

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DETERMINAÇÃO DE PRESSÃO DE SUBLIMAÇÃO DE
CLORIDRATOS DE AMINA ATRAVÉS DA TÉCNICA
TERMOGRAVIMÉTRICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ANNE CAROLINE BELUSSO

**PORTO ALEGRE, RS
2017**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DETERMINAÇÃO DE PRESSÃO DE SUBLIMAÇÃO DE
CLORIDRATOS DE AMINA ATRAVÉS DA TÉCNICA
TERMOGRAVIMÉTRICA**

ANNE CAROLINE BELUSSO

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Orientador:
Prof. Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.

Coorientador:
Prof. Paula Bettio Staudt, D.Sc.

**PORTO ALEGRE, RS
2017**

Belusso, Anne C.

Determinação de pressão de sublimação de cloridratos de amina através da técnica termogravimétrica / Anne Caroline Belusso. -- 2017.

101 f.

Orientador: Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, BR-RS, 2017.

1.Termogravimetria. 2.Pressão de Vapor.
3.Sublimação. 4.Entalpia. 5.Cloridratos de Aminas. I. Soares, Rafael de P., orient. II. Staudt, Paula B., coorient. III. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Determinação de pressão de sublimação de cloridratos de amina através da técnica termogravimétrica*, elaborada por Anne Caroline Belusso como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Evandro Steffani

Profa. Dra. Roberta Ceriani

Dra. Tatiana Calvete

“O começo de todas as ciências é o espanto de as coisas serem o que são”.
(Aristóteles)

Agradecimentos

À Deus, por me fazer acreditar que tudo é possível!

Aos meus orientadores, Rafael de Pelegrini Soares e Paula Bettio Staudt, pela atenção, disposição, auxílio e paciência em todas as etapas deste trabalho.

À minha família, Jolcemar Belusso, Mariza de Fatima Belusso e Vinicius Belusso, por ser minha base, meu porto seguro e sempre acreditar em mim.

Ao Guilherme Pacheco, por compartilhar e estar ao meu lado, em todos os momentos desta caminhada, com todo amor e carinho.

As minhas amigas, Crislaine Bertoldi e Aline de Campos Pena, pelos cafés, pelas conversas e por fazer com que esse tempo fosse mais leve e divertido.

Aos meus amigos do LVPP, Fabrício Ferrarini, Guilherme Braganholo Flôres, Josiel Dimas, Eduardo Ribas, Luis Fernando Baladão, Rafael Schneider, Lucas Guadagnin, Nicholas Camatti, Lina Strack, Lucas Paese e Luis Felipe Amaral, pela convivência, auxílio e horas de descontração.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pelo espaço físico e ensino de qualidade.

A Petrobrás pelo auxílio financeiro.

E a Capes pela bolsa de estudo concedida.

Muito Obrigada!

Resumo

A presença de sais no petróleo ocasiona grandes problemas operacionais relacionados à corrosão, uma vez que estes acabam formando ácido clorídrico no processo de separação do óleo bruto. Com o intuito de amenizar os efeitos de corrosão ácida, aminas podem ser adicionadas no topo das colunas para agir como neutralizantes. Porém, dependendo das condições operacionais e da quantidade de amina adicionada, pode ocorrer a deposição de cloridratos de aminas, promovendo a corrosão sob depósito. Assim, o conhecimento da pressão de sublimação desses sólidos é de extrema importância para especificar as condições de operação e o melhor desempenho destes aditivos no processo. Dentro desse contexto, o objetivo deste trabalho é determinar as pressões e entalpias de sublimação de cloridratos de aminas com a técnica termogravimétrica. Devido às dificuldades encontradas para obtenção de dados precisos de pressão em baixas temperaturas, uma extensão ao método termogravimétrico foi proposta, tornando possível medir pressões na ordem de $1 \pm 0,5$ Pa. As substâncias estudadas foram: brometo de amônio, cloreto de amônio, cloridrato de etanolamina, cloridrato de metilamina, cloridrato de piridina, cloridrato de trimetilamina e dicloridrato de n-(1-naftil)etilenodiamina. Resultados de pressão e entalpia de sublimação alcançados com ácido benzoico, brometo de amônio e cloreto de amônio foram validados com dados da literatura. Para os demais sólidos estudados, não há muitos dados disponíveis na literatura. No entanto, como a reação de sublimação do cloreto de amônio é análoga à dos demais cloridratos de amina, as entalpias de sublimação puderam ser comparadas e os resultados encontrados foram satisfatórios. Por fim, para uma melhor aplicabilidade dos resultados obtidos, uma equação de Clausius-Clapeyron modificada foi utilizada para correlacionar os dados medidos. Uma ótima correlação foi possível para todos os sais estudados, com coeficiente de correlação sempre superior a 0,97.

Palavras-chave: 1.Termogravimetria. 2.Pressão de Vapor. 3.Sublimação. 4.Entalpia. 5.Cloridratos de Aminas.

Abstract

The presence of salts in petroleum causes operational problems related to corrosion, due to the fact that they end up forming hydrochloric acid in the crude oil separation process. In order to mitigate the effects of acid corrosion, amines can be added at the top of the columns to act as neutralizers. However, depending on the operational conditions and the amount of amine added, a deposition of amine hydrochlorides may occur, promoting under-deposit corrosion. Thus, the knowledge of the sublimation pressure of these salts has an extreme importance in trying to predict and to optimize the performance of the additives in the process. Within this context, the purpose of this study is to determine pressure and enthalpy of sublimation of amine hydrochlorides with the thermogravimetric technique. Due to the difficulties encountered to obtain precise pressure data at low temperatures, an extension of the thermogravimetric method was proposed, enabling to measure sublimation pressures in the order of $1 \pm 0,5$ Pa. The substances studied were: ammonium bromide, ammonium chloride, ethanolamine hydrochloride, methylamine hydrochloride, pyridine hydrochloride, trimethylamine hydrochloride and n-(1-naphthyl)ethylenediamine dihydrochloride. Results of pressure and enthalpy of sublimation obtained with benzoic acid, ammonium bromide and ammonium chloride were validated using literature data. For other solids investigated in this study, experimental data is scarce in the literature. However, as the sublimation reaction of ammonium chloride is analogous to the others amine hydrochlorides, enthalpies of sublimation could be compared with the results found. Since similar values were observed, the results were considered satisfactory. Finally, the measured data were correlated using a modified Clausius-Clapeyron equation. A good correlation was possible for all salts studied, with correlation coefficient always higher than 0.97.

Key-words: Thermogravimetry. Vapor Pressure. Sublimation. Enthalpy. Amines Hydrochloride.

Sumário

Lista de Figuras	xv
Lista de Tabelas	xvii
Lista de Símbolos	xx
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivos Geral e Específicos	5
1.3 Estrutura do Trabalho	5
2 Revisão Bibliográfica	7
2.1 Equilíbrio de Fases de Substâncias Puras	7
2.1.1 Clausius-Clapeyron	8
2.2 Pressão de Saturação	9
2.2.1 Técnicas para Determinação de Pressão de Saturação	10
2.3 Técnica Termogravimétrica	14
2.4 Correlações de Pressão de Saturação	22
3 Material e Métodos	25
3.1 Amostras e Preparo das Amostras	25
3.2 Análises termogravimétricas	27
3.3 Estimação dos Parâmetros	29
3.3.1 Pressão de Sublimação	29
3.3.2 Entalpia de Sublimação	30
3.3.3 Ferramentas utilizadas para a Estimação de Parâmetros	32
4 Resultados e Discussão	35
4.1 Calibração da Técnica Termogravimétrica	35
4.2 Validação da Constante de Calibração	39
4.2.1 Ácido Benzoico	40
4.2.2 Brometo de Amônio	43
4.2.3 Cloreto de Amônio	46
4.3 Cloridratos de Aminas	52
4.3.1 Cloridrato de Etanolamina	52
4.3.2 Cloridrato de Metilamina	54
4.3.3 Cloridrato de Piridina	56

4.3.4	Cloridrato de Trimetilamina	58
4.3.5	Dicloridrato de N-(1-naftil)etilenodiamina	60
4.4	Estimação de Parâmetros	61
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	71
5.1	Conclusões	71
5.2	Trabalhos Futuros	72
	Referências Bibliográficas	73

Lista de Figuras

Figura 1.1	Resultados de pressão de sublimação obtidos para o ácido benzoico na faixa de temperatura de 312 a 389 K com a técnica termogravimétrica convencional (5 K/min).	4
Figura 2.1	Representação esquemática do método de efusão de Knudsen utilizado no trabalho de Fonseca et al. (2011).	11
Figura 2.2	Representação esquemática do método estático utilizado por Chaudhari et al. (1995).	12
Figura 2.3	Representação esquemática do isoteniscópio apresentado em ASTM (1997).	13
Figura 2.4	Representação esquemática da técnica ebuliometria comparativa apresentada por Weber (1992).	14
Figura 2.5	Termobalança utilizada nas análises termogravimétricas.	15
Figura 3.1	Instrumento utilizado para a compactação das amostras no cadinho de alumina.	26
Figura 3.2	Ilustração do efeito da corrida de purificação na superfície de evaporação da amostra. A) Aparência da amostra antes da corrida; B) Aparência da amostra após a corrida. Fonte: Autoria própria	27
Figura 4.1	Curvas TGA e DTG para o ácido benzoico.	36
Figura 4.2	Curvas TGA e DSC do ácido benzoico.	36
Figura 4.3	Curva para obtenção da constante de calibração utilizando o ácido benzoico na faixa de temperatura de 333 K a 388 K.	37
Figura 4.4	Curva para obtenção da constante de calibração para cálculos de incerteza.	38
Figura 4.5	Termograma para o ácido benzoico com patamares de temperatura e seleção das faixas para os cálculos de pressão de sublimação.	41
Figura 4.6	Gráficos individuais de massa <i>versus</i> tempo para a seleção de faixa de dados de temperatura para o ácido benzoico em: a) 325 K, b) 345 K e c) 366 K.	42
Figura 4.7	Comparação da pressão de sublimação do ácido benzoico obtido neste trabalho com patamares de temperatura e dados da literatura.	43
Figura 4.8	Comparação entre os resultados obtidos com patamares de temperaturas e com diferentes taxas de aquecimento com o ácido benzoico. Barras verticais representam desvio padrão para as medidas de pressão.	44

Figura 4.9	Comparação da pressão de sublimação do ácido benzoico obtido neste trabalho com rampa de aquecimento de 5 K/min e dados da literatura.	45
Figura 4.10	Curvas TGA e DSC para o brometo de amônio.	45
Figura 4.11	Comparação dos resultados de pressão de sublimação do brometo de amônio obtidos neste trabalho através de rampa de aquecimento com dados da literatura.	46
Figura 4.12	Curvas TGA e DSC obtida com o cloreto de amônio.	47
Figura 4.13	Problemas nas corridas de limpeza com o cloreto de amônio.	47
Figura 4.14	Imagem da amostra de cloreto de amônio após a secagem em estufa e compactação com ferramenta de aço.	48
Figura 4.15	Termograma do cloreto de amônio com patamares de temperatura e seleção das faixas para os cálculos de pressão de sublimação.	49
Figura 4.16	Gráficos individuais de massa <i>versus</i> tempo para a seleção de faixa de dados de temperatura para o cloreto de amônio em: a) 355 K, b) 376 K, c) 397 K e d) 417 K.	50
Figura 4.17	Comparação dos dados de pressão de sublimação do cloreto de amônio obtidos neste trabalho através de patamares de temperatura e rampa de aquecimento com dados da literatura.	51
Figura 4.18	Comparação dos dados de pressão de sublimação do cloreto de amônio obtidos neste trabalho com rampa de aquecimento e dados da literatura.	52
Figura 4.19	Curvas TGA e DSC para o cloridrato de etanolamina.	53
Figura 4.20	Comparação dos dados de pressão de vapor obtidos neste trabalho com dados da literatura do cloridrato de etanolamina.	54
Figura 4.21	Curvas TGA e DSC do cloridrato de metilamina.	55
Figura 4.22	Comparação dos dados de pressão de sublimação obtidos neste trabalho com dado da literatura do cloridrato de metilamina.	56
Figura 4.23	Curvas TGA e DSC do cloridrato de piridina.	57
Figura 4.24	Comparação dos dados de pressão de sublimação obtidos neste trabalho com dados da literatura do cloridrato de piridina.	57
Figura 4.25	Curvas TGA e DSC do cloridrato de trimetilamina.	58
Figura 4.26	Resultado de pressão de sublimação obtidos neste trabalho com patamares de temperatura e rampa de aquecimento do cloridrato de trimetilamina.	59
Figura 4.27	Curvas TGA e DSC do dicloridrato de n-(1-naftil)etilenodiamina.	60
Figura 4.28	Resultado de pressão de sublimação obtidos neste trabalho com patamares de temperatura e rampa de aquecimento do dicloridrato de n-(1-naftil)etilenodiamina.	61
Figura 4.29	Dados experimentais e modelos ajustados para os cloridratos de amina analisados neste trabalho.	66
Figura 4.30	Pressões de sublimação no formato do logaritmo da pressão contra o inverso da temperatura dos sólidos analisados neste trabalho.	69

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Resumo dos principais trabalhos que utilizam a técnica termogravimétrica para determinação de pressão de saturação.	21
Tabela 3.1	Dados das substâncias analisadas neste trabalho.	25
Tabela 3.2	Patamares de temperatura utilizados nas análises termogravimétricas.	28
Tabela 4.1	Constantes da equação de Clausius-Clapeyron (Equação 2.8) estimadas através do Statistica [®] para os patamares de temperatura dos componentes analisados.	64
Tabela 4.2	Constantes da equação de Clausius-Clapeyron modificada (Equação 3.4) estimadas através do software Statistica [®] para as rampas de aquecimento dos componentes analisados.	67

Lista de Símbolos

α	Coeficiente de vaporização	—
ΔC_p	Capacidade calorífica	J/mol
$\Delta h^{\text{reação}}$	Entalpia de reação	J/mol
Δh^{subli}	Entalpia de sublimação	J/mol
Δh^{vap}	Entalpia de vaporização	J/mol
\hat{f}_i	Fugacidade da espécie i em uma mistura	Pa
ν	Taxa de massa perdida em função da temperatura	$\text{kg}^{0,5}\text{K}^{0,5}\text{mol}^{0,5}/\text{m}^2\text{s}$
a	Área da seção transversal	m^2
dm/dt	Taxa de massa perdida	kg/s
f_i	Fugacidade da espécie i pura	Pa
g	Energia de Gibbs	J/mol
h	Entalpia específica do sistema	J/mol
K	Constante de equilíbrio	—
k	Constante de calibração	$\text{J}^{0,5}/\text{mol}^{0,5}\text{K}^{0,5}$
k_1	Velocidade específica da reação direta	—
k_2	Velocidade específica da reação inversa	—
M	Massa molar	g/mol
n	Número de mols	mol
P	Pressão	Pa
P^{sat}	Pressão de saturação	Pa
P_i^{calc}	Pressão da espécie i calculada	Pa

P_i^{exp}	Pressão da espécie i experimental	Pa
q	Calor específico molar	J/mol
R	Constante universal dos gases	8,314 J/molK
s	Entropia específica do sistema	J/mol
T	Temperatura absoluta	K
u	Energia interna específica	J/mol
v	Volume específico molar	L/mol
w	Trabalho específico molar	J/mol
y_i	Fração molar da espécie i na fase vapor	—
z	Coeficiente estequiométrico	—
A, B, C, D	Parâmetros de correlações empíricas	—

Letras Gregas

γ e β	Fases quaisquer	—
θ	Temperatura de referência	K

Sobrescritos

o	Referência
s	Fase sólida
v	Fase vapor

Siglas

<i>DSC</i>	Calorimetria exploratória diferencial
<i>DTG</i>	Termogravimetria derivada
<i>EMSO</i>	<i>Environment for Modeling, Simulation and Optimization</i>
<i>EPA</i>	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
<i>OCDE</i>	<i>Organization for Economic Cooperation and Development</i>
<i>TGA</i>	Termogravimetria

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

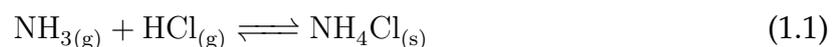
O petróleo é definido como uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos, apresentando como constituintes majoritários hidrocarbonetos de diferentes massas molares. Em menores quantidades, estão presentes o nitrogênio, oxigênio, compostos de enxofre, sais e íons metálicos (SPEIGHT, 2001). Contudo, o óleo cru não tem valor comercial, o ápice de seu potencial energético é alcançado somente após a separação dos compostos que o constitui, mediante um processamento chamado de refino. Devido à sua grande complexibilidade, o petróleo é submetido a várias etapas de refino, as quais originam insumos para as indústrias produzirem uma vasta gama de bens e produtos, e diversos tipos de combustíveis comumente utilizados (RIBAS et al., 2012). Para a obtenção destes produtos, existem diversos métodos de separação, sendo a destilação o processo mais antigo e usual nas refinarias de petróleo.

A destilação tem como princípio básico o processo de separação física de uma mistura de dois ou mais componentes, através das diferenças de volatilidade. Assim, quando a mistura é submetida ao aquecimento, os componentes mais leves (ou voláteis) seguem para a fase vapor, enquanto que os componentes mais pesados permanecem no líquido. Nesse caso, quanto maior for a diferença de volatilidade entre os componentes, mais fácil ocorrerá o processo de separação (KISTER, 1992). A finalidade da destilação em refinarias de petróleo é separar o óleo bruto em frações, dando origem a produtos para comercialização como combustíveis, gás liquefeito de petróleo (GLP), diesel, querosene, nafta e outros produtos que são utilizados como insumos

para outras indústrias (CHAMBERS et al., 2011).

A primeira etapa na unidade de destilação é a dessalinização, sendo essa essencial para o bom funcionamento do processo de separação. Porém, por mais eficientes que sejam os processos de dessalgação de petróleo, os sais contidos no óleo bruto não são removidos completamente. Na maioria das vezes, os sais encontrados em maiores quantidades são o cloreto de sódio (NaCl), cloreto de magnésio (MgCl₂) e cloreto de cálcio (CaCl₂). Esses sais, quando em contato com a água que é injetada a altas temperaturas na torre de destilação, acabam hidrolisando e dando origem ao ácido clorídrico (HCl) (BRADEN et al., 1997; GUTZEIT, 2007; CHAMBERS et al., 2011). O ácido clorídrico em fase vapor não é corrosivo. Entretanto, devido à sua elevada solubilidade em água equipamentos que apresentam condições operacionais para condensação da água, podem sofrer sérios problemas (VALENZUELA; DEWAN, 1999; LOTO, 2016). A condensação de água na presença de vapores de ácido clorídrico leva à formação de uma fase aquosa com pH baixo, promovendo a corrosão ácida (SAXENA et al., 2010; LOTO, 2016).

Com o intuito de amenizar os efeitos dessa corrosão ácida, um agente neutralizante é adicionado no topo da coluna de destilação, normalmente uma base fraca de amina (CLARIDE et al., 1997; SAAB et al., 2005; LENCKA et al., 2015). As aminas são adicionadas no topo das colunas, na forma de solução aquosa, fazendo com que pH da solução aumente e o líquido estabilize com um pH em torno de 4,5 a 5,0, tornando a solução menos corrosiva. No entanto, geralmente estes agentes neutralizantes não são adicionados em quantidades ótimas, já que a carga apresenta mudanças frequentes em sua composição. Dessa forma, dependendo das condições operacionais dos equipamentos e da quantidade de amina adicionada, pode ocorrer precipitação do sal formado a partir do agente neutralizante que, neste caso, são os cloridratos de aminas (LEHRER; EDMONDSON, 1984). Sua formação ocorre através da reação entre a amônia e o ácido clorídrico como exemplificado na reação abaixo:



Estes cloridratos poderão se apresentar em fase líquida ou fase sólida e promover a ocorrência de corrosão sob depósito (RECHTIEN; DUGGAN, 2005; BAGDASARIAN et al., 2010). Desse modo, existe a necessidade de conhecer o comportamento

desses neutralizantes, neste caso as aminas, com o intuito de predizer em quais temperaturas ocorrerá a formação de sólidos, especificando o melhor desempenho desses aditivos nas colunas de destilação.

A pressão de sublimação é uma propriedade termodinâmica que, para os cloridratos de aminas, está diretamente relacionada com a formação da fase sólida. Ainda, é importante em muitas aplicações na química e na engenharia química, apresentando grande relevância em processos de separação e destilação (MOLLER et al., 2008). No entanto, encontrar dados confiáveis de pressões de sublimação/vapor costuma não ser algo tão simples de se alcançar, principalmente quando se quer conhecer a variação da pressão em grandes intervalos de temperatura. Para muitas substâncias, como é o caso dos cloridratos de aminas, não existem dados disponíveis de pressão na literatura. Ainda, com uma certa frequência encontram-se dados publicados por diferentes autores que apresentam divergências consideráveis entre si para o mesmo sistema. Uma dificuldade adicional com a medição experimental de pressões de sublimação ocorre quando se trabalha com substâncias pouco voláteis. Os baixos valores de pressão apresentam uma maior dificuldade na obtenção de resultados precisos.

Diante disso, existem diversos métodos para determinação de pressões de saturação de substâncias puras. Pode-se citar o método de efusão de Knudsen, os métodos estáticos tal como o isoteniscópio, a técnica ebulliometria comparativa, dentre outros. Cada um desses métodos é indicado para faixas de pressões e temperaturas específicas, a fim de providenciar dados confiáveis em qualquer condição que se deseja analisar. Algumas metodologias são aplicadas para determinação de pressões menores que 1 Pa, enquanto outras para obtenção de dados de pressão em torno de 10^6 Pa. Todas as técnicas citadas fornecem dados precisos, no entanto as análises são relativamente complexas, demandam grande tempo e requerem quantidades de amostra consideráveis (BARONTINI; COZZANI, 2007). Neste contexto, a técnica termogravimétrica surge como uma interessante alternativa para a determinação da pressão de sublimação (BOGDANI et al., 2011; BURNHAM et al., 2001; PRICE, 2001; VEREVKIN et al., 2012; WRIGHT et al., 2004).

A técnica termogravimétrica é uma análise instrumental, a qual faz uso de uma termobalança, propiciando a obtenção de dados relativamente precisos (HAZRA et al.,

2002; LÄHDE et al., 2009; PHANG; DOLLIMORE, 2001; PHANG et al., 2002; VECCHIO; BRUNETTI, 2013). A análise consiste na medida da taxa de perda de massa da amostra em uma atmosfera com pressão e temperatura controladas. Esta metodologia apresenta inúmeras vantagens quando comparada com técnicas convencionais, tais como: a facilidade de realização da análise, a quantidade de amostra utilizada é mínima (≈ 50 mg) e o tempo de análise é curto (BARONTINI; COZZANI, 2007; PARKER; BABAS, 2014).

No entanto, para substâncias com baixa volatilidade, que são as que apresentam baixas pressões de vapor, existe uma dificuldade em medir a perda de massa da amostra. Nestes casos, a variação de massa é muito pequena e ruídos ficam inseridos nas medidas, levando a resultados dispersos. Assim, os resultados obtidos para pressões menores que 70 Pa através da técnica termogravimétrica tendem a não ser confiáveis. Este problema pode ser claramente visto na Figura 1.1, que apresenta resultados de pressão de sublimação do ácido benzoico em função da temperatura. Esses resultados foram obtidos utilizando a técnica termogravimétrica com taxa de aquecimento de 5 K/min.

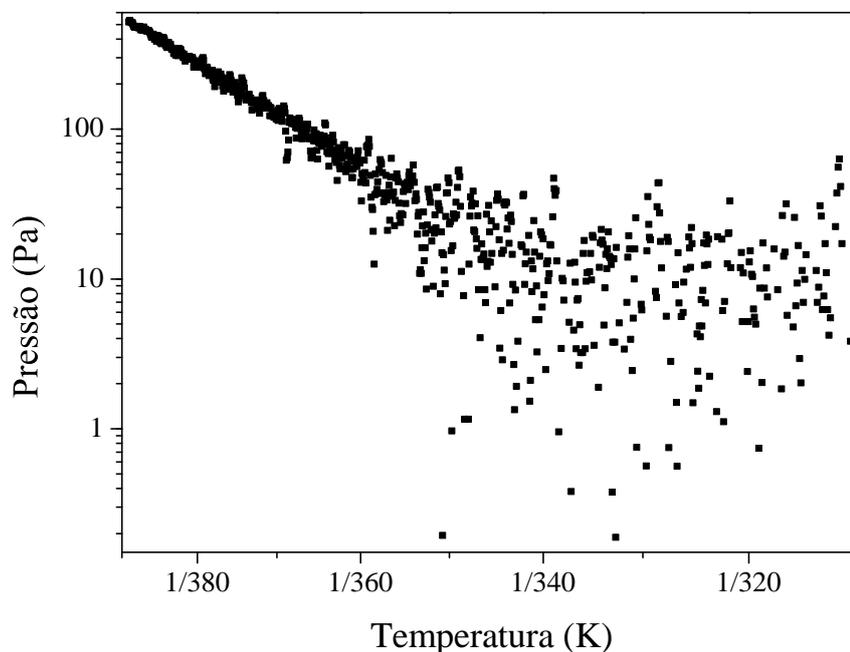


Figura 1.1: Resultados de pressão de sublimação obtidos para o ácido benzoico na faixa de temperatura de 312 a 389 K com a técnica termogravimétrica convencional (5 K/min).

Como pode ser observado, para pressões abaixo de 70 Pa, os resultados medidos apresentam bastante variação. Isso ocorre justamente pelo fato de que a variação de massa é muito pequena em baixas temperaturas, causando alta dispersão nos dados da taxa de perda de massa. Inúmeros trabalhos da literatura que determinam pressões de vapor através do método termogravimétrico não apresentaram resultados para pressões abaixo de 70 Pa (CHATTERJEE et al., 2002a; BARONTINI; COZZANI, 2007; VIEYRA-EUSEBIO; ROJAS, 2011).

1.2 Objetivos Geral e Específicos

Diante do que foi explanado, o presente trabalho tem como objetivo principal a determinação experimental de pressões de sublimação/vapor de cloridratos de amins através da técnica termogravimétrica. Com o conhecimento da pressão de sublimação, cálculos de equilíbrio de fases poderão ser realizados para simular as condições de operação encontradas nos sistemas de topo das colunas de destilação atmosférica. Assim, o comportamento dos neutralizantes será estudado e possíveis soluções para o problema de corrosão serão identificadas.

