

INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS PARA DETERMINAÇÃO DA PRESSÃO DE VAPOR POR TERMOGRAVIMETRIA

P. F. MARTINS^{1,2}, L. A. PIÑEIRO¹, H. T. SILVA¹, L. A. SILVA¹, M. R. W. MACIEL²

¹ Universidade Federal de São Paulo, Departamento de Ciências Exatas e da Terra

² Universidade Estadual de Campinas, Departamento de Desenvolvimento de Produtos e Processos

E-mail para contato: pfmartins@unifesp.br

RESUMO – A termogravimetria tem sido reconhecida como uma técnica alternativa para estimar a pressão de vapor de substâncias puras. Por meio dela é possível estudar o processo evaporativo através do monitoramento da variação de massa da substância durante a transição da fase líquida para a fase vapor. A pressão de vapor de uma substância é, então, determinada correlacionando-se os resultados da termogravimetria com a equação de Langmuir através da determinação de uma constante K, obtida a partir de uma substância de calibração, cujos valores de pressão de vapor são conhecidos. Neste trabalho, estudou-se a influência das condições de análise (fluxo de nitrogênio, rampa de aquecimento e massa de amostra) na determinação do valor K, e por consequência na determinação da pressão de vapor. Os resultados indicaram que as variáveis: fluxo de nitrogênio, rampa de aquecimento e massa de amostra influenciam no valor de K. Os diferentes valores de K foram avaliados comparando-se o valor de pressão de vapor determinado por termogravimetria com os valores de pressão de vapor reportados na literatura. Os resultados mostraram que existem condições operacionais específicas para que a termogravimetria possa ser utilizada como técnica para determinação da pressão de vapor. Neste trabalho, acetato de linalila foi utilizado como substância de referência para calibração e para determinação dos valores de pressão de vapor do composto limoneno.

1. INTRODUÇÃO

A técnica de termogravimetria tem sido explorada em muitos trabalhos acadêmicos como método alternativo para determinação da pressão de vapor (Bassi, 2011; Bogdani *et al.*, 2011; Kunte *et al.*, 2011; Félix- Rivera *et al.*, 2011; Lähde *et al.*, 2009, Rong *et al.*, 2012; Portela *et al.*, 2012) . Este interesse na técnica resulta da utilização de pequenas quantidades de amostra, simplicidade, reproduzibilidade, e rapidez das análises. Além disso, os equipamentos permitem que as análises sejam automatizáveis, com aquisição de dados em pequenos intervalos de tempo, e permitem um rígido controle térmico em uma ampla faixa de temperatura. Apesar de todas estas vantagens, não há na literatura uma padronização quanto a metodologia de análise termogravimétrica para determinação da pressão de vapor. Assim sendo, este trabalho objetiva avaliar a influência dos parâmetros operacionais, como: rampa de aquecimento, fluxo de nitrogênio, e massa de amostra, para determinação da pressão de vapor por termogravimetria. Esta etapa de avaliação é importante para um

futuro estudo de validação da metodologia. Neste caso, uma metodologia validada seria extremamente útil pois poderia ser aplicada para determinação da pressão de vapor de substâncias ainda não caracterizadas na literatura.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Para correlacionar os dados termogravimétricos à pressão de vapor, utiliza-se a equação de Langmuir (Equação 1), normalmente utilizada para descrever a taxa de evaporação de uma substância.

$$\frac{dm}{dt} = P\alpha \sqrt[2]{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (1)$$

Nesta equação, $\frac{dm}{dt}$ é a taxa de variação de massa por unidade de área ($\text{kg/m}^2 \text{ s}$) e seu valor é obtido a partir da primeira derivada da curva de massa em função do tempo obtida dos ensaios termogravimétricos, P é a pressão de vapor (Pa), α é o coeficiente de vaporização, M é a massa molar da substância (kg/mol), R é a constante universal dos gases ideais ($8,31446 \text{ J/ K mol}$) e, T, a temperatura (K).

