

**CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI**

**DANIEL BENESTANTE HAUKE**

**Estudo Experimental e Modelagem de Propriedades Termodinâmicas de  
Misturas Combustíveis a Altas Pressões**

São Bernardo do Campo – São Paulo

2011

DANIEL BENESTANTE HAUK

**Estudo Experimental e Modelagem de Propriedades Termodinâmicas de  
Misturas Combustíveis a Altas Pressões**

Dissertação apresentada ao Centro Universitário da  
FEI como parte dos requisitos necessários para a  
obtenção do título de Mestre em Engenharia  
Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Belchior Tôrres

São Bernardo do Campo – São Paulo

2011



Centro Universitário da **FEI**

# APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO ATA DA BANCA JULGADORA

PGE- 10

## Programa de Mestrado de Engenharia Mecânica

Aluno: Daniel Benestante Hauk

Matrícula: 209124-7

Título do Trabalho: Estudo Experimental e Modelagem de Propriedades Termodinâmicas de Misturas Combustíveis a Altas Pressões.

Área de Concentração: Sistemas da Mobilidade

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Belchior Tôrres

Data da realização da defesa: 30 / Março / 2011

**ORIGINAL ASSINADA**

A Banca Julgadora abaixo-assinada atribuiu ao aluno o seguinte:

APROVADO

REPROVADO

São Bernardo do Campo, 30 / Março / 2011.

### MEMBROS DA BANCA JULGADORA

Prof. Dr. Ricardo Belchior Tôrres

Ass.: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. Luiz Fernando Novazzi

Ass.: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. José Vicente Hallak D'Angelo

Ass.: \_\_\_\_\_

### **VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO**

**ENDOSSO DO ORIENTADOR APÓS A INCLUSÃO DAS  
RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA**

\_\_\_\_\_

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Agenor de Toledo Fleury

## **AGRADECIMENTOS**

Quero agradecer a minha esposa Priscila por estar sempre ao meu lado apoiando, com compreensão e principalmente com sua presença, mais esta etapa da nossa vida.

Agradeço ainda meus pais, Benno e Nilza, pelo apoio, motivação e carinho passados nos momentos mais difíceis e pela presença nos bons momentos.

Agradeço meu orientador Prof. Dr. Ricardo Belchior Tôrres por compartilhar seus conhecimentos e experiência, sendo de fundamental importância sua sabedoria e paciência para a conclusão deste trabalho.

Agradeço ao Centro Universitário da FEI, em particular ao pessoal do Centro de Laboratórios Químicos, pela eficiência e rapidez .

Meus mais sinceros agradecimentos aos meus colegas Samara Storion, Heloisa Hoga e Dereck Muche pela ajuda na elaboração e conclusão deste trabalho.

Agradeço a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo que colaborou com a bolsa de mestrado, sendo de grande importância para a conclusão deste trabalho.

## RESUMO

O presente estudo teve como objetivo determinar dados de densidade de soluções líquidas binárias de {metil terc-butil éter (MTBE) + metanol, ou + etanol, ou + 1-propanol, ou + 1-butanol}, como uma função da composição à temperatura de  $T = 290$  K e na faixa de pressão entre 0,1 e 35 MPa. Os dados de densidade foram obtidos utilizando um densímetro de oscilação mecânica (modelo DMA 4500) acoplado a uma célula de alta pressão (modelo DMA HP), ambos fabricados pela Anton Paar. Os dados de densidade foram usados para calcular o volume molar excesso,  $V_m^E$ . Os valores do  $V_m^E$  foram correlacionado através de um polinômio do tipo Redlich-Kister e outras propriedades volumétricas foram calculadas. Os valores do volume molar excesso para os quatro sistemas mostraram comportamento negativo, sugerindo que fatores estruturais e químicos devem ser predominantes nos sistemas estudados. Os dados experimentais do  $V_m^E$  ainda foram usados para testar a aplicabilidade da Teoria Prigogine-Flory-Patterson (PFP).

**PALAVRAS CHAVE:** Propriedades volumétricas. Altas pressões. Metil terc-butil éter (MTBE). Alcoóis. Teoria Prigogine-Flory-Patterson.

## ABSTRACT

In this study, density of binary liquid mixtures of {methyl tert-butyl ether (MTBE) + methanol, or + ethanol, or + 1-propanol, or + 1-butanol} have been determined as a function of composition at temperature  $T = 290$  K and pressure range between 0.1 and 35 MPa. Densities data were obtained using a vibration-tube densimeter (model DMA 4550) coupled with a high pressure cell (DMA HP) both manufactured by Anton Paar. Densities data have been used to calculate excess molar volumes,  $V_m^E$ . The  $V_m^E$  data were correlated using a Redlich-Kister polynomial equation and other volumetric properties were calculated. The  $V_m^E$  values were negative over the entire composition range in the pressure range studied, suggesting that structural and chemical factors should be predominant. Moreover,  $V_m^E$  experimental data have been used to test the applicability of the Prigogine-Flory-Patterson Theory (PFP Theory).

**KEY WORDS:** Volumetric properties. High pressure. Methyl tert-butyl ether (MTBE). Alcohols. Prigogine-Flory-Patterson Theory.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Comparação entre as medidas experimentais e os valores encontrados na literatura para densidade na temperatura de 293,15 K. ....	38
Tabela 2 - Comparação dos valores experimentais da densidade do diclorometano com os valores encontrados na literatura a temperatura de 290 K e calibrado apenas na pressão de 20 MPa. ....	41
Tabela 3 - Comparação dos valores experimentais da densidade do diclorometano com os valores encontrados na literatura a temperatura de 290 K e calibrado a diferentes pressões. ....	41
Tabela 4 - Valores dos períodos de oscilação para o diclorometano e para o n-pentano puros e valores calculados dos parâmetros A e B, na temperatura de 290 K . ....	42
Tabela 5 - Coeficientes $A_j$ da equação (6.1) para o volume molar excesso a diferentes pressões e a $T = 290$ K. .	48
Tabela 6 - Volume molar, volume parcial molar e volume parcial molar excesso à diluição infinita do MTBE nos alcoóis a diferentes pressões e a $T = 290$ K. ....	52
Tabela 7 - Volume molar, volume parcial molar e volume parcial molar excesso à diluição infinita dos alcoóis no MTBE à diferentes pressões e a $T = 290$ K. ....	53
Tabela 8 - Parâmetros dos componentes puros na temperatura de 290 K: pressão característica, $P^*$ ; volume molar, $V$ ; volume característico, $V^*$ ; coeficiente de expansão térmica, $\alpha$ ; compressibilidade isotérmica, $\kappa$ ; relação área/volume, $S$ . ....	54
Tabela 9- Parâmetro de Flory, $\chi_{12}$ , e as três contribuições da Teoria PFP para todos os sistemas estudados na fração molar de 0,5, a $T = 290$ K e $p = 0,1$ MPa. ....	54
Tabela A1 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1$ MTBE + $(1 - x_1)$ metanol} a $T = 290$ K e $p = 0,1$ MPa ....	65
Tabela A2 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1$ MTBE + $(1 - x_1)$ metanol} a $T = 290$ K e $p = 1$ MPa ....	66
Tabela A3 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1$ MTBE + $(1 - x_1)$ metanol} a $T = 290$ K e $p = 5$ MPa. ....	67
Tabela A4 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1$ MTBE + $(1 - x_1)$ metanol} a $T = 290$ K e $p = 10$ MPa ....	68
Tabela A5 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1$ MTBE + $(1 - x_1)$ metanol} a $T = 290$ K e $p = 15$ MPa ....	69
Tabela A6 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1$ MTBE + $(1 - x_1)$ metanol} a $T = 290$ K e $p = 20$ MPa ....	70
Tabela A7 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1$ MTBE + $(1 - x_1)$ metanol} a $T = 290$ K e $p = 25$ MPa ....	71
Tabela A8 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1$ MTBE + $(1 - x_1)$ metanol} a $T = 290$ K e $p = 30$ MPa ....	72
Tabela A9 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1$ MTBE + $(1 - x_1)$ metanol} a $T = 290$ K e $p = 35$ MPa ....	73
Tabela A10 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1$ MTBE + $(1 - x_1)$ etanol} a $T = 290$ K e $p = 0,1$ MPa ....	74



Tabela A32 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-butanol}\}$ a $T = 290\text{K}$ e $p = 15 \text{ MPa}$ .....	96
Tabela A33 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-butanol}\}$ a $T = 290\text{K}$ e $p = 20 \text{ MPa}$ .....	97
Tabela A34 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-butanol}\}$ a $T = 290\text{K}$ e $p = 25 \text{ MPa}$ .....	98
Tabela A35 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-butanol}\}$ a $T = 290 \text{ K}$ e $p = 30 \text{ MPa}$ .....	99
Tabela A36 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-butanol}\}$ a $T = 290\text{K}$ e $p = 35 \text{ MPa}$ .....	100
Tabela A37 - Valores das três contribuições da Teoria PFP para o sistema $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ metanol}\}$ a $T = 290 \text{ K}$ e $p = 0,1 \text{ MPa}$ .....	101
Tabela A38 - Valores das três contribuições da Teoria PFP para o sistema $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a $T = 290 \text{ K}$ e $p = 0,1 \text{ MPa}$ .....	102
Tabela A39 - Valores das três contribuições da Teoria PFP para o sistema $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-propanol}\}$ a $T = 290 \text{ K}$ e $p = 0,1 \text{ MPa}$ .....	103
Tabela A40 - Valores das três contribuições da Teoria PFP para o sistema $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-butanol}\}$ a $T = 290 \text{ K}$ e $p = 0,1 \text{ MPa}$ .....	104
Tabela B1 - Massa molar e densidade para os componentes puros a diferentes pressões e a $T = 290 \text{ K}$ .....	110
Tabela B2 - Valores das densidade para os diferentes sistemas a diferentes composições e diferentes pressões a $T = 290 \text{ K}$ .....	111
Tabela B3- Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e pressão para o sistema MTBE (1) + metanol (2) para diferentes composições e pressões.....	112
Tabela B4 - Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e pressão para o sistema MTBE (1) + etanol (2) para diferentes composições e pressões.....	113
Tabela B5 - Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e pressão para o sistema MTBE (1) + propanol (2) para diferentes composições e pressões. ....	114
Tabela B6 - Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e pressão para o sistema MTBE (1) + 1-butanol (2) para diferentes composições e pressões. ....	115
Tabela B7 - Valores das massas dos componentes puros, das derivadas parciais da fração molar em relação a massa de cada componente e das incertezas na fração molar para o sistema MTBE (1) + metanol (2) para diferentes composições e pressões. ....	116
Tabela B8 - Valores das massas dos componentes puros, das derivadas parciais da fração molar em relação a massa de cada componente e das incertezas na fração molar para o sistema MTBE (1) + etanol (2) para diferentes composições e pressões. ....	117
Tabela B9 - Valores das massas dos componentes puros, das derivadas parciais da fração molar em relação a massa de cada componente e das incertezas na fração molar para o sistema MTBE (1) + 1-propanol (2) para diferentes composições e pressões. ....	118
Tabela B10 - Valores das massas dos componentes puros, das derivadas parciais da fração molar em relação a massa de cada componente e das incertezas na fração molar para o sistema MTBE (1) + 1-butanol (2) para diferentes composições e pressões. ....	119
Tabela B11 - Valores calculados da incerteza do volume molar excesso para as diferentes composições e pressões. ....	120

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Tubo oscilador em U de um densímetro de oscilação mecânica.....	39
Figura 2- Equipamento DMA 4500, DMAHP e célula de alta pressão.....	44
Figura 3 – Diagrama dos equipamentos DMA 4500, DMAHP e célula de alta pressão.....	44
Figura 4 – Densidade em função da composição do MTBE para o sistema $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ metanol}\}$ a diferentes pressões e $T = 290 \text{ K}$ : $\circ$ 1MPa; $\blacklozenge$ 5MPa; $\square$ 10 MPa; $\bullet$ 15 MPa; $\triangle$ 20 MPa; $\blacksquare$ 25 MPa; $\diamond$ 30 MPa; $\blacktriangle$ 35 MPa.....	45
Figura 5 – Densidade em função da composição do MTBE para o sistema $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a diferentes pressões e $T = 290 \text{ K}$ : $\circ$ 1MPa; $\blacklozenge$ 5MPa; $\square$ 10 MPa; $\bullet$ 15 MPa; $\triangle$ 20 MPa; $\blacksquare$ 25 MPa; $\diamond$ 30 MPa; $\blacktriangle$ 35 MPa.....	46
Figura 6 – Densidade em função da composição do MTBE para o sistema $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-propanol}\}$ a diferentes pressões e $T = 290 \text{ K}$ : $\circ$ 1MPa; $\blacklozenge$ 5MPa; $\square$ 10 MPa; $\bullet$ 15 MPa; $\triangle$ 20 MPa; $\blacksquare$ 25 MPa; $\diamond$ 30 MPa; $\blacktriangle$ 35 MPa.....	46
Figura 7 – Densidade em função da composição do MTBE para o sistema $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-butanol}\}$ a diferentes pressões e $T = 290 \text{ K}$ : $\circ$ 1MPa; $\blacklozenge$ 5MPa; $\square$ 10 MPa; $\bullet$ 15 MPa; $\triangle$ 20 MPa; $\blacksquare$ 25 MPa; $\diamond$ 30 MPa; $\blacktriangle$ 35 MPa.....	47
Figura 8 – Valores experimentais do $V_m^E$ em função da fração molar do MTBE para o sistema $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ metanol}\}$ à diferentes pressões e $T = 290 \text{ K}$ : $\circ$ 1MPa; $\blacklozenge$ 5MPa; $\square$ 10 MPa; $\bullet$ 15 MPa; $\triangle$ 20 MPa; $\blacksquare$ 25 MPa; $\diamond$ 30 MPa; $\blacktriangle$ 35 MPa. (—) Ridlich-Kister.....	49
Figura 9 – Valores experimentais do $V_m^E$ em função da fração molar do MTBE para o sistema $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ à diferentes pressões e $T = 290 \text{ K}$ : $\circ$ 1MPa; $\blacklozenge$ 5MPa; $\square$ 10 MPa; $\bullet$ 15 MPa; $\triangle$ 20 MPa; $\blacksquare$ 25 MPa; $\diamond$ 30 MPa; $\blacktriangle$ 35 MPa. (—) Ridlich-Kister.....	49
Figura 10 – Valores experimentais do $V_m^E$ em função da fração molar do MTBE para o sistema $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-propanol}\}$ à diferentes pressões e $T = 290 \text{ K}$ : $\circ$ 1MPa; $\blacklozenge$ 5MPa; $\square$ 10 MPa; $\bullet$ 15 MPa; $\triangle$ 20 MPa; $\blacksquare$ 25 MPa; $\diamond$ 30 MPa; $\blacktriangle$ 35 MPa. (—) Ridlich-Kister.....	50
Figura 11 – Valores experimentais do $V_m^E$ em função da fração molar do MTBE para o sistema $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-butanol}\}$ à diferentes pressões e $T = 290 \text{ K}$ : $\circ$ 1MPa; $\blacklozenge$ 5MPa; $\square$ 10 MPa; $\bullet$ 15 MPa; $\triangle$ 20 MPa; $\blacksquare$ 25 MPa; $\diamond$ 30 MPa; $\blacktriangle$ 35 MPa. (—) Ridlich-Kister.....	50
Figura 12 – Valores de $V_m^E$ , em função da fração molar do MTBE, à temperatura de 290 K para o sistema $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ metanol}\}$ . (O) Experimental; (—) Contribuição interacional; (- - -) Contribuição Volume livre; (— · —) Contribuição Pressão e (—) Teoria PFP.....	55
Figura 13 – Valores de $V_m^E$ , em função da fração molar do MTBE, à temperatura de 290 K para o sistema $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ . (O) Experimental; (—) Contribuição interacional; (- - -) Contribuição Volume livre; (— · —) Contribuição Pressão e (—) Teoria PFP.....	56
Figura 14 – Valores de $V_m^E$ , em função da fração molar do MTBE, à temperatura de 290 K para o sistema $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-propanol}\}$ . (O) Experimental; (—) Contribuição interacional; (- - -) Contribuição Volume livre; (— · —) Contribuição Pressão e (—) Teoria PFP.....	56

Figura 15 – Valores de  $V_m^E$ , em função da fração molar do MTBE, à temperatura de 290 K para o sistema  $\{x_1$  MTBE +  $(1 - x_1)$  1-*butanol*\}. (O) Experimental; (— —) Contribuição interacional; (- - -) Contribuição Volume livre; (— · —) Contribuição Pressão e (——) Teoria PFP..... 57

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A_j$	Parâmetro de Ridlich-Kister, $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
$\phi$	Fração Volumétrica
$\Psi$	Fração de Energia
$\theta$	Fração Superficial
$n$	Ordem do polinômio (equação de Ridlich-Kister)
$n$	Número de mols
$N$	Número de dados experimentais (equação de Ridlich-Kister)
$\alpha$	Coefficiente de expansão térmica, $\text{K}^{-1}$
$\sigma$	Desvio padrão, $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
$\chi_{12}$	Parâmetro de Flory, $\text{J}.\text{cm}^{-3}$
$x$	Fração molar
$\kappa$	Compressibilidade isotérmica, $\text{MPa}^{-1}$
$V$	Volume, $\text{cm}^3$
$S$	Relação área/volume da molécula, $\text{nm}^{-1}$
	<b>Sobreescrito</b>
$E$	Propriedade Excesso
—	Propriedade Parcial
$o$	Propriedade Componente Puro
$\infty$	Propriedade Diluição Infinita
*	Propriedade Característica
$\sim$	Propriedade Reduzida
	<b>Subescrito</b>
1	Componente 1
2	Componente 2
<i>Ideal</i>	Propriedade Ideal
$\phi$	Propriedade Aparente

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>1.1 Relevância do Tema.....</b>	<b>15</b>
<b>1.2 Compostos Oxigenados.....</b>	<b>16</b>
<b>1.3 Objetivos do Trabalho.....</b>	<b>16</b>
<b>2.1 Propriedades volumétricas a alta pressão. ....</b>	<b>17</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>18</b>
<b>2.1 Propriedades volumétricas a alta pressão. ....</b>	<b>18</b>
<b>3 FORMALISMO TERMODINÂMICO .....</b>	<b>25</b>
<b>3.1 Funções Excesso .....</b>	<b>25</b>
<b>3.2 Grandezas Parciais Molares .....</b>	<b>28</b>
<b>4 MODELAGEM.....</b>	<b>36</b>
<b>5 METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>38</b>
<b>5.1 Reagentes .....</b>	<b>38</b>
<b>5.2 Densímetro de oscilação mecânica .....</b>	<b>38</b>
<b>5.3 Procedimento Experimental .....</b>	<b>40</b>
5.3.1 Calibração do equipamento.....	40
5.3.2 Correção da densidade em função da pressão real.....	42
5.3.3 Cálculo das frações molares.....	43
5.3.4 Rotina de trabalho .....	43
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>45</b>
<b>7 CONCLUSÃO.....</b>	<b>58</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>59</b>



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Relevância do Tema

O conhecimento do comportamento das propriedades termodinâmicas de componentes puros ou de sistemas envolvendo mais de um componente é de grande importância em projetos e operações de processos nas indústrias químicas e petroquímicas (SCHNEIDER, 1991). No campo da Engenharia Química dados experimentais de densidade e o conhecimento da dependência de propriedades em função da composição da mistura, temperatura e pressão é de grande interesse, uma vez que estes dados são necessários em muitos cálculos envolvendo fluxo de fluido, transferência de massa e calor e para a compreensão de possíveis interações intermoleculares presentes no sistema (RODRIGUEZ, 2004).

Embora recentemente parte dos estudos termodinâmicos tenham se concentrado no estudo de equilíbrio de fase a altas pressões de sistemas de interesse industrial, estudos envolvendo propriedades volumétricas a altas pressões são menos comuns.

O estudo de Teoria de Soluções com ênfase no estudo de grandezas excesso é um tema clássico dentro da Termodinâmica Química. Embora não seja um assunto novo, o estudo dessas grandezas tem despertado e ainda desperta o interesse de muitos pesquisadores no Mundo. Uma prova disso é a grande quantidade de trabalhos publicados anualmente na literatura. Uma pesquisa na Web of Science com as palavras-chaves envolvidas no estudo dessas grandezas retornará milhares de trabalhos.

As funções excesso, as quais expressam a extensão que uma solução real desvia da idealidade, são usadas em uma grande variedade de campos da ciência, incluindo química e engenharia química.

De um ponto de vista teórico, a predição de funções excesso é uma alternativa para verificar se aproximações teóricas conseguem descrever de forma aceitável o comportamento de grandezas experimentais de um determinado sistema.

O volume excesso,  $V^E$ , é uma grandeza de grande interesse tanto do ponto de vista experimental quanto teórico. Embora atualmente existam equipamentos extremamente

precisos para a determinação de medidas de densidade, o volume excesso é, dentre as funções excesso, uma das mais difíceis de se prever e também uma das mais importantes do ponto de vista teórico, uma vez que o seu comportamento está associado às forças de interação e também a efeitos estruturais. As dificuldades na compreensão do comportamento do volume excesso aumentam quando os componentes presentes na solução apresentam auto-associações e associações cruzadas (solvatação).

## **1.2 Compostos Oxigenados**

Os aditivos oxigenados são em regra a alternativa mais viável e a que tem sido escolhida para substituir a gasolina sem chumbo, uma vez que garantem uma redução significativa de emissões poluentes. Dentre os aditivos mais utilizados merecem destaque os álcoois (metanol e etanol) e os éteres MTBE (metil terc-butil éter), ETBE (etil terc-butil éter), TAME (terc-amil metil éter) e TAEE (terc-amil etil éter).

Dentre as vantagens do uso do etanol está a sua origem de fontes renováveis, menores emissões de gases do Efeito Estufa, aumento da octanagem e conseqüentemente melhor desempenho do motor e redução da dependência de reservas petrolíferas.

Além de apresentarem alto número de octanagem, outra grande importância dos compostos oxigenados é que a incorporação desses compostos na gasolina reduz a emissão de CO e de hidrocarbonetos não queimados durante o processo da combustão.

## **1.3 Objetivos do Trabalho**

O presente trabalho é uma continuação de um estudo experimental e de modelagem de propriedades volumétricas de soluções líquidas binárias de éteres + álcoois (HOGA, 2010), cujo objetivo consistiu na determinação experimental da densidade de soluções líquidas binárias de metil terc-butil éter (MTBE) + metanol, ou + etanol, ou + 1-propanol, ou + 1-butanol em toda faixa de composição, na temperatura de 290K e na faixa de pressão entre 0,1 e 35 MPa. A principal contribuição deste estudo, além dos dados originais, foi o desenvolvimento de uma metodologia experimental para medidas de densidade a altas

pressões. Com isso acredita-se que essa metodologia poderá ser utilizada e aperfeiçoada em trabalhos futuros, impulsionando os estudos de propriedades volumétricas a altas pressões no estado de São Paulo. Os dados de densidade foram utilizados para calcular o volume molar excesso,  $V_m^E$ , o qual foi ajustado através de uma equação do tipo Redlich-Kister. Fazendo uso do formalismo termodinâmico, outras propriedades volumétricas foram calculadas, dentre elas, os volumes parciais molares, os volumes parciais molares excesso, os volumes parciais molares à diluição infinita, e os volumes molares aparentes de cada componente. Os dados experimentais do  $V_m^E$  foram ainda utilizados para testar a aplicabilidade da Teoria de Prigogine-Flory- Patterson (PFP).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Propriedades volumétricas a alta pressão.

A revisão bibliográfica deste trabalho foi baseada em estudos encontrados na literatura de sistemas líquidos binários contendo éteres e alcoóis ou sistemas similares. Nesses trabalhos foram observados, principalmente, os efeitos da pressão sobre a densidade e propriedades volumétricas dos sistemas estudados.

A maioria dos trabalhos utiliza um densímetro de oscilação mecânica, semelhante ao utilizado no presente estudo, para as medidas das densidades. A grande parte dos autores realizou estudos na faixa de temperatura e pressão entre 298,15 e 353,15 K e 0,1 e 40 MPa, respectivamente. Entretanto, foram encontrados estudos onde as densidades foram medidas na pressão de até 350 MPa (RODRIGUEZ, 2008).

Não foi encontrado na literatura nenhuma tentativa de determinação de densidade e cálculo de propriedades volumétricas a altas pressões para os sistemas propostos no presente estudo.

A seguir são apresentados os principais artigos relacionados ao trabalho.

Yeo e Kiran (1999) determinaram experimentalmente dados de densidade e viscosidade de solução de (poliestireno + metilciclohexano) nas temperaturas de 340, 360, 380 e 400 K e pressões de até 35 MPa. As medidas foram feitas com dois tipos de poliestireno de massas molares diferentes em concentrações entre 3 e 14 % em massa para o poliestireno de menor massa molar e entre 1 e 5 % para o de maior massa molar. As isotermas de densidade e viscosidade destas soluções aumentaram linearmente com a pressão em todas as concentrações estudadas.

Marávková et al. (2002) estudaram o comportamento da densidade e do volume molar excesso do sistema (heptano + 1-cloropentano) na faixa de temperatura entre 283 e 333 K e pressões entre 0,1 e 40 MPa, em toda faixa de composição. Os autores utilizaram um densímetro de oscilação mecânica para as medidas de densidade. Os resultados foram

utilizados para calcular os valores do volume molar excesso, os quais foram correlacionados através um polinômio do tipo Redlich-Kister.

Marávková e Linek (2003) estudaram o comportamento da densidade e do volume molar excesso do sistema (octano + 1-cloropentano) na faixa de temperatura entre 298,15 e 328,15K e pressões entre 0,1 e 40 MPa, em toda faixa de composição. Os autores utilizaram um densímetro de oscilação mecânica para as medidas de densidade. Os resultados foram utilizados para calcular os valores do volume molar excesso, os quais foram correlacionados através um polinômio do tipo Redlich-Kister.

Egorov e Kolker (2003) estudaram o efeito da pressão e da temperatura sobre as propriedades volumétricas do sistema (água + N,N-dimetilformamida). O volume específico, os coeficientes de compressibilidade isotérmica e os coeficientes de expansão térmica da mistura foram calculados na faixa de temperatura entre 278,15 e 323,15 K e pressões até 100 MPa. Os autores concluíram que as propriedades termodinâmicas da solução aquosa de DMF são definidas pela estrutura da água e que um aumento na pressão, temperatura ou concentração de DMF reduz a regularidade das ligações de hidrogênio da água.

Cendón et al. (2004) determinaram as densidades do sistema (nonafluorbutil metil éter + hexano) na faixa de pressão entre 0,1 e 25 MPa e temperaturas entre 283,15 e 313,15 K. Um densímetro com oscilação mecânica foi conectado a uma célula de alta pressão e os dados experimentais foram correlacionados utilizando a equação de Tait modificada. Os valores do volume molar excesso foram calculados e correlacionados usando um polinômio do tipo Redlich-Kister.