De forma específica, primeiramente deseja-se obter a constante de calibração k da técnica termogravimétrica através de um sólido de referência. Posteriormente, estender o método para o alcance de dados precisos de pressões de sublimação em torno de 1 Pa. Na sequência, determinar as pressões e entalpias de sublimação de cloridratos de amins em uma ampla faixa de temperatura. Por fim, ajustar equações aos dados experimentais medidos, a fim de apresentar uma melhor aplicabilidade para os resultados alcançados.

1.3 Estrutura do Trabalho

No Capítulo 2 serão apresentados conceitos básicos de equilíbrio de fases, úteis para o entendimento do trabalho. Além disso, serão apresentados brevemente alguns dos métodos experimentais mais utilizados para determinação de pressões de vapor. Uma explanação mais aprofundada será feita sobre a técnica termogravimétrica, objeto

deste estudo. Posteriormente, serão apresentadas as equações usualmente empregadas para correlacionar dados experimentais de pressão de saturação e temperatura.

O Capítulo 3 apresenta as substâncias que serão analisadas, seguidas da metodologia utilizada para determinação de pressões de sublimação com análises termogravimétricas. Neste capítulo também serão descritas as equações que serão empregadas para correlacionar pressão e temperatura medidos, bem como as ferramentas computacionais utilizadas para a estimação dos parâmetros destas equações.

Os resultados obtidos e a discussão serão apresentados no Capítulo 4. Inicialmente serão apresentados os resultados alcançados para a constante de calibração, obtida com o sólido de referência, seguida de sua validação. Posteriormente, medidas de pressão e entalpia de sublimação serão apresentadas para os cloridratos de aminas. Por fim, será mostrado o ajuste dos modelos que correlacionam os dados determinados experimentalmente.

Finalmente, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões obtidas com o desenvolvimento do trabalho e sugestões para a continuação desta pesquisa, com base no que foi observado nos resultados e discussão.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Equilíbrio de Fases de Substâncias Puras

Para um sistema composto por duas fases α e β estar em equilíbrio termodinâmico, nenhuma mudança pode ser observada nas suas propriedades. Assim, a temperatura (T) de ambas as fases deve ser igual (equilíbrio químico) e não deve haver gradiente de pressão (P) no sistema (equilíbrio mecânico). Logo, estes critérios podem ser descritos como:

$$T^\gamma = T^\beta \quad (2.1a)$$

$$P^\gamma = P^\beta \quad (2.1b)$$

Lembrando que γ e β podem representar fases sólida, líquida ou vapor. Estes dois critérios são mensuráveis, sendo facilmente verificados. Por exemplo, caso ocorra um desequilíbrio térmico, sendo T^γ maior que T^β , energia se transferirá da fase γ para a fase β , atingindo novamente o equilíbrio térmico. O mesmo acontece, caso o sistema apresente gradiente de pressão.

Contudo, para que o equilíbrio termodinâmico seja estabelecido é necessário que a taxa líquida de transferência de massa entre as fases seja zero. Esta condição corresponde ao equilíbrio químico do sistema. Para equacionar este critério, a Primeira e a Segunda Leis da Termodinâmica são relacionadas.

O equilíbrio químico é atingido quando a energia de Gibbs total do sistema alcança um valor mínimo para dadas temperatura e pressão. Para substâncias puras,

esta condição é satisfeita quando as energias de Gibbs de ambas as fases são iguais:

$$g^\gamma = g^\beta \quad (2.2)$$

sendo a energia de Gibbs definida como:

$$g \equiv h - Ts \quad (2.3)$$

onde, g representa a energia de Gibbs, h a entalpia e s a entropia do sistema, todas na sua forma intensiva (KORETSKY, 2013).

Dessa forma, para uma substância pura, o equilíbrio termodinâmico é atingido quando tem-se os equilíbrios térmico, mecânico e químico:

$$T^\gamma = T^\beta$$

$$P^\gamma = P^\beta$$

$$g^\gamma = g^\beta$$

2.1.1 Clausius-Clapeyron

Conforme a Equação 2.2, em um sistema contendo um componente, se duas fases estão em equilíbrio a energia de Gibbs destas deve ser igual. Ainda, enquanto houver equilíbrio de fases, se a condição de temperatura ou pressão da saturação mudar, a variação da energia de Gibbs de ambas as fases deverá ser a mesma:

$$dg^\gamma = dg^\beta \quad (2.5)$$

Juntando a Equação 2.5 com a definição da energia de Gibbs, após separação de variáveis, surge a equação de Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{h^\gamma - h^\beta}{T(v^\gamma - v^\beta)} = \frac{\Delta h}{T(v^\gamma - v^\beta)} \quad (2.6)$$

que relaciona a temperatura e a pressão da condição de saturação com as entalpias e volumes molares das fases.

A equação de Clapeyron descreve o aumento de pressão que será necessário para atingir uma condição de equilíbrio quando a temperatura é elevada; ou para casos em que se aumenta a pressão, esta equação representa a variação necessária de temperatura para atingir o novo equilíbrio.

Assumindo que as fases γ e β são vapor (v) e líquido (l) em equilíbrio, a equação de Clapeyron pode ser escrita como:

$$\frac{dP^{\text{sat}}}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{vap}}}{T(v^v - v^l)} \quad (2.7)$$

Considerando ainda que a condição de saturação (P^{sat} e T) está distante do ponto crítico, que o vapor se comporta como gás ideal e que seu volume é muito maior que o volume da fase líquida, a equação de Clapeyron é particularizada, chamada também de equação de Clausius–Clapeyron:

$$\frac{dP^{\text{sat}}}{dT} = \frac{P^{\text{sat}} \Delta h^{\text{vap}}}{RT^2} \quad (2.8)$$

De acordo com a equação de Clausius–Clapeyron, a variação de temperatura e pressão de saturação é proporcional à entalpia de vaporização (Δh^{vap}) da substância. A equação de Clausius–Clapeyron é comumente utilizada na sua forma integrada, tanto na forma indefinida:

$$\ln(P^{\text{sat}}) = A + \frac{-\Delta h^{\text{vap}}}{RT} \quad (2.9)$$

onde A é a constante de integração, como na forma definida, entre dois pontos de saturação conhecidos:

$$\ln\left(\frac{P_2^{\text{sat}}}{P_1^{\text{sat}}}\right) = \frac{-\Delta h^{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (2.10)$$

Assim, através dessas equações é possível obter valores de entalpia de vaporização, tanto para uma condição de saturação específica como através de um intervalo de temperatura por intermédio do coeficiente angular da reta de $\ln P$ versus $1/T$ (KORITSKY, 2013).

2.2 Pressão de Saturação

A pressão de saturação de substâncias puras (P^{sat}) é uma importante propriedade termodinâmica, apresentando muitas aplicações na indústria química e na engenharia química, sendo uma propriedade indispensável em processos de separação,

destilação e equilíbrio de fases (CHICKOS; HOSSEINI, 1993; DAUBERT, 1996; MOLLER et al., 2008). Essa propriedade também está diretamente relacionada com a taxa de evaporação e com a volatilidade das substâncias em estudo (POLING et al., 1988). O conhecimento de pressões de saturação de substâncias puras em diferentes temperaturas é fundamental também para cálculos de outros parâmetros termodinâmicos, como por exemplo as entalpias de vaporização e sublimação.

Porém, sua determinação experimental pode ser algo extremamente difícil, já que os valores de pressão da saturação podem variar de valores menores que 1 Pa, a maiores que 10^6 Pa. Logo, quando se objetiva conhecer a variação da pressão em grandes intervalos de temperatura e se deseja obter informações precisas de substâncias que apresentam baixa volatilidade, dificuldades são encontradas.

Assim, cada vez mais, estão sendo estudados novos métodos para determinar pressões de vapor, a fim de alcançar dados precisos e confiáveis. Alguns métodos experimentais para determinação de pressão de vapor de substâncias, tanto para substâncias puras como misturas, serão descritos sucintamente na próxima seção.

2.2.1 Técnicas para Determinação de Pressão de Saturação

Inúmeros métodos para determinação de pressão de vapor e sublimação estão disponíveis na literatura, desde técnicas experimentais até métodos computacionais de predição de propriedades. Dentre os métodos experimentais, têm-se: métodos dinâmicos, estáticos, isoteniscópio, efusão e de saturação. Cada técnica possui restrições específicas, sendo algumas recomendados para pressões abaixo de 1 Pa, outras ficam na faixa intermediária de pressão e ainda as que são indicadas para determinação de pressões da ordem de 10^6 Pa.

A Efusão de Knudsen é um método muito utilizado para determinação de pontos de saturação, sendo uma excelente técnica para pressões abaixo de 1 Pa (FONSECA et al., 2014; SANTOS et al., 2011). Knudsen (1909) começou sua pesquisa a partir do estudo do comportamento de fluxos gasosos a baixas pressões em tubos cilíndricos, em condições de fluxo molecular (em baixas pressões, o livre percurso das moléculas é grande em comparação com o tamanho do tubo onde flui). Com este estudo, foi de-

envolvida uma equação que relaciona o fluxo de gás da amostra com a pressão. A técnica consiste em inserir a amostra (sólida ou líquida) que se encontra em equilíbrio com seu vapor, em uma célula cilíndrica. Seu vapor difunde por um orifício durante um período de tempo a uma temperatura constante. A pressão de vapor pode ser medida relacionando o percurso médio das moléculas com a taxa de evaporação, ou seja, a pressão está diretamente relacionada com a velocidade da perda de massa que atravessa o orifício (FONSECA et al., 2011; KNUDSEN, 1909).

Na Figura 2.1 está a representação esquemática do aparato de efusão de Knudsen desenvolvido por Fonseca et al. (2011). Este aparato foi construído inteiramente de aço inoxidável, e consiste essencialmente em uma câmara de sublimação contendo um bloco com controle de temperatura. O vácuo do sistema é cuidadosamente controlado através de bombas rotativas e uma bomba turbomolecular. Para evitar possível contaminação do sistema de bombeamento, utiliza-se uma armadilha de nitrogênio líquido com o intuito de coletar a disseminação dos compostos.

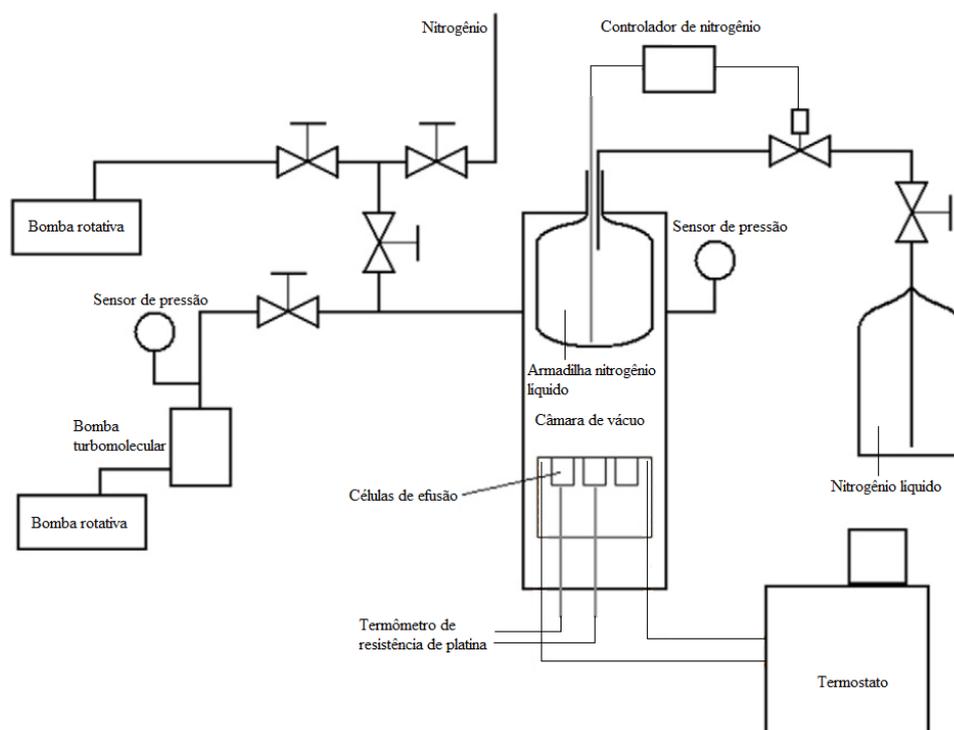


Figura 2.1: Representação esquemática do método de efusão de Knudsen utilizado no trabalho de Fonseca et al. (2011).

Métodos estáticos são comumente utilizados para determinação de pressão de

vapor, sendo recomendada a sua aplicação para obtenção de resultados de pressões na faixa de 10 a 10^5 Pa. Sasse et al. (1988) desenvolveram um aparato para determinar baixas pressões de vapor na ordem de 0,1 a 1000 Pa. A técnica consiste basicamente em um sistema fechado em equilíbrio termodinâmico. Com o auxílio de um manômetro a pressão de vapor é verificada a uma temperatura específica (BUREAU et al., 2001; CHAUDHARI et al., 1995). Na Figura 2.2 esta apresentado o aparato estático utilizado por (CHAUDHARI et al., 1995) para determinação de pressão de vapor. Consiste basicamente de uma célula de equilíbrio e controle de pressão e temperatura. A amostra líquida é inserida na célula de aço inoxidável, e antes de adicionar a célula ao banho termostático é necessário remover todo o gás do sistema, para evitar medir uma pressão maior do que a real.

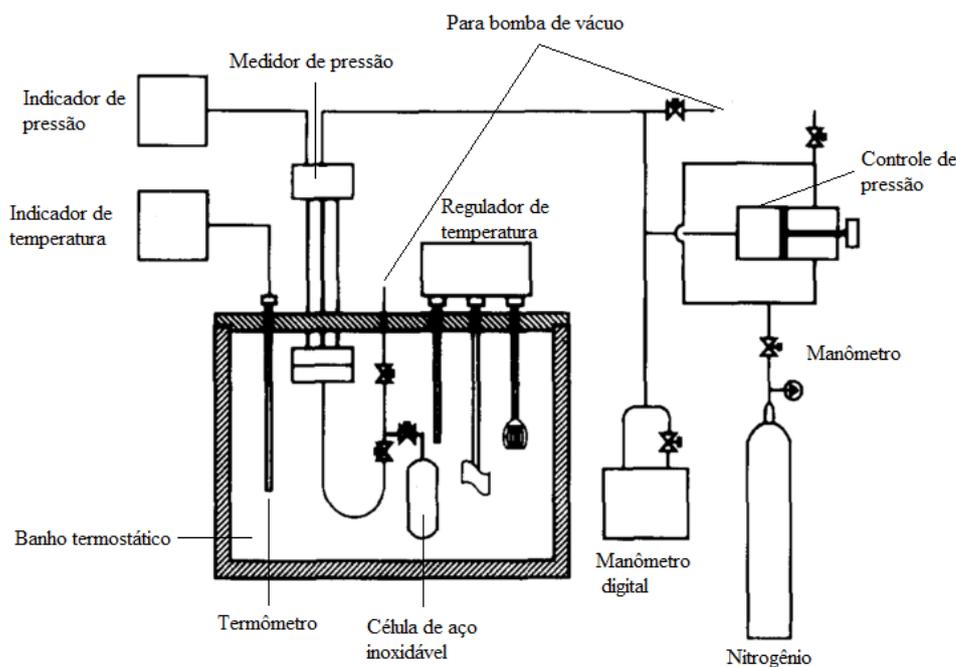


Figura 2.2: Representação esquemática do método estático utilizado por Chaudhari et al. (1995).

Outro método utilizado para determinação de pressão é o isoteniscópio, apresentado por Smith e Menzies (1910). É baseado no método estático e indicado para medidas de pressões na faixa de 10^2 a 10^5 Pa. A técnica consiste basicamente no uso de um manômetro e um banho de aquecimento em um sistema a vácuo. O isoteniscópio é constituído por um bulbo e um tubo em formato de U, onde a substância de interesse é inserida e submersa no banho de aquecimento a uma temperatura específica. A pres-

ção é verificada através do manômetro de mercúrio quando é observado o equilíbrio líquido-vapor da amostra. Uma representação desta técnica está exibida na Figura 2.3.

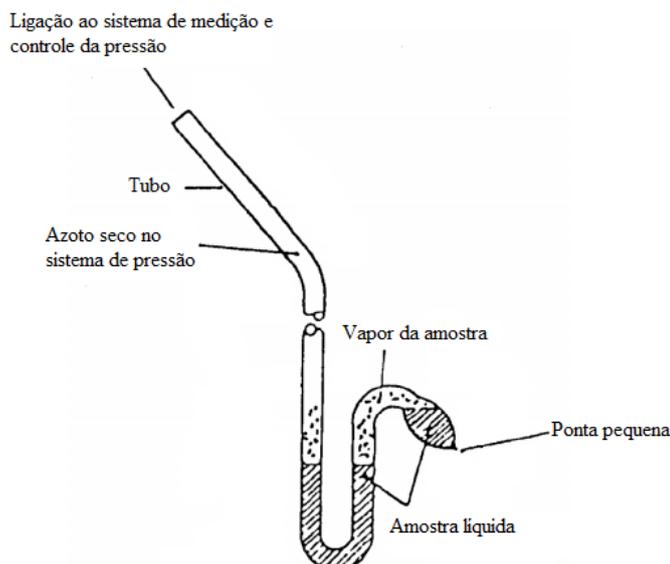


Figura 2.3: Representação esquemática do isoteniscópio apresentado em ASTM (1997).

Ebuliometria comparativa é uma técnica que também fornece resultados de pressão de vapor. Este método consiste em determinar a pressão de vapor de uma substância de interesse através de suas temperaturas de condensação e, também, de uma amostra de referência. A pressão é obtida de forma indireta através da temperatura de condensação. O experimento é realizado com dois ebulliômetros separados, ambos à mesma pressão. Desse modo, a pressão da amostra de interesse é determinada a partir da temperatura de condensação da amostra de referência, pelo fato de conhecer o comportamento da pressão da amostra de referência na temperatura de condensação (AMBROSE et al., 1990; EWING; Sanchez Ochoa, 2003). O intervalo recomendado para utilização da técnica de ebuliometria comparativa, para determinação de pressões, é na faixa de 10^3 a 10^5 Pa. A Figura 2.4 apresenta o esquema utilizado por Weber (1992) para determinação de pressão de vapor.

Muitas outras técnicas estão disponíveis na literatura para determinação de pressão de vapor, tais como: métodos de efusão com balança de pressão de vapor, método de saturação de gás, manômetro de rotor giratório, cromatografia gasosa, entre outros. Estes métodos podem ser facilmente encontrados nas publicações da OCDE (*Organization for Economic Cooperation and Development*) e EPA (*United States Environ-*

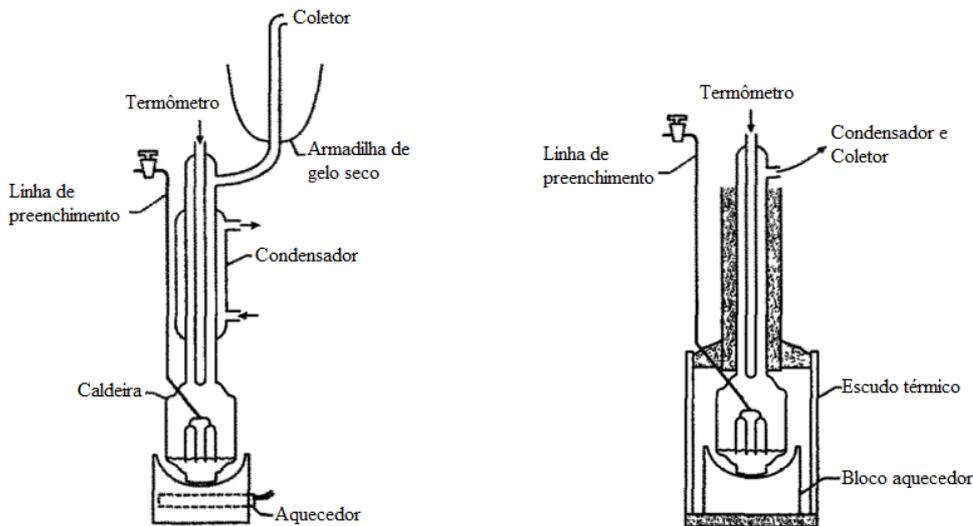


Figura 2.4: Representação esquemática da técnica ebulliometria comparativa apresentada por Weber (1992).

mental Protection Agency) (OCDE/OECD, 1995; EPA, 1996). No entanto, o maior cuidado necessário que deve ser tomado no momento da escolha da técnica é a faixa de pressão que se deseja trabalhar, pois cada método foi desenvolvido para faixas de pressões específicas, com o intuito de fornecer resultados satisfatórios.

A técnica termogravimétrica é outro método muito utilizado para determinação experimental de pressão de saturação e entalpias de vaporização de inúmeras substâncias. Esta metodologia vem sendo aplicada por diversos autores (HAZRA et al., 2002; LÄHDE et al., 2009; PHANG; DOLLIMORE, 2001; PHANG et al., 2002; VECCHIO; BRUNETTI, 2013) para os mais variados tipos de materiais. Como esta técnica é o objeto deste estudo, ela será detalhada em uma seção particular, a seguir.

2.3 Técnica Termogravimétrica

A técnica termogravimétrica é uma análise instrumental que consiste na utilização de uma termobalança, ilustrada na Figura 2.5. Este equipamento permite o acompanhamento da variação de massa de uma amostra em função do tempo, em uma atmosfera e temperatura controladas. Dessa forma, a pressão de saturação é obtida de forma indireta através da perda de massa da amostra.



Figura 2.5: Termobalança utilizada nas análises termogravimétricas.

Quando comparada com outras técnicas tradicionais para a determinação da pressão de saturação, a termogravimetria apresenta diversas vantagens, tais como: o tempo de análise é relativamente curto, a quantidade de amostra utilizada nas análises é mínima (± 50 mg) e o desenvolvimento da prática é simples (BOGDANI et al., 2011).

Ao longo de cada análise é possível acompanhar os eventos que ocorrem com a amostra através das curvas de dados fornecidas pelo equipamento. Com a curva termogravimétrica (TGA) é acompanhado o comportamento de evaporação do sólido, o momento em que inicia e termina a decomposição térmica da amostra, bem como a quantidade de massa perdida durante uma reação. A curva da derivada da massa (DTG) também é comumente utilizada para obtenção de informações relacionadas com a perda de massa. Através desta, são verificados picos relacionados com a variação da massa, o que facilita a verificação da ocorrência da taxa de perda máxima da amostra. Algumas termobalanças ainda fornecem a curva calorimetria exploratória diferencial (DSC), em que são percebidos eventos relacionados com a variação de energia através do aparecimento de picos (endotérmicos e exotérmicos), os quais estão associados a mudanças de fase e de estrutura, transição vítrea e cristalização (HAINES, 1995; HAINES, 2002).

Para a determinação da pressão de saturação via termogravimetria a curva TGA é utilizada. Os dados de perda de massa da amostra são relacionados com a pressão do sólido através da equação de Langmuir (LANGMUIR, 1913). A equação de Langmuir relaciona a taxa de evaporação do sólido contra o vácuo com a pressão de sublimação,

conforme a seguinte expressão:

$$\frac{1}{a} \left(\frac{-dm}{dt} \right) = P\alpha \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

onde, a é a área da seção transversal (superfície de evaporação), dm/dt é a taxa de massa perdida, P é a pressão de vapor ou sublimação, α é o coeficiente de vaporização, assumido como unitário no vácuo, M é a massa molar do sólido, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta.

No método termogravimétrico, os experimentos são realizados com fluxo de gás inerte constante, a pressão do sistema é mantida como atmosférica e então α não pode mais ser considerado como unitário (PRICE; HAWKINS, 1998). Assim, a Equação 2.11 é rearranjada para:

$$P = k\nu \quad (2.12)$$

onde, $\nu = (1/a)(-dm/dt)(T/M)^{1/2}$ e $k = (2\pi R)^{1/2}/(\alpha)$.

Na Equação 2.12, ν é a variável que representa a taxa de massa perdida e k se torna uma constante de calibração. Se uma rampa de aquecimento é aplicada para uma amostra de referência (com pressão de sublimação conhecida), a obtenção de k pode ser alcançada através de uma correlação linear de P (calculada através de equação conhecida) *versus* ν (obtida a partir da curva TGA) (PHANG; DOLLIMORE, 2001; RONG et al., 2012). Dessa forma, com um valor adequado e conhecido de k , é possível determinar a pressão de sublimação de sólidos desconhecidos (PRICE et al., 1999; WRIGHT et al., 2002).

Inúmeros pesquisadores vêm utilizando a técnica termogravimétrica para obtenção de dados de pressão e propriedades termodinâmicas. Os primeiros trabalhos que surgiram utilizando a técnica termogravimétrica a descreveram como uma adaptação da técnica de efusão de Knudsen. Pode-se citar a pesquisa realizada por Wiedemann (1972), em que uma célula de Knudsen foi acoplada a uma termobalança para a determinação de pressões de vapor de diversas substâncias. Neste trabalho, o instrumento utilizado consistia de dois fornos, com o intuito de haver um melhor controle na temperatura. Ácido benzoico foi utilizado como material de calibração para o cálculo da área do orifício da célula de vidro. Dados da taxa de evaporação da amostra

foram utilizados para cálculos de pressão e através disto, entalpias de vaporização dos sólidos em estudo foram determinadas.

Ashcroft (1971) utilizou o método termogravimétrico para a determinação de entalpias de sublimação de substâncias menos voláteis. Através da equação de Langmuir, os dados da taxa de sublimação foram relacionados com a pressão, e posteriormente aplicados na equação de Clausius-Clapeyron para obtenção da entalpia de sublimação de diversas substâncias.

Guckel et al. (1973) trabalharam com a técnica termogravimétrica para medir a taxa de evaporação de pesticidas. Verificaram que a taxa de massa perdida de uma substância, em condições isotérmicas, deve ser constante contanto que a superfície de evaporação não mude. Assim, neste primeiro estudo, estabeleceram uma relação logarítmica entre a taxa de massa perdida por unidade de área e a pressão de vapor da amostra em estudo. Em trabalhos posteriores, os autores verificaram que o fluxo de gás está relacionado com a temperatura da análise. Com isso, Guckel et al. (1995) relacionaram a taxa de perda de massa por unidade de área com a pressão de vapor em uma ampla faixa de temperatura, alcançando, assim resultados satisfatórios de pressão através da técnica termogravimétrica. Elder (1997) utilizou a mesma técnica para determinar pressões de vapor de compostos farmacêuticos. Ambos pesquisadores alcançaram os resultados relacionando a taxa de massa perdida com a pressão de vapor, através do comportamento de substâncias com pressões de vapor conhecidas.

