Hexadecano	[S42, S49-S81]
N-Octadecano	[S55, S58, S62, S64, S65, S67, S73, S82-S87]
1-Octadecanol	[S85, S86, S88-S91]
Tributirina	[S92]

- [S1] H. Adkins, H.R. Billica, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 3121–5.
 [S2] I. Mellan, *Polyhydric Alcohols*, 1962, Spartan Books: Washington, DC.
 [S3] D.F. Stedman, *Trans. Faraday Soc.* 24 (1928) 289–298.
 [S4] P.S. Albright, *J. Am. Chem. Soc.* 59 (1937) 2098.
 [S5] F.M.Z. Jaeger, *Anorg. Allg. Chem.* 101 (1917) 1–2.
 [S6] M. Z. Lecat, *Anorg. Allg. Chem.* 186 (1930) 119.
 [S7] H.T. Briscoe, W.T. Rinehart, *J. Phys. Chem.* 46 (1942) 387.
 [S8] M.C.R. Lecat, *Hebd. Seances Acad. Sci.* 217 (1943) 273.
 [S9] M. Lecat, *Ann. Soc. Sci. Bruxelles, Ser. 1* (1947), 61, 73.
 [S10] G.W.A.Z. Kahlbaum, *Phys. Chem., Stoechiom. Verwandtschaftsl.* 4, 13 (189) 14–55.
 [S11] P. Langlais, C.R. Goby, *Hebd. Seances Acad. Sci.* 179 (1924) 173.
 [S12] W.O. Pool, A.W. Ralston, *Ind. Eng. Chem.* 34 (1942) 1104.
 [S13] N.D. Lebedeva, *Zh. Fiz. Khim.* 38 (1964) 2648.
 [S14] D. Swern, H.B. Knight, E.F. Jordan, *Biochem. Prep.* 7 (1960) 84.
 [S15] G.W.A.Z. Kahlbaum, *Phys. Chem. Stoechiom. Verwandtschaftsl.* 26 (1898) 577–658.
 [S16] L.T.C. Scheij, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* 18 (1899) 169.
 [S17] C.D. Harries, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 374 (1910) 288.
 [S18] C. Weizmann, E.D. Bergmann, M. Sulzbacher, *J. Org. Chem.*, 15 (1950) 54.
 [S19] Greaves; Linstead; Shepard; Thomas; Weedon *J. Chem. Soc.* 21 (1950) 3326–3330.
 [S20] A. Kailan, A. Schachner, *Monatsh. Chem.* 52 (1929) 23.
 [S21] A. Rose, J.A. Acciarri; Johnson; F.G. Sanders, *Ind. Eng. Chem.* 49 (1957) 104.
 [S22] F. Asinger, H. Eckoldt, *Chem. Ber.* 76 (1943) 585.
 [S23] A.I. Vogel, *J. Chem. Soc.* (1929) 721.
 [S24] F.Z. Eisenlohr, *Phys. Chem. (Leipzig)* 75 (1910) 585.
 [S25] P. Langlais, C.R. Goby, *Hebd. Seances Acad. Sci.* 179 (1924) 173.
 [S26] Mirchandi; Simonsen *J. Chem. Soc.* (1927) 371.
 [S27] J.J. van Renesse, *Justus Liebigs, Ann. Chem.* 171 (1874) 380.
 [S28] T. Zincke, *Justus Liebigs, Ann. Chem.* 152 (1869) 1.
 [S29] A. Zander, *Justus Liebigs, Ann. Chem.* 224 (1884) 56–95.
 [S30] R. Gartenmeister, *Justus Liebigs, Ann. Chem.* 233 (1886) 249–315.
 [S31] E.Z. Franke, *Phys. Chem. (Leipzig)* 16 (1895) 477.
 [S32] P. Sabatier, A.C.R. Mailhe, *Hebd. Seances Acad. Sci.* 158 (1914) 985.
 [S33] R. Lukes, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1 (1929) 119.
 [S34] L. Deffet, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 40 (1931) 385–402.