Piñeiro et al. (2004) determinaram dados experimentais de densidade do n-perfluorohexano e do n-perfluorononano em uma faixa de temperatura entre 283,15 e 343,15 K e pressões entre 0,1 e 40 MPa. A expansividade térmica isobárica, a compressibilidade isotérmica e a pressão interna foram calculadas com os dados experimentais e comparadas com o resultado obtido por algumas equações de estado. A equação de estado Sako-Wu-Prausnitz foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais.

Abdulagatov e Azizov (2004) determinaram as densidades de cinco soluções aquosas de LiI de diferentes composições na faixa de temperatura entre 296,95 e 600,25 K, e faixa de pressão entre 0,1 e 30 MPa. Os dados de densidade foram usados para calcular o volume

molar aparente de cada componente. A dependência do volume molar parcial e aparente em relação à temperatura, pressão e composição foi estudada e comparada com a literatura. A partir dos dados experimentais foi elaborada uma equação de estado polinomial para o cálculo de volume específico em função de temperatura, pressão e composição. Os resultados obtidos pelo polinômio apresentaram desvios de 0,065% em relação aos valores experimentais.

Marávková et al. (2005) determinaram as densidades de soluções líquidas de (tolueno + propilfenona) para nove composições diferentes em uma faixa de temperatura entre 298,15 e 328,15 K e uma faixa de pressão entre 0,1 e 40 MPa. Um densímetro de oscilação mecânica foi conectado a uma célula de alta pressão e os dados experimentais de densidade foram correlacionados utilizando a equação de Tait. Os valores do volume molar excesso foram calculados e correlacionados usando um polinômio do tipo Redlich-Kister.

Zéberg-Mkkelsen et al. (2005) determinaram a densidade de soluções líquidas binárias de (etanol + tolueno) usando um densímetro de oscilação mecânica, na faixa de temperatura entre 283,15 e 353,15 K e pressões até 45 MPa. Os dados experimentais foram utilizados para estudar o comportamento e a influência da temperatura, pressão e composição sobre a compressibilidade isotérmica, expansão térmica isobárica e volume molar excesso. O comportamento do equilíbrio líquido-vapor do sistema foi representado satisfatoriamente pela chamada teoria Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory (PC-SAFT). Entretanto, a teoria não foi capaz de descrever de forma satisfatória o comportamento experimental do volume molar excesso.

Zéberg-Mkkelsen et al. (2005a) realizaram medidas de densidade de soluções de (etanol + metilciclohexano) usando um densímetro de oscilação mecânica, a diferentes composições, na faixa de temperatura entre 283,15 e 353,15 K e pressões até 45 MPa. Os dados experimentais foram utilizados para estudar o comportamento e a influência da temperatura, pressão e composição sobre a compressibilidade isotérmica, expansão térmica isobárica e volume molar excesso. Os valores positivos do volume molar excesso foram interpretados como consequência das mudanças nas distâncias intermoleculares e quebras nas ligações de hidrogênio.

Cendón et al. (2006) determinaram as densidades do sistema (nonafluorbutil etil éter + hexano) em uma faixa de pressão entre 0,1 e 25 MPa e temperaturas entre 283,15 e 313,15 K. Um densímetro Anton Paar DMA 4500 foi conectado a uma célula de alta pressão e os

resultados experimentais foram correlacionados utilizando a equação de Tait modificada. Os valores do volume molar excesso foram calculados e correlacionados com um polinômio do tipo Redlich-Kister.

Marávková et al. (2006) determinaram as densidades de soluções líquidas binárias de (octano + 1-clorohexano) em função da composição, temperatura e pressão. A faixa de temperatura estudada foi entre 298,15 e 328,15 K e pressões entre 0,1 e 40 MPa. Um densímetro de oscilação mecânica foi conectado a uma célula de alta pressão e os resultados experimentais de densidade foram correlacionados utilizando a equação de Tait. Os valores do volume molar excesso foram calculados e correlacionados usando um polinômio do tipo Redlich-Kister.

Watson et al. (2006) determinaram, usando um densímetro de oscilação mecânica, propriedades volumétricas da soluções líquidas binárias de (1-propanol + tolueno), em função da composição, na faixa de temperatura entre 293,15 e 353,15 K e pressões de até 65 MPa. Os dados de densidade foram usados para calcular a compressibilidade isotérmica, expansividade térmica isobárica e o volume molar excesso. Os valores do volume molar excesso apresentaram um comportamento sigmoidal. Os autores também estudaram o equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema o qual foi representado satisfatoriamente pela teoria Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory (PC-SAFT).

Marávková et al. (2007) realizaram medidas de densidades e de velocidades do som de soluções líquidas binárias de (ciclohexano + nonano) em toda faixa de composição na faixa de temperatura entre 298,15 e 328,15 K e faixa de pressão entre 0,1 e 40 MPa. Os valores de volume excesso e compressibilidade adiabática foram calculados e os resultados experimentais de densidade foram correlacionados utilizando a equação de Tait. Os valores do volume molar excesso foram calculados e correlacionados através de um polinômio do tipo Redlich-Kister.

Marávková et al. (2008) realizaram medidas de densidades de soluções líquidas binárias de (octano + benzeno) em toda faixa de composição na faixa de temperatura entre 298,15 e 328,15 K e faixa de pressão entre 0,1 e 40 MPa. Os valores de volume excesso e compressibilidade adiabática foram calculados e os resultados experimentais de densidade foram correlacionados utilizando a equação de Tait. Os valores do volume molar excesso foram calculados e correlacionados usando um polinômio do tipo Redlich-Kister.

Rodríguez-Antón et al. (2008) determinaram o coeficiente de compressibilidade isotérmica, o coeficiente de expansão térmica e a velocidade de propagação de ondas de pressão do óleo metil éster e do óleo diesel a partir do volume específico, em uma faixa de temperatura entre 288,15 e 328,15 K e pressões entre 0,1 e 350 MPa. A equação de Tait-Tammann modificada foi usada para ajustar os dados experimentais.

Miyake et al. (2008) estudaram a influência do tamanho da cadeia carbônica sobre a densidade de uma série de aminas (pentilamina, hexilamina e heptilamina) em sete temperaturas diferentes entre 293,15 e 353,15 K e pressões até 140 MPa. Um densímetro de oscilação mecânica foi usado para realizar as medidas e os dados experimentais de densidade foram correlacionados com a equação de Tait. Com os resultados experimentais a expansão térmica isobárica e a compressibilidade isotérmica foram calculadas.

Abdulagatov et al. (2008) determinaram, usando um densímetro de oscilação mecânica, a densidade de cinco soluções binárias de (metanol + etanol), como uma função da composição, entre 298,15 e 423,15 K e em pressões até 40 MPa. O efeito da temperatura, pressão e concentração sobre o volume molar excesso, volume molar aparente e volume parcial molar foram estudados usando a técnica de extrapolação analítica à diluição infinita. Os resultados experimentais das densidades foram usados para desenvolver uma equação de estado.

Stringari et al. (2008) determinaram a densidade, usando um densímetro de oscilação mecânica, do 2-propanol em seis temperaturas diferentes entre 280 e 393 K e pressões entre 0,1 MPa e 10 MPa. As medidas de densidade foram correlacionadas com uma equação de estado e os resultados apresentaram boa concordância com valores encontrados na literatura.

Boned et al. (2008) determinaram a densidade do 1-propanol em vinte temperaturas diferentes entre 293,15 e 403,15 K e pressões até 140 MPa usando um densímetro de oscilação mecânica. Os dados experimentais de densidade foram correlacionados com uma equação de Tait e a expansividade térmica isobárica e a compressibilidade isotérmica foram calculadas.

Abdulagatov et al. (2008) determinaram dados de densidades do 1-propanol puro utilizando um densímetro de oscilação mecânica modelo DMA 5000 fabricado pela Anton Paar. As medidas foram feitas em seis isotérmicas entre 298,15 K e 423,15 K em uma faixa de pressão entre 0,1 e 40 MPa. Os valores de densidades foram utilizados para calcular outras

propriedades termodinâmicas tais como a compressibilidade isotérmica, coeficiente de expansão térmica e a capacidade calorífica a volume e pressão constantes. Estes valores foram correlacionados usando a equação de Tait.

Abdulagatov et al. (2008) determinaram, utilizando um densímetro de oscilação mecânica, a densidade em sete frações molares entre 0,0087 e 0,9102 do sistema (metanol + [BMIM][BF<sub>4</sub>]) na faixa de temperatura entre 298 e 398 K e pressões de até 40 MPa. O efeito da temperatura, pressão e concentração na densidade e nas propriedades volumétricas foi estudado e os valores de densidades medidos foram usados para testa a equação de estado de Tait.

Hofman (2008) determinou a densidade de soluções líquidas do sistema (1-etil-3-metilimidazolium etil sulfato, [C2mim][EtSO<sub>4</sub>], + metanol) entre as temperaturas de 283,15 e 333,15 K e na faixa de pressão entre 0,1 e 35 MPa utilizando um densímetro de oscilação mecânica. O volume excesso foi calculado a partir dos resultados experimentais. Com os resultados experimentais a expansividade isobárica, compressibilidade térmica e outras propriedades excesso foram calculadas.

Zuniga-Moreno (2008) determinou, utilizando um densímetro de oscilação mecânica, valores de densidade para o sistema (1-pentanol + CO<sub>2</sub>) na faixa de temperatura entre 313 e 363 K, pressões de até 25MPa e em dez diferentes composições. Os valores de densidade foram correlacionados usando uma equação de estado.

Lee (2009) determinou dados de densidade para os sistemas poli(etileno glicol mono-4-octilphenil éter) (PEGOPE) + 1-octanol, or + acetofenona na faixa de temperatura entre 298,15 e 348,15 K e pressões de até 50 MPa. Enquanto o volume excesso para a mistura contendo 1-octanol apresentou valores negativos para toda faixa de composição, para o sistema com acetona,  $V_m^E$  apresentou um comportamento sigmóidal.

Cibulka (2010) determinou a densidade de soluções aquosas de cinco éteres cíclicos (oxolano, 1,3-dioxano, oxano, 1,4-dioxano e 1,3,5-trioxano) na faixa de temperatura entre 298 e 573 K e pressões entre 15 MPa e 30 MPa. Os resultados experimentais foram usados para calcular os volumes parciais molares à diluição infinita.

Cibulka et al. (2010) determinaram a densidade de soluções aquosas de dois aminoácidos na faixa de temperatura entre 298 e 443 K e pressões entre 15 e 30 MPa. Os dados experimentais foram usados para calcular o volume parcial molar à diluição infinita e a compressibilidade isotérmica.

Fandiño et al. (2010) estudaram o efeito da pressão e temperatura sobre a densidade de dois dimetoxi poli(propileno glicol),  $\text{CH}_3\text{-O-}[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O}]_m\text{-CH}_3$ , na faixa de pressão entre 0,1 e 60 MPa e temperaturas entre 298,15 e 398,15 K. A influência da temperatura e pressão sobre o volume excesso foi correlacionada com a equação empírica de Tammann-Tait. Os dados experimentais e os correlacionados foram usados para estudar o comportamento e a influência da temperatura e pressão na compressibilidade isotérmica, na expansividade isotérmica isobárica e na pressão interna.

A revisão bibliográfica possibilitou a definição da faixa de pressão a ser estudada, assim como os sistemas e a equação utilizada para ajustar os dados experimentais. Foi escolhida a equação de Ridlich-Kister com 3 parâmetros para correlacionar os dados coletados do volume molar excesso. Decidiu-se testar a aplicabilidade da teoria de Prigogine-Flory-Patterson pelo fato desta teoria não ter sido ainda testada para os sistemas estudados neste trabalho.

### 3 FORMALISMO TERMODINÂMICO

#### 3.1 Funções Excesso

A função excesso representa a diferença entre o valor da função de uma solução em um estado real e o valor dessa mesma função de uma solução ideal, nas mesmas condições de temperatura e pressão. O termo função excesso foi introduzido por Scatchard e Hemer (1935), embora a idéia do conceito tivesse sido usada anteriormente por Scatchard (1931). Scatchard (1937) e Scatchard e Raymond (1938) estabeleceram definitivamente o conceito, o qual é aplicável para as propriedades extensivas e intensivas, molares e parciais molares de soluções.

Seja  $M$  uma grandeza extensiva de um sistema com  $m$  componentes. Definindo-se o sistema a partir das variáveis independentes temperatura,  $T$ , pressão,  $P$ , números de moles,  $n_1, \dots$ , tem-se  $M = f(T, P, n_1, \dots)$ . Define-se a grandeza excesso como sendo:

$$M^E(T, P, n_1, \dots) = M(T, P, n_1, \dots) - M^{\text{ideal}}(T, P, n_1, \dots). \quad (3.1)$$

Para as grandezas molares é possível escrever:

$$M_m^E(T, P, x_1, \dots) = M_m(T, P, x_1, \dots) - M_m^{\text{ideal}}(T, P, x_1, \dots). \quad (3.2)$$

Analogamente, para as grandezas parciais molares, tem-se:

$$\bar{M}_i^E(T, P, x_1, \dots) = \bar{M}_i(T, P, x_1, \dots) - \bar{M}_i^{\text{ideal}}(T, P, x_1, \dots). \quad (3.3)$$

O formalismo termodinâmico das grandezas excesso apresenta a existência de relações análogas às funções termodinâmicas usuais. Alguns exemplos são:

$$H = U + PV \quad H^E = U^E + PV^E \quad (3.4)$$

$$G = H - TS \quad G^E = H^E - TS^E \quad (3.5)$$

$$A = U - TS \quad A^E = U^E - TS^E \quad (3.6)$$

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,x} \quad C_p^E = \left( \frac{\partial H^E}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (3.7)$$

$$\left[ \frac{\partial(\mu_i / T)}{\partial T} \right]_{P,x} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2} \quad \left[ \frac{\partial(\mu_i^E / T)}{\partial T} \right]_{P,x} = -\frac{\bar{H}_i^E}{T^2} \quad (3.8)$$

Para certas propriedades intensivas não há analogia em termos de função excesso, um exemplo é o coeficiente de compressibilidade térmica,  $\beta$ . A sua definição é dada por:

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,x}, \quad (3.9)$$

definindo  $\beta^{\text{ideal}}$  como:

$$\beta^{\text{ideal}} = \frac{1}{V^{\text{ideal}}} \left( \frac{\partial V^{\text{ideal}}}{\partial T} \right)_{P,x}, \quad (3.10)$$

e aplicando a definição do coeficiente de compressibilidade térmica excesso, é possível escrever:

$$\beta^E = \beta - \beta^{\text{ideal}}, \quad (3.11)$$

logo

$$\beta^E = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,x} - \frac{1}{V^{\text{ideal}}} \left( \frac{\partial V^{\text{ideal}}}{\partial T} \right)_{P,x}, \quad (3.12)$$

ou

$$\beta^E = \frac{1}{V} \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,x} - \frac{V}{V^{\text{ideal}}} \left( \frac{\partial V^{\text{ideal}}}{\partial T} \right)_{P,x} \right]. \quad (3.13)$$

A substituição de  $V = V^E + V^{\text{ideal}}$ , obtém-se:

$$\beta^E = \frac{1}{V} \left\{ \left( \frac{\partial (V^E + V^{\text{ideal}})}{\partial T} \right)_{P,x} - \frac{V^E + V^{\text{ideal}}}{V^{\text{ideal}}} \left( \frac{\partial V^{\text{ideal}}}{\partial T} \right)_{P,x} \right\}, \quad (3.14)$$

$$\beta^E = \frac{1}{V} \left[ \left( \frac{\partial V^E}{\partial T} \right)_{P,x} + \left( \frac{\partial V^{\text{ideal}}}{\partial T} \right)_{P,x} - \frac{V^E}{V^{\text{ideal}}} \left( \frac{\partial V^{\text{ideal}}}{\partial T} \right)_{P,x} - \left( \frac{\partial V^{\text{ideal}}}{\partial T} \right)_{P,x} \right], \quad (3.15)$$

e assim, tem-se:

$$\beta^E = \frac{1}{V} \left[ \left( \frac{\partial V^E}{\partial T} \right)_{P,x} - V^E \beta^{\text{ideal}} \right] \neq \frac{1}{V^E} \left( \frac{\partial V^E}{\partial T} \right)_{P,x}. \quad (3.16)$$

Neste trabalho o cálculo de  $V_m^E$  foi determinado indiretamente através das medidas de densidade dos componentes puros e das respectivas soluções, partindo da equação:

$$V^E = V - V^{\text{Ideal}} \quad (3.17a)$$

para uma solução binária:

$$V^E = V - x_1V_1^\circ - x_2V_2^\circ \quad (3.17b)$$

temos

$$V^E = \frac{x_1M_1 + x_2M_2}{\rho} - \frac{x_1M_1}{\rho_1} - \frac{x_2M_2}{\rho_2} \quad (3.17c)$$

simplificando:

$$V_m^E = x_1M_1\left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1}\right) + x_2M_2\left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2}\right) \quad (3.17d)$$

onde  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  representam as massa molares e densidades dos componentes puros, respectivamente, e  $\rho$  é a densidade da solução líquida.

### 3.2 Grandezas Parciais Molares

O formalismo termodinâmico permite calcular as grandezas parciais molares a partir de grandezas molares aparentes ou a partir de grandezas molares da solução.

Define-se o volume molar de uma solução binária como sendo:

$$V_m = \frac{V}{n_1 + n_2} \quad (3.18)$$

onde  $V$  é o volume da solução e  $n_1$  e  $n_2$  são os números de moles dos componentes 1 e 2, respectivamente.

O volume parcial molar de um componente 1 em uma solução binária, constituída dos componentes 1 e 2, pode ser expresso como (GUGGENHEIM, 1967):

$$\bar{V}_1 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} \quad (3.19)$$

Derivando a equação (3.18) em relação ao componente 1, tem-se:

$$\left( \frac{\partial V_m}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \frac{(n_1 + n_2) \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} - V}{(n_1 + n_2)^2}, \quad (3.20)$$

contudo,

$$V = V_m (n_1 + n_2), \quad (3.21)$$

logo,

$$\left( \frac{\partial V_m}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \frac{\bar{V}_1}{(n_1 + n_2)} - \frac{V_m}{(n_1 + n_2)}. \quad (3.22)$$

A fração molar é definida como:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad (3.23)$$

e, assim

$$\left( \frac{\partial x_1}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \frac{n_2}{(n_1 + n_2)^2}. \quad (3.24)$$

Usando a derivação em cadeia, a equação (3.22) pode ser escrita como:

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1}\right)_{T,P,n_2} \left(\frac{\partial x_1}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} = \left[ \frac{\bar{V}_1}{(n_1 + n_2)} - \frac{V_m}{(n_1 + n_2)} \right] = \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1}\right)_{T,P} \frac{n_2}{(n_1 + n_2)^2}. \quad (3.25)$$

Multiplicando a equação (3.25) por  $(n_1 + n_2)$ , obtém-se:

$$\bar{V}_1 - V_m = \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1}\right)_{T,P} \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2}\right). \quad (3.26)$$

Portanto, é possível expressar o volume parcial molar como:

$$\bar{V}_1 = V_m + x_2 \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1}\right)_{T,P}, \quad (3.27)$$

analogamente, deduz-se o volume parcial molar do componente 2 como:

$$\bar{V}_2 = V_m + x_1 \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2}\right)_{T,P}. \quad (3.28)$$

Em termos de função excesso, os volumes parciais molares excesso dos componentes 1 e 2 são, respectivamente:

$$\bar{V}_1^E = V_m^E + (1 - x_1) \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial x_1}\right)_{T,P}, \quad (3.29-1)$$

$$\bar{V}_2^E = V_m^E + (1 - x_2) \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial x_2}\right)_{T,P}. \quad (3.29-2)$$

Para este trabalho os volumes parciais molares excesso,  $\bar{V}_1^E = (\bar{V}_1 - V_1^o)$  e  $\bar{V}_2^E = (\bar{V}_2 - V_2^o)$ , foram calculados a partir do  $V_m^E$  e dos volumes molares dos componentes puros. Os volumes parciais molares,  $\bar{V}_1$  e  $\bar{V}_2$ , foram calculados utilizando as seguintes equações:

$$\bar{V}_1 = V_m^E + V_1^o - x_2 \left( \frac{\partial V_m^E}{\partial x_2} \right)_{P,T}, \quad (3.30)$$

$$\bar{V}_2 = V_m^E + V_2^o + (1 - x_2) \left( \frac{\partial V_m^E}{\partial x_2} \right)_{P,T}. \quad (3.31)$$

Os dados do  $V_m^E$  foram correlacionados através do polinômio de Redlich-Kister:

$$V_m^E = x_2 (1 - x_2) \sum_{j=0}^{j=n} A_j (1 - 2x_2)^j. \quad (3.32)$$

Diferenciando a equação (3.32) em relação a  $x_2$  e, combinando os resultados da diferenciação com as equações (3.30) e (3.31), obtêm-se as seguintes equações para os volumes parciais molares do componente 1 ( $\bar{V}_1$ ) e do componente 2 ( $\bar{V}_2$ ):

$$\bar{V}_1 = V_1^o + x_2^2 \sum_{j=0}^{j=n} A_j (1 - 2x_2)^j + 2x_2^2 (1 - x_2) \sum_{j=0}^{j=n} A_j (j)(1 - 2x_2)^{j-1}, \quad (3.33)$$

$$\bar{V}_2 = V_2^o + (1 - x_2)^2 \sum_{j=0}^{j=n} A_j (1 - 2x_2)^j - 2x_2 (1 - x_2)^2 \sum_{j=0}^{j=n} A_j (j)(1 - 2x_2)^{j-1}. \quad (3.34)$$

As grandezas parciais à diluição infinita proporcionam informações importantes sobre as interações soluto-solvente e solvente-solvente, pois nesta condição as interações soluto-soluto são desprezíveis.

Da equação (3.33), tomando  $x_2 = 1$  e  $x_1 = 0$ , obtém-se:

$$\bar{V}_1^\infty = V_1^o + \sum_{j=0}^{j=n} A_j (-1)^j, \quad (3.35)$$

analogamente, tomando  $x_2 = 0$  na equação (3.34), obtém-se:

$$\bar{V}_2^\infty = V_2^o + \sum_{j=0}^{j=n} A_j. \quad (3.36)$$

As equações (3.35) e (3.36) representam, respectivamente, os volumes parciais molares do componente 1 ( $\bar{V}_1^\infty$ ) e do componente 2 ( $\bar{V}_2^\infty$ ) à diluição infinita.

Outra aproximação para o cálculo de volume parcial molar é fazer uso do volume molar aparente, representado por  $V_\phi$ , o qual está relacionada com o volume parcial molar. Apesar de pouco uso termodinâmico, essa grandeza pode ser usada como uma alternativa para determinar o volume parcial molar.

Por definição:

$$M = \sum_{i=1}^{i=m} n_i \bar{M}_i, \quad (3.37)$$

onde  $M$  é uma grandeza extensiva e  $\bar{M}_i$  a grandeza parcial molar correspondente e  $n_i$  é o número de mols.

A relação entre  $M$  e  $M_{\phi_j}$ , a grandeza molar aparente do componente  $j$ , é (ACREE, 1984):

$$M = n_j M_{\phi_j} + \sum_{i=1; i \neq j}^{i=m} n_i M_i^o, \quad (3.38)$$

onde  $M_i^o$  é a grandeza molar do componente puro  $i$ . Assim:

$$M_{\phi_j} = \frac{M - \sum_{i=1; i \neq j}^{i=m} n_i M_i^o}{n_j}. \quad (3.39)$$

Derivando a equação (3.39) com respeito a  $n_j$ , a seguinte relação entre a grandeza parcial molar  $\overline{M}_j$  e a grandeza molar aparente  $M_{\phi_j}$  pode ser obtida:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_i \neq n_j} = \overline{M}_j = M_{\phi_j} + n_j \left(\frac{\partial M_{\phi_j}}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_i \neq n_j} . \quad (3.40)$$

É possível perceber que:

$$\lim_{n_j \rightarrow 0} M_{\phi_j} = \overline{M}_j , \quad (3.41)$$

significando que, quando o componente  $j$  encontra-se à diluição infinita, a grandeza parcial molar e a grandeza molar aparente são idênticas.

Pode-se mostrar a relação existente entre uma grandeza molar aparente e uma grandeza molar excesso. Tomando-se como exemplo o volume molar aparente de uma solução binária constituída pelos componentes 1 e 2, pela equação (3.39), tem-se:

$$V_{\phi_1} = \frac{V_m - x_2 V_2^0}{x_1} , \quad (3.42)$$

onde  $V_m$  é o volume molar da solução,  $x_1$  é a fração molar do componente 1,  $x_2$  é a fração molar do componente 2 e  $V_2^0$  o volume molar do componente 2 puro.

De forma semelhante, obtém-se:

$$V_{\phi_2} = \frac{V_m - x_1 V_1^0}{x_2} . \quad (3.43)$$

Mas:

$$V_m = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2. \quad (3.44)$$

A substituição da equação (3.44) na (3.42), leva a:

$$V_{\phi_1} = \frac{x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2 - x_2 V_2^0}{x_1}. \quad (3.45)$$

Entretanto, pela definição de função excesso:

$$V^E = V - V^{\text{ideal}}, \quad (3.46)$$

tem-se que:

$$V_m^E = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2 - x_1 V_1^0 - x_2 V_2^0. \quad (3.47)$$

Substituindo a equação (3.47) na equação (3.42), obtém-se:

$$V_{\phi_1} = \frac{V_m^E + x_1 V_1^0}{x_1}. \quad (3.48-1)$$

Analogamente, é possível obter:

$$V_{\phi_2} = \frac{V_m^E + x_2 V_2^0}{x_2}. \quad (3.48-2)$$

Os volumes molares aparentes também podem ser expressos, em função do volume molar excesso, através das seguintes equações:

$$V_{\phi_1} = V_1^o + (V_m^E / x_1) \quad (3.49)$$

$$V_{\phi_2} = V_2^o + (V_m^E / x_2) \quad (3.50)$$

Os valores dos volumes parciais molares à diluição infinita,  $\bar{V}_1^\infty$  e  $\bar{V}_2^\infty$ , pode ser obtido através de uma extrapolação gráfica ou analítica do  $V_{\phi_i}$  para  $x_1 = 0$  e  $x_2 = 0$ , respectivamente.

O volume parcial molar à diluição infinita pode ser também calculado a partir do volume molar excesso usando um método baseado na extrapolação do “volume reduzido”. Esse método é obtido rearranjando a Eq. (3.49) e dividindo por  $x_2$ :

$$V_m^E / x_1 x_2 = (V_{\phi_1} - V_1^o) / x_2 \quad (3.51)$$

A extrapolação linear do “volume reduzido” representado por  $V_m^E / x_1 x_2$  para  $x_1 = 0$  leva ao valor desejado do  $\bar{V}_1^\infty$ . Para uma extrapolação semelhante do  $V_m^E / x_1 x_2$  para  $x_2 = 0$  ou  $x_1 = 1$ , obtém-se  $\bar{V}_2^\infty$ .

O método de obtenção do  $\bar{V}_1^\infty$  e  $\bar{V}_2^\infty$  utilizando as Eqs. (3.35) e (3.36), pela extrapolação do  $V_{\phi_1}$  e  $V_{\phi_2}$  ou pela extrapolação do  $V_m^E / x_1 x_2$  para  $x_1 = 0$  ou 1 devem levar a valores equivalentes dos volumes parciais molares à diluição infinita.