A equação de Langmuir pode ser rearranjada para calcular a pressão de vapor de substâncias puras, de acordo com a Equação 2:

$$P = \frac{\sqrt[2]{2\pi R}}{\alpha} \cdot \left[\sqrt[2]{\frac{T}{M}} \cdot \left(\frac{dm}{dt} \right) \right] \quad (2)$$

Agrupando alguns termos, esta equação que pode ser reescrita como a Equação 3:

$$P = k \cdot v \quad (3)$$

na qual $v = \sqrt[2]{\frac{T}{M}} \cdot \left(\frac{dm}{dt} \right)$ e $K = \frac{\sqrt[2]{2\pi R}}{\alpha}$

A curva dada pela Equação 3 possui comportamento linear ascendente. Assim, ao construir o gráfico P versus v é possível determinar o valor de K através do coeficiente angular da curva. Para isso, é necessário realizar ensaios com uma substância de calibração, cujos valores de pressão de vapor (P) estejam bem caracterizados na literatura.

Possuindo os dados do ensaio termogravimétrico, e conhecido o valor de K, ele pode ser utilizado para calcular a pressão de vapor de outras substâncias que possuam características similares à da substância de calibração. Neste trabalho, acetato de linalila (AL) foi utilizado como substância de calibração para determinação da pressão de vapor do limoneno (LM).

3. EXPERIMENTAL

3.1. Matéria-Prima

Acetato de linalila (Sigma-Aldrich), com 97% de pureza, foi utilizado como substância de calibração para determinar o valor K, e limoneno (Sigma-Aldrich), com 97% de pureza, foi a substância para a qual se estimou a pressão de vapor. Como os valores de pressão de vapor do limoneno estão bem caracterizados na literatura, a escolha desta substância foi fundamental para permitir a comparação dos resultados obtidos por termogravimetria com a descrição real do fenômeno físico.

3.2. Análise Termogravimétrica

Os ensaios termogravimétricos conduzidos tanto para o AL quanto para o LM foram realizados em um equipamento Shimadzu, modelo DTG-60H, sob atmosfera inerte de nitrogênio, e empregando cadrinhos de platina abertos. A faixa de temperatura empregada variou de 25 a 350°C. Para verificar a influência das variáveis: fluxo de gás, rampa de aquecimento, e massa da amostra na determinação de K e, consequentemente, na pressão de vapor do limoneno, uma série de ensaios termogravimétricos foram realizados utilizando os valores dos parâmetros especificados nos itens 3.3 e 3.4 a seguir.

3.3. Calibração do Equipamento com Acetato de Linalila

A calibração do equipamento envolve a determinação do coeficiente de vaporização K. A obtenção deste coeficiente foi realizado em triplicata utilizando-se diversas condições operacionais detalhadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições operacionais utilizadas para as análises termogravimétricas do AL.

Corrida	Fluxo de nitrogênio (ml/min)	Rampa de Aquecimento (°C/min)	Massa de Amostra (mg)*	Triplicata	Identificação
1	50	5	42,761	1	AL11
			40,018	2	AL12
			41,174	3	AL13
2	100	5	15,072	1	AL21
			17,400	2	AL22
			15,187	3	AL23
3	50	10	16,214	1	AL31
			16,088	2	AL32
			16,071	3	AL33
4	100	10	44,153	1	AL41
			41,125	2	AL42
			39,263	3	AL43

* Valores obtidos experimentalmente

O valor de K foi encontrado a partir da determinação do coeficiente angular da curva P versus v . Os valores de P para o acetato de linalila foram calculados a partir da Equação de Antoine, cujas constantes A, B, e C correspondem respectivamente a 7,65402, 2093,912 e 218,352 (Hazra *et. al.*, 2002). Estes valores correspondem a valores de temperatura em K e pressão em kPa, e são válidos para a faixa de temperatura compreendida entre 328,40 e 493,00 K (Hazra *et. al.*, 2002). Os valores de v foram determinados a partir da derivada primeira da curva de variação de massa por tempo (dm/dt) na temperatura T correspondente, e considerando a massa molar do acetato de linalila (196,286 g/mol). Os valores de dm/dt foram tomados em um intervalo de 30 a 85% da massa inicial. Para cada condição operacional, foi calculado um valor de $K_{\text{médio}}$, uma vez que os ensaios foram conduzidos em triplicata.

O impacto da variação das condições operacionais na determinação da pressão de vapor foi acompanhado através da determinação de K. A seguir, o valor de K foi utilizado para calcular a pressão de vapor do limoneno.