- [S35] K.W.F. Kohlraush, F. Koppl, A.Z. Pongratz, *Phys. Chem. Abt. B* 21 (1933) 242.
- [S36] I. Sawai, *Trans. Faraday Soc.* 31 (1935) 765.
- [S37] P. van Romburgh, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 57 (1938) 494.
- [S38] W.A. Quebedeaux, G. Wash, W.O. Ney, W.W. Crouch, H.L. Lochte, *J. Am. Chem. Soc.* 65 (1943) 767.
- [S39] J. Stanek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 12 (1947) 671.
- [S40] M. Lecat, *Tables Azeotropiques 1* (1949) 10th ed., Brussels, Belgium.
- [S41] A. Patschky, F.Z. Liermeier, *Anal. Chem.* 129 (1949) 62.
- [S42] S.A. Mumford, J.W.C. Phillips, *J. Chem. Soc.* 19 (1950) 75–84.
- [S43] Weitzel, Z. Wojahn, *Physiol. Chem.* 285 (1950) 220.
- [S44] Holman; Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 5285.
- [S45] N.C. Cook, Unpublished, Final Rep. Stand. Proj. on Oxygenated Compounds (1952) Penn. State Univ., College Park, PA.
- [S46] A.T. James, A.J.P. Martin, *Biochem. J.* 50 (1952) 679.
- [S47] H. Stetter, W. Dierichs, *Chem. Ber.*, 1952, 85, 61.
- [S48] R.S. Hansen, R.E. Minturn, D.A. Hickson, *J. Phys. Chem.* 61 (1957) 953.
- [S49] P.L. Mills; R.L. Fenton, *J. Chem. Eng. Data* 32 (1987) 266.
- [S50] F.T. Eggertsen; E.R. Seibert; F.H. Stross, *Anal. Chem.* 41 (1969) 1175.
- [S51] M. Abedinzadegan Abdi; A. Meisen, *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998) 133–137.
- [S52] M.F. Grenier–Loustalot; M. Potin-Gautier; P. Grenier, *Anal. Lett.* 14 (1981) 1335.
- [S53] F. Francis; N.E. Wood, *J. Chem. Soc.* (1926) 1420–3.
- [S54] A.I. Vogel, *J. Chem. Soc.* (1946) 133.
- [S55] H.S. Myers, Ph. D. Dissertation, Pennsylvania State College, College Park, PA, (1952) Volatility characteristics of high-boiling hydrocarbons
- [S56] R.G. Larsen; R.E. Thorpe; F.A. Armfield, *Ind. Eng. Chem.* 34 (1942) 183.
- [S57] R.W. Schiessler; C.H. Herr; A.W. Rytina; C.A. Weisel; F.B. Fischl; R.L. McLaughlin; H.H. Keuhner, *Proc. Am. Pet. Inst.* 26 (1946) 254.
- [S58] *Am. Pet. Inst. Res. Proj.* 42 (1968) Penn. State Univ., Properties of hydrocarbon of high molecular weight
- [S59] *Am. Pet. Inst. Res. Proj.* 6 (1954) Carnegie-Mellon Univ., Sept.
- [S60] *Am. Pet. Inst. Res. Proj.* 6 (1948) Natl. Bur. Stand., March – November
- [S61] *Am. Pet. Inst. Res. Proj.* 6 (1949) Carnegie-Mellon Univ., April
- [S62] F. Krafft, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 15 (1882) 1687–711.
- [S63] M. Tuot; M. Guyard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1947) 1086–96.
- [S64] S. Young, *Proc. R. Irish Acad., Sect. B* 38 (1928) 65.
- [S65] M. Matsui; S. Arakawa, *Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto, Ser. A* 15 (1932) 189.
- [S66] P.A. Levene, *Org. Synth.* 15 (1935) 27.
- [S67] F. Krafft, *Chem. Ber.* 19 (1886) 2218.
- [S68] K. Ziegler; F. Dersch; H. Wollthan, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 511 (1934) 13–44.
- [S69] H.I. Waterman; J.J. Leendertse; D.W. Van Krevelen, *Rev. Pet. Technol. (London)* 25 (1939) 801.
- [S70] G. Berger, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 57 (1938) 1029.
- [S71] W. Kemula; H. Buchowski; W. Pawlowski, *Rocz. Chem.* 42 (1968) 1951–65.
- [S72] C.H. Lee; D.M. Dempsey; R.S. Mohamed; G.D. Holder, *J. Chem. Eng. Data* 37 (1992) 183–186.
- [S73] K.B.B. Sorabji, *J. Chem. Soc.* 47 (1885) 37–41.
- [S74] C.F. Mabery, *J. Soc. Chem. Ind. (London)* 19 (1900) 502.