## 4 MODELAGEM

Flory e colaboradores (FLORY, 1964a) desenvolveram uma teoria que relaciona propriedades termodinâmicas excesso de soluções líquidas com propriedades macroscópicas de componentes puros. Esta teoria incluiu o conceito de graus de liberdade das moléculas proposto por Prigogine (PRIGOGINE, 1953). A teoria de Prigogine-Flory explica o comportamento termodinâmico de soluções líquidas em termos de três contribuições: um termo combinatório, um termo referente às diferenças químicas entre os componentes presentes na solução e um termo referente ao volume livre. Entretanto, quando as substâncias apresentam formas ou as moléculas são muito diferentes, esta teoria, em muitos casos, não consegue descrever de forma satisfatória os resultados experimentais. Os estudos de Patterson (PATTERSON, 1970) contribuíram para o aprimoramento da teoria dando origem a teoria Prigogine-Flory-Patterson (PFP). Inicialmente utilizada para descrever propriedades de sistemas contendo hidrocarbonetos, essa teoria tem sido aplicada a uma grande variedade de substâncias, incluindo componentes polares e autoassociantes.

Segundo a teoria PFP, o cálculo do volume molar excesso inclui três contribuições: um termo de interação molecular, que é proporcional ao parâmetro de Flory, ( $\chi_{12}$ ); um termo de contribuição do volume livre, que está relacionado com a diferença do grau de expansão dos dois componentes, e um termo de pressão interna,  $P^*$ , que depende das diferenças de pressão interna e dos volumes reduzidos,  $\tilde{V}_i$ , dos componentes.

$V_m^E$  está correlacionado com a Teoria PFP através da seguinte equação:

$$\frac{V_m^E}{x_1 V_1^* x_2 V_2^*} = \frac{(\tilde{V}^{1/3} - 1) \tilde{V}^{2/3} \Psi_1 \theta_2 (\chi_{12} / P_1^*)}{((4/3) \tilde{V}^{-1/3} - 1)} - \frac{(\tilde{V}_1 - \tilde{V}_2)^2 ((14/9) \tilde{V}^{-1/3} - 1) \Psi_1 \Psi_2}{((4/3) \tilde{V}^{-1/3} - 1) \tilde{V}}$$

(contribuição  $\chi_{12}$ )                      (contribuição  $\tilde{V}$ )

$$+ \frac{(\tilde{V}_1 - \tilde{V}_2)(P_1^* - P_2^*) \Psi_1 \Psi_2}{P_2^* \Psi_1 + P_1^* \Psi_2} \quad . \quad (4.1)$$

(contribuição  $P^*$ )

O volume reduzido da solução,  $\tilde{V}$ , é obtido através da teoria de Flory (FLORY,1964b) pela seguinte equação:

$$\tilde{V}_i = \left( \frac{1 + (4/3)\alpha_i T}{1 + \alpha_i T} \right)^3, \quad (4.2)$$

onde  $\alpha_i$  é o coeficiente de expansão térmica.

Os volumes característicos são definidos pela relação  $V_i^* = V_i / \tilde{V}_i$  e a pressão característica é calculada por:

$$P_i^* = T \tilde{V}_i^2 \alpha_i / \beta_i, \quad (4.3)$$

onde  $\beta_i$  é a compressibilidade isotérmica.

A fração da energia de contato entre as moléculas é calculada pela equação:

$$\Psi_1 = 1 - \Psi_2 = \phi_1 P_1^* / (\phi_1 P_1^* + \phi_2 P_2^*). \quad (4.4)$$

As frações volumétricas dos componentes são expressas em termos das frações molares e dos volumes característicos dos dois componentes, e são dadas por:

$$\phi_1 = 1 - \phi_2 = x_1 V_1^* / (x_1 V_1^* + x_2 V_2^*). \quad (4.5)$$

A fração superficial é calculada pela equação:

$$\theta_2 = \frac{\phi_2 S_2}{\phi_1 S_1 + \phi_2 S_2}. \quad (4.6)$$

$S_1$  e  $S_2$  são as relações entre a área e o volume das moléculas, determinadas pelo método de Bondi (BONDI,1964).

O parâmetro de interação de Flory ( $\chi_{12}$ ) foi obtido através do ajuste dos dados experimentais com a Teoria PFP, usando o método dos mínimos quadrados.

## 5 METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 5.1 Reagentes

Os reagentes usados neste estudo apresentaram os seguintes teores mínimos de pureza, conforme o fabricante: diclorometano (Merck, 99,8%), n-pentano (Merck, 99,0%), MTBE (Sigma-Aldrich, min 99,8%), metanol (Merck, pureza > 99,9%), etanol (Merck, pureza > 99,9%), 1-Propanol (Merck, pureza > 99,5%), 1-butanol (Merck, min 99,5%). Todos os reagentes foram utilizados sem purificações adicionais e a pureza foi testada comparando os valores das densidades com os valores encontrados na literatura (Tabela 1).

Tabela 1- Comparação entre as medidas experimentais e os valores encontrados na literatura para densidade na temperatura de 293,15 K.

Componente	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^3$	
	Experimental	Literatura
Diclorometano	1,32485	1,32401 <sup>a</sup>
N-Pentano	0,63081	0,63039 <sup>b</sup>
MTBE	0,74188	0,74062 <sup>c</sup>
Metanol	0,79297	0,79124 <sup>c</sup>
Etanol	0,79053	0,78952 <sup>c</sup>
1-Propanol	0,80440	0,80354 <sup>c</sup>
1-Butanol	0,81023	0,80965 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Ref. [Demiriz.A.M], <sup>b</sup>Ref. [Muller.S, et.al], <sup>c</sup>Ref. [Hoga.H.E]

### 5.2 Densímetro de oscilação mecânica

O volume molar excesso foi determinado indiretamente usando a técnica de densitometria de oscilação mecânica. As densidades dos componentes puros e das respectivas soluções foram determinadas usando um densímetro de oscilação mecânica da Anton Paar (Modelo DMA 4500) com resolução de  $1 \times 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  e faixa de operação entre 0 e  $3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . O densímetro foi acoplado a uma célula de alta pressão da Anton Paar (Modelo DMA HP) com faixa de operação entre 0 e 70 MPa e faixa de temperatura de  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . O princípio de operação deste densímetro se baseia na variação da frequência natural de um oscilador mecânico. O tubo oscilador em U (Figura 1) é construído de Vidro, Duran 50, e montado no centro de um cilindro de parede dupla o qual é preenchido com um gás de alta

condutividade térmica. Quando um líquido ou um gás é introduzido no tubo oscilador a massa e, portanto, a densidade do líquido ou gás varia essa frequência natural devido a variação da massa do tubo oscilador.

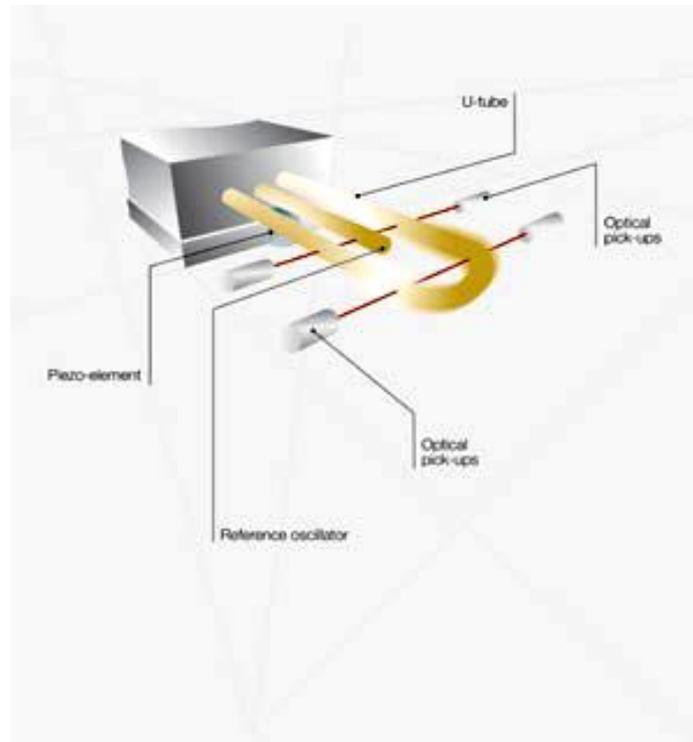


Figura 1- Tubo oscilador em U de um densímetro de oscilação mecânica.

O cálculo das densidades é feito através da seguinte equação:

$$\rho = AP^2 - B, \quad (5.1)$$

onde  $P$  é o período de oscilação e  $A$  e  $B$  são as constantes calculadas pelas equações:

$$A = \frac{\rho_1 - \rho_2}{P_1^2 - P_2^2} \quad (5.2)$$

e

$$B = \frac{(P_2^2 \rho_1) - (P_1^2 \rho_2)}{P_1^2 - P_2^2}, \quad (5.3)$$

onde  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $\rho_1$  e  $\rho_2$  são, respectivamente, os períodos de oscilação e as densidades dos componentes, 1 e 2 usados como padrões na temperatura e pressão estudadas.

### 5.3 Procedimento Experimental

O primeiro passo para a determinação das densidades foi validar a metodologia experimental com o objetivo de obter dados de densidade a altas pressões precisos e confiáveis. Para isso, foram testadas duas metodologias experimentais, as quais são descritas a seguir.

#### 5.3.1 Calibração do equipamento

O equipamento DMA HP pode ser utilizado de duas formas, uma baseada no manual da Anton Paar e outra sugerida por este trabalho. A primeira, calibrando-se a célula para cada temperatura e pressão estudadas. Esse procedimento consiste em injetar uma amostra da substância padrão 1 pura, no caso o diclorometano, anotar o valor da densidade desta substância na temperatura e pressão desejada e aguardar o cálculo dos parâmetros e dos períodos de oscilação pelo equipamento. Repete-se esse procedimento para uma segunda substância padrão 2 pura, no presente estudo o n-pentano. Cada calibração demora em torno de 25 minutos. Embora baseado no próprio manual do equipamento, esse procedimento se mostrou pouco prático, pois era muito demorado e utilizava-se uma grande quantidade de reagentes para a calibração, tendo em vista que era necessário uma nova calibração todas as vezes que uma nova pressão era estudada.

Foi levantada a possibilidade de se calibrar o equipamento para uma pressão intermediária da faixa estudada para uma mesma amostra. Utilizou-se a pressão de 20 MPa, e determinou-se os dados de densidade para todas as pressões fazendo apenas uma calibração, o que diminuiu em 10 vezes a quantidade de calibrações necessárias. Esse procedimento foi testado com o diclorometano e os resultados estão apresentados na Tabela 2.

O desvio relativo foi calculado pela seguinte equação:

$$Desvio\ relativo = \left( \frac{\rho_{Literatura} - \rho_{Experimental}}{\rho_{Experimental}} \right) \bullet 100, \quad (5.4)$$

Tabela 2 - Comparação dos valores experimentais da densidade do diclorometano com os valores encontrados na literatura a temperatura de 290 K e calibrado apenas na pressão de 20 MPa.

Pressão / MPa	$\rho_{literatura}^a / g \cdot cm^{-3}$	$\rho_{experimental} / g \cdot cm^{-3}$	Desvio relativo / %
1	1,33264	1,32992	0,2041
5	1,33771	1,33530	0,1802
10	1,34381	1,34188	0,1436
15	1,34969	1,34831	0,1022
20	1,35535	1,35523	0,0056
25	1,36083	1,36071	0,0088
30	1,36612	1,36661	0,0359
35	1,37126	1,37248	0,0890

<sup>a</sup>Ref. [Demiriz.A.M].

A Tabela 2 mostra que ao se afastar da pressão de 20 MPa, aumenta o desvio entre as medidas experimentais e as encontradas na literatura. A Tabela 3 apresenta os valores das densidades do diclorometano calibrado para cada pressão estudada e a comparação com os valores encontrados na literatura. É possível observar que os desvios entre os dois valores diminuem quando adota-se essa metodologia.

Tabela 3 - Comparação dos valores experimentais da densidade do diclorometano com os valores encontrados na literatura a temperatura de 290 K e calibrado a diferentes pressões.

Pressão / MPa	$\rho_{literatura}^a / g \cdot cm^{-3}$	$\rho_{experimental} / g \cdot cm^{-3}$	Desvio relativo / %
1	1,33264	1,33310	0,0345
5	1,33771	1,33759	0,0090
20	1,35535	1,35523	0,0056

<sup>a</sup>Ref. [Demiriz.A.M].

A segunda metodologia testada, considerada mais prática, utilizou-se uma outra calibração, a qual consistiu em determinar os períodos de oscilação do tubo oscilador contendo os componentes puros dos padrões 1 e 2, e calcular os parâmetros utilizados pelo equipamento para o cálculo da densidade, através dos dados dos períodos de oscilação e dos

valores de densidade dos padrões puros. O procedimento consistiu em se injetar uma amostra do padrão 1 no equipamento e variar a pressão na faixa estudada, obtendo o valor do período de oscilação para cada pressão desejada. Esse procedimento foi repetido para o componente 2. Com as equações (5.2) e (5.3) calcularam-se os parâmetros  $A$  e  $B$  e com a equação (5.1) foram calculadas as densidades. A Tabela 4 apresenta o período de oscilação dos padrões e os parâmetros  $A$  e  $B$  obtidos seguindo esse procedimento.

Tabela 4 - Valores dos períodos de oscilação para o diclorometano e para o n-pentano puros e valores calculados dos parâmetros  $A$  e  $B$ , na temperatura de 290 K .

Pressão (MPa)	Período de oscilação	Período de oscilação	Parâmetro	Parâmetro
	do diclorometano (microsegundos)	do n-pentano (microsegundos)	$A$	$B$
1	2669,47	2527,20	9,49819E-07	5,435837625
5	2670,54	2528,26	9,49918E-07	5,436896549
10	2671,86	2529,43	9,49408E-07	5,433856115
15	2673,18	2530,58	9,49012E-07	5,431844529
20	2674,39	2531,61	9,48739E-07	5,430377261
25	2675,51	2532,68	9,49474E-07	5,435838806
30	2676,92	2533,69	9,47896E-07	5,426412067
35	2677,98	2534,61	9,48217E-07	5,428950259

### 5.3.2 Correção da densidade em função da pressão real

O equipamento desenvolvido para gerar altas pressões é construído com três válvulas, (Figura 2) e uma manivela que é acionada para gerar a pressão desejada. Foi encontrada uma grande dificuldade em se estabilizar a pressão exata que era desejada, mostrando, geralmente, um desvio máximo de 2%. Por este motivo foi necessário fazer uma correção em relação ao valor de pressão que se desejava, valores de 0,1, 1, 5, 10, 15, 20, 25 30 e 35 MPA, e a pressão experimental obtida. Para isso determinavam-se os valores de densidade em toda faixa de pressão e para uma certa composição estudada, ajustavam-se estes dados a uma equação polinomial de 2º grau com densidade em função da pressão real e calculavam-se os valores de densidade para as pressão teóricas, conseguindo assim a uniformização dos dados. Este procedimento foi repetido para cada sistema e para cada composição estudada.

### 5.3.3 Cálculo das frações molares

As frações molares das soluções foram calculadas pela seguinte equação:

$$x_1 = \frac{m_1 / M_1}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2}, \quad (5.5)$$

onde  $x$ ,  $m$  e  $M$  representam, respectivamente, frações molares, massas e massas molares dos componentes puros, 1 e 2.

### 5.3.4 Rotina de trabalho

As soluções eram preparadas com volume de aproximadamente 40 cm<sup>3</sup> usando uma balança analítica fabricada pela OHAUS Adventurer (Modelo AR2140 com resolução de 0,0001g) e uma pipeta automática.

Inicialmente determinavam-se os valores do período de oscilação para as substâncias puras, em toda faixa de pressão e na temperatura de 290 K. Isso era realizado injetando a amostra do reagente puro com uma seringa de vidro de 50 mL, dentro da célula de pressão e do DMA HP, Figura 2. Antes de injetar a amostra no equipamento todas as válvulas eram abertas. Em seguida, injetavam-se as amostras até o completo preenchimento do sistema. Após isso, as válvulas superior e inferior eram fechadas. Finalmente, aplicava-se a pressão desejada a qual era mantida constante com o fechamento da válvula intermediária. Esperavam-se alguns segundos para estabilizar a temperatura e registrava-se o valor do período de oscilação. Após esse procedimento, abria-se a válvula intermediária, mantendo as outras fechadas e aplicava-se a nova pressão. Esse procedimento era repetido para toda faixa de pressão.

O diagrama dos equipamentos pode ser visto na Figura 3.



Figura 2- Equipamento DMA 4500, DMAHP e célula de alta pressão.

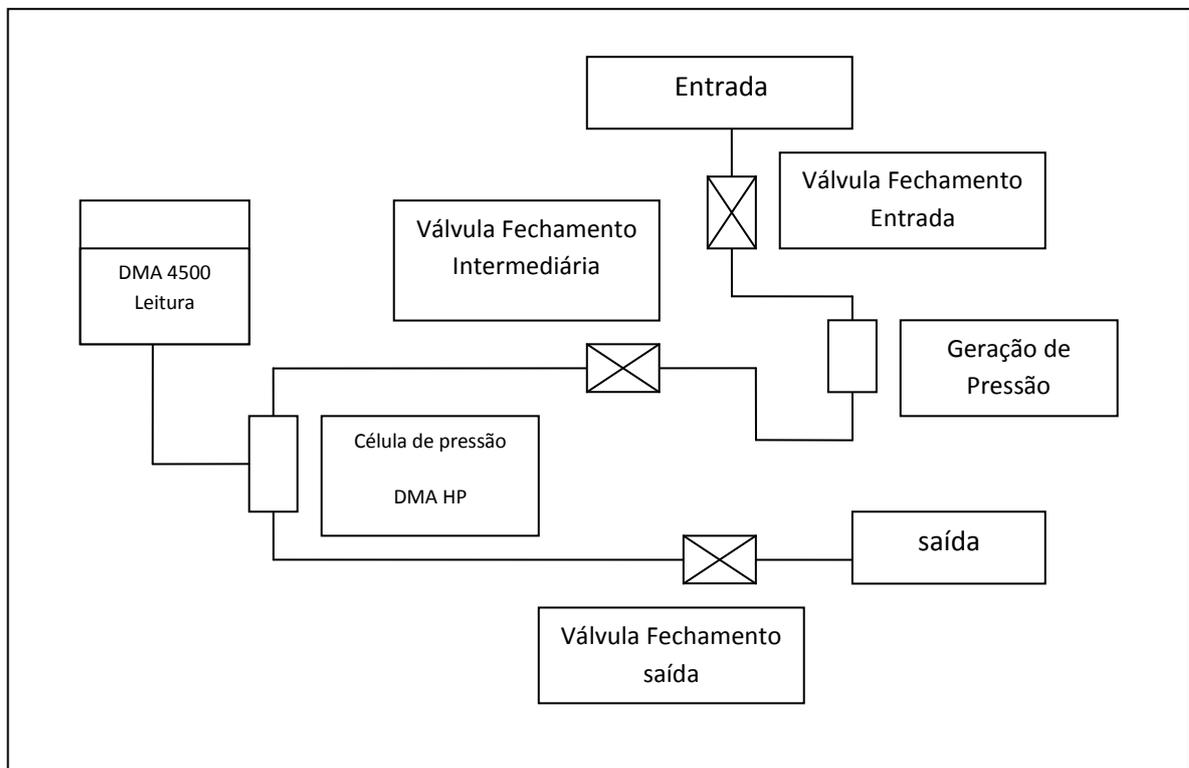


Figura 3 – Diagrama dos equipamentos DMA 4500, DMAHP e célula de alta pressão.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados experimentais das densidades e propriedades volumétricas para os sistemas MTBE + alcoóis a diferentes pressões e a  $T = 290$  K encontram-se nas Tabela A1 – A36 do apêndice. As figuras 4 a 7 mostram os valores das densidades em função da composição e pressão. É possível observar que a densidade diminui uniformemente com o aumento da fração molar do MTBE e aumenta com o aumento da pressão. Isso pode ser resultado de uma melhor acomodação das moléculas dos alcoóis na estrutura do MTBE. É possível observar ainda que um aumento maior ocorre nas frações mais altas do éter.

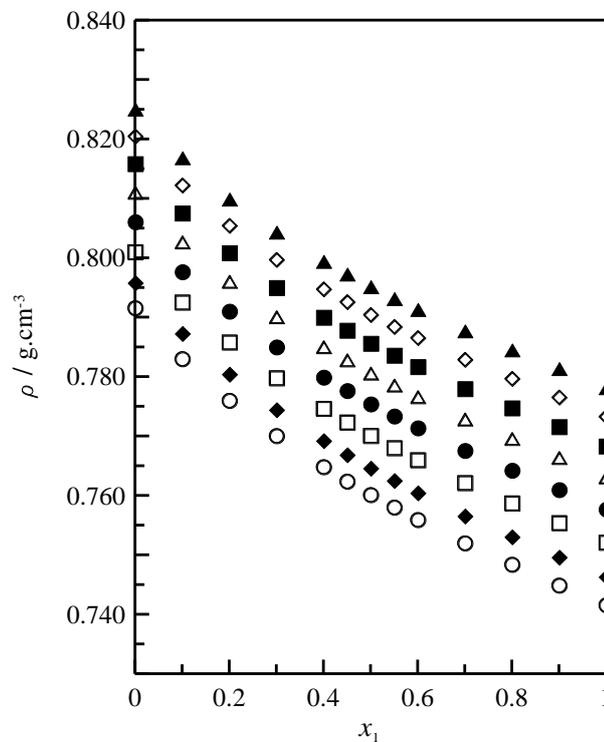


Figura 4 – Densidade em função da composição do MTBE para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ metanol}\}$  a diferentes pressões e  $T = 290$  K:  $\circ$  1MPa;  $\blacklozenge$  5MPa;  $\square$  10 MPa;  $\bullet$  15 MPa;  $\triangle$  20 MPa;  $\blacksquare$  25 MPa;  $\diamond$  30 MPa;  $\blacktriangle$  35 MPa.

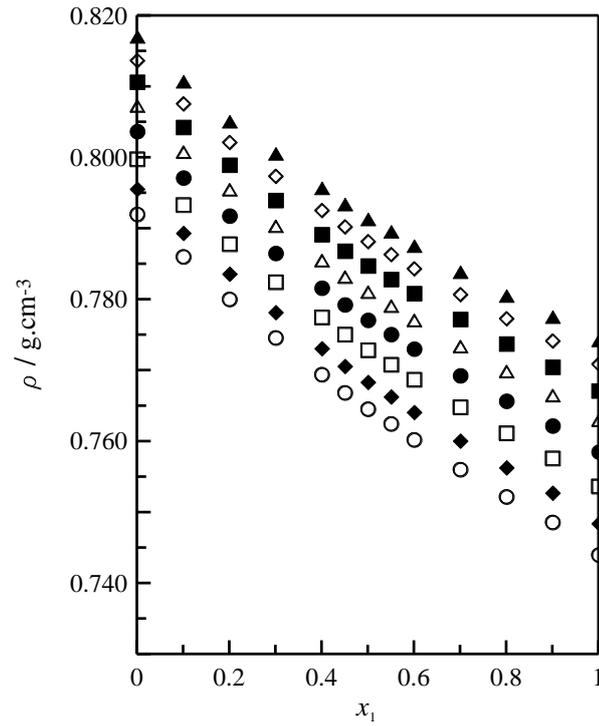


Figura 5 – Densidade em função da composição do MTBE para o sistema  $\{x_1$  MTBE +  $(1 - x_1)$  etanol $\}$  a diferentes pressões e  $T = 290$  K:  $\circ$  1MPa;  $\blacklozenge$  5MPa;  $\square$  10 MPa;  $\bullet$  15 MPa;  $\triangle$  20 MPa;  $\blacksquare$  25 MPa;  $\diamond$  30 MPa;  $\blacktriangle$  35 MPa.

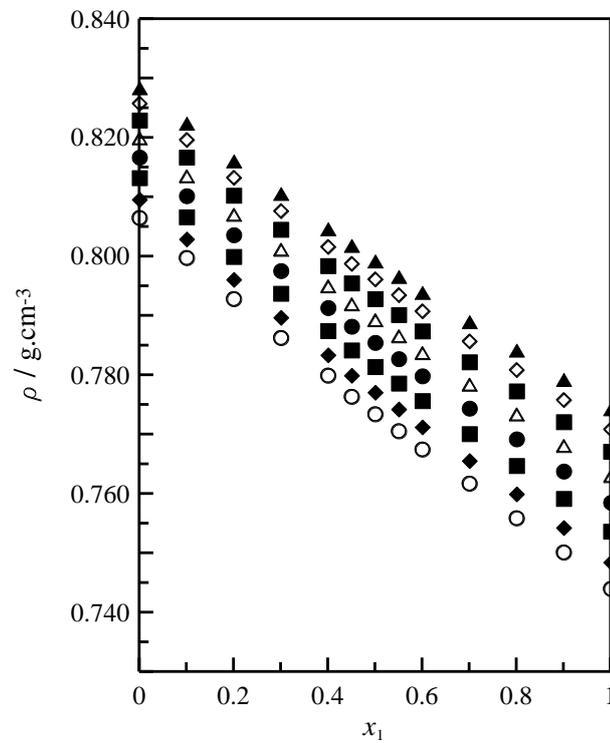


Figura 6 – Densidade em função da composição do MTBE para o sistema  $\{x_1$  MTBE +  $(1 - x_1)$  1-propanol $\}$  a diferentes pressões e  $T = 290$  K:  $\circ$  1MPa;  $\blacklozenge$  5MPa;  $\square$  10 MPa;  $\bullet$  15 MPa;  $\triangle$  20 MPa;  $\blacksquare$  25 MPa;  $\diamond$  30 MPa;  $\blacktriangle$  35 MPa.

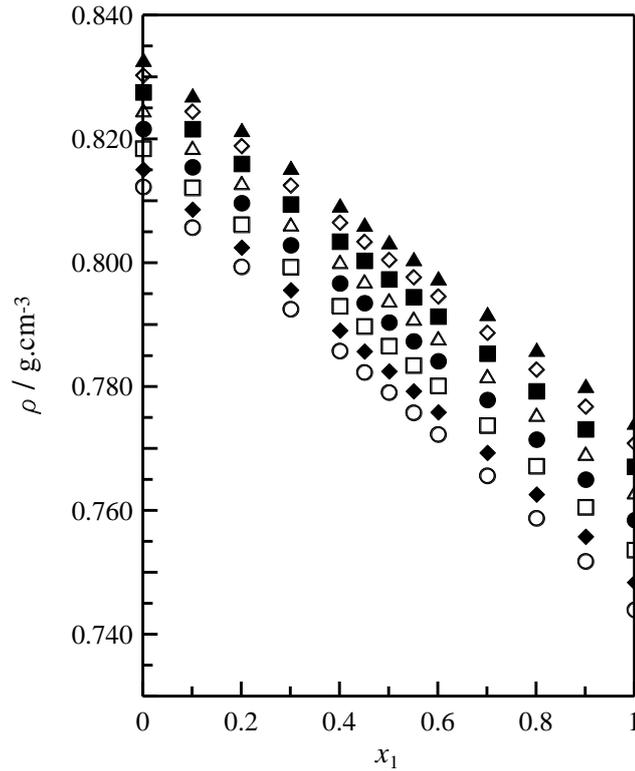


Figura 7 – Densidade em função da composição do MTBE para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-butanol}\}$  a diferentes pressões e  $T = 290 \text{ K}$ :  $\circ$  1 MPa;  $\blacklozenge$  5 MPa;  $\square$  10 MPa;  $\bullet$  15 MPa;  $\triangle$  20 MPa;  $\blacksquare$  25 MPa;  $\diamond$  30 MPa;  $\blacktriangle$  35 MPa.