3.4. Determinação da Pressão de Vapor do Limoneno por Termogravimetria

A pressão de vapor do limoneno foi calculada a partir da Equação 3, utilizando o valor de $K_{\text{médio}}$ obtido para o acetato de linalila e o valor de v resultante das análises termogravimétricas. As condições operacionais utilizadas na análise do limoneno estão sumarizadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Condições Operacionais dos ensaios realizados com o Limoneno

Corrida	Fluxo de nitrogênio (ml/min)	Rampa de Aquecimento (°C/min)	Massa de Amostra (mg)*	Identificação
1	50	5	37,562	LM1
2	100	5	19,271	LM2
3	50	10	17,864	LM3
4	100	10	35,385	LM4

* Valores obtidos experimentalmente

Deve-se mencionar que, as mesmas condições operacionais utilizadas na determinação do K com o acetato de linalila devem ser utilizadas nos ensaios termogravimétricos com o limoneno. Ou seja, o $K_{\text{médio}}$ obtido da corrida 1 com acetato de linalila deve ser utilizado com os dados termogravimétricos obtidos com a corrida 1 de limoneno.

3.5. Avaliação dos Resultados Obtidos

Para validar a termogravimetria como método de obtenção da pressão de vapor é necessário saber se os dados experimentais obtidos através dela são compatíveis com a descrição do fenômeno físico. Para o limoneno, esta verificação foi realizada calculando-se os desvios absolutos (σ_{absoluto}) e relativos (σ_{relativo}) entre os dados obtidos a partir da termogravimetria e os dados experimentais obtidos por Díaz *et. al.* (1999) e Clará *et. al.* (2009).

4. RESULTADOS

4.1. DETERMINAÇÃO DO VALOR DE K E INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS

Para cada corrida realizada com o acetato de linalila, foi obtido um valor diferente de K. Os valores determinados em triplicata foram utilizados para calcular um $K_{\text{médio}}$, juntamente com seu desvio padrão (σ) apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores de K, $K_{\text{Médio}}$ e σ

CÓDIGO	R^2	K (10^9)	$K_{\text{MÉDIO}} (10^9)$	$\sigma (10^9)$
AL11	0,98803	4,3100		
AL12	0,99199	4,44244	4,49457	0,21542
AL13	0,99728	4,73127		
AL21	0,99844	6,92209		
AL22	0,99754	6,43982	6,74614	0,26626
AL23	0,99826	6,87652		
AL31	0,99828	4,48017		
AL32	0,99814	4,45966	4,42458	0,079195
AL33	0,99780	4,33390		
AL41	0,99045	2,83040		
AL42	0,99128	2,97610	2,96649	0,13155
AL43	0,99340	3,09298		

$K_{\text{Médio}}$ = média aritmética dos valores de K realizados em triplicata

σ = Desvio padrão

Os valores obtidos demonstraram que os valores de K foram reproduzíveis para cada triplicata analisada, e que condições operacionais distintas conduzem a diferentes valores de K. Com esta constatação, torna-se necessário verificar qual delas seriam mais apropriadas para a determinação da pressão de vapor.

4.2. DETERMINAÇÃO E AVALIAÇÃO DA PRESSÃO DE VAPOR

A fim de facilitar a visualização dos resultados, na Figura 1 foram graficados os valores de pressão de vapor determinados por termogravimetria com os valores reportados na literatura, em função da Temperatura (T).