Com base nos trabalhos citados no parágrafo anterior, Price e Hawkins (1998) estudaram a taxa de volatilização de dois corantes, *Amarelo 54* e *Vermelho 60*, utilizando uma termobalança convencional e os dados foram relacionados com a equação de Langmuir. No entanto, perceberam que com a volatilização de uma substância em uma atmosfera de fluxo de gás, o parâmetro α da equação de Langmuir não poderia mais ser considerado como unitário. Assim, a equação foi rearranjada com a inserção de uma constante k , obtida através de sólidos com pressão de vapor conhecidas. Com isso, substâncias puras foram utilizadas como material de referência para a calibração da técnica. Os pesquisadores observaram ainda, que a constante independe da amostra utilizada. A dependência das taxas de evaporação com a temperatura foi verificada com a aplicação da equação de Clausius-Clapeyron, e informações como entalpias de

sublimação e vaporização das substâncias foram obtidas. Posterior a este estudo, vários outros autores começaram a utilizar a técnica termogravimétrica para obtenção de dados de entalpia de sublimação.

Price et al. (1999) determinaram as entalpias de sublimação de seis isômeros do ácido dihidroxibenzoico através da técnica termogravimétrica. As análises foram realizadas com fluxo de gás nitrogênio de 100 mL/min e condições isotérmicas de 15 minutos na faixa de temperatura de 303,15 a 573,15 K, com intervalos de 5 K. Ácido benzoico foi utilizado como sólido de referência.

Burnham et al. (2001) calcularam a relação entre pressão de vapor e temperatura para o medicamento Alopurinol, através da técnica termogravimétrica. As análises foram realizadas com fluxo de nitrogênio de 100 mL/min e com taxa de aquecimento de 10 K/min, desde a temperatura ambiente até 773,15 K. Para a obtenção da constante de calibração da equação de Langmuir, foi utilizado ácido p-aminobenzóico, possibilitando, assim, a construção da curva de pressão e temperatura para o alopurinol e permitindo a obtenção de valores de entalpia de sublimação com a equação de Clausius-Clapeyron.

No trabalho de Price (2001), ácido benzoico e phenantraceno foram utilizados como material de calibração para determinação de pressão de vapor e entalpias de sublimação/vaporização de diversas substâncias. As análises foram realizadas com duas termobalanças, TGA 951 e 2950, com fluxo de gás nitrogênio (100 mL/min) e fluxo de gás hélio (90 ml/min) e com taxa de aquecimento de 1 K/min.

Wright et al. (2001) realizaram o estudo térmico do ácido adípico, utilizando a técnica termogravimétrica. Em um primeiro momento, as análises foram realizadas com fluxo de gás nitrogênio de 50, 100, 150, 200 e 300 mL/min e taxa de aquecimento de 5 K/min, desde a temperatura ambiente até 573,15 K. Posteriormente, os experimentos foram realizados com fluxo de gás nitrogênio constante em 100 mL/min variando a taxa de aquecimento, 2, 5, 10, 15 e 20 K/min. Os autores perceberam que os resultados não apresentaram diferença variando o fluxo de gás, somente a evaporação do sólido mudava um pouco com taxas de aquecimentos diferentes.

Phang e Dollimore (2001) resolveram estudar mais a fundo o método proposto

por Price e Hawkins. O objetivo do trabalho foi obter valores de pressão de vapor de antioxidantes, utilizando hidroxitolueno butilado como sólido de calibração. Os pesquisadores verificaram, com este estudo, que um gráfico de pressão *versus* ν fornece melhor a constante de calibração k ; e que este k pode ser obtido com um sólido de calibração e aplicado para a determinação da pressão de outras substâncias com pressões de saturação desconhecidas. A partir disto, muitos trabalhos utilizaram a técnica termogravimétrica para a determinação de pressão de vapor e entalpias de sublimação de diversas substâncias, utilizando diferentes sólidos para a obtenção da constante k .

No estudo realizado por Wright et al. (2002), foi verificada a utilização do ácido benzoico como sólido de calibração para a técnica termogravimétrica. Foram investigadas a influência do preparo da amostra, a taxa de aquecimento e o fluxo de gás utilizado durante as análises. A constante de calibração k foi obtida para o processo de evaporação através do gráfico de pressão *versus* ν . Os autores verificaram que o valor de k é dependente do instrumento utilizado e não da substância de calibração. Foi confirmado também que o ácido benzoico é um bom sólido de calibração na caracterização de substâncias que sublimem ou evaporem.

Hazra et al. (2002) utilizou a técnica termogravimétrica para o estudo da cinética de evaporação de óleos essenciais e assim, obter a curva de pressão de vapor destas substâncias. Acetato de linalilo foi utilizado como material de calibração. As análises foram realizadas com fluxo de nitrogênio de 100 mL/min e rampa de aquecimento de 10 K/min, desde a temperatura ambiente até 350 K. Com os dados obtidos de pressão, parâmetros da equação de Antoine foram estimados para os óleos essenciais analisados, através de regressão não linear para a faixa de temperatura analisada.

Chatterjee et al. (2002a) determinaram curvas de pressão de vapor para derivados do ácido hidroxibenzoico com a técnica termogravimétrica. As análises foram realizadas com taxa de aquecimento de 10 K/min e fluxo de gás nitrogênio de 100 mL/min, utilizando metilparabeno como material de calibração. Com os dados obtidos, os parâmetros da equação de Antoine foram estimados para os sólidos analisados. Wright et al. (2004) determinaram as pressões de vapor do ácido adípico, do ácido glicólico e da trietanolamina, usando análise termogravimétrica. Ácido benzoico foi utilizado como sólido de calibração da técnica, para determinação da constante k e as condições

da análise foram com fluxo de nitrogênio de 100 mL/min e taxa de aquecimento de 10 K/min.

Barontini e Cozzani (2007) estudaram os erros sistemáticos que as medidas de pressões realizadas pela técnica termogravimétrica podem apresentar, explorando a teoria de evaporação limitada através da difusividade. Verificaram que tanto dados de difusividade como de pressão de vapor podem ser alcançados com análises termogravimétricas. No entanto, sugerem cuidado na utilização da equação de Antoine para faixas de temperaturas muito extensas, pois estas inserem erros nos resultados.

No estudo realizado por Vieyra-Eusebio e Rojas (2011), dados de pressão de vapor e entalpias de sublimação de compostos organometálicos foram medidos com a técnica termogravimétrica. Nas condições de aquecimento de 10 K/min e vazão de gás de 100 mL/min, ferroceno foi utilizado como material de calibração. Resultados de boa qualidade foram alcançados para entalpia de sublimação e pressão de vapor destes compostos. Pressões na ordem de 70 Pa a 353 K foram medidas com o cobaltoceno.

Na Tabela 2.1, está apresentado um quadro resumo dos principais trabalhos que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho através da técnica termogravimétrica.

Diante disso, verifica-se que a técnica termogravimétrica é uma ótima alternativa para a obtenção de dados de pressão e de entalpia de vaporização. Dados precisos são alcançados para ambas propriedades. E como visto, esta técnica é aplicável para diversos tipos substâncias. Para uma melhor aplicabilidade dos dados obtidos com as análises experimentais, parâmetros de correlações de pressão de saturação podem ser estimados, a fim de fornecer modelos contínuos das propriedades para as substâncias analisadas.

Tabela 2.1: Resumo dos principais trabalhos que utilizam a técnica termogravimétrica para determinação de pressão de saturação.

Autores	Material	Tópicos principais
Guckel et al., 1973	Pesticidas	Verificaram que a taxa de massa perdida em condições isotérmicas deve ser constante, a menos que área de evaporação mude.
Elder, 1997	Compostos farmacêuticos	Relacionaram a taxa de massa perdida com a pressão de vapor, através do comportamento de substâncias conhecidas.
Price e Hawkins, 1998	Corantes	Perceberam que com a volatilização de uma substância em uma atmosfera de fluxo de gás, o parâmetro α da equação de Langmuir não pode mais considerado unitário. Equação de Langmuir foi rearranjada com a inserção de uma constante ($P=k\nu$) obtida através de um sólido de referência.
Price et al., 1999	Isômeros do ácido dihidroxibenzoico	Determinaram entalpia de sublimação, utilizando ácido benzoico com sólido de referência.
Wright et al., 2001	Ácido adípico	Realizaram um estudo com diferentes fluxos de gás nitrogênio (50, 100, 150, 200 e 300 mL) e taxa de aquecimento de 5 K/min. Posteriormente, variaram a taxa de aquecimento e mantiveram fixo o fluxo de gás constante em 100 mL. Verificaram que mudando o fluxo de gás as análises não apresentaram diferença, apenas quando mudava a taxa de aquecimento era observada mudanças na evaporação do sólido.
Phang e Dollimore, 2001	Antioxidantes	Obtiveram valores de pressão de vapor, utilizando hidroxitolueno butilato e ácido benzoico como sólidos de calibração. Observaram através deste estudo, que um gráfico de pressão versus ν , fornece a constante de calibração. E esta constante pode ser obtida com um único sólido de referência e aplicado para determinar pressões de sólidos desconhecidos.
Wright et al., 2002	Ácido benzoico	Estudaram o ácido benzoico como sólido de calibração da técnica termogravimétrica. Verificaram que o valor de k é dependente do equipamento e das condições de análise, e não da substância utilizada. Confirmaram que o ácido benzoico é um bom sólido de calibração.
Vieyra-Eusebio e Rojas, 2011	Compostos organometálicos	Utilizaram ferroceno como sólido de calibração, nas condições de análise de 100 mL/min e 10 K/min, para determinação de entalpia de sublimação.

2.4 Correlações de Pressão de Saturação

Existem inúmeras equações disponíveis na literatura para a representação de dados experimentais de pressão de saturação. A escolha está diretamente relacionada com a extensão do intervalo de pressões que se deseja representar. Algumas correlações apresentam vasta aplicação, podendo ser utilizadas desde medidas de pressões do ponto triplo até propriedades no ponto crítico. Em contrapartida, outras são aplicáveis apenas em intervalos de pressões bem menores. Outro ponto que deve ser levado em consideração na escolha da equação, é a ordem de grandeza desta propriedade. Algumas são mais indicadas a baixas pressões enquanto outras para pressões mais altas.

A maioria das correlações existentes na literatura para estabelecer a dependência da temperatura com a pressão de saturação parte da equação de Clausius-Clapeyron. A primeira delas é a correlação empírica mais difundida e utilizada para a determinação de pressões de vapor: a Equação de Antoine (ANTOINE, 1888). Trata-se de uma equação simples quando comparada a outras correlações e apresenta três parâmetros a serem determinados (A , B e C):

$$\ln P^{\text{sat}} = A - \frac{B}{C + T} \quad (2.13)$$

Esta equação apresenta uma forma bem semelhante à equação de Clausius-Clapeyron integrada, diferindo entre si na inserção de um parâmetro C somado à temperatura. Com isto a relação entre $\ln P$ e $1/T$ não é mais uma reta. Existem dados disponíveis na literatura dos parâmetros da equação de Antoine para diversas substâncias, que podem ser facilmente encontrados em livros e bancos de dados eletrônicos.

Clarke e Glew (1966) também forneceram uma correlação para determinação de pressão de vapor. O primeiro esboço desta equação foi apresentado em função da constante de equilíbrio, onde parâmetros termodinâmicos foram deduzidos em uma temperatura de referência. Posteriormente, relacionou-se pressão e temperatura, através de temperatura e pressão de referências, na seguinte forma:

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{A}{\theta} + B \left(\frac{1}{\theta} - \frac{1}{T} \right) + C \left(\frac{\theta}{T} - 1 + \ln \frac{T}{\theta} \right) \quad (2.14)$$

onde A , B e C são os parâmetros termodinâmicos ΔG , ΔH e ΔC_p , respectivamente; θ é a temperatura de referência e P_0 a pressão de referência.

Os parâmetros de temperatura e pressão de referência podem ser ambos ajustados na estimação dos parâmetros ou arbitrados. Esta equação é considerada robusta, devido ao número de parâmetros envolvidos no modelo e sua base teórica. Dependendo do intervalo experimental em que a equação de Clarke e Glew é aplicada, é comum a utilização da correlação reduzida a dois parâmetros (A e B), sendo equivalente a utilização da equação de Clausius-Clapeyron.

Outra correlação para determinação de pressão de saturação utilizada em alguns programas de simulação de processos é a correlação do KDB (*Korean Thermophysical Properties Databank*). Esta é uma equação mais flexível, quando comparada com a equação de Antoine, pois é dependente de quatro parâmetros (A , B , C e D) para determinação de pressão de vapor. A correlação de KDB pode ser expressa de acordo com a seguinte equação:

$$\ln P^{\text{sat}} = A \ln T + \frac{B}{T} + C + DT^2 \quad (2.15)$$

Os parâmetros de correlação para a equação KDB para diversas substâncias podem ser encontrados em *CHERIC* (2017) e também, em alguns simuladores que a utilizam em predições de pressões de saturação, como o simulador *iiSE* (*VRTECH*, 2017).

Diversas outras equações estão disponíveis na literatura em conjunto com valores para seus parâmetros. Na escolha da melhor alternativa, deve-se ficar atento à faixa de validade do modelo. Esta aplicabilidade é restrita ao intervalo de temperatura e pressão utilizados para a calibração dos parâmetros. Como na maioria dos casos se tratam de modelos empíricos, não são garantidos bons resultados na sua extrapolação.

Capítulo 3

Material e Métodos

3.1 Amostras e Preparo das Amostras

Para a realização das análises termogravimétricas, foram selecionados diferentes sólidos, que estão apresentados na Tabela 3.1 com suas respectivas informações.

Tabela 3.1: Dados das substâncias analisadas neste trabalho.

Sólidos	Ponto de fusão (K)	Massa molar (g/mol)	Pureza (%)	Empresa	Lote
Ácido benzoico	395,15	122,12	>99,5	(1)	AB1450RA
Brometo de amônio	725,15	97,94	>99,0	(2)	17305
Cloreto de amônio	611,15	53,49	>99,5	(2)	21949
Cloridrato de etanolamina	356,15	97,54	>99,0	(3)	#SHBG6984V
Cloridrato de metilamina	503,15	67,52	>98,0	(3)	#BCBN6819V
Cloridrato de piridina	416,15	115,56	>98,0	(3)	#STBF7369V
Cloridrato de trimetilamina	556,15	95,57	>98,0	(3)	#MKBV3561V
Dicloridrato de n-(1-naftil) etilenodiamina	511,15	259,18	>98,0	(2)	21959

(1) Êxodo Científica

(2) Neon Química

(3) Aldrich Chemistry

O ácido benzoico foi utilizado para a calibração da técnica termogravimétrica e para validação do método, juntamente com o brometo de amônio e o cloreto de amônio. As outras substâncias analisadas, são sais de aminas possivelmente formados em colunas de destilação de petróleo, quando as aminas são utilizadas como neutralizan-

tes.

Assim, para todos os sólidos analisados, alguns procedimentos foram adotados precedendo às análises na termobalança. Com o intuito de remover impurezas, umidade e tentar garantir uma área superficial de evaporação homogênea, seguiram-se as seguintes etapas: i) maceração da amostra; ii) secagem em estufa durante 16 horas a 343,15 K; iii) transferência do material seco para o cadinho de análise e compactação da amostra. Para os sais de amina higroscópicos, foi necessário repetir os passos i e ii. Esse procedimento é necessário porque é indispensável que a amostra tenha uma superfície de evaporação lisa, já que o modelo utilizado para a obtenção da constante de calibração assume esta área como sendo constante. O instrumento utilizado na compactação da amostra está ilustrado na Figura 3.1. Esta ferramenta apresenta diâmetro interno levemente menor que o cadinho de alumina, permitindo, assim, corrigir as imperfeições da superfície de evaporação.



Figura 3.1: Instrumento utilizado para a compactação das amostras no cadinho de alumina.

Ainda para garantir a superfície de evaporação homogênea e remover eventuais impurezas que possam estar presentes, realizou-se uma corrida de limpeza. Para o ácido benzoico, cloridrato de etanolamina, cloridrato de metilamina e cloridrato de piridina, conseguiu-se realizar uma corrida de limpeza ultrapassando seus pontos de fusão, fato que favorece a obtenção da superfície homogênea, conforme ilustrado na Figura 3.2. Para os demais sólidos (brometo de amônio, cloreto de amônio, cloridrato de trimetilamina e dicloridrato de n-(1-naftil)etilenodiamina), não foi possível realizar a corrida ultrapassando o ponto de fusão. Na Figura 3.2, está exemplificada a cor-

rida de purificação, com o intuito de remover impurezas e obter uma área superficial homogênea.

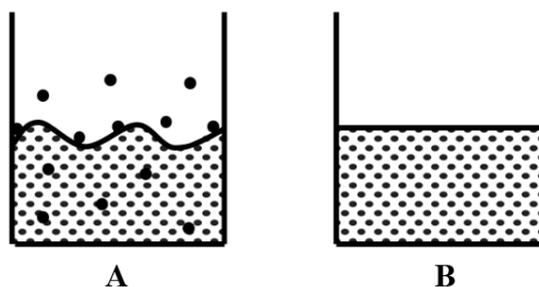


Figura 3.2: Ilustração do efeito da corrida de purificação na superfície de evaporação da amostra. A) Aparência da amostra antes da corrida; B) Aparência da amostra após a corrida. Fonte: Autoria própria

3.2 Análises termogravimétricas

O equipamento utilizado para as análises foi a termobalança *Thermal Analysis Instruments*, modelo SDT Q600 com análise simultânea TGA - DSC. Foi utilizada uma panelinha de alumina cuja área é $2,55 \times 10^{-05} \text{ m}^2$. Para a purificação das amostras, utilizou-se rampa de aquecimento de 20 K/min e fluxo de gás nitrogênio de 80 mL/-min. Na obtenção da constante de calibração com ácido benzoico como sólido de referência, as condições das corridas foram rampa de aquecimento de 5 K/min e fluxo de gás nitrogênio de 80 mL/min. As análises de determinação da pressão foram conduzidas com dois procedimentos distintos: patamares de temperatura e rampa de aquecimento.

Para temperaturas muito baixas, a perda de massa se mostrou muito pequena durante o aquecimento da amostra, da ordem da precisão da termobalança, tornando a análise com rampa pouco precisa. Nesses casos foi proposta uma extensão da técnica utilizando patamares de temperatura fixa, para que fosse possível medir precisamente pressões menores que 70 Pa.

Para as análises com os patamares de temperatura fixa, no equipamento é ajustada a temperatura em que se deseja manter a amostra e o tempo de estabilização. Este tempo deve ser suficiente para se perceber uma perda de massa mensurável, o

tempo escolhido foi de 10 minutos em cada patamar de temperatura. Na Tabela 3.2 estão apresentados os patamares de temperatura utilizados para cada substância neste trabalho.

Tabela 3.2: Patamares de temperatura utilizados nas análises termogravimétricas.

Sólidos	Temperatura (K)
Ácido benzoico	325 – 345 – 366
Cloreto de amônio	355 – 376 – 396 – 417
Cloridrato de etanolamina	376 – 397 – 417 – 437
Cloridrato de metilamina	386 – 407 – 427
Cloridrato de trimetilamina	335 – 356 – 376

Rampa de aquecimento é o método convencional utilizado nesta técnica, aplicado para determinação de altas pressões de sublimação. Foram realizadas corridas com rampa de aquecimento, com o intuito de obter dados em uma ampla faixa de temperatura. As análises foram conduzidas com taxas de aquecimento de 1 e 5 K/min e fluxo de gás nitrogênio de 80 mL/min. Além disso, foi especificado no equipamento o número de pontos a serem gravados durante cada corrida. Em rampas de aquecimento de 1 K/min, a cada 15 segundos um ponto era registrado e, em rampas de aquecimento de 5 K/min, a cada 5 segundos. Isso se fez necessário para minimizar os ruídos embutidos na análise.

As análises para obtenção da constante de calibração e dados de pressão de sublimação foram realizadas em triplicata. Cálculos da média e desvio padrão foram executados, para posterior realização da estimação de parâmetros termodinâmicos. Adicionalmente, cálculos de incerteza foram efetuados através de propagação de erros de acordo com GUM (Guide to the expression of uncertainty in measurement) Jcgm (2008).

3.3 Estimação dos Parâmetros

3.3.1 Pressão de Sublimação

Diferentes equações de pressão de vapor foram testadas para correlacionar dados de pressão de saturação com a temperatura para os sólidos analisados. O objetivo foi encontrar uma correlação que representasse toda a faixa de pressão analisada. Assim, foram testadas as equações apresentadas na revisão bibliográfica: equação de Clausius-Clapeyron, equação de Antoine, equação de Clarke e Glew e a equação KDB.

Além dessas, uma equação de Clausius-Clapeyron modificada foi utilizada, cuja dedução é apresentada a seguir.

Inicialmente, a seguinte expressão foi adotada para relacionar a variação da entalpia de sublimação com a temperatura:

$$\Delta h^{subli}(T) = \Delta h^{subli}(T_o) + \int_{T_o}^T (C_p^v - C_p^s) dT \quad (3.1)$$

onde T_o corresponde à temperatura de um estado de referência.

Considerando que $\Delta C_p = C_p^v - C_p^s$ corresponde à variação da capacidade calorífica do processo de sublimação, e que sua variação com a temperatura é muito pequena, a equação Equação 3.1 pode ser reescrita como:

$$\Delta h^{subli}(T) = \Delta h^{subli}(T_o) + \Delta C_p(T - T_o) \quad (3.2)$$

Substituindo a Equação 3.2 na expressão de Clausius-Clapeyron (Equação 2.8), obtém-se:

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta h^{subli}(T_o) + \Delta C_p(T - T_o)}{RT^2} \quad (3.3)$$

que integrada entre a condição de referência (T_o e P_o) e a condição de interesse assume a seguinte forma:

$$\ln \left(\frac{P}{P_o} \right) = \frac{-\Delta h^{subli}(T_o)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \left(\frac{T_o}{T} - 1 + \ln \left(\frac{T}{T_o} \right) \right) \quad (3.4)$$

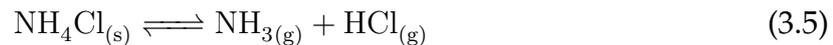
onde, P é a pressão de saturação; P_o é a pressão de referência arbitrada no presente trabalho como um valor médio dentro da faixa analisada; $\Delta h^{subli}(T_o)$ é a entalpia de

sublimação na temperatura de referência T_o ; R é a constante universal dos gases; e ΔC_p é a variação da capacidade calorífica. T é a temperatura absoluta. Então, para a equação de Clausius–Clapeyron modificada, os parâmetros ajustados do modelo foram: $\Delta h^{subli}(T_o)/R$, $\Delta C_p/R$ e T_o .

3.3.2 Entalpia de Sublimação

Para obter os valores de entalpia de sublimação a partir dos dados de pressão, a equação de Clausius-Clapeyron foi utilizada. Porém, os sais analisados se dissociam em mais de uma substância no processo de sublimação, o que requer uma adaptação da equação utilizada.

Para ilustrar o desenvolvimento, toma-se como exemplo a reação de sublimação do cloreto de amônio NH_4Cl :



onde, NH_4Cl , NH_3 e HCl representam as espécies químicas envolvidas na reação, com seus respectivos coeficientes estequiométricos.

A constante de equilíbrio da reação (K) pode ser definida através do produto da razão entre a fugacidade de cada componente i quando em mistura (\hat{f}_i) e a fugacidade em um estado de referência (f_i°), elevados aos seus respectivos coeficientes estequiométricos (ν_i). Por convenção, assume-se valores positivos para ν_i quando trata-se de produtos e negativos para reagentes (SMITH et al., 2007). Essa definição está apresentada na equação a seguir:

$$K = \prod \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (3.6)$$

Para a reação de sublimação do NH_4Cl , a constante de equilíbrio pode ser expressa por:

$$K = \frac{\left(\frac{\hat{f}_{\text{NH}_3}}{f_{\text{NH}_3}^\circ} \right)^1 \left(\frac{\hat{f}_{\text{HCl}}}{f_{\text{HCl}}^\circ} \right)^1}{\left(\frac{\hat{f}_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{f_{\text{NH}_4\text{Cl}}^\circ} \right)^1} \quad (3.7)$$

Considerando-se o gás com comportamento ideal (baixas pressões), a fugacidade, apresentada por Lewis (1901), pode ser calculada simplesmente como sendo o produto da pressão total do sistema (P) e a fração molar de cada componente i presente na mistura, como segue:

$$\hat{f}_i = Py_i \quad (3.8)$$

Assumindo que o NH_4Cl apresenta-se puro em fase sólida e que a fugacidade de um sólido tem pouca dependência com a pressão, então $\hat{f}_{\text{NH}_4\text{Cl}}/f_{\text{NH}_4\text{Cl}}^\circ = 1$. Considerando-se a fugacidade do estado de referência para os componentes gasosos como sendo 1 bar ($f_i^\circ = P^\circ$) e substituindo a Equação 3.8 na definição de constante de equilíbrio (Equação 3.7), essa pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$K = \frac{Py_{\text{NH}_3}Py_{\text{HCl}}}{1} \quad (3.9)$$

Quando o NH_4Cl sublima *puro*, o vapor formado se trata de uma mistura equimolar dos componentes NH_3 e HCl ($y_{\text{NH}_3} = y_{\text{HCl}} = 1/2$), resultando em:

$$K = \frac{P^2}{4} \quad (3.10)$$

aplicando-se o logaritmo em ambos os lados, essa equação pode ser linearizada e reescrita da seguinte forma:

$$\ln K = 2 \ln P - \ln 4 \quad (3.11)$$

Ao aplicar-se a derivada em função da temperatura na Equação 3.11, a seguinte equação é obtida:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{2d(\ln P)}{dT} \quad (3.12)$$

Sabendo que a dependência da constante de equilíbrio com a temperatura é dada por:

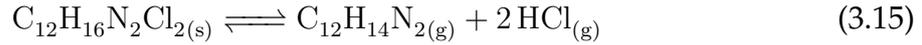
$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{reação}}}{RT^2} \quad (3.13)$$

Combinando a Equação 3.12 com a Equação 3.13, é possível mostrar que para este caso particular:

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{reação}}}{2RT^2} \quad (3.14)$$

Uma vez que a *reação* em questão é a própria sublimação do sal, em um gráfico de $\ln P$ versus $1/T$ a inclinação da reta corresponde a $-\Delta h^{\text{subli}}/2R$.