As Figuras 8 a 11 mostram os valores experimentais do volume molar excesso em função da composição à diferentes pressões e a  $T = 290 \text{ K}$ . Os valores experimentais do  $V_m^E$  foram ajustados através de um polinômio do tipo Redlich-Kister. No presente estudo utilizou-se a seguinte equação:

$$V_m^E = x_2(1-x_2) \sum_{j=0}^{j=n} A_j(1-2x_2)^j \quad (6.1)$$

O desvio padrão foi determinado pela seguinte equação:

$$\sigma = \left[ \sum \{V_{(\text{expt})}^E - V_{(\text{cal})}^E\}^2 / (N - n) \right]^{1/2}, \quad (6.2)$$

onde  $N$  é o número de dados experimentais e  $n$  é o número de coeficiente do polinômio.

Os parâmetros  $A_j$ , obtidos usando o método dos mínimos quadrados, encontram-se na Tabela 5 juntamente com o desvio padrão.

Tabela 5 - Coeficientes  $A_j$  da equação (6.1) para o volume molar excesso a diferentes pressões e a  $T = 290$  K.

P / MPa	$A_0 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_1 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_2 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\sigma / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$x_1$ MTBE + (1 - $x_1$ ) Metanol				
1	-2,44263	-0,06404	-0,12337	0,0055
5	-2,34950	-0,07253	-0,18213	0,0068
10	-2,24487	-0,07325	-0,24038	0,0084
15	-2,15276	-0,06343	-0,28241	0,0094
20	-2,07256	-0,04346	-0,30891	0,0096
25	-2,00376	-0,01374	-0,32051	0,0090
30	-1,94592	0,02543	-0,31776	0,0079
35	-1,89837	0,07374	-0,30112	0,0070
$x_1$ MTBE + (1 - $x_1$ ) Etanol				
1	-2,20185	0,20301	-1,02642	0,0201
5	-2,01084	0,18375	-0,80404	0,0135
10	-1,81265	0,14767	-0,57290	0,0084
15	-1,65224	0,10174	-0,40722	0,0066
20	-1,52852	0,04549	-0,30277	0,0064
25	-1,43984	-0,02099	-0,25800	0,0072
30	-1,38891	-0,10033	-0,25962	0,0101
35	-1,28977	-0,04730	-0,12284	0,0167
$x_1$ MTBE + (1 - $x_1$ ) 1-Propanol				
1	-2,68703	0,30444	-0,61978	0,0122
5	-2,49848	0,21931	-0,49011	0,0085
10	-2,29679	0,13556	-0,37022	0,0062
15	-2,13107	0,07570	-0,29532	0,0060
20	-1,99959	0,03852	-0,26366	0,0065
25	-1,90087	0,02301	-0,27374	0,0066
30	-1,83363	0,02835	-0,32432	0,0065
35	-1,79680	0,05386	-0,41441	0,0068
$x_1$ MTBE + (1 - $x_1$ ) 1-Butanol				
1	-2,89560	0,57191	-0,85497	0,0152
5	-2,69085	0,40504	-0,65474	0,0125
10	-2,46410	0,23331	-0,46680	0,0137
15	-2,26798	0,10056	-0,34521	0,0155
20	-2,10080	0,00497	-0,28723	0,0159
25	-1,96109	-0,05505	-0,29055	0,0142
30	-1,84757	-0,08082	-0,35323	0,0107
35	-1,75914	-0,07343	-0,47368	0,0078

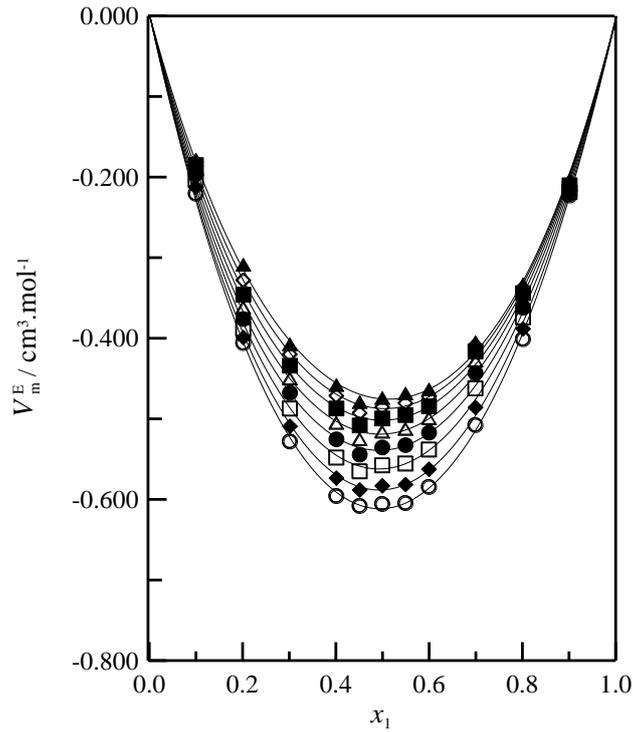


Figura 8 – Valores experimentais do  $V_m^E$  em função da fração molar do MTBE para o sistema  $\{x_1$  MTBE +  $(1 - x_1)$  metanol} à diferentes pressões e  $T = 290$  K:  $\circ$  1MPa;  $\blacklozenge$  5MPa;  $\square$  10 MPa;  $\bullet$  15 MPa;  $\triangle$  20 MPa;  $\blacksquare$  25 MPa;  $\diamond$  30 MPa;  $\blacktriangle$  35 MPa. (—) Ridlich-Kister.

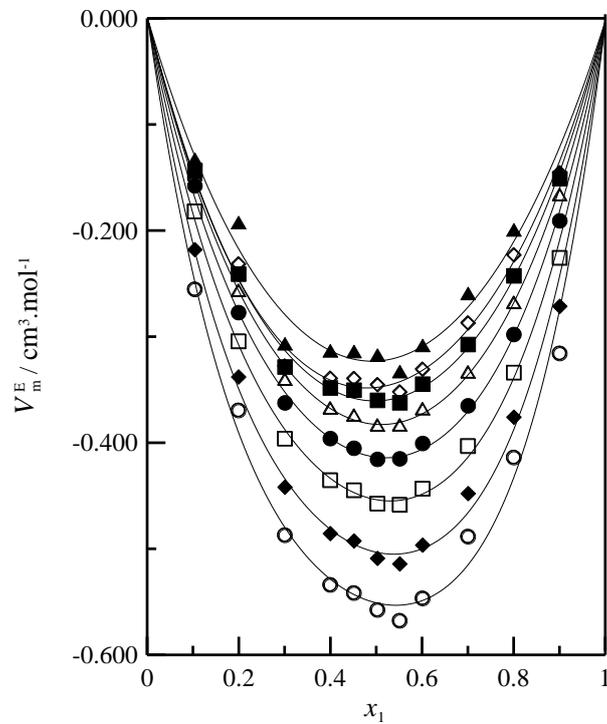


Figura 9 – Valores experimentais do  $V_m^E$  em função da fração molar do MTBE para o sistema  $\{x_1$  MTBE +  $(1 - x_1)$  etanol} à diferentes pressões e  $T = 290$  K:  $\circ$  1MPa;  $\blacklozenge$  5MPa;  $\square$  10 MPa;  $\bullet$  15 MPa;  $\triangle$  20 MPa;  $\blacksquare$  25 MPa;  $\diamond$  30 MPa;  $\blacktriangle$  35 MPa. (—) Ridlich-Kister.

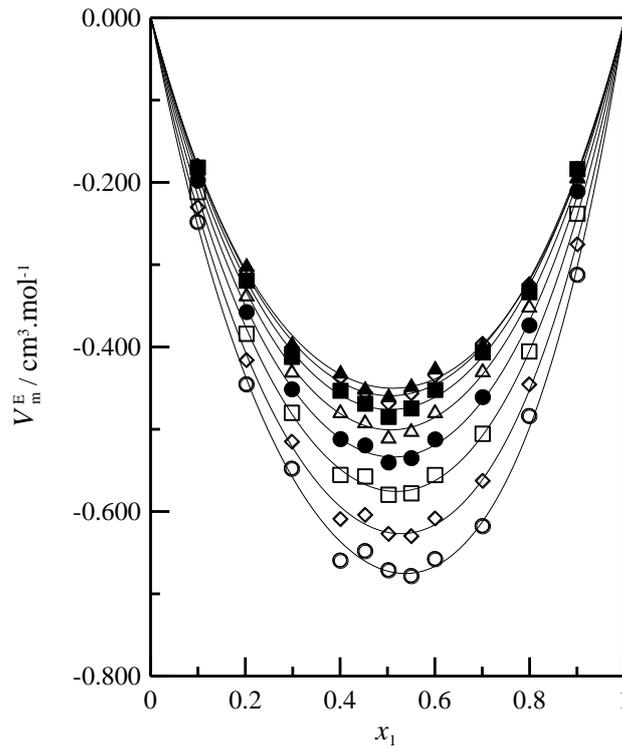


Figura 10 – Valores experimentais do  $V_m^E$  em função da fração molar do MTBE para o sistema  $\{x_1$  MTBE +  $(1 - x_1)$  1-propanol $\}$  à diferentes pressões e  $T = 290$  K:  $\circ$  1MPa;  $\blacklozenge$  5MPa;  $\square$  10 MPa;  $\bullet$  15 MPa;  $\triangle$  20 MPa;  $\blacksquare$  25 MPa;  $\diamond$  30 MPa;  $\blacktriangle$  35 MPa. (—) Ridlich-Kister.

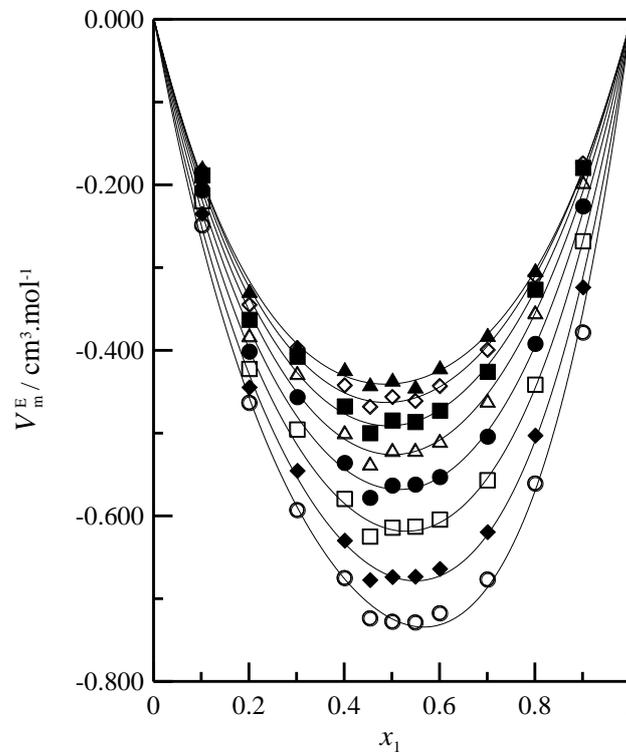


Figura 11 – Valores experimentais do  $V_m^E$  em função da fração molar do MTBE para o sistema  $\{x_1$  MTBE +  $(1 - x_1)$  1-butanol $\}$  à diferentes pressões e  $T = 290$  K:  $\circ$  1MPa;  $\blacklozenge$  5MPa;  $\square$  10 MPa;  $\bullet$  15 MPa;  $\triangle$  20 MPa;  $\blacksquare$  25 MPa;  $\diamond$  30 MPa;  $\blacktriangle$  35 MPa. (—) Ridlich-Kister.

Para todos os sistemas estudados  $V_m^E$  é negativo em toda faixa de composição. A contração do volume molar excesso obedece a seguinte seqüência: 1-butanol > 1-propanol > etanol > metanol. Para todos os sistemas,  $V_m^E$  torna-se menos negativo com o aumento da pressão.

Pode-se explicar a magnitude do volume molar em excesso  $V_m^E$  como resultado de quatro principais efeitos: (1) quebra da ordem da estrutura líquida no processo de mistura; (2) interações físicas envolvendo, principalmente, interações não específicas desfavoráveis entre os grupos; (3) efeitos estruturais provenientes das acomodações intersticiais em virtude das diferenças no volume molar e no volume livre entre as moléculas dos componentes na mistura; e (4) interações químicas ou específicas, tais como: formação de complexo e ligações de hidrogênio entre as moléculas dos componentes presentes na mistura. Os efeitos (1) e (2) contribuem para valores positivos do  $V_m^E$ , enquanto os efeitos 3 e 4 contribuem para valores negativos do  $V_m^E$ . Os valores negativos de  $V_m^E$ , do presente estudo, sugerem que os efeitos (3) e (4) são predominantes nos sistemas estudados.

Muitos autores na literatura [(CANOSA et al., 1999), (REZANOVA ; LICHTENTHALER, 2000), (LETCHER; GOVENDER, 1997), (KAMMERER et al., 2000), (ROY et al., 2005), (BERNAZZANI et al., 2001)] têm explicado o comportamento do volume molar excesso de sistemas contendo éter e alcoóis como consequência de ligações de hidrogênio e formação de complexos entre as moléculas do éter e as moléculas do álcool. Efeitos estruturais também parecem ter um papel importante no comportamento de  $V_m^E$  para esses sistemas.  $V_m^E$  diminui com o aumento da cadeia do álcool o que faz acreditar que os efeitos estruturais no estado líquido entre as diferentes moléculas podem ser o fator principal para o comportamento experimental do volume molar excesso dos sistemas estudados.

O aumento do  $V_m^E$  com o aumento da pressão pode ser entendido como uma menor acomodação das moléculas de éter e dos alcoóis quando o complexo é formado, comparado com o empacotamento das moléculas dos componentes puros. Isso levaria a uma menor redução do volume do complexo formado quando comparado com a diminuição do volume molar dos componentes puros.

Tabela 6 - Volume molar, volume parcial molar e volume parcial molar excesso à diluição infinita do MTBE nos alcoóis a diferentes pressões e a  $T = 290\text{K}$ .

$P/$ $MPa$	$V_1^o$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_1^{oo}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ Equação (3.35)	$\bar{V}_1^{oo}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ Equação (3.49)	$\bar{V}_1^{oo}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ Equação (3.51)	$\bar{V}_1^{E,oo}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ Equação (3.33)
$x_1$ MTBE + (1 - $x_1$ ) Metanol					
1	118,48	116,37	116,37	116,37	-2,498
5	117,78	115,65	115,70	115,70	-2,412
10	116,96	114,79	114,88	114,88	-2,324
15	116,21	113,97	114,10	114,10	-2,237
20	115,53	113,17	113,36	113,36	-2,151
24	114,91	112,42	112,65	112,65	-2,077
30	114,35	111,70	111,98	111,98	-2,008
35	113,85	111,01	111,34	111,34	-1,940
$x_1$ MTBE + (1 - $x_1$ ) Etanol					
1	118,48	115,05	115,63	115,63	-2,852
5	117,78	114,78	115,37	115,37	-2,408
10	116,96	114,43	114,97	114,97	-1,991
15	116,21	114,05	114,51	114,51	-1,702
20	115,53	113,65	113,97	113,97	-1,558
24	114,91	113,23	113,38	113,38	-1,527
30	114,35	112,80	112,71	112,71	-1,638
35	113,85	112,48	112,49	112,49	-1,358
$x_1$ MTBE + (1 - $x_1$ ) 1-Propanol					
1	118,48	114,87	115,62	115,62	-2,862
5	117,78	114,57	115,13	115,13	-2,648
10	116,96	114,16	114,54	114,54	-2,421
15	116,21	113,71	113,96	113,96	-2,252
20	115,53	113,23	113,40	113,40	-2,128
24	114,91	112,71	112,85	112,85	-2,057
30	114,35	112,16	112,31	112,31	-2,038
35	113,85	111,58	111,79	111,79	-2,058
$x_1$ MTBE + (1 - $x_1$ ) 1-Butanol					
1	118,48	114,16	115,74	115,74	-2,742
5	117,78	114,03	115,15	115,15	-2,628
10	116,96	113,80	114,46	114,46	-2,501
15	116,21	113,50	113,83	113,83	-2,382
20	115,53	113,14	113,25	113,25	-2,278
24	114,91	112,71	112,72	112,72	-2,187
30	114,35	112,23	112,25	112,25	-2,098
35	113,85	111,69	111,82	111,82	-2,028

Tabela 7 - Volume molar, volume parcial molar e volume parcial molar excesso à diluição infinita dos alcoóis no MTBE à diferentes pressões e a  $T = 290\text{K}$ .

$P/\text{MPa}$	$V_2^o$	$\bar{V}_2^{oo}$	$\bar{V}_2^{oo}$	$\bar{V}_2^{oo}$	$\bar{V}_2^{E,oo}$
	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$				
		Equação (3.36)	Equação (3.50)	Equação (3.52)	Equação (3.34)
$x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ Metanol}$					
1	40,48	37,85	37,76	37,76	-2,716
5	40,26	37,66	37,76	37,76	-2,503
10	40,00	37,44	37,50	37,50	-2,498
15	39,75	37,25	37,26	37,26	-2,486
20	39,50	37,08	37,04	37,04	-2,465
24	39,27	36,93	36,84	36,84	-2,436
30	39,05	36,81	36,65	36,65	-2,400
35	38,83	36,71	36,48	36,48	-2,357
$x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ Etanol}$					
1	58,17	55,14	54,38	54,38	-3,786
5	57,91	55,28	54,69	54,69	-3,223
10	57,60	55,37	54,96	54,96	-2,647
15	57,32	55,36	55,12	55,12	-2,208
20	57,07	55,28	55,17	55,17	-1,900
24	56,83	55,11	55,11	55,11	-1,718
30	56,62	54,87	54,96	54,96	-1,658
35	56,39	54,93	54,74	54,74	-1,644
$x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-Propanol}$					
1	74,52	71,52	70,94	70,94	-3,579
5	74,24	71,47	71,09	71,09	-3,143
10	73,90	71,37	71,19	71,19	-2,708
15	73,59	71,24	71,20	71,20	-2,390
20	73,30	71,07	71,12	71,12	-2,183
24	73,03	70,88	70,95	70,95	-2,083
30	72,78	70,65	70,69	70,69	-2,086
35	72,55	70,39	70,36	70,36	-2,191
$x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-Butanol}$					
1	91,25	88,07	86,78	86,78	-4,469
5	90,93	87,99	87,16	87,16	-3,770
10	90,56	87,86	87,49	87,49	-3,065
15	90,21	87,69	87,67	87,67	-2,537
20	89,87	87,49	87,69	87,69	-2,178
24	89,56	87,25	87,58	87,58	-1,982
30	89,27	86,98	87,32	87,32	-1,942
35	88,99	86,69	86,94	86,94	-2,054

As Tabelas 6 e 7 mostram que os valores dos volumes parciais molares à diluição infinita são menores do que os volumes molares dos componentes puros. As Tabelas A1 – A36 mostram que os valores dos volumes parciais molares excesso, em função da fração molar do MTBE, são negativos. Valores negativos do  $\bar{V}_i^E$  podem ser indícios da predominância de efeitos químicos ou efeitos estruturais nos sistemas.

Os dados do  $V_m^E$  a  $p = 0,1$  MPa foram usados para testar a aplicabilidade da Teoria Prigogine-Flory-Patterson. A Tabela 8 mostra os valores dos parâmetros dos componentes puros utilizados na teoria PFP.

Tabela 8 - Parâmetros dos componentes puros na temperatura de 290 K: pressão característica,  $P^*$ ; volume molar,  $V$ ; volume característico,  $V^*$ ; coeficiente de expansão térmica,  $\alpha$ ; compressibilidade isotérmica,  $\kappa$ ; relação área/volume,  $S$ .

Componente	$P^{*a}$ (J · cm <sup>-3</sup> )	$V^a$ (cm <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup> )	$V^{*a}$ (cm <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup> )	$\alpha^a$ (x10 <sup>4</sup> K <sup>-1</sup> )	$\kappa^a$ (x10 <sup>4</sup> MPa <sup>-1</sup> )	$S^a$ (nm <sup>-1</sup> )
MTBE	550,0	119,0	89,10	14,75	14,45	14,71
Metanol	424,8	40,2	32,00	11,80	12,10	16,49
Etanol	428,5	58,2	46,75	11,20	11,05	15,22
1-Propanol	436,8	74,58	60,79	10,20	9,55	14,90
1-Butanol	454,14	91,26	75,58	9,24	9,34	14,56

<sup>a</sup>Estimado de [Hoga H.E.].

A Tabela 9 apresenta valores do parâmetro de Flory,  $\chi_{12}$ , os quais foram obtidos correlacionando os dados experimentais do  $V_m^E$  com a teoria. Ela também apresenta as três contribuições da teoria na composição equimolar,  $x=0,5$ . À luz do modelo, é possível observar que as três contribuições são importantes para a teoria descrever os resultados experimentais.

Tabela 9- Parâmetro de Flory,  $\chi_{12}$ , e as três contribuições da Teoria PFP para todos os sistemas estudados na fração molar de 0,5, a  $T = 290K$  e  $p = 0,1$  MPa.

SISTEMAS	Parâmetro de Flory/ J.cm <sup>-3</sup>	Contribuição Interacional	Volume livre	Contribuição $P^*$
MTBE + metanol	-6,507	-0,687	-0,182	0,226
MTBE + etanol	-5,783	-0,706	-0,325	0,333
MTBE +1-propanol	-5,547	-0,578	-0,571	0,441
MTBE + 1-butanol	-7,564	-0,521	-0,924	0,496

As Figuras 12 a 15 mostram os valores experimentais do  $V_m^E$  e aqueles obtidos pela teoria, como função da fração molar do éter, para os sistemas MTBE + alcoóis a  $p = 0,1$  MPa e  $T = 290$  K. A contribuição  $P^*$  é positiva enquanto as outras duas são negativas para todos os sistemas estudados. O resultados mostram que a Teoria PFP é capaz de descrever os valores do  $V_m^E$  para os sistemas estudados usando apenas um único parâmetro ajustável, embora desvios consideráveis entre a teoria e os dados experimentais tenham ocorrido. Isso não deve ser uma surpresa tendo em vista que a teoria não contempla todos os fenômenos existentes nos sistemas estudados. Um exemplo é a ausência de um termo que leve em consideração as possíveis interações químicas presentes nos sistemas.

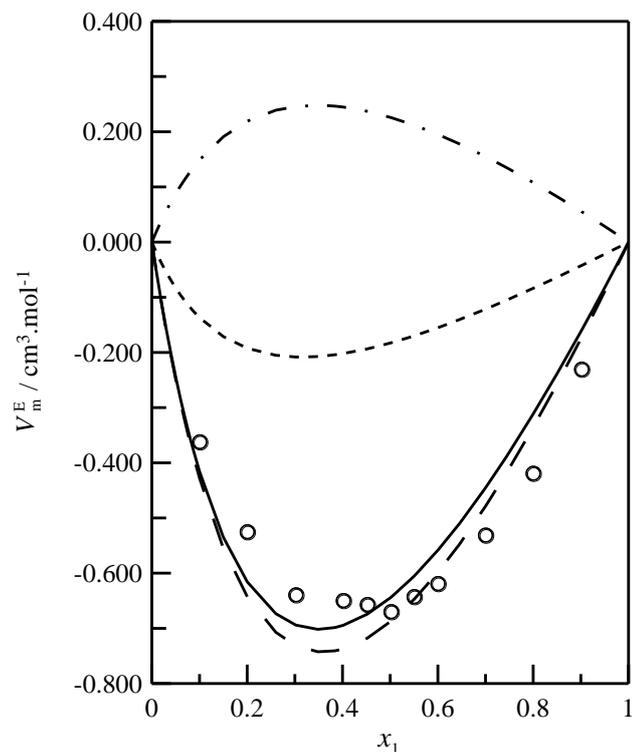


Figura 12 – Valores de  $V_m^E$ , em função da fração molar do MTBE, à temperatura de 290 K para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ metanol}\}$ . (O) Experimental; (— —) Contribuição interacional; (- - -) Contribuição Volume livre; (— · —) Contribuição Pressão e (——) Teoria PFP.

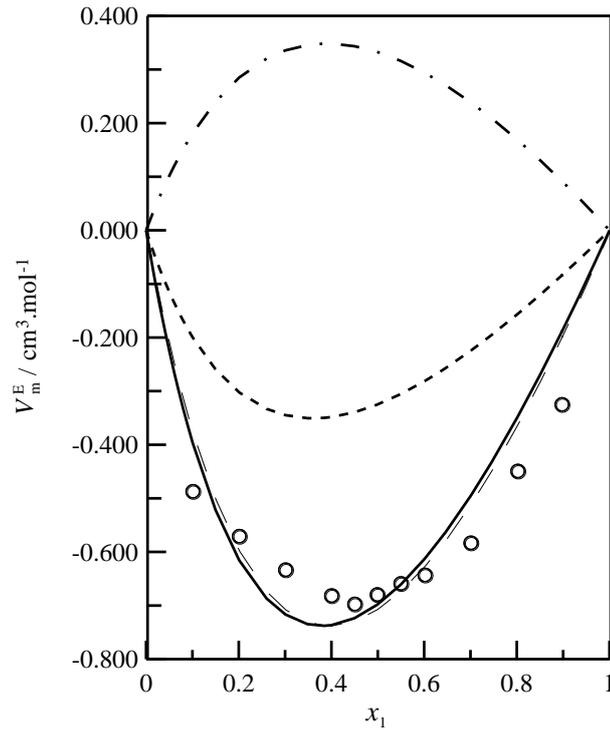


Figura 13 – Valores de  $V_m^E$ , em função da fração molar do MTBE, à temperatura de 290 K para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ . (O) Experimental; (—) Contribuição interacional; (- - -) Contribuição Volume livre; (-·-) Contribuição Pressão e (—) Teoria PFP.