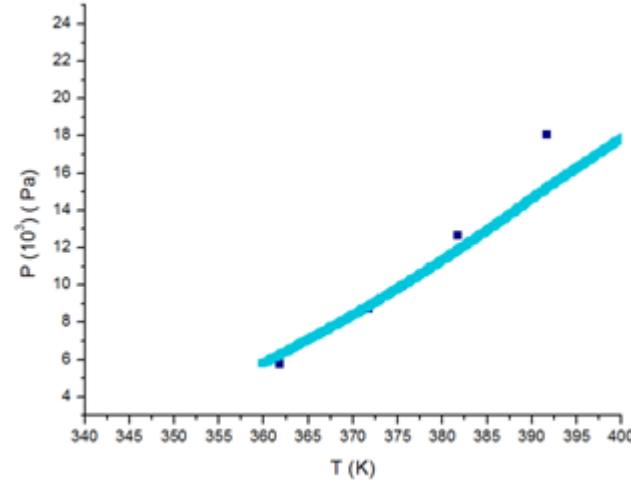
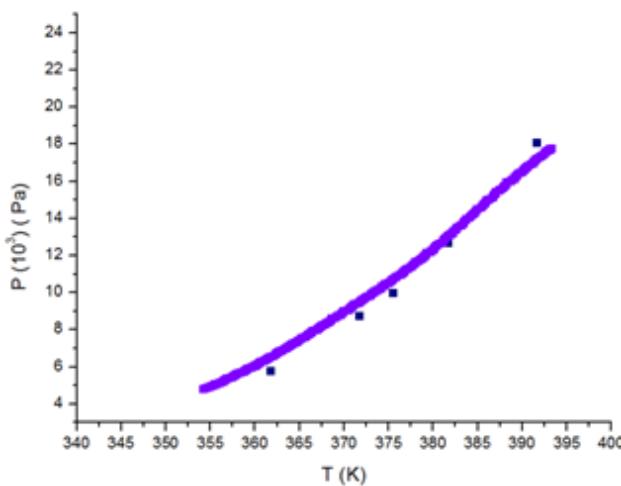
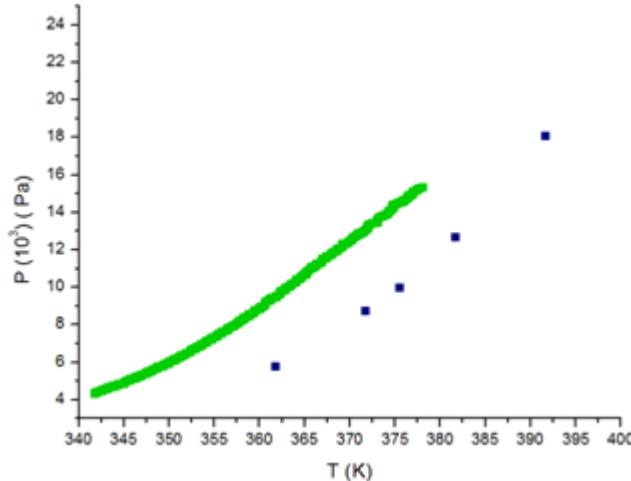
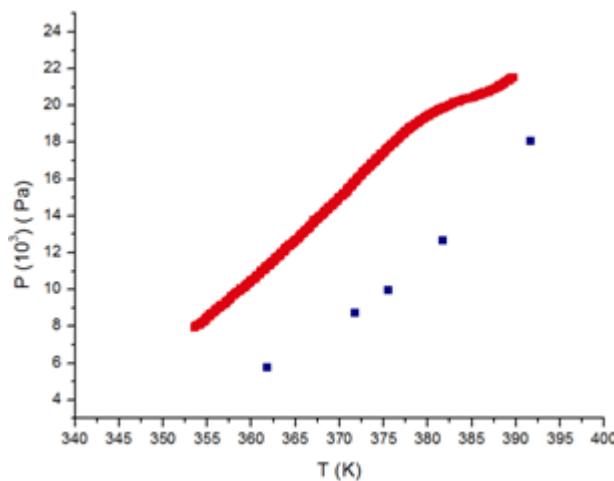


Figura 1 – Comparaçao entre os dados experimentais descritos na literatura (■) e os determinados por termogravimetria para as amostras (■) LM1; (■) LM2; (■) LM3; (■) LM4.

Entre os ensaios realizados, aquele que melhor descreveu o comportamento da curva de vaporização do limoneno foi o obtido com a amostra LM3, cujo ensaio utilizou fluxo de 50 ml de nitrogênio/min, 10°C/min de rampa de aquecimento e 20 mg de amostra. Os demais ensaios conduzidos utilizando-se outras condições operacionais apresentaram desvios maiores e significativos

demonstrando que as condições operacionais devem ser escolhidas cuidadosamente para que a análise termogravimétrica possa ser utilizada na determinação da pressão de vapor.

A fim de melhor avaliar os resultados obtidos, calculou-se os desvios absoluto e relativo dos valores de pressão de vapor do limoneno obtidos para a amostra LM3 com os valores da literatura, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Comparação entre valores de pressão de vapor do limoneno determinados por termogravimetria (P_{exp}) e os valores descritos na literatura (P_{lit}).