- [S75] C.F. Mabery, *Am. Chem. J.* 28 (1902) 174.[S76] G. Oddo, *Gazz. Chim. Ital.* 31 (1901) 347.
- [S77] D.J. Lagerlof, *Prakt. Chem.* 98 (1918) 136.
- [S78] A.D. Petrov; E.P. Kaplan, *Zh. Obshch. Khim.*, 12 (1942) 99–103.
- [S79] C.E. Boord; K.W. Greenlee; W.L. Perilstein; J.M. Derfer, *Am. Pet. Inst. Res. Proj.* 45 (1949).
- [S80] E.Morawetz; S. Sunner, *Acta Chem. Scand.* 17 (1963) 473.
- [S81] D.F. Covell, *Naval Ordnance Laboratory Vapor Pressures and Heats of Sublimation of Some High Melting Organic Explosives AD–A008* (1975) 141.
- [S82] T.A. Vasil'eva; S.A. Leont'eva; A.P. Toropov, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved, Khim. Khim. Tekhnol.*, 7 (1964) 758–763.
- [S83] N. Allemand; J. Jose; Merlin, *J. C. Thermochem. Acta*, 105 (1986) 79.
- [S84] F. Krafft; H. Weilandt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 29 (1896) 1316.
- [S85] W. Schrauth; O. Schenck; K. Stickdorn, *Chem. Ber.* 64 (1931) 1314.
- [S86] P.A. Levene; C.J. West; J. Van der Scheer, *J. Biol. Chem.* 20 (1915) 521–534.
- [S87] J. Von Braun; W. Sobecki, *Chem. Ber.* 44 (1911) 1470.
- [S88] F. Krafft, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 16 (1883) 1714.
- [S89] F. Krafft, *Chem. Ber.* 17 (1884) 1627.
- [S90] V.A. Hetling; V.V. Shchekin, *Zh. Obshch. Khim.*, 13 (1943) 717.
- [S91] J.M. Costello; S.T. Bowden, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 77 (1958) 36–46.
- [S92] J.W. Goodrum; D.P. Geller; S.A. Lee, *Thermochem. Acta* 311 (1998) 71–79.

APÊNDICE H– Manual de procedimentos operacionais padronizados para uso do DSC.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química
Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos

MANUAL DE PROCEDIMENTOS OPERACIONAIS PADRONIZADOS PARA USO DO DSC

Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (LPT)

MANUAL DE PROCEDIMENTOS OPERACIONAIS PADRONIZADOS PARA USO
DO DSC

**Elaborado por
Kelly Lendini Troni**

SUMÁRIO

1. CONCEITO:	5
2. OBJETIVO:	5
3. ÂMBITO:	5
4. DOCUMENTOS DE REFERÊNCIA:	5
5. SIGLAS UTILIZADAS	5
6. DESCRIÇÃO DAS ETAPAS PARA O USO DO DSC	5
6.1. Procedimento padrão para ligar e desligar o DSC	5
6.2. Corrida de limpeza da célula de pressão do DSC	6
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	9

APRESENTAÇÃO

O material contido neste manual é considerado adequado para o uso pretendido deste instrumento (DSC). Se o instrumento ou procedimentos forem utilizados para fins diferentes dos aqui especificados, a confirmação da sua adequação deve ser obtida junto da TA Instruments.