O mesmo procedimento deve ser adotado para substâncias que se dissociam em mais do que dois componentes. Como exemplo, o dicloridrato de n-(1-naftil)etilenodiamina ($C_{12}H_{16}N_2Cl_2$), cuja reação de sublimação é dada por:



Para esta reação, seguindo as mesmas simplificações adotadas anteriormente, a constante de equilíbrio pode ser expressa da seguinte forma:

$$K = \frac{P y_{C_{12}H_{14}N_2} P^2 y_{HCl}^2}{1} = \frac{P^3 y_{C_{12}H_{14}N_2} y_{HCl}^2}{1} \quad (3.16)$$

que, ao aplicar o logaritmo e derivar em função da temperatura, gera a seguinte expressão:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{3d(\ln P)}{dT} \quad (3.17)$$

novamente combinando com a Equação 3.13, é possível mostrar que:

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{reação}}}{3RT^2} \quad (3.18)$$

Neste caso, um mol de $C_{12}H_{16}N_2Cl_2$ dissocia-se em dois mols de HCl e um mol de $C_{12}H_{14}N_2$, a inclinação da reta $\ln P$ versus $1/T$ corresponde a $-\Delta h^{\text{subli}}/3R$.

3.3.3 Ferramentas utilizadas para a Estimação de Parâmetros

Os parâmetros das equações mencionadas foram ajustados com base nos dados experimentais de pressão de saturação obtidos experimentalmente para as diferentes substâncias analisadas. Para esta tarefa foram utilizados os *softwares* EMSO e Statistica®.

Em ambas as ferramentas, os parâmetros foram ajustados utilizando a técnica de mínimos quadrados, onde a função objetivo é dada pela seguinte equação:

$$f_{obj} = \sum_{i=1}^n (P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{calc}})^2 \quad (3.19)$$

O EMSO (*Environment for Modelling, Simulation and Optimisation*) é um simulador de processos dinâmicos e estáticos que possui acesso livre a comunidade acadêmica, desenvolvido a partir do trabalho de Soares e Secchi (2003). O método utilizado para a estimativa foi o *Complex*, um algoritmo tipo poliedros flexíveis. Para utilização deste método são necessários valores iniciais para os parâmetros bem como para os limites superiores e inferiores que os mesmos podem assumir. Trata-se de um otimizador global e as estimativas iniciais para os parâmetros foram valores aleatórios, obtidos através de tentativa e erro.

O Statistica[®] é um software de métodos estatísticos, que apresenta técnicas para tratamentos de dados e ferramentas para análises estatísticas. É um *software* comercial, porém a maioria das universidades detém licença para utilização e, dessa forma, os alunos têm livre acesso (STATSOFT, 2015). No Statistica[®], a análise de regressão não-linear foi aplicada, através do método de mínimos quadrados, utilizando o algoritmo proposto por Levenberg-Marquardt (LEVENBERG, 1944; MARQUARDT, 1963).

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Calibração da Técnica Termogravimétrica

A técnica termogravimétrica é utilizada para determinação de pressões de sublimação. Esta propriedade é determinada de forma indireta através da taxa de perda de massa da amostra, que é relacionada com a pressão através da equação de Langmuir.

Para aplicação desta técnica, é necessário um sólido de referência para a obtenção da constante de calibração. Neste trabalho o ácido benzoico foi o sólido escolhido por apresentar baixo custo, não ser tóxico e ter baixa temperatura de fusão. O baixo ponto de fusão facilita a obtenção da superfície de evaporação homogênea, fator indispensável para a utilização da equação de Langmuir, pois é possível ultrapassar a temperatura de fusão em uma corrida preliminar, neste trabalho também chamada de *corrida de limpeza*. Por estes motivos, vários trabalhos da literatura indicam este sólido para a obtenção da constante de calibração k (WRIGHT et al., 2002).

Alguns autores mencionaram que para a utilização da equação de Langmuir, o sólido deve apresentar ordem de dissociação zero. Uma das maneiras para identificar o mecanismo cinético decorrente na reação de evaporação do sólido, é através da curva DTG. Para a substância ser considerada de ordem zero, a curva da derivada da massa deve apresentar um pico máximo quando toda a massa é consumida (CHATTERJEE et al., 2002b). Com a curva DTG do ácido benzoico este comportamento é facilmente identificado, e está exibido na Figura 4.1, juntamente com a curva TG, ambas em função da temperatura do experimento.

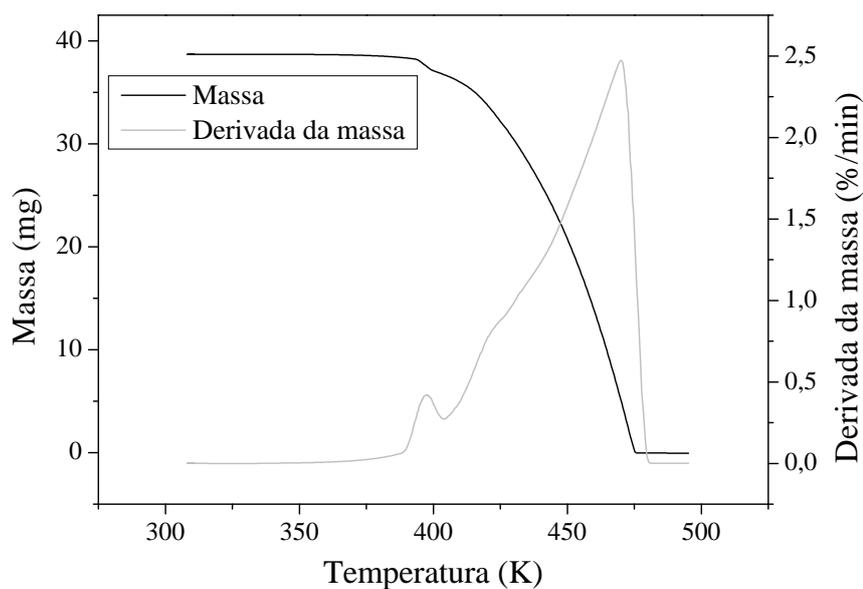


Figura 4.1: Curvas TGA e DTG para o ácido benzoico.

Além desta informação, é importante verificar o comportamento da curva DSC, pois os sólidos analisados são amostras comerciais, podendo apresentar impurezas. Na Figura 4.2 estão exibidas as curvas TG-DSC obtidas com o ácido benzoico, sendo possível observar o comportamento tanto da evaporação, como de algum evento relacionado com transição de fase.

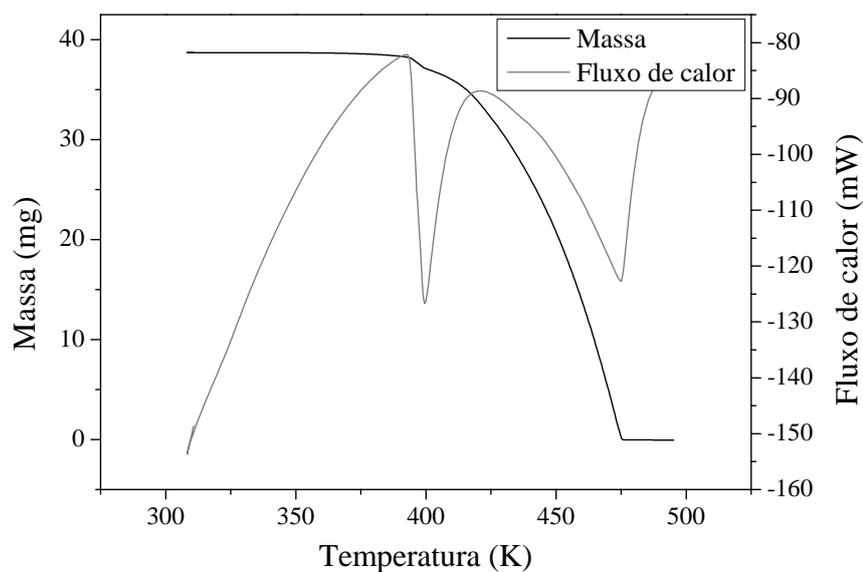


Figura 4.2: Curvas TGA e DSC do ácido benzoico.

Conforme visto na Figura 4.2, dois eventos endotérmicos são identificados: o

primeiro em torno de 400 K, onde verifica-se o ponto de fusão do ácido benzoico; e o segundo, por volta de 460 K, que é onde ocorre a completa evaporação da amostra.

Com a comprovação da pureza e da ordem de dissociação do ácido benzoico, seguiram-se as análises para a obtenção da constante k . Para a obtenção da constante de calibração da técnica (através da Equação 2.12), é necessário conhecer a pressão deste sólido na faixa de temperatura desejada. A pressão de sublimação do ácido benzoico foi calculada a partir da equação de Clarke e Glew, com os parâmetros estimados por Monte et al. (2006). A constante foi obtida, com a aplicação da equação de Langmuir, relacionando a pressão de sublimação do ácido benzoico (calculada a partir de parâmetros da literatura) com os dados de perda de massa (obtidos com a técnica termogravimétrica), na faixa de temperatura de 333 K a 388 K. Em um gráfico de P versus ν a constante de calibração é obtida através do coeficiente angular da reta, por meio da média das triplicatas. Os resultados para a calibração da técnica termogravimétrica podem ser vistos na Figura 4.3.

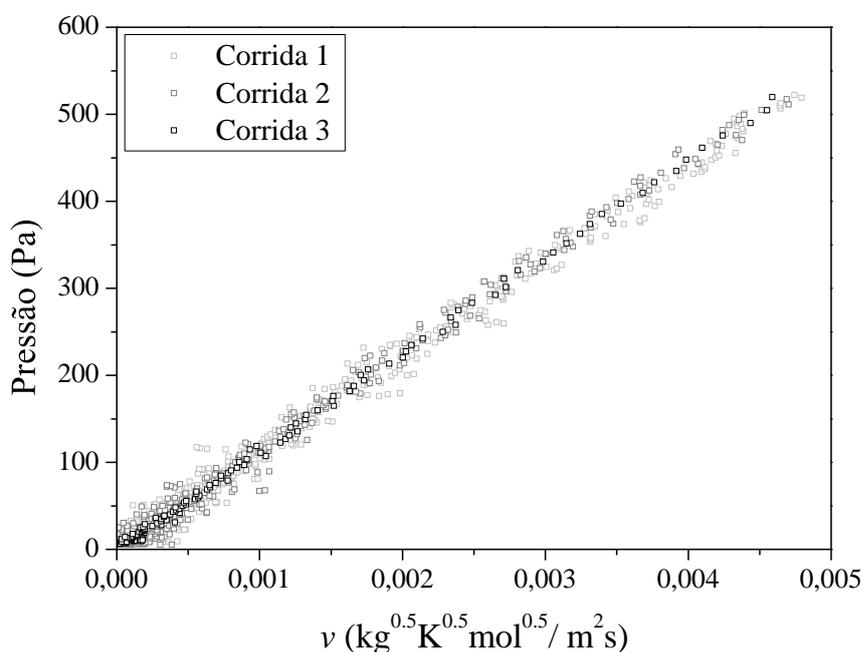


Figura 4.3: Curva para obtenção da constante de calibração utilizando o ácido benzoico na faixa de temperatura de 333 K a 388 K.

As análises para obtenção da constante de calibração da técnica termogravimétrica foram realizadas em triplicata. A constante de calibração obtida com o ácido benzoico apresentou o valor de $110739 \pm 1170 \text{ J}^{0,5}/\text{K}^{0,5} \text{ mol}^{0,5}$, resultado este próximo a

dados de constantes encontradas na literatura. Como por exemplo, Wright et al. (2004) forneceram o valor de $110185 \text{ J}^{0,5}/\text{K}^{0,5}\text{mol}^{0,5}$ para a constante de calibração, também utilizando ácido benzoico como sólido de calibração. Phang e Dollimore (2001), encontraram o valor de $123666 \text{ J}^{0,5}/\text{K}^{0,5}\text{mol}^{0,5}$ usando hidroxitolueno butilato como material de calibração. Em outro trabalho realizado por Wright et al. (2002), onde várias condições foram testadas para a obtenção da constante, os autores forneceram o valor de $160192 \text{ J}^{0,5}/\text{K}^{0,5}\text{mol}^{0,5}$ para a constante de calibração. Ressaltando que é válida a comparação entre constantes de calibração obtidas com diferentes sólidos, pois ela independe da substância utilizada. As diferenças entre os valores reportados estão associadas a diferentes equipamentos utilizados (CHATTERJEE et al., 2002a; MENON et al., 2002; WRIGHT et al., 2002). Assim, é possível utilizar a constante obtida com o ácido benzoico para determinar pressões de sólidos desconhecidos, neste caso, determinar a pressão de sublimação/vapor dos cloridratos de aminas que não apresentam dados de pressões disponíveis na literatura.

Uma outra maneira de calcular a incerteza da constante de calibração k é através da propagação de erro. Neste caso, a constante é obtida a partir de um gráfico de ν versus P , onde a triplicata é graficada como se fosse uma corrida apenas, como pode ser visto na Figura 4.4.

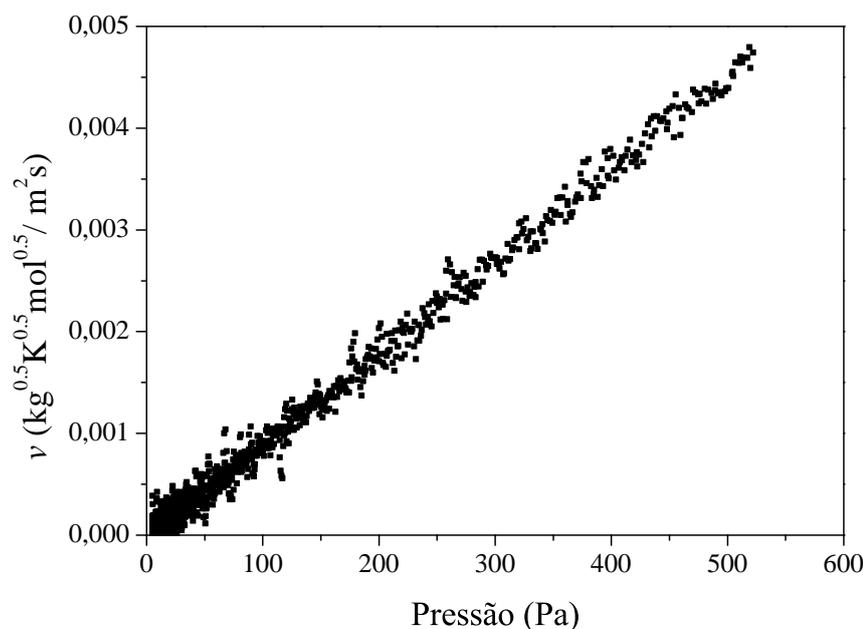


Figura 4.4: Curva para obtenção da constante de calibração para cálculos de incerteza.

Neste caso, a constante de calibração também é determinada através de regressão linear, utilizando ANOVA (Análise de variância). E considera-se que todo o erro inserido no valor da constante de calibração k é oriundo do cálculo do ν . No entanto, ao invés de obter diretamente o valor da constante de calibração através do coeficiente angular da reta, é necessário isolar o ν na Equação 2.12 e assim obtê-la através do inverso deste coeficiente. O valor encontrado foi de $110980 \pm 309 \text{ J}^{0,5}/\text{K}^{0,5}\text{mol}^{0,5}$, muito próximo ao encontrado da outra maneira e também com valores da literatura. A incerteza desse valor foi calculada através de propagação de erro na Equação 2.12, e como mencionado anteriormente a incerteza é oriunda apenas de ν .

Como verificado acima, a incerteza alcançada dessa última forma é menor do que a observada no primeiro método, acredita-se que isto se deve ao fato de que não estão sendo considerados todos os erros que contribuem para a incerteza de k . Como por exemplo, o erro propagado através da equação de Monte et al., utilizada para a obtenção de dados de pressão de sublimação do ácido benzoico. Diante disso, decidiu-se considerar o primeiro valor de constante e de incerteza obtido ($110739 \pm 1170 \text{ J}^{0,5}/\text{K}^{0,5}\text{mol}^{0,5}$) para a continuação do desenvolvimento do trabalho, já que esse é representativo do erro inserido nas análises.

A incerteza através de propagação de erro também foi calculada para a pressão determinada a partir dos dados termogravimétricos de cada sólido analisado, e verificou-se que a medida desta incerteza é menor do que o desvio padrão calculado. Isso ocorre principalmente pelo fato que, dessa forma não esta sendo considerado toda a variação presente no ν , não sendo possível avaliar a real incerteza. Diante disso, para apresentação dos resultados finais foi considerada uma incerteza mais fiel ao experimento a obtida com o desvio padrão, que é representativo das análises em triplicata.

4.2 Validação da Constante de Calibração

Para verificar se a constante de calibração k encontrada com o ácido benzoico, fornece dados confiáveis, foram determinadas pressões de sólidos conhecidos, aplicando a Equação 2.12. Como forma de validação, os resultados encontrados de pressões de sublimação, através da técnica termogravimétrica, foram comparados com da-

dos disponíveis na literatura para o ácido benzoico, brometo de amônio e cloreto de amônio.

4.2.1 Ácido Benzoico

Primeiramente, serão apresentados os resultados de pressão de sublimação para o próprio ácido benzoico, obtidos com a extensão da técnica, através da utilização de patamares de temperatura. A técnica de patamares foi uma alternativa após a realização das primeiras análises com rampa de aquecimento, para medir baixas pressões de sublimação. Como é esperado, à medida que a temperatura diminui, a pressão de saturação também diminui. Juntamente com essas, a taxa de massa perdida durante os experimentos. Em alguns casos, esta perda de massa fica na ordem de precisão do equipamento, ocasionando incerteza nos dados alcançados pela presença de ruídos levando a resultados dispersos.

Diante dos resultados dispersos, vistos na Figura 1.1, alcançados com rampa de aquecimento de 5 K/min, foi proposta uma extensão da técnica termogravimétrica. Nesta proposta, análises com patamares de temperatura foram realizadas, para obtenção de dados de pressão menores que 70 Pa. Então, como explicado na metodologia, foram programadas no equipamento as temperaturas em que se pretendia medir a perda de massa, para o cálculo da pressão.

Na Figura 4.5, a perda de massa e temperatura estão graficadas em função do tempo da análise para o ácido benzoico. Para a seleção da faixa de dados apropriada em cada patamar de temperatura, para a realização do cálculo da pressão, é necessário um estudo cuidadoso no termograma, evitando temperaturas de transição e observando a relação linear entre a massa e o tempo. As barras verticais presentes na figura marcam a delimitação de dados selecionada para os cálculos de pressão de sublimação do ácido benzoico para cada patamar de temperatura.

A revisão dos dados selecionados deve ser realizada com gráficos individuais da massa *versus* tempo, onde uma perda de massa linear é esperada. A Figura 4.6 exhibe os três patamares indicados na Figura 4.5.

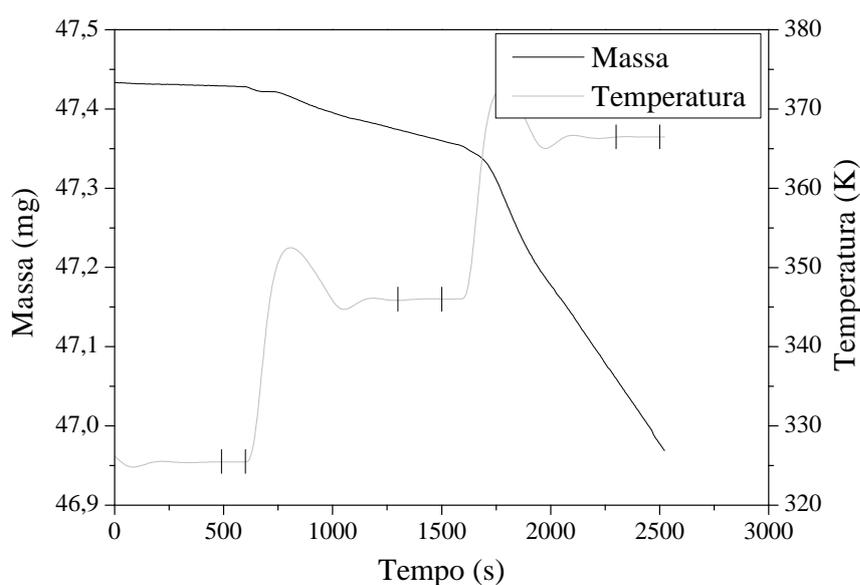


Figura 4.5: Termograma para o ácido benzoico com patamares de temperatura e seleção das faixas para os cálculos de pressão de sublimação.

A inclinação de cada curva obtida na Figura 4.6 fornece a taxa de massa perdida dm/dt da equação de Langmuir. Com dm/dt , a temperatura e a massa molar da amostra, ν é calculado. Finalmente, com o cálculo de ν e a constante k , a pressão de vapor P é determinada.

Os resultados de pressão de sublimação alcançados com o ácido benzoico para os patamares de 325 K, 345 K e 366 K estão apresentados na Figura 4.7 juntamente com dados de literatura. Uma mesma tendência é verificada entre os dados encontrados neste trabalho e trabalhos anteriores, independentemente do método utilizado (KRUIF; BLOK, 1982; HIKAL; WEEKS, 2013; MONTE et al., 2006; VEREVKIN et al., 2012; ZIELENKIEWICZ et al., 1999). Este fato confirma que a metodologia proposta de patamares de temperatura através da análise termogravimétrica é uma boa alternativa para obter dados de pressões abaixo de 70 Pa. Os valores de pressão alcançados com o ácido benzoico neste trabalho foram: $1,96 \pm 0,37$ Pa em 325 K, $15,58 \pm 0,54$ Pa em 345 K e $91,66 \pm 0,18$ Pa em 366 K.

Para confirmar as vantagens da técnica de patamares de temperatura ao invés de rampa de aquecimento para baixas pressões e temperaturas, também foi realizada a comparação dos dados obtidos utilizando rampa de aquecimento de 1 K/min. Para que, dessa forma, o aquecimento ocorresse mais lentamente e fosse possível medir a

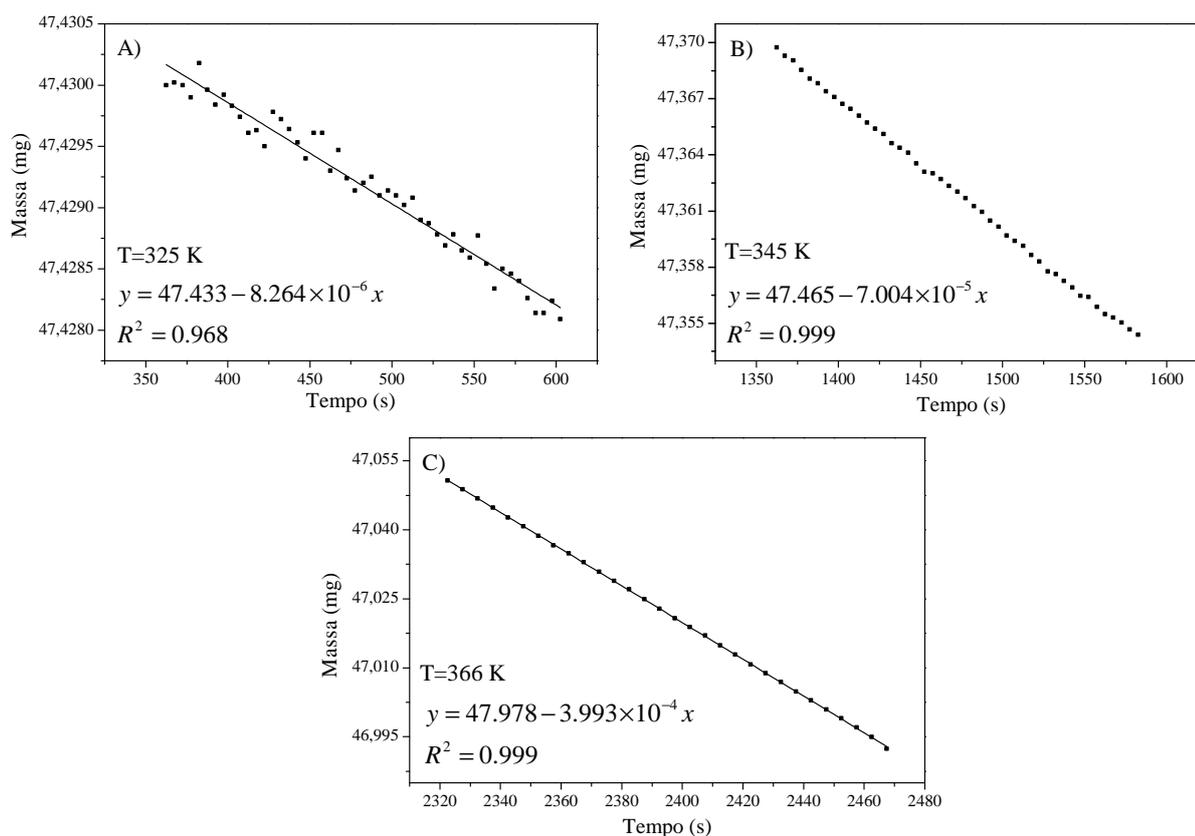


Figura 4.6: Gráficos individuais de massa *versus* tempo para a seleção de faixa de dados de temperatura para o ácido benzoico em: a) 325 K, b) 345 K e c) 366 K.

taxa de massa perdida em cada temperatura específica. Os resultados estão apresentados na Figura 4.8, onde estão graficadas as pressões de sublimação obtidas para o ácido benzoico utilizando patamares de temperatura e rampas de aquecimento de 5 e 1 K/min, possibilitando uma comparação adequada entre o método proposto e a metodologia tradicional.

Com uma taxa de aquecimento de 5 K/min (método tradicional), resultados precisos são atingidos a pressões acima de 70 Pa. Reduzindo a taxa de aquecimento para 1 K/min, observa-se uma melhora relevante na dispersão, resultando em dados razoáveis para pressões acima de 10 Pa. Ao usar taxas de aquecimento mais baixas e intervalos de tempo mais longos, há mais tempo para a perda de massa medida se tornar relevante. No entanto, o tempo de análise é um fator que deve ser considerado. Com 1 K/min, o tempo de análise já é superior do que utilizado nos patamares de temperatura e, como já mencionado, altas incertezas ainda estão presentes em pressões abaixo de 10 Pa.