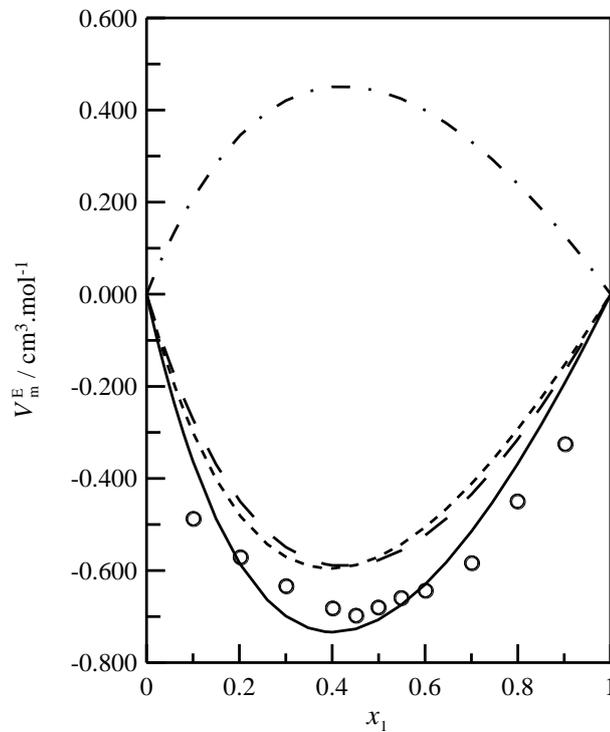


Figura 14 – Valores de  $V_m^E$ , em função da fração molar do MTBE, à temperatura de 290 K para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-propanol}\}$ . (O) Experimental; (—) Contribuição interacional; (- - -) Contribuição Volume livre; (-·-) Contribuição Pressão e (—) Teoria PFP.

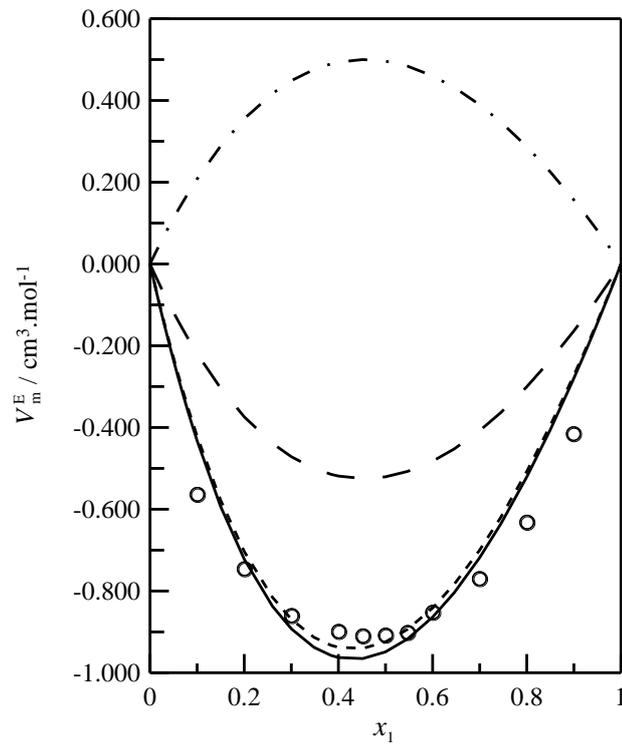


Figura 15 – Valores de  $V_m^E$ , em função da fração molar do MTBE, à temperatura de 290 K para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-butanol}\}$ . (O) Experimental; (—) Contribuição interacional; (- - -) Contribuição Volume livre; (— · —) Contribuição Pressão e (—) Teoria PFP.

## 7 CONCLUSÃO

A metodologia desenvolvida para obtenção de medidas de densidade a altas pressões, através da determinação do período de oscilação mostrou-se válida e confiável.

Baseado em estudos encontrados na literatura e no comportamento negativo do volume molar excesso, é possível sugerir que os efeitos químicos e estruturais devem ser predominantes em todos os sistemas estudados neste trabalho. Os valores dos volumes parciais molares e parciais molares excesso à diluição infinita reforçam essa hipótese.

A teoria PFP mostrou que a contribuição interacional é realmente predominante para os sistemas (MTBE+metanol) e (MTBE+etanol). Para o sistema (MTBE+1-propanol), as contribuições interacional e do volume livre são praticamente iguais, sendo a contribuição do volume livre a mais significativa para o sistema (MTBE+1-butanol).

Para trabalhos futuros sugere-se fazer um estudo a altas pressões e a diferentes temperaturas para os mesmos sistemas estudados, uma vez que essa lacuna encontra-se aberta na literatura.

## REFERÊNCIAS

- ABDULAGATOV, I. M et al. High-pressure densities and derived volumetric properties(excess and partial molar volumes, vapor-pressures) of binary methanol+ ethanol mixtures. **Thermochimica Acta**, v.476, p.51-62, 2008.
- \_\_\_\_\_. ; AZIZOV,N.D. Densities and apparent molar volumes of aqueous LiI solutions at temperatures from 296 to 600 K and at pressures up to 30 MPa. **J. Chem. Thermodynamics**, v.36, p.829-843, 2004.
- \_\_\_\_\_. ; SAFAROV. J. T. High-pressure densities and derived volumetric properties (excess, apparent, and partial molar volumes) of binary mixtures of {methanol (1) + [BMIM][BF<sub>4</sub>] (2)}. **J. Chem. Thermodynamics**, v.40, p.1386-1401, 2008.
- \_\_\_\_\_. ; \_\_\_\_\_. Experimental densities and derived thermodynamic properties of liquid propan-1-ol at temperatures from 298 to 423K and at pressures up to 40MPa. **Fluid Phase Equilibria**, v.268, p.21-33, 2008.
- ACREE, W. E. **Thermodynamics Properties of Nonelectrolyte Solutions**: Academic Press, 1984.
- BERNAZZANI, L. et al. Volumetric properties of (an organic compound + di-n-butyl ether) at T = 298.15 K. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 33, p. 629-641. 2001.
- BONDI, A., van der Waals volumes and Radii. **The Journal of Physical Chemistry**, v.68, p.441-452, 1964.
- BONED, C. ; BAYLAUCQ, A. ; BAZILE, J.P. Liquid density of 1-pentanol at pressures up to 140MPa and from 293.15 to 403.15K . **Fluid Phase Equilibria**, v.270, p.68-74, 2008.
- CANOSA, J. ; RODRIGUEZ, A.; TOJO, J. Binary mixture properties of diethyl ether with alcohols and alkanes from 288.15 K to 298.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 156, p. 57-71. 1999.
- CENDÓN, J. et al. High pressure densities of the binary mixture Methyl Nonafluorobutyl Ether + Hexane, **Journal of Chemical Engineering Data**. v.49, p.1368-1372, 2004.
- \_\_\_\_\_. Experimental(P,V,T,x) data for the mixture Ethyl Nonafluorobutyl Ether + n-Hexane, **Journal of Chemical Engineering Data**. v.51, p.577-581, 2006.
- CIBULKA, I. ; HNEĎKOVSKY´. L. ; ŠEDLBAUER. J.; Partial molar volumes of organic solutes in water. XX. Glycine(aq) and L-alanine(aq) at temperatures (298 to 443) K and at pressures up to 30 MPa. **J. Chem. Thermodynamics**, v.42, p.198-207, 2010.
- \_\_\_\_\_.; Partial molar volumes of organic solutes in water. XXII. Cyclic ethers at temperatures (298 to 573) K and pressures up to 30 MPa, **J. Chem. Thermodynamics**. v.42, p.502-512, 2010.
- DEMIRIZ A.M. **p,v,T –Messungen an ausgewählten Methanderivaten**. 1987. Tese de Doutorado – Ruhr-Universität Bochum.

EGOROV, G.E. ; KOLKER, A.M. Effect of pressure and temperatures on volume properties of water-N,N-dimethylformamide mixtures. **Journal of Molecular Liquids**, v.106, p.239-248, 2003.

FANDIÑO. G et al. Temperature and pressure dependences of volumetric properties of two poly(propylene glycol) dimethyl ether lubricants. **J. Chem. Thermodynamics**, v.42, p.84-89, 2010.

FLORY, P.J. Statistical thermodynamics of liquid mixtures. **J. Am. Chemical Society**. v.87, p.1833-1838, 1964

\_\_\_\_\_. ; ORWOLL, R.A. ; VRIJ, A. Statistical thermodynamics of chain molecules liquids . **J. Am. Chemical Society**. v.86, p.3515-3520, 1964.

GARCÍA-MIAJA. G ; TRONCOSO. J. ; ROMANÍ. L. Excess properties for binary systems ionic liquid + ethanol: Experimental results and theoretical description using the ERAS model . **Fluid Phase Equilibria**, v.274, p.59-67, 2008.

GUGGENHEIM, E. A. Thermodynamics an advanced treatment for chemists and physicists. **Editora North-Holland Publishing Co.** – Amsterdam. (1967).

HOFMAN. T. Densities, excess volumes, isobaric expansivity, and isothermal compressibility of the (1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate + methanol) system at temperatures (283.15 to 333.15) K and pressures from (0.1 to 35) MPa. **J. Chem. Thermodynamics**, v.40, p.580-591, 2008.

HOGA, H.E. **Propriedade volumétricas e viscosimétricas de soluções líquidas binárias contendo metil terc-butil éter (MTBE) + alcoóis: Estudo experimental e modelagem**. 2010. 116f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica - Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo.

\_\_\_\_\_. ; TÔRRES, R.B. Volumetric and viscometric properties of binary mixtures of methyl *tert*-butyl ether (MTBE) + alcohol at several temperatures and  $p = 0.1$  MPa: Experimental results and application of the ERAS Model. **J. Chem. Thermodynamics**, Doi:10.1016/j.jct.2011.02.018.

KAMMERER, K. et al. Thermodynamic excess properties and vapor–liquid equilibria of binary and ternary mixtures containing methanol, tert-amyl methyl ether and an alkane, **Fluid Phase Equilibria**, v. 167, p. 223-241, 2000.

LEE. M. (Pressure + volume + temperature) properties for binary oligomeric solutions of poly(ethylene glycol mono-4-octylphenyl ether) with 1-octanol or acetophenone at pressures up to 50 MPa, **J. Chem. Thermodynamics**, v.41, p.1178-1185, 2009.

LETCHER, T.M. ; GOVENDER, P.U. The excess molar volumes of (an alkanol + a branched chain ether) at the temperature 298.15 K and the application of the ERAS model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 140, p. 207-220, 1997.

MARÁVKOVÁ, L. ; AIM, K. ; LINEK, J. Excess molar volume of (heptane +1-chloropentane) at elevated temperatures and high pressures. **J. Chem. Thermodynamics**, v.34, p.1377-1386, 2002.

\_\_\_\_\_.; LINEK, J. Excess molar volume of (octane +1-chloropentane) at temperatures between 298.15K and 328.15K and at pressures up to 40 MPa. **J. Chem. Thermodynamics**, v.35, p.1119-1127, 2003.

\_\_\_\_\_.; \_\_\_\_\_. ; WAGNER, Z. (P, Vm, T) measurements of (toluene + propiophenone) at temperatures from 298.15K and 328.15K and at pressures up to 40 MPa. **J. Chem. Thermodynamics**, v.37, p.658-666, 2005.

\_\_\_\_\_.; \_\_\_\_\_. ; \_\_\_\_\_. (P, Vm, T) measurements of (octane + 1-clorohexano) at temperatures from 298.15K and 328.15K and at pressures up to 40 MPa. **J. Chem. Thermodynamics**, v.38, p.861-870, 2006.

\_\_\_\_\_.; \_\_\_\_\_. ; \_\_\_\_\_. Z. (P, Vm, T) measurements of (cyclohexane + nonane) at temperatures from 298.15K and 328.15K and at pressures up to 40 MPa. **J. Chem. Thermodynamics**, v.39, p.1637-1648, 2007.

\_\_\_\_\_.; \_\_\_\_\_. ; \_\_\_\_\_. Z. (P, Vm, T) measurements of (octane + Benzene) at temperatures from 298.15K and 328.15K and at pressures up to 40 MPa. **J. Chem. Thermodynamics**, v.40, p.607-617, 2008.

MULLER, S et al. Thermodynamic properties of saturated and compressed liquid n-pentane. **J. Chem. Thermodynamics**, v.17, p.283-294, 1985.

MIYAKE, Y et al. High pressure (up to 40 MPa) density and derivative properties of some (pentyl-, hexyl-, and heptyl-) amines between (293,15 and 353,15) K. **J. Chem. Thermodynamics**, v.40, p.836-845, 2008.

PATTERSON, D. ; DELMAS, G. Corresponding states theories and liquids models. **Disc. Faraday Society**, v.49, p.98-105, 1970.

PIÑEIRO, M.M. et al. Determination of high-pressure liquid density for n-perfluorohexane and n-perfluorononane. **Fluid Phase Equilibria**, v.220, p.127-136, 2004.

PRIGOGINE, I.; TRAPPENIERS, N.; MATHOT, V. Statistical thermodynamics of r-mres and r-mer solutions. **Discussion Faraday Society**. v.15, p.93-107, 1953.

REZANOVA, E. N. ; LICHTENTHALER, R. N. Excess properties of binary mixtures of an alkanol or an alkane with butyl-vinyl ether or iso-butyl-vinyl ether. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 32, p. 517-528, 2000.

RODRIGUEZ, A et al. Viscosities of dimethyl carbonate with alcohols at several temperatures UNIFAC-VISCO interaction parameters (-OCOO-/alcohol). **Fluid Phase Equilibria**, v. 216, p. 167-174, 2004.

RODRIGUEZ-ANTÓN, L. M. et al. Volumetric properties at high pressure of waste oil methyl Ester compared with diesel oil. **Fuel**, v.87, p. 1934-1940, 2008.

ROY, M. N. ; SINHA, A. ; SINHA, B. Excess Molar Volumes, Viscosity Deviations and Isentropic Compressibility of Binary Mixtures Containing 1,3-Dioxolane and Monoalcohols at 303.15K. **Journal of Solution Chemistry**, v. 34, p. 1311-1325, 2005.

SCATCHARD, G. ; RAYMOND, C. L. Vapor-Liquid Equilibrium. II. Chloroform - Ethanol Mixtures at 35, 45 and 55° C. **J. Am. Chemical Society**, v. 60 p. 1278 – 1287, 1938.

\_\_\_\_\_. "Change of volume on mixing and the equations for non-electrolyte mixtures". **Transactions of the Faraday Society**. v. 33, p. 160 – 166, 1937.

\_\_\_\_\_. "Equilibria in Non electrolyte solutions in relation to the vapor pressures and densities of the components". **Chemical Reviews**. v. 8, p. 321, 1931.

SCATCHARD, G ; HAMER, W. J. The application of Equation for the chemical potentials to partially miscible solutions. **J. Am. Chemical Society**. v. 57, p. 1805-1820, 1935.

SCHNEIDER, G.M. High Pressure Investigations on Fluid System – A Challenge to Experiment, Theory and Application. **Pure Applied Chemistry**. v.63, p.1313-1326, 1991.

STRINGARI, P. et al. Density measurements of liquid 2-propanol at temperatures between(280 and 393) K and at pressures up to 10 MPa, **J. Chem. Thermodynamics**. v.41, p.683-688, 2008.

TÔRRES, R. B. ; PINA, C.G. ; FRANCESCONI, A.Z. Application of the Prigogine-Flory-Patterson Theory to Excess Molar Volume of Binary Mixtures of Acetonitrile with 1-Alkanols. **Journal of Molecular Liquids**. v. 107, n. 1-3, p. 127-139, 2003.

\_\_\_\_\_. ; FRANCESCONI, A. Z. Modeling of Excess Molar Volumes of Binary Mixtures of Acetonitrile with Amines using the Prigogine-Flory-Patterson Theory. **Journal of Molecular Liquids**. v. 103, p. 99-110, 2003.

\_\_\_\_\_. ; ORTOLAN, M. I. ; VOLPE, P. L.O. Volumetric Properties of Binary Mixtures of Ethers and Acetonitrile: Experimental Results and Application of the Prigogine-Flory-Patterson Theory. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 40, p. 442-459, 2008.

\_\_\_\_\_. ; FRANCESCONI, A.Z. ; VOLPE, P.L.O. Thermodynamics of Binary Liquid Mixtures: Application of the Prigogine-Flory-Patterson Theory to Excess Molar Volumes of Acetonitrile + 1-Alkanols Systems. **Journal of Molecular Liquids**, v. 110, p. 81-85, 2004.

\_\_\_\_\_.; \_\_\_\_\_. ; \_\_\_\_\_. Volumetric Properties of Binary Mixtures of Acetonitrile and Chloroalkanes at 25 oC and Atmospheric Pressure. **Journal of Solution Chemistry**, v. 32, n. 5, p. 417-434, 2003.

WATSON, G. et al. Volumetric and derivative properties under pressure for the system 1-propanol + toluene: A discussion of PC-SAFT and SAFT-VR. **Fluid Phase Equilibria**, v.247, p.121-134, 2006.

YEO, S.; KIRAN, E. High-pressure density and viscosity of polystyrene solutions in methylcyclohexane. **Journal of Supercritical Fluids**, v.15, p.261-272, 1999.

ZÉBERG-MKKELSEN, C. K. et al. Density measurements under pressure for the binary system (ethanol + methylcyclohexane). **J. Chem. Thermodynamics**, v.37, p.1294-1304, 2005.

\_\_\_\_\_. Volumetric properties under pressure for the binary system ethanol + toluene. **Fluid Phase Equilibria**, v.235, p.139-151, 2005.

ZUNIGA-MORENO. A., Compressed liquid densities and excess molar volumes for (CO<sub>2</sub> +1-pentanol) binary system at temperatures from 313 to 363 K and pressures up to 25 MPa. **J. Chem. Thermodynamics**, v.40, p.180-192, 2008.

**APÊNDICE A – Tabelas de Dados**

Tabela A1 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ metanol}\}$  a  $T = 290 \text{ K}$  e  $p = 0,1 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 0,1 \text{ MPa}$								
0,0985	0,78196	-0,327	116,08	40,24	115,31	40,27	-3,508	-0,130
0,2001	0,77470	-0,524	116,78	39,95	116,87	40,01	-1,945	-0,398
0,3000	0,76841	-0,645	117,26	39,68	117,73	39,73	-1,093	-0,677
0,3998	0,76323	-0,741	117,55	39,37	118,11	39,53	-0,709	-0,880
0,4498	0,76084	-0,769	117,70	39,20	118,21	39,45	-0,613	-0,951
0,4982	0,75878	-0,800	117,80	39,01	118,27	39,40	-0,553	-1,006
0,5479	0,75649	-0,792	117,96	38,85	118,31	39,35	-0,512	-1,051
0,5983	0,75443	-0,789	118,09	38,63	118,35	39,30	-0,475	-1,101
0,6979	0,75090	-0,787	118,28	37,99	118,44	39,12	-0,380	-1,281
0,8000	0,74709	-0,681	118,56	37,19	118,58	38,69	-0,240	-1,715
0,8998	0,74356	-0,527	118,83	35,33	118,74	37,75	-0,081	-2,660

Tabela A2 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ metanol}\}$  a  $T = 290 \text{ K}$  e  $p = 1 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 1 \text{ MPa}$								
0,0985	0,78301	-0,220	116,63	40,23	116,89	40,45	-1,978	-0,027
0,2001	0,77600	-0,405	116,84	39,97	117,32	40,37	-1,545	-0,103
0,3000	0,77006	-0,527	117,11	39,72	117,69	40,25	-1,177	-0,227
0,3998	0,76483	-0,595	117,38	39,48	117,99	40,09	-0,876	-0,390
0,4498	0,76240	-0,607	117,52	39,37	118,12	39,99	-0,743	-0,489
0,4982	0,76013	-0,605	117,65	39,27	118,25	39,88	-0,622	-0,599
0,5479	0,75803	-0,604	117,77	39,14	118,35	39,76	-0,515	-0,718
0,5983	0,75594	-0,584	117,89	39,02	118,45	39,62	-0,415	-0,854
0,6979	0,75201	-0,507	118,14	38,80	118,62	39,30	-0,244	-1,171
0,8000	0,74841	-0,400	118,37	38,47	118,75	38,91	-0,115	-1,561
0,8998	0,74490	-0,222	118,62	38,26	118,84	38,43	-0,030	-2,050

Tabela A3 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ metanol}\}$  a  $T = 290\text{K}$  e  $p = 5 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 5 \text{ MPa}$								
0,0985	0,78728	-0,212	115,96	40,03	116,20	40,23	-1,914	-0,028
0,2001	0,78043	-0,398	116,12	39,76	116,63	40,16	-1,480	-0,104
0,3000	0,77443	-0,508	116,42	39,53	116,99	40,04	-1,123	-0,224
0,3998	0,76925	-0,573	116,68	39,31	117,27	39,88	-0,839	-0,378
0,4498	0,76687	-0,588	116,81	39,19	117,40	39,79	-0,714	-0,471
0,4982	0,76461	-0,582	116,94	39,10	117,51	39,69	-0,602	-0,573
0,5479	0,76253	-0,581	117,05	38,98	117,61	39,58	-0,501	-0,684
0,5983	0,76046	-0,562	117,17	38,86	117,71	39,45	-0,407	-0,812
0,6979	0,75656	-0,485	117,42	38,66	117,87	39,15	-0,244	-1,115
0,8000	0,75306	-0,388	117,63	38,32	118,00	38,76	-0,117	-1,498
0,8998	0,74963	-0,220	117,87	38,06	118,08	38,27	-0,031	-1,994

Tabela A4 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ metanol}\}$  a  $T = 290\text{K}$  e  $p = 10 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 10 \text{ MPa}$								
0,0985	0,79254	-0,203	115,14	39,77	115,36	39,97	-1,844	-0,029
0,2001	0,78582	-0,388	115,27	39,51	115,80	39,89	-1,409	-0,105
0,3000	0,77979	-0,487	115,58	39,30	116,14	39,78	-1,063	-0,221
0,3998	0,77466	-0,547	115,83	39,09	116,41	39,63	-0,796	-0,366
0,4498	0,77235	-0,565	115,95	38,97	116,52	39,55	-0,680	-0,452
0,4982	0,77009	-0,557	116,09	38,89	116,63	39,45	-0,576	-0,547
0,5479	0,76803	-0,555	116,19	38,77	116,72	39,35	-0,483	-0,649
0,5983	0,76600	-0,537	116,31	38,66	116,81	39,23	-0,395	-0,769
0,6979	0,76215	-0,462	116,54	38,47	116,96	38,94	-0,242	-1,055
0,8000	0,75874	-0,373	116,74	38,13	117,09	38,57	-0,118	-1,427
0,8998	0,75540	-0,218	116,96	37,83	117,17	38,07	-0,032	-1,925

Tabela A5 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ metanol}\}$  a  $T = 290\text{K}$  e  $p = 15 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 15 \text{ MPa}$								
0,0985	0,79767	-0,196	114,35	39,53	114,55	39,72	-1,785	-0,030
0,2001	0,79103	-0,375	114,46	39,28	114,99	39,64	-1,348	-0,106
0,3000	0,78501	-0,467	114,78	39,08	115,33	39,53	-1,011	-0,219
0,3998	0,77992	-0,525	115,03	38,87	115,58	39,39	-0,756	-0,356
0,4498	0,77767	-0,544	115,13	38,76	115,69	39,31	-0,648	-0,437
0,4982	0,77542	-0,535	115,26	38,68	115,79	39,22	-0,551	-0,526
0,5479	0,77338	-0,532	115,37	38,57	115,87	39,13	-0,464	-0,622
0,5983	0,77139	-0,516	115,47	38,46	115,96	39,01	-0,382	-0,733
0,6979	0,76759	-0,442	115,70	38,28	116,10	38,74	-0,237	-1,004
0,8000	0,76425	-0,361	115,89	37,94	116,22	38,38	-0,118	-1,364
0,8998	0,76099	-0,215	116,10	37,60	116,31	37,89	-0,032	-1,856

Tabela A6 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ metanol}\}$  a  $T = 290\text{K}$  e  $p = 20 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 20 \text{ MPa}$								
0,0985	0,80268	-0,189	113,59	39,29	113,77	39,47	-1,736	-0,031
0,2001	0,79606	-0,361	113,71	39,05	114,21	39,40	-1,297	-0,107
0,3000	0,79009	-0,449	114,01	38,86	114,55	39,29	-0,966	-0,218
0,3998	0,78505	-0,504	114,25	38,66	114,79	39,15	-0,721	-0,350
0,4498	0,78284	-0,525	114,34	38,55	114,89	39,08	-0,618	-0,427
0,4982	0,78061	-0,515	114,48	38,48	114,99	38,99	-0,526	-0,511
0,5479	0,77859	-0,512	114,58	38,37	115,07	38,90	-0,444	-0,601
0,5983	0,77663	-0,499	114,68	38,26	115,14	38,80	-0,367	-0,706
0,6979	0,77288	-0,427	114,90	38,09	115,28	38,54	-0,229	-0,963
0,8000	0,76960	-0,351	115,07	37,75	115,40	38,20	-0,115	-1,308
0,8998	0,76640	-0,212	115,27	37,39	115,48	37,72	-0,032	-1,789

Tabela A7 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ metanol}\}$  a  $T = 290\text{K}$  e  $p = 25 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 25 \text{ MPa}$								
0,0985	0,80755	-0,184	112,85	39,07	113,03	39,24	-1,698	-0,031
0,2001	0,80088	-0,345	113,00	38,84	113,47	39,16	-1,256	-0,108
0,3000	0,79500	-0,433	113,28	38,65	113,80	39,05	-0,927	-0,218
0,3998	0,79001	-0,486	113,51	38,46	114,04	38,93	-0,688	-0,347
0,4498	0,78783	-0,507	113,60	38,35	114,14	38,85	-0,589	-0,421
0,4982	0,78563	-0,499	113,73	38,28	114,23	38,77	-0,501	-0,501
0,5479	0,78362	-0,495	113,82	38,18	114,30	38,68	-0,424	-0,587
0,5983	0,78170	-0,484	113,92	38,07	114,38	38,59	-0,350	-0,686
0,6979	0,77800	-0,416	114,13	37,90	114,51	38,34	-0,220	-0,930
0,8000	0,77476	-0,343	114,30	37,56	114,62	38,01	-0,111	-1,259
0,8998	0,77160	-0,209	114,49	37,18	114,70	37,55	-0,031	-1,721

Tabela A8 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ metanol}\}$  a  $T = 290\text{K}$  e  $p = 30 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						

$p = 30 \text{ MPa}$

0,0985	0,81225	-0,180	112,16	38,85	112,32	39,02	-1,670	-0,031
0,2001	0,80546	-0,327	112,35	38,64	112,76	38,94	-1,224	-0,109
0,3000	0,79973	-0,419	112,59	38,45	113,09	38,83	-0,895	-0,218
0,3998	0,79477	-0,471	112,81	38,27	113,33	38,70	-0,660	-0,346
0,4498	0,79262	-0,492	112,89	38,16	113,43	38,63	-0,562	-0,418
0,4982	0,79045	-0,485	113,01	38,08	113,51	38,55	-0,477	-0,496
0,5479	0,78845	-0,480	113,11	37,99	113,59	38,47	-0,402	-0,579
0,5983	0,78657	-0,472	113,20	37,88	113,66	38,38	-0,332	-0,674
0,6979	0,78292	-0,408	113,40	37,70	113,78	38,14	-0,208	-0,906
0,8000	0,77970	-0,337	113,57	37,37	113,88	37,83	-0,105	-1,217
0,8998	0,77657	-0,206	113,76	36,99	113,96	37,40	-0,029	-1,654