O material apresenta instrumentos de padronização de processos no uso do DSC, ou seja, é um roteiro padronizado, com uma descrição detalhada sobre as operações do processo.

De acordo com Rossi (2011), a implantação de um manual com instrumentos de padronização, introduzirá informações e procedimentos que aprimorarão o comportamento organizacional, criando novas percepções, mentalidade, atitudes, competências e capacidades dos usuários do laboratório e por fim modificando o ambiente de trabalho.

1. CONCEITO:

Este manual aborda um roteiro padronizado com instruções de trabalho para realizar atividades rotineiras no uso e cuidados com o DSC.

2. OBJETIVO:

Padronizar a organização, as operações e o pessoal para minimizar a ocorrência de desvios na execução de tarefas fundamentais, para o funcionamento correto do processo, e então, minimizar a ocorrência de desvios na execução de tarefas fundamentais para a qualidade da pesquisa, independente de quem as realize.

3. ÂMBITO:

Este manual se restringe ao pessoal envolvido na execução de tarefas no DSC, ou seja, ao pessoal do Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (LPT), localizado na Av. Albert Einstein, 500 – Cidade Universitária, Campinas - SP, 13083-852.

4. DOCUMENTOS DE REFERÊNCIA:

Referencias utilizadas para elaboração do manual para uso padronizado do DSC, que servem de complementação de orientação:

TA INSTRUMENTS – Guia de referência do usuário: Thermal Advantage (1999).

TA INSTRUMENTS – Manual de Operações: Universal Analysis (1999).

5. SIGLAS UTILIZADAS:

DSC: Calorimetria Exploratório Diferencial

LPT: Laboratório de Propriedades Termodinâmicas

6. DESCRIÇÃO DAS ETAPAS PARA O USO DO DSC:

6.1. Procedimento padrão para ligar e desligar o DSC:

1. Ligar todas as tomadas referentes ao: DSC, balança analítica, nobreak, computador e bomba de alto vácuo;
2. 6.1.2. Ligar a válvula da bomba de alto vácuo;
3. Ligar a válvula do manômetro digital;

4. Ligar a válvula do nobreak;
5. Ligar a válvula do computador;
6. Ligar a válvula do DSC;
7. Aguardar 30 minutos para estabilização da balança analítica e bomba de alto vácuo;
8. Fechar a célula de pressão com os cadinhos selecionados dentro;
9. Aplicar a pressão desejada por meio das válvulas acopladas ao DSC;
10. Aguardar 30 minutos para estabilização da pressão do sistema à temperatura ambiente;
11. Iniciar a rampa de aquecimento desejada com o auxílio do *software* da TA Instruments;
12. Finalizando o procedimento, desligar a bomba de alto vácuo;
13. Pressurizar a célula de pressão pela válvula de alívio;
14. Abrir a tampa da célula de pressão e retirar os cadinhos do interior da célula;
15. Finalizar o procedimento através do *software* da TA Instruments, mandando desconectar: o DSC, o computador e o nobreak;
16. Desligar todas as tomadas referentes ao: DSC, balança analítica, nobreak, computador e bomba de alto vácuo.

6.2. Corrida de limpeza da célula de pressão do DSC:

1. Repetir os itens 1 a 6;
2. Fechar a célula de pressão;
3. Iniciar a corrida de limpeza com o auxílio do software da TA Instruments;
4. Ao final da corrida de limpeza, abrir a célula de pressão;
5. Repetir os itens 6.1.15 e 6.1.16;
6. Repetir esse procedimento de limpeza da célula de pressão todos os dias ao iniciar as tarefas com o DSC.

6.3. Corrida para calibração do DSC:

7. Repetir os itens 1, 4, 5, 6 e 8;
8. Iniciar a corrida de calibração do DSC com o auxílio do software da TA Instruments conforme procedimento descrito no tópico 3.5;

9. Obter os gráficos similares aos apresentados nas Figuras 1, 2 e 3.
10. Ao final do procedimento repetir os itens 6.1.15 e 6.1.16;
11. Repetir esse procedimento de calibração do DSC sempre que necessário.