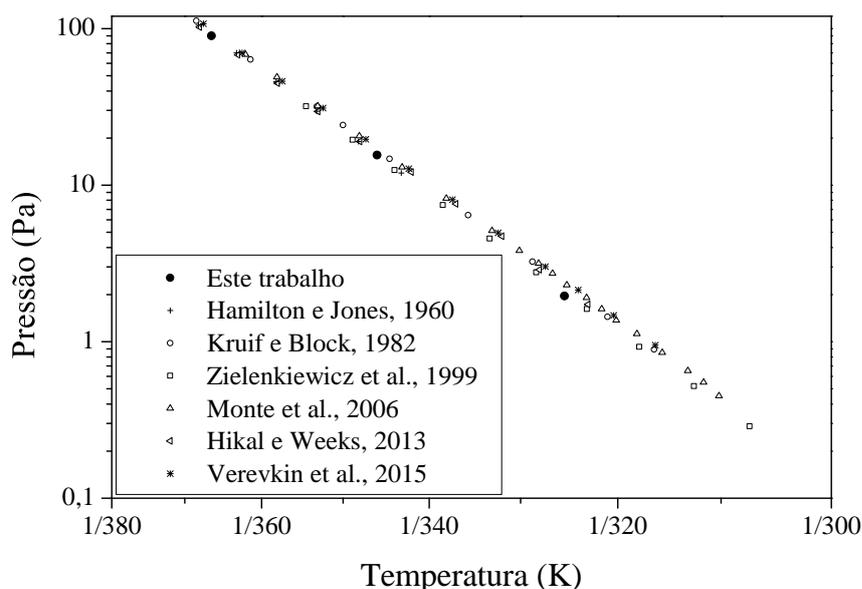


Figura 4.7: Comparação da pressão de sublimação do ácido benzoico obtido neste trabalho com patamares de temperatura e dados da literatura.

Após a realização das análises com patamares de temperatura para o ácido benzoico, sendo o último ponto a ser medido com a temperatura isotérmica em 366 K, uma rampa de aquecimento foi aplicada na faixa de 373 K a 388 K. A Figura 4.9 apresenta os dados de pressões de sublimação utilizando rampa de aquecimento de 5 K/min.

Verifica-se que os dados de pressão de sublimação do ácido benzoico obtidos com a rampa de aquecimento estão entre os resultados encontrados na literatura apresentados por Stull (1947) e Jones (1960). Para o ácido benzoico dados de pressão acima de 150 Pa foram medidos com precisão. Vale lembrar que todas as análises foram realizadas em triplicata e que na Figura 4.9 está apresentada apenas uma das corridas.

4.2.2 Brometo de Amônio

Para corroborar o alcance de dados confiáveis, o mesmo procedimento foi realizado com o brometo de amônio. Da mesma maneira realizada com o ácido benzoico, para determinação de pressão de sublimação, dados de perda de massa foram relacionados com a equação de Langmuir, a partir da constante de calibração k .

Para o brometo de amônio a corrida de limpeza foi realizada até a temperatura de 600 K, devido a sua alta temperatura de fusão 725 K, onde toda a amostra evapo-

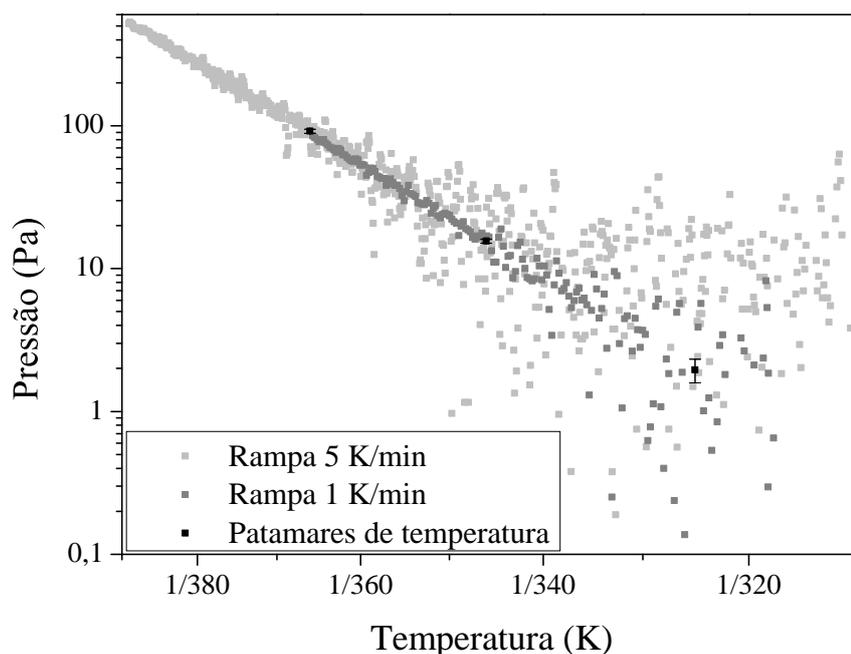


Figura 4.8: Comparação entre os resultados obtidos com patamares de temperaturas e com diferentes taxas de aquecimento com o ácido benzoico. Barras verticais representam desvio padrão para as medidas de pressão.

rava. Na Figura 4.10 estão exibidas as curvas TGA e DSC do brometo de amônio.

Em torno de 425 K um evento na curva do fluxo de calor é identificado, correspondente a uma mudança de estrutura, já mencionada na literatura como uma desorganização na fase sólida (STEVENSON, 1961; BALAGUROV et al., 2000). Por isso, para garantir confiabilidade nos resultados medidos e não haver possibilidade em determinar pressões de sublimação em duas conformações da fase sólida distintas, as análises com o brometo de amônio foram iniciadas em 460 K. Exatamente nesta temperatura a perda de massa do brometo de amônio começa a ser percebida mais facilmente, possibilitando a obtenção de dados precisos através de rampa de aquecimento, sem ser necessária a utilização de patamares de temperatura.

Para as medidas de pressão do brometo de amônio, com o uso do método tradicional de rampa de aquecimento, as análises foram realizadas na faixa de temperatura de 444 K a 563 K. Na Figura 4.11 estão apresentados os resultados obtidos de pressão de sublimação do brometo de amônio, juntamente com dados encontrados na literatura.

Verifica-se que os dados de pressões medidos através da técnica termogravimé-

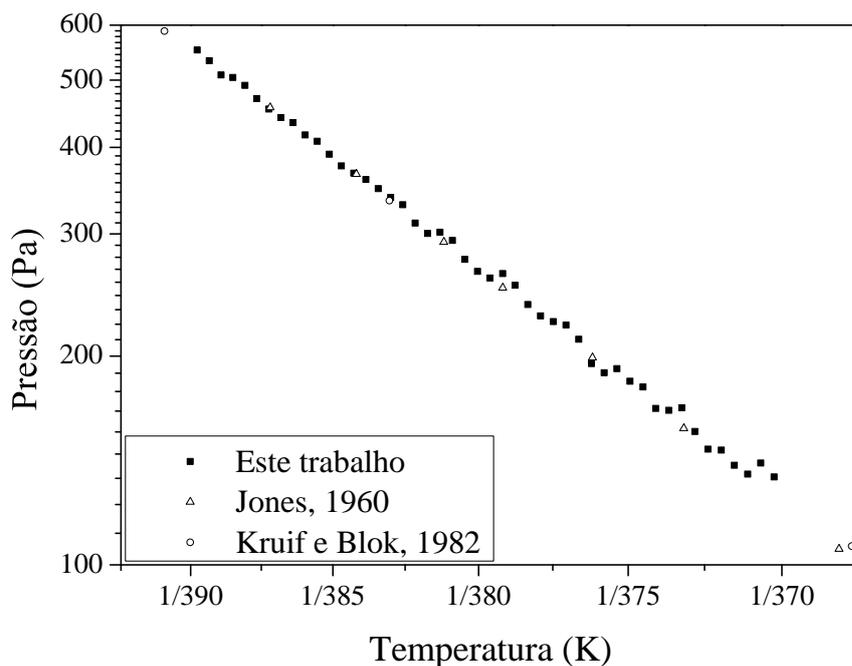


Figura 4.9: Comparação da pressão de sublimação do ácido benzoico obtido neste trabalho com rampa de aquecimento de 5 K/min e dados da literatura.

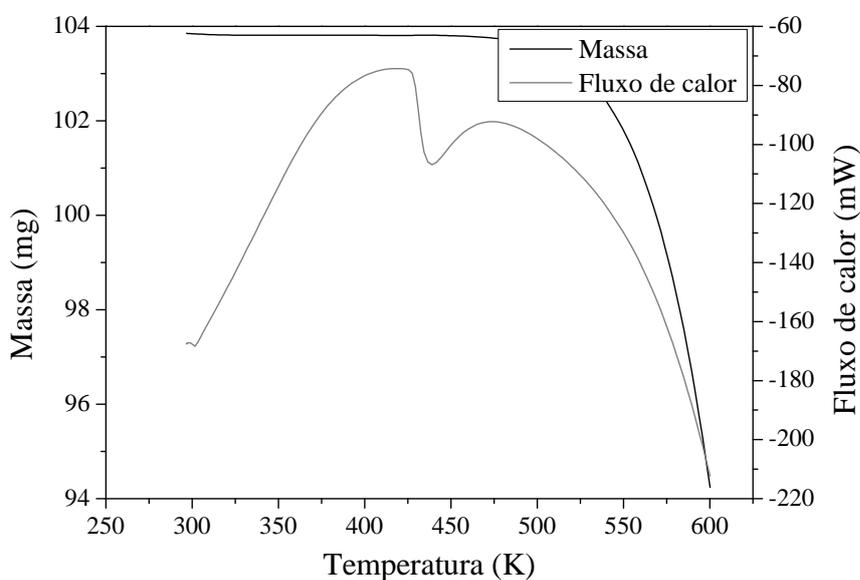


Figura 4.10: Curvas TGA e DSC para o brometo de amônio.

trica para o brometo de amônio apresentam concordância com os vistos na literatura (CALLANAN; SMITH, 1971; SMITH; MENZIES, 1910; STULL, 1947). Pelo fato destes terem sido determinados através de outras técnicas observa-se que é possível medir pressões bem mais altas do que as determinadas neste trabalho.

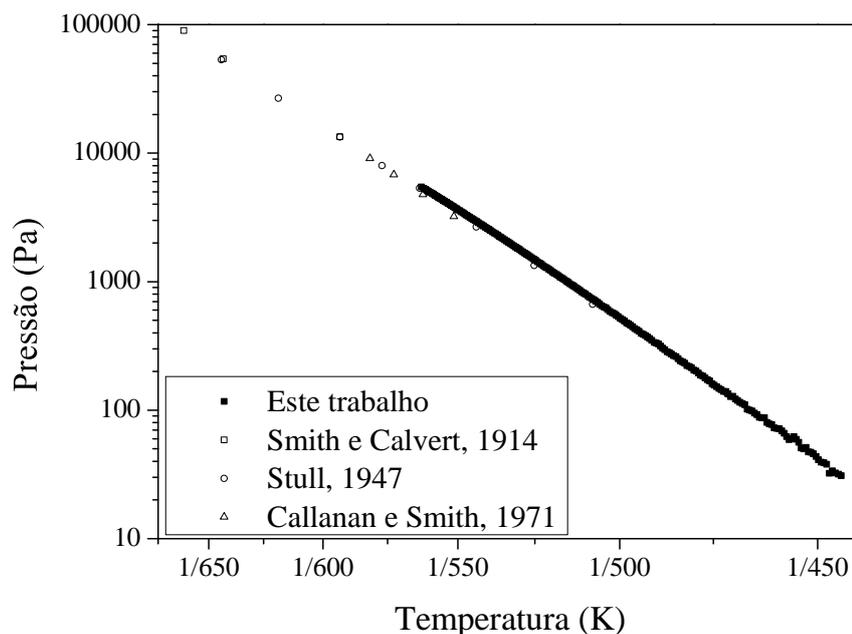


Figura 4.11: Comparação dos resultados de pressão de sublimação do brometo de amônio obtidos neste trabalho através de rampa de aquecimento com dados da literatura.

4.2.3 Cloreto de Amônio

Análises com o cloreto de amônio foram realizadas tanto para validação do método, por se tratar de uma substância com dados de pressão e entalpia de sublimação disponíveis na literatura, quanto pela utilização de dados de pressão de sublimação em refinarias de petróleo. Como mencionado anteriormente, amônia também é utilizada como neutralizante em colunas de destilação de petróleo, por se tratar de um composto de baixo custo e alta disponibilidade em refinarias.

Na Figura 4.12, estão apresentadas as curvas TG e DSC obtidas com o cloreto de amônio. Um evento endotérmico é observado por volta de 460 K na curva do DSC do cloreto de amônio, que representa uma mudança de orientação na estrutura da fase sólida da molécula, evento reportado também por outros autores (BALAGUROV et al., 2000; TATYKAEV et al., 2014).

Devido a este evento endotérmico, identificado através do termograma do cloreto de amônio, as análises consistiram de três etapas: patamares de temperatura, rampa de aquecimento até 450 K e rampa de aquecimento a partir de 480 K. Como já mencionado, os patamares são utilizados para conseguir determinar baixas pressões

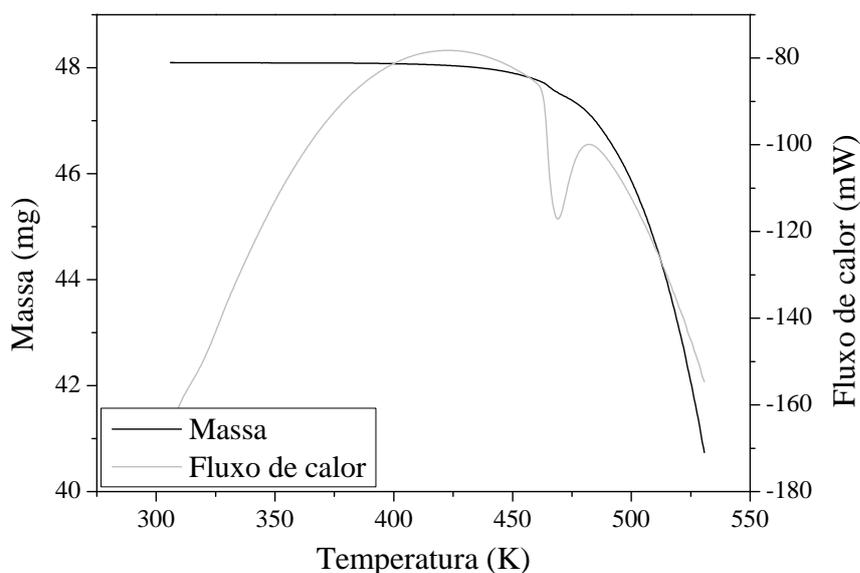


Figura 4.12: Curvas TGA e DSC obtida com o cloreto de amônio.

de sublimação. As rampas de aquecimento foram divididas em duas partes, pois a inclinação obtida para a curva da pressão muda drasticamente na mudança de conformação da fase sólida, influenciando diretamente medidas de entalpia de sublimação.

Com o cloreto de amônio não foi possível realizar corrida de limpeza, pelo fato que a amostra expande quando submetida a altas temperaturas. Assim, na segunda corrida com a mesma amostra, para realização dos cálculos de determinação da pressão, a superfície de evaporação já se apresentava irregular. Este fato não pode acontecer, pois a área de evaporação é assumida como constante durante toda análise. A Figura 4.13 ilustra este problema.

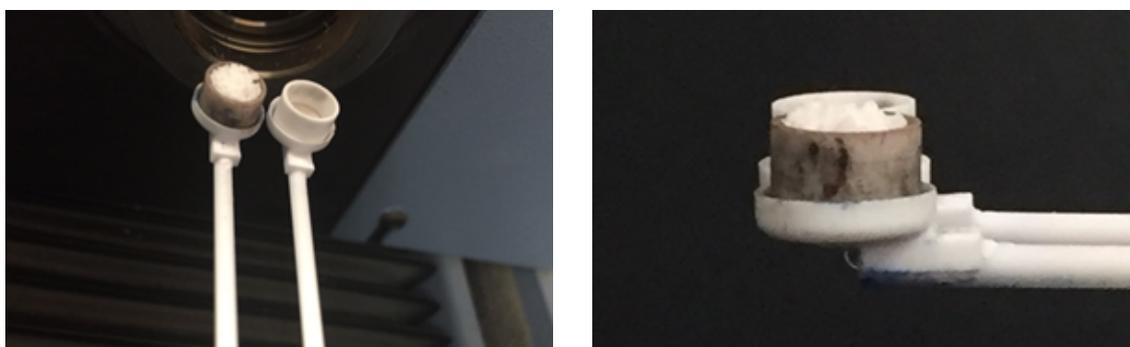


Figura 4.13: Problemas nas corridas de limpeza com o cloreto de amônio.

Devido a percalços como esse mencionado, o sistema de purificação da amostra

apresentado na Seção 3.1 foi desenvolvido, como forma de obter resultados precisos e confiáveis. Em casos como esse, que a amostra se estufava durante a corrida, erros eram inseridos nas medidas, pois, com uma área superficial maior que a obtida com o sólido de calibração, a tendência é obter pressões maiores do que as reais. Nas corridas onde a área de evaporação não se mostrava uniforme as medidas apresentavam sempre um erro sistemático quando comparados a dados encontrados na literatura. Na Figura 4.14 pode-se verificar a aparência da amostra no cadinho de alumina após a secagem em estufa e compactação.



Figura 4.14: Imagem da amostra de cloreto de amônio após a secagem em estufa e compactação com ferramenta de aço.

A partir desses ajustes com a amostra de cloreto de amônio, as análises para obtenção de dados de pressão e entalpia de sublimação foram desenvolvidas. Primeiramente, com a utilização da técnica de patamares de temperatura, foram obtidos dados de pressões em temperaturas mais baixas. Na Figura 4.15, está apresentado o termograma obtido para o cloreto de amônio, onde massa e temperatura são graficadas em função do tempo de análise. As barras verticais delimitam as faixas de dados selecionadas para os cálculos de pressão de sublimação do cloreto de amônio.

No primeiro ponto selecionado para a realização da análise isotérmica, na temperatura de 356 K, fica nítido que a variação da massa é muito pequena, dificultando a escolha da faixa a ser utilizada no cálculo da pressão de sublimação. Da mesma forma que realizado com o ácido benzoico, um olhar minucioso é necessário para a seleção dos dados. As faixas selecionadas são graficadas de forma individual, sempre levando em consideração o coeficiente de correlação da reta e a tendência de perda de massa da

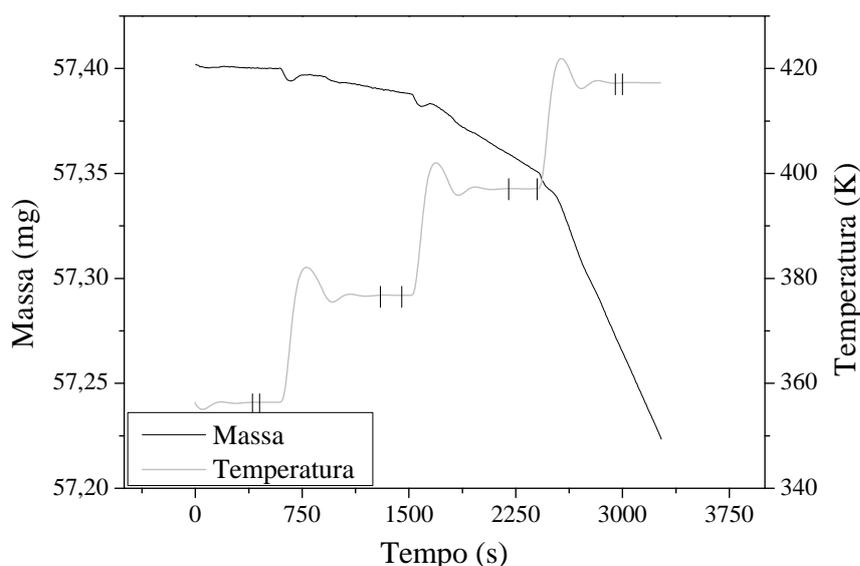


Figura 4.15: Termograma do cloreto de amônio com patamares de temperatura e seleção das faixas para os cálculos de pressão de sublimação.

amostra com o tempo, para a obtenção de resultados satisfatórios. A Figura 4.16 apresenta as faixas selecionadas dos patamares de temperatura para o cloreto de amônio de forma individual, que foram realizados em 356 K, 376 K, 397 K e 417 K.

Com as faixas selecionadas, a equação de Langmuir foi aplicada para a determinação da pressão de sublimação. Os valores encontrados para o cloreto de amônio, utilizando a técnica de patamares, foram de $0,93 \pm 0,79$ Pa em 356 K, $3,17 \pm 0,83$ Pa em 376 K, $14,12 \pm 1,59$ Pa em 397 K e $50,23 \pm 0,05$ Pa em 417 K.

A primeira rampa de aquecimento para obtenção de dados de pressão, foi na faixa de temperatura de 425 a 450 K, devido à mudança na estrutura sólida da molécula. Na Figura 4.17 estão exibidos os resultados obtidos neste trabalho, com os patamares e rampa de aquecimento até 450 K, juntamente com os dados disponíveis na literatura nesta faixa de temperatura. Os dados foram apresentados através do gráfico de pressão *versus* temperatura, onde foram graficados em escala logarítmica.

De acordo com a Figura 4.17, verifica-se que para a faixa de temperatura analisada, de 355 a 450 K, não são encontrados muitos dados de literatura para a comparação, apenas para temperaturas mais altas. Os resultados obtidos neste trabalho de pressão de sublimação, seguem a mesma tendência dos resultados fornecidos por Stull (1947). Porém, esses mesmos resultados, não apresentaram conformidade com os

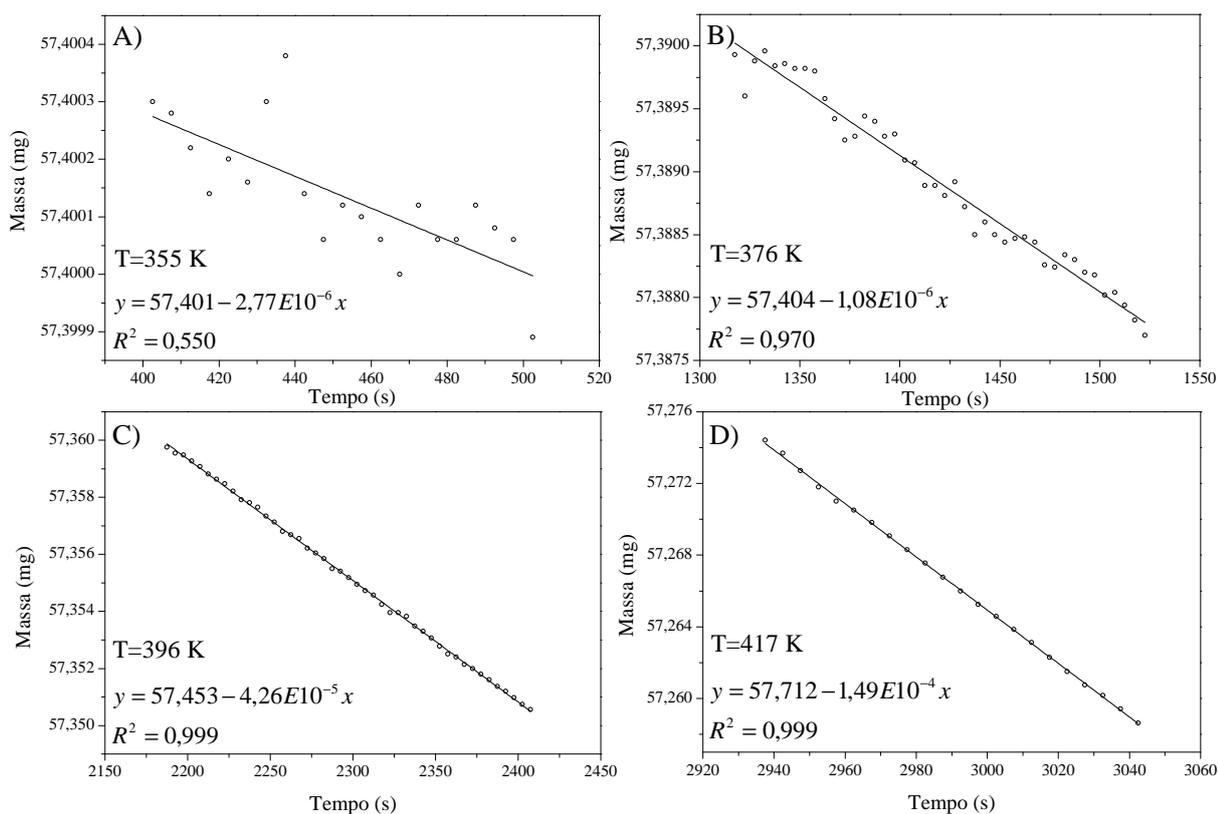


Figura 4.16: Gráficos individuais de massa *versus* tempo para a seleção de faixa de dados de temperatura para o cloreto de amônio em: a) 355 K, b) 376 K, c) 397 K e d) 417 K.

valores fornecidos por Lehrer e Edmondson (1984).

O estudo desenvolvido por Lehrer e Edmondson (1984), deu origem a uma patente a qual apresenta informações a respeito da precipitação de sais de aminas quando utilizados como neutralizantes, que são as substâncias de interesse neste trabalho. Essa patente apresenta diversas informações referentes a teoria desta problemática, no entanto os resultados apresentados de pressão de saturação já foram questionados por outros autores. O fato de não haver similaridade entre os valores apresentados por essa patente foi discutido por Lencka et al. (2015). Os autores perceberam que os dados fornecidos por Lehrer e Edmondson (1984), são sistematicamente mais baixos que os dados aceitos geralmente para o cloreto de amônio. Dessa forma, um fator de correção foi encontrado, quando relacionado os dados do NH_4Cl apresentados pela patente com dados de Stull e Braden. Posteriormente, os autores sugeriram a utilização deste fator de correção para os dados de pressão dos cloridratos de amina reportados na mesma patente de Lehrer e Edmondson (1984), porém este fator não foi apresentado

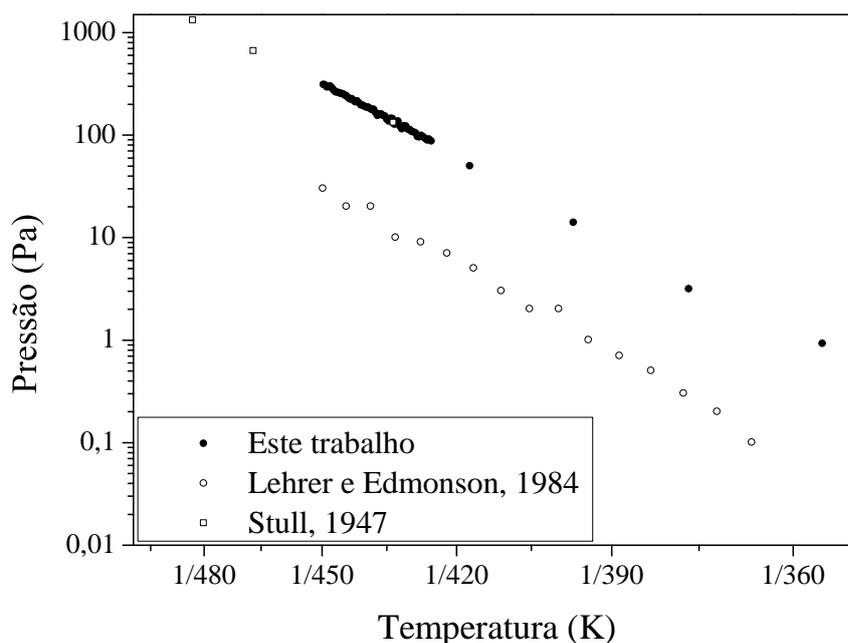


Figura 4.17: Comparação dos dados de pressão de sublimação do cloreto de amônio obtidos neste trabalho através de patamares de temperatura e rampa de aquecimento com dados da literatura.

pelos pesquisadores.