T (K)	P_{lit} (Pa)	P_{exp} (Pa)	$\sigma_{absoluto}$ (Pa)	$\sigma_{relativo}$ (%)
351,80 ¹	3763,40 ¹	3318,571	444,8287	11,82
361,70 ¹	5814,15 ¹	6523,630	709,4803	12,20
371,70 ¹	8748,69 ¹	9761,064	1012,374	11,57
375,50 ²	10000,00 ²	10991,29	991,2883	9,91
381,60 ¹	12725,04 ¹	12966,12	485,9147	3,81

¹ Díaz *et. al.*, 1999; ² Clará *et. al.*, 2009.

5. CONCLUSÕES

A calibração do equipamento mostrou-se extremamente importante na determinação da pressão de vapor, sendo a constante de calibração, K, altamente dependente das condições operacionais utilizadas na análise termogravimétrica. Os fatores rampa de aquecimento, fluxo de nitrogênio e massa de amostra afetaram significativamente a determinação do valor de K. Os diferentes valores de K foram avaliados comparando-se o valor de pressão de vapor determinada por termogravimetria com os valores de pressão de vapor encontrados na literatura. Para o limoneno, os melhores resultados foram obtidos na corrida LM3 com fluxo de nitrogênio de 50 mL/min, rampa de aquecimento de 10 °C/min e massa de amostra de 20 mg. A continuidade deste trabalho envolve o estudo da transferibilidade do K para outras substâncias.

6. REFERÊNCIAS

BASSI, M. Estimation of the vapor pressure of PFPEs by TGA. *Thermochimica Acta*, v.521, p. 197-201, 2011.

BOGDANI, E., DAOUSSI, R.; VESSOT S.; JOSE J.; ANDRIEU J. Implementation and validation of the thermogravimetric method for the determination of equilibrium vapor pressure values and sublimation enthalpies of frozen organic formulations used in drug freeze-drying process. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 89, p. 2606-2612, 2011.

CLARÁ, R. A.; MARIGLIANO, A. C. G.; SÓLIMO, H. N. Density, viscosity, and refractive index in the range (283,15 to 353,15) K and vapor pressure of α -pinene, *d*-limonene, (\pm)-linalool and citral over the pressure range 1.0 kPa atmospheric pressure. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v.54, p. 1087-1090, 2009.

DÍAZ, M. A. E.; GUETACHEW, T.; LANDY, P.; JOSE, J.; VOILLEY, A. Experimental and estimated saturated vapour pressures of aroma compounds. *Fluid Phase Equilibria*, v. 157, p. 257-270, 1999.

FELIX-RIVERA h.; RAMÍREZ-CEDEÑO, M.; SÁNCHEZ-CUPRILL R.A.; HERNÁNDEZ-RIVERA, S.P. Triacetone triperoxide thermogravimetric study of vapor pressure and enthalpy of sublimation in 303-338 K temperature range. *Thermochimica Acta*, v. 514, p.37-43, 2011.

HAZRA, A.; DOLLIMORE, D.; ALEXANDER, K. Thermal analysis of the evaporation of compounds used in aromatherapy using thermogravimetry. *Thermochimica Acta*, v. 392, p. 221-229, 2002.

KUNTE, G.V.; UJWALA; A.; AJIKUMAR P. K.; TYAGI, A.K.; SHIVASHANKAR S.A.; UMARJI, A.M. Estimation of vapour pressure and partial pressure of subliming compounds by low-pressure thermogravimetry. *Bull. Mater. Sci*, v.34, p.1633-1637, 2011.

LÄHDE A.; RAULA J.; MALM, J.; KAUPPINEN E. I.; KARPPINEN M. Sublimation of l-leucina using thermogravimetric analysis. *Thermochimica Acta*, v.482, p.17-20, 2009.

PORTELA, A.S.; ALMEIDA, M.G.; GOMES, A.P.B.; CORREIA, L.P.; SILVA, P.C.D.; MONTENEGRO NETO, A. N.; MEDEIROS, A.C.D.; SIMÕES M. O.S. Vapor pressure curve determination of alfa-lipoic acid raw material and capsules by dynamic thermogravimetric method. *Thermochimica Acta*, v.544, p.95-98.

RONG, Y.; GREGSON C.M.; PARKER A. Thermogravimetric measurements of liquid vapor pressure. *J. Chem. Thermodynamics*, v.51, p.25-30, 2012.

7. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte fornecido pela Central Analítica Multusuário do *Campus Diadema* da UNIFESP e pelo Núcleo de Apoio Técnico ao Ensino e Pesquisa - NATEP.