Figura H. 1 Calibração da linha base. FONTE: MATRICARDE FALLEIRO, 2012.

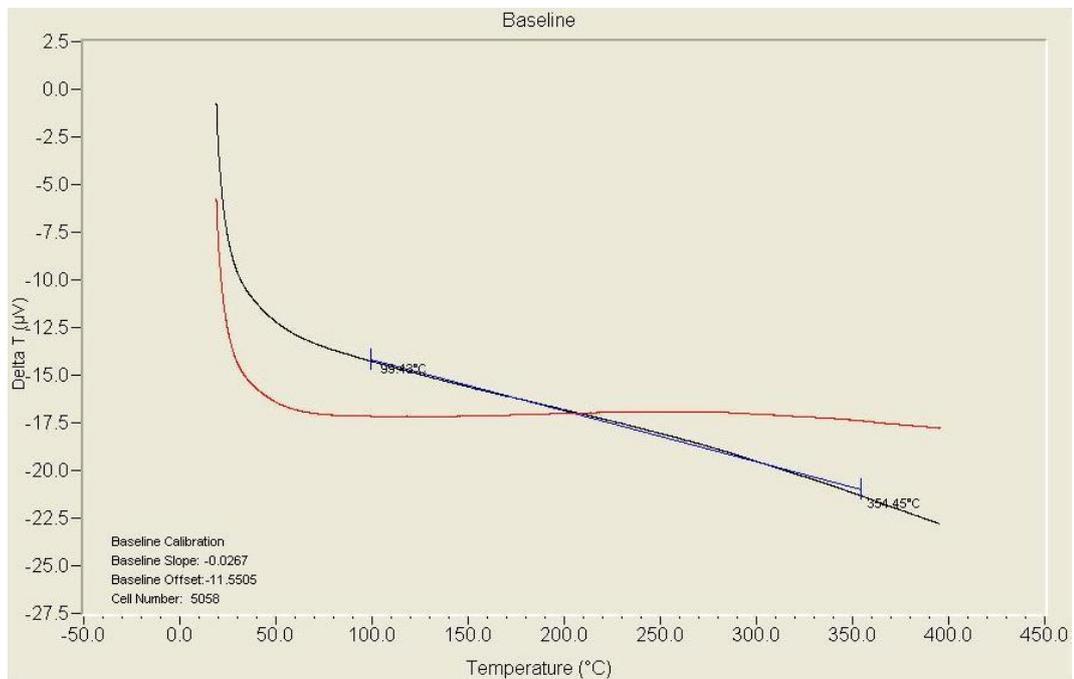


Figura H. 2 Calibração da constante da célula e temperatura a partir do padrão índio. FONTE: MATRICARDE FALLEIRO, 2012.