Além dos dados de pressão do cloreto de amônio, Leher e Edmonson também apresentaram dados de pressão de sublimação de cloridratos de aminas, em que esses também serão analisados nesse trabalho. E que da mesma maneira observada com o cloreto de amônio, Lehrer e Edmondson (1984) subestimam a pressão de saturação desses sais, não sendo considerado dados confiáveis para comparação.

Em temperaturas mais altas, após ultrapassar a mudança de fase sólida do cloreto de amônio, uma nova rampa de aquecimento foi realizada, na faixa de temperatura de 488 a 522 K. Os resultados obtidos com esta nova rampa de aquecimento estão apresentados na Figura 4.18, juntamente com dados encontrados na literatura (Stull (1947), Markowitz e Boryta (1962)).

Percebe-se que os resultados obtidos nesta faixa de temperatura apresentam conformidade com dados vistos na literatura. E esses mesmos dados fornecidos por Stull e Markowitz e Boryta, também apresentam uma diferença sistemática quando comparados com os resultados de pressão fornecidos por Lehrer e Edmondson (1984).

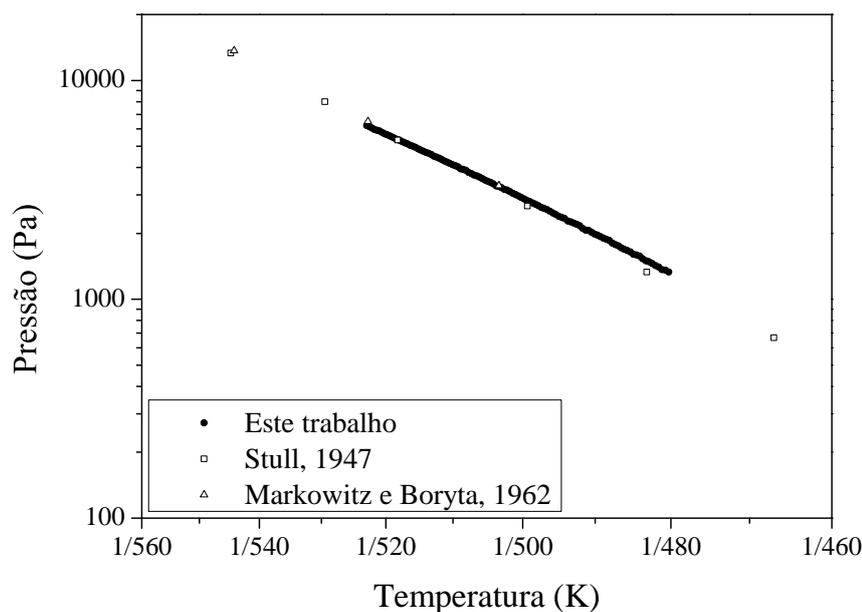


Figura 4.18: Comparação dos dados de pressão de sublimação do cloreto de amônio obtidos neste trabalho com rampa de aquecimento e dados da literatura.

Diante disso, acredita-se que bons resultados foram alcançados através da constante de calibração k para o ácido benzoico, para o brometo de amônio e o cloreto de amônio. Onde resultados satisfatórios foram alcançados tanto para análises em que utilizou-se patamares de temperatura, como quando aplicado o método tradicional de rampa de aquecimento.

4.3 Cloridratos de Aminas

Os cloridratos de aminas são substâncias que não possuem muitos dados de pressão de saturação disponíveis na literatura e, os que são encontrados, muitas vezes não são confiáveis. Devido ao uso de neutralizantes baseados em aminas em refinarias de petróleo, o conhecimento das propriedades termodinâmicas desses sais é de suma importância.

4.3.1 Cloridrato de Etanolamina

Para o cloridrato de etanolamina foram determinadas pressões de vapor, e não de sublimação, devido ao seu baixo ponto de fusão (356,12 K). Na Figura 4.19, está

apresentado o termograma do cloridrato de etanolamina, com as curvas TGA e DSC, na faixa de temperatura de 300 a 525 K. O evento relacionado com a fusão da amostra é claramente identificado, com o pico endotérmico em 356 K.

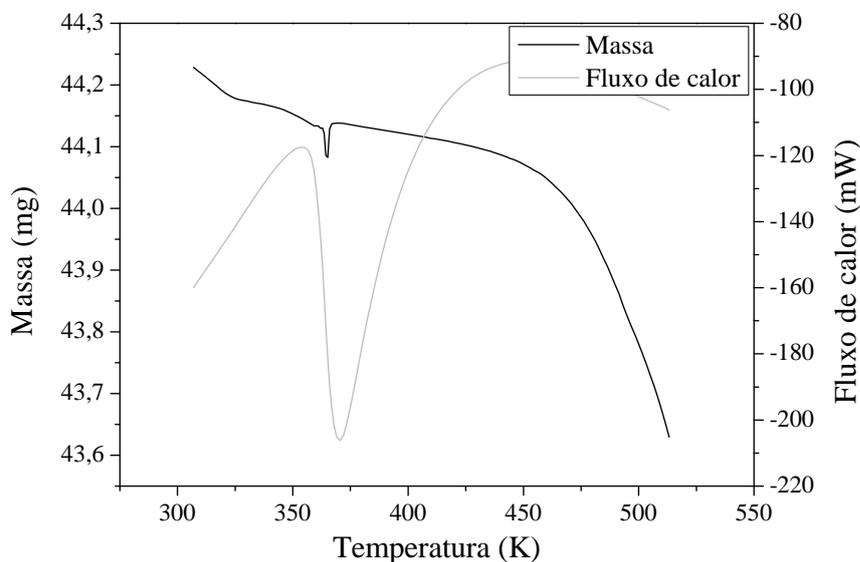


Figura 4.19: Curvas TGA e DSC para o cloridrato de etanolamina.

Para a obtenção de dados de pressão de vapor em uma ampla faixa de temperatura, aplicou-se a extensão da técnica (patamares de temperatura) para o cloridrato de etanolamina. A primeira temperatura utilizada de patamar foi em 376,15 K, logo após ultrapassar a fusão da amostra. A seleção das faixas de dados para a determinação da pressão de vapor em cada patamar de temperatura, foi realizada da mesma maneira que a aplicada com o ácido benzoico e cloreto de amônio. Evitando temperaturas de transição e observando a tendência da perda de massa, através de gráficos individuais de massa *versus* tempo. As análises com rampa de aquecimento iniciaram em 454 K e foram até 514 K.

Para esta substância os únicos dados encontrados na literatura para a comparação, foram fornecidos por Lehrer e Edmondson (1984). Os resultados determinados neste trabalho para pressão de vapor do cloridrato de etanolamina, juntamente com os dados da patente, são mostrados na Figura 4.20.

Na Figura 4.20 pode-se perceber que a mesma tendência observada nos resultados do cloreto de amônio foi obtida para o cloridrato de etanolamina. As pressões de

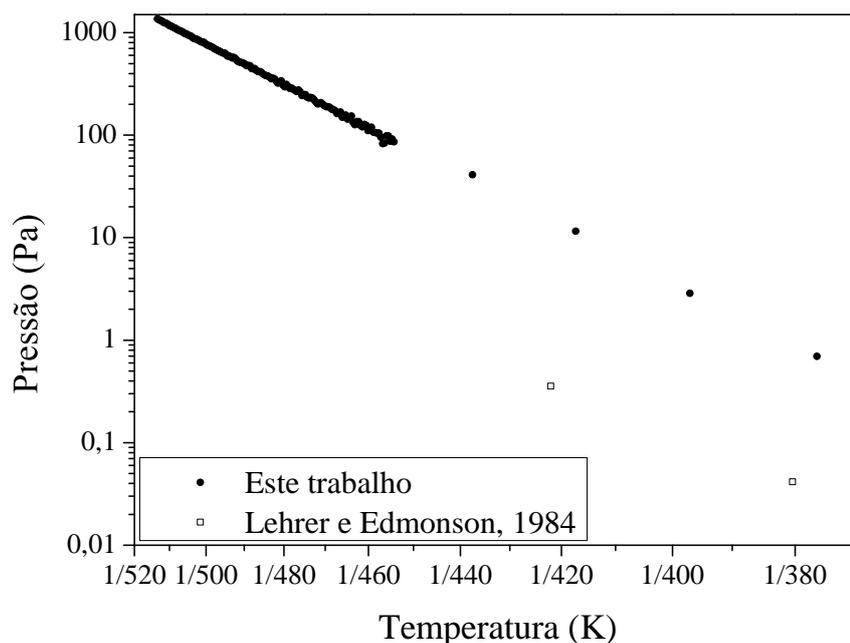


Figura 4.20: Comparação dos dados de pressão de vapor obtidos neste trabalho com dados da literatura do cloridrato de etanolamina.

saturação da patente de Lehrer e Edmondson (1984) encontram-se sistematicamente abaixo das pressões obtidas com termogravimetria. Como já mencionado, é consenso na literatura que os experimentos de Lehrer e Edmondson (1984) subestimam as pressões de saturação dos sais estudados.

Com patamares de temperatura, as pressões medidas para o cloridrato de etanolamina foram de $0,69 \pm 0,11$ Pa em 376 K, $2,87 \pm 1,31$ Pa em 397 K, $11,57 \pm 0,06$ Pa em 417 K e de $41,12 \pm 0,72$ Pa em 437 K. Os resultados alcançados com a rampa de aquecimento iniciaram em $84,24 \pm 4,91$ Pa e terminaram com um valor de pressão de $1369,95 \pm 10,41$ Pa, para 454 K e 513 K, respectivamente. Dessa maneira, acredita-se que os dados obtidos neste trabalho, através da técnica termogravimétrica, são satisfatórios e condizentes com a realidade.

4.3.2 Cloridrato de Metilamina

Com o cloridrato de metilamina, conseguiu-se realizar a corrida de limpeza ultrapassando seu ponto de fusão, pois é uma substância que apresenta baixa volatilidade. Como pode ser verificado na Figura 4.21, através da curva TGA, na faixa de

temperatura em que se realizou a análise, a variação de temperatura foi de 200 K. Nessa variação de temperatura, a perda de massa da amostra foi de apenas 2 %, em relação a massa inicial, comprovando que este sólido apresenta baixíssima volatilidade.

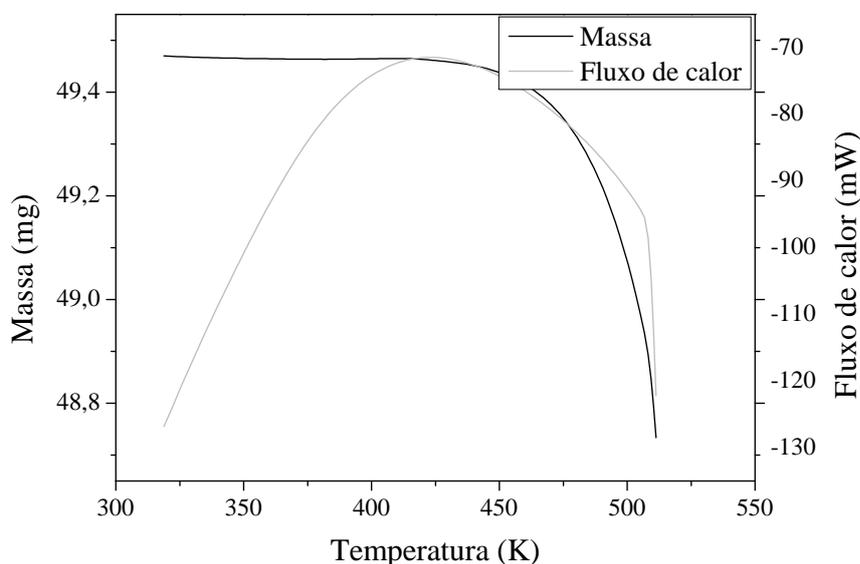


Figura 4.21: Curvas TGA e DSC do cloridrato de metilamina.

Diante disto, as análises com patamares de temperatura com o cloridrato de metilamina, iniciaram em 386 K. Nesta temperatura foi necessária uma análise cuidadosa para a seleção dos dados visto que nesta temperatura a variação de massa da amostra era muito pequena. Da mesma maneira realizado com o ácido benzoico, os patamares de temperatura foram graficados de forma individual, sempre com um cuidado minucioso, levando em consideração o coeficiente de correlação da reta e a tendência de perda de massa da amostra.

As análises utilizando rampa de aquecimento começaram em 438 K e finalizaram em 498 K, com o intuito de manipular os dados somente na faixa de sublimação do sal. Os resultados encontrados para o cloridrato de metilamina, utilizando patamares de temperatura e rampa de aquecimento, estão apresentados na Figura 4.22, juntamente com o dado de pressão encontrado na literatura para este sólido.

Com os patamares de temperatura, as pressões medidas foram de $2,08 \pm 0,20$ Pa em 386 K, $12,05 \pm 2,51$ Pa em 407 K e de $45,49 \pm 3,42$ Pa em 427 K. Através da rampa de aquecimento, os resultados alcançados iniciaram em $73,19 \pm 4,15$ Pa em 438 K e o

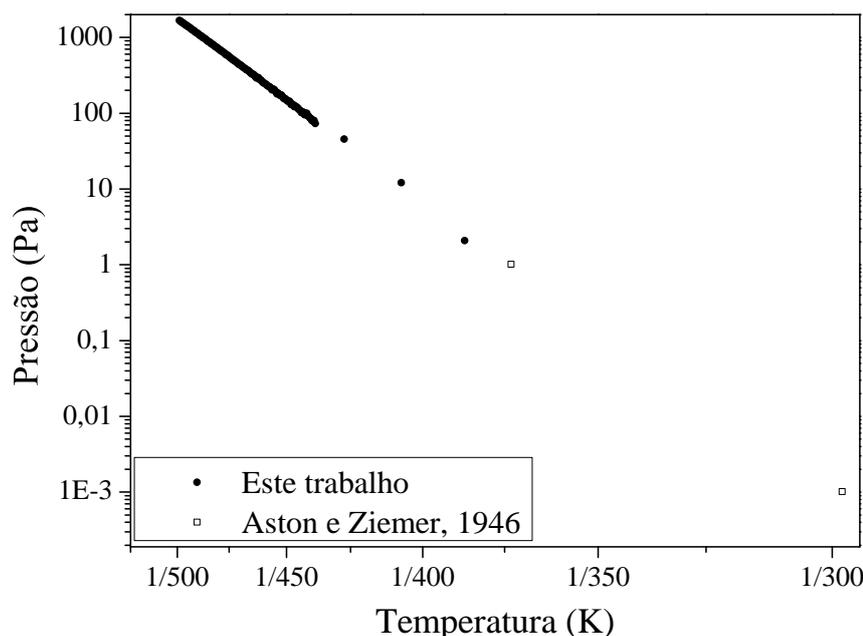


Figura 4.22: Comparação dos dados de pressão de sublimação obtidos neste trabalho com dado da literatura do cloridrato de metilamina.

último ponto medido foi de $1668,82 \pm 38,86$ Pa em 498 K. O único dado de pressão de sublimação encontrado na literatura para o cloridrato de metilamina, para fins de comparação, foi fornecido por Aston e Ziemer (1946). Como visto na Figura 4.22, a pressão fornecida por esses autores, foi medida em uma temperatura menor que deste trabalho, porém verifica-se uma mesma tendência dos dados medidos. Sendo assim, acredita-se que dados satisfatórios foram alcançados através da técnica termogravimétrica para o cloridrato de metilamina.

4.3.3 Cloridrato de Piridina

O cloridrato de piridina, dentre os sólidos analisados, foi o que apresentou os maiores valores de pressão de vapor. As curvas TGA-DSC para essa substância estão apresentadas na Figura 4.23. Na curva DSC um evento endotérmico é verificado, em torno de 350 K. Porém, não é de conhecimento público o motivo da existência desse pico. Não se sabe se é a ocorrência de alguma transição na fase sólida ou a presença de algum contaminante na substância. No entanto, o evento relacionado com a fusão do cloridrato de piridina é identificado em 416 K, evidenciando que se trata da substância de interesse.

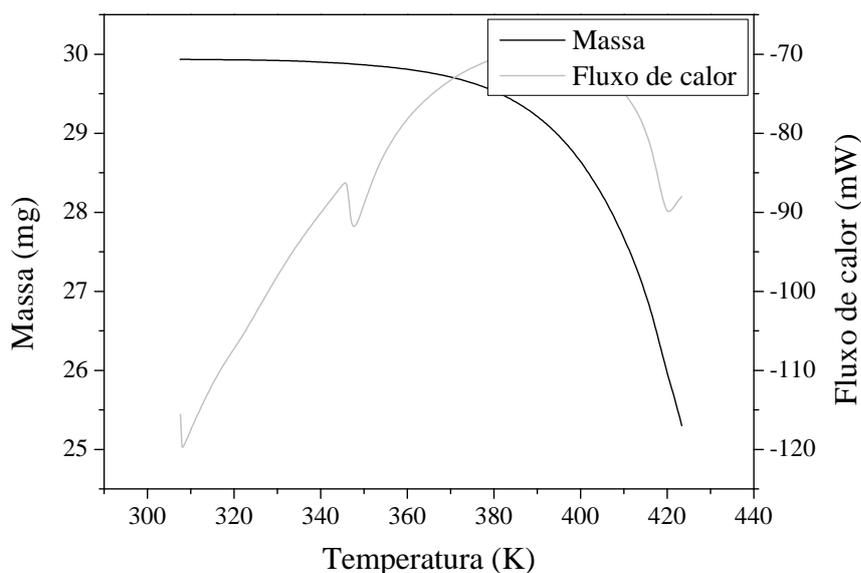


Figura 4.23: Curvas TGA e DSC do cloridrato de piridina.

Sendo assim, as análises para obtenção da pressão de sublimação com o cloridrato de piridina iniciaram em 363 K, para evitar medir dados incorretos na faixa de 350 K, e foram até 407 K devido a sua temperatura de fusão. Por se tratar de uma substância mais volátil, não foi necessário a utilização de patamares de temperatura para obtenção de resultados com pouca dispersão. Os resultados encontrados nas análises termogravimétricas para o cloridrato de piridina estão apresentados na Figura 4.24.

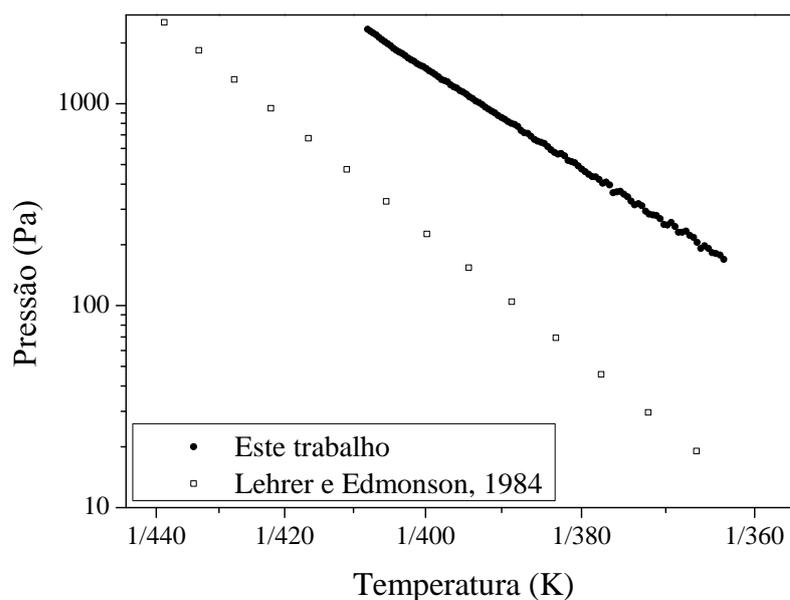


Figura 4.24: Comparação dos dados de pressão de sublimação obtidos neste trabalho com dados da literatura do cloridrato de piridina.

Para esta substância, os dados encontrados na literatura também foram os fornecidos por Lehrer e Edmondson (1984). O mesmo comportamento observado com os dados do cloridrato de etanolamina e cloreto de amônio foi verificado para os dados de pressão do cloridrato de piridina. Uma diferença sistemática é notada com os resultados da patente, sempre abaixo dos dados medidos neste trabalho. A justificativa é que dados de outros pesquisadores também apresentam diferença quando comparados aos dados da patente.

4.3.4 Cloridrato de Trimetilamina

Com o cloridrato de trimetilamina, não foi possível ultrapassar a temperatura de fusão na corrida de limpeza, pois a substância sublima totalmente quando chega em seu ponto de fusão. Devido a isso, a corrida de purificação foi realizada até 473 K, pois era nessa faixa de interesse que se pretendia conhecer os dados de pressão de sublimação para esse sólido. Na Figura 4.25 pode ser verificado o seu comportamento de evaporação através das curvas TGA e DSC.

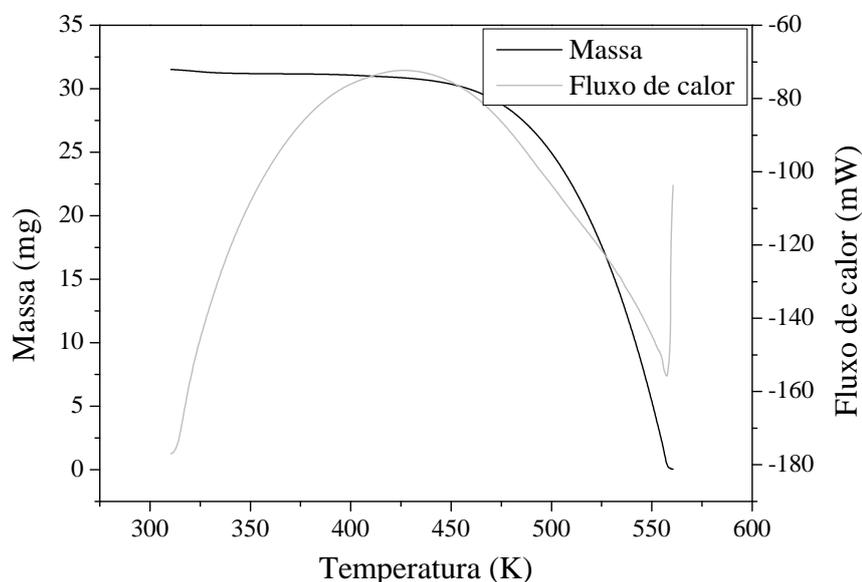


Figura 4.25: Curvas TGA e DSC do cloridrato de trimetilamina.

Pelo fato do cloridrato de trimetilamina ser uma substância com alta volatilidade, as análises utilizando patamares de temperatura foram realizadas iniciando em uma temperatura bem baixa, na faixa de 335 a 376 K. Assim, conseguiu-se determinar

pressões menores do que 1 Pa utilizando essa técnica. Fato interessante, pois com ambas as metodologias (patamares de temperatura e rampa de aquecimento) os resultados de pressão de sublimação para o cloridrato de trimetilamina foram alcançados em uma ampla faixa de temperatura. Análises com rampa de aquecimento, foram realizadas a partir de 400 K até 462 K. Os resultados de pressões de sublimação determinados neste trabalho para o cloridrato de trimetilamina estão apresentados na Figura 4.26.

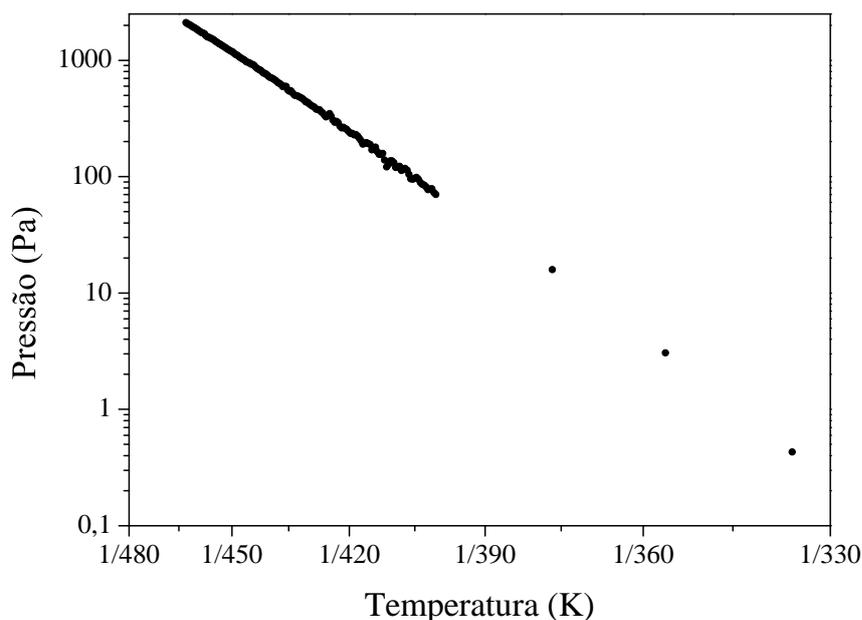


Figura 4.26: Resultado de pressão de sublimação obtidos neste trabalho com patamares de temperatura e rampa de aquecimento do cloridrato de trimetilamina.

Os dados medidos utilizando o método de patamares de temperatura, para o cloridrato de trimetilamina foram de $0,43 \pm 0,13$ Pa em 335 K, $3,05 \pm 0,07$ Pa em 356 K e de $15,84 \pm 0,36$ Pa em 376 K. Com as análises de rampa de aquecimento, o primeiro ponto medido foi de $68,12 \pm 3,31$ Pa em 400 K, e terminando com uma pressão medida de $2063,77 \pm 75,11$ Pa em 462 K. Diante da repetibilidade alcançada com o cloridrato de trimetilamina, os resultados são considerados confiáveis através das análises termogravimétricas.