Tabela A9 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ metanol}\}$  a  $T = 290\text{K}$  e  $p = 35 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 35 \text{ MPa}$								
0,0985	0,81686	-0,178	111,48	38,64	111,63	38,80	-1,650	-0,032
0,2001	0,80990	-0,308	111,74	38,45	112,08	38,72	-1,201	-0,110
0,3000	0,80434	-0,407	111,92	38,25	112,41	38,61	-0,870	-0,220
0,3998	0,79942	-0,457	112,14	38,07	112,65	38,49	-0,634	-0,348
0,4498	0,79728	-0,478	112,22	37,97	112,74	38,42	-0,537	-0,419
0,4982	0,79515	-0,473	112,33	37,89	112,83	38,34	-0,453	-0,496
0,5479	0,79315	-0,468	112,43	37,80	112,90	38,26	-0,380	-0,577
0,5983	0,79132	-0,463	112,51	37,68	112,97	38,17	-0,312	-0,669
0,6979	0,78772	-0,404	112,70	37,50	113,09	37,94	-0,194	-0,890
0,8000	0,78451	-0,332	112,86	37,17	113,18	37,65	-0,097	-1,182
0,8998	0,78138	-0,203	113,05	36,81	113,25	37,25	-0,027	-1,587

Tabela A10 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$  a  $T = 290 \text{ K}$  e  $p = 0,1 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 0,1 \text{ MPa}$								
0,1029	0,78526	-0,324	115,66	57,92	115,84	58,16	-2,982	-0,125
0,1982	0,77921	-0,449	116,55	57,72	117,20	57,93	-1,626	-0,352
0,2995	0,77378	-0,583	116,87	57,45	117,90	57,70	-0,921	-0,586
0,3985	0,76857	-0,642	117,21	57,21	118,20	57,54	-0,620	-0,747
0,4501	0,76482	-0,658	117,36	57,08	118,27	57,49	-0,557	-0,793
0,5015	0,76368	-0,679	117,47	56,91	118,31	57,46	-0,512	-0,823
0,5501	0,76160	-0,697	117,55	56,73	118,34	57,43	-0,482	-0,851
0,6001	0,75933	-0,681	117,68	56,57	118,36	57,39	-0,466	-0,892
0,6993	0,75511	-0,633	117,91	56,17	118,45	57,23	-0,373	-1,055
0,7991	0,75124	-0,570	118,11	55,44	118,58	56,80	-0,245	-1,480
0,8993	0,74764	-0,486	118,28	53,44	118,73	55,93	-0,091	-2,351

Tabela A11 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$  a  $T = 290 \text{ K}$  e  $p = 1 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 1 \text{ MPa}$								
0,1029	0,78603	-0,255	116,00	57,88	116,34	58,10	-2,141	-0,064
0,1982	0,78003	-0,369	116,62	57,71	117,13	57,97	-1,351	-0,201
0,2995	0,77460	-0,487	116,86	57,47	117,59	57,82	-0,896	-0,350
0,3985	0,76942	-0,533	117,14	57,28	117,84	57,69	-0,645	-0,483
0,4501	0,76686	-0,541	117,28	57,18	117,92	57,63	-0,564	-0,543
0,5015	0,76456	-0,557	117,37	57,05	117,98	57,57	-0,501	-0,599
0,5501	0,76248	-0,567	117,45	56,91	118,04	57,51	-0,444	-0,662
0,6001	0,76023	-0,546	117,57	56,80	118,09	57,43	-0,391	-0,735
0,6993	0,75604	-0,488	117,78	56,55	118,20	57,23	-0,283	-0,939
0,7991	0,75219	-0,413	117,96	56,11	118,32	56,86	-0,162	-1,313
0,8993	0,74860	-0,315	118,13	55,04	118,43	56,24	-0,056	-1,927

Tabela A12 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$  a  $T = 290 \text{ K}$  e  $p = 5 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 5 \text{ MPa}$								
0,1029	0,78934	-0,217	115,66	57,67	115,86	57,85	-1,921	-0,054
0,1982	0,78360	-0,337	116,08	57,49	116,53	57,74	-1,244	-0,171
0,2995	0,77818	-0,441	116,30	57,28	116,94	57,60	-0,839	-0,304
0,3985	0,77311	-0,485	116,56	57,10	117,17	57,48	-0,603	-0,430
0,4501	0,77060	-0,492	116,68	57,01	117,26	57,42	-0,523	-0,489
0,5015	0,76836	-0,508	116,76	56,89	117,32	57,36	-0,459	-0,547
0,5501	0,76629	-0,514	116,84	56,77	117,38	57,30	-0,400	-0,611
0,6001	0,76411	-0,496	116,95	56,67	117,43	57,22	-0,346	-0,685
0,6993	0,76008	-0,447	117,14	56,42	117,53	57,03	-0,243	-0,879
0,7991	0,75631	-0,375	117,31	56,04	117,64	56,70	-0,136	-1,209
0,8993	0,75273	-0,271	117,48	55,22	117,73	56,18	-0,046	-1,728

Tabela A13 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$  a  $T = 290\text{K}$  e  $p = 10 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 10 \text{ MPa}$								
0,1029	0,79333	-0,181	115,20	57,40	115,28	57,56	-1,684	-0,043
0,1982	0,78782	-0,304	115,43	57,22	115,83	57,46	-1,131	-0,139
0,2995	0,78246	-0,396	115,64	57,04	116,18	57,35	-0,782	-0,254
0,3985	0,77749	-0,435	115,87	56,88	116,40	57,23	-0,563	-0,371
0,4501	0,77508	-0,444	115,97	56,80	116,48	57,17	-0,483	-0,429
0,5015	0,77287	-0,457	116,05	56,69	116,54	57,11	-0,418	-0,488
0,5501	0,77082	-0,458	116,13	56,58	116,60	57,05	-0,358	-0,554
0,6001	0,76872	-0,443	116,22	56,50	116,66	56,97	-0,303	-0,629
0,6993	0,76484	-0,403	116,39	56,26	116,76	56,79	-0,205	-0,814
0,7991	0,76116	-0,333	116,54	55,94	116,85	56,50	-0,110	-1,104
0,8993	0,75762	-0,225	116,71	55,37	116,93	56,07	-0,036	-1,529

Tabela A14 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$  a  $T = 290 \text{ K}$  e  $p = 15 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 15 \text{ MPa}$								
0,1029	0,79716	-0,157	114,68	57,15	114,72	57,29	-1,490	-0,034
0,1982	0,79179	-0,277	114,82	56,98	115,18	57,21	-1,036	-0,113
0,2995	0,78652	-0,362	115,00	56,81	115,48	57,11	-0,734	-0,213
0,3985	0,78163	-0,396	115,22	56,67	115,68	57,00	-0,532	-0,321
0,4501	0,77927	-0,405	115,31	56,59	115,76	56,94	-0,454	-0,378
0,5015	0,77710	-0,415	115,38	56,49	115,82	56,89	-0,389	-0,437
0,5501	0,77509	-0,415	115,46	56,40	115,88	56,82	-0,329	-0,503
0,6001	0,77304	-0,400	115,55	56,32	115,94	56,74	-0,274	-0,578
0,6993	0,76928	-0,365	115,69	56,11	116,03	56,57	-0,179	-0,757
0,7991	0,76569	-0,297	115,84	55,84	116,12	56,30	-0,093	-1,019
0,8993	0,76221	-0,190	116,00	55,43	116,18	55,94	-0,030	-1,381

Tabela A15 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$  a  $T = 290\text{K}$  e  $p = 20 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 20 \text{ MPa}$								
0,1029	0,80081	-0,145	114,12	56,90	114,19	57,04	-1,336	-0,027
0,1982	0,79551	-0,256	114,24	56,75	114,57	56,97	-0,958	-0,093
0,2995	0,79036	-0,339	114,39	56,58	114,83	56,88	-0,695	-0,181
0,3985	0,78552	-0,367	114,61	56,46	115,02	56,79	-0,510	-0,280
0,4501	0,78320	-0,373	114,70	56,39	115,09	56,73	-0,436	-0,335
0,5015	0,78107	-0,383	114,76	56,30	115,16	56,67	-0,373	-0,392
0,5501	0,77910	-0,383	114,83	56,21	115,22	56,61	-0,313	-0,458
0,6001	0,77709	-0,367	114,92	56,15	115,27	56,53	-0,258	-0,532
0,6993	0,77341	-0,333	115,05	55,96	115,36	56,36	-0,165	-0,707
0,7991	0,76989	-0,267	115,19	55,74	115,44	56,11	-0,083	-0,954
0,8993	0,76650	-0,166	115,34	55,42	115,50	55,78	-0,026	-1,283

Tabela A16 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$  a  $T = 290\text{K}$  e  $p = 25 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 25 \text{ MPa}$								
0,1029	0,80429	-0,143	113,52	56,67	113,69	56,81	-1,220	-0,023
0,1982	0,79896	-0,241	113,69	56,53	114,01	56,75	-0,897	-0,080
0,2995	0,79399	-0,328	113,81	56,36	114,24	56,67	-0,666	-0,157
0,3985	0,78917	-0,348	114,03	56,25	114,41	56,58	-0,497	-0,247
0,4501	0,78685	-0,350	114,13	56,19	114,48	56,53	-0,428	-0,298
0,5015	0,78476	-0,359	114,19	56,11	114,54	56,48	-0,367	-0,353
0,5501	0,78286	-0,362	114,25	56,03	114,60	56,41	-0,309	-0,417
0,6001	0,78086	-0,344	114,33	55,97	114,65	56,34	-0,255	-0,490
0,6993	0,77722	-0,307	114,47	55,81	114,75	56,17	-0,162	-0,664
0,7991	0,77377	-0,242	114,60	55,63	114,83	55,92	-0,082	-0,910
0,8993	0,77049	-0,151	114,74	55,34	114,88	55,60	-0,025	-1,232

Tabela A17 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$  a  $T = 290\text{K}$  e  $p = 30 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 30 \text{ MPa}$								
0,1029	0,80760	-0,152	112,87	56,45	113,21	56,60	-1,141	-0,021
0,1982	0,80216	-0,231	113,18	56,33	113,49	56,55	-0,854	-0,071
0,2995	0,79739	-0,327	113,25	56,15	113,70	56,48	-0,648	-0,139
0,3985	0,79257	-0,339	113,50	56,06	113,85	56,40	-0,496	-0,221
0,4501	0,79027	-0,339	113,59	56,00	113,92	56,35	-0,431	-0,269
0,5015	0,78818	-0,345	113,66	55,93	113,97	56,30	-0,374	-0,320
0,5501	0,78636	-0,352	113,71	55,84	114,03	56,24	-0,318	-0,382
0,6001	0,78435	-0,330	113,80	55,79	114,08	56,16	-0,265	-0,454
0,6993	0,78071	-0,287	113,94	55,67	114,18	55,99	-0,171	-0,631
0,7991	0,77731	-0,222	114,07	55,51	114,26	55,73	-0,087	-0,887
0,8993	0,77418	-0,145	114,19	55,18	114,32	55,39	-0,027	-1,229

Tabela A18 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$  a  $T = 290\text{K}$  e  $p = 35 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 35 \text{ MPa}$								
0,1029	0,81074	-0,132	112,56	56,24	112,80	56,37	-1,052	-0,016
0,1982	0,80510	-0,192	112,88	56,15	113,04	56,33	-0,808	-0,059
0,2995	0,80057	-0,306	112,83	55,95	113,23	56,26	-0,616	-0,123
0,3985	0,79572	-0,313	113,06	55,87	113,39	56,18	-0,462	-0,206
0,4501	0,79343	-0,313	113,15	55,82	113,45	56,13	-0,395	-0,255
0,5015	0,79134	-0,317	113,22	55,75	113,51	56,08	-0,336	-0,309
0,5501	0,78959	-0,332	113,24	55,65	113,57	56,01	-0,279	-0,372
0,6001	0,78756	-0,308	113,33	55,62	113,62	55,94	-0,226	-0,444
0,6993	0,78389	-0,259	113,48	55,52	113,71	55,78	-0,137	-0,609
0,7991	0,78053	-0,199	113,60	55,40	113,78	55,56	-0,066	-0,826
0,8993	0,77757	-0,144	113,69	54,95	113,83	55,29	-0,019	-1,091

Tabela A19 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-propanol}\}$  a  $T = 290\text{K}$  e  $p = 0,1 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 0,1 \text{ MPa}$								
0,0984	0,79904	-0,384	114,91	74,29	115,39	74,60	-3,426	-0,115
0,2014	0,79209	-0,589	115,89	73,98	116,80	74,36	-2,024	-0,355
0,2999	0,78497	-0,662	116,61	73,77	117,57	74,11	-1,255	-0,606
0,3996	0,77915	-0,817	116,77	73,35	117,95	73,91	-0,873	-0,807
0,4518	0,77555	-0,807	117,03	73,24	118,05	73,83	-0,765	-0,886
0,5011	0,77259	-0,832	117,16	73,05	118,13	73,76	-0,688	-0,956
0,5492	0,76972	-0,842	117,29	72,85	118,19	73,69	-0,626	-1,025
0,5995	0,76662	-0,824	117,44	72,66	118,25	73,61	-0,567	-1,104
0,6998	0,76086	-0,790	117,69	72,08	118,39	73,35	-0,432	-1,360
0,7982	0,75497	-0,657	118,00	71,46	118,56	72,83	-0,261	-1,887
0,8997	0,74918	-0,490	118,28	69,83	118,73	71,81	-0,087	-2,905

Tabela A20 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-propanol}\}$  a  $T = 290\text{K}$  e  $p = 1 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 1 \text{ MPa}$								
0,0984	0,79976	-0,248	115,97	74,25	116,00	74,46	-2,485	-0,057
0,2014	0,79284	-0,445	116,27	73,96	116,77	74,33	-1,711	-0,191
0,2971	0,78628	-0,547	116,64	73,74	117,29	74,16	-1,190	-0,363
0,3996	0,77994	-0,659	116,83	73,42	117,64	73,97	-0,839	-0,550
0,4518	0,77637	-0,648	117,05	73,34	117,77	73,87	-0,707	-0,647
0,5011	0,77343	-0,671	117,14	73,18	117,89	73,77	-0,596	-0,748
0,5492	0,77057	-0,678	117,25	73,02	117,98	73,67	-0,499	-0,855
0,5995	0,76749	-0,657	117,39	72,88	118,07	73,55	-0,413	-0,971
0,6998	0,76174	-0,617	117,60	72,46	118,22	73,27	-0,264	-1,249
0,7982	0,75590	-0,483	117,88	72,13	118,34	72,89	-0,137	-1,633
0,8997	0,75014	-0,312	118,14	71,41	118,44	72,33	-0,041	-2,189

Tabela A21 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-propanol}\}$  a  $T = 290 \text{ K}$  e  $p = 5 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 5 \text{ MPa}$								
0,0984	0,80290	-0,230	115,44	73,98	115,52	74,19	-2,257	-0,048
0,2014	0,79609	-0,415	115,72	73,72	116,19	74,07	-1,589	-0,164
0,2971	0,78969	-0,514	116,05	73,50	116,65	73,92	-1,126	-0,317
0,3996	0,78338	-0,609	116,26	73,22	116,98	73,75	-0,803	-0,490
0,4518	0,77995	-0,603	116,44	73,14	117,10	73,65	-0,678	-0,582
0,5011	0,77708	-0,626	116,53	72,98	117,21	73,56	-0,570	-0,679
0,5492	0,77425	-0,629	116,63	72,84	117,30	73,45	-0,475	-0,784
0,5995	0,77123	-0,608	116,76	72,72	117,39	73,34	-0,391	-0,897
0,6998	0,76556	-0,562	116,97	72,36	117,53	73,07	-0,246	-1,169
0,7982	0,75995	-0,445	117,22	72,03	117,65	72,70	-0,125	-1,533
0,8997	0,75428	-0,275	117,47	71,50	117,74	72,19	-0,037	-2,044

Tabela A22 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-propanol}\}$  a  $T = 290\text{K}$  e  $p = 10 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 10 \text{ MPa}$								
0,0984	0,80664	-0,211	114,81	73,67	114,94	73,86	-2,022	-0,040
0,2014	0,79996	-0,383	115,06	73,42	115,50	73,76	-1,459	-0,138
0,2971	0,79375	-0,479	115,35	73,22	115,91	73,63	-1,054	-0,271
0,3996	0,78747	-0,555	115,57	72,98	116,20	73,47	-0,760	-0,429
0,4518	0,78420	-0,557	115,73	72,89	116,32	73,39	-0,643	-0,515
0,5011	0,78141	-0,579	115,81	72,74	116,42	73,29	-0,540	-0,608
0,5492	0,77862	-0,577	115,91	72,62	116,51	73,19	-0,449	-0,709
0,5995	0,77567	-0,555	116,04	72,52	116,59	73,08	-0,368	-0,819
0,6998	0,77011	-0,505	116,24	72,22	116,73	72,82	-0,227	-1,081
0,7982	0,76473	-0,405	116,45	71,90	116,85	72,48	-0,114	-1,424
0,8997	0,75919	-0,238	116,70	71,53	116,93	72,01	-0,032	-1,890

Tabela A23 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-propanol}\}$  a  $T = 290 \text{ K}$  e  $p = 15 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 15 \text{ MPa}$								
0,0984	0,81019	-0,197	114,21	73,37	114,37	73,56	-1,840	-0,034
0,2014	0,80362	-0,357	114,44	73,14	114,86	73,47	-1,351	-0,119
0,2971	0,79757	-0,451	114,70	72,95	115,22	73,35	-0,990	-0,238
0,3996	0,79135	-0,511	114,93	72,74	115,49	73,21	-0,721	-0,382
0,4518	0,78821	-0,519	115,06	72,64	115,60	73,13	-0,611	-0,464
0,5011	0,78548	-0,540	115,14	72,51	115,70	73,04	-0,514	-0,552
0,5492	0,78273	-0,534	115,24	72,40	115,79	72,94	-0,427	-0,648
0,5995	0,77984	-0,512	115,36	72,31	115,86	72,84	-0,349	-0,754
0,6998	0,77440	-0,460	115,55	72,06	116,00	72,58	-0,214	-1,005
0,7982	0,76922	-0,373	115,74	71,74	116,11	72,26	-0,106	-1,332
0,8997	0,76380	-0,210	115,98	71,49	116,18	71,82	-0,030	-1,766

Tabela A24 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-propanol}\}$  a  $T = 290 \text{ K}$  e  $p = 20 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 20 \text{ MPa}$								
0,0984	0,81354	-0,187	113,63	73,09	113,82	73,27	-1,707	-0,030
0,2014	0,80705	-0,335	113,86	72,88	114,26	73,19	-1,264	-0,107
0,2971	0,80117	-0,428	114,09	72,69	114,59	73,08	-0,935	-0,217
0,3996	0,79500	-0,477	114,33	72,50	114,84	72,95	-0,685	-0,350
0,4518	0,79197	-0,490	114,44	72,41	114,95	72,87	-0,582	-0,427
0,5011	0,78929	-0,508	114,51	72,28	115,04	72,79	-0,490	-0,510
0,5492	0,78658	-0,500	114,62	72,19	115,12	72,70	-0,408	-0,601
0,5995	0,78375	-0,477	114,73	72,11	115,19	72,60	-0,333	-0,702
0,6998	0,77843	-0,427	114,92	71,88	115,32	72,36	-0,204	-0,942
0,7982	0,77341	-0,349	115,09	71,57	115,43	72,04	-0,101	-1,255
0,8997	0,76810	-0,192	115,31	71,38	115,50	71,63	-0,028	-1,669

Tabela A25 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-propanol}\}$  a  $T = 290 \text{ K}$  e  $p = 25 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 25 \text{ MPa}$								
0,0984	0,81669	-0,181	113,07	72,83	113,29	73,00	-1,622	-0,029
0,2014	0,81027	-0,319	113,32	72,63	113,71	72,93	-1,198	-0,103
0,2971	0,80453	-0,411	113,52	72,44	114,02	72,82	-0,886	-0,206
0,3996	0,79843	-0,452	113,78	72,28	114,26	72,70	-0,652	-0,332
0,4518	0,79549	-0,468	113,87	72,18	114,35	72,63	-0,555	-0,403
0,5011	0,79285	-0,484	113,94	72,06	114,44	72,55	-0,469	-0,481
0,5492	0,79017	-0,474	114,04	71,98	114,52	72,46	-0,392	-0,567
0,5995	0,78740	-0,451	114,15	71,90	114,59	72,37	-0,322	-0,662
0,6998	0,78220	-0,406	114,33	71,68	114,71	72,14	-0,199	-0,891
0,7982	0,77730	-0,333	114,49	71,38	114,81	71,84	-0,099	-1,193
0,8997	0,77211	-0,183	114,70	71,20	114,88	71,43	-0,028	-1,599

Tabela A26- Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-propanol}\}$  a  $T = 290\text{K}$  e  $p = 30 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 30 \text{ MPa}$								
0,0984	0,81965	-0,179	112,53	72,58	112,76	72,75	-1,583	-0,030
0,2014	0,81327	-0,307	112,82	72,40	113,20	72,67	-1,152	-0,105
0,2971	0,80767	-0,400	113,00	72,21	113,50	72,57	-0,845	-0,207
0,3996	0,80163	-0,437	113,26	72,05	113,73	72,45	-0,621	-0,327
0,4518	0,79878	-0,455	113,34	71,95	113,82	72,39	-0,531	-0,393
0,5011	0,79615	-0,468	113,41	71,84	113,90	72,31	-0,451	-0,465
0,5492	0,79351	-0,456	113,52	71,77	113,97	72,24	-0,380	-0,545
0,5995	0,79078	-0,434	113,62	71,70	114,03	72,15	-0,314	-0,634
0,6998	0,78571	-0,395	113,78	71,46	114,15	71,93	-0,198	-0,850
0,7982	0,78089	-0,324	113,94	71,18	114,25	71,64	-0,100	-1,145
0,8997	0,77582	-0,183	114,14	70,96	114,32	71,22	-0,029	-1,556

Tabela A27 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1)\text{1-propanol}\}$  a  $T = 290 \text{ K}$  e  $p = 35 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 35 \text{ MPa}$								
0,0984	0,82241	-0,181	112,01	72,35	112,26	72,52	-1,589	-0,034
0,2014	0,81606	-0,299	112,36	72,18	112,72	72,44	-1,125	-0,114
0,2971	0,81057	-0,394	112,52	71,99	113,04	72,33	-0,810	-0,218
0,3996	0,80462	-0,429	112,77	71,84	113,25	72,22	-0,593	-0,334
0,4518	0,80182	-0,449	112,85	71,73	113,34	72,16	-0,509	-0,396
0,5011	0,79920	-0,458	112,93	71,63	113,41	72,09	-0,436	-0,463
0,5492	0,79658	-0,445	113,04	71,56	113,48	72,02	-0,370	-0,535
0,5995	0,79390	-0,424	113,14	71,49	113,54	71,93	-0,310	-0,617
0,6998	0,78897	-0,396	113,28	71,23	113,65	71,73	-0,201	-0,821
0,7982	0,78418	-0,321	113,44	70,96	113,74	71,44	-0,105	-1,111
0,8997	0,77922	-0,191	113,64	70,65	113,82	71,01	-0,031	-1,537

Tabela A28 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-butanol}\}$  a  $T = 290 \text{ K}$  e  $p = 0,1 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 0,1 \text{ MPa}$								
0,1010	0,80507	-0,415	114,71	91,02	114,99	91,34	-3,828	-0,136
0,1999	0,79868	-0,632	115,66	90,69	116,63	91,06	-2,189	-0,417
0,3006	0,79186	-0,770	116,26	90,38	117,50	90,78	-1,315	-0,701
0,3999	0,78505	-0,852	116,69	90,06	117,91	90,56	-0,906	-0,916
0,4532	0,78158	-0,901	116,83	89,83	118,02	90,48	-0,798	-0,996
0,5001	0,77832	-0,908	117,00	89,66	118,09	90,42	-0,730	-1,058
0,5482	0,77503	-0,910	117,16	89,47	118,14	90,37	-0,678	-1,115
0,5997	0,77151	-0,899	117,32	89,24	118,20	90,29	-0,622	-1,191
0,6997	0,76480	-0,860	117,59	88,62	118,33	90,04	-0,489	-1,443
0,7998	0,75791	-0,745	117,89	87,76	118,52	89,46	-0,301	-2,024
0,9000	0,75091	-0,563	118,19	85,85	118,72	88,30	-0,104	-3,175

Tabela A29 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-butanol}\}$  a  $T = 290 \text{ K}$  e  $p = 1 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 1 \text{ MPa}$								
0,1010	0,80574	-0,248	116,02	90,97	115,64	91,17	-2,845	-0,074
0,1999	0,79940	-0,463	116,17	90,67	116,62	91,00	-1,861	-0,244
0,3006	0,79257	-0,592	116,51	90,40	117,25	90,79	-1,229	-0,452
0,3999	0,78581	-0,675	116,80	90,12	117,65	90,58	-0,833	-0,663
0,4532	0,78236	-0,723	116,89	89,92	117,79	90,48	-0,694	-0,765
0,5001	0,77911	-0,727	117,03	89,79	117,90	90,38	-0,581	-0,867
0,5482	0,77584	-0,728	117,15	89,63	117,99	90,28	-0,487	-0,970
0,5997	0,77234	-0,717	117,29	89,45	118,08	90,17	-0,406	-1,080
0,6997	0,76566	-0,676	117,52	88,99	118,22	89,90	-0,266	-1,341
0,7998	0,75880	-0,560	117,78	88,45	118,34	89,53	-0,143	-1,714
0,9000	0,75184	-0,378	118,06	87,47	118,44	88,96	-0,044	-2,289

Tabela A30 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-butanol}\}$  a  $T = 290 \text{ K}$  e  $p = 5 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 5 \text{ MPa}$								
0,1010	0,80867	-0,234	115,46	90,67	115,23	90,87	-2,546	-0,060
0,1999	0,80252	-0,444	115,56	90,38	116,05	90,73	-1,724	-0,203
0,3006	0,79565	-0,545	115,97	90,15	116,60	90,55	-1,176	-0,383
0,3999	0,78911	-0,629	116,20	89,88	116,96	90,36	-0,815	-0,576
0,4532	0,78576	-0,677	116,28	89,69	117,10	90,26	-0,682	-0,674
0,5001	0,78253	-0,673	116,43	89,58	117,21	90,16	-0,571	-0,774
0,5482	0,77933	-0,673	116,55	89,44	117,30	90,05	-0,477	-0,878
0,5997	0,77593	-0,663	116,67	89,27	117,38	89,94	-0,394	-0,990
0,6997	0,76938	-0,619	116,89	88,87	117,53	89,68	-0,252	-1,256
0,7998	0,76265	-0,502	117,15	88,42	117,65	89,31	-0,132	-1,620
0,9000	0,75583	-0,323	117,42	87,70	117,74	88,78	-0,039	-2,152