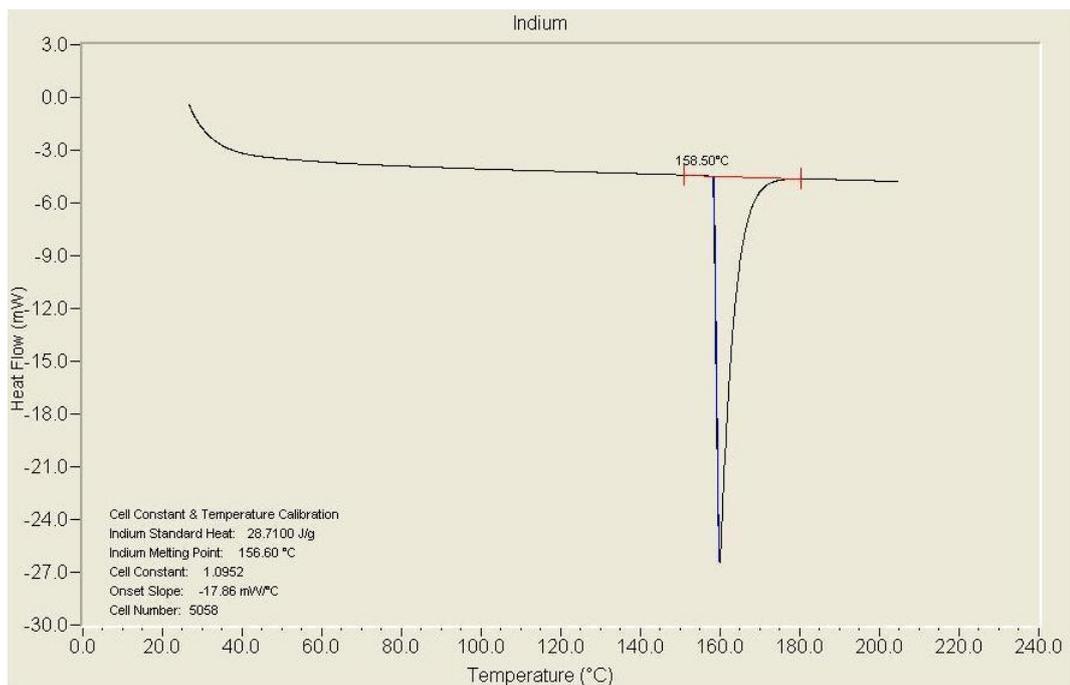
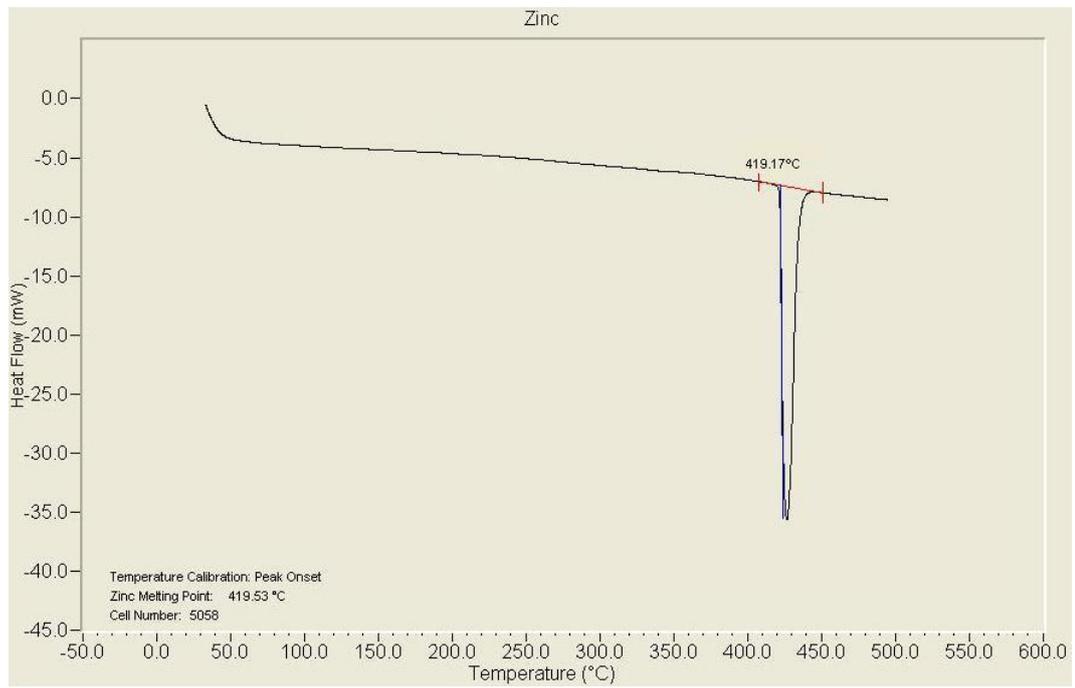


Figura H. 3 Calibração da temperatura a partir do padrão zinco. FONTE: MATRICARDE FALLEIRO, 2012.



7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COLENGHI, Vitor Mature. *O&M e Qualidade Total: uma integração perfeita*. Rio de Janeiro:Qualitymark. (1997).

TA INSTRUMENTS – Guia de referência do usuário: Thermal Advantage (1999).

TA INSTRUMENTS – Manual de Operações: Universal Analysis (1999).