4.3.5 Dicloridrato de N-(1-naftil)etilenodiamina

A amina n-(1-naftil)etilenodiamina, não é muito usual em refinarias de petróleo como agente neutralizante. No entanto, análises termogravimétricas foram realizadas com o seu sal, o dicloridrato de n-(1-naftil)etilenodiamina, a fim de obter dados de pressões de sublimação para esta substância. Porém, é uma substância bem complexa e de alta massa molar, 259,18 g/mol. O dicloridrato de n-(1-naftil)etilenodiamina apresenta em sua estrutura molecular dois anéis aromáticos, duas aminas, sendo uma primária e a outra secundária e, ainda, duas moléculas de ácido clorídrico. A complexibilidade deste sólido, pode ser verificada através de seu termograma, apresentado na Figura 4.27, através das curvas TGA e DSC.

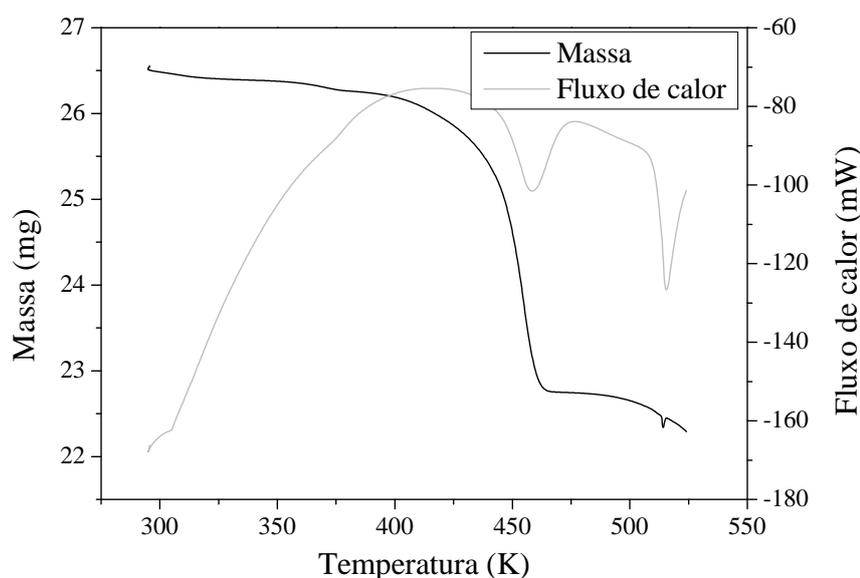


Figura 4.27: Curvas TGA e DSC do dicloridrato de n-(1-naftil)etilenodiamina.

Uma mudança de fase é identificada na conformação sólida dessa molécula, por volta de 450 K, seguida do evento representante da transição de fase sólida para fase líquida, em torno de 510 K. Com as primeiras análises realizadas com este sal, foi verificado que, quando se ultrapassava a temperatura de 450 K, e se fazia uma nova análise com a mesma amostra, o comportamento de perda de massa para determinação de pressão não era reproduzido. Devido a isso, definiu-se a temperatura limite, tanto para as corridas de limpeza como para as análises com rampa de aquecimento, para 450 K. Apenas análises de rampa de aquecimento foram utilizadas para determinação

de pressões desta substância, onde realizaram-se corridas na faixa de temperatura de 420 a 453 K. Os resultados alcançados estão apresentados na Figura 4.28.

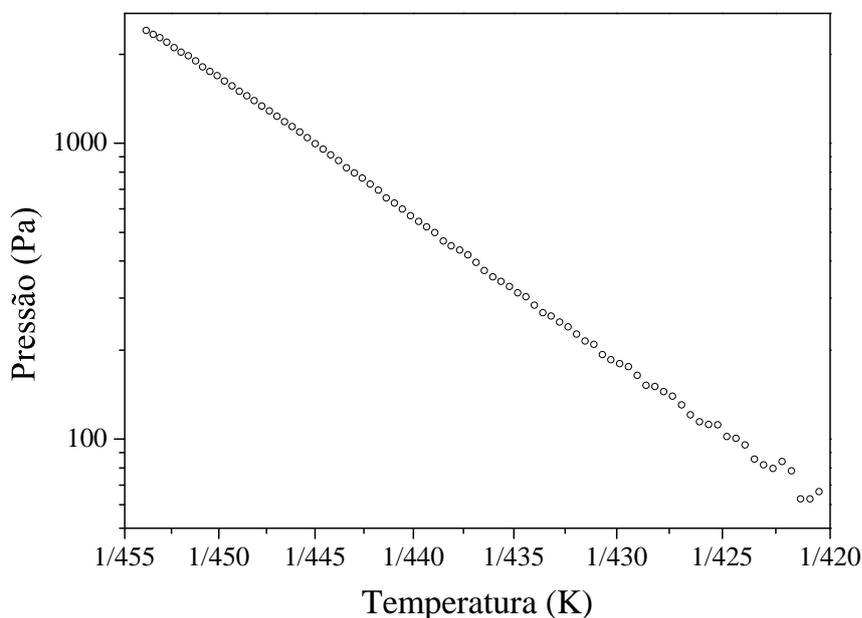


Figura 4.28: Resultado de pressão de sublimação obtidos neste trabalho com patamares de temperatura e rampa de aquecimento do dicloridrato de n-(1-naftil)etilenodiamina.

As corridas consistiram em uma estreita faixa de temperatura. No entanto, acredita-se que dados satisfatórios foram alcançados para esta substância. A primeira medida de pressão, apresentou o valor de $64,98 \pm 1,45$ Pa em 420 K e como medida final da análise, encontrou-se o valor de $2352,41 \pm 68,81$ Pa em 453 K.

4.4 Estimação de Parâmetros

Com o intuito de fornecer uma correlação entre pressão de saturação e temperatura, que abrangesse todo o intervalo de dados obtidos com os sólidos analisados neste trabalho, as equações de Antoine, Clarke e Glew, KDB e Clausius-Clapeyron foram testadas. As ferramentas utilizadas nessa etapa foram o simulador EMSO e o Statistica®.

Os testes para seleção da correlação com melhor representatividade dos dados experimentais iniciaram com a equação de Antoine. Os resultados alcançados não foram satisfatórios, apresentando uma diferença entre os dados medidos e os calculados

com o modelo ajustado. Geralmente, o maior problema foi observado nos resultados obtidos com patamares de temperatura (menores pressões). Primeiro, pelo fato que a variação de pressão medida é muito extensa, onde, em alguns casos, o primeiro ponto de pressão obtido forneceu um valor em torno de 1 Pa e o último ponto determinado, através de rampa de aquecimento, apresentou valor próximo a 6000 Pa. O segundo fator, é que na estimação de parâmetros tenta-se minimizar o erro, que é distribuído igualmente em toda a faixa analisada. Logo, como exemplo, um erro de 10 Pa quando aplicado em um valor baixo de pressão, terá muito mais impacto do que em uma pressão maior. Erros em torno de 60 % foram verificados para os primeiros dados de pressão, quando os parâmetros da equação de Antoine eram estimados para toda a faixa de dados analisada.

Com estes resultados, resolveu-se testar correlações mais flexíveis, como as equações de KDB e Clarke e Glew. Por apresentarem mais parâmetros, quando comparadas com a equação de Antoine, o alcance de resultados expressivos seria mais provável. A equação KDB, com quatro parâmetros para estimação, apresentou um comportamento pior do que o obtido com a equação de Antoine, quando testada para baixas pressões. Uma melhora visível foi observada na estimação dos parâmetros conforme os dados de pressão aumentavam, quando a pressão ultrapassava 100 Pa. Já em pressões menores que 70 Pa o erro relativo não baixou de 80 %.

No entanto, esses resultados não foram considerados bons, uma vez que se deseja ajustar um único modelo para representar toda a faixa experimental. Percebeu-se, também, que os parâmetros da correlação KDB estimados apresentavam alta sensibilidade e grandes intervalos de confiança. Logo, essa equação também foi descartada.

Através da equação de Clarke e Glew resultados melhores foram obtidos para a representação dos dados experimentais, porém algumas considerações foram necessárias. Quando a estimação era realizada com cinco parâmetros, problemas na convergência foram identificados. Nesse caso, ao invés de estimar todos os parâmetros, a pressão e a temperatura de referências (P_0 e T_0) foram mantidas fixas nos valores médios do intervalo experimental de cada sal. Da mesma maneira realizada com as outras correlações, essa equação foi testada para toda a faixa de temperatura analisada, patamares de temperatura e rampa de aquecimento, para todos os sólidos. Para

os resultados de pressão em torno de 2 Pa, os erros relativos entre os valores medidos e calculados, ficaram em torno de 50 %. E, conforme a pressão aumentava, esse erro relativo diminuía, chegando a ficar em torno de 3 % em relação aos dados medidos. A equação de Clarke e Glew foi a que forneceu a melhor correlação entre os dados calculados e medidos, contudo ainda não foi um valor consideravelmente bom. Diante disso, resolveu-se dividir a faixa de dados determinados experimentalmente em duas: faixa de patamares de temperatura e faixa de rampa de aquecimento. Dessa forma, duas equações foram obtidas separadamente, cada qual para uma faixa específica de temperatura e pressão.

Nesse caso, como a faixa de dados analisados foi separada em duas correlações, a equação de Clausius-Clapeyron modificada foi utilizada para relacionar a pressão de saturação com a temperatura dos cloridratos de amins. Isso porque, com essa equação, pode-se relacionar a dependência da pressão de saturação com a temperatura a parâmetros termodinâmicos da mudança de fase. Assim, com o ajuste dos dados foi possível estimar propriedades termodinâmicas como a entalpia de vaporização e a capacidade calorífica do sólido em estudo. Os resultados obtidos com os programas EMSO e Statística[®] foram bastante semelhantes entre si. Sendo assim, serão apresentados apenas os parâmetros estimados com o Statística[®].

Para a faixa de dados medidos através da técnica de patamares de temperatura utilizou-se a equação de Clausius-Clapeyron original. Por ser uma faixa estreita de variação de pressão e temperatura, verificou-se que o parâmetro de ΔC_p da versão modificada não tinha influência sobre os resultados. Então, para a estimação dos dados determinados com patamares de temperatura, apenas dois parâmetros foram ajustados aos valores experimentais. Como mencionado anteriormente, P_0 foi arbitrado como a pressão média dentro da faixa analisada. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.1, com os parâmetros estimados da equação de Clausius-Clapeyron, juntamente com seus respectivos desvios padrão.

Uma ótima correlação foi observada na estimação dos parâmetros, com coeficiente de correlação sempre superior a 0,99 para todos sólidos analisados. Com intuito de verificar se os dados alcançados através da estimação eram confiáveis, comparou-se os valores de entalpia de sublimação do ácido benzoico e do cloreto de amônio, com

Tabela 4.1: Constantes da equação de Clausius-Clapeyron (Equação 2.8) estimadas através do Statistica[®] para os patamares de temperatura dos componentes analisados.

Sólidos	P_0 (Pa)	Constantes ajustadas do modelo		R^2	Faixa de temperatura (K)
		$\Delta H^{sub}/zR$	$T_0(K)$		
Ácido benzoico	15	$10891,79 \pm 79,9$	$345,61 \pm 0,14$	0,9999	325-366
Cloreto de amônio	7	$10421,43 \pm 266,3$	$386,77 \pm 0,70$	0,9992	355-417
Cloridrato de etanolamina	4	$11431,95 \pm 255,8$	$401,70 \pm 0,71$	0,9994	376-437
Cloridrato de metilamina	10	$11612,25 \pm 931,0$	$404,81 \pm 1,66$	0,9937	386-428
Cloridrato de trimetilamina	3	$10740,83 \pm 119,3$	$356,02 \pm 0,21$	0,9999	335-376

Média dos valores da triplicata, seguidos pelos seus respectivos desvios padrão.

dados da literatura. Já que são os únicos sólidos, dentre os apresentados na Tabela 4.1, que apresentam valores de propriedades termodinâmicas disponíveis.

Com o ácido benzoico, na temperatura de 345 K, o valor encontrado de entalpia de sublimação foi de 90560 J/mol, resultado muito próximo ao encontrado na literatura. O resultado fornecido por Zielenkiewicz et al. (1999), para a faixa de temperatura de 323 a 394 K, foi de 90500 J/mol. Kruif e Blok (1982), com o auxílio de um manômetro, apresentaram para a entalpia de sublimação do ácido benzoico o valor de 89450 J/mol, para o intervalo de 316 a 391 K. Davies e Jones (1954), para a temperatura de 365,5 K, forneceu o valor de 91400 J/mol.

Para o cloreto de amônio, o valor de entalpia de sublimação encontrado neste trabalho, através da técnica termogravimétrica, foi de 173298 J/mol para a faixa de temperatura de 355 a 417 K. Resultado muito próximo de valores de entalpias apresentadas por outros autores, e da entalpia de sublimação do cloreto de amônio quando calculada a partir das entalpias de formação, em que o valor obtido é de aproximadamente 176000 J/mol em 298,15 K. Wagner e Neumann (1961) apresentaram o valor de 176600 J/mol para a entalpia de sublimação do cloreto de amônio, na faixa de temperatura de 308 a 363 K. Essa não foi exatamente a mesma faixa de temperatura avaliada neste trabalho, porém as faixas analisadas se interceptam. Kruif e Blok (1982) determinaram a entalpia de sublimação do cloreto de amônio através da técnica de efusão, obtendo o valor de 86900 J/mol para a temperatura de referência de 352 K. Resultado esse que é a metade do valor encontrado neste trabalho e no trabalho de Wagner e

Neumann. Acredita-se que no trabalho de Kruif não foi considerada a estequiometria da reação de evaporação, em que o cloreto de amônio se dissocia em amônia e ácido clorídrico. Assim, quando o resultado apresentado por este autor é multiplicado pelo coeficiente da dissociação da molécula o valor encontrado é de 173800 J/mol, resultado muito próximo ao encontrado neste trabalho.

Como não se conhecem as propriedades termodinâmicas de cloridratos de aminas, em refinarias de petróleo costuma-se utilizar os dados do cloreto de amônio como referência. Isso porque a maioria destes sólidos se dissociam em amina e ácido clorídrico quando sublimam. Verifica-se que os resultados encontrados de entalpia de sublimação são próximos. Os valores obtidos para os cloridratos de aminas foram de 190102 J/mol na temperatura de referência de 402 K para o cloridrato de etanolamina, 193100 J/mol a 405 K para o cloridrato de metilamina, e de 178609 J/mol na temperatura de 356 K para o cloridrato de trimetilamina. Com isso, acredita-se que os resultados obtidos através do método de patamares de temperatura foram satisfatórios, já que os resultados do ácido benzoico e do cloreto de amônio validaram a técnica.

A Figura 4.29 exhibe as triplicatas dos dados determinados experimentalmente, obtidos através das rampas de aquecimento, e o modelo estimado para os cloridratos de aminas analisados. Na etapa de correlação, os dados das três corridas foram utilizados. Pode-se perceber que o modelo estimado (linha contínua) correlaciona muito bem os dados experimentais para todas as substâncias.

Para a faixa de análise utilizando o método tradicional da técnica termogravimétrica, rampa de aquecimento, os resultados obtidos estão exibidos na Tabela 4.2, onde são apresentados os parâmetros estimados e seus respectivos desvios padrão para a equação de Clausius-Clapeyron modificada. Como mencionado anteriormente, P_0 foi arbitrado como a pressão média dentro da faixa analisada e os demais parâmetros foram ajustados aos dados experimentais.

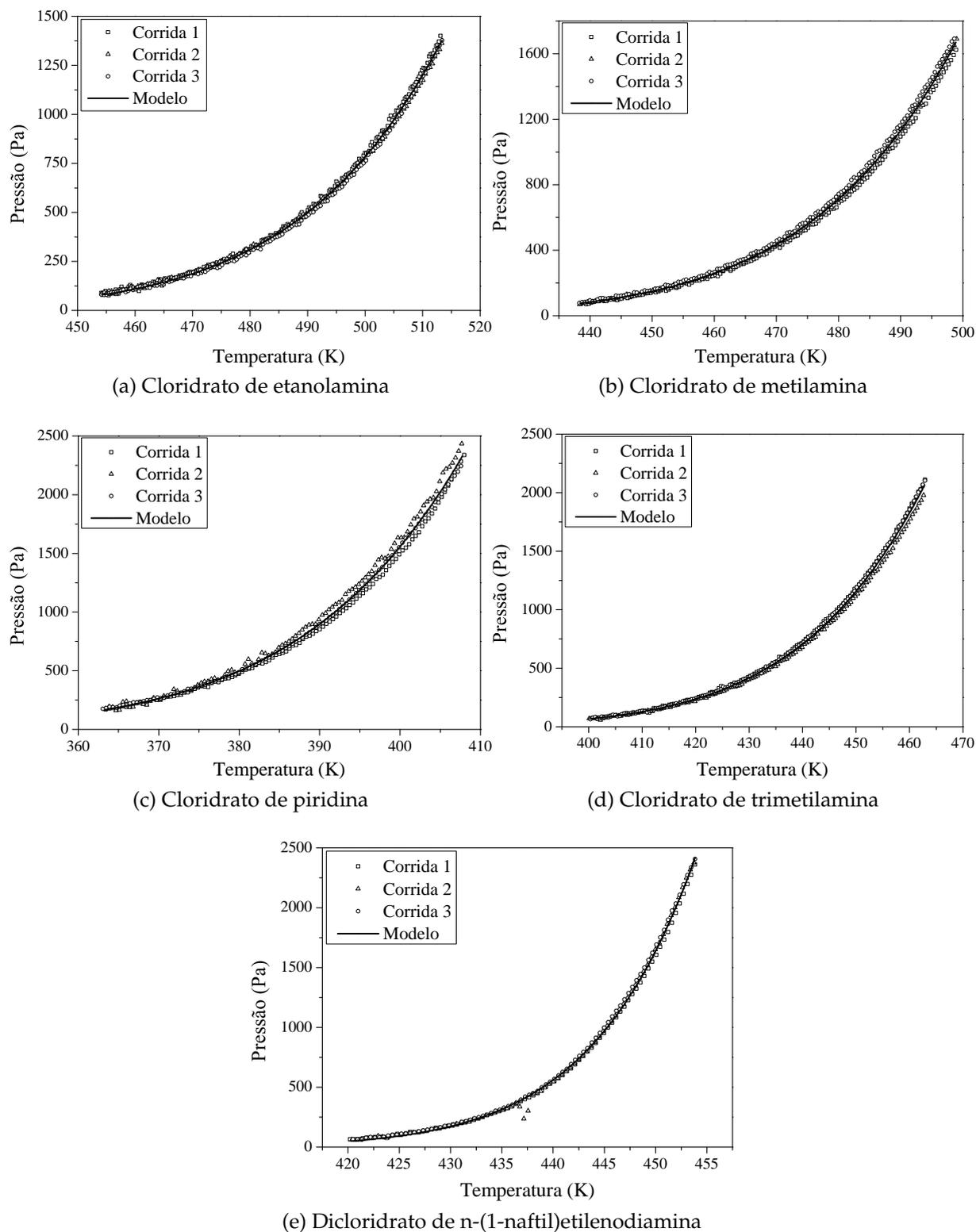


Figura 4.29: Dados experimentais e modelos ajustados para os cloridratos de amina analisados neste trabalho.

Tabela 4.2: Constantes da equação de Clausius-Clapeyron modificada (Equação 3.4) estimadas através do software Statistica[®] para as rampas de aquecimento dos componentes analisados.

Sólidos	P_0 (Pa)	Constantes ajustadas do modelo			R^2	Faixa de temperatura (K)
		$\Delta H^{sub}/zR$	$\Delta C_p^{sub}/zR$	T_0 (K)		
Ácido benzoico	270	$10840,71 \pm 123,61$	$-10,75 \pm 41,22$	$379,94 \pm 0,05$	0,9917	373-388
Brometo de amônio	850	$10938,55 \pm 41,19$	$-21,33 \pm 1,48$	$511,27 \pm 0,06$	0,9997	460-560
Cloreto de amônio	160	$10156,60 \pm 261,30$	$-12,38 \pm 58,75$	$436,53 \pm 0,19$	0,9746	425-450
Cloreto de amônio	3000	$8939,02 \pm 98,02$	$-34,88 \pm 11,40$	$499,14 \pm 0,12$	0,9932	480-522
Cloridrato de etanolamina	400	$11069,71 \pm 34,99$	$-1,69 \pm 2,92$	$485,36 \pm 0,04$	0,9994	454-513
Cloridrato de metilamina	400	$11141,07 \pm 57,60$	$-16,14 \pm 4,52$	$470,19 \pm 0,06$	0,9988	438-499
Cloridrato de piridina	700	$8739,42 \pm 64,18$	$-15,37 \pm 6,87$	$385,70 \pm 0,07$	0,9980	363-408
Cloridrato de trimetilamina	430	$10102,65 \pm 53,51$	$-26,90 \pm 3,35$	$430,51 \pm 0,06$	0,9992	400-463
Dicloridrato de n-(1-naftil) etilenodiamina	330	$22124,36 \pm 194,54$	$-93,04 \pm 18,42$	$435,36 \pm 0,05$	0,9994	420-453

Média dos valores da triplicata, seguidos pelos seus respectivos desvios padrão.

Uma ótima correlação foi observada para todas as substâncias analisadas, com coeficiente de correlação superior a 0,97 para o cloreto de amônio e superior a 0,99 para os demais sólidos. Maiores desvios no parâmetro ΔC_p são observados para os casos onde a faixa de temperatura analisada é menor, onde este parâmetro não tem muita influência na estimativa. Nesses casos, poderia ter sido utilizada a equação de Clausius-Clapeyron clássica, pelo fato de ser uma estreita faixa de temperatura e pressão e dois parâmetros já correlacionariam muito bem os dados experimentais.

Para fins de validação dos parâmetros, os valores de entalpia de sublimação do ácido benzoico, brometo de amônio e cloreto de amônio obtidos pela estimativa neste trabalho foram comparados com dados da literatura. Para o ácido benzoico, o valor encontrado para a entalpia de sublimação foi de 90129 J/mol na temperatura de 380 K, resultado muito próximo de 89450 J/mol apresentado por Sabbah et al. (1999) na faixa de temperatura de 316 a 391 K. Com o brometo de amônio, o valor encontrado de entalpia de sublimação foi de 181897 J/mol na temperatura de 511 K, resultado similar a 183700 J/mol para a temperatura de 550 K fornecido por Callanan e Smith (1971). Para o cloreto de amônio, o valor encontrado nesta faixa analisada para a entalpia de sublimação foi de 168894 J/mol em 437 K. Callanan e Smith (1971) determinaram a entalpia de sublimação para o cloreto de amônio através de um isoteniscópio e encontraram o valor de 168600 J/mol na temperatura de 550 K.

Os cloridratos de aminas ao sublimarem, se dissociam em HCl e amina, logo, independente da diferença de pressão que eles apresentam, é esperado que as entalpias de sublimação sejam próximas. Isto é, justamente o que foi verificado, em que para o cloridrato de etanolamina o valor de entalpia foi de 184078 J/mol em 485 K, para o cloridrato de metilamina foi de 185265 K na temperatura de 470 K, para o cloridrato de piridina o valor alcançado foi de 145321 J/mol em 386 K e para o cloridrato de trimetilamina foi de 167997 J/mol na temperatura de 430 K. Verifica-se que o dicloridrato de n-(1-naftil)etilenodiamina é a substância que apresenta a maior massa molar e estrutura molecular com dois anéis aromáticos, duas aminas e dois cloros, sendo bem diferente dos demais sais analisados. Essa diferença é facilmente identificada no resultado da entalpia de sublimação encontrado, que foi de 551859 J/mol na temperatura de 435 K.

Na Figura 4.30 está apresentado o gráfico de pressão *versus* temperatura para todos os sólidos analisados, apresentados na escala de logaritmo base 10 da pressão e recíprocal da temperatura. Através do gráfico da Figura 4.30 é possível verificar as diferenças entre volatilidade e pressão dos cloridratos de aminas.

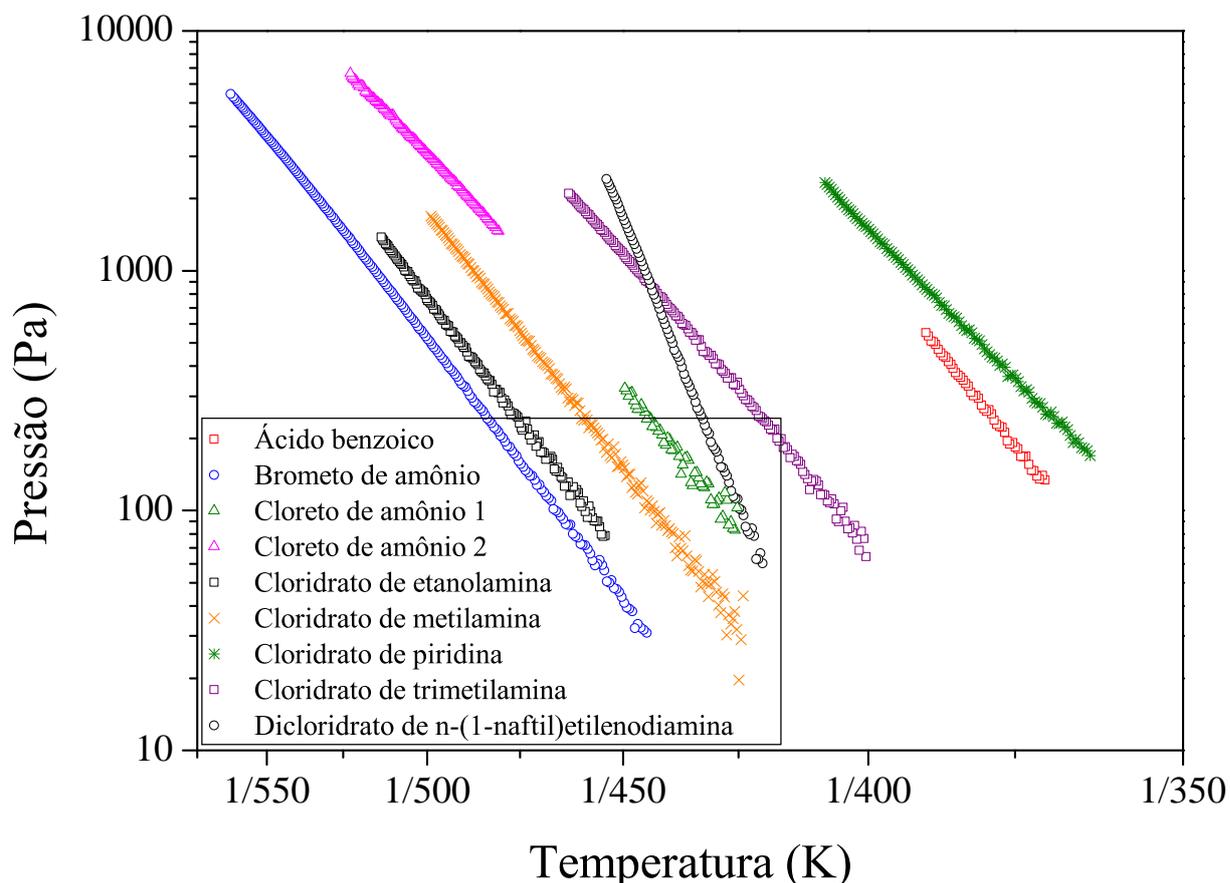


Figura 4.30: Pressões de sublimação no formato do logaritmo da pressão contra o inverso da temperatura dos sólidos analisados neste trabalho.