Tabela A31 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-butanol}\}$  a  $T = 290 \text{ K}$  e  $p = 10 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 10 \text{ MPa}$								
0,1010	0,81218	-0,219	114,79	90,31	114,73	90,51	-2,230	-0,047
0,1999	0,80622	-0,422	114,85	90,03	115,39	90,40	-1,571	-0,162
0,3006	0,79936	-0,495	115,31	89,85	115,85	90,24	-1,111	-0,313
0,3999	0,79304	-0,579	115,51	89,59	116,17	90,07	-0,790	-0,485
0,4532	0,78978	-0,624	115,58	89,42	116,30	89,98	-0,665	-0,577
0,5001	0,78660	-0,614	115,73	89,33	116,40	89,88	-0,558	-0,674
0,5482	0,78348	-0,612	115,84	89,20	116,50	89,78	-0,464	-0,778
0,5997	0,78018	-0,604	115,95	89,05	116,58	89,67	-0,381	-0,890
0,6997	0,77378	-0,556	116,17	88,71	116,72	89,40	-0,238	-1,157
0,7998	0,76722	-0,441	116,41	88,36	116,84	89,05	-0,121	-1,511
0,9000	0,76058	-0,268	116,66	87,88	116,93	88,55	-0,035	-2,004

Tabela A32 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-butanol}\}$  a  $T = 290\text{K}$  e  $p = 15 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 15 \text{ MPa}$								
0,1010	0,81551	-0,206	114,17	89,98	114,24	90,17	-1,975	-0,037
0,1999	0,80971	-0,401	114,21	89,70	114,77	90,07	-1,438	-0,131
0,3006	0,80291	-0,456	114,70	89,55	115,16	89,94	-1,047	-0,260
0,3999	0,79675	-0,535	114,87	89,31	115,45	89,79	-0,760	-0,414
0,4532	0,79356	-0,577	114,94	89,15	115,57	89,71	-0,644	-0,500
0,5001	0,79043	-0,563	115,09	89,08	115,67	89,61	-0,542	-0,592
0,5482	0,78740	-0,561	115,19	88,96	115,76	89,51	-0,451	-0,693
0,5997	0,78418	-0,552	115,29	88,83	115,84	89,40	-0,369	-0,803
0,6997	0,77792	-0,504	115,49	88,53	115,98	89,14	-0,228	-1,067
0,7998	0,77152	-0,391	115,72	88,25	116,10	88,79	-0,113	-1,412
0,9000	0,76506	-0,225	115,96	87,95	116,18	88,33	-0,032	-1,878

Tabela A33 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-butanol}\}$  a  $T = 290\text{K}$  e  $p = 20 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 20 \text{ MPa}$								
0,1010	0,81867	-0,196	113,59	89,65	113,75	89,84	-1,779	-0,031
0,1999	0,81298	-0,381	113,62	89,40	114,21	89,76	-1,323	-0,111
0,3006	0,80629	-0,427	114,11	89,26	114,54	89,65	-0,984	-0,223
0,3999	0,80023	-0,498	114,28	89,04	114,80	89,51	-0,726	-0,361
0,4532	0,79710	-0,536	114,35	88,89	114,91	89,43	-0,620	-0,440
0,5001	0,79403	-0,519	114,49	88,83	115,00	89,35	-0,524	-0,526
0,5482	0,79107	-0,519	114,58	88,72	115,09	89,25	-0,438	-0,622
0,5997	0,78792	-0,509	114,68	88,60	115,17	89,14	-0,359	-0,728
0,6997	0,78180	-0,460	114,87	88,34	115,31	88,89	-0,221	-0,985
0,7998	0,77556	-0,353	115,09	88,11	115,42	88,55	-0,110	-1,322
0,9000	0,76926	-0,196	115,31	87,91	115,50	88,10	-0,031	-1,774

Tabela A34 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-butanol}\}$  a  $T = 290\text{K}$  e  $p = 25 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 25 \text{ MPa}$								
0,1010	0,82166	-0,188	113,05	89,35	113,27	89,53	-1,637	-0,028
0,1999	0,81605	-0,362	113,10	89,11	113,68	89,46	-1,226	-0,100
0,3006	0,80950	-0,407	113,55	88,98	113,99	89,36	-0,921	-0,201
0,3999	0,80350	-0,467	113,74	88,78	114,22	89,23	-0,689	-0,326
0,4532	0,80040	-0,499	113,81	88,65	114,32	89,16	-0,592	-0,397
0,5001	0,79739	-0,484	113,94	88,59	114,40	89,08	-0,504	-0,477
0,5482	0,79452	-0,486	114,02	88,48	114,48	88,99	-0,424	-0,565
0,5997	0,79140	-0,472	114,12	88,38	114,56	88,89	-0,350	-0,665
0,6997	0,78541	-0,425	114,30	88,14	114,69	88,65	-0,219	-0,910
0,7998	0,77932	-0,326	114,50	87,93	114,80	88,32	-0,110	-1,240
0,9000	0,77319	-0,179	114,71	87,77	114,88	87,87	-0,031	-1,691

Tabela A35 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-butanol}\}$  a  $T = 290 \text{ K}$  e  $p = 30 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 30 \text{ MPa}$								
0,1010	0,82448	-0,182	112,55	89,06	112,80	89,24	-1,549	-0,029
0,1999	0,81891	-0,344	112,63	88,84	113,20	89,17	-1,145	-0,099
0,3006	0,81255	-0,397	113,03	88,70	113,49	89,07	-0,858	-0,194
0,3999	0,80654	-0,442	113,24	88,53	113,70	88,96	-0,647	-0,307
0,4532	0,80345	-0,467	113,32	88,41	113,79	88,90	-0,560	-0,371
0,5001	0,80053	-0,456	113,44	88,35	113,87	88,82	-0,482	-0,442
0,5482	0,79772	-0,460	113,51	88,25	113,94	88,74	-0,410	-0,521
0,5997	0,79463	-0,443	113,61	88,16	114,00	88,65	-0,343	-0,612
0,6997	0,78875	-0,399	113,78	87,94	114,13	88,42	-0,220	-0,842
0,7998	0,78282	-0,309	113,96	87,72	114,23	88,10	-0,113	-1,166
0,9000	0,77684	-0,173	114,15	87,53	114,31	87,64	-0,033	-1,627

Tabela A36 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-butanol}\}$  a  $T = 290\text{K}$  e  $p = 35 \text{ MPa}$ .

$x_1$	$\rho$	$V_m^E$	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p = 35 \text{ MPa}$								
0,1010	0,82713	-0,178	112,08	88,79	112,34	88,96	-1,512	-0,032
0,1999	0,82155	-0,327	112,21	88,58	112,77	88,88	-1,080	-0,107
0,3006	0,81544	-0,395	112,53	88,43	113,05	88,79	-0,795	-0,201
0,3999	0,80937	-0,422	112,79	88,29	113,25	88,69	-0,601	-0,304
0,4532	0,80627	-0,440	112,88	88,19	113,32	88,63	-0,526	-0,360
0,5001	0,80343	-0,435	112,98	88,12	113,39	88,57	-0,458	-0,421
0,5482	0,80070	-0,443	113,04	88,01	113,45	88,50	-0,396	-0,490
0,5997	0,79760	-0,420	113,15	87,94	113,51	88,42	-0,337	-0,570
0,6997	0,79184	-0,380	113,30	87,72	113,62	88,21	-0,225	-0,781
0,7998	0,78605	-0,302	113,47	87,48	113,73	87,89	-0,120	-1,099
0,9000	0,78022	-0,180	113,65	87,20	113,81	87,41	-0,036	-1,583

Tabela A37 - Valores das três contribuições da Teoria PFP para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ metanol}\}$  a  $T = 290 \text{ K}$  e  $p = 0,1 \text{ MPa}$ .

$x_1$	Contribuição $\chi_{12}$	Volume livre	Contribuição P*	VE PFP
0,0000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,0100	-0,056	-0,020	0,020	-0,056
0,0201	-0,110	-0,038	0,039	-0,109
0,0301	-0,159	-0,054	0,056	-0,157
0,0402	-0,206	-0,069	0,073	-0,203
0,0502	-0,249	-0,083	0,088	-0,245
0,0601	-0,290	-0,096	0,102	-0,284
0,0696	-0,326	-0,107	0,114	-0,319
0,0799	-0,363	-0,118	0,127	-0,354
0,0888	-0,392	-0,127	0,137	-0,382
0,1002	-0,428	-0,137	0,149	-0,416
0,1498	-0,554	-0,171	0,191	-0,535
0,2000	-0,642	-0,192	0,219	-0,616
0,2600	-0,707	-0,205	0,239	-0,673
0,3020	-0,732	-0,208	0,246	-0,694
0,3482	-0,742	-0,207	0,248	-0,702
0,3841	-0,741	-0,204	0,246	-0,699
0,4016	-0,737	-0,202	0,245	-0,694
0,4520	-0,718	-0,193	0,237	-0,674
0,5018	-0,687	-0,182	0,226	-0,644
0,5502	-0,647	-0,170	0,212	-0,605
0,6001	-0,598	-0,155	0,195	-0,558
0,6459	-0,547	-0,140	0,178	-0,509
0,6999	-0,479	-0,121	0,155	-0,445
0,7449	-0,417	-0,105	0,135	-0,387
0,7998	-0,336	-0,084	0,108	-0,312
0,8504	-0,257	-0,064	0,082	-0,238
0,8978	-0,179	-0,044	0,057	-0,166
0,9015	-0,173	-0,042	0,055	-0,160
0,9379	-0,110	-0,027	0,035	-0,102
0,9473	-0,094	-0,023	0,030	-0,087
0,9598	-0,072	-0,018	0,023	-0,067
0,9706	-0,053	-0,013	0,017	-0,049
0,9791	-0,038	-0,009	0,012	-0,035
0,9881	-0,022	-0,005	0,007	-0,020
1,0000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela A38 - Valores das três contribuições da Teoria PFP para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$  a  $T = 290 \text{ K}$  e  $p = 0,1 \text{ MPa}$ .

$x_1$	Contribuição $\chi_{12}$	Volume livre	Contribuição P*	VE PFP
0,0000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,0100	-0,046	-0,026	0,022	-0,050
0,0201	-0,091	-0,050	0,044	-0,098
0,0301	-0,133	-0,073	0,064	-0,142
0,0402	-0,174	-0,095	0,084	-0,185
0,0502	-0,212	-0,115	0,102	-0,225
0,0601	-0,248	-0,134	0,119	-0,263
0,0696	-0,281	-0,151	0,135	-0,297
0,0799	-0,315	-0,168	0,151	-0,332
0,0888	-0,343	-0,182	0,164	-0,361
0,1006	-0,378	-0,200	0,181	-0,397
0,1498	-0,502	-0,259	0,240	-0,522
0,2008	-0,598	-0,302	0,285	-0,615
0,2600	-0,674	-0,333	0,320	-0,687
0,3007	-0,707	-0,345	0,336	-0,717
0,3482	-0,730	-0,350	0,346	-0,735
0,3841	-0,736	-0,350	0,348	-0,738
0,3999	-0,737	-0,348	0,348	-0,737
0,4498	-0,728	-0,339	0,343	-0,724
0,4985	-0,706	-0,325	0,333	-0,698
0,5495	-0,671	-0,306	0,316	-0,661
0,6015	-0,625	-0,281	0,294	-0,612
0,6459	-0,577	-0,257	0,271	-0,563
0,7005	-0,509	-0,225	0,239	-0,495
0,7449	-0,447	-0,196	0,210	-0,434
0,8018	-0,360	-0,156	0,169	-0,348
0,8504	-0,280	-0,120	0,131	-0,269
0,8978	-0,196	-0,084	0,091	-0,188
0,8971	-0,197	-0,084	0,092	-0,189
0,9379	-0,121	-0,051	0,057	-0,116
0,9473	-0,103	-0,044	0,048	-0,099
0,9598	-0,079	-0,034	0,037	-0,076
0,9706	-0,058	-0,025	0,027	-0,056
0,9791	-0,042	-0,018	0,019	-0,040
0,9881	-0,024	-0,010	0,011	-0,023
1,0000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela A39 - Valores das três contribuições da Teoria PFP para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-propanol}\}$  a  $T = 290 \text{ K}$  e  $p = 0,1 \text{ MPa}$ .

$x_1$	Contribuição	$\chi_{12}$	Volume livre	Contribuição P*	VE PFP
0,0000	0,000		0,000	0,000	0,000
0,0100	-0,032		-0,037	0,025	-0,044
0,0201	-0,063		-0,072	0,049	-0,087
0,0301	-0,093		-0,105	0,071	-0,127
0,0402	-0,122		-0,138	0,094	-0,166
0,0502	-0,149		-0,168	0,115	-0,203
0,0601	-0,176		-0,197	0,135	-0,238
0,0696	-0,200		-0,223	0,154	-0,269
0,0799	-0,225		-0,251	0,173	-0,303
0,0888	-0,246		-0,273	0,189	-0,330
0,1002	-0,272		-0,301	0,209	-0,363
0,1498	-0,370		-0,402	0,284	-0,488
0,2018	-0,450		-0,482	0,346	-0,587
0,2600	-0,517		-0,543	0,396	-0,664
0,3001	-0,549		-0,570	0,421	-0,699
0,3482	-0,575		-0,590	0,440	-0,724
0,3841	-0,586		-0,595	0,448	-0,733
0,4005	-0,589		-0,595	0,450	-0,734
0,4507	-0,589		-0,588	0,450	-0,727
0,4988	-0,578		-0,571	0,441	-0,707
0,5482	-0,557		-0,544	0,425	-0,675
0,6003	-0,524		-0,506	0,400	-0,630
0,6459	-0,487		-0,466	0,371	-0,582
0,7000	-0,434		-0,411	0,331	-0,515
0,7449	-0,384		-0,361	0,293	-0,452
0,7986	-0,317		-0,294	0,241	-0,370
0,8504	-0,244		-0,225	0,186	-0,283
0,8978	-0,172		-0,157	0,131	-0,199
0,9016	-0,166		-0,152	0,126	-0,192
0,9379	-0,107		-0,097	0,082	-0,123
0,9473	-0,092		-0,083	0,070	-0,105
0,9598	-0,070		-0,064	0,053	-0,081
0,9706	-0,052		-0,047	0,039	-0,059
0,9791	-0,037		-0,033	0,028	-0,042
0,9881	-0,021		-0,019	0,016	-0,024
1,0000	0,000		0,000	0,000	0,000

Tabela A40 - Valores das três contribuições da Teoria PFP para o sistema  $\{x_1 \text{ MTBE} + (1 - x_1) \text{ 1-butanol}\}$  a  $T = 290 \text{ K}$  e  $p = 0,1 \text{ MPa}$ .

$x_1$	Contribuição $\chi_{12}$	Volume livre	Contribuição P*	VE PFP
0,0000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,0100	-0,025	-0,049	0,024	-0,050
0,0201	-0,050	-0,097	0,047	-0,100
0,0301	-0,073	-0,143	0,069	-0,147
0,0402	-0,096	-0,188	0,091	-0,193
0,0502	-0,119	-0,231	0,112	-0,237
0,0601	-0,140	-0,271	0,133	-0,279
0,0696	-0,160	-0,309	0,152	-0,317
0,0799	-0,181	-0,349	0,171	-0,358
0,0888	-0,198	-0,382	0,188	-0,392
0,1000	-0,219	-0,421	0,208	-0,433
0,1498	-0,304	-0,578	0,288	-0,593
0,2001	-0,374	-0,704	0,355	-0,723
0,2600	-0,439	-0,815	0,417	-0,837
0,3003	-0,472	-0,870	0,449	-0,893
0,3482	-0,500	-0,913	0,476	-0,938
0,3841	-0,514	-0,933	0,490	-0,958
0,4003	-0,519	-0,938	0,494	-0,963
0,4517	-0,525	-0,940	0,500	-0,965
0,4998	-0,521	-0,924	0,496	-0,949
0,5468	-0,508	-0,894	0,484	-0,917
0,6000	-0,482	-0,842	0,460	-0,864
0,6459	-0,452	-0,783	0,432	-0,804
0,6994	-0,408	-0,701	0,390	-0,719
0,7449	-0,363	-0,619	0,347	-0,636
0,8000	-0,300	-0,508	0,287	-0,521
0,8504	-0,235	-0,394	0,225	-0,404
0,8978	-0,167	-0,278	0,160	-0,285
0,8989	-0,165	-0,275	0,158	-0,282
0,9259	-0,124	-0,205	0,118	-0,211
0,9379	-0,105	-0,173	0,100	-0,178
0,9473	-0,089	-0,148	0,086	-0,152
0,9598	-0,069	-0,114	0,066	-0,117
0,9706	-0,051	-0,084	0,049	-0,086
0,9791	-0,036	-0,060	0,035	-0,061
0,9881	-0,021	-0,034	0,020	-0,035
1,0000	0,000	0,000	0,000	0,000

## APÊNDICE B – Cálculos das Incertezas

## Cálculos das Incertezas

Quando uma grandeza física é determinada experimentalmente, as características dos aparelhos assim como o próprio experimentador causam uma incerteza nos dados.

Pode-se dizer que um dado experimental é verdadeiro somente quando vem acompanhado de uma indicação da incerteza do mesmo. Os valores obtidos por medidas diretas de várias grandezas são geralmente reunidos em uma fórmula para calcular um resultado final.

Considerando que neste trabalho  $V_m^E$  é uma grandeza dependente da composição, densidade e pressão, o resultado final pode ser expresso como:

$$V_m^E = V_m^E(x_1, x_2, \rho, \rho_1, \rho_2, P), \quad (\text{A.1})$$

onde  $x_1, x_2, \rho, \rho_1, \rho_2$  e  $P$  são as medidas individuais e as suas incertezas são dadas respectivamente por  $\Delta x_1, \Delta x_2, \Delta \rho, \Delta \rho_1, \Delta \rho_2$  e  $\Delta P$ .

Variações infinitesimais nas medidas produzem a variação  $dV^E$  no resultado final:

$$dV_m^E = \frac{\partial V_m^E}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial V_m^E}{\partial x_2} dx_2 + \frac{\partial V_m^E}{\partial \rho} d\rho + \frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_1} d\rho_1 + \frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_2} d\rho_2 + \frac{\partial V_m^E}{\partial P} dP. \quad (\text{A.2})$$

Se os erros forem suficientemente pequenos para que os valores das derivadas parciais não sejam afetados pelas variações, é possível descrever de forma aproximada:

$$\Delta V_m^E = \frac{\partial V_m^E}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial V_m^E}{\partial x_2} \Delta x_2 + \frac{\partial V_m^E}{\partial \rho} \Delta \rho + \frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_1} \Delta \rho_1 + \frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_2} \Delta \rho_2 + \frac{\partial V_m^E}{\partial P} \Delta P, \quad (\text{A.3})$$

Elevando ao quadrado a equação anterior e desprezando os termos cruzados, tem-se:

$$(\Delta V_m^E)^2 = \left( \frac{\partial V_m^E}{\partial x_1} \right)^2 (\Delta x_1)^2 + \left( \frac{\partial V_m^E}{\partial x_2} \right)^2 (\Delta x_2)^2 + \left( \frac{\partial V_m^E}{\partial \rho} \right)^2 (\Delta \rho)^2 + \left( \frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_1} \right)^2 (\Delta \rho_1)^2 + \left( \frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_2} \right)^2 (\Delta \rho_2)^2 + \left( \frac{\partial V_m^E}{\partial P} \right)^2 (\Delta P)^2. \quad (\text{A.4})$$

Extraindo a raiz quadrada, a expressão final para a incerteza no volume molar excesso,  $\Delta V_m^E$ , é:

$$\Delta V_m^E = \sqrt{\left(\frac{\partial V_m^E}{\partial x_1} \Delta x_1\right)^2 + \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial x_2} \Delta x_2\right)^2 + \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho} \Delta \rho\right)^2 + \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_1} \Delta \rho_1\right)^2 + \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_2} \Delta \rho_2\right)^2 + \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial P} \Delta P\right)^2}. \quad (\text{A.5})$$

As incertezas nas medidas individuais foram consideradas como a metade do valor da menor escala. Portanto, as incertezas nas densidades, considerando a resolução do densímetro como  $1 \cdot 10^{-5} \text{ g cm}^{-3}$ , foram:

$$\Delta \rho = \Delta \rho_1 = \Delta \rho_2 = \pm 0,000005 \text{ g cm}^{-3}.$$

As incertezas nas frações molares foram dadas por:

$$\Delta x_i = \left(\frac{\partial x_i}{\partial m_1}\right)_{m_2} \Delta m_1 + \left(\frac{\partial x_i}{\partial m_2}\right)_{m_1} \Delta m_2, \quad (\text{A.6})$$

onde  $\Delta m_i$  foram as incertezas nas massas que, considerando a resolução da balança como sendo  $1 \cdot 10^{-4} \text{ g}$ , tem-se:

$$\Delta m_1 = \Delta m_2 = \pm 0,00005 \text{ g}.$$

Dessa forma, as incertezas nas frações molares calculadas foram:

$$\Delta x_1 = \left(\frac{\partial x_1}{\partial m_1}\right)_{m_2} \Delta m_1 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial m_2}\right)_{m_1} \Delta m_2, \quad (\text{A.7})$$

$$\Delta x_2 = \left( \frac{\partial x_2}{\partial m_1} \right)_{m_2} \Delta m_1 + \left( \frac{\partial x_2}{\partial m_2} \right)_{m_1} \Delta m_2 . \quad (\text{A.8})$$

As frações molares,  $x_1$  e  $x_2$ , são expressas pelas seguintes equações:

$$x_1 = \frac{m_1 / M_1}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2} , \quad (\text{A.9})$$

e

$$x_2 = \frac{m_2 / M_2}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2} . \quad (\text{A.10})$$

As derivadas parciais das frações molares foram calculadas através das expressões abaixo:

$$\frac{\partial x_1}{\partial m_1} = \frac{m_2 / M_1 M_2}{(m_1 / M_1 + m_2 / M_2)^2} , \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{\partial x_1}{\partial m_2} = - \frac{m_1 / M_1 M_2}{(m_1 / M_1 + m_2 / M_2)^2} , \quad (\text{A.12})$$

$$\frac{\partial x_2}{\partial m_1} = - \frac{m_2 / M_1 M_2}{(m_1 / M_1 + m_2 / M_2)^2} , \quad (\text{A.13})$$

e

$$\frac{\partial x_2}{\partial m_2} = \frac{m_1 / M_1 M_2}{(m_1 / M_1 + m_2 / M_2)^2} . \quad (\text{A.14})$$

As incertezas na pressão, considerando a resolução da célula de pressão como sendo 0,01 MPa, foram de  $\pm 0,005$  MPa.

Escrevendo o volume molar excesso pela equação:

$$V_m^E = x_1 M_1 \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) + x_2 M_2 \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right). \quad (\text{A.15})$$

As derivadas parciais do volume molar excesso foram calculadas através das expressões abaixo:

$$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_1} = M_1 \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right), \quad (\text{A.16})$$

$$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_2} = M_2 \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right), \quad (\text{A.17})$$

$$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho} = - \left( \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho^2} \right), \quad (\text{A.18})$$

$$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_1} = \frac{x_1 M_1}{\rho_1^2}, \quad (\text{A.19})$$

e

$$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_2} = \frac{x_2 M_2}{\rho_2^2}. \quad (\text{A.20})$$

As derivadas do volume molar excesso em função da pressão,  $\frac{\partial V_m^E}{\partial P}$ , foram calculadas considerando a variação dos valores experimentais de  $V_m^E$  como uma função da pressão na composição desejada.

As frações molares utilizadas para os cálculos das incertezas foram as que mais se aproximaram de 10, 50 e 90% da fração molar do componente 2 presente na solução.

A Tabela B1 mostra os valores de densidade para os componentes puros utilizados nos cálculos.

Tabela B1 - Massa molar e densidade para os componentes puros a diferentes pressões e a  $T = 290\text{ K}$

	MTBE	Metanol	Etanol	1-Propanol	1-Butanol
$M / \text{g.mol}^{-1}$	88,15	32,04	46,07	60,10	74,12
$p / \text{MPa}$	$\rho / \text{g.cm}^{-3}$				
0,1	0,74188	0,79297	0,79053	0,80440	0,81023
1	0,74400	0,79471	0,79200	0,80649	0,81231
5	0,74844	0,79837	0,79558	0,80958	0,81512
10	0,75367	0,80280	0,79978	0,81324	0,81848
15	0,75853	0,80807	0,80370	0,81669	0,82168
20	0,76302	0,81078	0,80732	0,81993	0,82473
25	0,77428	0,81451	0,81065	0,82296	0,82761
30	0,77730	0,81773	0,81368	0,82577	0,83033
35	0,77995	0,82145	0,81706	0,82838	0,83289

A Tabela B2 apresenta valores de densidade das misturas de todos sistemas estudados e nas composições utilizadas para o cálculo das incertezas, ver tabelas completas no Apêndice A.

Tabela B2 - Valores das densidade para os diferentes sistemas a diferentes composições e diferentes pressões a  $T = 290 \text{ K}$ .

$p/ \text{MPa}$	$\rho / \text{g.cm}^{-3}$			
	MTBE (1) + metanol (2)	MTBE (1) + etanol (2)	MTBE (1) + 1-propanol (2)	MTBE (1) + 1-butanol (2)
$x_1=0,9$				
0,1	0,74356	0,74764	0,74918	0,75091
1	0,74490	0,74860	0,75014	0,75184
5	0,74963	0,75273	0,75428	0,75583
10	0,75540	0,75762	0,75919	0,76058
15	0,76099	0,76221	0,76380	0,76506
20	0,76640	0,76650	0,76810	0,76926
25	0,77160	0,77049	0,77211	0,77319
30	0,77657	0,77418	0,77582	0,77684
35	0,78138	0,77757	0,77922	0,78022
$x_1=0,5$				
0,1	0,75878	0,76368	0,77259	0,77832
1	0,76013	0,76456	0,77343	0,77911
5	0,76461	0,76836	0,77708	0,78253
10	0,77009	0,77287	0,78141	0,78660
15	0,77542	0,77710	0,78548	0,79043
20	0,78061	0,78107	0,78929	0,79403
25	0,78563	0,78476	0,79285	0,79739
30	0,79045	0,78818	0,79615	0,80053
35	0,79515	0,79134	0,79920	0,80343
$x_1=0,1$				
0,1	0,78196	0,78526	0,79904	0,80507
1	0,78301	0,78603	0,79976	0,80574
5	0,78728	0,78934	0,80290	0,80867
10	0,79254	0,79333	0,80664	0,81218
15	0,79707	0,79716	0,81019	0,81551
20	0,80268	0,80081	0,81354	0,81867
25	0,80755	0,80429	0,81669	0,82166
30	0,81225	0,80760	0,81965	0,82448
35	0,81686	0,81074	0,82241	0,82713

As tabelas da B3 - B6 mostram os valores das derivadas parciais para todos os sistemas, nas composições calculadas e temperatura de 290 K.

Tabela B3- Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e pressão para o sistema MTBE (1) + metanol (2) para diferentes composições e pressões.