Este gráfico é usualmente aplicado para obtenção de dados de entalpia de sublimação, determinados a partir do coeficiente angular da reta. Neste caso, será utilizado com intuito de comparar as diferentes inclinações obtidas com os cloridratos de aminas. A diferença de entalpia entre o dicloridrato de n-(1-naftil)etilenodiamina e os outros cloridratos de aminas, é nitidamente verificada. A curva para esse sólido apresenta a maior inclinação, conforme o esperado, resultando em uma entalpia de sublimação muito maior do que as encontradas com os outros sais de aminas. Observa-se que as inclinações destes sais de aminas, exceto a do dicloridrato de n-(1-naftil)etilenodiamina, são bastante semelhantes, corroborando com os resultados de entalpia alcançados com

a estimação dos parâmetros.

As diferenças nas pressões de vapor entre as aminas pode ser avaliada em função das ramificações presentes na molécula, neste caso, quanto mais ramificações maior tende a ser a pressão de vapor. É o caso dos cloridratos de trimetilamina e metilamina, em que entre essas duas, a menor pressão de vapor é observada para a metilamina como apresentada na Figura 4.30. A molécula do cloridrato de etanolamina foge desta análise devido à presença do álcool em sua estrutura molecular e foi a substâncias com umas das pressões de vapor mais baixas.

O brometo de amônio é o sólido que apresentou as menores pressões de vapor entre todas as substâncias analisadas. Comparando os resultados de pressão de vapor obtidos para o cloreto e o brometo de amônio, verifica-se que o cloreto apresentou maiores pressões de vapor. Isto ocorre pelo fato que a força intermolecular no brometo de amônio é mais intensa e também, pelo cloro ser um halogênio mais leve que o bromo.

O cloridrato de piridina é o sólido com maiores pressões de sublimação, sendo a substância mais volátil dentre as analisadas. A piridina apresenta estrutura molecular de uma amina heterocíclica, onde o nitrogênio está ligado dentro do anel aromático. Estrutura essa, muito semelhante à do benzeno que é considerada uma substância muito volátil.

Então, das substâncias analisadas percebe-se a seguinte ordem (crescente) de volatilidade: brometo de amônio, cloridrato de etanolamina, cloridrato de metilamina, cloreto de amônio, dicloridrato de n-(1-naftil)etilenodiamina, cloridrato de trimetilamina, ácido benzoico e cloridrato de piridina.

Capítulo 5

Conclusões e Trabalhos Futuros

5.1 Conclusões

Para um melhor controle e desempenho na adição de aditivos neutralizantes em colunas de destilação, o conhecimento de propriedades termodinâmicas dos possíveis cloridratos formados é muito importante. Neste trabalho, foram determinadas pressões de sublimação/vapor e entalpias de sublimação/vaporização de cloridratos de aminas através da técnica termogravimétrica utilizando o ácido benzoico como sólido de referência. Além disso, uma extensão da técnica termogravimétrica foi proposta, para a determinação de pressões de sublimação na ordem de 1 Pa e ótimos resultados foram alcançados.

Ácido benzoico se apresentou como ótimo material de calibração, e resultados satisfatórios foram obtidos. A constante de calibração k encontrada apresentou valor de $110739 \pm 1170 \text{ J}^{0,5} / \text{K}^{0,5} \text{ mol}^{0,5}$, valor este próximo a dados de constantes encontradas na literatura. Para fins de comparação e validação da constante de calibração, pressão e entalpia de sublimação foram determinadas para o brometo de amônio, cloreto de amônio e ácido benzoico, por serem substâncias que já apresentam dados disponíveis na literatura. Os valores de pressão e entalpia de sublimação encontrados neste trabalho, para estes sólidos, apresentaram concordância com resultados apresentados por outros autores. Com a constante de calibração k validada, substâncias que não apresentam muitos dados termodinâmicos na literatura foram estudadas, que são o cloridrato de etanolamina, cloridrato de metilamina, cloridrato de piridina, cloridrato de trimetilamina e dicloridrato de n-(1-naftil)etilenodiamina.

Com os resultados obtidos experimentalmente, uma equação de Clausius-Clapeyron modificada foi utilizada para correlacionar os dados medidos. Como a faixa analisada foi extensa, em que apresentava valores desde 1 Pa até próximo de 7000 Pa para algumas substâncias, a estimativa foi dividida em duas partes, onde um modelo foi estimado para cada faixa de temperatura e pressão. Uma ótima correlação foi alcançada para todos os sais estudados em todas as condições experimentais, com R^2 sempre superior a 0,97 e valores compatíveis com os aceitos teoricamente foram obtidos para as entalpias de sublimação dos cloridratos de aminas.

5.2 Trabalhos Futuros

Como trabalhos futuros sugere-se a determinação de pressões de sublimação e de vapor para substâncias que não apresentam dados disponíveis na literatura. Esta seria uma forma de criar um banco de dados para estas substâncias, pois através da relação pressão e temperatura, propriedades termodinâmicas como entalpias de vaporização e capacidade calorífica podem ser calculadas.

Poderia-se, também, estudar a síntese de cloridratos de aminas que não são vendidos comercialmente, pois, em refinarias de petróleo, muitas outras aminas são utilizadas como neutralizantes, sendo que estas também podem ocasionar a corrosão por depósito.

Referências Bibliográficas

- AMBROSE, D.; EWING, M. B.; GHIASSEE, N. B.; Sanchez Ochoa, J. C. The ebulliometric method of vapour-pressure measurement: vapour pressures of benzene, hexafluorobenzene, and naphthalene. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 22, n. 6, p. 589–605, 1990. ISSN 10963626.
- ANTOINE, C. Tensions des vapeurs; nouvelle relation entre les tensions et les températures. *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences*, n. 107, p. 681–684, 1888.
- ASHCROFT, S. J. The measurement of enthalpies of sublimation by thermogravimetry. *Thermochimica Acta*, v. 2, n. 6, p. 512–514, 1971. ISSN 00406031.
- ASTM. Vapor Pressure-Temperature Relationship and Initial Decomposition Temperature of Liquids by Isotenoscope. In: *Standard Test Method for*. [S.l.: s.n.], 1997. p. 164–169.
- ASTON, J. G.; ZIEMER, C. W. Thermodynamic properties of the three crystalline forms of methylammonium chloride. *Journal of the American Chemical Society*, v. 68, n. 8, p. 1405–1413, 1946. ISSN 00027863.
- BAGDASARIAN, A.; FEATHER, J.; HULL, B.; STEPHENSON, R.; STRONG, R. Crude Unit Corrosion and Corrosion Control. *Water and Process Technologies*, n. June, p. 88–98, 2010.
- BALAGUROV a.M.; GLAZKOV, V.; KOZLENKO, D.; SAVENKO, B.; SHILSTEIN, S.; SOMENKOV, V. Neutron Diffraction Study of Structural Changes in Ammonium Halides ND_4X (X=F, Br, Cl, I) under High Pressure. *Materials Science Forum*, v. 321-324, p. 883–888, 2000.
- BARONTINI, F.; COZZANI, V. Assessment of systematic errors in measurement of vapor pressures by thermogravimetric analysis. *Thermochimica Acta*, v. 460, n. 1, p. 15–21, 2007. ISSN 00406031.
- BOGDANI, E.; DAOUSSI, R.; VESSOT, S.; JOSE, J.; ANDRIEU, J. Implementation and validation of the thermogravimetric method for the determination of equilibrium vapour pressure values and sublimation enthalpies of frozen organic formulations used in drug freeze-drying processes. *Chemical Engineering Research and Design, Institution of Chemical Engineers*, v. 89, n. 12, p. 2606–2612, dec 2011. ISSN 02638762.
- BRADEN, K. V.; FEARNSIDE, P.; MURPHY, J. C. *Amine blend neutralizers for refinery process corrosion*. 1997. 1–14 p.
- BUREAU, N.; JOSE, J.; MOKBEL, I.; HEMPTINNE, J.-C. de. Vapour pressure measurements and prediction for heavy esters. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 33, n. 11, p. 1485–1498, 2001. ISSN 00219614.

- BURNHAM, L.; DOLLIMORE, D.; ALEXANDER, K. Calculation of the vapor pressure-temperature relationship using thermogravimetry for the drug allopurinol. *Thermochimica Acta*, v. 367, p. 15–22, 2001. ISSN 00406031.
- CALLANAN, J. E.; SMITH, N. O. Sublimation pressures of solid solutions III. $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Br}$. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 3, n. 4, p. 531–538, jul 1971. ISSN 00219614.
- CHAMBERS, B.; YAP, K. M.; SRINIVASAN, S.; YUNOVICH, M. Corrosion in crude distillation unit overhead operations: A comprehensive review. *Nace Internacional - Corrosion*, n. 11360, p. 1–11, 2011.
- CHATTERJEE, K.; DOLLIMORE, D.; ALEXANDER, K. S. Calculation of vapor pressure curves for hydroxy benzoic acid derivatives using thermogravimetry. *Thermochimica Acta*, v. 392-393, p. 107–117, sep 2002. ISSN 00406031.
- CHATTERJEE, K.; HAZRA, A.; DOLLIMORE, D.; ALEXANDER, K. S. Estimating vapor pressure curves by thermogravimetry: a rapid and convenient method for characterization of pharmaceuticals. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, v. 54, n. 2, p. 171–180, sep 2002. ISSN 09396411.
- CHAUDHARI, S. K.; PATIL, K. R.; ALLEPÚS, J.; CORONAS, A. Measurement of the vapor pressure of 2,2,2-trifluoroethanol and tetraethylene glycol dimethyl ether by static method. *Fluid Phase Equilibria*, v. 108, n. 1-2, p. 159–165, 1995. ISSN 03783812.
- CHERIC. *Pure Component Properties*. 2017. Disponível em: <<https://www.cheric.org/research/kdb/hcprop/cmprsch.php>>.
- CHICKOS, J. S.; HOSSEINI, S. A group additivity approach for the estimation of vapor pressures of liquid hydrocarbons from 298 to 500 K. *Journal of Organic Chemistry*, v. 58, p. 5345–5350, 1993.
- CLARIDE, D.; JOHNSTON, M. M.; STRONG, R. Corrosion and Fouling Experiences in Crude Units Using Low Base Strength Neutralizers. *Corrosion/97*, NACE International, Houston, n. 97499, 1997.
- CLARKE, E. C. W.; GLEW, D. N. Evaluation of thermodynamic functions from equilibrium constants. *Transactions of the Faraday Society*, v. 62, n. 134, p. 539, 1966. ISSN 0014-7672.
- DAUBERT, T. E. Strengths and Weaknesses of Predictive Methods for Estimating Thermophysical Properties. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 41, n. 5, p. 942–946, 1996. ISSN 0021-9568.
- DAVIES, M.; JONES, J. I. The sublimation pressures and heats of sublimation of some carboxylic acids. *Transactions of the Faraday Society*, The Royal Society of Chemistry, v. 50, p. 1042–1047, 1954.
- ELDER, J. P. Sublimation measurements of pharmaceutical compounds by isothermal thermogravimetry. *Journal of thermal analysis*, v. 49, n. 2, p. 897–905, 1997. ISSN 0022-5215.
- EPA. *Product Properties Test Guidelines*. [S.l.: s.n.], 1996. 1–19 p.
- EWING, M. B.; Sanchez Ochoa, J. C. The vapour pressures of n-octane determined using comparative ebulliometry. *Fluid Phase Equilibria*, v. 210, n. 2, p. 277–285, 2003. ISSN 03783812.

- FONSECA, J. M. S.; GUSHTEROV, N.; DOHRN, R. Vapour pressures of selected organic compounds down to 1mPa, using mass-loss Knudsen effusion method. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 73, p. 148–155, dec 2014. ISSN 00219614.
- FONSECA, J. M. S.; PFOHL, O.; DOHRN, R. Development and test of a new Knudsen effusion apparatus for the measurement of low vapour pressures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 43, p. 1942–1949, 2011. ISSN 00219614.
- GUCKEL, W.; KÄSTEL, R.; KRÖHL, T.; PARG, A. Methods for determining the vapour pressure of active ingredients used in crop protection. Part IV. An improved thermogravimetric determination based on evaporation rate. *Pesticide Science*, v. 45, n. 1, p. 27–31, sep 1995. ISSN 0031613X.
- GUCKEL, W.; SYNNATSCHKE, G.; RITTIG, R. A method for determining the volatility of active ingredients used in plant protection II. Applications to formulated products. *Pesticide Science*, v. 5, n. 4, p. 393–400, 1973. ISSN 10969063.
- GUTZEIT, J. Controlling crude unit overhead corrosion - rules of thumb for better crude desalting. *Corrosion/07*, NACE Internacional, Houston, 2007.
- HAINES, P. *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. [S.l.]: The Royal Society of Chemistry, 2002. X001-X004 p. (RSC Paperbacks). ISBN 978-0-85404-610-2.
- HAINES, P. J. *Thermal Methods of Analysis*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1995. ISBN 978-0-7514-0050-2.
- HAZRA, A.; DOLLIMORE, D.; ALEXANDER, K. Thermal analysis of the evaporation of compounds used in aromatherapy using thermogravimetry. *Thermochimica Acta*, v. 392-393, p. 221–229, sep 2002. ISSN 00406031.
- HIKAL, W. M.; WEEKS, B. L. In situ direct measurement of vapor pressures and thermodynamic parameters of volatile organic materials in the vapor phase: Benzoic acid, ferrocene, and naphthalene. *ChemPhysChem*, v. 14, n. 9, p. 1920–1925, 2013. ISSN 14394235.
- JCGM, J. C. F. G. I. M. *Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement*. [S.l.: s.n.], 2008. 134 p. ISSN 00099147. ISBN 9267101889.
- JONES, A. H. Sublimation Pressure Data for Organic Compounds. *Journal of Chemical & Engineering Data*, American Chemical Society, v. 5, n. 2, p. 196–200, apr 1960. ISSN 0021-9568.
- KISTER, H. Z. *Distillation design*. [S.l.: s.n.], 1992. 710 p. ISSN 0717-6163. ISBN 0070349096, 9780070349094.
- KNUDSEN, M. Die Molekularströmung der Gase durch Öffnungen und die Effusion. *Annalen der Physik*, v. 333, n. 5, p. 999–1016, 1909. ISSN 15213889.
- KORETSKY, M. D. *Engineering and Chemical Thermodynamics*. 2. ed. Hoboken: Wiley, 2013. 704 p. ISBN 978-1-118-54974-2.
- KRUIF, C. de; BLOK, J. The vapour pressure of benzoic acid. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 14, n. 3, p. 201–206, mar 1982. ISSN 00219614.
- LÄHDE, A.; RAULA, J.; MALM, J.; KAUPPINEN, E. I.; KARPPINEN, M. Sublimation and vapour pressure estimation of l-leucine using thermogravimetric analysis. *Thermochimica Acta*, v. 482, n. 1-2, p. 17–20, 2009. ISSN 00406031.

- LANGMUIR, I. The vapor pressure of metallic tungsten. *Physical Review*, v. 2, n. 5, p. 329–342, 1913. ISSN 0031899X.
- LEHRER, E. S.; EDMONDSON, G. J. *Neutralizing amines with low salt precipitation potential*. 1984. 0–4 p.
- LENCKA, M. M.; KOSINSKI, J. J.; WANG, P.; ANDERKO, A. Thermodynamic modeling of aqueous systems containing amines and amine hydrochlorides: Application to methylamine, morpholine, and morpholine derivatives. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier Ltd, 2015. ISSN 03783812.
- LEVENBERG, K. A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. *Quarterly of Applied Mathematics*, v. 2, n. 2, p. 164–168, 1944.
- LEWIS, G. N. The Law of Physico-Chemical Change. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, v. 37, n. 3, p. 49, 1901. ISSN 01999818.
- LOTO, R. T. Study of the corrosion behaviour of S32101 duplex and 410 martensitic stainless steel for application in oil refinery distillation systems. *Journal of Materials Research and Technology*, n. x x, p. 1–10, 2016. ISSN 22387854.
- MARKOWITZ, M. M.; BORYTA, D. A. THE DETERMINATION OF SUBLIMATION EQUILIBRIA BY DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS. *The Journal of Physical Chemistry*, American Chemical Society, v. 66, n. 8, p. 1477–1479, aug 1962. ISSN 0022-3654.
- MARQUARDT, D. W. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, v. 11, n. 2, p. 431–441, jun 1963. ISSN 0368-4245.
- MENON, D.; DOLLIMORE, D.; ALEXANDER, K. A TG-DTA study of the sublimation of nicotinic acid. *Thermochimica acta*, v. 392-393, n. December 2000, p. 237–241, 2002. ISSN 00406031.
- MOLLER, B.; RAREY, J.; RAMJUGERNATH, D. Estimation of the vapour pressure of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions. *Journal of Molecular Liquids*, v. 143, n. 1, p. 52–63, sep 2008. ISSN 01677322.
- MONTE, M. J. S.; SANTOS, L. M. N. B. F.; FULEM, M.; FONSECA, J. M. S.; SOUSA, C. A. D. New Static Apparatus and Vapor Pressure of Reference Materials: Naphthalene, Benzoic Acid, Benzophenone, and Ferrocene. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 51, n. 2, p. 757–766, mar 2006. ISSN 0021-9568.
- OCDE/OECD. *OECD Guideline for the testing of chemicals*. [S.l.: s.n.], 1995. 1–8 p.
- PARKER, A.; BABAS, R. Thermogravimetric measurement of evaporation: Data analysis based on the Stefan tube. *Thermochimica Acta*, v. 595, p. 67–73, 2014. ISSN 00406031.
- PHANG, P.; DOLLIMORE, D. The calculation of the vapor pressures of antioxidants over a range of temperatures using thermogravimetry. *Thermochimica Acta*, v. 367-368, p. 263–271, mar 2001. ISSN 00406031.
- PHANG, P.; DOLLIMORE, D.; EVANS, S. J. A comparative method for developing vapor pressure curves based on evaporation data obtained from a simultaneous TG-DTA unit. *Thermochimica Acta*, v. 392-393, p. 119–125, sep 2002. ISSN 00406031.

- POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. *The properties of gases & liquids*. 5. ed. [S.l.: s.n.], 1988. 409 p. ISSN 08941777. ISBN 0071499997.
- PRICE, D. M. Vapor pressure determination by thermogravimetry. *Thermochimica Acta*, v. 367-368, n. June 2000, p. 253–262, mar 2001. ISSN 00406031.
- PRICE, D. M.; BASHIR, S.; DERRICK, P. R. Sublimation properties of x,y-dihydroxybenzoic acid isomers as model matrix assisted laser desorption ionisation (MALDI) matrices. *Thermochimica Acta*, v. 327, n. 1-2, p. 167–171, 1999. ISSN 00406031.
- PRICE, D. M.; HAWKINS, M. Calorimetry of two disperse dyes using thermogravimetry. *Thermochimica Acta*, v. 315, n. 1, p. 19–24, 1998. ISSN 00406031.
- RECHTIEN, R.; DUGGAN, G. Identifying the Impacts of Amine Contamination on Crude Units. *Corrosion/06*, NACE Internacional, Houston, n. 06581, 2005.
- RIBAS, G. P.; LEIRAS, A.; HAMACHER, S. Operational planning of oil refineries under uncertainty Special issue: Applied Stochastic Optimization. *IMA Journal of Management Mathematics*, v. 23, n. 4, p. 397–412, 2012. ISSN 14716798.
- RONG, Y.; GREGSON, C. M.; PARKER, A. Thermogravimetric measurements of liquid vapor pressure. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 51, p. 25–30, 2012. ISSN 00219614.
- SAAB, M. S.; DIAS, O. C.; FAQEER, F. M. Damage Mechanisms and Corrosion Control in a Crude Unit Overhead Line. *Corrosion/05*, NACE Internacional, Houston, n. 05566, 2005.
- SABBAH, R.; XU-WU, A.; CHICKOS, J.; LEITÃO, M.; ROUX, M.; TORRES, L. Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis. *Thermochimica Acta*, v. 331, n. 2, p. 93–204, 1999. ISSN 00406031.
- SANTOS, L. M. N. B. F.; LIMA, L. M. S. S.; LIMA, C. F. R. A. C.; MAGALHÃES, F. D.; TORRES, M. C.; SCHRÖDER, B.; Ribeiro Da Silva, M. A. V. New Knudsen effusion apparatus with simultaneous gravimetric and quartz crystal microbalance mass loss detection. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 43, n. 6, p. 834–843, 2011. ISSN 00219614.
- SASSE, K.; JOSE, J.; MERLIN, J. C. A static apparatus for measurement of low vapor pressures. Experimental results on high molecular-weight hydrocarbons. *Fluid Phase Equilibria*, v. 42, n. C, p. 287–304, 1988. ISSN 03783812.
- SAXENA, R.; JAYARAMAN, A.; CHAUHAN, R.; GOYAL, H. Studies on corrosion control of naphtha fractions in overhead condensing system using laboratory distillation device. *Fuel Processing Technology*, v. 91, n. 10, p. 1235–1240, oct 2010. ISSN 03783820.
- SMITH, A.; MENZIES, A. W. C. STUDIES IN VAPOR PRESSURE: V. A DYNAMIC METHOD FOR MEASURING VAPOR PRESSURES, WITH ITS APPLICATION TO BENZENE AND AMMONIUM CHLORIDE. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society, v. 32, n. 11, p. 1448–1459, nov 1910. ISSN 0002-7863.
- SMITH, J. M.; NESS, H. C. V.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. Sétima edição. [S.l.]: LTC, 2007.

- SOARES, R. d. P.; SECCHI, A. R. EMSO: A new environment for modelling, simulation and optimisation. *Computer Aided Chemical Engineering*, v. 14, n. C, p. 947–952, 2003. ISSN 15707946.
- SPEIGHT, J. G. *Handbook of Petroleum Analysis*. [S.l.]: John Wiley e Sons, 2001. 512 p. ISBN 978-0-471-36167-1.
- STATSOFT. *Programa Computacional Estatística 12.0*. 2015. Disponível em: <<http://www.statsoft.com.br/>>.
- STEVENSON, R. Phase Transitions in the Ammonium Halides. *The Journal of Chemical Physics*, v. 34, n. 5, p. 1757, 1961. ISSN 00219606.
- STULL, D. R. Vapor Pressure of Pure Substances - Inorganic Compounds. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 39, n. 4, p. 540–550, 1947. ISSN 0019-7866.
- TATYKAEV, B.; BURKITBAYEV, M.; URALBEKOV, B.; URAKAEV, F. Mechanochemical Synthesis of Silver Chloride Nanoparticles by a Dilution Method in the System $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{AgNO}_3-\text{NH}_4\text{NO}_3$. *Acta Physica Polonica A*, v. 126, n. 4, p. 1044–1048, 2014. ISSN 0587-4246.
- VALENZUELA, D. P.; DEWAN, A. K. Refinery crude column overhead corrosion control, amine neutralizer electrolyte thermodynamics, thermochemical properties and phase equilibria. *Fluid Phase Equilibria*, v. 158-160, p. 829–834, 1999. ISSN 03783812.
- VECCHIO, S.; BRUNETTI, B. Vapor pressures, standard molar enthalpies, entropies Gibbs energies of sublimation and heat capacities of 2,5- and 3,5-dibromobenzoic acids. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier B.V., v. 338, p. 148–154, jan 2013. ISSN 03783812.
- VEREVKIN, S. P.; RALYS, R. V.; ZAITSAU, D. H.; EMEL'YANENKO, V. N.; SCHICK, C. Express thermo-gravimetric method for the vaporization enthalpies appraisal for very low volatile molecular and ionic compounds. *Thermochimica Acta*, Elsevier B.V., v. 538, p. 55–62, jun 2012. ISSN 00406031.
- VIEYRA-EUSEBIO, M. T.; ROJAS, A. Vapor Pressures and Sublimation Enthalpies of Nickelocene and Cobaltocene Measured by Thermogravimetry. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 56, n. 12, p. 5008–5018, dec 2011. ISSN 0021-9568.
- VRTECH, T. I. *Simulador iiSE*. 2017. Disponível em: <<http://vrtech.com.br/pt/simulador-iiSE/>>.
- WAGNER, H.; NEUMANN, K. Der Dampfdruck des Ammoniumchlorids zwischen 35 und 90°C. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 28, n. 1, p. 51–70, 1961.
- WEBER, L. A. Ebulliometric measurement of the vapor pressures of R123 and R141b. *Fluid Phase Equilibria*, v. 80, n. C, p. 141–148, 1992. ISSN 03783812.
- WIEDEMANN, H. G. Applications of thermogravimetry for vapor pressure determination. *Thermochimica Acta*, v. 3, n. 5, p. 355–366, 1972. ISSN 00406031.
- WRIGHT, S.; ALEXANDER, K.; DOLLIMORE, D. The initial thermal characterization of hair color rinse ingredients — adipic acid. *Thermochimica Acta*, v. 367, p. 29–35, 2001. ISSN 00406031.
- WRIGHT, S.; DOLLIMORE, D.; DUNN, J.; ALEXANDER, K. Determination of the vapor pressure curves of adipic acid and triethanolamine using thermogravimetric analysis. *Thermochimica Acta*, v. 421, n. 1-2, p. 25–30, nov 2004. ISSN 00406031.

WRIGHT, S. F.; PHANG, P.; DOLLIMORE, D.; ALEXANDER, K. S. An overview of calibration materials used in thermal analysis - benzoic acid. *Thermochimica Acta*, v. 392-393, p. 251–257, 2002. ISSN 0040-6031.

ZIELENKIEWICZ, X.; PERLOVICH, G. L.; WSZELAKA-RYLIK, M. The vapour pressure and the enthalpy of sublimation. Determination by inert gas flow method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 57, n. 1, p. 225–234, 1999. ISSN 13886150.