$p$ (MPa)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_1}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_2}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho}$ ( $\text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_1}$ ( $\text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_2}$ ( $\text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$10^3 \frac{\partial V_m^E}{\partial P}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ )
$x_1=0,9$						
0,1	-0,86046	2,46976	-147,77640	144,10428	5,10814	0,06000
1	-0,67338	2,50342	-147,39882	143,28589	5,08580	0,06000
5	-0,61721	2,45283	-145,78254	141,58853	5,03928	0,06000
10	-0,55958	2,39838	-143,89947	139,63155	4,98381	0,06000
15	-0,51530	2,40243	-142,16193	137,84853	4,91902	0,06000
20	-0,48379	2,29766	-140,56311	136,23075	4,88623	0,06000
25	-0,46455	2,25993	-139,09687	134,77049	4,84159	0,06000
30	-0,45714	2,21430	-137,75770	133,46092	4,80349	0,06000
35	-0,46122	2,20833	-136,54063	132,29600	4,76011	0,06000
$x_1=0,5$						
0,1	-3,22786	1,60928	-103,15691	79,78412	25,57123	0,40000
1	-3,02837	1,64745	-102,91005	79,33102	25,45937	0,40000
5	-2,91933	1,61608	-101,85239	78,39126	25,22648	0,40000
10	-2,80067	1,58380	-100,61803	77,30777	24,94882	0,40000
15	-2,70071	1,60810	-99,47690	76,32059	24,62448	0,40000
20	-2,61859	1,52172	-98,42488	75,42490	24,46035	0,40000
25	-2,55357	1,50063	-97,45824	74,61642	24,23687	0,40000
30	-2,50500	1,46997	-96,57361	73,89137	24,04613	0,40000
35	-2,47235	1,47735	-95,76798	73,24641	23,82900	0,40000
$x_1=0,1$						
0,1	-6,65446	0,36381	-60,81976	15,76783	45,93764	0,10000
1	-6,43799	0,40815	-60,68817	15,67828	45,73670	0,10000
5	-6,25728	0,40282	-60,12277	15,49256	45,31832	0,10000
10	-6,05749	0,40004	-59,45936	15,27842	44,81951	0,10000
15	-5,88538	0,45056	-58,84221	15,08333	44,23685	0,10000
20	-5,73972	0,38728	-58,26943	14,90631	43,94200	0,10000
25	-5,61942	0,38628	-57,73932	14,74653	43,54053	0,10000
30	-5,52354	0,37281	-57,25033	14,60324	43,19787	0,10000
35	-5,45127	0,39460	-56,80103	14,47577	42,80781	0,10000

Tabela B4 - Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e pressão para o sistema MTBE (1) + etanol (2) para diferentes composições e pressões.

$p$ (MPa)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_1}$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_2}$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho}$ (cm <sup>6</sup> .mol <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_1}$ (cm <sup>6</sup> .mol <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_2}$ (cm <sup>6</sup> .mol <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	$10^3 \frac{\partial V_m^E}{\partial P}$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .MPa <sup>-1</sup> )
$x_1=0,9$						
0,1	-0,9156	3,3431	-150,1221	144,0355	7,4220	0,8000
1	-0,7282	3,3727	-149,7392	143,2175	7,3945	0,8000
5	-0,6702	3,2966	-148,1012	141,5210	7,3281	0,8000
10	-0,6094	3,2061	-146,1954	139,5649	7,2513	0,8000
15	-0,5609	3,1204	-144,4398	137,7828	7,1808	0,8000
20	-0,5243	3,0392	-142,8273	136,1658	7,1165	0,8000
25	-0,4991	2,9622	-141,3517	134,7062	7,0582	0,8000
30	-0,4848	2,8892	-140,0073	133,3972	7,0056	0,8000
35	-0,4812	2,8638	-138,7890	132,2329	6,9478	0,8000
$x_1=0,5$						
0,1	-3,3916	2,0491	-115,1794	80,3204	36,7491	0,7000
1	-3,1864	2,0880	-114,9146	79,8642	36,6127	0,7000
5	-3,0529	2,0514	-113,7805	78,9182	36,2843	0,7000
10	-2,9052	2,0062	-112,4573	77,8274	35,9037	0,7000
15	-2,7778	1,9618	-111,2346	76,8336	35,5549	0,7000
20	-2,6697	1,9179	-110,1080	75,9319	35,2366	0,7000
25	-2,5801	1,8746	-109,0738	75,1179	34,9478	0,7000
30	-2,5083	1,8317	-108,1284	74,3880	34,6875	0,7000
35	-2,4537	1,8329	-107,2687	73,7387	34,4014	0,7000
$x_1=0,1$						
0,1	-6,5646	0,3908	-81,7306	16,4744	66,1364	0,6000
1	-6,3355	0,4422	-81,5724	16,3808	65,8909	0,6000
5	-6,1028	0,4574	-80,8883	16,1868	65,3000	0,6000
10	-5,8480	0,4682	-80,0763	15,9630	64,6150	0,6000
15	-5,6316	0,4703	-79,3103	15,7592	63,9872	0,6000
20	-5,4518	0,4639	-78,5887	15,5743	63,4144	0,6000
25	-5,3074	0,4493	-77,9100	15,4073	62,8947	0,6000
30	-5,1969	0,4265	-77,2726	15,2576	62,4262	0,6000
35	-5,1195	0,4396	-76,6752	15,1244	61,9113	0,6000

Tabela B5 - Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e pressão para o sistema MTBE (1) + propanol (2) para diferentes composições e pressões.

$p$ (MPa)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_1}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_2}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho}$ ( $\text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_1}$ ( $\text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_2}$ ( $\text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$10^3 \frac{\partial V_m^E}{\partial P}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ )
$x_1=0,9$						
0,1	-1,1580	5,5068	-152,0421	144,0994	9,3142	0,6000
1	-0,9705	5,5981	-151,6539	143,2810	9,2660	0,6000
5	-0,9118	5,4420	-149,9931	141,5837	9,1955	0,6000
10	-0,8504	5,2615	-148,0604	139,6268	9,1129	0,6000
15	-0,8016	5,0963	-146,2797	137,8438	9,0360	0,6000
20	-0,7648	4,9458	-144,6438	136,2261	8,9647	0,6000
25	-0,7395	4,8094	-143,1464	134,7659	8,8989	0,6000
30	-0,7254	4,6865	-141,7818	133,4564	8,8383	0,6000
35	-0,7220	4,5765	-140,5447	132,2915	8,7829	0,6000
$x_1=0,5$						
0,1	-4,7227	3,0764	-124,2389	80,2643	46,3341	0,6000
1	-4,5093	3,1854	-123,9681	79,8084	46,0940	0,6000
5	-4,3403	3,1045	-122,8072	78,8630	45,7436	0,6000
10	-4,1519	3,0105	-121,4505	77,7730	45,3324	0,6000
15	-3,9875	2,9241	-120,1946	76,7799	44,9500	0,6000
20	-3,8460	2,8450	-119,0354	75,8788	44,5956	0,6000
25	-3,7265	2,7729	-117,9692	75,0655	44,2681	0,6000
30	-3,6280	2,7075	-116,9926	74,3361	43,9667	0,6000
35	-3,5498	2,6485	-116,1026	73,6872	43,6908	0,6000
$x_1=0,1$						
0,1	-8,4997	0,5013	-98,4555	15,7603	83,7419	0,2000
1	-8,2616	0,6271	-98,2775	15,6708	83,3079	0,2000
5	-7,9885	0,6172	-97,5108	15,4852	82,6746	0,2000
10	-7,6814	0,6041	-96,6076	15,2712	81,9314	0,2000
15	-7,4107	0,5902	-95,7635	15,0761	81,2404	0,2000
20	-7,1748	0,5755	-94,9765	14,8992	80,5997	0,2000
25	-6,9721	0,5600	-94,2447	14,7395	80,0078	0,2000
30	-6,8016	0,5437	-93,5665	14,5963	79,4632	0,2000
35	-6,6620	0,5266	-92,9402	14,4689	78,9645	0,2000

Tabela B6 - Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e pressão para o sistema MTBE (1) + 1-butanol (2) para diferentes composições e pressões.

$P$ (MPa)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_1}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_2}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho}$ ( $\text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_1}$ ( $\text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_2}$ ( $\text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$10^3 \frac{\partial V_m^E}{\partial P}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ )
$x_1=0,9$						
0,1	-1,4292	7,2265	-153,8423	144,1425	11,2919	1,0000
1	-1,2355	7,3398	-153,4645	143,3239	11,2341	1,0000
5	-1,1517	7,1325	-151,8455	141,6260	11,1569	1,0000
10	-1,0633	6,8936	-149,9548	139,6686	11,0654	1,0000
15	-0,9922	6,6763	-148,2052	137,8851	10,9793	1,0000
20	-0,9377	6,4798	-146,5905	136,2669	10,8985	1,0000
25	-0,8990	6,3031	-145,1048	134,8062	10,8228	1,0000
30	-0,8757	6,1456	-143,7429	133,4963	10,7520	1,0000
35	-0,8671	6,0066	-142,5001	132,3311	10,6860	1,0000
$x_1=0,5$						
0,1	-5,5636	3,7501	-133,9357	80,0992	56,4398	0,9000
1	-5,3405	3,8882	-133,6643	79,6443	56,1506	0,9000
5	-5,1309	3,7866	-132,4990	78,7009	55,7648	0,9000
10	-4,8961	3,6708	-131,1335	77,6131	55,3075	0,9000
15	-4,6902	3,5670	-129,8653	76,6220	54,8773	0,9000
20	-4,5117	3,4746	-128,6907	75,7228	54,4733	0,9000
25	-4,3596	3,3934	-127,6064	74,9111	54,0947	0,9000
30	-4,2327	3,3229	-126,6092	74,1832	53,7408	0,9000
35	-4,1302	3,2629	-125,6964	73,5357	53,4110	0,9000
$x_1=0,1$						
0,1	-9,3263	0,5862	-116,5448	16,1787	101,5011	0,2000
1	-9,0800	0,7439	-116,3500	16,0869	100,9811	0,2000
5	-8,7720	0,7251	-115,5094	15,8963	100,2871	0,2000
10	-8,4256	0,7032	-114,5148	15,6766	99,4648	0,2000
15	-8,1200	0,6830	-113,5806	15,4764	98,6912	0,2000
20	-7,8536	0,6646	-112,7049	15,2948	97,9646	0,2000
25	-7,6247	0,6479	-111,8858	15,1308	97,2837	0,2000
30	-7,4320	0,6328	-111,1217	14,9838	96,6473	0,2000
35	-7,2743	0,6192	-110,4110	14,8530	96,0541	0,2000

As tabelas B7 - B10 mostram os valores das derivadas parciais em relação a massa para todos os sistemas, nas composições calculadas e temperatura de 290 K.

Tabela B7 - Valores das massas dos componentes puros, das derivadas parciais da fração molar em relação a massa de cada componente e das incertezas na fração molar para o sistema MTBE (1) + metanol (2) para diferentes composições e pressões.

$P$ (MPa)	$m_1$ (g)	$m_2$ (g)	$\frac{\partial x_1}{\partial m_1}$ (g <sup>-1</sup> )	$\frac{\partial x_1}{\partial m_2}$ (g <sup>-1</sup> )	$10^4 \Delta x_1$	$\frac{\partial x_2}{\partial m_1}$ (g <sup>-1</sup> )	$\frac{\partial x_2}{\partial m_2}$ (g <sup>-1</sup> )	$10^4 \Delta x_2$
$x_1=0,9$								
0,1	37,1649	1,5051	0,0024	-0,0600	-0,02900	-0,0024	0,0600	0,02900
1	37,1649	1,5051	0,0024	-0,0600	-0,02900	-0,0024	0,0600	0,02900
5	37,1649	1,5051	0,0024	-0,0600	-0,02900	-0,0024	0,0600	0,02900
10	37,1649	1,5051	0,0024	-0,0600	-0,02900	-0,0024	0,0600	0,02900
15	37,1649	1,5051	0,0024	-0,0600	-0,02900	-0,0024	0,0600	0,02900
20	37,1649	1,5051	0,0024	-0,0600	-0,02900	-0,0024	0,0600	0,02900
25	37,1649	1,5051	0,0024	-0,0600	-0,02900	-0,0024	0,0600	0,02900
30	37,1649	1,5051	0,0024	-0,0600	-0,02900	-0,0024	0,0600	0,02900
35	37,1649	1,5051	0,0024	-0,0600	-0,02900	-0,0024	0,0600	0,02900
$x_1=0,5$								
0,1	24,7700	9,0700	0,0101	-0,0278	-0,00800	-0,0101	0,0278	0,00800
1	24,7700	9,0700	0,0101	-0,0278	-0,00800	-0,0101	0,0278	0,00800
5	24,7700	9,0700	0,0101	-0,0278	-0,00800	-0,0101	0,0278	0,00800
10	24,7700	9,0700	0,0101	-0,0278	-0,00800	-0,0101	0,0278	0,00800
15	24,7700	9,0700	0,0101	-0,0278	-0,00800	-0,0101	0,0278	0,00800
20	24,7700	9,0700	0,0101	-0,0278	-0,00800	-0,0101	0,0278	0,00800
25	24,7700	9,0700	0,0101	-0,0278	-0,00800	-0,0101	0,0278	0,00800
30	24,7700	9,0700	0,0101	-0,0278	-0,00800	-0,0101	0,0278	0,00800
35	24,7700	9,0700	0,0101	-0,0278	-0,00800	-0,0101	0,0278	0,00800
$x_1=0,1$								
0,1	7,5200	25,0300	0,0118	-0,0036	0,00409	-0,0118	0,0036	-0,00409
1	7,5200	25,0300	0,0118	-0,0036	0,00409	-0,0118	0,0036	-0,00409
5	7,5200	25,0300	0,0118	-0,0036	0,00409	-0,0118	0,0036	-0,00409
10	7,5200	25,0300	0,0118	-0,0036	0,00409	-0,0118	0,0036	-0,00409
15	7,5200	25,0300	0,0118	-0,0036	0,00409	-0,0118	0,0036	-0,00409
20	7,5200	25,0300	0,0118	-0,0036	0,00409	-0,0118	0,0036	-0,00409
25	7,5200	25,0300	0,0118	-0,0036	0,00409	-0,0118	0,0036	-0,00409
30	7,5200	25,0300	0,0118	-0,0036	0,00409	-0,0118	0,0036	-0,00409
35	7,5200	25,0300	0,0118	-0,0036	0,00409	-0,0118	0,0036	-0,00409

Tabela B8 - Valores das massas dos componentes puros, das derivadas parciais da fração molar em relação a massa de cada componente e das incertezas na fração molar para o sistema MTBE (1) + etanol (2) para diferentes composições e pressões.

$P$ (MPa)	$m_1$ (g)	$m_2$ (g)	$\frac{\partial x_1}{\partial m_1}$ (g <sup>-1</sup> )	$\frac{\partial x_1}{\partial m_2}$ (g <sup>-1</sup> )	$10^4 \Delta x_1$	$\frac{\partial x_2}{\partial m_1}$ (g <sup>-1</sup> )	$\frac{\partial x_2}{\partial m_2}$ (g <sup>-1</sup> )	$10^4 \Delta x_2$
$x_1=0,9$								
0,1	34,3880	2,0120	0,0026	-0,0450	-0,00212	-0,0026	0,0450	0,00212
1	34,3880	2,0120	0,0026	-0,0450	-0,00212	-0,0026	0,0450	0,00212
5	34,3880	2,0120	0,0026	-0,0450	-0,00212	-0,0026	0,0450	0,00212
10	34,3880	2,0120	0,0026	-0,0450	-0,00212	-0,0026	0,0450	0,00212
15	34,3880	2,0120	0,0026	-0,0450	-0,00212	-0,0026	0,0450	0,00212
20	34,3880	2,0120	0,0026	-0,0450	-0,00212	-0,0026	0,0450	0,00212
25	34,3880	2,0120	0,0026	-0,0450	-0,00212	-0,0026	0,0450	0,00212
30	34,3880	2,0120	0,0026	-0,0450	-0,00212	-0,0026	0,0450	0,00212
35	34,3880	2,0120	0,0026	-0,0450	-0,00212	-0,0026	0,0450	0,00212
$x_1=0,5$								
0,1	30,7600	15,9800	0,0081	-0,0156	-0,00037	-0,0081	0,0156	0,00037
1	30,7600	15,9800	0,0081	-0,0156	-0,00037	-0,0081	0,0156	0,00037
5	30,7600	15,9800	0,0081	-0,0156	-0,00037	-0,0081	0,0156	0,00037
10	30,7600	15,9800	0,0081	-0,0156	-0,00037	-0,0081	0,0156	0,00037
15	30,7600	15,9800	0,0081	-0,0156	-0,00037	-0,0081	0,0156	0,00037
20	30,7600	15,9800	0,0081	-0,0156	-0,00037	-0,0081	0,0156	0,00037
25	30,7600	15,9800	0,0081	-0,0156	-0,00037	-0,0081	0,0156	0,00037
30	30,7600	15,9800	0,0081	-0,0156	-0,00037	-0,0081	0,0156	0,00037
35	30,7600	15,9800	0,0081	-0,0156	-0,00037	-0,0081	0,0156	0,00037
$x_1=0,1$								
0,1	8,1500	37,1500	0,0113	-0,0025	0,00044	-0,0113	0,0025	-0,00044
1	8,1500	37,1500	0,0113	-0,0025	0,00044	-0,0113	0,0025	-0,00044
5	8,1500	37,1500	0,0113	-0,0025	0,00044	-0,0113	0,0025	-0,00044
10	8,1500	37,1500	0,0113	-0,0025	0,00044	-0,0113	0,0025	-0,00044
15	8,1500	37,1500	0,0113	-0,0025	0,00044	-0,0113	0,0025	-0,00044
20	8,1500	37,1500	0,0113	-0,0025	0,00044	-0,0113	0,0025	-0,00044
25	8,1500	37,1500	0,0113	-0,0025	0,00044	-0,0113	0,0025	-0,00044
30	8,1500	37,1500	0,0113	-0,0025	0,00044	-0,0113	0,0025	-0,00044
35	8,1500	37,1500	0,0113	-0,0025	0,00044	-0,0113	0,0025	-0,00044

Tabela B9 - Valores das massas dos componentes puros, das derivadas parciais da fração molar em relação a massa de cada componente e das incertezas na fração molar para o sistema MTBE (1) + 1-propanol (2) para diferentes composições e pressões.

$p$ (MPa)	$m_1$ (g)	$m_2$ (g)	$\frac{\partial x_1}{\partial m_1}$ (g <sup>-1</sup> )	$\frac{\partial x_1}{\partial m_2}$ (g <sup>-1</sup> )	$10^4 \Delta x_1$	$\frac{\partial x_2}{\partial m_1}$ (g <sup>-1</sup> )	$\frac{\partial x_2}{\partial m_2}$ (g <sup>-1</sup> )	$10^4 \Delta x_2$
$x_1=0,9$								
0,1	39,6100	3,0100	0,0023	-0,0300	-0,01384	-0,0023	0,0300	0,01384
1	39,6100	3,0100	0,0023	-0,0300	-0,01384	-0,0023	0,0300	0,01384
5	39,6100	3,0100	0,0023	-0,0300	-0,01384	-0,0023	0,0300	0,01384
10	39,6100	3,0100	0,0023	-0,0300	-0,01384	-0,0023	0,0300	0,01384
15	39,6100	3,0100	0,0023	-0,0300	-0,01384	-0,0023	0,0300	0,01384
20	39,6100	3,0100	0,0023	-0,0300	-0,01384	-0,0023	0,0300	0,01384
25	39,6100	3,0100	0,0023	-0,0300	-0,01384	-0,0023	0,0300	0,01384
30	39,6100	3,0100	0,0023	-0,0300	-0,01384	-0,0023	0,0300	0,01384
35	39,6100	3,0100	0,0023	-0,0300	-0,01384	-0,0023	0,0300	0,01384
$x_1=0,5$								
0,1	19,1700	13,0100	0,0130	-0,0192	-0,00308	-0,0130	0,0192	0,00308
1	19,1700	13,0100	0,0130	-0,0192	-0,00308	-0,0130	0,0192	0,00308
5	19,1700	13,0100	0,0130	-0,0192	-0,00308	-0,0130	0,0192	0,00308
10	19,1700	13,0100	0,0130	-0,0192	-0,00308	-0,0130	0,0192	0,00308
15	19,1700	13,0100	0,0130	-0,0192	-0,00308	-0,0130	0,0192	0,00308
20	19,1700	13,0100	0,0130	-0,0192	-0,00308	-0,0130	0,0192	0,00308
25	19,1700	13,0100	0,0130	-0,0192	-0,00308	-0,0130	0,0192	0,00308
30	19,1700	13,0100	0,0130	-0,0192	-0,00308	-0,0130	0,0192	0,00308
35	19,1700	13,0100	0,0130	-0,0192	-0,00308	-0,0130	0,0192	0,00308
$x_1=0,1$								
0,1	3,8500	24,0500	0,0230	-0,0037	0,00967	-0,0230	0,0037	-0,00967
1	3,8500	24,0500	0,0230	-0,0037	0,00967	-0,0230	0,0037	-0,00967
5	3,8500	24,0500	0,0230	-0,0037	0,00967	-0,0230	0,0037	-0,00967
10	3,8500	24,0500	0,0230	-0,0037	0,00967	-0,0230	0,0037	-0,00967
15	3,8500	24,0500	0,0230	-0,0037	0,00967	-0,0230	0,0037	-0,00967
20	3,8500	24,0500	0,0230	-0,0037	0,00967	-0,0230	0,0037	-0,00967
25	3,8500	24,0500	0,0230	-0,0037	0,00967	-0,0230	0,0037	-0,00967
30	3,8500	24,0500	0,0230	-0,0037	0,00967	-0,0230	0,0037	-0,00967
35	3,8500	24,0500	0,0230	-0,0037	0,00967	-0,0230	0,0037	-0,00967

Tabela B10 - Valores das massas dos componentes puros, das derivadas parciais da fração molar em relação a massa de cada componente e das incertezas na fração molar para o sistema MTBE (1) + 1-butanol (2) para diferentes composições e pressões.

$P$ (MPa)	$m_1$ (g)	$m_2$ (g)	$\frac{\partial x_1}{\partial m_1}$ (g <sup>-1</sup> )	$\frac{\partial x_1}{\partial m_2}$ (g <sup>-1</sup> )	$10^4 \Delta x_1$	$\frac{\partial x_2}{\partial m_1}$ (g <sup>-1</sup> )	$\frac{\partial x_2}{\partial m_2}$ (g <sup>-1</sup> )	$10^4 \Delta x_2$
$x_1=0,9$								
0,1	48,1600	4,5000	0,0019	-0,0200	-0,00090	-0,0019	0,0200	0,00090
1	48,1600	4,5000	0,0019	-0,0200	-0,00090	-0,0019	0,0200	0,00090
5	48,1600	4,5000	0,0019	-0,0200	-0,00090	-0,0019	0,0200	0,00090
10	48,1600	4,5000	0,0019	-0,0200	-0,00090	-0,0019	0,0200	0,00090
15	48,1600	4,5000	0,0019	-0,0200	-0,00090	-0,0019	0,0200	0,00090
20	48,1600	4,5000	0,0019	-0,0200	-0,00090	-0,0019	0,0200	0,00090
25	48,1600	4,5000	0,0019	-0,0200	-0,00090	-0,0019	0,0200	0,00090
30	48,1600	4,5000	0,0019	-0,0200	-0,00090	-0,0019	0,0200	0,00090
35	48,1600	4,5000	0,0019	-0,0200	-0,00090	-0,0019	0,0200	0,00090
$x_1=0,5$								
0,1	30,9600	26,0200	0,0081	-0,0096	-0,00008	-0,0081	0,0096	0,00008
1	30,9600	26,0200	0,0081	-0,0096	-0,00008	-0,0081	0,0096	0,00008
5	30,9600	26,0200	0,0081	-0,0096	-0,00008	-0,0081	0,0096	0,00008
10	30,9600	26,0200	0,0081	-0,0096	-0,00008	-0,0081	0,0096	0,00008
15	30,9600	26,0200	0,0081	-0,0096	-0,00008	-0,0081	0,0096	0,00008
20	30,9600	26,0200	0,0081	-0,0096	-0,00008	-0,0081	0,0096	0,00008
25	30,9600	26,0200	0,0081	-0,0096	-0,00008	-0,0081	0,0096	0,00008
30	30,9600	26,0200	0,0081	-0,0096	-0,00008	-0,0081	0,0096	0,00008
35	30,9600	26,0200	0,0081	-0,0096	-0,00008	-0,0081	0,0096	0,00008
$x_1=0,1$								
0,1	5,8800	44,0000	0,0154	-0,0021	-0,00070	-0,0154	0,0021	0,00070
1	5,8800	44,0000	0,0154	-0,0021	-0,00070	-0,0154	0,0021	0,00070
5	5,8800	44,0000	0,0154	-0,0021	-0,00070	-0,0154	0,0021	0,00070
10	5,8800	44,0000	0,0154	-0,0021	-0,00070	-0,0154	0,0021	0,00070
15	5,8800	44,0000	0,0154	-0,0021	-0,00070	-0,0154	0,0021	0,00070
20	5,8800	44,0000	0,0154	-0,0021	-0,00070	-0,0154	0,0021	0,00070
25	5,8800	44,0000	0,0154	-0,0021	-0,00070	-0,0154	0,0021	0,00070
30	5,8800	44,0000	0,0154	-0,0021	-0,00070	-0,0154	0,0021	0,00070
35	5,8800	44,0000	0,0154	-0,0021	-0,00070	-0,0154	0,0021	0,00070

A tabela B11 mostra os valores de incerteza para o volume molar excesso de todos os sistemas, nas composições estudadas e temperatura de 290 K.

Tabela B11 - Valores calculados da incerteza do volume molar excesso para as diferentes composições e pressões.

$p$ (Mpa)	MTBE (1) + metanol (2)	MTBE (1) + etanol (2)	MTBE (1) + 1-propanol (2)	MTBE (1) + 1-butanol (2)
$x_1=0,9$				
0,1	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0011$
1	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0011$
5	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0010$
10	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0010$
15	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0010$
20	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0010$
25	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0010$
30	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0010$
35	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0010$
$x_1=0,5$				
0,1	$\pm 0,0007$	$\pm 0,0007$	$\pm 0,0008$	$\pm 0,0008$
1	$\pm 0,0007$	$\pm 0,0007$	$\pm 0,0008$	$\pm 0,0008$
5	$\pm 0,0007$	$\pm 0,0007$	$\pm 0,0008$	$\pm 0,0008$
10	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0007$	$\pm 0,0008$	$\pm 0,0008$
15	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0007$	$\pm 0,0007$	$\pm 0,0008$
20	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0007$	$\pm 0,0007$	$\pm 0,0008$
25	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0007$	$\pm 0,0007$	$\pm 0,0008$
30	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0007$	$\pm 0,0007$	$\pm 0,0008$
35	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0007$	$\pm 0,0007$	$\pm 0,0008$
$x_1=0,1$				
0,1	$\pm 0,0004$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0008$
1	$\pm 0,0004$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0008$
5	$\pm 0,0004$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0008$
10	$\pm 0,0004$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0008$
15	$\pm 0,0004$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0008$
20	$\pm 0,0004$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0008$
25	$\pm 0,0004$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0008$
30	$\pm 0,0004$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0007$
35	$\pm 0,0004$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0007$